



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

***SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE CELULOSA
NANOCRISTALINA CON CADENAS AMORFAS
LIBRES Y SU EVALUACIÓN COMO SORBENTE***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN QUÍMICA

P R E S E N T A

M.Q. TANESE MONTESINOS VÁZQUEZ

DIRECTORA

DRA. MARÍA ELENA PÁEZ HERNÁNDEZ



JULIO 2025



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/1986/2025
Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar de la UAEH

El Comité Tutorial del trabajo de tesis titulado **“SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE CELULOSA NANOCRISTALINA CON CADENAS AMORFAS LIBRES Y SU EVALUACIÓN COMO SORBENTE”**, realizado por la sustentante **Tanese Montesinos Vázquez** con número de cuenta **233519** perteneciente al programa del **DOCTORADO EN QUÍMICA**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo con 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 27 de junio de 2025

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI

Dra. María Elena Páez Hernández
Directora de tesis

Dra. Susana Rojas Lima
Miembro del Comité Tutorial

Dr. José Antonio Rodríguez Avila
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
Miembro del Comité Tutorial

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. 40088, 40087
aaq_icbi@uaeh.edu.mx, nandrade@uaeh.edu.mx

“Amor, Orden y Progreso”



2025



uaeh.edu.mx

Gracias...

A Dios, que por su gracia y voluntad me ha permitido conocer maravillas. Gracias a Él sólo he conocido lo mejor y a los mejores.

A mis papás y mis hermanos, por permanecer y aguantar. Por todo el trabajo y esfuerzo que han realizado. Por el amor infinito.

A la Dra. Elena, por toda la paciencia y el tiempo que ha dedicado en convertir haikus en tesis. Gracias por su amistad y por la confianza.

A la Dra. Susana, al Dr. Carlos, al Dr. José Antonio, por sus consejos y por todo el tiempo que han invertido en la revisión de este trabajo.

Dr. Gian, Dr. Francisco, Dr. Israel, Dra. Gaby, Dra. Miriam, Dra. Irma, Zita, Liliana, Xóchilt, Hernán, David, Karen, Lalo, Wendo, Jessica, Abril, Vale, Alo, Angie, Jorge, Sandy, , Luz, Daniel, por la química y alegría compartidas.

A mis papás
A mis hermanos

A la Dra. Elena

Parte de este trabajo se presentó en:

XXXIV Congreso Nacional de Química Analítica, celebrado en Guanajuato, Guanajuato; del 21 al 23 de septiembre del 2022, con el trabajo titulado *“Extracción de ibuprofeno de muestras acuosas empleando dicarboxilato de celulosa nanocristalina”*.

XXXV Congreso Nacional de Química Analítica, celebrado en Puebla, Puebla; del 18 al 22 de septiembre del 2023, con el trabajo titulado *“Extracción de plomo empleando dicarboxilato de celulosa nanocristalina entrecruzado con calcio”*.

XXXVI Congreso Nacional de Química Analítica, celebrado en Toluca, Estado de México; del 12 al 16 de agosto del 2024, con el trabajo titulado *“Síntesis de celulosa nanocristalina modificada con cisteína y su aplicación como sorbente de Ag(I)”*.

Síntesis y Modificación de Celulosa Nanocristalina con Cadenas Amorfas Libres y su Evaluación como Sorbente

Además, se realizaron las siguientes publicaciones:

“Extracción de ibuprofeno empleando dicarboxilato de celulosa nanocristalina” en la revista *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*; volumen 11, número especial (2023), páginas 20 a 26.

“Environmental application of dicarboxylated hairy cellulose crosslinked with calcium for removal and confining of Pb(II)” en la revista *Environmental Science: Water Research and Technology*, issue 11(2), 2025, páginas 341 a 351.

(Anexo)

ÍNDICE GENERAL

	<i>Página</i>
Índice general	I
Índice de tablas	V
Índice de figuras	VI
Introducción	IX
Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1. Técnicas de remoción o recuperación de contaminantes	2
1.2. Métodos y materiales de sorción	2
1.3. Celulosa.....	4
1.4. <i>Hairy cellulose</i> (celulosa nanocristalina con cadenas amorfas libres)	7
1.5. Referencias.....	11
Capítulo 2. Objetivos	15
2.1. Objetivo general.....	16
2.2. Objetivos específicos	16
Capítulo 3. Dicarboxilato de celulosa nanocristalina (DCCN)	17
3.1. Antecedentes	18
3.1.1 <i>Aspectos generales</i>	18
3.1.2. <i>Antiinflamatorios no esteroideos (AINES)</i>	20
3.2. Metodología	23

3.2.1. Síntesis del DCCN	23
3.2.2. Caracterización	25
3.2.2.1. Caracterización espectroscópica	25
3.2.2.2. Determinación de la cantidad de aldehído en el DACN	25
3.2.2.3. Determinación de la cantidad de carboxilatos en el DCCN	26
3.2.3. Evaluación del DCCN como sorbente de ibuprofeno	26
3.2.3.1. Efecto del pH en la extracción de ibuprofeno	27
3.2.3.2. Variación de la cantidad de DCCN	27
3.2.3.3. Variación de la concentración de ibuprofeno e isothermas de sorción	28
3.2.3.4. Efecto de interferentes en la extracción de ibuprofeno	29
3.3. Resultados y discusión	30
3.3.1. Caracterización	30
3.3.1.1. Caracterización mediante FT-IR.....	30
3.3.1.2. Caracterización por RMN CP/MAS de ¹³ C.....	31
3.3.1.3. Caracterización mediante SEM-EDS.....	32
3.3.1.4. Determinación de aldehído en el DACN	34
3.3.1.5. Determinación de carboxilatos en el DCCN	34
3.3.2. Evaluación del DCCN como sorbente de ibuprofeno	35
3.3.2.1. Efecto del pH en la extracción de ibuprofeno	36
3.3.2.2. Variación de la cantidad de DCCN	37
3.3.2.3. Variación de la concentración de ibuprofeno e isothermas de sorción	38
3.3.2.4. Efecto de interferentes en la extracción de ibuprofeno	40
3.4. Conclusiones	41
3.5. Referencias.....	42
Capítulo 4. Dicarboxilato de celulosa nanocristalina entrecruzado con calcio (DCCa)	48
4.1. Antecedentes	49
4.1.1 Aspectos generales.....	49

4.1.2. <i>Plomo</i>	51
4.2. Metodología.....	52
4.2.1. <i>Síntesis del DCCa</i>	52
4.2.2. <i>Caracterización</i>	53
4.2.2.1. <i>Caracterización espectroscópica</i>	53
4.2.2.2. <i>Determinación de calcio y porcentaje de entrecruzamiento</i>	53
4.2.3. <i>Evaluación del DCCa como sorbente de Pb(II)</i>	54
4.2.3.1. <i>Optimización del proceso de sorción en columna</i>	54
4.2.3.2. <i>Análisis de la curva de ruptura y cinética de sorción</i>	55
4.2.3.3. <i>Efecto de interferentes en la extracción de Pb(II)</i>	58
4.2.4. <i>Evaluación del DCCa como material de confinamiento de Pb(II)</i>	59
4.3. Resultados y discusión.....	61
4.3.1. <i>Caracterización por FT-IR y Raman</i>	62
4.3.2. <i>Caracterización mediante SEM-EDS</i>	64
4.3.3. <i>Determinación de calcio y porcentaje de entrecruzamiento</i>	64
4.3.4. <i>Evaluación del DCCa como sorbente de Pb(II)</i>	65
4.3.4.1. <i>Optimización del proceso de sorción en columna</i>	65
4.3.4.2. <i>Análisis de la curva de ruptura y cinética de sorción</i>	67
4.3.4.3. <i>Efecto de interferentes en la extracción de Pb(II)</i>	69
4.3.5 <i>Evaluación del DCCa como material de confinamiento de Pb(II)</i>	70
4.4. Conclusiones.....	72
4.5. Referencias.....	74
Capítulo 5. Celulosa nanocristalina modificada con l-cisteína (Cis-CN)	81
5.1. Antecedentes.....	82
5.1.1 <i>Aspectos generales</i>	82
5.1.2. <i>Plata</i>	83
5.2. Metodología.....	84
5.2.1. <i>Síntesis de la Cis-CN</i>	84
5.2.2. <i>Caracterización espectroscópica</i>	85
5.2.3. <i>Evaluación de la Cis-CN como sorbente de Ag(I)</i>	85

5.2.3.1. Efecto del pH en la extracción de plata	86
5.2.3.2. Variación del tiempo de contacto (flujo).....	87
5.2.3.3. Efecto de la cantidad de Cis-CN.....	87
5.2.3.4. Análisis de la curva de ruptura y cinética de sorción	87
5.2.4. <i>Recuperación de Ag(I) de un lixiviado sintético de radiografías empleando Cis-CN</i>	88
5.3. Resultados y discusión.....	89
5.3.1. <i>Caracterización</i>	89
5.3.1.1. Caracterización mediante FT-IR.....	89
5.3.1.2. Caracterización por RMN CP/MAS de ¹³ C.....	90
5.3.1.3. Caracterización por RMN de ¹ H.....	90
5.3.1.4. Caracterización mediante SEM-EDS.....	92
5.3.2. <i>Evaluación de la Cis-CN como sorbente de Ag(I)</i>	92
5.3.2.1. Efecto del pH en la extracción de plata	92
5.3.2.2. Variación del tiempo de contacto (flujo).....	95
5.3.2.3. Efecto de la cantidad de Cis-CN.....	96
5.3.2.4. Análisis de la curva de ruptura y cinética de sorción	97
5.3.3. <i>Recuperación de Ag(I) de un lixiviado sintético de radiografías empleando Cis-CN</i>	99
5.4. Conclusiones	102
5.5 Referencias.....	104
Capítulo 6. Conclusiones generales y perspectivas	110
Anexo. Publicaciones derivadas de este trabajo.....	116

ÍNDICE DE TABLAS

	<i>Página</i>
Tabla 1.1. Aplicación de celulosa nanocristalina con cadenas amorfas libres en la remoción de contaminantes.	9
Tabla 3.1. Aplicación del dicarboxilato de celulosa nanocristalina como sorbente.	19
Tabla 3.2. Remoción de ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco con diversos sorbentes.	22
Tabla 4.1. Composición del agua residual sintética.	58
Tabla 4.2. Cantidad de plomo lixiviado en cada etapa de extracción (E) y lavado (L) en el estudio de extracciones sucesivas.	72
Tabla 5.1. Composición del lixiviado sintético de radiografía.	89
Tabla 6.1. Comparación de la cinética de sorción de Pb(II) con DCCa y Ag(I) con Cis-CN.	114

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Página</i>
Figura 1.1. Estructura polimérica de la celulosa.	4
Figura 1.2. Esquema de la estructura jerárquica de las fibras de celulosa.	5
Figura 1.3. Esquema de la síntesis y estructura de la celulosa nanocristalina con cadenas amorfas libres.	8
Figura 3.1. Síntesis del DCCN a partir del DACN.	18
Figura 3.2. Clasificación de los AINEs de acuerdo con su estructura química. .	21
Figura 3.3. Proceso de extracción de ibuprofeno con DCCN.	27
Figura 3.4. Espectros de FTIR de celulosa, DACN y DCCN.	31
Figura 3.5. Espectros de RMN CP/MAS de ¹³ C de celulosa, DACN y DCCN....	32
Figura 3.6. Microscopías y análisis EDS de celulosa (a y b), DACN (c y d) y DCCN (e y f).	33
Figura 3.7. Curva conductimétrica de DCCN valorado con NaOH.....	35
Figura 3.8. Efecto de la masa de DCCN en el porcentaje de extracción de ibuprofeno.	37
Figura 3.9. Cantidad de ibuprofeno retenido en el DCCN respecto a la concentración inicial del fármaco (a), e isoterma de sorción de Freundlich (b) y Langmuir (c).	39

Figura 3.10. Extracción de ibuprofeno en la presencia de naproxeno y diclofenaco	40
Figura 4.1. Esquema de síntesis del DCCa a partir de DACN.	51
Figura 4.2. Proceso de sorción de Pb(II) con DCCa.	54
Figura 4.3. Evaluación de lixiviación de Pb(II) del DCCa mediante extracciones sucesivas.	61
Figura 4.4. Espectro de FT-IR del CaCl ₂ , DCCN y DCCa.	62
Figura 4.5. Espectro Raman del DCCN y DCCa.	63
Figura 4.6. Microscopías y análisis EDS de DCCN (a y b) y DCCa (c y d).	64
Figura 4.7. Gráfico de efectos principales para la extracción de Pb(II) con DCCa.	66
Figura 4.8. Curva de ruptura de la extracción de Pb(II) con DCCa (a) y ajuste al modelo de Yan (b).	68
Figura 4.9. Cinética de la extracción de Pb(II) con DCCa ajustado a un modelo de pseudo-primer orden (a) y al modelo de Weber Morris (b).	69
Figura 4.10. Remoción de Pb(II) en coexistencia con diferentes iones a diferentes relaciones molares.	70
Figura 5.1. Funcionalización del DACN con <i>l</i> -cisteína.	82
Figura 5.2. Proceso de extracción de plata con Cis-CN.	86
Figura 5.3. Espectros de FT-IR de <i>l</i> -cisteína, DACN y Cis-CN.	90
Figura 5.4. Espectros de RMN CP/MAS de ¹³ C de DACN y Cis-CN.	91
Figura 5.5. Espectros de RMN ¹ H de DACN y Cis-CN.	91
Figura 5.6. Microscopías y análisis EDS de DACN (a y b) y Cis-CN (c y d).	93
Figura 5.7. Efecto del pH en la extracción de Ag(I).	94
Figura 5.8. Efecto de la velocidad del flujo en la extracción de Ag(I).	95
Figura 5.9. Efecto de la cantidad de Cis-CN en la extracción de Ag(I).	96
Figura 5.10. Curva de ruptura de la extracción de Ag(I) con Cis-CN (a) y ajuste al modelo de Yan (b).	97
Figura 5.11. Cinética de la extracción de Ag(I) con Cis-CN ajustado a un modelo de pseudo-segundo orden (a) y al modelo de Weber Morris (b).	98

Figura 5.12. Remoción de Ag(I) de mezclas binarias (a) Ag(I) y iones metálicos de mezclas binarias con Ag(I) (b).	99
Figura 5.13. Espectro RAMAN de la Cis-CN y el sorbente entrecruzado con Mg(II) (Cis-CN-Mg).	101
Figura 5.14. Extracción de Ag(I) y iones metálicos del lixiviado sintético de radiografía.	102

INTRODUCCIÓN

La celulosa es el material natural más abundante en la tierra y su estructura natural, que consiste en nanofibras y nanocristales, permite la extracción de compuestos vía métodos físicos o químicos o mediante una combinación de ambas técnicas. Recientemente se ha desarrollado la denominada “*hairy cellulose*” o celulosa nanocristalina con cadenas amorfas, la cual es un tipo de celulosa compuesta por nanocristales y cadenas amorfas en los extremos sobre las que se pueden realizar modificaciones para agregar grupos funcionales o entrecruzarlas con otros polímeros. Al ser un material nanométrico tiene un área superficial significativa y gracias a la zona cristalina es resistente a diversos tratamientos fisicoquímicos. Las cadenas amorfas funcionalizadas permiten que la celulosa se disperse completamente en disoluciones, lo que facilita su interacción con analitos de interés. Aprovechando estas características en este trabajo se reporta el uso de la nanocristalina con cadenas amorfas modificada con carboxilato para la remoción de ibuprofeno, así como el entrecruzamiento del sólido para mejorar la separación y evaluarlo como sorbente de plomo. Finalmente, también se utiliza el sólido modificado con cisteína para la recuperación de plata.

En este trabajo se incluye una sección de antecedentes generales de la celulosa nanocristalina con cadenas amorfas libres, así como un capítulo correspondiente a cada material desarrollado y su evaluación como sorbente.

CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES

1.1. Técnicas de remoción o recuperación de contaminantes

Con el objetivo de disminuir la contaminación de diversos iones metálicos tóxicos (Hg, Pb, As) o recuperar aquellos de interés económico (Au, Pt, Ag, Pd), se han desarrollado diversas técnicas. Entre las más comunes se encuentran la coagulación y floculación, precipitación química, métodos electroquímicos y los métodos de sorción. [De Silva et al. 2025; Ayach et al. 2024]

Los métodos de coagulación o floculación pueden emplearse a gran escala, pero tienen varias desventajas como la generación de grandes cantidades de lodos tóxicos, además de la selectividad limitada a ciertos metales y la baja efectividad al emplear coagulantes naturales. [De Silva et al. 2025; Ayach et al. 2024]

La precipitación química es usada ampliamente en varias industrias y es reconocida como una de las técnicas más eficientes para la remoción de metales, pero tiene una alta dependencia al pH y genera grandes cantidades de lodos que son difíciles de separar del agua. [Ayach et al. 2024]

Los métodos electroquímicos tienen gran eficiencia para eliminar metales pesados de matrices acuosas. La principal desventaja es el alto consumo de energía, lo que afecta su implementación a gran escala. [Ayach et al. 2024]

Los métodos de sorción se destacan por su simplicidad de operación, bajo costo, eficiencia y pueden ser ecológicos dependiendo del material empleado; además no hay generación de residuos en el medio y la separación del sorbente es relativamente sencilla. Por estas razones se prefiere sobre otras técnicas para la remoción o recuperación de diversos metales. [De Silva et al. 2025; Ayach et al. 2024]

1.2. Métodos y materiales de sorción

Desde el punto de vista molecular la sorción es un fenómeno interfacial en el que las moléculas de soluto interactúan en una interfase sólido-líquido o sólido-gas. El proceso de sorción inicia con la difusión externa en la que los iones se mueven desde la fase líquida a la superficie del sorbente; posteriormente sigue la difusión



interna, descrita como la distribución de los iones en los poros del sorbente, y finalmente se lleva a cabo la interacción entre los sitios activos y el sorbente. [Ismail et al. 2024; Kumar et al. 2024] Dependiendo del tipo de interacción que predomine, la sorción puede ser denominarse fisisorción o quimisorción. En el caso de la fisisorción, la interacción entre el soluto y el sorbente se atribuye a fuerzas de Van der Waals y este fenómeno es reversible. Por otro lado, la quimisorción implica la formación de un enlace químico entre el sorbente y el analito y generalmente es un proceso irreversible. [Ayach et al. 2024]

Debido a las ventajas que presentan los métodos de sorción con el uso de materiales, se han empleado en la recuperación o remoción de metales de diversas matrices como lixiviados de mina, basura electrónica, efluentes industriales, y cuerpos de agua naturales. [Ismail et al. 2024; Kumar et al. 2024] Considerando la variedad de matrices a tratar, también se han desarrollado y empleado materiales que permiten su uso en diversas condiciones. Algunos de los materiales más comunes son los derivados de carbono (nanotubos, grafeno, óxido de grafeno), partículas metálicas (TiO_2 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , MgO), minerales (zeolita, vermiculita), sílice, hidróxidos dobles laminares, polímeros (orgánicos, de impresión molecular), estructuras metal-orgánicas, entre otros. [De Silva et al. 2025; Ismail et al. 2024]

El costo de regeneración y la pérdida de eficiencia son desventajas que disminuyen las aplicaciones de estos materiales. En algunos casos esto se puede compensar con el uso de materiales que son biodegradables y que además provienen de fuentes renovables. Este tipo de materiales se puede obtener de residuos agrícolas, forestales o animales, como lo son cáscaras vegetales o de huevo, hojas o bien, a partir de los polímeros que constituyen esta materia orgánica, como los polisacáridos. Estos polímeros naturales pueden ser extraídos de plantas, animales tunicados o microorganismos; el más abundante de estos materiales que puede obtenerse de las tres fuentes es la celulosa. [De Silva et al. 2025; Ismail et al. 2024]



1.3. Celulosa

La celulosa es un polisacárido conformado por unidades de glucosa enlazadas por enlaces glicosídicos β -1,4. Las cadenas de celulosa tienen en un extremo un grupo hemiacetal (extremo reductor) y en el otro extremo un grupo -OH (extremo no reductor). Además de las dos unidades terminales, cada molécula de glucosa tiene tres grupos hidroxilo, dos secundarios (C3 y C4) y uno primario (C6) (Fig. 1.1). [Jiang, 2020] El empaquetamiento de varias cadenas es consecuencia de Fuerzas de Van der Waals e interacciones por puente de hidrógeno entre estos grupos de moléculas.

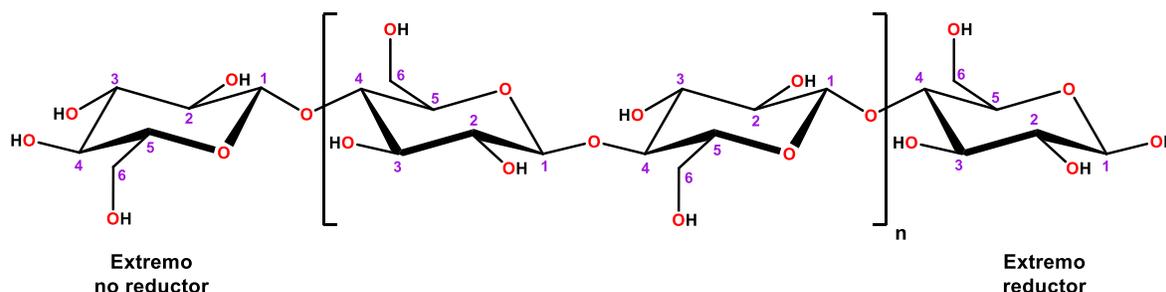


Figura 1.1. Estructura polimérica de la celulosa.

Por otro lado, la celulosa cristalina se encuentra unida a zonas amorfas de manera alternada en lo que se conoce como fibrilla elemental, que a su vez se agrupa para formar microfibras y estas forman las fibras que componen la estructura principal de las plantas (Fig. 1.2). [Jiang, 2020]

Dependiendo de la fuente de celulosa, método de extracción o tratamiento, la orientación molecular y de los enlaces por puente de hidrógeno en las zonas cristalinas pueden variar completamente produciendo diferentes polimorfos (I-IV).

Considerando el método de obtención la celulosa se ha clasificado en celulosa bacteriana, fibras y cristales. [Rostamabadi et al. 2024; de Avila Delucis et al. 2021; Zinge y Kandasubramanian, 2020] A continuación, se describe cada material.

Síntesis y Modificación de Celulosa Nanocrystalina con Cadenas Amorfas Libres y su Evaluación como Sorbente

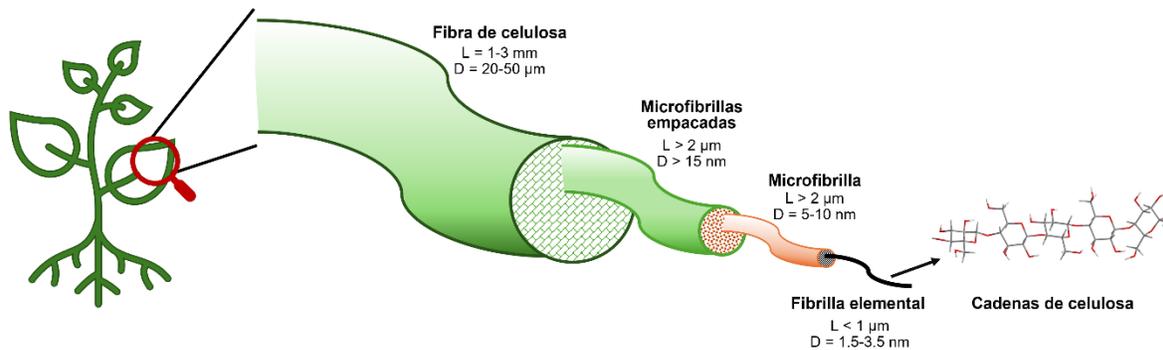


Figura 1.2. Esquema de la estructura jerárquica de las fibras de celulosa. [Adaptado de Jiang, 2020]

La *celulosa bacteriana* es también conocida como biocelulosa o celulosa microbiana. Como su nombre lo indica este tipo de celulosa la producen ciertas bacterias, usualmente de los géneros *Alcaligenes*, *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Pseudomonas* y *Sarcina*; siendo la bacteria más eficiente la *Acetobacter xylinum* (*Gluconacetobacter xylinus*). La biosíntesis de esta celulosa se lleva a cabo mediante un proceso de fermentación de azúcares en un medio de cultivo adecuado, y es secretada extracelularmente como una membrana acuosa, flexible y con apariencia gelatinosa. Hasta ahora es la única síntesis ascendente conocida, es decir, que inicia desde las unidades monoméricas para formar las cadenas de celulosa. [Rostamabadi et al. 2024; Zinge y Kandasubramanian, 2020]

La celulosa bacteriana tiene mejores propiedades que la celulosa obtenida de plantas, entre las que destacan mayor pureza, cristalinidad, retención de agua y biocompatibilidad. Las principales desventajas radican en la síntesis, ya que se requieren procesos extensos y tanto el costo de producción como el del producto son altos; esto hace que su producción a gran escala sea más difícil de implementar. [Rostamabadi et al. 2024; Zinge y Kandasubramanian, 2020] Esta celulosa tiene diversas aplicaciones en medicina, en las industrias alimenticia, de papel, cosméticos, aerogeles, y además se ha empleado como refuerzo de materiales poliméricos. [Rostamabadi et al. 2024; de Avila Delucis et al. 2021; Zinge y Kandasubramanian, 2020]



Además, se puede obtener celulosa de tamaño micro o nanométrico en forma de fibras o cristales; en ambos casos la síntesis es de tipo descendente. La *Celulosa nano o microfibrilada* es un tipo de celulosa extraída de madera, algodón o cualquier fibra natural, mediante procesos mecánicos como molido, pulverizado, homogeneización a altas presiones, microfluidización, entre otros. Muchas veces estos procesos van acompañados de pretratamientos químicos con el propósito de mejorar la eficiencia y obtener fibras de mejor calidad. Las fibras obtenidas por estos métodos pueden tener longitudes que van de los 200 a los 1800 nm y diámetros de 6 a 100 nm. [Rostamabadi et al. 2024; Zinge y Kandasubramanian, 2020]

Las fibras de celulosa tienen aplicaciones biomédicas (ingeniería de tejidos, andamios), en la producción de papel, en la industria electrónica y de energía (catalizadores y sensores); así como en recubrimientos, membranas, polímeros superabsorbentes y estos a su vez se emplean en remediación ambiental y tratamiento de agua. [Rostamabadi et al. 2024; de Avila Delucis et al. 2021; Zinge y Kandasubramanian, 2020]

Al tratar fibras de celulosa con sustancias químicas (ácidos o enzimas) se puede hidrolizar la zona amorfa de las fibras aislando la zona cristalina obteniendo *Celulosa nano o microcristalina*. Este proceso usualmente emplea ácido sulfúrico (55-65 % p/p) pero también puede usarse ácido fosfórico, clorhídrico, bromhídrico y ácido nítrico. Se prefiere el ácido sulfúrico ya que los cristales producidos tienen mayor dispersión en agua, este efecto se atribuye a que el -OH de la posición 6 reacciona con el ácido para producir un sulfato y esto incrementa la interacción con las moléculas de agua. [Rostamabadi et al. 2024; Zinge y Kandasubramanian, 2020]

Los cristales obtenidos pueden tener dimensiones que varían desde los 3 a los 50 nm y longitudes de 90 a 400 nm. Este tipo de celulosa tiene una gran cantidad de grupos hidroxilo en su superficie, alta pureza y resistencia física y química. Las aplicaciones de la celulosa cristalina son similares a las de las fibras de celulosa, aunque debido a su tamaño tienen mejor desempeño en la preparación de materiales en donde se han usado como refuerzo o modificación de otras matrices poliméricas para mejorar sus propiedades fisicoquímicas. [Rostamabadi et al. 2024; Zinge y Kandasubramanian, 2020]



Los materiales de celulosa descritos anteriormente tienen propiedades coloidales pobres como es una baja estabilidad de dispersión. Para contrarrestar este efecto se han desarrollado métodos de oxidación controlada de fibras de celulosa que permiten desintegrar parcialmente las cadenas amorfas, pero manteniendo la estructura cristalina intacta. A este tipo de celulosa se le denomina en inglés como *hairy cellulose*. [Vanderfleet y Cranston, 2020] En la siguiente sección se detallan las características de este material.

1.4. *Hairy cellulose* (celulosa nanocristalina con cadenas amorfas libres)

La síntesis de esta celulosa se lleva a cabo mediante la ruptura selectiva del enlace entre el carbono 2 y 3 de cada unidad de glucosa. Para este proceso usualmente se emplea periodato de sodio el cual reacciona selectivamente con los grupos hidroxilo del C2 y C3 convirtiéndolos en aldehídos y simultáneamente rompe el enlace entre los carbonos. Este tratamiento químico de la celulosa se desarrolló con el propósito de sintetizar nanocristales, ya que el periodato desintegraría las zonas amorfas entre las zonas cristalinas al ser cinéticamente más accesibles, y se producirían cristales con mayor pureza; posteriormente se corroboró que se produce la ruptura del enlace, pero sin desintegrar completamente las zonas amorfas, resultando en cristales con cadenas en sus extremos. La forma de este material es lo que le da su nombre en inglés y debido a los aldehídos formados también se le conoce como dialdehído de celulosa nanocristalina (DACN). [Ding et al. 2024; Daleei et al. 2022] En la Figura 1.3 se muestra un esquema de la síntesis y estructura de este material.

Las cadenas amorfas le dan a este material propiedades como estabilidad estérica y electrostática, mayor densidad de grupos funcionales y autoensamblado. Aunque estas propiedades mejoran la dispersión, es insoluble en agua a temperatura ambiente debido a la formación de hemiacetales y hemialdales con grupos hidroxilo remanentes de la celulosa. Adicionalmente, la presencia de



aldehídos facilita reacciones de oxidación, de bases de Schiff y cationización. [Dalei et al. 2022; Nypelö et al. 2021; Muthami et al. 2021]

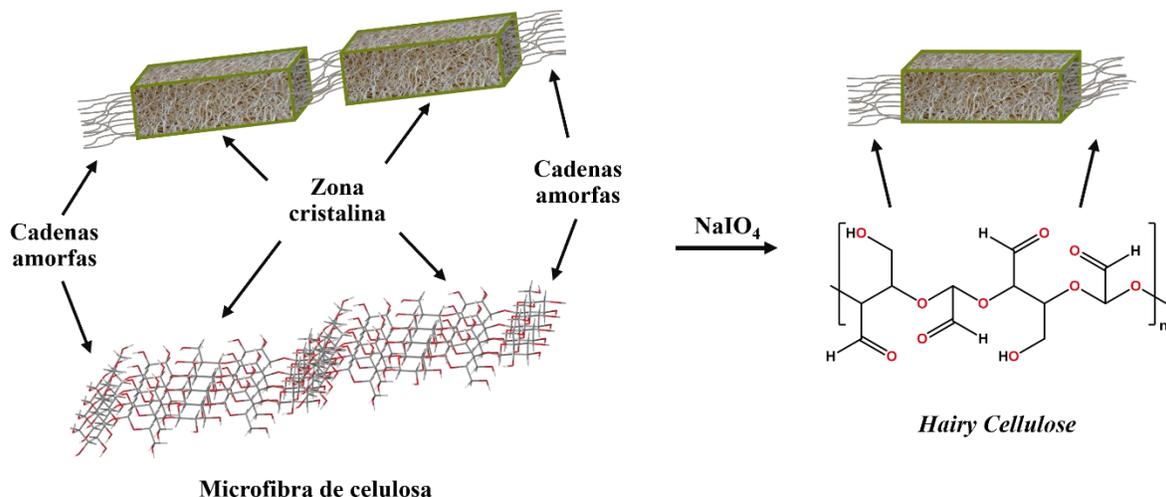


Figura 1.3. Esquema de la síntesis y estructura de la celulosa nanocristalina con cadenas amorfas libres.

Aprovechando todas las propiedades de esta celulosa se ha usado como floculante y estabilizador, así como en la fabricación de materiales con resistencia térmica (retardantes), materiales anti-sarro, conductores, ferroeléctricos, transportadores de fármacos; además de ser empleada en el tratamiento de heridas, ingeniería de tejidos, sensores y en polímeros superabsorbentes. [Ding et al. 2024; Muthami et al. 2021] Estos últimos se han aprovechado para la remoción y recuperación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de diversas matrices. En la Tabla 1.1 se detallan algunos de los grupos funcionales añadidos y su aplicación. Como puede observarse, el dialdehído ha sido empleado como sorbente, pero su uso más común es como precursor de otros materiales.

Tabla 1.1. Aplicación de celulosa nanocristalina con cadenas amorfas libres en la remoción de contaminantes.

Funcionalización	Contaminante	Referencia
Aldehído	Cu(II)	Yao et al. 2016
	Anaranjado de metilo	Zhang et al. 2021
	Rojo congo	Zheng et al. 2018
Ácido carboxílico	Nd(III)	Wamea et al. 2022
	Cu(II), Cr(III), Pb(II)	He et al. 2021
	Cu(II), Pb(II), Ca(II)	Abou-Zeid et al. 2018
	Azul de metileno	Salama et al. 2018
Queratina	Cd(II)	Song et al., 2019
Cisteamina	Hg(II)	Li et al. 2019
<i>l</i> -cisteína	Hg(II)	Li et al. 2019b
	As(III)	Chen et al. 2019
2-mercapto anilina	Hg(II)	Tajiem et al. 2025
Tiocarbohidrazida	Ag(I), Hg(II), Cu(II)	Akl et al. 2025
Reactivo de Girard T	Cr(VI)	Huang et al. 2020
	Azul reactivo 19	Tian et al. 2018
	Cianina de eriocromo R, Naranja de metilo, Zincon	Saad et al. 2025
Sulfonato	Azul de metileno	Toy et al. 2025
Aminoguanidina	Azul mordiente 29	Selkälä et al. 2019
	Anaranjado de metilo	Selkälä et al. 2020

Una de las primeras reacciones evaluadas sobre este material es la oxidación con clorito de sodio para convertir los aldehídos a ácidos carboxílicos. Esta modificación produce un sólido soluble en agua y con una gran carga de grupos funcionales, estas propiedades se han aprovechado para la remoción de diversos iones metálicos y colorantes como el azul de metileno. En el capítulo 3 se detalla este material, así como su aplicación para la remoción de ibuprofeno.



Como se describirá más adelante, la elevada solubilidad del DCCN puede dificultar su separación del medio y algunas veces la cuantificación del analito en estudio, por esta razón el DCCN se emplea en mezcla con otros polímeros, materiales de soporte o puede ser entrecruzado para producir sólidos insolubles sin afectar considerablemente su capacidad de remoción. En el capítulo 4 se describe el entrecruzamiento de este material con calcio y su evaluación como sorbente de plomo.

Entre los objetivos principales de modificar este tipo de celulosa se encuentra la mejora de sus propiedades fisicoquímicas sin que su biodegradabilidad e inocuidad se vean afectadas. Hasta ahora la oxidación con clorito y el entrecruzamiento con calcio no añaden compuestos que puedan afectar dichas propiedades. En este sentido se ha evaluado la modificación con aminoácidos como la *l*-cisteína. La adición de otros grupos funcionales como -SH, -NH₂ y -COOH facilita la remoción de metales como el Hg(II) y el As(III), por lo que es posible que pueda también remover Ag(I) Por esta razón, en este trabajo se evalúa la celulosa nanocristalina modificada con *l*-cisteína como sorbente de plata, lo anterior se detalla en el capítulo 5.

1.5. Referencias

- Abou-Zeid, R. E., Dacrory, S., Ali, K. A., Kamel, S. (2018) Novel method of preparation of tricarboxylic cellulose nanofiber for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 119, 207-214. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.127
- Akl, M. A., Mostafa, A. G., El-Zeny, A. S., El-Gharkawy, E. S. R. (2025) Design, spectroscopic analysis, DFT calculations, adsorption evaluation, molecular docking, comprehensive in silico and in vitro bioactivity studies of thiocarbohydrazide grafted dialdehyde cellulose nanobiosorbent. *Scientific Reports*, 15(1), 13319. DOI: 10.1038/s41598-025-96525-2
- Ayach, J., El Malti, W., Duma, L., Lalevée, J., Al Ajami, M., Hamad, H., Hijazi, A. (2024) Comparing conventional and advanced approaches for heavy metal removal in wastewater treatment: an in-depth review emphasizing filter-based strategies. *Polymers*, 16(14), 1959. DOI: 10.3390/polym16141959
- Chen, H., Sharma, S. K., Sharma, P. R., Yeh, H., Johnson, K., Hsiao, B. S. (2019) Arsenic(III) removal by nanostructured dialdehyde cellulose-cysteine microscale and nanoscale fibers. *ACS Omega*, 4(26), 22008-22020. DOI: 10.1021/acsomega.9b03078
- Dalei, G., Das, S., Pradhan, M. (2022) Dialdehyde cellulose as a niche material for versatile applications: An overview. *Cellulose*, 29(10), 5429-5461. DOI: 10.1007/s10570-022-04619-1
- de Avila Delucis, R., de Cademartori, P. H. G., Fajardo, A. R., Amico, S. C. (2021) Cellulose and its derivatives: properties and applications. *Polysaccharides: Properties and Applications*, 221-252. DOI: 10.1002/9781119711414.ch11
- De Silva, M., Cao, G., Tam, M. K. (2025) Nanomaterials for the Removal and Detection of Heavy Metals: A Review. *Environmental Science: Nano*. DOI: 10.1039/D4EN01041H
- Ding, Q., Xu, Z., Yang, H. (2024) Recent research progress on hairy cellulose nanocrystals: Preparation and applications. *Cellulose*, 31(17), 10087-10113. DOI: 10.1007/s10570-024-06207-x



- He, Q., Yang, Y., Liu, Z., Shao, D., Jiang, D., Xing, L., Pan, Q., Shan, H. (2021) Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from spent edible fungus substrate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102(7), 2761-2772. DOI: 10.1002/jsfa.11617
- Huang, X., Dognani, G., Hadi, P., Yang, M., Job, A. E., Hsiao, B. S. (2020) Cationic dialdehyde nanocellulose from sugarcane bagasse for efficient chromium(VI) removal. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(12), 4734-4744 DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06683
- Ismail, U. M., Vohra, M. S., Onaizi, S. A. (2024) Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solutions: Progress of adsorbents development and their effectiveness. *Environmental Research*, 118562. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118562
- Jiang, F. (2020) Cellulose fibers. *Handbook of Fibrous Materials*, 95-124. DOI: 10.1002/9783527342587.ch4
- Kumar, A., Indhur, R., Sheik, A. G., Krishna, S. B. N., Kumari, S., Bux, F. (2024) A review on conventional and novel adsorbents to boost the sorption capacity of heavy metals: current status, challenges and future outlook. *Environmental Technology Reviews*, 13(1), 521-543. DOI: 10.1080/21622515.2024.2377801
- Li, W., Ju, B., Zhang, S. (2019) Preparation of cysteamine-modified cellulose nanocrystal adsorbent for removal of mercury ions from aqueous solutions. *Cellulose*, 26, 4971-4985. DOI: 10.1007/s10570-019-02420-1
- Li, W., Ju, B., & Zhang, S. (2019b) A green l-cysteine modified cellulose nanocrystals biosorbent for adsorption of mercury ions from aqueous solutions. *RSC Advances*, 9(12), 6986-6994. DOI: 10.1039/c9ra00048h
- Muthami, J., Wamea, P., Pitcher, M., Sakib, M. D., Liu, Z., Arora, S., Kennedy, D., Chang, Y. J. Sheikhi, A. (2021) Hairy cellulose nanocrystals: chemistry and fundamentals. DOI:10.1039/9781788019521-00001
- Nypelö, T., Berke, B., Spirk, S., Sirviö, J. A. (2021) Periodate oxidation of wood polysaccharides—Modulation of hierarchies. *Carbohydrate Polymers*, 252, 117105. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117105



- Rostamabadi, H., Bist, Y., Kumar, Y., Yildirim-Yalcin, M., Ceyhan, T., Falsafi, S. R. (2024) Cellulose nanofibers, nanocrystals, and bacterial nanocellulose: Fabrication, characterization, and their most recent applications. *Future Postharvest and Food*, 1(1), 5-33. DOI: 10.1002/fpf2.12001
- Saad, H. E., Hashem, M. A., El-Sayed, Y. S., Gaber, M., El-Reash, G. M. A. (2025) Performance evaluation of cationic cellulose for anionic dyes adsorption from real wastewater and docking studies. *Discover Chemistry*, 2(1), 38. DOI: 10.1007/s44371-025-00123-0
- Salama, A., Aljohani, H. A., Shoueir, K. R. (2018) Oxidized cellulose reinforced silica gel: New hybrid for dye adsorption. *Materials Letters*, 230, 293-296. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.07.131
- Selkälä, T., Suopajarvi, T., Sirviö, J. A., Luukkonen, T., Kinnunen, P., Kling, K. I., Wagner, J. B., Liimatainen, H. (2019) Efficient entrapment and separation of anionic pollutants from aqueous solutions by sequential combination of cellulose nanofibrils and halloysite nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 374, 1013-1024. DOI: 10.1016/j.cej.2019.06.008
- Selkälä, T., Suopajarvi, T., Sirviö, J. A., Luukkonen, T., Kinnunen, P., De Carvalho, A. L. C. B., Liimatainen, H. (2020). Surface modification of cured inorganic foams with cationic cellulose nanocrystals and their use as reactive filter Media for anionic dye removal. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(24), 27745-27757. DOI: 10.1021/acsami.0c05927
- Song, K., Qian, X., Li, X., Zhao, Y., Yu, Z. (2019) Fabrication of a novel functional CNC cross-linked and reinforced adsorbent from feather biomass for efficient metal removal. *Carbohydrate Polymers*, 222, 115016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115016
- Tayjem, A.N., Fares, O., Lail, B.A., Hamed, O., Deghles, A., Berisha, A., Jodeh, S., Azzaoui, K., Al-Smadi, D., Mansour, W. and Janem, A. (2025) Cellulose functionalized with amino and mercapto chelating groups for adsorbing Hg (II) from wastewater: Design, synthesis and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1326, 141099. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.141099

- Tian, X., Hua, F., Lou, C., Jiang, X. (2018) Cationic cellulose nanocrystals (CCNCs) and chitosan nanocomposite films filled with CCNCs for removal of reactive dyes from aqueous solutions. *Cellulose*, 25, 3927-3939. DOI: 10.1007/s10570-018-1842-z
- Toy, M., Recepoglu, Y. K., Arar, O. (2025) Sulfonated Cellulose: A Strategy for Effective Methylene Blue Sequestration. *ACS Omega*, 10(8), 8696-8708. DOI: 10.1021/acsomega.5c00179
- Vanderfleet, O. M., Cranston, E. D. (2021) Production routes to tailor the performance of cellulose nanocrystals. *Nature Reviews Materials*, 6(2), 124-144. DOI: 10.1038/s41578-020-00239-y
- Wamea, P., Pitcher, M. L., Muthami, J., Sheikhi, A. (2022) Nanoengineering cellulose for the selective removal of neodymium: Towards sustainable rare earth element recovery. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131086. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131086
- Yao, C., Wang, F., Cai, Z., & Wang, X. (2016) Aldehyde-functionalized porous nanocellulose for effective removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *RSC Advances*, 6(95), 92648-92654. DOI: 10.1039/C6RA20598D
- Zhang, J., Zhang, X., Tian, Y., Zhong, T., Liu, F. (2021) Novel and wet-resilient cellulose nanofiber cryogels with tunable porosity and improved mechanical strength for methyl orange dyes removal. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125897. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125897
- Zheng, X., Li, X., Li, J., Wang, L., Jin, W., Pei, Y., Tang, K. (2018) Efficient removal of anionic dye (Congo red) by dialdehyde microfibrillated cellulose/chitosan composite film with significantly improved stability in dye solution. *International journal of biological macromolecules*, 107, 283-289. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.08.169
- Zinge, C., Kandasubramanian, B. (2020) Nanocellulose based biodegradable polymers. *European Polymer Journal*, 133, 109758. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109758

CAPÍTULO 2.

OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Sintetizar celulosa nanocristalina con cadenas amorfas libres para su evaluación como sorbente mediante su modificación con diversos grupos funcionales.

2.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos se plantearon según el analito en estudio.

Ibuprofeno

- Sintetizar y caracterizar dicarboxilato de celulosa nanocristalina (DCCN) y evaluar su capacidad como sorbente hacia ibuprofeno.

Plomo

- Sintetizar y caracterizar dicarboxilato de celulosa nanocristalina entrecruzado con calcio (DCCa) y evaluar su capacidad como sorbente y material de confinamiento de Pb(II).

Plata

- Sintetizar y caracterizar celulosa nanocristalina con cadenas amorfas libres modificada con *l*-cisteína (Cis-CN) y evaluar su capacidad como sorbente de Ag(I).

CAPÍTULO 3.

DICARBOXILATO DE CELULOSA NANOCRISTALINA (DCCN)

3.1. Antecedentes

3.1.1 Aspectos generales

Debido a la alta reactividad de los grupos aldehído, el DACN (dialdehído de celulosa nanocristalina) puede emplearse como precursor para la funcionalización con otros grupos químicos, por ejemplo, al emplear clorito de sodio el DACN se oxida para producir carboxilatos, sin afectar a los grupos hidroxilo del C6 (Fig. 3.1). La oxidación con clorito produce tres productos: fibras de celulosa, cadenas de celulosa dicarboxilada y el dicarboxilato de celulosa nanocristalina (DCCN), las fibras se separan por centrifugación, mientras que los otros productos se separan precipitándolos mediante la adición de etanol. [Ding et al. 2024; Muthami et al. 2021] Partiendo de DACN con un contenido de $6.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de dialdehído (96 horas de oxidación con periodato) pueden obtenerse rendimientos del 8, 52 y 40% de fibras de celulosa, cadenas de celulosa dicarboxilada y DCCN, respectivamente. [Sheikhi et al. 2016b]

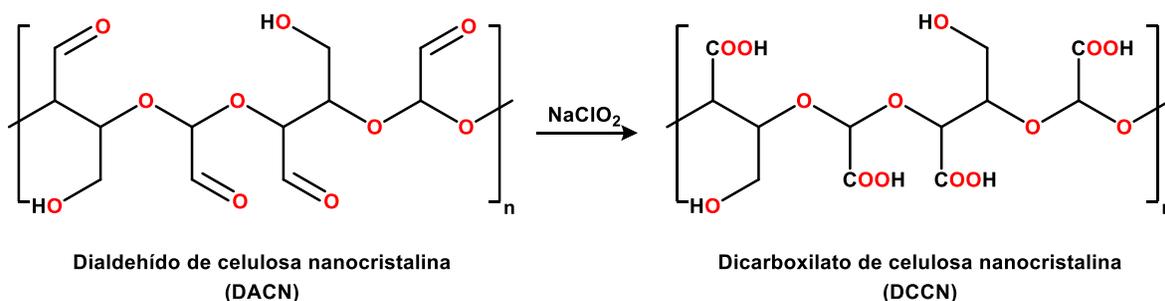


Figura 3.1. Síntesis del DCCN a partir del DACN.

Por su morfología (adición de cadenas amorfas), mayor cantidad de grupos funcionales, mayor estabilidad coloidal y solubilidad, el DCCN es diferente a los nanocristales de celulosa convencionales preparados mediante hidrólisis ácida o tratamientos mecano-químicos. Además, la cantidad de grupos carboxílicos es mayor que la obtenida con otros métodos como la oxidación con TEMPO (2,2,6,6-

tetrametilpiperidin-1-oxilo), persulfato de amonio, KMnO_4 , hidrólisis con ácido cítrico/clorhídrico y la oxidación con ácido nítrico/nitrito de sodio. [Ding et al. 2024]

La adición de carboxilatos aumenta la solubilidad en agua y también confiere estabilidad electrostática, lo que permite la sorción de cationes de naturaleza inorgánica (metales) y orgánica (colorantes). [Ding et al. 2024] En la Tabla 3.1 se muestra con más detalle la aplicación como sorbente del DCCN. Es posible observar que los iones metálicos más estudiados son el Cu(II), Nd(III) y Pb(II); en el caso del cobre y el neodimio la formación del complejo con el DCCN produce un precipitado que facilita la separación de la fase acuosa. [Wamea et al. 2022; Sheikhi et al. 2015]

Tabla 3.1. Aplicación del dicarboxilato de celulosa nanocristalina como sorbente.

Analito	Especificaciones	Capacidad máxima ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referencia
Nd(III)	DCCN	250	Wamea et al. 2022
	DCCN/sílice funcionalizada con polidopamina	140	Yeh et al. 2023
Cu(II)	MnFe_2O_4 recubierta con DCCN	73.6	Wang et al. 2019
	DCCN	184.2	Sheikhi et al. 2015; Sun et al. 2022
Cu(II), Cr(III), Pb(II), amoxicilina	DCCN producido a partir de residuos de hongos comestibles	77, 126.2, 64.4, 9.6	He et al. 2021
Cu(II), Pb(II), Ca(II)	Celulosa oxidada con periodato/clorito y TEMPO (TPC-CNF)	97.3, 82.2, 60	Abou-Zeid et al. 2018
Cu(II), Pb(II), Mg(II), Fe(II)	Mezcla de alginato con TPC-CNF	62, 68.2, 82.9, 230.3	Abou-Zeid et al. 2021
Azul de metileno	DCCN como soporte de sílice	432	Salama et al. 2018
	Mezcla con alginato entrecruzado con calcio	1,400	Tavakolian et al. 2019
	Mezcla con sílice funcionalizada con $-\text{NH}_2$	270	Nia et al. 2020

DCCN: dicarboxilato de celulosa nanocristalina; TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo; TPC-CNF: nanofibras de 2,3,6-tricarboxilato de celulosa.

La principal desventaja de este proceso es que son necesarias concentraciones altas de cada metal para formar el precipitado (>300 y >100 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de Cu(II) y Nd(III) , respectivamente); [Wamea et al. 2022; Sheikhi et al. 2015] para contrarrestar esta desventaja se han desarrollado materiales compuestos que utilizan al DCCN como soporte o recubrimiento, en estos casos la practicidad del proceso compensa la disminución de la capacidad máxima del sorbente. [Yeh et al. 2023; Wang et al. 2019]

En el caso de analitos de naturaleza orgánica, el DCCN se ha empleado para la retención de fármacos como amoxicilina y colorantes (azul de metileno). Los complejos entre estos analitos y el DCCN no precipitan por sí solos, por lo que los estudios se han realizado con materiales híbridos como en mezcla con alginato o sílice alcanzando capacidades de retención de hasta 1400 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. [Tavakolian et al. 2019]

El uso del DCCN para remover o facilitar la cuantificación de analitos aún se encuentra en desarrollo, sobre todo es necesario evaluar su capacidad como sorbente hacia compuestos orgánicos, por ejemplo, fármacos de uso común como los antiinflamatorios no esteroideos (AINES). En la siguiente sección se describen estos fármacos y la importancia de su remoción.

3.1.2. Antiinflamatorios no esteroideos (AINES)

Como su nombre lo indica, los AINES son fármacos empleados para reducir la inflamación, pero también tienen propiedades antipiréticas y analgésicas. Se les conoce como antiinflamatorios no esteroideos para distinguirlos de los antiinflamatorios esteroideos o glucocorticoides (hidrocortisona, dexametasona, betametasona). Los AINES actúan inhibiendo las enzimas ciclooxigenasas (COX), las cuales intervienen en la síntesis de prostaglandinas, prostaciclina y tromboxanos; estos productos son responsables de procesos inflamatorios, de la producción del dolor y la fiebre, entre otros. [Huynh et al. 2023]

Los AINEs pueden clasificarse de acuerdo con su estructura química en ácidos salicílicos, ácidos indol e indeno alcanoicos, ácidos antranílicos, ácidos enólicos y

ácidos aril y heteroaril propanoicos. En la Figura 3.2 se muestra la estructura de los fármacos más representativos de cada familia. [Huyhn et al. 2023]

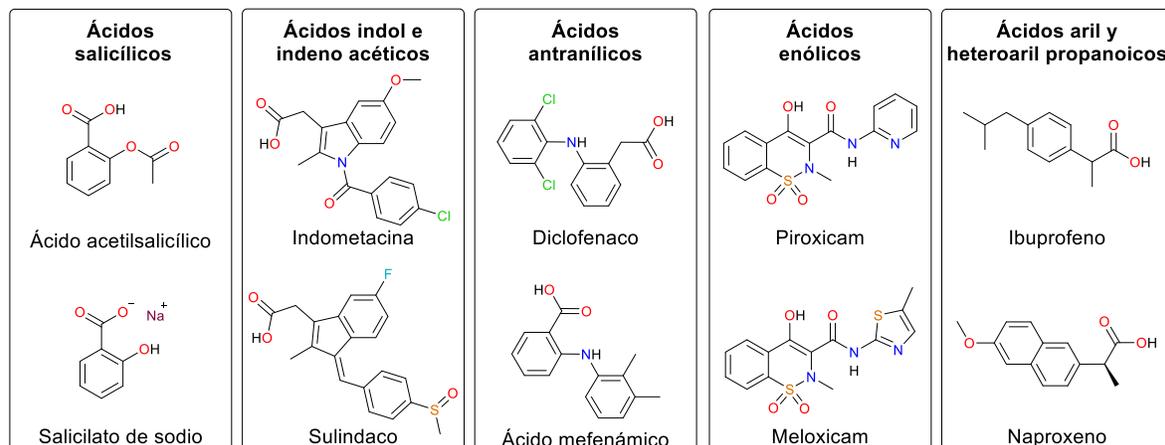


Figura 3.2. Clasificación de los AINEs de acuerdo con su estructura química.

Estos fármacos no requieren receta médica por lo que son de los más consumidos a nivel mundial, y debido a sus propiedades fisicoquímicas, son resistentes a ser biodegradados en bajas concentraciones lo que los hace contaminantes persistentes. Las principales fuentes de contaminación son aguas residuales industriales y domésticas de donde pasan a cuerpos de agua como ríos y lagos. Los AINEs más comunes como ibuprofeno, diclofenaco y naproxeno se han encontrado en concentraciones del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, siendo las comunes para cualquier otro tipo de fármaco de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Aún a estas concentraciones se han reportado daños a la salud de diversos organismos, en humanos pueden producir alergias, disfunción reproductiva, problemas con el desarrollo fetal, alteración endocrina, genotoxicidad y carcinogenicidad. [Huyhn et al. 2023; Lin et al. 2023; Michelin et al. 2022]

Para disminuir la presencia de estos fármacos en agua se han desarrollado diversas metodologías, como los métodos de sorción. Una de las ventajas de dichos métodos es la diversidad de materiales que pueden emplearse; en la Tabla 3.2 se muestran algunos de los sorbentes aplicados para la remoción los AINEs más comunes (ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco). Los materiales descritos se

encuentran entre los mejores que se han reportado considerando su capacidad de retención. [Huynh et al. 2023; Michelon et al. 2022; Nordin et al. 2023; Osman et al. 2024]

La mayoría de los materiales reportados son de naturaleza inorgánica (derivados de carbono u óxidos de metales), y en el caso del naproxeno y el diclofenaco son los que tienen mejor capacidad para retener estos analitos; en el caso del ibuprofeno, el material con mejor capacidad de retención proviene parcialmente de una fuente natural (Biochar de ZnAl/hueso de bovinos).

Tabla 3.2. Remoción de ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco con diversos sorbentes.

Analito	Sorbente	Capacidad máxima (mg·g⁻¹)	Referencia
Ibuprofeno	Carbón mesoporoso	162.2	Jedynak et al. 2019
	Quitina modificada con lignina	400	Zoltowska-Aksamitowska et al. 2018
	Almidón entrecruzado activado mediante ultrasonido	579	Navikaite-Snipaitiene et al. 2022
	UiO-66	606.5	Lin et al. 2018
	Biochar de ZnAl/hueso de bovinos	1,032.8	Moreno-Pérez et al. 2021
Naproxeno	Carbón mesoporoso activado con CO ₂	395.5	Jedynak et al. 2019
	UiO-66	508.9	Lin et al. 2018
	Biochar de cáscara de nuez soportado en Fe ₂ O ₃	533	Anfar et al. 2020
	CS@PANI@ZnAl-LDH	545.5	Xu et al. 2022
Diclofenaco	Carbón activado derivado de glucosa	250	Youssef et al. 2020
	Carbón pirolizado a 1,000 °C	392	Mao et al. 2019
	UiO-66-NH ₂	555	Zhuang et al. 2019
	MgAl/LDH-AC	2,114.4	Lins et al. 2020

UiO-66: [Zr₆O₄(OH)₄(ácido benceno-1,4-dicarboxílico)₅]; CS: esferas de carbono; PANI: polianilina; LDH: hidróxidos dobles laminares; AC: carbón activado

Aunque la cantidad de materiales mostrados es una mínima parte de todos los que se han empleado para la extracción de AINEs, se puede concluir a partir de diversos estudios que aún es necesario ahondar en la evaluación de materiales provenientes de fuentes renovables que tengan potencial para competir con los materiales inorgánicos [Huyhn et al. 2023; Michelon et al. 2022]

Considerando lo anterior y debido a que el ibuprofeno generalmente se encuentra en matrices acuosas a concentraciones más altas que el naproxeno y el diclofenaco, [Huyhn et al. 2023; Lin et al. 2023] se propone el uso del dicarboxilato de celulosa nanocristalina como sorbente de este fármaco, para lo cual se siguió la siguiente metodología.¹

3.2. Metodología

3.2.1. Síntesis del DCCN

La síntesis del sorbente se llevó a cabo a partir de la oxidación de celulosa con periodato para producir el (DACN). La síntesis del DACN se realizó con base en lo propuesto por Conley et al. y Simon et al. con modificaciones menores. [Simon et al. 2023; Conley et al. 2016] La celulosa (Sigma) se humectó durante tres días en agua previo a la reacción de oxidación, para esto se mezclaron 50 mL de agua desionizada (resistividad de 18.2 M Ω ·cm, Milli-Q Academic, Millipore) por gramo de celulosa y se agitó magnéticamente a temperatura ambiente. Después de este proceso se llevó a cabo la reacción de oxidación para producir el DACN, dicha reacción consistió en mezclar 1.3 mol de NaIO₄ (99.8%, Sigma-Aldrich), 10.6 moles de cloruro de sodio (NaCl, ACS, J.T. Baker) por mol de unidad de glucosa y agua desionizada (100 mL por gramo de celulosa seca, considerando la cantidad de agua empleada durante el proceso de humectación). Esta mezcla se agitó a temperatura

¹Parte de este capítulo se publicó en la revista Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI. [Montesinos-Vázquez et al. 2023]

ambiente durante 96 horas y para evitar la descomposición del periodato por la luz, se cubrió con papel aluminio. Al finalizar la reacción, el sólido obtenido se separó por centrifugación (4,000 rpm, 5 minutos) y se realizaron lavados con agua hasta que no se observó coloración en el sobrenadante al agregar NaI (Fluka, >99.5) al 5% p/v. Esto indica que los residuos de la reacción con periodato han sido eliminados. Finalmente, el sólido obtenido se secó y se almacenó a 4 °C hasta su uso.

Posteriormente el DACN es oxidado con clorito para producir el DCCN de acuerdo con lo reportado por Sheikhi y colaboradores. [Sheikhi et al. 2016] Para sinterizar el DCCN se colocó 1 mol del DACN (considerando el peso molecular del monómero) con 2.7 moles de clorito de sodio (NaClO₂, Sigma-Aldrich, 80%) y 8.3 moles de NaCl. Mientras se agitaba la solución a velocidad moderada (aproximadamente 105 rpm) se agregaron 0.04 moles de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Supelco, 30%) y esta mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente manteniendo el pH en 5 durante al menos las primeras 4 horas. La solución resultante se centrifugó durante 10 minutos a 4,000 rpm; después de separar las fases, se pesó el sobrenadante y se le adicionó 0.16 gramos de etanol (J.T. Baker, 99.9%) por gramo de sobrenadante. Después de agitar durante 15 minutos se centrifugó a 4,000 rpm por 10 minutos para separar la celulosa y residuos de la reacción del DCCN. El sobrenadante resultante de este proceso se pesó y se le agregó etanol en una relación 1:1 p/p, posteriormente se agitó durante 15 minutos y al finalizar este tiempo se separó el sólido obtenido (DCCN) mediante centrifugación a 6,000 rpm por 10 minutos. El producto obtenido se lavó tres veces con 25 mL empleando una mezcla de agua:etanol (1:1). Después de ser lavado, el sólido obtenido se secó a temperatura ambiente y posteriormente se almacenó a 4 °C hasta su uso.

3.2.2. Caracterización

3.2.2.1. Caracterización espectroscópica

Para corroborar la presencia de grupos funcionales en los sólidos sintetizados se analizaron mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR) en un equipo Perkin Elmer Spectrum 2,000 realizando un promedio de 10 barridos de 4,000 a 400 cm^{-1} . Se emplearon pastillas de KBr (Baker and Adamson, 99.5%) junto con los sólidos pulverizados para realizar su análisis.

Además, se realizó la caracterización mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{13}C en un espectrómetro Bruker Avance II de 300 MHz con una sonda para sólidos (CP/MAS). Para esto, los materiales sintetizados se pulverizaron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino que pudiera pasar por un tamiz de malla 100.

Asimismo, se analizó la morfología y composición elemental mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva en un microscopio Jeol IT 300.

3.2.2.2. Determinación de la cantidad de aldehído en el DACN

La determinación de aldehído en el DACN se llevó a cabo mediante la reacción con clorhidrato de hidroxilamina. Esta reacción produce una base de Schiff (oxima) entre el aldehído y la hidroxilamina lo que libera HCl, observándose una disminución del pH. Se produce un mol de HCl por mol de aldehído y puede determinarse mediante titulación con NaOH. [Huang et al. 2020; Wamea et al. 2022] La reacción se llevó a cabo mezclando 30 mg del DACN con 10 mL de agua desionizada y 10 mL de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, Merck, 99%). al 5% p/v, la mezcla se ajustó a pH 3.5 y se mantuvo en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. El HCl producido se determinó mediante titulación con hidróxido de sodio (NaOH, 98%, Sigma-Aldrich) con una concentración de 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta pH 3.5.

Se empleó celulosa como blanco y se siguió el mismo proceso descrito previamente. El pH en la reacción de titulación fue monitoreado con un potenciómetro (Corning 450). Este procedimiento se realizó por triplicado.

3.2.2.3. Determinación de la cantidad de carboxilatos en el DCCN

El DCNC se valoró conductimétricamente para determinar la cantidad de carboxilatos presente. Para esto, se colocaron 0.01 gramos del DCNC con 25 mL de agua desionizada y se ajustó el pH a 3.5. Esta solución se agitó durante 24 horas para asegurar la protonación de todos los grupos carboxílicos. La solución resultante se colocó en agitación en un baño de agua a 25 °C y se valoró con NaOH 7 mmol·L⁻¹ mediante la adición de pequeñas porciones de valorante (0.2 mL·min⁻¹). Durante el proceso se monitoreó simultáneamente la conductividad y el pH con un conductímetro Corning 441 y con un potenciómetro Corning 450. La solución se tituló hasta un valor de pH constante (~10). Este procedimiento se realizó por triplicado.

3.2.3. Evaluación del DCCN como sorbente de ibuprofeno

Se preparó una disolución de 500 mg·L⁻¹ de ibuprofeno (sal de sodio, 98%, Sigma) en agua de la que se realizaron las diluciones correspondientes para los experimentos de extracción. Esta solución es estable durante dos semanas, después de este tiempo la solución residual era desechada. Las soluciones de trabajo diluidas se prepararon al momento de trabajo.

La extracción de ibuprofeno se llevó a cabo mezclando el DCCN con 1 mL de la disolución del fármaco; esta mezcla se colocó en tubos de centrifuga y se agitó mecánicamente (agitador de acción de muñeca) durante 1 hora a temperatura ambiente. Al finalizar, se agregó 1 mL de etanol con el fin de precipitar el DCCN y facilitar la separación de las fases. Para separar el sólido precipitado las soluciones resultantes se centrifugaron durante 10 minutos a 13,000 rpm; después de separar

las fases, el sobrenadante se evaporó y se reconstituyó con 1 mL de metanol. Finalmente, se filtró con membranas de nylon de 0.45 μm (Millipore) y la solución resultante se analizó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución un detector DAD (Agilent 1,200 Series) a 200 nm, con una columna C18 (Agilent Eclipse Plus) y como fase móvil una mezcla de metanol y ácido acético (65:35). Este proceso se representa en la Figura 3.3.

Diferentes variables se modificaron con el objetivo de mejorar los porcentajes de extracción; esto se describe en la siguiente sección.



Figura 3.3. Proceso de extracción de ibuprofeno con DCCN.

3.2.3.1. Efecto del pH en la extracción de ibuprofeno

El pH de la disolución de extracción se ajustó empleando disoluciones de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico (HCl, 37%, J.T. Baker), evaluando valores de pH de 4, 7, y 9. Se emplearon 10 mg del DCCN y 1 mL de la disolución de ibuprofeno con una concentración de 26 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.2.3.2. Variación de la cantidad de DCCN

Para evaluar el efecto de la masa del sorbente en la extracción se emplearon 5, 10, 15 y 20 mg junto con 1 mL de la disolución de 26 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ del fármaco a pH 7.

Se usaron estas cantidades por la facilidad de manipulación y para reducir el costo del proceso.

Con las mejores condiciones encontradas se evaluó la extracción de ibuprofeno empleando la materia prima del material (celulosa y DACN).

3.2.3.3. Variación de la concentración de ibuprofeno e isothermas de sorción

Posteriormente se evaluó la capacidad de retención del DCCN hacia ibuprofeno; para esto se emplearon disoluciones de ibuprofeno con concentraciones de 10 a 2,000 mg·L⁻¹ con un pH de 7.

Con los resultados se determinó la cantidad de ibuprofeno retenida (q_e) expresada en mg·g⁻¹ y calculada con la ecuación (1). Donde C_i y C_e es la concentración inicial y final de ibuprofeno (mg·L⁻¹), respectivamente, V es el volumen empleado expresado en litros y m es la masa del sorbente en gramos.

[Dawodu y Akpomie, 2016; Aldemir et al. 2023]

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

A partir de la variación de la concentración de ibuprofeno se evaluó el tipo de sorción empleando los modelos de Langmuir y Freundlich.

La isoterma de Langmuir describe una sorción en monocapa sobre una superficie heterogénea; la expresión lineal de la ecuación se muestra en (2), donde q_L (mg·g⁻¹) es la capacidad de sorción máxima y K_L (L·mg⁻¹) es la constante de sorción de Langmuir. Además, puede determinarse el parámetro R_L con (3), donde C_0 es la concentración (mg·L⁻¹) más alta del analito empleada en el proceso de sorción. La constante R_L clasifica el proceso como favorable ($0 < R_L < 1$), irreversible ($R_L = 0$), lineal ($R_L = 1$) y no favorable ($R_L > 1$). Es decir, valores pequeños de R_L indican mayor afinidad entre el sorbente y el analito. [Dawodu y Akpomie, 2016; Aldemir et al. 2023; Yao et al. 2014]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_L} \quad (2)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3)$$

La isoterma de Freundlich describe una sorción en multicapa sobre la superficie de un sorbente heterogéneo. La ecuación lineal se muestra en (4), en donde K_F ($L \cdot g^{-1}$) y n_F son constantes de Freundlich que describen la capacidad y la intensidad de sorción, respectivamente. Si el valor de n_F se encuentra entre 2 y 10 indica que el proceso de sorción es bueno, si n_F se encuentra entre 1 y 2 el proceso de sorción tiene una dificultad moderada y si n_F es menor a 1 hay una sorción pobre. [Dawodu y Akpomie, 2016; Aldemir et al. 2023; Navikaite-Snipaitiene et al. 2022]

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \cdot \log C_e \quad (4)$$

3.2.3.4. Efecto de interferentes en la extracción de ibuprofeno

Debido a que usualmente se encuentran de manera simultánea en matrices acuosas, se evaluó la extracción de ibuprofeno en presencia de naproxeno y diclofenaco. Se evaluaron relaciones molares respecto al ibuprofeno de 1:2, 1:1 y 2:1.

Para este proceso se emplearon 10 miligramos de cada sólido y se pusieron en contacto con 1 mL de la solución a pH 7, esta mezcla se agitó mecánicamente durante 1 hora a temperatura ambiente. Las soluciones iniciales y finales se analizaron mediante HPLC empleando las condiciones descritas previamente. Estos fármacos se cuantificaron a una longitud de onda de 220 nm (naproxeno) y 280 nm (diclofenaco).

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Caracterización

3.3.1.1. Caracterización mediante FT-IR

En la Figura 3.4 se muestran los espectros obtenidos de la celulosa, el DACN y el DCCN. Se pueden observar bandas correspondientes a la estructura base de la celulosa de $3,640$ a $2,900\text{ cm}^{-1}$ y de $1,400$ a $1,300\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a vibraciones de estiramiento y flexión de $-\text{OH}$ y $-\text{CH}$. También se encuentran bandas de enlaces C-O-C y C-O de $1,380$ a $1,000\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las unidades de glucosa y enlaces β glicosídicos. Al producirse el DACN las bandas descritas previamente disminuyen debido a la oxidación y ruptura de los enlaces C-C ; como bandas características del DACN se observan alrededor de $1,720\text{ cm}^{-1}$ de carbonilo (C=O) y de hemiacetal en 877 cm^{-1} . Estos resultados concuerdan con estudios previos referentes a las características físicas y químicas del DACN sintetizado. [Rostamabadi et al. 2024; Muthami et al. 2021]

Respecto al DCCN, el producto obtenido fue un gel ligeramente translúcido soluble en agua. En la Figura 3.4 se muestra en color rojo el espectro correspondiente del DCCN donde se observa la presencia de grupos carbonilo del carboxilato en $\sim 1,600\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CO}_2\text{H}$) y $\sim 1,420\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{COO}^-$), además de la disminución de la intensidad de la banda a 877 del hemiacetal, lo que indica la transformación de los aldehídos. Tanto el aspecto físico como las bandas observadas en el análisis IR son similares a lo reportado previamente. [Sheikhi et al. 2015; Tavakolian et al. 2019]

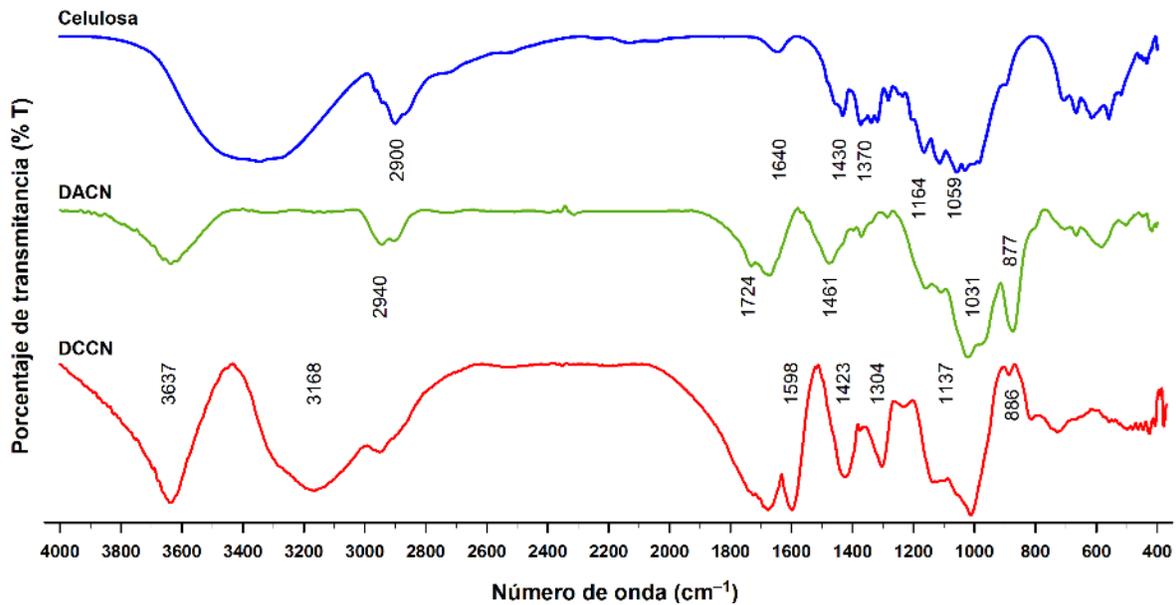


Figura 3.4. Espectros de FTIR de celulosa, DACN y DCCN.

3.3.1.2. Caracterización por RMN CP/MAS de ^{13}C

En la Figura 3.5 se muestran los espectros de la celulosa, DACN y DCCN. El espectro de celulosa es característico la estructura cristalina de los alótropos Ia y Ib (predominante) que pueden coexistir en las fibras naturales de celulosa, en este caso proveniente de algodón. [Rostamabadi et al. 2024; Muthami et al. 2021] Se pueden observar señales en 64 y 65 ppm del C6, de 70 a 75 ppm del C2, C3, y C5, de 80 a 88 ppm del C4 y de 103 a 105 ppm del C1. La duplicidad de las señales se atribuye a la existencia de unidades asimétricas en la celda unitaria. [Rostamabadi et al. 2024; Muthami et al. 2021]

Al realizar la oxidación de celulosa con periodato se observa una distorsión del espectro de RMN que se atribuye a la formación de cadenas desordenadas en la celulosa. La señal característica de carbonilo, alrededor de 170 ppm, no se aprecia en el espectro por la posible formación de hemiacetales y/o hemialdales. [Muthami et al. 2021; Sheikhi et al. 2016b]

Dicarboxilato de Celulosa Nanocrystalina (DCCN)

Finalmente, en el espectro del DCCN se puede apreciar las mismas señales características de los carbonos de la celulosa, pero a diferencia de los materiales precursores, la señal del carbonilo del ácido carboxílico se puede apreciar en 174 ppm. [Muthami et al. 2021; Sheikhi et al. 2016b] Lo anterior, junto con resultados de IR corroboran que se ha oxidado correctamente el DACN para obtener el DCCN.

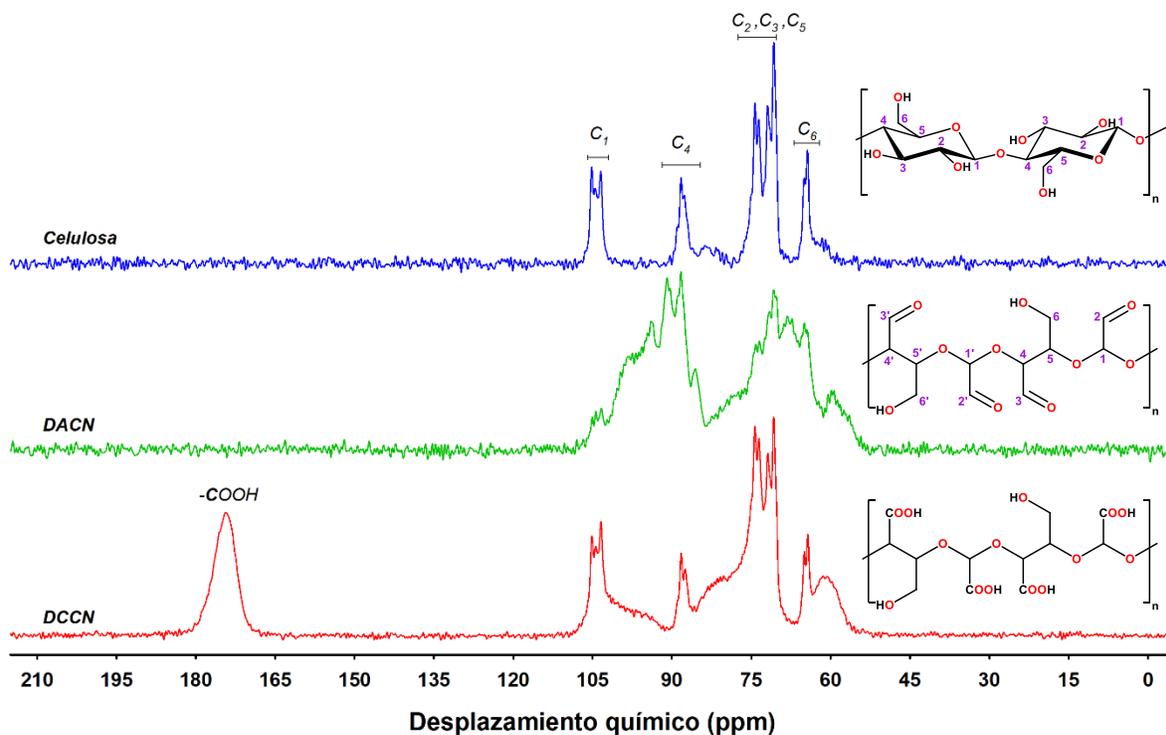


Figura 3.5. Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C de celulosa, DACN y DCCN.

3.3.1.3. Caracterización mediante SEM-EDS

Las microscopías obtenidas mediante SEM de la celulosa, DACN y del DCCN se muestran en la Figura 3.6. Se puede apreciar el cambio de las fibras de celulosa (Fig. 3.6a) respecto al DACN (Fig. 3.6c), del que se observa un conglomerado de lo que podrían ser partículas más pequeñas. Por otro lado, el DCCN se observa como estructuras completamente lisas con un tamaño mayor a 100 μm . Morfológicamente estas estructuras no corresponden a la celulosa nanocrystalina

con cadenas amorfas, ya que esta tiene forma de aguja con protuberancias en los extremos y su tamaño es de orden nanométrico. [Muthami et al. 2021] Es posible que esta discrepancia se deba a que los sólidos obtenidos son una aglomeración de la celulosa nanocristalina y por lo tanto no puedan observarse cada partícula.

A pesar de que la morfología no corresponde con lo detallado en la literatura, el análisis EDS de la celulosa, el DACN y del DCCN sí concuerda con lo esperado de cada especie; al oxidar celulosa a DACN aumenta la proporción de oxígeno como puede observarse en las Figuras 3.6b y 3.6d. Al oxidar el DACN a DCCN también aumenta el oxígeno ya que se oxidaron aldehídos a carboxilatos y esto se aprecia en la proporción de oxígeno en la Figura 3.6f. La presencia de sodio indica que el DCCN se encuentra como especie iónica.

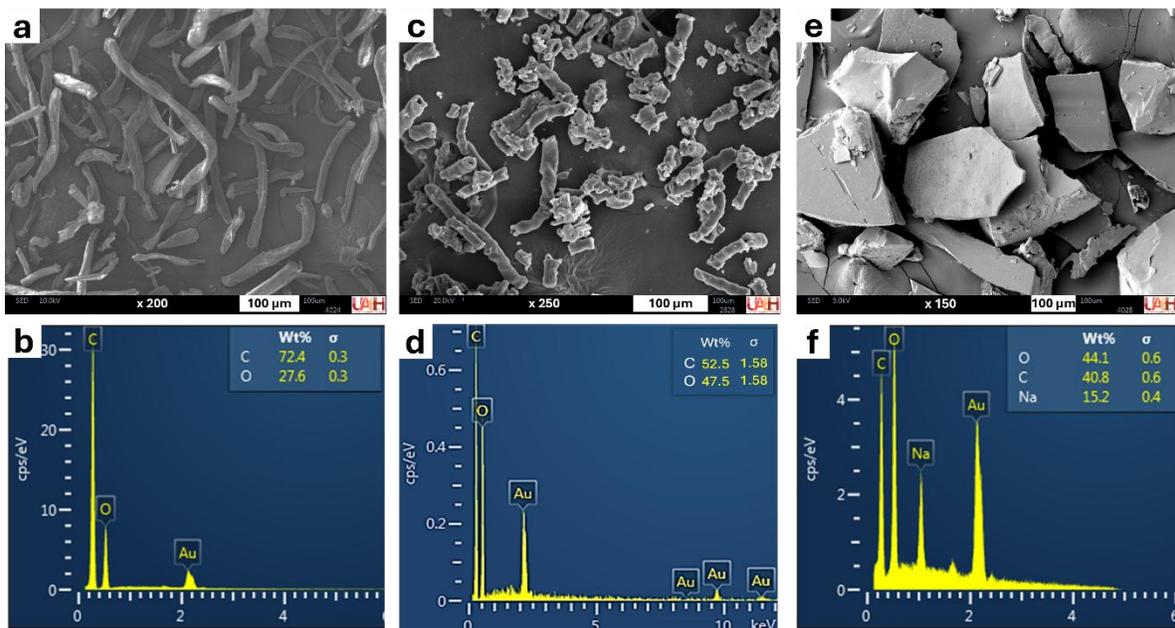


Figura 3.6. Microscopías y análisis EDS de celulosa (a y b), DACN (c y d) y DCCN (e y f).

3.3.1.4. Determinación de aldehído en el DACN

Mediante la reacción del DACN con el $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ y posterior titulación del HCl producido se determinó una cantidad de $7.9 (0.1)^2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, considerando y restando la cantidad obtenida del blanco (celulosa).

La concentración de aldehído reportado previamente en la literatura varía desde 2.3 a $12.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ empleando desde 48 a 160 horas de reacción con periodato. El contenido reportado en este trabajo se encuentra dentro de lo esperado al realizar la oxidación durante 96 horas; aumentar el tiempo de reacción puede provocar que la zona cristalina se degrade y disminuya la resistencia fisicoquímica que le confiere al material. [Conley et al. 2016; Kim et al. 2020]

3.3.1.5. Determinación de carboxilatos en el DCCN

Para calcular el volumen de gasto de la titulación conductimétrica se calculó la primera y segunda derivada de la curva original obtenida, sin embargo, la representación gráfica resultante no fue concluyente por lo que se realizó un suavizado. De esta manera se obtuvo la curva presentada en la Figura 3.7, donde se observan 3 puntos de equivalencia. La zona en azul representa el inicio de la reacción de neutralización en la que predominan los H^+ (primer punto de equivalencia), la zona naranja y verde representan la reacción de neutralización de los carboxilatos presentes en el DCCN (segundo y tercer punto de equivalencia) y la zona morada representa el exceso de iones OH^- y Na^+ .

Por el método de mínimos cuadrados se determinaron las ecuaciones de las rectas de cada zona y al igualar las rectas consecutivas se obtuvo el volumen (mL) de cada punto de equivalencia (V). Los volúmenes experimentales promedio fueron de: $V_1=1.6$, $V_2=4.7$ y $V_3=7.1$ mL. Considerando la concentración molar de NaOH y la masa en gramos de DCCN (m) empleada se usó la ecuación 5 para determinar

² Desviación estándar. Determinación realizada por triplicado

una cantidad de carboxilato (C.C) equivalente a $3.4 (0.1)^3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; esta cantidad es la diferencia de lo obtenido del DCCN y el blanco (DACN). La C.C reportada en otros estudios varía desde 1.3 hasta $6.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ dependiendo de la cantidad de aldehído presente en el precursor. En cualquier caso, se considera que es un grado de funcionalización alto para este tipo de materiales. [Sheikhi et al. 2015; Tavakolian et al. 2019]

$$C.C = \frac{(V_3 - V_1) \cdot [NaOH]}{m} \quad (5)$$

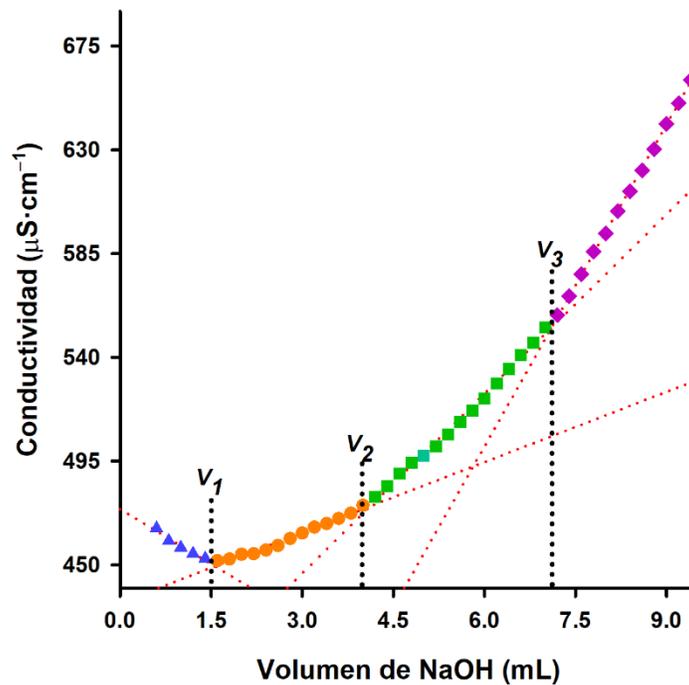


Figura 3.7. Curva conductimétrica de DCCN valorado con NaOH.

3.3.2. Evaluación del DCCN como sorbente de ibuprofeno

Para evaluar la utilidad del DCCN, se usó como sorbente en la extracción de ibuprofeno variando el pH y la masa de DCCN. A continuación, se muestran los efectos de estas variables en la extracción del fármaco.

³ Desviación estándar. Determinación realizada por triplicado

3.3.2.1. Efecto del pH en la extracción de ibuprofeno

El porcentaje de extracción no se vio afectado en ningún valor de pH evaluado (4, 7 y 9), ya que en los tres casos el ibuprofeno se extrajo prácticamente en su totalidad; tomando en cuenta el límite de cuantificación ($4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) sólo es posible reportar un porcentaje de extracción mayor al 82.7%.⁴ Considerando estos resultados se descarta que el mecanismo de retención principal sea por interacción electrostática entre el ibuprofeno y el DCCN, ya que al considerar los valores de pK_a de ambos (5.3 ibuprofeno, 4.6 y 8 DCCN [Huynh et al. 2023, Youssefian, 2019]) a valores de pH mayores a 4 existiría una repulsión aniónica entre el DCCN y el ibuprofeno. La retención del ibuprofeno podría atribuirse a un conjunto de interacciones como enlaces por puente de hidrógeno tanto de los grupos -OH presentes en las cadenas amorfas libres como en la estructura cristalina, así como de interacciones de Van der Waals. [Huynh et al. 2023] Una de las interacciones más importantes en la extracción serían las cadenas amorfas libres, ya que al emplear DACN se extrajo un 35.1% del ibuprofeno, mientras que al emplear celulosa como sorbente se retiene el 14.7%.

Considerando los resultados anteriores, se eligió para los siguientes experimentos un valor de pH de 7, ya que no es necesario modificar las disoluciones.

⁴ Considerando el L.C sólo es posible determinar en la solución final concentraciones $\geq 4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Por diferencia y tomando en cuenta que al inicio hay $26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, podría decirse que se extrajeron $21.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que representa un 82.7% del ibuprofeno inicial.

3.3.2.2. Variación de la cantidad de DCCN

La extracción de ibuprofeno no fue afectada por la cantidad de DCCN empleado (5-20 mg), ya que no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los porcentajes de extracción. En los tres casos evaluados se obtuvieron porcentajes de extracción mayores al 82.7%, como puede observarse en la Figura 3.8. Esto puede atribuirse a la gran capacidad de retención que tiene el material, como se mostrará en la sección siguiente.

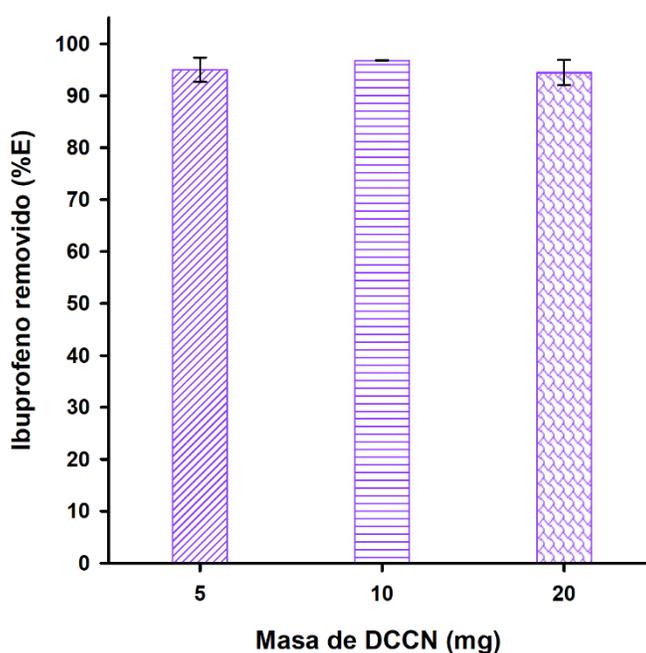


Figura 3.8. Efecto de la masa de DCCN en el porcentaje de extracción de ibuprofeno.

Se seleccionó una cantidad de 10 mg para los experimentos siguientes ya que es una cantidad fácil de manipular y se mantiene al mínimo el gasto del sorbente.

3.3.2.3. Variación de la concentración de ibuprofeno e isothermas de sorción

Con las mejores condiciones de extracción encontradas (pH 7 y 10 mg de DCCN) se evaluó la capacidad de retención del DCCN hacia ibuprofeno.

En la Figura 3.9a se muestra la cantidad de ibuprofeno retenido en la fibra en relación con la concentración inicial. Se observa que la cantidad máxima de sorción corresponde a una concentración de 2,000 mg·L⁻¹; al aumentar la concentración del fármaco los sitios activos disponibles en el DCCN disminuyen y a partir de 2,000 mg·L⁻¹ el sorbente se satura. La cantidad máxima de ibuprofeno retenido en el DCCN fue de 176.7 mg·g⁻¹. Considerando solamente esta propiedad y en comparación con los materiales reportados en la Tabla 3.2, el DCCN se encuentra entre los sorbentes con mayor capacidad de retención de ibuprofeno. En comparación con materiales provenientes de fuentes naturales, como polisacáridos, el DCCN es competitivo ya que la capacidad reportada para este tipo de materiales varía desde 50 a 579 mg·g⁻¹. [Nordin et al. 2023, Osman et al. 2024]

Asimismo, se analizaron los datos experimentales con los modelos de Langmuir y Freundlich para evaluar el mecanismo de sorción; como puede observarse en la Figura 3.9 b y c, los datos se ajustaron mejor al modelo de Freundlich con una correlación de 0.9465. Lo anterior indica que el mecanismo de sorción predominante no es reversible y es de tipo multicapa sobre la superficie heterogénea del sorbente. Esto es similar a lo observado en otros estudios sobre la sorción de ibuprofeno con materiales que contienen diversos grupos funcionales y/o diferentes zonas (cristalina y cadenas amorfas) en su estructura, como el quitosano y materiales derivados de residuos vegetales (semillas de aceituna, cáscaras de *Dillenia Indica*). [Żóttowska-Aksamitowska et al. 2018; Michelon et al. 2022; Osman et al. 2024]

Síntesis y Modificación de Celulosa Nanocrystalina con Cadenas Amorfas Libres y su Evaluación como Sorbente

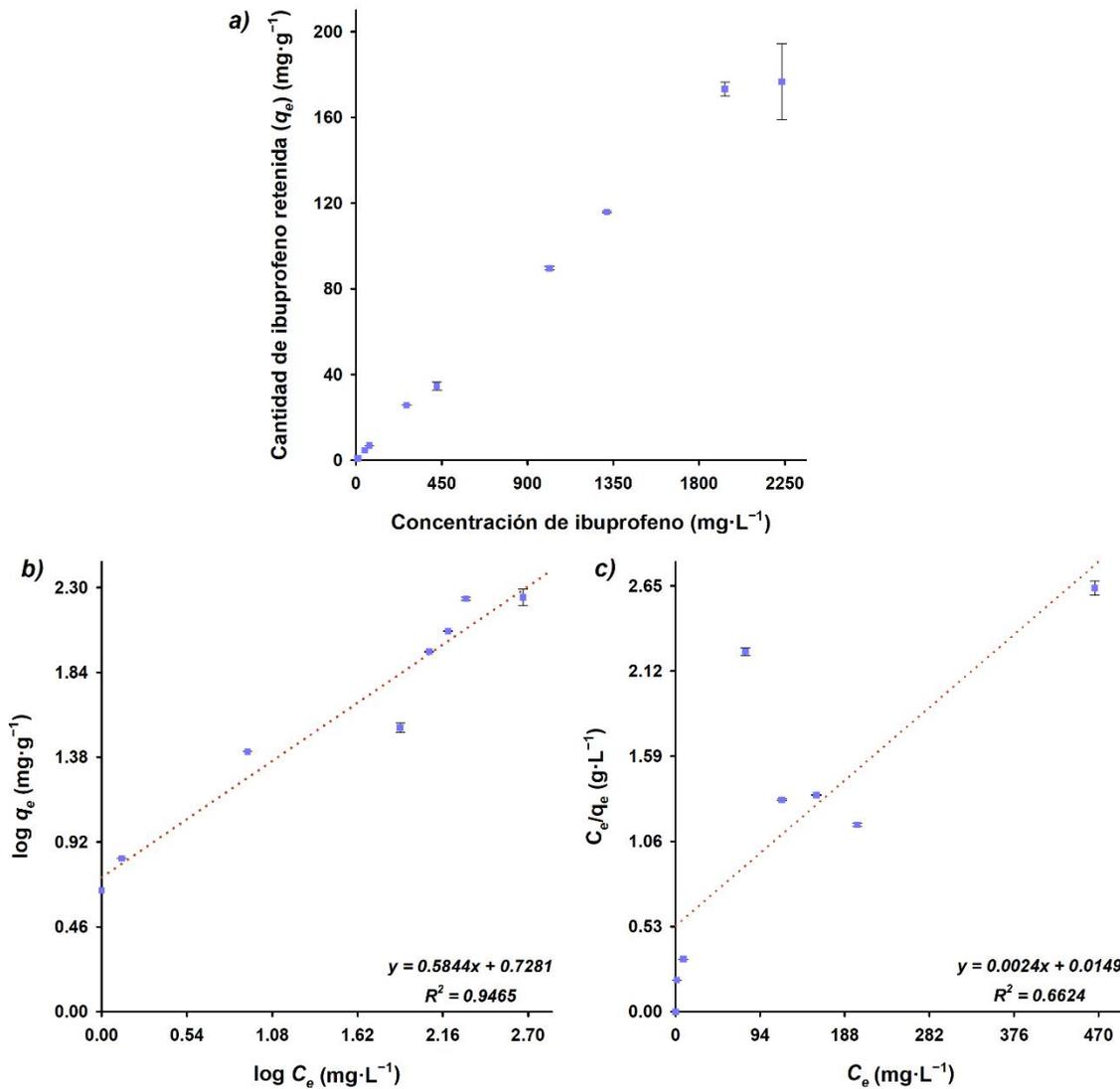


Figura 3.9. Cantidad de ibuprofeno retenido en el DCCN respecto a la concentración inicial del fármaco (a), e isoterma de sorción de Freundlich (b) y Langmuir (c).

Los valores de K_F ($5.35 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$) y de n_F (1.71) clasifican al proceso de adsorción como favorable, aunque el valor n_F indica que el proceso de sorción tiene una dificultad moderada. Lo anterior se ha descrito en procesos donde se emplean intervalos de concentración grandes como en este caso ($10\text{-}2,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y el modelo no puede ajustar de manera óptima todo el intervalo. [Yao et al. 2014; Jadyrak et al. 2019; Michelon et al. 2022]

3.3.2.4. Efecto de interferentes en la extracción de ibuprofeno

En la Figura 3.10 se muestra la extracción de ibuprofeno en presencia de naproxeno y diclofenaco. En las tres mezclas evaluadas el ibuprofeno se extrae prácticamente por completo, pero considerando el límite de detección ($4.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) se reporta como más del 82.7%.

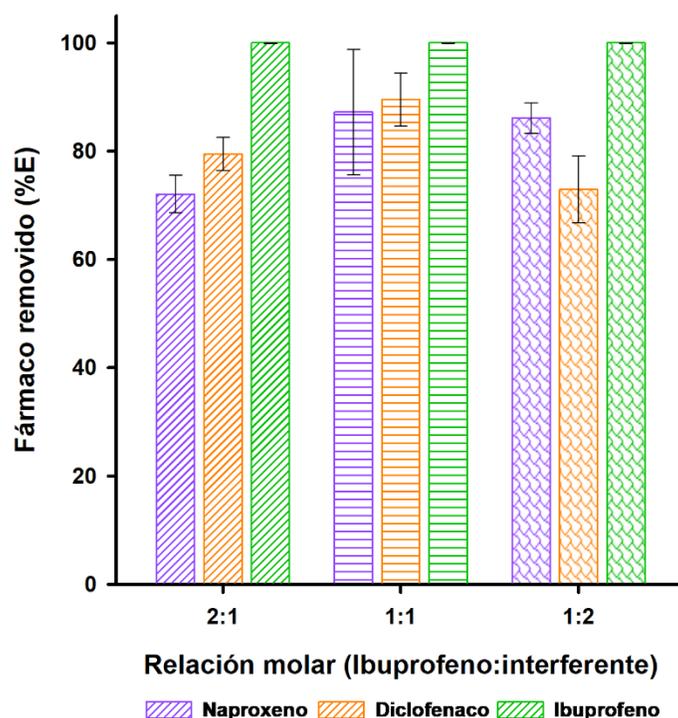


Figura 3.10. Extracción de ibuprofeno en la presencia de naproxeno y diclofenaco.

En la primera mezcla (relación molar 2:1 (ibuprofeno:interferentes)) la extracción de ibuprofeno no se ve afectada. Esto es de esperarse ya que el ibuprofeno se encuentra en mayor proporción y experimenta menor interferencia al interactuar con el sorbente. Al aumentar la concentración de estos fármacos (relación molar 1:1), los porcentajes de extracción del naproxeno y diclofenaco aumentan, sin afectar la extracción de ibuprofeno; lo anterior podría relacionarse

con la alta capacidad de retención del DCCN debida a la gran cantidad de grupos funcionales en las cadenas amorfas. Finalmente, al duplicar la concentración de los interferentes respecto al ibuprofeno se observa que su extracción permanece constante (>87.2%), pero sí hay una disminución en la extracción de diclofenaco; esto podría ser consecuencia de la menor polaridad de este fármaco y el tamaño de la molécula, lo que disminuye su afinidad y dificulta la interacción con los sitios activos. [Michelon et al. 2022; Osman et al. 2024]

Puede observarse que en cualquier mezcla la extracción de ibuprofeno es la misma y tanto el naproxeno como el diclofenaco se logran extraer más del 70% de manera simultánea. Aunque el material no es selectivo, podría emplearse para la remoción de diversos fármacos. La gran capacidad de sorción hace al DCCN un material con potencial aplicación en la remoción de AINEs en muestras reales.

3.4. Conclusiones

Los productos obtenidos de DACN y DCCN presentaron características fisicoquímicas similares a las que se han descrito en otros trabajos. Los análisis de FTIR, RMN CP/MAS, SEM-EDS y conductimétricos permitieron corroborar que se obtuvieron los productos deseados.

Hasta ahora la mayoría de los trabajos que emplean al DCCN como sorbente se enfocan en la remoción de iones metálicos, por lo que se planteó evaluar la afinidad del DCCN hacia analitos orgánicos como fármacos, y específicamente hacia el ibuprofeno.

Se logró remover prácticamente todo el ibuprofeno presente en disolución (> 82.7% considerando el L.C.) y la capacidad del material lo hace uno de los más competitivos respecto a este fármaco. La presencia de otros fármacos no afectó la extracción de ibuprofeno, e incluso removió más del 70% de naproxeno y diclofenaco de manera simultánea, lo que hace al DCCN un material con potencial aplicación para la remoción de AINES en muestras reales.

3.5. Referencias

- Abou-Zeid, R. E., Dacrory, S., Ali, K. A., Kamel, S. (2018) Novel method of preparation of tricarboxylic cellulose nanofiber for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 119, 207-214. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.127
- Abou-Zeid, R. E., Ali, K. A., Gawad, R., Kamal, K. H., Kamel, S., & Khiari, R. (2021) Removal of Cu (II), Pb (II), Mg (II), and Fe (II) by adsorption onto alginate/nanocellulose beads as bio-sorbent. *Journal of Renewable Materials*, 9(4), 601-613. DOI: 10.32604/jrm.2021.014005
- Aldemir, A., Turan, A., Kul, A. R., Koyuncu, H. (2023) Comprehensive investigation of Basic Red 46 removal by pinecone adsorbent: experimental, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(3), 2601-2622. DOI: 10.1007/s13762-022-04456-6
- Anfar, Z., Zbair, M., Ait Ahsiane, H., Jada, A., El Alem, N. (2020) Microwave assisted green synthesis of Fe₂O₃/biochar for ultrasonic removal of nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceuticals. *RSC Advances*, 10(19), 11371-11380. DOI: 10.1039/D0RA00617C
- Conley, K., Whitehead, M. A., van de Ven, T. G. (2016) Chemically peeling layers of cellulose nanocrystals by periodate and chlorite oxidation. *Cellulose*, 23, 1553-1563. DOI: 10.1007/s10570-016-0922-1
- Dawodu, M. O., Akpomie, K. G. (2016) Evaluating the potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Alexandria Engineering Journal*, 55(4), 3211-3218. DOI: 10.1016/j.aej.2016.08.008
- Ding, Q., Xu, Z., Yang, H. (2024) Recent research progress on hairy cellulose nanocrystals: Preparation and applications. *Cellulose*, 31(17), 10087-10113. DOI: 10.1007/s10570-024-06207-x

- He, Q., Yang, Y., Liu, Z., Shao, D., Jiang, D., Xing, L., Pan, Q., Shan, H. (2021) Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from spent edible fungus substrate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *102*(7), 2761-2772. DOI: 10.1002/jsfa.11617
- Huang, X., Dognani, G., Hadi, P., Yang, M., Job, A. E., Hsiao, B. S. (2020) Cationic dialdehyde nanocellulose from sugarcane bagasse for efficient chromium(VI) removal. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *8*(12), 4734-4744 DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06683
- Huynh, N. C., Nguyen, T. T. T., Nguyen, D. T. C., Van Tran, T. (2023) Occurrence, toxicity, impact and removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs): A review. *Science of The Total Environment*, *898*, 165317. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.165317
- Jedynak, K., Szczepanik, B., Rędzia, N., Słomkiewicz, P., Kolbus, A., Rogala, P. (2019) Ordered mesoporous carbons for adsorption of paracetamol and non-steroidal anti-inflammatory drugs: Ibuprofen and naproxen from aqueous solutions. *Water*, *11*(5), 1099. DOI: 10.3390/w11051099
- Kim, S., Seo, A. Y., Lee, T. G. (2020) Functionalized cellulose to remove surfactants from cosmetic products in wastewater. *Carbohydrate Polymers*, *236*, 116010. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116010
- Lin, S., Zhao, Y., Yun, Y. S. (2018) Highly effective removal of nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceuticals from water by Zr (IV)-based metal–organic framework: adsorption performance and mechanisms. *ACS applied materials & interfaces*, *10*(33), 28076-28085. DOI: 10.1021/acsami.8b08596
- Lin, J.Y., Zhang, Y., Bian, Y., Zhang, Y.X., Du, R.Z., Li, M., Tan, Y., Feng, X.S. (2023) Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in the environment: Recent updates on the occurrence, fate, hazards and removal technologies. *Science of The Total Environment*, *904*, 166897. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.166897
- Lins, P. V. S., Henrique, D. C., Ide, A. H., da Silva Duarte, J. L., Dotto, G. L., Yazidi, A., Sellaoui, L., Erto, A., e Silva, C. L. D. P., Meili, L. (2020) Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto MgAl/LDH-activated carbon

- composite—experimental investigation and statistical physics modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586, 124217. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124217
- Mao, N., Huang, L., Shuai, Q. (2019) Facile synthesis of porous carbon for the removal of diclofenac sodium from water. *ACS Omega*, 4(12), 15051-15060. DOI: 10.1021/acsomega.9b01838
- Michelon, A., Bortoluz, J., Raota, C. S., Giovanela, M. (2022) Agro-industrial residues as biosorbents for the removal of anti-inflammatories from aqueous matrices: An overview. *Environmental Advances*, 9, 100261. DOI: 10.1016/j.envadv.2022.100261
- Montesinos-Vázquez, T., Rojas-Lima, S., Rodríguez-Ávila, J. A., Galán-Vidal, C. A., Acuña-Nicolás, J., Páez-Hernández, M. E. (2023). Extracción de ibuprofeno empleando dicarboxilato de celulosa nanocristalina. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 11(Especial), 20-26. DOI: 10.29057/icbi.v11iEspecial.10343
- Moreno-Pérez, J., Pauletto, P. S., Cunha, A. M., Bonilla-Petriciolet, Á., Salau, N. P., Dotto, G. L. (2021) Three-dimensional mass transport modeling of pharmaceuticals adsorption inside ZnAl/biochar composite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 614, 126170. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126170
- Muthami, J., Wamea, P., Pitcher, M., Sakib, M. D., Liu, Z., Arora, S., Kennedy, D., Chang, Y. J. Sheikhi, A. (2021) Hairy cellulose nanocrystals: chemistry and fundamentals. DOI:10.1039/9781788019521-00001
- Navikaite-Snipaitiene, V., Rosliuk, D., Almonaityte, K., Rutkaite, R., Vaskeliene, V., Raisutis, R. (2022) Ultrasound-Activated Modified Starch Microgranules for Removal of Ibuprofen from Aqueous Media. *Starch-Stärke*, 74(5-6), 2100261. DOI: 10.1002/star.202100261
- Nia, M. H., Tavakolian, M., Kiasat, A. R., van de Ven, T. G. (2020) Hybrid aerogel nanocomposite of dendritic colloidal silica and hairy nanocellulose: an

- effective dye adsorbent. *Langmuir*, 36(40), 11963-11974. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c02090
- Nordin, A. H., Norfarhana, A. S., Noor, S. F. M., Paiman, S. H., Nordin, M. L., Husna, S. M. N., Ilyas, R. A., Ngadi, N., Bakar, A. A., Ahmad, Z. Azami, M. S. (2023) Recent advances in using adsorbent derived from agricultural waste for antibiotics and non-steroidal anti-inflammatory wastewater treatment: A review. *Separations*, 10(5), 300. DOI: 10.3390/separations10050300
- Osman, A. I., Ayati, A., Farghali, M., Krivoshapkin, P., Tanhaei, B., Karimi-Maleh, H., Krivoshapkina, E., Taheri, P., Tracey, C., Al-Fatesh, A. Ihara, I. (2024) Advanced adsorbents for ibuprofen removal from aquatic environments: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 22(1), 373-418. DOI: 10.1007/s10311-023-01647-6
- Rostamabadi, H., Bist, Y., Kumar, Y., Yildirim-Yalcin, M., Ceyhan, T., Falsafi, S. R. (2024) Cellulose nanofibers, nanocrystals, and bacterial nanocellulose: Fabrication, characterization, and their most recent applications. *Future Postharvest and Food*, 1(1), 5-33. DOI: 10.1002/fpf2.12001
- Salama, A., Aljohani, H. A., Shoueir, K. R. (2018) Oxidized cellulose reinforced silica gel: New hybrid for dye adsorption. *Materials Letters*, 230, 293-296. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.07.131
- Sheikhi, A., Safari, S., Yang, H., Van De Ven, T. G. (2015) Copper removal using electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose. *ACS applied materials and interfaces*, 7(21), 11301-11308. DOI: 10.1021/acsami.5b01619
- Sheikhi, A., Kakkar, A., Van De Ven, T. G. (2016) A leaf out of Nature's book: hairy nanocelluloses for bioinspired mineralization. *Crystal Growth and Design*, 16(8), 4627-4634. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00713
- Sheikhi, A., Yang, H., Alam, M. N., Van de Ven, T. G. (2016b) Highly stable, functional hairy nanoparticles and biopolymers from wood fibers: Towards sustainable nanotechnology. *Journal of Visualized Experiments (JoVE)*, (113), e54133. DOI: 10.3791/54133

- Simon, J., Fliri, L., Drexler, F., Bacher, M., Sapkota, J., Ristolainen, M., Hummel, M., Potthast, A. Rosenau, T. (2023) Debugging periodate oxidation of cellulose: Why following the common protocol of quenching excess periodate with glycol is a bad idea. *Carbohydrate Polymers*, 310, 120691. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.120691
- Sun, X., Yang, Y., He, Q., Li, J., Li, R., Chen, H. (2022) Adsorption properties and cost of dicarboxylic nanocellulose on copper ions for wastewater treatment. *Journal of Renewable Materials*, 10(3), 751. DOI: 10.32604/jrm.2022.016933
- Tavakolian, M., Wiebe, H., Sadeghi, M. A., van de Ven, T. G. (2019) Dye removal using hairy nanocellulose: experimental and theoretical investigations. *ACS applied materials and interfaces*, 12(4), 5040-5049. DOI: 10.1021/acsami.9b18679
- Wang, X., Jiang, S., Cui, S., Tang, Y., Pei, Z., Duan, H. (2019) Magnetic-controlled aerogels from carboxylated cellulose and $MnFe_2O_4$ as a novel adsorbent for removal of Cu (II). *Cellulose*, 26, 5051-5063. DOI: 10.1007/s10570-019-02444-7
- Wamea, P., Pitcher, M. L., Muthami, J., Sheikhi, A. (2022) Nanoengineering cellulose for the selective removal of neodymium: Towards sustainable rare earth element recovery. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131086. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131086
- Xu, H., Zhu, S., Xia, M., Wang, F., Ju, X. (2022) Three-dimension hierarchical composite via in-situ growth of Zn/Al layered double hydroxide plates onto polyaniline-wrapped carbon sphere for efficient naproxen removal. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127192. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127192
- Yao, Q., Xie, J., Liu, J., Kang, H., Liu, Y. (2014) Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel. *Journal of Polymer Research*, 21, 1-16. DOI: 10.1007/s10965-014-0465-9
- Yeh, S. L., Alexander, D., Narasimhalu, N., Koshani, R., Sheikhi, A. (2023) Mussel-inspired nanocellulose coating for selective neodymium recovery. *ACS*

Applied Materials and Interfaces, 15(37), 44154-44166. DOI: 10.1021/acsami.3c04512

- Youssef, N. A. E., Amer, E., El Naga, A. O. A., Shaban, S. A. (2020) Molten salt synthesis of hierarchically porous carbon for the efficient adsorptive removal of sodium diclofenac from aqueous effluents. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 113, 114-125. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.07.018
- Youssefian, S. (2019) Conformational transformation of pH-responsive hairy cellulose nanocrystalloids in salt-free dilute solutions. *Biomacromolecules*, 20(7), 2839-2851. DOI: 10.1021/acs.biomac.9b00592
- Zhuang, S., Cheng, R., Wang, J. (2019) Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, 359, 354-362. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.150
- Żóttowska-Aksamitowska, S., Bartczak, P., Zembrzuska, J., Jesionowski, T. (2018) Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin. *Science of the Total Environment*, 612, 1223-1233. DIO: 10.1016/j. scitotenv.2017.09.037

CAPÍTULO 4.

*DICARBOXILATO DE CELULOSA
NANOCRISTALINA ENTRECruzADO
CON CALCIO (DCCα)*

4.1. Antecedentes

4.1.1 Aspectos generales

En el desarrollo de métodos de separación se busca que sean prácticos y tengan una cantidad mínima de pasos para disminuir el error que puede acumularse por cada operación, en este sentido se han encontrado materiales que pueden extraer el analito de interés y simultáneamente precipitar lo que facilita su separación de la matriz.

Tal es el caso del DCCN junto con algunos metales como Cu(II) o Nd(III). Por lo que después de evaluar la extracción de ibuprofeno con DCCN se hicieron pruebas para la remoción de iones metálicos empleando una especie con afinidad hacia grupos carboxilato, como el cobre. En la literatura se encuentra reportado esta interacción y su facilidad de separación al emplear concentraciones de cobre mayores a $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ya que se produce un precipitado. Considerando la alta afinidad del DCCN hacia cobre, se evaluó la extracción empleando concentraciones menores y con la perspectiva de realizar un proceso de preconcentración. El proceso de extracción fue similar al empleado para la remoción ibuprofeno descrito en el capítulo anterior con el que se logró evaluar una concentración de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cu(II). Para lograr la separación del complejo DCCN-Cu y la fase acuosa, se requirió la adición de etanol y centrifugar a 13,000 rpm, posteriormente la fase acuosa se evaporó y se reconstituyó en agua para poder ser analizada en absorción atómica.

El proceso en general es poco práctico y además en el análisis mediante absorción atómica se observaron interferencias que dificultaron la cuantificación precisa del Cu(II), lo anterior también dificulta la posible aplicación a gran escala por lo que se evaluó la modificación de este material considerando lo reportado en la literatura.

Debido a la carga iónica en las cadenas amorfas del DACN y sus derivados, estos pueden autoensamblarse y/o entrecruzarse con otros compuestos para

formar materiales con múltiples aplicaciones. [Muthami et al. 2021] Cuando estos materiales se emplean como sorbentes, el proceso de separación es más simple, económico y eficiente lo que lo hace más adecuado para aplicaciones a gran escala. [Ding et al. 2024]

El entrecruzamiento puede llevarse a cabo mediante la formación de enlaces covalentes entre las cadenas amorfas, y para esto se han empleado compuestos como el carbonato de zirconio, otros polímeros como quitosano, aminas y dendrímeros como la poliamidoamina. La mayoría de estas reacciones requieren periodos largos y múltiples etapas para llevar a cabo el entrecruzamiento. [Muthami, 2021; Ding et al. 2024]

Por otro lado, el entrecruzamiento físico sólo necesita la adición de iones multivalentes para provocar la unión de las cadenas del DACN o DCCN. Un ejemplo de este entrecruzamiento es el producido por Cu (II) al emplear DCCN; en este estudio se encontraron diferentes formas de agregación de las partículas dependiendo de la concentración del metal. Lo más relevante de este proceso es que la extracción y la separación son simultáneas, ya que al retener el ion metálico se forma un precipitado que puede ser separado fácilmente de la disolución acuosa [Muthami et al. 2021; Ding et al. 2024; Sun et al. 2022]

Otro ejemplo de este tipo de entrecruzamiento es el realizado con iones calcio, para lo cual el DCCN se puede mezclar con una solución del ion metálico para producir el entrecruzamiento. El producto obtenido se le ha denominado en este trabajo como dicarboxilato de celulosa nanocristalina entrecruzado con calcio (DCCa) (Fig. 4.1).

El DCCa es insoluble en agua lo que ha sido aprovechado para la fabricación de membranas para la purificación de agua y como sorbente de azul de metileno. [Tavakolian et al. 2019; Visanko et al. 2015] No obstante, hasta ahora son escasos los análisis como sorbente de iones metálicos. El DCCa tiene potencial para esta aplicación ya que en su estructura podría encapsular este tipo de iones, sobre todo los que tienen gran toxicidad como los metales pesados y en especial el plomo. En la siguiente

sección se describen algunas características de este metal y la importancia de su remoción.

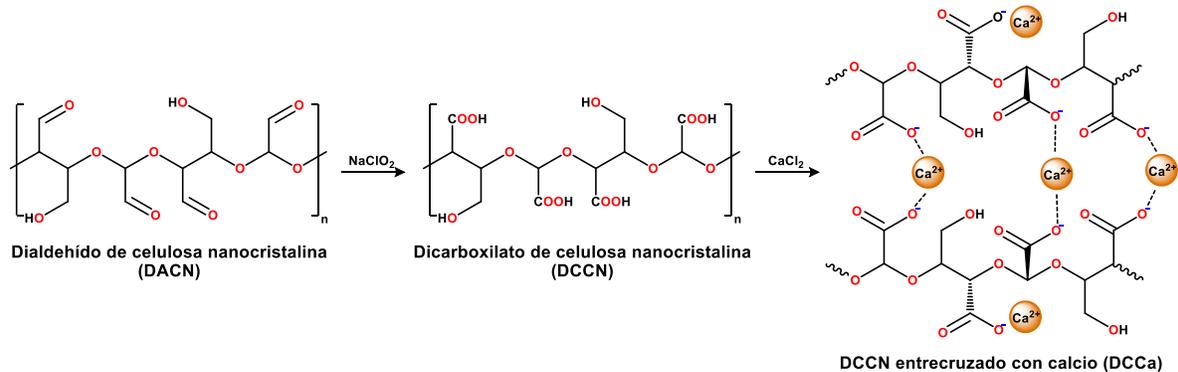


Figura 4.1. Esquema de síntesis del DCCa a partir de DACN.

4.1.2. Plomo

El plomo es un metal presente en el ambiente, pero las actividades humanas como la extracción y refinamiento de metales, la producción de pesticidas, baterías, pinturas y combustible han aumentado su concentración a niveles tóxicos. [Kumbhakar et al. 2015; Kumar et al. 2020; Manecki, 2019; Zulfiqar et al. 2019] Estas concentraciones pueden variar de 0.002 hasta 5,130 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en aguas residuales domésticas e industriales. [Elmobarak et al. 2021] La presencia de este metal puede afectar a las plantas al disminuir la actividad de ciertas enzimas y por lo tanto procesos como la germinación, síntesis de clorofila, respiración, crecimiento de las raíces, la división celular y puede haber competencia con otros cationes afectando la adsorción de minerales como el Ca(II) . Este efecto también se observa en animales y humanos en los que causa alteraciones en la función cerebral y predisposición a la osteoporosis. [Kumbhakar et al. 2015; Zulfiqar et al. 2019; Gad y Pham, 2014] Además, el plomo afecta el sistema cardiovascular, gastrointestinal, reproductivo y órganos como los riñones. Las principales fuentes de exposición humana son las sales u óxidos del metal en la atmósfera, las emisiones vehiculares, la pintura, los alimentos contaminados y el agua. [Kumar et al. 2020; Manecki, 2019; Gad y Pham, 2014]

Debido a su alta toxicidad, diversas organizaciones de salud han establecido una meta de concentración de Pb(II) de cero en agua potable. [Maneck, 2019] Por esta razón, es necesario que los materiales empleados en su remoción puedan confinarlo completamente para reducir su toxicidad. En este sentido, se plantea el uso del DCCa para la remoción y confinamiento de Pb(II).¹

4.2. Metodología

4.2.1. Síntesis del DCCa

El proceso de entrecruzamiento del DCCN se hizo de acuerdo con lo sugerido por Visanko y colaboradores. [Visanko et al. 2015] El DCCN se mezcló con una disolución al 10% (p/v) de cloruro de calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (ACS, Sigma-Aldrich), empleando 50 mililitros de la disolución por gramo de DACN seco. Se recomienda emplear DCCN recién sintetizado, por esta razón se emplea el peso en seco del DACN del que se partió para realizar la síntesis del DCCN; de otra manera el secado del DCCN aumentaría el tiempo del proceso.

Después de agitar magnéticamente durante una hora a temperatura ambiente, la mezcla del DCCN y CaCl_2 resultante se colocó en tubos de centrifuga y se centrifugó a 4,000 rpm durante 10 minutos. El sólido obtenido se separó de la fase acuosa, se lavó con agua desionizada hasta pH neutro y finalmente se secó a temperatura ambiente. El producto (DCCa) se almacenó a 4 °C hasta su uso.

¹ Parte de este capítulo se publicó en la revista Environmental Science: Water Research and Technology. [Montesinos-Vázquez et al. 2025]

4.2.2. Caracterización

4.2.2.1. Caracterización espectroscópica

Para corroborar la presencia de grupos funcionales en los sólidos sintetizados se analizaron mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR) y Raman en un equipo Perkin Elmer Spectrum 2,000 realizando un promedio de 10 barridos (50 para Raman) de 4,000 a 400 cm^{-1} . Se emplearon pastillas de KBr junto con los sólidos pulverizados para realizar su análisis en FT-IR.

Asimismo, se analizó la morfología y composición elemental mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) en un microscopio Jeol IT 300.

4.2.2.2. Determinación de calcio y porcentaje de entrecruzamiento

Para cuantificar la cantidad de calcio en el sólido y así determinar el entrecruzamiento, se realizó una digestión total del DCCa. Para esto el sólido (~0.01 g) se mezcló con una disolución de agua, ácido nítrico (68%, J.T. Baker) y peróxido de hidrógeno (30%, Supelco) en una proporción 5:3:1, esta mezcla se agitó magnéticamente a 100 °C hasta la digestión total del sólido. La solución residual se diluyó en 25 mL, se filtró empleando un filtro para jeringa con una membrana de politetrafluoroetileno (tamaño de poro 0.45 μm , Millipore) y se analizó mediante espectroscopía de absorción atómica en llama con un equipo Varian SpectrAA 880.

4.2.3. Evaluación del DCCa como sorbente de Pb(II)

4.2.3.1. Optimización del proceso de sorción en columna

Los experimentos de extracción de ibuprofeno y Cu(II) requerían de centrifugación y filtrado previo a su análisis, con el propósito de reducir tiempo y aumentar la practicidad del método, el proceso de extracción con DCCa se llevó a cabo en columna. Para lo cual el sólido se pesó y se empacó en jeringas de 1 mL en las que previamente se colocaron una membrana (politetrafluoroetileno, tamaño de poro 0.45 μm , Millipore) y fibra de vidrio para evitar la pérdida del sorbente. Una vez empacado el sólido, se hizo pasar a gravedad 1 mL de agua desionizada para posteriormente recircular la solución de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, >99%, Fluka) (5 mL, 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con ayuda de una bomba peristáltica (Gilson Miniplus 3) con un flujo de 0.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En la Figura 4.2 se muestra el proceso general de extracción.

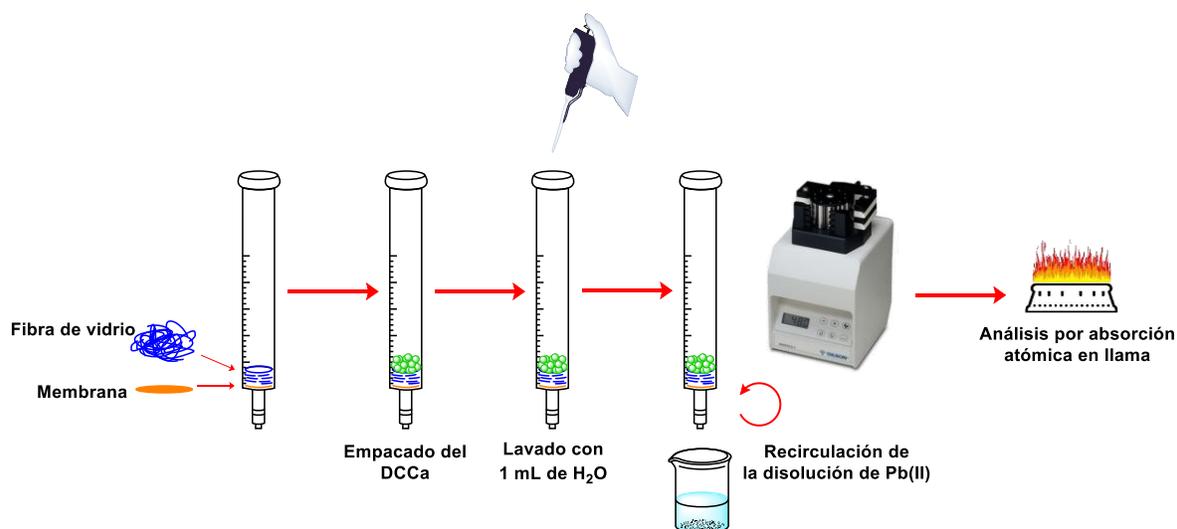


Figura 4.2. Proceso de sorción de Pb(II) con DCCa.

Con ayuda de un diseño de experimentos Box-Behnken se evaluó el efecto del pH (valores de 3, 4.3 y 5.5), el tiempo de contacto (15, 52.5 y 90 minutos) y la masa

del sorbente (5, 10 y 15 mg); este diseño necesita una cantidad mínima de pruebas, lo que hace al proceso más barato y eficiente.

Todos los datos obtenidos del diseño se analizaron con el programa Minitab Statistical Software 17.1.0.0. Los datos se consideraron estadísticamente significativos cuando los valores de p fueron menores a 0.05.

Finalmente, con las mejores condiciones encontradas con el diseño de experimentos se realizó la extracción de plomo empleando celulosa y el DACN, esto se realizó para corroborar la utilidad de la síntesis del DCCa y las ventajas del entrecruzamiento sobre los materiales precursores.

4.2.3.2. Análisis de la curva de ruptura y cinética de sorción

El rendimiento del DCCa en el proceso en columna se analizó mediante curvas de ruptura. Este proceso se llevó a cabo con una disolución de Pb(II) de 1000 mg·L⁻¹, pH 4.3, 15 mg de sorbente y un flujo de 0.05 mL·min⁻¹. El proceso se realizó durante 6 horas, recolectando el efluente en intervalos de 15 minutos.

El flujo se ajustó para que la solución pasara sólo una vez por la columna y no recirculara como en los experimentos anteriores. Esto facilita el ajuste de la concentración final y los cálculos de las curvas de ruptura.

Las soluciones se analizaron mediante absorción atómica por llama en un equipo Varian SpectrAA 880.

Se evaluó el ajuste de los datos a los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Yan. El modelo de Adams-Bohart supone que la velocidad de sorción es proporcional a la capacidad del sorbente y a la concentración residual del analito. Este modelo se usa para describir la zona inicial de la curva de ruptura. La expresión lineal del modelo se muestra en la ecuación 1, donde C_0 es la concentración inicial (mg·L⁻¹), y C_t es la concentración final de Pb(II) (mg·L⁻¹) al tiempo t (minutos), K_{AB} es la constante cinética de Adams-Bohart (L·mg⁻¹·min⁻¹), q_0 es la concentración de saturación del sorbente (mg·L⁻¹), Z es la altura de la columna (cm) y U_0 es la velocidad lineal de la solución (cm·min⁻¹). Al graficar el ln de C_t entre

C_0 respecto al tiempo, se pueden determinar los valores de K_{AB} y q_0 empleando los parámetros de la regresión lineal. [Lv y Li, 2023; Al-mahbashi et al. 2022]

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_{AB}C_0t - K_{AB}q_0\left(\frac{Z}{U_0}\right) \quad (1)$$

El modelo de Thomas asume que la sorción se ajusta al modelo de Langmuir y que no hay difusión axial en la columna. Este modelo se usa para determinar la capacidad de sorción máxima y predecir la relación entre la concentración del efluente (C_t) y el tiempo (t). El modelo se puede expresar de forma lineal con la ecuación 2, donde K_{Th} es la constante cinética de Thomas ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$), q_{Th} es la capacidad de sorción, m es la masa del sorbente (g) y F es el flujo ($mL \cdot min^{-1}$). [Lv y Li, 2023; Al-mahbashi et al. 2022]

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{TH}q_0m}{F} - K_{TH}C_0t \quad (2)$$

El modelo de Yoon-Nelson considera la probabilidad de sorción de cada átomo o molécula. En la ecuación 3 se muestra la forma lineal de este modelo, donde K_Y es la constante de velocidad ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) y t (min) es el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la ruptura. [Melliti et al. 2020; Kumari et al. 2021]

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (3)$$

Los modelos de Bohart-Adams, Thomas y Yoon-Nelson usualmente no pueden ajustarse a los datos iniciales de la curva de ruptura. Esto puede ocasionar que hay una desviación grande entre la curva ajustada y los datos experimentales, por lo que se han desarrollado modelos alternativos para corregir este error, como el modelo de Yan. Este modelo minimiza los errores de los otros tres modelos y se ajusta mejor a tiempos de análisis o muy cortos o extensos. La ecuación 4 es la forma lineal de este modelo, en la que α (Ec. 5) es un parámetro que relaciona a K_Y , que es la constante cinética ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$), con C_0 y F . [Hu et al. 2024]

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = a \ln(t) + a \ln\left(\frac{C_0 \cdot F}{q_0 \cdot m}\right) \quad (4)$$

$$a = \frac{K_Y \cdot C_0}{F} \quad (5)$$

Asimismo, se evaluó la cinética del proceso mediante los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, y el modelo de difusión intrapartícula. El modelo de pseudo-primer orden supone condiciones con altas concentraciones del sorbente, donde la cantidad de sitios activos no controla la velocidad de sorción y el sorbente tiene pocos sitios activos. En algunos casos este modelo puede representar la difusión externa e interna. La expresión lineal del modelo se muestra en la ecuación 6, donde, q_t es la cantidad de analito en el sorbente al tiempo t (minutos) y K_1 es la constante de velocidad. [Nishikawa et al. 2018; Molina-Calderón et al. 2022]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (6)$$

El modelo de pseudo-segundo orden describe procesos en los que el sorbente se encuentra en concentraciones pequeñas, tiene sitios activos abundantes y el proceso de sorción se encuentra en la etapa final (equilibrio). La forma lineal del modelo se muestra en la ecuación (7), donde K_2 es la constante de pseudo-segundo orden ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). [Molina-Calderón et al. 2022]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

El modelo de difusión intrapartícula o de Weber-Morris permite determinar la etapa predominante del proceso de sorción. Este modelo se representa linealmente con la ecuación 8, donde K_{ID} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$) es la constante de velocidad del modelo y C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es una constante relacionada con el grosor de la capa interfacial, su valor provee información acerca de la magnitud de la resistencia a la transferencia de masa. [Nishikawa et al. 2018; Biswas et al. 2021]

$$q_t = K_{ID}t^{0.5} + C \quad (8)$$

4.2.3.3. Efecto de interferentes en la extracción de Pb(II)

Considerando que el plomo se encuentra en matrices donde hay presencia de diversos iones metálicos y orgánicos, se evaluó la remoción del ion en mezcla con algunos de estos iones encontrados en altas concentraciones en agua sintética industrial y de refinería, así como en agua residual. [Elmobarak et al. 2021; Qian et al. 2023; Ullah y Rahman, 2024; Bagdat et al. 2023] Se evaluaron Ca(II), Cd(II), Cr(III), Cu(II), Hg(II), K(I), Mg(II), Na(I), Ni(II), y Zn(II)), urea, HCO₃⁻ y Cl⁻ en mezclas binarias con el Pb(II) (4.83x10⁻⁵ mol·L⁻¹) variando la relación molar Pb:interferente (2:1, 1:1 y 1:2). Posteriormente, se evaluó la remoción de Pb(II) en agua industrial sintética, cuya composición se detalla en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición del agua residual sintética.

Compuesto	Concentración (mg·L ⁻¹)	Compuesto	Concentración (mg·L ⁻¹)
Na ⁺	103	Cd ²⁺	5.6
Mg ⁺	60	Cu ²⁺	1.9
Cl ⁻	19	Cr ³⁺	7.0
K ⁺	124	Hg ²⁺	6.5
Ca ²⁺	60	Ni ²⁺	1.1
SO ₄ ²⁻	120	Pb ²⁺	4.64
HCO ₃ ⁻	96	Zn ²⁺	35
HPO ₄ ²⁻	60	Urea	6

[Elmobarak et al. 2021; Qian et al. 2023; Ullah y Rahman, 2024; Bagdat et al. 2023]

Las disoluciones de los iones metálicos se hicieron a partir de la sal de nitrato correspondiente (Ca(NO₃)₂·4H₂O, 98%; Cd(NO₃)₂·4H₂O, 98%; Cr(NO₃)₃·9H₂O, 99%; Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, 98%; Hg(NO₃)₂, >99%; KNO₃, >99%; Mg(NO₃)₂·6H₂O, 98%;

NaNO_3 , 99.6%; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99% y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >99%). Las soluciones de HCO_3^- y Cl^- se prepararon empleando NaHCO_3 y $\text{CaCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (99%), respectivamente.

Todos los experimentos se llevaron a cabo con las condiciones óptimas de extracción encontradas con el diseño Box-Behnken. Las soluciones se analizaron mediante absorción atómica por llama con un equipo Varian SpectrAA 880 y mediante horno de grafito con un equipo Agilent 240-GTA 120.

4.2.4. Evaluación del DCCa como material de confinamiento de Pb(II)

Una vez retenido el plomo es importante que el sorbente sea resistente a condiciones fisicoquímicas que podrían ocasionar que el metal se lixivie. Para esto, organismos internacionales han desarrollado métodos para evaluar la capacidad de materiales de retener contaminantes como pruebas de lixiviación y pruebas de extracciones sucesivas. En este trabajo se siguieron tres metodologías, dos de estas son de lixiviación y la tercera de extracciones sucesivas.

El primer procedimiento es el de caracterización de lixiviados implementado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos para la determinación de la movilidad de analitos orgánicos e inorgánicos en residuos líquidos, sólidos y multifásicos. [EPA, 1992] Este método considera diferentes tratamientos según la composición de la muestra, en el caso de residuos sólidos primero se hace una evaluación del pH del lixiviado acuoso del sólido. Si el pH es menor a 5 se emplea una mezcla de NaOH y ácido acético, por otro lado, si el pH es mayor a 5 se usa una disolución de ácido acético. De acuerdo con lo anterior, el DCCa empleado después del proceso de sorción (DCCa-Pb) se mezcló con agua ($20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$) y se agitó durante 5 minutos. Posteriormente se midió el pH para seleccionar la disolución de lixiviado; en este caso la disolución consistió en una mezcla de NaOH y ácido acético 0.095 y $0.064 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Esta disolución se mezcló con el DCCa-Pb y se agitó durante 18 horas, después de este tiempo la fase acuosa

se separó y la concentración de plomo se analizó mediante absorción atómica por llama.

Por otro lado, se siguió el método desarrollado por la Unión Europea para la caracterización de material granular. Este método se emplea para clasificar residuos sólidos y su correcta eliminación de acuerdo con la concentración de los contaminantes lixiviados. [López et al. 2015; Kasiulienė et al. 2020] El proceso consistió en mezclar el DCCa-Pb con agua ($10 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$), esta mezcla se agitó durante 24 horas y al finalizar este tiempo la fase acuosa se separó y se analizó la concentración de Pb(II) mediante absorción atómica por llama.

Finalmente, se empleó el método revisado [Hahn et al. 2019] de extracciones sucesivas desarrollado por la Unión Europea empleado para caracterizar la composición de metales pesados en suelos y sedimentos. Aunque este método no se emplea para residuos sólidos, puede ayudar a evaluar la lixiviación de metales empleando condiciones drásticas. Para llevar a cabo esta prueba, el DCCa-Pb fue sometido a cuatro extracciones sucesivas; después de cada extracción, el sólido se separó y se lavó con agua para evitar la contaminación de la extracción siguiente. La separación de las fases se realizó centrifugando a 4000 rpm durante 5 minutos. La primera extracción se llevó a cabo agitando el sólido durante 16 horas con una disolución de ácido acético $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; la segunda extracción se realizó con una disolución de clorhidrato de hidroxilamina $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ agitando durante 16 horas; la tercera extracción consistió en mezclar el sólido con peróxido de hidrógeno $8.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en acetato de amonio $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, manteniendo en agitación durante 16 horas. Finalmente, el sólido residual se mezcló con agua regia y esta mezcla se mantuvo en calentamiento hasta la digestión total del DCCa-Pb. En la Figura 4.3 se muestra un esquema de este proceso.

Con el fin de tener una referencia de la cantidad total de Pb(II) en el sólido, éste se digestó completamente empleando una mezcla de agua, ácido nítrico (68%, J.T. Baker) y peróxido de hidrógeno (30%, Supelco) en una proporción 5:3:1. La mezcla se agitó magnéticamente a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta la digestión total del sólido.

La solución remanente de cada extracción y digestión se filtró y se aforó a 25 mL para su posterior análisis mediante absorción atómica. La filtración se llevó a cabo empleando un filtro para jeringa con una membrana de politetrafluoroetileno (tamaño de poro 0.45 μm , Millipore).

Todas las pruebas se realizaron por triplicado, y las soluciones acuosas se analizaron mediante absorción atómica por llama en un equipo Varian SpectrAA 880.

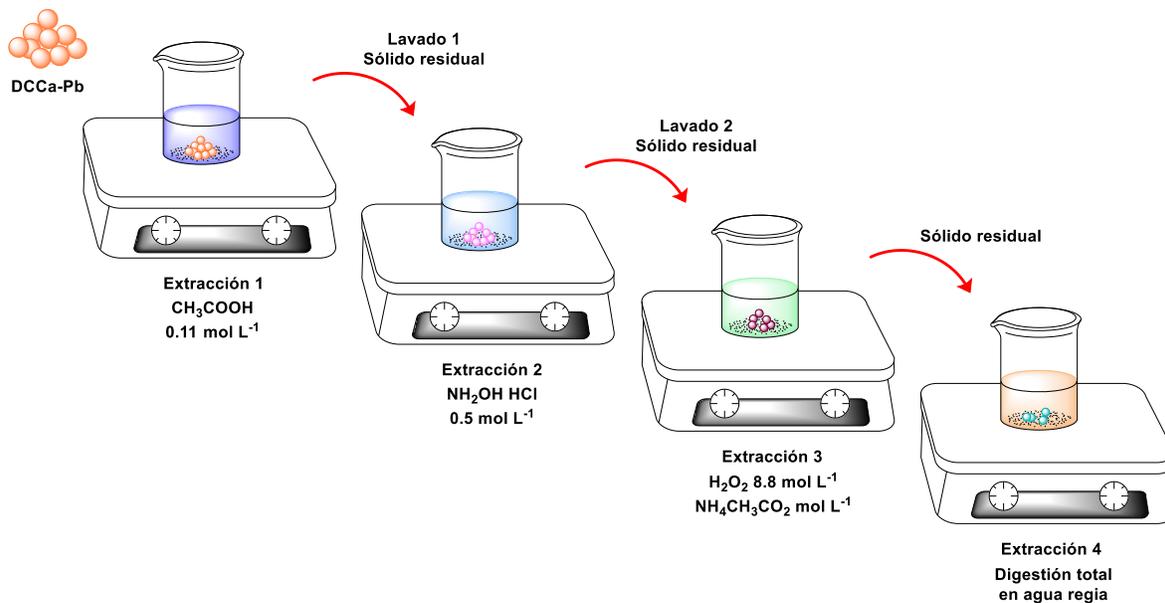


Figura 4.3. Evaluación de lixiviación de Pb(II) del DCCa mediante extracciones sucesivas.

4.3. Resultados y discusión

Después de mezclar el DCCN con Ca(II) se obtuvo un precipitado blanco insoluble en agua; este sólido se secó y pulverizó en un mortero de ágata para su posterior caracterización y evaluación como sorbente.

4.3.1. Caracterización por FT-IR y Raman

En la Figura 4.4 se muestra el espectro del CaCl_2 , el DCCN y el DCCa. En el espectro de CaCl_2 , se observan las bandas del agua de cristalización (características de la sal) alrededor de 3400 y 1630 cm^{-1} . Respecto al DCCa, se observan bandas características de celulosa de los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{CH}$ entre 3640 a 2900 y 1400 a 1300 cm^{-1} , así como bandas atribuidas a las vibraciones de los enlaces C-O-C y C-O de los enlaces glicosídicos entre 1380 y 1000 cm^{-1} . [Muthami et al. 2021; Doustadar et al. 2022; Nayanathara et al. 2023]

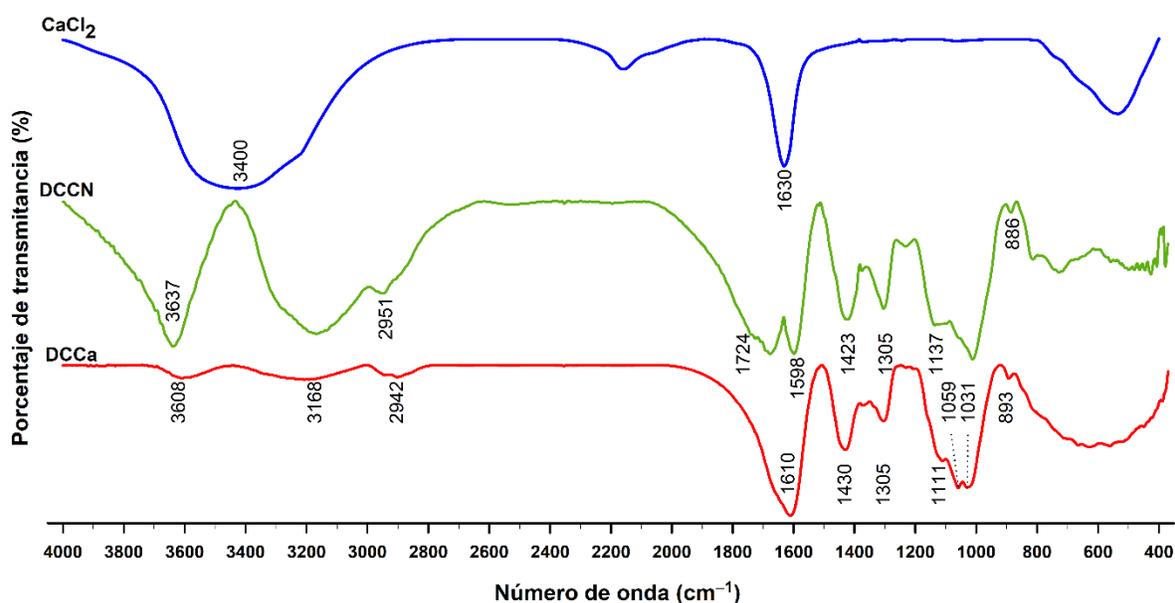


Figura 4.4. Espectro de FT-IR del CaCl_2 , DCCN y DCCa.

El entrecruzamiento causa el intercambio del sodio unido al material por el calcio de la disolución, esto produce un enlace menos polarizable debido al tamaño y electronegatividad del calcio, lo que resulta en un desplazamiento de las bandas a números de onda más grandes. En el espectro de IR las bandas en 1598 , 1423 y 886 cm^{-1} se desplazan a 1610 , 1430 y 893 cm^{-1} , estas bandas corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico del carboxilato, y a vibraciones de los enlaces

H-C-H, y de C-O glicosídico, respectivamente. [Muthami et al. 2021, Doustdar et al. 2022; Tuan Mohamood et al. 2021; Urquiza et al. 2011]

Este efecto también se corroboró en el espectro Raman (Fig. 4.5), en donde se puede observar que después de realizar el entrecruzamiento hay un cambio en el desplazamiento de las bandas. Las bandas correspondientes a vibraciones del grupo -OH se desplazan de 3334 a 3341 y 3240 a 3246 cm^{-1} , [Heinze et al. 2018; Grabowska et al. 2015] las bandas atribuidas a -CH₂ y -CH pasan de 2,990 a 3003, 2922 a 2932 y de 986 a 995 cm^{-1} , [Grabowska et al. 2015; Gieroba et al. 2023; Kavkler y Demšar, 2011] las bandas de carbonilo de los grupos carboxilato en 1616, 1399 y 1294 cm^{-1} se desplazan a 1625, 1444 y 1302 cm^{-1} , respectivamente, [Urquiza et al. 2011; Valido et al. 2020, Zhang et al. 2012] y la banda correspondiente a C-O-C en 1138 se desplaza a 1143 cm^{-1} . [Grabowska et al. 2015; Kavkler y Demšar, 2011]

Estos resultados concuerdan con lo que ha sido reportado previamente en estudios similares de entrecruzamiento de polisacáridos con calcio, [Muthami et al. 2021; Doustdar et al. 2022; Tuan Mohamood et al. 2021; Urquiza et al. 2011] por lo que estos estudios permiten corroborar el entrecruzamiento del DCCN con calcio.

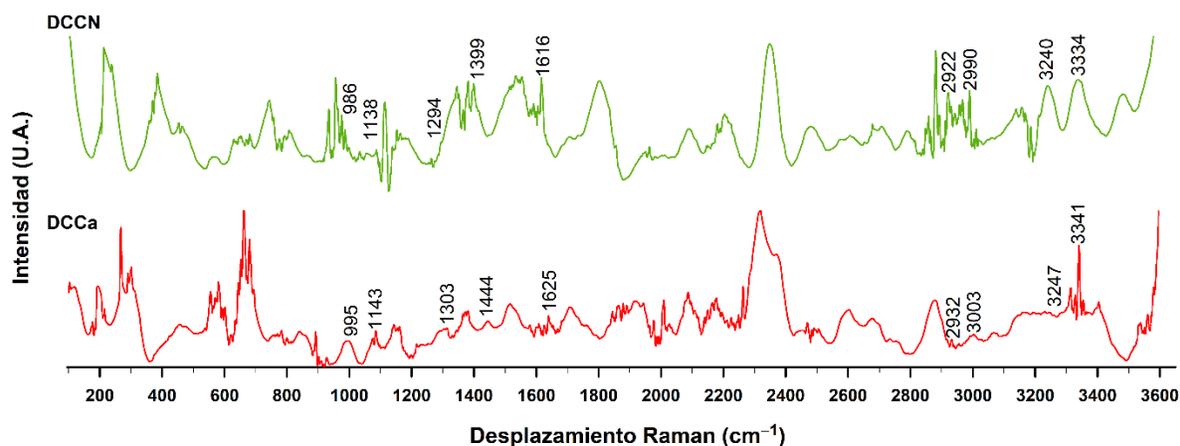


Figura 4.5. Espectro Raman del DCCN y DCCa.

4.3.2. Caracterización mediante SEM-EDS

Adicionalmente al estudio espectroscópico, el análisis por EDS confirmó la presencia de calcio en el material, como se puede observar en la Figura 4.6. En el DCCN el dicarboxilato tiene como contraión al sodio (Fig. 4.6b), mientras que en el DCCa ha sido reemplazado por el calcio (Fig. 4.6d).

Por otro lado, la morfología entre los sólidos es similar; la diferencia en el tamaño de partícula se atribuye a la agregación de las partículas en estado sólido y el proceso de pulverización (Figs. 4.6a y c)

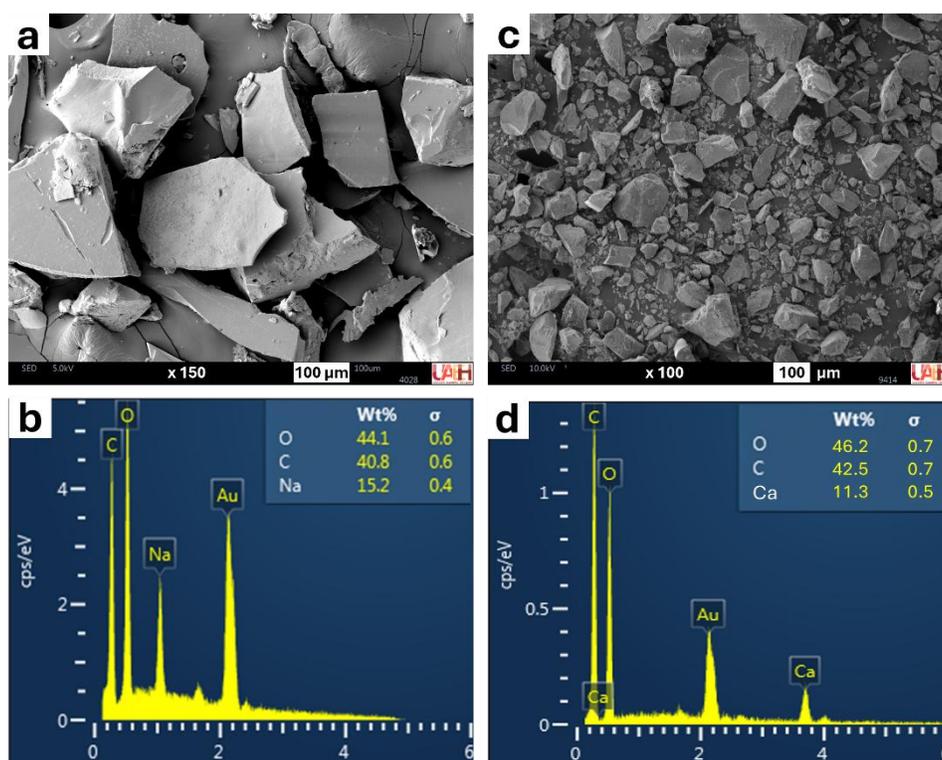


Figura 4.6. Microscopías y análisis EDS de DCCN (a y b) y DCCa (c y d).

4.3.3. Determinación de calcio y porcentaje de entrecruzamiento

A partir de la digestión total del DCCa se determinó una concentración de calcio de $2.1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; considerando una estequiometría entre el Ca(II) y los COO^- de

1:2, se tiene un entrecruzamiento del 100%. No obstante, considerando la concentración de grupos carboxilato ($3.4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) se requieren $1.7 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de calcio, se tiene un exceso de $0.4 \text{ mmol}_{\text{Ca}}\cdot\text{g}^{-1}$ en el sólido. Esto se debe a que el calcio que no está formando un entrecruzamiento con los grupos carboxilato está interactuando con otros grupos funcionales (-OH) en las cadenas amorfas y en la zona cristalina, comprueba al observar en el espectro Raman que las bandas del grupo -OH se desplazan de 3334 a 3341 y 3240 a 3246 cm^{-1} . [Grabowska et al. 2015; Doustdar et al. 2022]

Una vez que se corroboró la síntesis correcta del DCCa, se evaluó como sorbente de plomo.

4.3.4. Evaluación del DCCa como sorbente de Pb(II)

4.3.4.1. Optimización del proceso de sorción en columna

Una vez que el material entrecruzado fue obtenido, se evaluó como sorbente para la remoción de Pb(II) empleando un diseño Box-Behnken.

La ecuación obtenida del diseño se muestra en la Ec. 9, donde A es el pH, B es el tiempo de contacto y C es la masa de sorbente; la R^2 calculada fue de 0.8679. De este modelo y la ANOVA, se pudo deducir que el tiempo de contacto es el factor más significativo ($p < 0.05$) en la extracción de plomo.

$$y = -12.7 + 34.4A + 0.467B + 0.58C - 4.95A^2 - 0.00866B^2 - 0.003C^2 + 0.1697AB - 0.2414AC + 0.0195BC \quad (9)$$

En la Figura 4.7 se muestra el gráfico de efectos principales. Puede observarse la importancia del tiempo de contacto ya que con 15 minutos el porcentaje de extracción es cercano a 60, mientras que con 50 minutos es más del 90%. Esto se atribuye a que un mayor tiempo de contacto mejora la interacción del sorbente con los iones en la disolución.

Respecto a la masa del sorbente, se observó que la remoción de Pb(II) aumenta junto con la cantidad de DCCa empleado. Este efecto se atribuye a que la cantidad de sitios activos aumenta al aumentar la masa del DCCa.

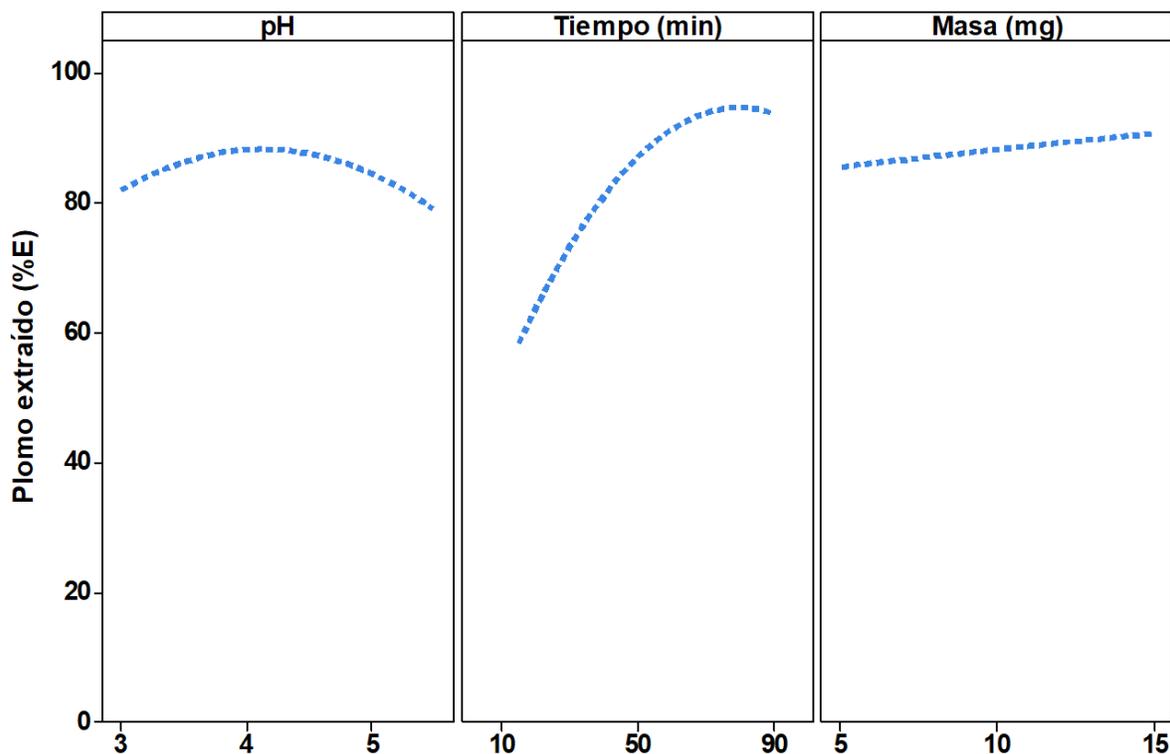


Figura 4.7. Gráfico de efectos principales para la extracción de Pb(II) con DCCa.

El efecto del pH fue evaluado en un intervalo entre 3 y 5.5. Este intervalo se seleccionó ya que a valores de pH menores a 3, el DCCa puede descomponerse por la protonación de los carboxilatos y liberación del calcio, lo que ocasionaría la solubilización del material, al transformarse hasta DCCN. Por otro lado, a valores de pH mayores a 5.5, el plomo precipita como $Pb(OH)_2$ y la presencia de esta especie ocasionaría errores en la cuantificación que podrían reflejarse como porcentajes de extracción mayores a los reales.

En el intervalo estudiado de pH no se observaron diferencias importantes en el porcentaje de extracción de plomo. Esto sugiere que el DCCa podría aplicarse en la remoción de plomo de aguas residuales industriales y de refinería, ya que se ha

reportado que estas muestras tienen valores de pH similares. [Elmobarak et al. 2021; Qian et al. 2023; Ullah et al. 2024; Bagdat et al. 2023]

El mecanismo propuesto de sorción de plomo en el DCCa es por intercambio iónico, así, el calcio retenido en el sorbente por los grupos carboxilato es desplazado por el plomo. Esto se corroboró con la detección de calcio en la solución que pasó por la columna; aunque no se descarta la participación de otras interacciones, ya que al emplear celulosa y DANC se obtuvieron porcentajes de extracción de 15.1 (1.1)% y 8.9 (0.9)%, respectivamente². Algunos grupos funcionales que pueden interactuar con el plomo en estos materiales son alcoholes y éteres tanto de las cadenas amorfas como de la zona cristalina. Esta información también resalta la necesidad de modificar el material para obtener mejores resultados en la extracción de plomo.

Las condiciones óptimas para la extracción de plomo obtenidas con el diseño experimental fueron pH de 4.3, 80 minutos de tiempo de contacto y 15 miligramos de DCCa; con estas condiciones se logró extraer más del 90.2%³ del plomo en solución.

La remoción de Pb(II) con el DCCN no se realizó ya que la alta solubilidad de este sólido en agua hace difícil la separación y análisis.

4.3.4.2. Análisis de la curva de ruptura y cinética de sorción

La curva de ruptura obtenida de graficar la relación de la concentración final entre la concentración inicial respecto al tiempo se muestra en la Figura. 4.8a; se puede observar que la ruptura ocurre a los 285 minutos cuando la relación de C_t entre C_0 es mayor a 0.90.

El ajuste de la curva de ruptura al modelo de Adams-Bohart tuvo una correlación de 0.6573, para los modelos de Thomas y Yoon-Nelson de 0.8946 y

² Desviación estándar entre paréntesis.

³ Considerando el L.C. sólo se pueden reportar concentraciones de Pb(II) en la solución ≥ 0.84 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, esto equivale a una remoción del 90.2% al tener una concentración inicial de 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

para el modelo de Yan de 0.9745 (Fig. 4.8b). Al ajustarse mejor a este modelo, se emplearon los parámetros lineales para determinar la capacidad máxima de sorción de Pb(II) (q_0), la cual fue de $615.2 \text{ mg}_{\text{Pb}} \cdot \text{g}^{-1}$; esta capacidad hace al DCCa competitivo con otros materiales empleados para extraer plomo cuya capacidad oscila entre 0.5 y $833 \text{ mg}_{\text{Pb}} \cdot \text{g}^{-1}$. [Oladoye et al. 2022]

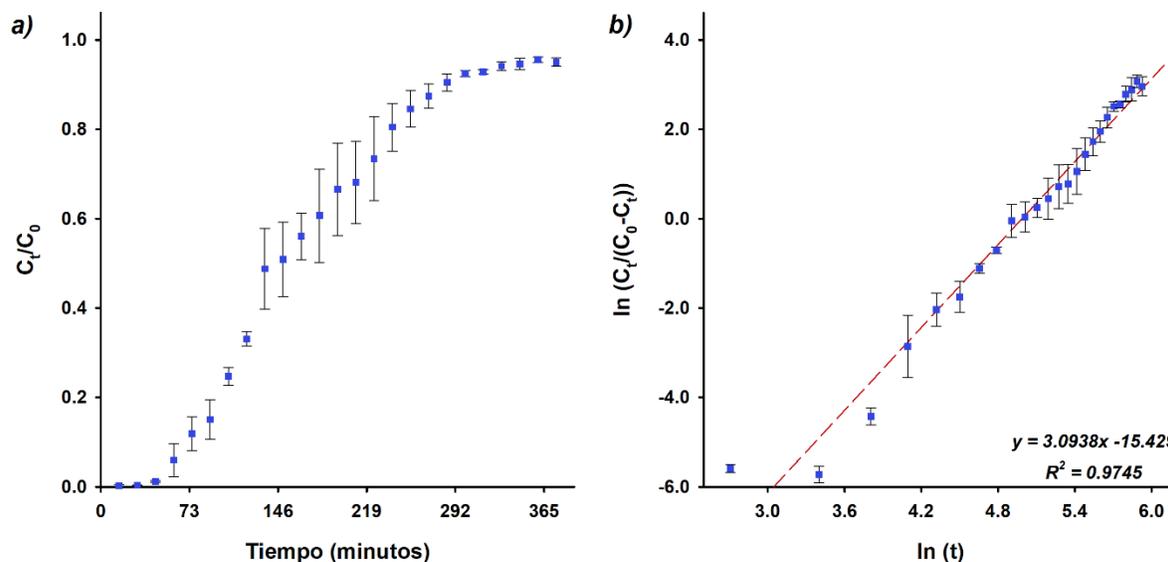


Figura 4.8. Curva de ruptura de la extracción de Pb(II) con DCCa (a) y ajuste al modelo de Yan (b).

Del estudio de la cinética del proceso se pudo observar que los datos se ajustan a un modelo de pseudo-primero orden, ya que se obtuvo una correlación con este modelo de 0.9666 (Fig. 4.9a). Además, el modelo de Weber-Morris mostró que la velocidad del proceso de sorción está limitada por la difusión del ion en la disolución a la superficie del sólido y la difusión intrapartícula, ya que el modelo ajustó los datos a una línea recta con un factor de correlación de 0.9770, y no pasa por el origen (Fig. 4.9b). [Benjelloun et al. 2021; Biswas et al. 2021; Molina-Calderón et al. 2022]

Considerando estos resultados, se empleó el DCCa para remover plomo de una muestra sintética de interés ambiental, considerando los posibles interferentes encontrados en agua residual industrial sintética.

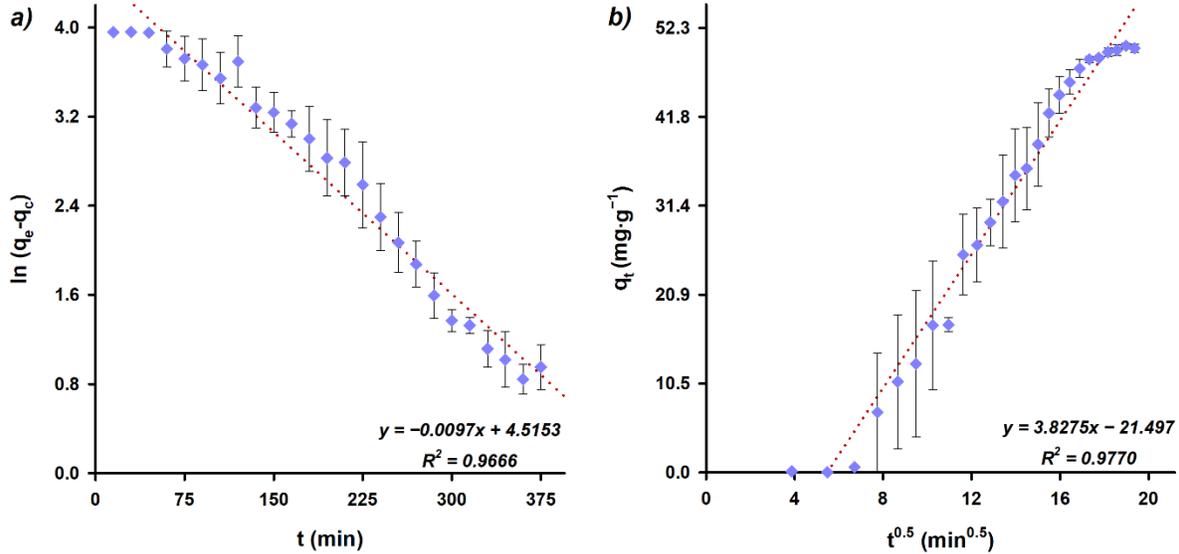


Figura 4.9. Cinética de la extracción de Pb(II) con DCCa ajustado a un modelo de pseudo-primer orden (a) y al modelo de Weber Morris (b).

4.3.4.3. Efecto de interferentes en la extracción de Pb(II)

Los resultados de la extracción de Pb(II) en mezcla binaria con cada interferente se muestran en la Figura 4.10. La línea punteada muestra el ajuste al modelo lineal. Con excepción de la urea (2:1) y cloruros (1:2), la remoción del ion plomo no fue afectada considerablemente por la presencia de los interferentes evaluados, puesto que en todos los casos se logró extraer más del 90.2% del Pb.

En el caso de la urea, el efecto negativo es atribuido a la interacción que puede tener con los iones plomo, compitiendo por la interacción con el sorbente. La interacción de la urea con el plomo se ha observado en materiales que la incorporan o que también se ha empleado como interferente. [Hakimifar et al. 2018; Yao et al. 2014; Zhou et al. 2018]. La disminución en la extracción de plomo en presencia de cloruros se atribuye a que estos iones rodean al plomo disminuyendo su interacción con los sitios activos y el intercambio con el calcio. [Yao et al. 2014]

Como se pudo observar, la presencia de otros metales no disminuyó la extracción del plomo, por lo que el DCCa se empleó en la extracción del metal en

agua residual sintética. En esta muestra se logró remover hasta el 81.7 (8.0)%⁴ del plomo. La disminución en el porcentaje de extracción se atribuye a la competencia con los interferentes por los sitios activos del sorbente. [Qian et al. 2023; Liu et al. 2024; Alp Arici et al. 2021; Wang et al. 2024]

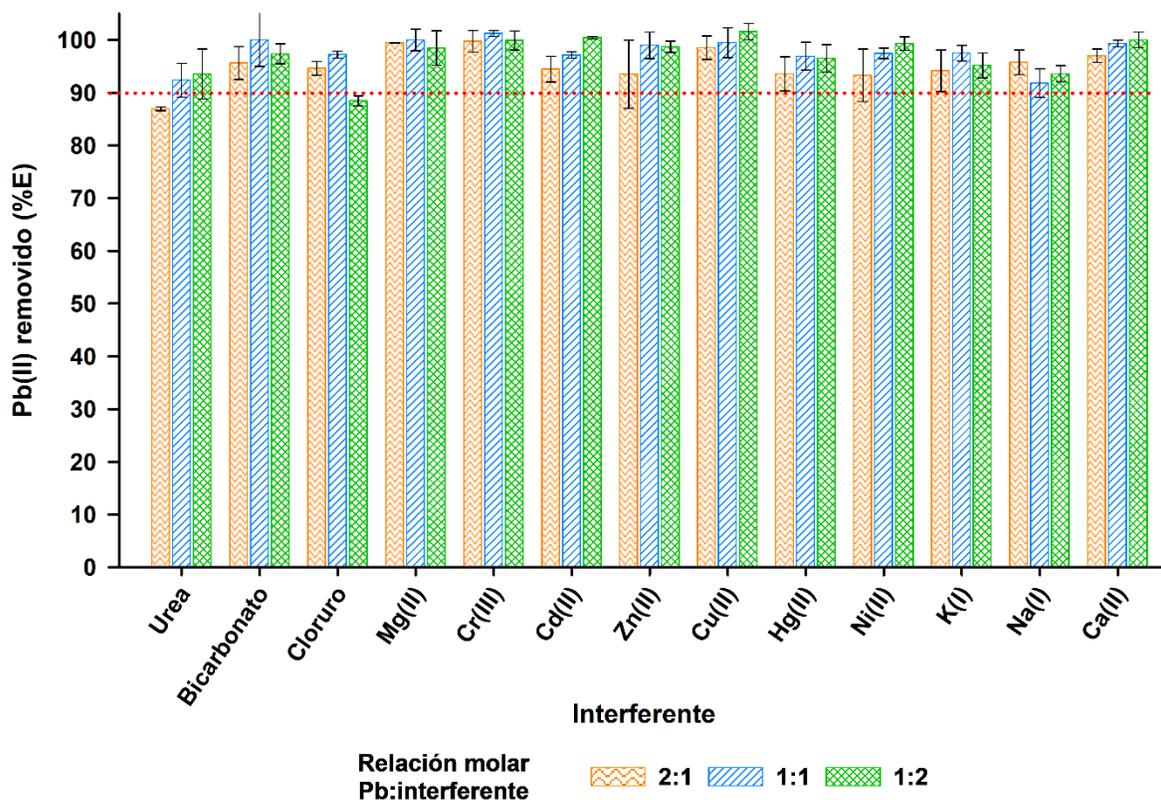


Figura 4.10. Remoción de Pb(II) en coexistencia con diferentes iones a diferentes relaciones molares.

4.3.5 Evaluación del DCCa como material de confinamiento de Pb(II)

Siguiendo el procedimiento sugerido por la EPA (lixiviado con NaOH/ácido acético) se lixivió 48.6 mg·L⁻¹ del plomo retenido en el DCCa; mientras que con el procedimiento de la U.E (lixiviado con H₂O) se determinó una concentración de 59.6

⁴ Desviación estándar entre paréntesis. Experimento realizado por triplicado.

mg·L⁻¹ del metal. Considerando la cantidad de plomo total en el sólido, el porcentaje lixiviado es de 1.0 y 1.6% para el procedimiento de la EPA y la U.E, respectivamente.

Si bien las concentraciones del plomo en los lixiviados son altas, esto es consecuencia de que el sólido empleado estuvo en contacto con disoluciones de plomo de hasta 1,000 mg·L⁻¹, lo cual es un caso inusual. De acuerdo con lo observado en muestras reales las concentraciones presentes son del orden de µg·L⁻¹; considerando una lixiviación de máximo el 1.6% la concentración del lixiviado será menor, incluso a lo recomendado por las normas mexicanas (0.01 mg·L⁻¹) para agua potable [NOM, 2021].

Otros materiales que han sido evaluados para el confinamiento de plomo mediante la lixiviación de Pb(II) con H₂O y NaOH/ácido acético (método de la UE y EPA, respectivamente) presentan pérdidas del 1.1 al 3.4%, [Bouzar et al. 2023; Bouzar et al. 2024, Guo et al. 2017] mientras que el DCCa pierde 1.0 y 1.6% del Pb, empleando dichos métodos de lixiviación.

Respecto al método de extracciones sucesivas, en la Tabla 4.2 se muestran los miligramos de Pb(II) determinados después de cada extracción y lavado. La primera y segunda extracción (solución de ácido acético y solución de clorhidrato de hidroxilamina) junto con sus respectivos lavados, extrajeron menos del 7% del Pb(II) en el sólido.

Como puede observarse, solo con las condiciones drásticas de la tercera y cuarta extracción (H₂O₂/acetato de amonio y agua regia) fue posible lixiviar una cantidad significativa del plomo contenido en el DCCa.

Es importante aclarar que la diferencia entre la cantidad total de Pb(II) encontrada en la digestión (7.5 (0.02) mg⁵) y la encontrada considerando todas las extracciones sucesivas (6.1 (0.2) mg⁶), puede atribuirse a pérdidas del sólido entre cada extracción y lavado.

⁵ y ⁶ Desviación estándar entre paréntesis. Determinación realizada por triplicado

Tabla 4.2. Cantidad de plomo lixiviado en cada etapa de extracción (E) y lavado (L) en el estudio de extracciones sucesivas.

Extracción	mg de Pb(II)	Porcentaje de Pb(II)
E1	0.12	1.6
L1	0.04	0.5
E2	0.45	6.0
L2	0.26	3.5
E3	2.84	37.9
E4	2.33	31.1
Total	6.1	
Plomo en digestión total	7.5	

Considerando lo anterior, el DCCa muestra potencial para ser aplicado como material de confinamiento de Pb(II) ya que las concentraciones y porcentajes de lixiviados del metal se encuentran dentro de las regulaciones internacionales.

4.4. Conclusiones

El entrecruzamiento del DCCN con calcio produjo un sólido (DCCa) que al ser insoluble en agua facilitó su separación de la fase acuosa y la cuantificación del analito. Este material tiene mayor afinidad por el Pb(II) que los materiales precursores, lo que resalta la necesidad de modificación de la celulosa y el DCCN.

La capacidad de sorción de plomo del material lo hace uno de los más competitivos en la retención de este ion metálico, comparándolo con lo reportado para materiales derivados de celulosa. Además, la remoción de plomo se llevó a cabo con una cantidad mínima del DCCa y aunque la presencia de interferentes en

el agua residual sintética afectó la extracción, aún se tiene un porcentaje de extracción alto (81.7%).

El DCCa es un material biodegradable, competitivo y con potencial para ser aplicado en la remoción y confinamiento de contaminantes como el Pb(II) como se demostró con las pruebas de lixiviación y extracción sucesiva.

Se puede concluir que la naturaleza de este sorbente, su síntesis y su capacidad para contener al ion compensan que pueda ser de un solo uso; además de que no se generan más residuos tóxicos.

4.5. Referencias

- Al-mahbashi, N., Kuttty, S. R. M., Jagaba, A. H., Al-Nini, A., Ali, M., Saeed, A. A. H., Ghaleb, A. A. S. Rathnayake, U. (2022) Column study for adsorption of copper and cadmium using activated carbon derived from sewage sludge. *Advances in Civil Engineering*, 2022(1), 3590462. DOI: 10.1155/2022/3590462
- Alp Arici, T., Özcan, A. S., Özcan, A. (2021). Biosorption performance of thiosalicylic acid modified isatis tinctoria for Pb (II) and Cd (II) ions: batch and column studies. *Separation Science and Technology*, 56(8), 1312-1327. DOI: 10.1080/01496395.2020.1780445
- Bagdat, S., Tokay, F., Demirci, S., Yilmaz, S., Sahiner, N. (2023) Removal of Cd(II), Co(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) ions from wastewater using polyethyleneimine (PEI) cryogels, *Journal of Environmental Management*, 329, 117002. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.117002
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G. A., Zerrouq, F., Lairini, S. (2021) Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103031. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103031
- Biswas, S., Sharma, S., Siddiqi, H., Meikap, B. C., Sen, T. K., Khiadani, M. (2021) Semifluidized Bed Adsorption Column Studies for Simultaneous Removal of Aqueous Phase Pb²⁺ and Cd²⁺ by Composite Adsorbents: an Experimental and Mass Transfer Dynamic Model-Based Approach. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232, 1-17. DOI: 10.1007/s11270-020-04951-x
- Bouzar, B., Mamindy-Pajany, Y. (2023) Immobilization study of As, Cr, Mo, Pb, Sb, Se and Zn in geopolymer matrix: application to shooting range soil and biomass fly ash. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(11), 11891-11912. DOI: 10.1007/s13762-023-04788-x
- Bouzar, B., Mamindy-Pajany, Y., Mkahal, Z., Benzerzour, M., Abriak, N. E. (2024) Pilot-scale natural carbonation of waste paper fly ash for stabilization of Ba and Pb. *Green Technologies and Sustainability*, 2(2), 100075. DOI: 10.1016/j.grets.2024.100075

- Ding, Q., Xu, Z., Yang, H. (2024) Recent research progress on hairy cellulose nanocrystals: Preparation and applications. *Cellulose*, 31(17), 10087-10113. DOI: 10.1007/s10570-024-06207-x
- Doustdar, F., Olad, A., Ghorbani, M. (2022) Effect of glutaraldehyde and calcium chloride as different crosslinking agents on the characteristics of chitosan/cellulose nanocrystals scaffold. *International Journal of Biological Macromolecules*, 208, 912-924. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.03.19
- Elmobarak, W. F., Hameed, B. H., Almomani, F., Abdullah, A. Z. (2021) A review on the treatment of petroleum refinery wastewater using advanced oxidation processes. *Catalysts*, 11(7), 782. DOI: 10.3390/catal11070782
- EPA (United States Environmental Protection Agency), SW-846 Test Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure, US EAP, Washington, DC, USA, 1992, <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure>, (revisado Abril 2025)
- Gad S. C., Pham, T. (2014) Lead, *Encyclopedia of Toxicology*, 11(4), 765-794. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00868-X
- Gieroba, B., Kalisz, G., Krysa, M., Khalavka, M., Przekora, A. (2023) Application of vibrational spectroscopic techniques in the study of the natural polysaccharides and their cross-linking process, *International Journal of Molecular Sciences*. 21(22), 2583-2593. DOI: 10.1002/cphc.202000684
- Grabowska, B., Sitarz, M., Olejnik, E., Kaczmarska, K. (2015) FT-IR and FT-Raman studies of crosslinking processes with Ca²⁺ ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch – Part I, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151, 27-33. DOI: 10.1016/j.saa.2014.07.031.
- Guo, B., Pan, D. A., Liu, B., Volinsky, A. A., Fincan, M., Du, J., Zhang, S. (2017) Immobilization mechanism of Pb in fly ash-based geopolymer. *Construction and building materials*, 31(14), 21057-21072. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.139

- Hahn, J., Mann, B., Bange, U., Kimmel, M. (2019) Horizon-specific effects of heavy metal mobility on nitrogen binding forms in forest soils near a historic smelter (Germany), *Geoderma*, 355, 113895. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.113895.
- Hakimifar, A., Morsali, A. (2018) Urea-based metal–organic frameworks as high and fast adsorbent for Hg²⁺ and Pb²⁺ removal from water. *Inorganic chemistry*, 58(1), 180-187. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02133
- Heinze T., El Seoud O. A., Koschella, A. (2018) Structure and properties of cellulose and its derivatives. *Cellulose derivatives: synthesis, structure, and properties*, 39-172. DOI: 10.1007/978-3-319-73168-1_242
- Hu, Q., Yang, X., Huang, L., Li, Y., Hao, L., Pei, Q., Pei, X. (2024) A critical review of breakthrough models with analytical solutions in a fixed-bed column. *Journal of Water Process Engineering*, 59, 105065. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105065
- Kasiuliene, A., Carabante, I., Sefidari, H., Öhman, M., Bhattacharya, P., Kumpiene, J. (2020) Leaching of metal (loid) s from ashes of spent sorbent and stabilisation effect of calcium-rich additives. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 29248-29256. DOI: 10.1007/s11356-020-09269-z
- Kavkler, K., Demšar, A. (2011) Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(2), 740-746. DOI: 10.1016/j.saa.2010.12.006
- Kumar, A., Kumar, A., MMS, C. P., Chaturvedi, A. K., Shabnam, A. A., Subrahmanyam, G., Mondal, R., Gupta, D. K., Malyan, S. K., Kumar, S. S., A. Khan, S. (2020). Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. *International journal of environmental research and public health*, 17(7), 2179. DOI: 10.3390/ijerph17072179
- Kumari, U., Mishra, A., Siddiqi, H., Meikap, B. C. (2021) Effective defluoridation of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: experimental and breakthrough curves analysis. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123645. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123645

- Kumbhakar, S. K., Chauhan, R., Jadhav, S. K., Quraishi, A. (2023) Lead induced-toxicity in vegetables, its mitigation strategies, and potential health risk assessment: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(5), 5773-5798. DOI: 10.1007/s13762-022-04025-x
- Liu, X., Wang, Y., Wu, X., Wang, Y., Fan, G., Huang, Y., Zhang, L. (2024). Preparation of magnetic DTPA-modified chitosan composite microspheres for enhanced adsorption of Pb (II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 264, 130410. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.130410
- López, F. A., Alguacil, F. J., Rodríguez, O., Sierra, M. J., Millán, R. (2015). Mercury leaching from hazardous industrial wastes stabilized by sulfur polymer encapsulation. *Waste Management*, 35, 301-306. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.10.009
- Lv, N., Li, X. (2023) Phosphorus removal from wastewater using Ca-modified attapulgite: Fixed-bed column performance and breakthrough curves analysis. *Journal of Environmental Management*, 328, 116905 DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116905
- Maneck, M. (2019). Lead in water and soil: speciation, toxicity, and treatment technologies. *Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society*, 1-13. DOI: 10.1002/9781119300762.wsts0230
- Mellit, A., Kheriji, J., Bessaies, H., Hamrouni, B. (2020) Boron removal from water by adsorption onto activated carbon prepared from palm bark: kinetic, isotherms, optimisation and breakthrough curves modeling. *Water Science and Technology*, 81(2), 321-332. DOI: 10.2166/wst.2020.107
- Molina-Calderón, L., Basualto-Flores, C., Paredes-García, V., Venegas-Yazigi, D. (2022) Advances of magnetic nanohydrometallurgy using superparamagnetic nanomaterials as rare earth ions adsorbents: A grand opportunity for sustainable rare earth recovery *Separation and Purification Technology*, 299, 121708. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121708
- Montesinos-Vázquez, T., Galan-Vidal, C. A., Rojas-Lima, S., Rodríguez, J. A., Páez-Hernández, M. E. (2025) Environmental application of dicarboxylated hairy

- cellulose crosslinked with calcium for removal and confining of Pb (II). *Environmental Science: Water Research and Technology*, 11(2), 341-351. DOI: 10.1039/D4EW00720D
- Muthami, J., Wamea, P., Pitcher, M., Sakib, M. D., Liu, Z., Arora, S., Kennedy, D., Chang, Y. J. Sheikhi, A. (2021) Hairy cellulose nanocrystals: chemistry and fundamentals, 1-36. DOI: 10.1039/9781788019521-00001
- Nayanathara, R. O., Leng, W., Liyanage, S. D., Wang, X., Wang, L., Wang, J., Tian, Z., Pittman Jr, C. U., Gwaltney, S. R., Zhang, X. (2023) A general Metal-Ion-Modification route for preparing hydrophobic paper and tableware from lignocellulose fibers. *Chemical Engineering Journal*, 459, 141596. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141596
- Nishikawa, E., da Silva, M. G. C., Vieira, M. G. A. (2018) Cadmium biosorption by alginate extraction waste and process overview in life cycle assessment context. *Journal of Cleaner Production*, 178, 166-175. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.025
- NOM (Norma Oficial Mexicana) NOM-127-SSA1-2021 (2021) Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. Publicada el 02 de mayo de 2002. *Diario Oficial de la Federación*, Ciudad de México, México: SEGOB
- Oladoye, P. O. (2022) Natural, low-cost adsorbents for toxic Pb (II) ion sequestration from (waste) water: A state-of-the-art review. *Chemosphere*, 287, 132130. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132130
- Qian, L., Chen, H., Zhang, S., Yang, Y., Zhang, L., Yang, M., Song, W., Nica, V. (2023) All-biomass cellulose/casein adsorbent fabricated via the “green solvent system” of ionic liquid for the efficient removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II). *Cellulose*, 30(16), 10257-10272. DOI: 10.1007/s10570-023-05484-2
- Sun, X., Yang, Y., He, Q., Li, J., Li, R., Chen, H. (2022) Adsorption properties and cost of dicarboxylic nanocellulose on copper ions for wastewater treatment. *Journal of Renewable Materials*, 10(3), 751. DOI: 10.32604/jrm.2022.016933

- Tavakolian, M., Wiebe, H., Sadeghi, M. A., van de Ven, T. G. (2019) Dye removal using hairy nanocellulose: experimental and theoretical investigations. *ACS applied materials and interfaces*, 12(4), 5040-5049. DOI: 10.1021/acsami.9b18679
- Tuan Mohamood, N. F. A. Z., Abdul Halim, A. H., Zainuddin, N. (2021) Carboxymethyl cellulose hydrogel from biomass waste of oil palm empty fruit bunch using calcium chloride as crosslinking agent. *Polymers*, 13(23), 4056. DOI: 10.3390/polym13234056
- Ullah M. H., Rahman, M. J. (2024) Adsorptive removal of toxic heavy metals from wastewater using water hyacinth and its biochar: A review, *Heliyon*, DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e36869.
- Urquiza, T. K. V., Pérez, O. P., Saldaña, M. G. (2011) Effect of the cross-linking with calcium ions on the structural and thermo-mechanical properties of alginate films. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1355, mrss11-1355. DOI: 10.1557/opl.2011.1136
- Valido, I. H., Rius-Bartra, J. M., Boada, R., Resina-Gallego, M., Valiente, M., López-Mesas, M. (2020) Characterization of calcium oxalate hydrates and the transformation process. *ChemPhysChem*, 21(22), 2583-2593. DOI: 10.1002/cphc.202000684
- Visanko, M., Liimatainen, H., Sirviö, J. A., Hormi, O. (2015) A cross-linked 2, 3-dicarboxylic acid cellulose nanofibril network: A nanoporous thin-film layer with tailored pore size for composite membranes. *Separation and Purification Technology*, 154, 44-50. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.09.026
- Wang, H., Liu, R., Chen, Q., Xia, H., Zhang, Y. (2024). Enhancing lead removal from wastewater and alleviating lead stress in soil-wheat systems using starch-stabilized Fe-Ni/biochar composites: Synthesis and physico-chemical investigations. *Process Safety and Environmental Protection*, 182, 608-624. DOI: 10.1016/j.psep.2023.12.022

- Yao, Q., Xie, J., Liu, J., Kang, H., Liu, Y. (2014) Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel. *Journal of Polymer Research*, 21, 1-16. DOI: 10.1007/s10965-014-0465-9
- Zhang, K., Fischer, S., Geissler, A., Brendler, E. (2012) Analysis of carboxylate groups in oxidized never-dried cellulose II catalyzed by TEMPO and 4-acetamide-TEMPO. *Carbohydrate polymers*, 87(1), 894-900. 10.1016/j.carbpol.2011.08.090
- Zhou, X., Liu, Y., Zhou, J., Guo, J., Ren, J., Zhou, F. (2018) Efficient removal of lead from aqueous solution by urea-functionalized magnetic biochar: Preparation, characterization and mechanism study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 91, 457-467. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.04.018
- Zulfiqar, U., Farooq, M., Hussain, S., Maqsood, M., Hussain, M., Ishfaq, M., Ahmad, M. Anjum, M.Z (2019) Lead toxicity in plants: Impacts and remediation. *Journal of environmental management*, 250, 109557. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109557

CAPÍTULO 5.

*CELULOSA NANOCRISTALINA
MODIFICADA CON L-CISTEÍNA
(CIS-CN)*

5.1. Antecedentes

5.1.1 Aspectos generales

Además de la oxidación y reducción, la reacción del DACN con aminas es la más estudiada. Los aldehídos en el DACN hacen posibles reacciones de Maillard, la formación de bases de Schiff y la formación de iminas, en las que el aldehído reacciona con un compuesto R-NH₂ para crear una imina a través de una adición nucleofílica. Con la formación de bases de Schiff se pueden introducir diversos grupos funcionales que además pueden modificar propiedades del DACN como la hidrofobicidad, el área superficial y la cantidad de sitios activos. [Sun y Jiang, 2024; Nypelö et al. 2021] En este sentido, pueden emplearse aminoácidos para agregar otros grupos funcionales, por ejemplo, la cisteína que además de adicionar grupos carboxilatos y aminas, aporta un grupo tiol. (Fig. 5.1)

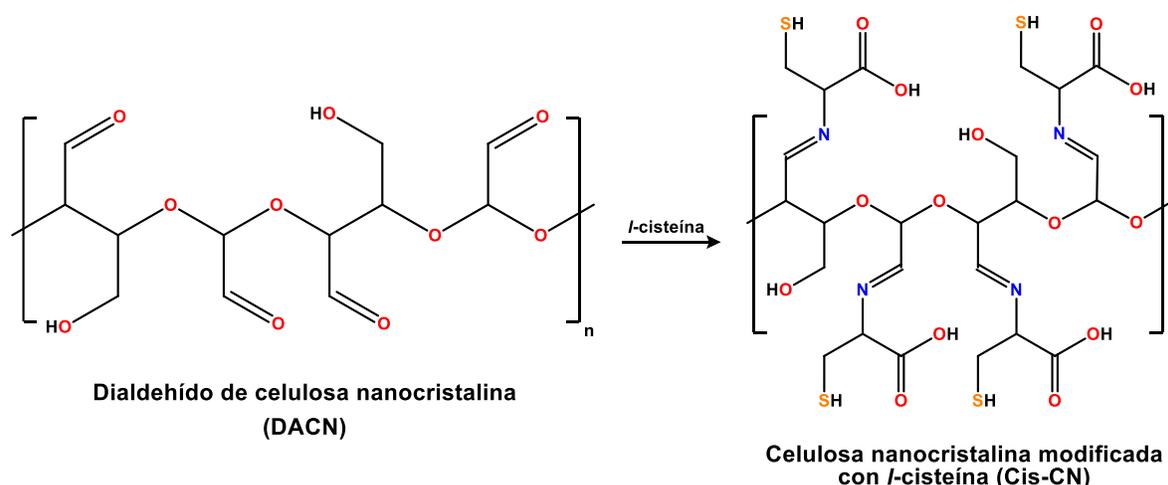


Figura 5.1. Funcionalización del DACN con *l*-cisteína.

Gracias a la naturaleza de grupos funcionales como el tiol, los materiales que los contienen han mostrado gran afinidad y capacidad de sorción hacia iones metálicos como Hg(II) y As(III). [Li et al. 2019; Chen et al. 2019]

Sin embargo, además de la remoción de contaminantes, la Cis-CN ha sido empleada como sorbente de metales de interés económico como el Pd(II) [Ruan et al. 2016] lo que lo convierte en un material con potencial para ser usado como sorbente de Ag(I).

Algunas características y la importancia de recuperar este metal se describen a continuación.

5.1.2. Plata

La plata es un metal de transición considerado un metal precioso debido a su impacto económico. En la naturaleza se encuentra en minerales de sulfuro, usualmente de otros metales como plomo, zinc, cobre y oro, de donde se extrae como subproducto. [Birloaga y Vegliò, 2018; Yu et al. 2024]

Sus propiedades físicas como conductividad térmica y eléctrica y su reflectividad superior a la mayoría de los metales hacen que la plata sea ampliamente usada en la producción de dispositivos eléctricos y electrónicos. Otras propiedades como su maleabilidad y ductilidad facilitan su aplicación en la fabricación de monedas, joyería y como recubrimiento y soldadura. Además, las sales de este metal tienen propiedades fotosensibles que tienen aplicación en la industria fotográfica. [Birloaga y Vegliò, 2018, Yu et al. 2024] Los residuos de la fabricación de dichos productos tienen grandes cantidades de plata residual que pueden recuperarse del tratamiento de las aguas residuales generadas. [Mishra et al. 2021; Birloaga y Vegliò, 2019] También puede recuperarse de los residuos de la industria fotográfica, siendo estos la principal fuente secundaria del metal ya que, de la demanda total de plata del mundo, del 18 al 20% provienen de ellos. [Ho y Babel, 2021; Balela et al. 2020] La recuperación de plata de estos residuos es rentable debido a que contienen concentraciones mayores del metal comparado con los minerales naturales; así, usualmente los minerales pueden contener $93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, mientras que las radiografías tienen al menos $1,500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. [Abd El Gawad y Zahran, 2023; Xia y Ghahreman, 2024]

Adicionalmente, el tratamiento de estos residuos también disminuye su acumulación en el ambiente y el daño a diversos organismos. [Zhao et al. 2023]

El tratamiento de diversos residuos se lleva a cabo con diversas técnicas, una de las principales es la hidrometalurgia. En este proceso los metales se extraen a través de lixiviación, seguido de técnicas de separación y purificación, como precipitación química, cementación, extracción por solventes, intercambio iónico y sorción, entre otras. [Mishra et al. 2021; Abd El Gawad y Zahran, 2023] Gracias a las ventajas que tienen las técnicas de sorción, se prefiere sobre las otras. Es en este proceso que se pueden emplear materiales como el Cis-CN.

Por lo anterior, en este trabajo se plantea la evaluación del Cis-CN como sorbente de plata y su uso en la remoción de lixiviado de radiografía.

5.2. Metodología

5.2.1. Síntesis de la Cis-CN

La síntesis de la Cis-CN se llevó a cabo siguiendo la metodología reportada previamente por Kailasa y colaboradores. [Kailasa et al. 2020]

El proceso de síntesis se realizó colocando DACN previamente sintetizado (sección 3.2.1) en agua (100 mL por gramo) a 70 °C y esta mezcla se mantuvo en reflujo durante 3 horas. Posteriormente se agregó la *l*-cisteína, (Aldrich, 97%) en una proporción molar 1:2 (aminoácido-dialdehído), manteniendo en reflujo durante 12 horas a 80 °C. La solución resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se centrifugó durante 10 minutos a 4,000 rpm. Después de separar el sólido, se lavó con agua desionizada y se centrifugó durante 10 minutos a 4000 rpm; este proceso se realizó hasta que el lavado fuera incoloro. Finalmente, el sólido obtenido se recristalizó en metanol y se almacenó a 4 °C hasta su uso.

La concentración de aldehído se determinó mediante la reacción con hidroxilamina, detallada en la sección 3.2.1.

5.2.2. Caracterización espectroscópica

Para corroborar la presencia de grupos funcionales en los sólidos sintetizados, se analizaron mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR) en un equipo Perkin Elmer Spectrum 2000 realizando un promedio de 10 barridos de 4,000 a 400 cm^{-1} . Se emplearon pastillas de KBr junto con los sólidos pulverizados para realizar su análisis.

También se realizó la caracterización mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido para ^{13}C y de líquidos para ^1H . Para realizar la RMN de sólidos, los materiales sintetizados se pulverizaron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino que pudiera pasar por un tamiz de malla 100; los sólidos se analizaron en un espectrómetro Bruker Avance II de 300 MHz con una sonda para sólidos (CP/MAS).

El proceso para RMN de líquidos de ^1H consistió en pesar 5 miligramos de cada producto y agregar 0.5 mL de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) junto con 10 gotas de ácido sulfúrico deuterado ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-d}_2$). La solución se agitó en vórtex durante 5 minutos y posteriormente se mantuvo en calentamiento durante 30 minutos a 40 °C con la finalidad de disolver lo más posible el producto. El sobrenadante se transfirió a un tubo de RMN de 5 mm de diámetro para su análisis en un en un equipo Bruker Ascend de 400 MHz.

Asimismo, se analizó la morfología y composición elemental mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva en un microscopio Jeol IT 300.

5.2.3. Evaluación de la Cis-CN como sorbente de Ag(I)

El proceso de extracción se llevó a cabo en columna; para esto el sólido se pesó y se empacó en jeringas de 1 mL en las que previamente se colocaron una membrana (tamaño de poro 0.45 μm , Millipore) y fibra de vidrio para evitar la

pérdida del sorbente. Una vez empacado el sólido se hizo pasar a gravedad 1 mL de agua desionizada para posteriormente eluir la solución de plata (AgNO_3 , Analytyka) (5 mL , $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con ayuda de una bomba peristáltica. En la Figura 5.2 se muestra el proceso general de extracción.

A diferencia de la extracción de plomo con el DCCa, en este proceso solo se hizo pasar la solución una vez por la columna. Se realizó de esta manera para evitar que se eluya el analito retenido al recircular la solución, y además para que el modelado de la curva de ruptura sea completamente representativo del proceso.

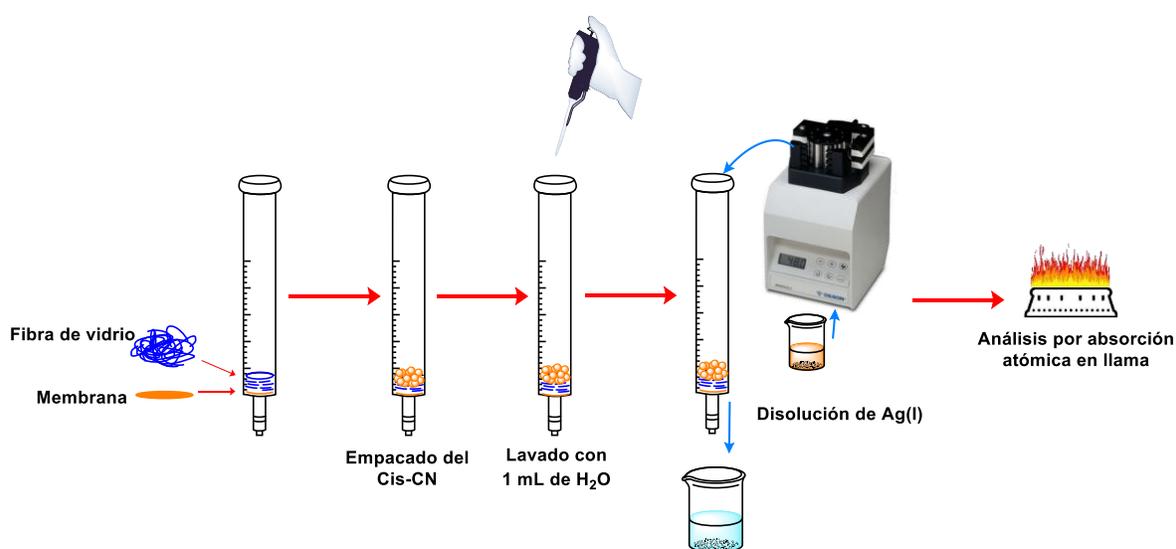


Figura 5.2. Proceso de extracción de plata con Cis-CN.

5.2.3.1. Efecto del pH en la extracción de plata

El pH de la disolución de extracción se ajustó empleando disoluciones de hidróxido de sodio o ácido nítrico, evaluando valores de pH de 3 a 8. Se emplearon 5 mg de la Cis-CN y un flujo de $0.33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.2.3.2. Variación del tiempo de contacto (flujo)

La extracción de plata con Cis-CN se evaluó a diferentes tiempos de contacto cambiando la velocidad del flujo. Se evaluaron 0.04, 0.06, 0.11, 0.17 y 0.33 mL·min⁻¹. Este experimento se llevó a cabo con 5 mg del sorbente a pH 5.

5.2.3.3. Efecto de la cantidad de Cis-CN

Para evaluar el efecto de la masa del sorbente en la extracción se emplearon 5, 7.5 y 10 mg junto con la disolución de plata a pH 5 y un flujo de 0.33 mL·min⁻¹. Se emplearon estas cantidades por la facilidad de manipulación y para reducir el costo del proceso.

Con las mejores condiciones encontradas se estudió la extracción de plata con los materiales precursores (celulosa y DACN), esto se hizo con el propósito de corroborar la utilidad de la funcionalización con *l*-cisteína para extraer el metal.

Todos los experimentos se realizaron por triplicado y las soluciones se analizaron mediante absorción atómica por llama en un equipo Varian SpectrAA 880.

5.2.3.4. Análisis de la curva de ruptura y cinética de sorción

El proceso de extracción de plata con Cis-CN se evaluó mediante curvas de ruptura. Este proceso se llevó a cabo con una disolución de Ag(I) de 500 mg·L⁻¹, pH 5, 7.5 mg del sorbente y un flujo de 0.17 mL·min⁻¹. El proceso se realizó durante 100 minutos, recolectando el efluente en intervalos de 5 minutos. Las soluciones se analizaron mediante absorción atómica por llama en un equipo Varian SpectrAA 880.

Se evaluó el ajuste de los datos con los modelos de Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson y Yan. La descripción de cada modelo, así como sus ecuaciones se describen en la sección 4.2.3.2.

Por otro lado, se analizó la cinética del proceso mediante un ajuste de los datos a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, y el modelo de difusión intrapartícula, descritos en la sección 4.2.3.2.

La utilidad de la Cis-CN se evaluó en la recuperación de plata de un lixiviado de radiografías, para lo cual se siguió la metodología descrita en la siguiente sección.

5.2.4. Recuperación de Ag(I) de un lixiviado sintético de radiografías empleando Cis-CN

Con las mejores condiciones encontradas en los experimentos de sorción previos, se evaluó el efecto de interferentes encontrados en lixiviados de radiografía y finalmente, en una solución sintética de lixiviado de radiografía.

La evaluación del efecto de interferentes se llevó a cabo empleando mezclas binarias del interferente con la plata con las concentraciones descritas en la Tabla 5.1. Las disoluciones de los iones metálicos (excepto Cr(VI), ($K_2Cr_2O_7$)) se hicieron a partir de la sal de nitrato correspondiente ($AgNO_3$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, 98%; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%; $Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 99%; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98% y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%)

Asimismo, se evaluó en mezcla todos los interferentes y la plata (lixiviado sintético de radiografía) con la composición detallada en la Tabla 5.1. Los interferentes contemplados, así como su concentración se retomaron de lo reportado previamente en muestras similares. [Zhao et al. 2023; Hamza et al. 2024]

Las soluciones se analizaron mediante absorción atómica por llama en un equipo Varian SpectrAA 880.

Tabla 5.1. Composición del lixiviado sintético de radiografía.

Ion	Concentración (mg·L ⁻¹)	Ion	Concentración (mg·L ⁻¹)
Ag(I)	3.08	Mg(II)	0.90
Cu(II)	0.80	Ni(II)	1.37
Cr(VI)	0.23	Fe(III)	7.88
Co(II)	1.74	Al(III)	2.90

[Zhao et al. 2023; Hamza et al. 2024]

5.3. Resultados y discusión

Después de la reacción del DACN con cisteína se obtuvo un sólido café oscuro insoluble en agua. Este sólido se pulverizó para su análisis y posterior uso como sorbente.

5.3.1. Caracterización

5.3.1.1. Caracterización mediante FT-IR

En el espectro infrarrojo (Fig. 5.3) aparecen las bandas características de la celulosa en el DACN y la Cis-CN. En el espectro de la Cis-CN desaparece la banda en 874 cm⁻¹ atribuida a la formación de hemiacetales, lo que indica una modificación del aldehído. Adicionalmente se observan bandas en 1635 y 1112 cm⁻¹ asociadas a vibraciones de iminas y -C-N; la banda en 3400 cm⁻¹ se atribuye a grupos -OH y -NH, mientras que en 1730 cm⁻¹ se aprecia la banda característica del grupo carbonilo. [Kailasa et al. 2020; Melliti et al. 2020; Koshani et al. 2022]

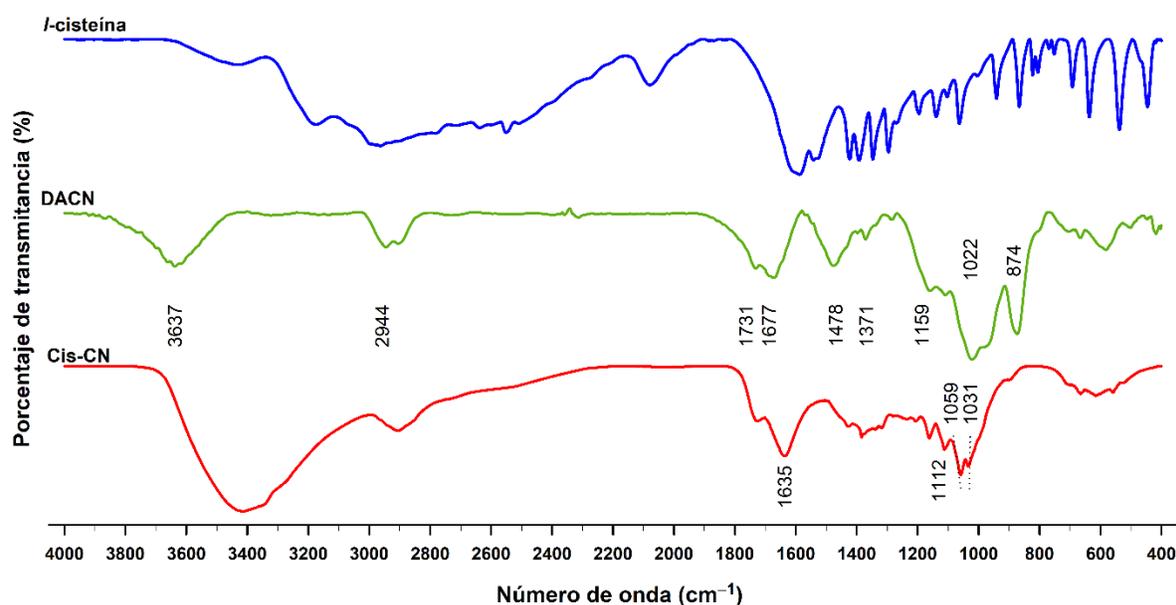


Figura 5.3. Espectros de FT-IR de L-cisteína, DACN y Cis-CN.

5.3.1.2. Caracterización por RMN CP/MAS de ^{13}C

En el espectro de CP/MAS de ^{13}C , mostrado en la Figura 5.4, se puede observar las señales de los carbonos de la estructura base de la celulosa tanto en el DACN como en la Cis-CN (65, 70-75, 80-88 y 103-105). Las señales que corroboran la presencia del aminoácido se encuentran en 32, 53 y 172 ppm, atribuidas a carbono en -C-S, -C-N y C-O respectivamente. [Li et al. 2019]

5.3.1.3. Caracterización por RMN de ^1H

Los espectros del DACN y Cis-CN de RMN de ^1H se muestran en la Figura 5.5. Los protones atribuidos a la estructura de la celulosa se encuentran de 3.6 a 5.0 ppm; las señales en desplazamientos mayores a 7 se atribuyen a el grupo aldehído y hemiacetal presentes después de la oxidación de la celulosa. La señal intensa en 7.92 ppm se ha identificado como protón perteneciente a aldehído. [Guan et al. 2015; George et al. 2020; Serrero et al. 2010; Amer et al. 2016; Koso et al. 2020]

Síntesis y Modificación de Celulosa Nanocristalina con Cadenas Amorfas Libres y su Evaluación como Sorbente

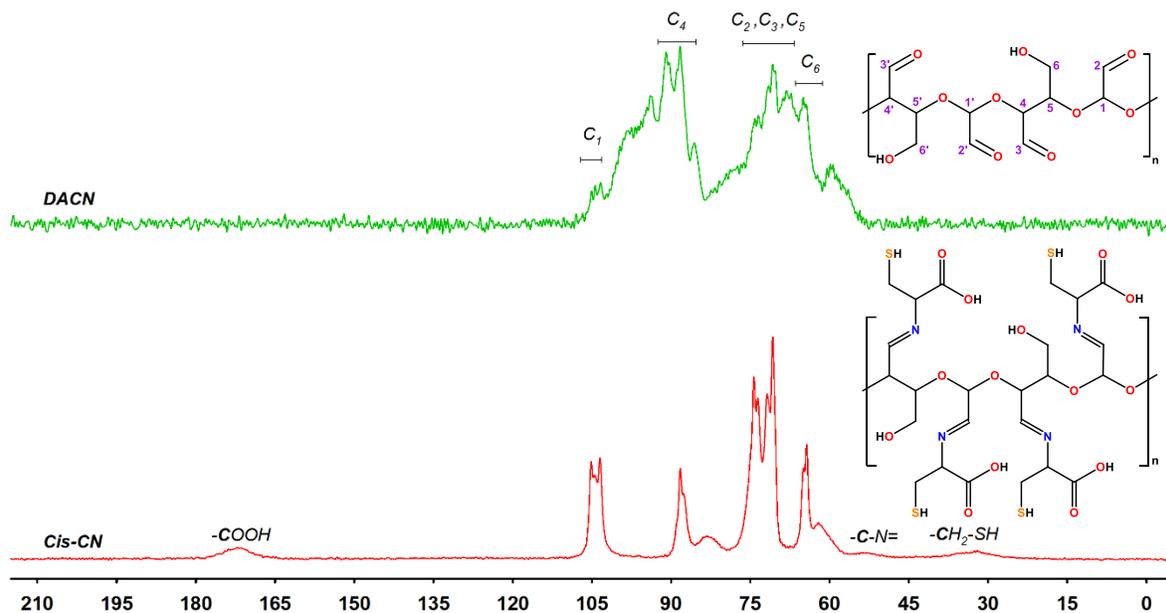


Figura 5.4. Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C de DACN y Cis-CN.

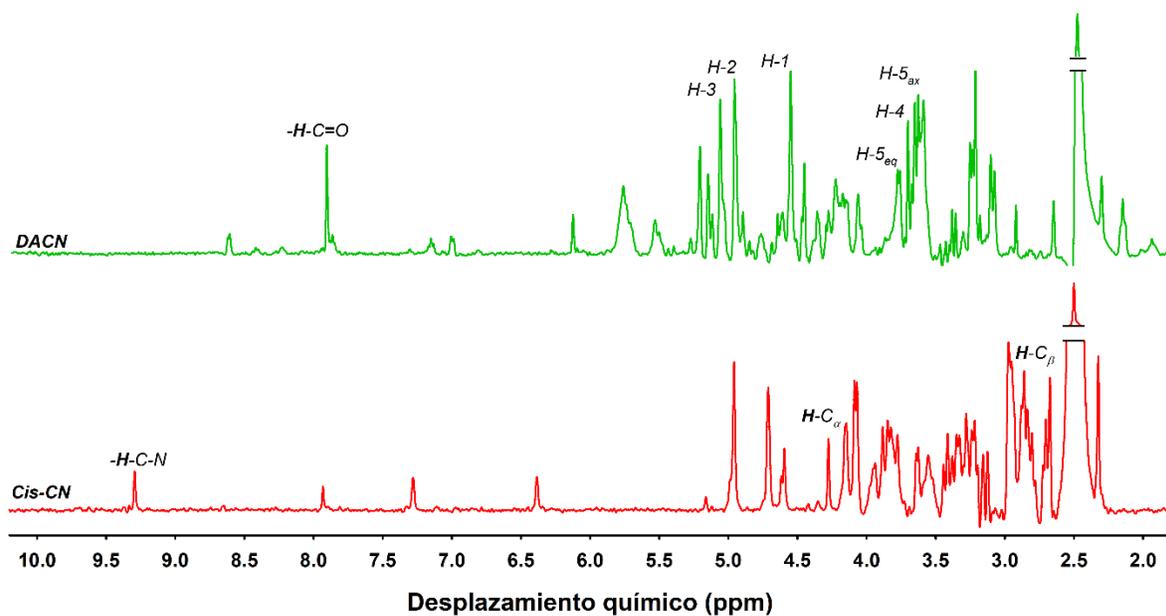


Figura 5.5. Espectros de RMN ^1H de DACN y Cis-CN.

Después de la reacción con cisteína se aprecian señales nuevas en 4.1 y 2.7-2.85, atribuidas a protones en el carbono α y β adyacentes al grupo tiol de la cisteína. [Kailasa et al. 2020; Mondal 2020] Además, los protones H2 y H3 se han desplazado a 9.3 debido al enlace C-N formado. [Mondal et al. 2020; Keshk et al. 2015]

La desaparición de las señales atribuidas al aldehído en los espectros de FT-IR y el desplazamiento del H2 y H3 en el espectro de RMN indican que se formó un enlace con el aminoácido, en lugar de que sólo se haya absorbido en el DACN, comprobando así la funcionalización. Esto también se corroboró con el análisis EDS.

5.3.1.4. Caracterización mediante SEM-EDS

Las microscopías del DACN y la Cis-CN se muestran en la Figura 5.6. La diferencia más importante puede observarse en el análisis EDS (Fig. 5.6 b y d), donde se observa la aparición de la señal atribuida a azufre proveniente de la cisteína en el sólido ya funcionalizado (Fig. 5.6d).

Los análisis anteriores corroboran la síntesis adecuada de la Cis-CN, y con esto se procedió a su evaluación como sorbente de plata.

5.3.2. Evaluación de la Cis-CN como sorbente de Ag(I)

5.3.2.1. Efecto del pH en la extracción de plata

En la Figura 5.7 se muestran los porcentajes de extracción obtenidos a los diferentes valores de pH evaluados. De pH 4 a 5, la remoción de la plata es mayor al 87.7%¹. En este intervalo de pH, la plata se encuentra como catión libre y puede interactuar electrostáticamente con los carboxilatos en el sorbente,

¹ Considerando una concentración inicial de 10 mg·L⁻¹ y un L.C. de 1.2 mg·L⁻¹, 87.7% es el porcentaje máximo que puede ser reportado.

adicionalmente es posible que por afinidad interaccione con el azufre del tiol. Esta interacción concuerda con la teoría de Pearson en la que la plata es clasificada como un ácido suave y el azufre como una base suave, por lo que existe una interacción favorable. [Hamza et al. 2024]

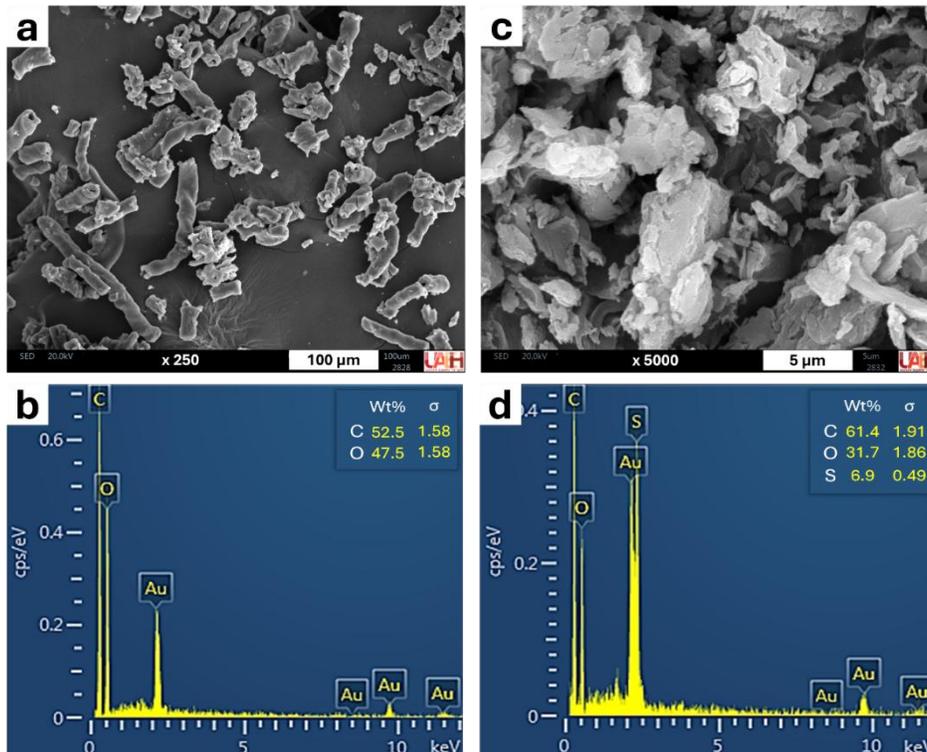


Figura 5.6. Microscopías y análisis EDS de DACN (a y b) y Cis-CN (c y d).

Por otro lado, se observa una disminución en la extracción al emplear disoluciones con pH 3 y 8; a pH 3 este efecto puede atribuirse al exceso de H^+ lo que podría disminuir la interacción entre los sitios activos y el ion metálico. En el caso de la extracción a pH 8, la plata en la concentración empleada ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) se encuentra como ion libre sin formar hidroxocomplejos, por lo que la disminución en la extracción se atribuye a la reducción de la $Ag(I)$ a $Ag(0)$, formando partículas. Esto se ha observado al emplear materiales de celulosa y sus derivados, como el DACN, ya que los grupos aldehído pueden reducir este metal formando partículas de plata; además esta reacción usualmente es promovida por valores de pH

básicos. [Zeng et al. 2023; Suwan et al. 2019; Fernando y Zhou, 2018] También se ha observado que la cisteína ayuda a estabilizar partículas de plata evitando la redisolución y transformación a Ag(I); [Huang et al. 2018] lo anterior ocasiona que las partículas formadas no tengan el tamaño adecuado para ser retenidas por el sorbente por lo que pasan a través de la columna, lo que se observa como una disminución de la extracción.

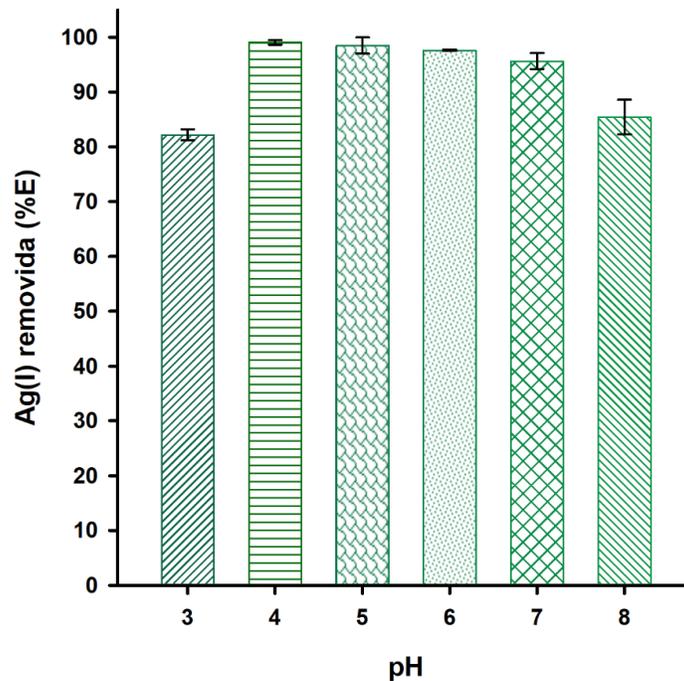


Figura 5.7. Efecto del pH en la extracción de Ag(I).

Considerando que no se requiere modificar el sistema y prácticamente se extrae toda la plata en solución, se seleccionó un valor de pH de 5 para los experimentos siguientes.

5.3.2.2. Variación del tiempo de contacto (flujo)

El efecto de la velocidad del flujo en la extracción se muestra en la Figura 5.8. Se puede observar que el flujo no tuvo efectos significativos en un intervalo de 0.04 a 0.17 mL·min⁻¹ extrayéndose más del 87.7% de la plata en la disolución. Al emplear un flujo de 0.33 mL·min⁻¹ se aprecia que la extracción disminuye, lo que se atribuye a que la solución pasa por la columna muy rápido y no hay un contacto adecuado con el sorbente. No obstante, se empleó un flujo de 0.33 mL·min⁻¹ en la evaluación de la masa de sorbente (siguiente sección) para poder observar los efectos de esta variable.

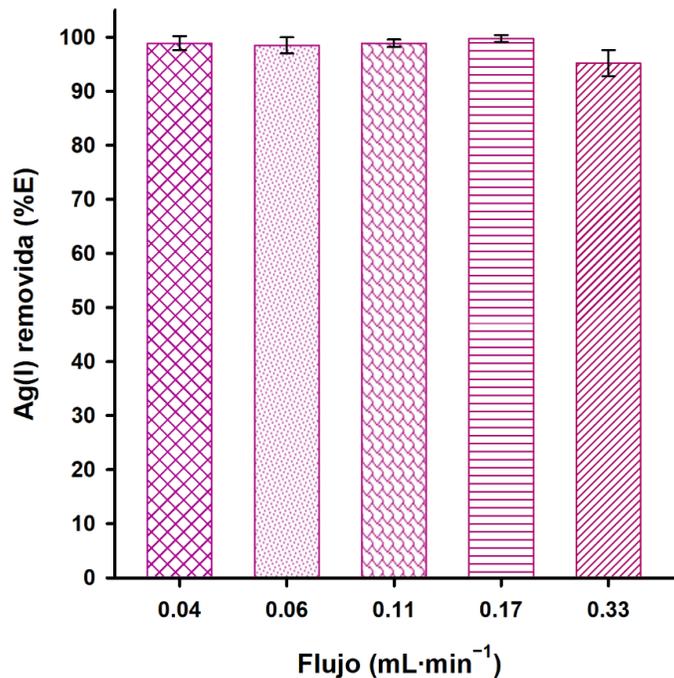


Figura 5.8. Efecto de la velocidad del flujo en la extracción de Ag(I).

En los experimentos posteriores se usó un flujo de 0.17 mL·min⁻¹ ya que se obtuvieron mejores porcentajes de extracción con el menor tiempo posible.

5.3.2.3. Efecto de la cantidad de Cis-CN

Como puede observarse en la Figura 5.9, al aumentar la masa del sorbente también aumenta el porcentaje de extracción; este efecto se puede explicar por el aumento de sitios activos al aumentar la cantidad de la Cis-CN.

El uso de 7.5 y 10 mg no arrojó resultados que fueran estadísticamente diferentes, por lo que se eligieron 7.5 mg para los experimentos siguientes, además de que al emplear menor cantidad de sorbente se hace más económico el proceso.

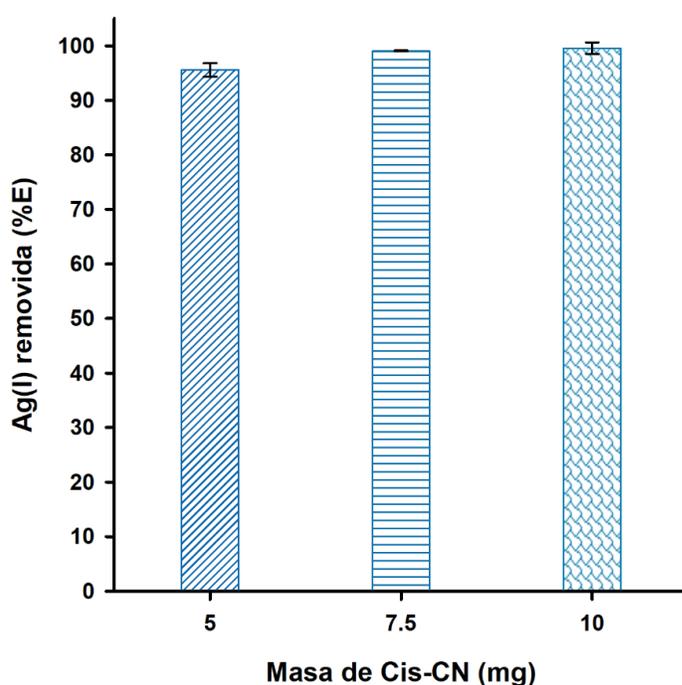


Figura 5.9. Efecto de la cantidad de Cis-CN en la extracción de Ag(I).

Con las mejores condiciones encontradas (pH 5, flujo $0.17 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 7.5 mg) se evaluó la extracción de plata empleando celulosa y DACN. En ambos casos la extracción fue menor al 3%, lo que demuestra la necesidad de modificar el material para mejorar su afinidad hacia la plata.

5.3.2.4. Análisis de la curva de ruptura y cinética de sorción

La curva de ruptura experimental se muestra en la Figura 5.10a. Puede observarse que la ruptura ocurrió a los 40 minutos cuando la relación C_t/C_0 es de 0.90, y esta relación permaneció constante hasta los 100 minutos. El modelo al que mejor se ajustaron estos datos fue el de Yan, con un coeficiente de correlación de 0.9822 (Fig. 5.10b). Empleando los parámetros de la regresión lineal, fue posible determinar una capacidad máxima de sorción de plata de $120.6 \text{ mg}_{\text{Ag}} \cdot \text{g}^{-1}$. Esta capacidad es de las más altas comparada con la de otros materiales que se encuentra en un rango de 7.5 a $157.3 \text{ mg}_{\text{Ag}} \cdot \text{g}^{-1}$. [Dong et al. 2020; Alifkhanova et al. 2021; Yang et al. 2020; Júnior et al. 2020; Zhang et al. 2021; Islam et al. 2022; Vasylechko et al. 2021] Además, la ventaja de las cadenas amorfas se resalta al comparar celulosa funcionalizada con cisteína sobre el -OH del C6, con la que se obtuvo una capacidad máxima de $41.2 \text{ mg}_{\text{Ag}} \cdot \text{g}^{-1}$. [Dong et al. 2020] El impresionante rendimiento de la Cis-CN es resultado de la alta densidad de grupos funcionales y la estabilidad en disolución, lo que mejora la interacción con el analito. [Muthami et al. 2021]

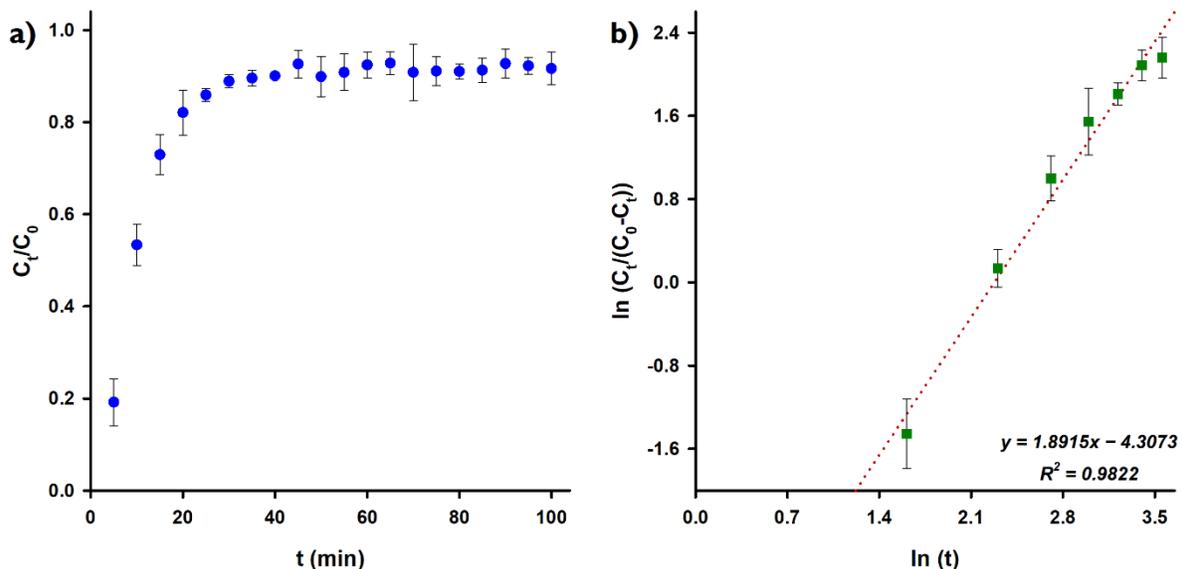


Figura 5.10. Curva de ruptura de la extracción de Ag(I) con Cis-CN (a) y ajuste al modelo de Yan (b).

Del estudio de cinética, fue posible observar que el proceso de sorción se ajusta a un modelo de pseudo-segundo orden (Fig. 5.11a) y la sorción química es el paso determinante de la velocidad. Esto corresponde con el modelo de Weber-Morris (Fig. 5.11b), en el que es posible observar que el proceso tiene tres etapas, la fase inicial es la más rápida y es la difusión del ion en la disolución a la superficie del sólido (rojo); la segunda etapa es la difusión intrapartícula (azul) y la etapa final es la más lenta y es asignada al equilibrio (verde). [Benjelloum et al. 2021; Biswas et al. 2021] La cinética rápida es atribuida a la facilidad de difusión de la plata al inicio del proceso y este comportamiento se ha observado en otros estudios en columna con materiales funcionalizados con azufre. [Hamza et al. 2024; Dong et al. 2020; Islam et al. 2022]

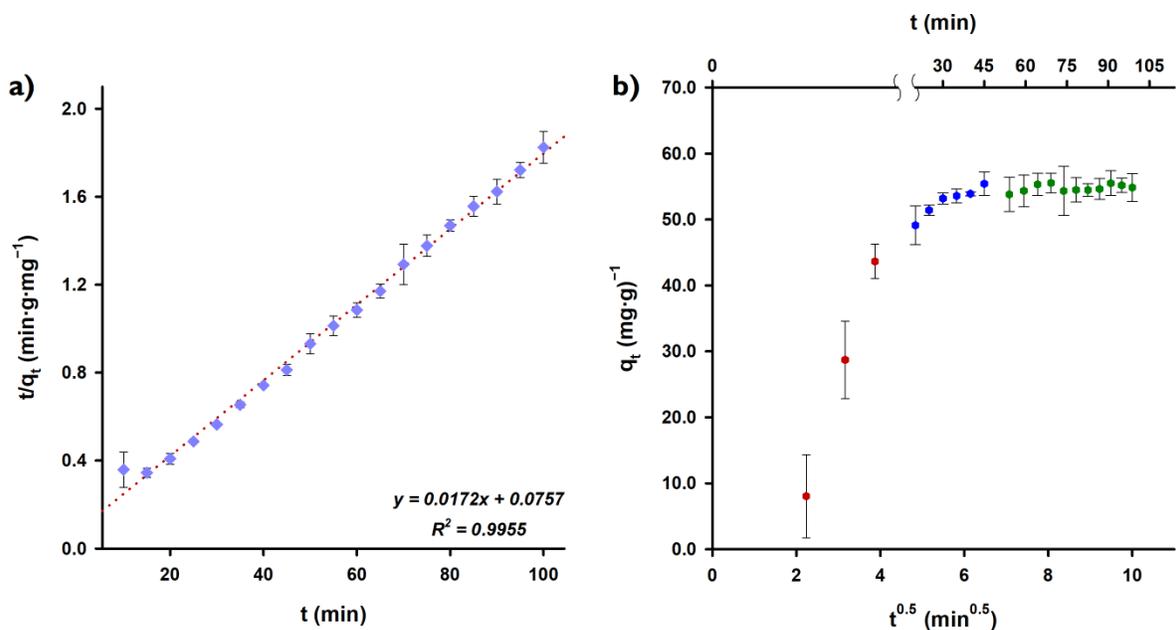


Figura 5.11. Cinética de la extracción de Ag(I) con Cis-CN ajustado a un modelo de pseudo-segundo orden (a) y al modelo de Weber Morris (b).

5.3.3. Recuperación de Ag(I) de un lixiviado sintético de radiografías empleando Cis-CN.

Para evaluar la aplicación de la Cis-CN en la remoción de Ag(I) de muestras reales, se realizó un estudio de metales interferentes encontrados en lixiviados de radiografías. Para esto, primero se evaluaron mezclas binarias Ag:M, cuyos resultados se muestran en la Fig. 5.12a. Cuando la plata se extrae en presencia de Cr(VI), Co(II) y Al(III), los porcentajes de extracción no fueron estadísticamente diferentes; por otro lado, se observó un efecto negativo en presencia de Cu(II), Mg(II), Fe(III), y Ni(II). Esto puede explicarse con la teoría de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) en la que el Cu(II) y Ni(II) son considerados como iones de dureza intermedia [Zhao et al. 2023; Hamza et al. 2024], por lo tanto, pueden interactuar con azufre u oxígeno; debido a esto pueden interferir con la interacción de la plata y el azufre, disminuyendo el porcentaje de extracción y al mismo tiempo pueden ser retenidos por el sorbente (Fig. 5.12b).

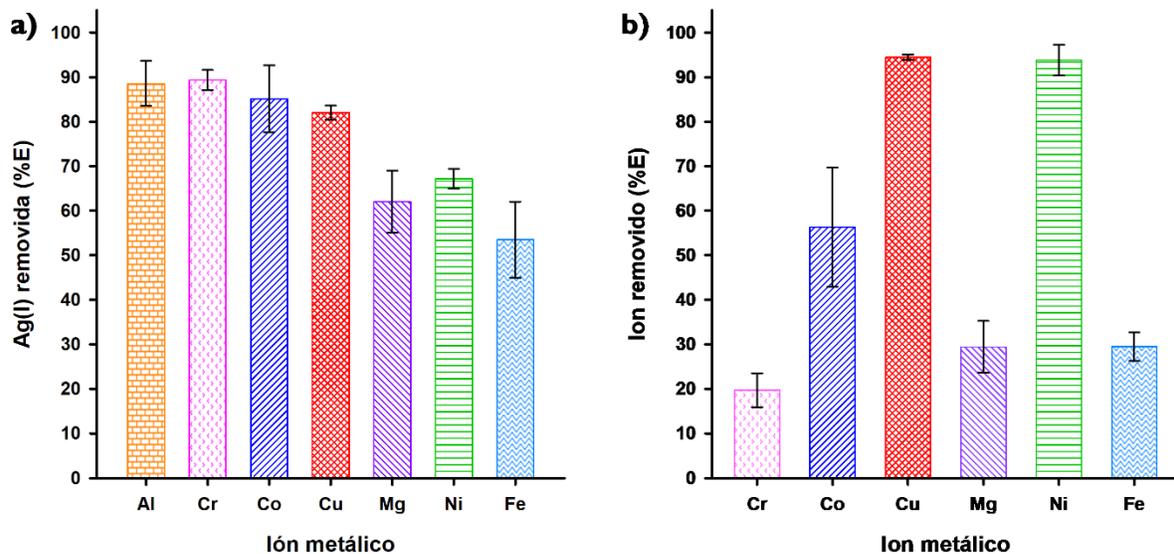


Figura 5.12. Remoción de Ag(I) de mezclas binarias (a) Ag(I) y iones metálicos de mezclas binarias con Ag(I) (b).

El Fe(III) también es considerado un metal de dureza intermedia y por misma razón que cobre y níquel afecta la extracción de plata, pero la afinidad del sorbente hacia el hierro es baja (Fig. 5.12b) debido a que se encuentra formando hidroxocomplejos (FeOH^{2+} y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) [Baes y Mesmer, 1976] lo que hace difícil el acceso a los sitios activos.

Por otro lado, el Mg(II) es considerado un ácido duro por lo que no tendría afinidad por el azufre y la extracción de plata no se vería afectada, sin embargo, esto no es lo que se observa. El efecto negativo del magnesio se atribuye a que puede formar entrecruzamiento de las cadenas en el sorbente mediante la interacción con los grupos COO^- en la cisteína, este tipo de entrecruzamiento se ha observado en materiales poliméricos similares. [Curvello y Garnier, 2020; Zhang et al. 2017] Lo anterior haría difícil el acceso de la plata a los sitios activos disminuyendo la extracción, mientras que al no requerir gran cantidad de iones magnesio para ser entrecruzado tampoco se extrae considerablemente (Fig. 12b).

El entrecruzamiento con magnesio se corroboró mediante un análisis RAMAN del sólido después de poner en contacto durante una hora a la Cis-CN con una solución de Mg(II). En la Figura 13 se muestra la comparación del sólido sin entrecruzar (Cis-CN) y después de agregar magnesio (Cis-CN-Mg). Se observan bandas características de la estructura de celulosa de $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ entre 2920 y 2700 cm^{-1} , de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y $-\text{C}-\text{OH}$ en 1128 y 1193 cm^{-1} , respectivamente; además de fragmentos de cisteína en ~ 777 y 2570 cm^{-1} atribuidas a $-\text{NH}$ y $-\text{SH}$, respectivamente. La interacción del sólido con magnesio se observó en el desplazamiento de las bandas en 661 , 933 , 1558 y 1614 cm^{-1} a 675 , 949 , 1572 y 1651 cm^{-1} atribuidas a $-\text{COO}^-$; y de 684 a 695 cm^{-1} de $-\text{CS}$. Estos desplazamientos son causados por el cambio del ambiente químico, principalmente de tener al carboxilato libre y posteriormente interactuando con magnesio. [Wahab et al. 2005, Bazylewski et al. 2017]

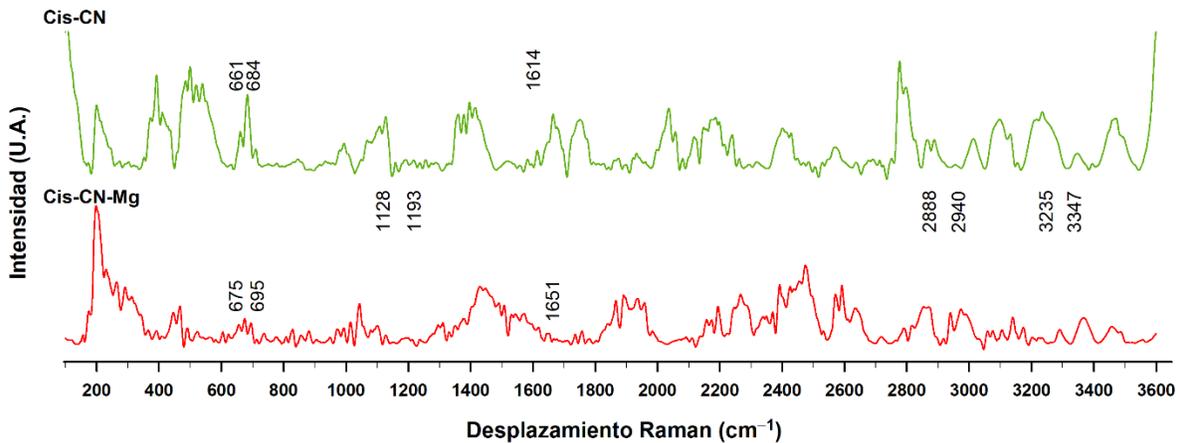


Figura 5.13. Espectro RAMAN de la Cis-CN y el sorbente entrecruzado con Mg(II) (Cis-CN-Mg).

Respecto a la extracción de plata en el lixiviado sintético de radiografía, se observó que la presencia de todos los iones metálicos no interfirió con la remoción de plata ya que prácticamente todo el ion en disolución fue extraído. En la remoción de los iones del lixiviado sintético (Fig. 5.14, se observa la siguiente tendencia: $\text{Ag(I)} = \text{Fe(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cr(VI)} > \text{Co(II)} > \text{Al(III)} \gg \text{Mg(II)}$). Este efecto se debe a la afinidad de la cisteína por cada uno de los metales, considerando las constantes de formación de los complejos de cisteína-metal, siendo: 14 (Ag), 10.9 (Fe), 9.8 (Ni), 16 (Cu), 8.3 (Cr), 8.5 (Co), 6.4 (Al), y 2.8 (Mg) (relación 1:1, excepto Cu (1:2)). [Berthon,1995] Es importante enfatizar que el porcentaje de extracción de la plata no se ve afectado en presencia del hierro, incluso cuando este se encuentra cinco veces más concentrado que la plata.

Estos resultados corroboran que la Cis-CN tiene gran potencial para la aplicación en la recuperación de Ag(I) de muestras reales.

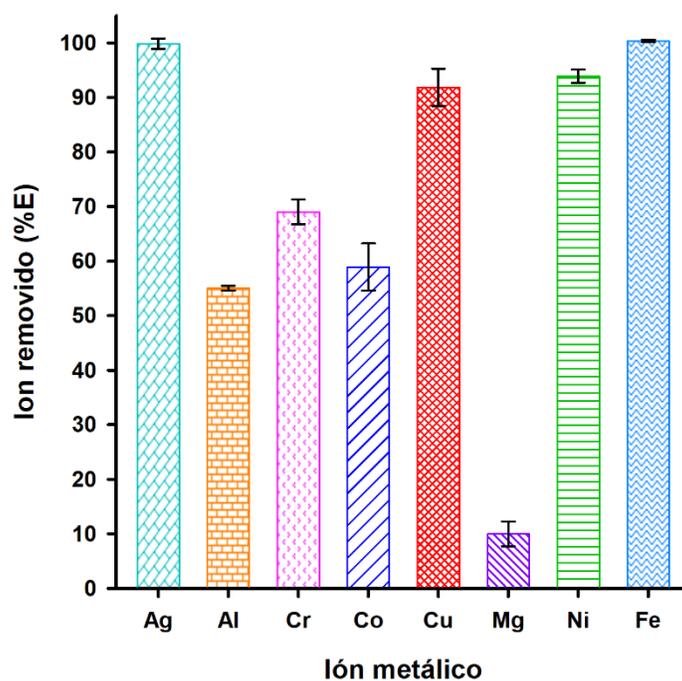


Figura 5.14. Extracción de Ag(I) y iones metálicos del lixiviado sintético de radiografía.

5.4. Conclusiones

El uso de la Cis-NC como sorbente de Ag(I) fue exitoso, ya que prácticamente todo el ion es removido de la disolución (>87.7 %), y puede ser usado en un intervalo amplio de pH usando solo 7.5 mg del sorbente. El proceso se lleva a cabo en solo 30 minutos y el paso determinante es la interacción química, como muestra el ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden, y corroborado con el modelo de Weber-Morris, ya que se pudieron observar tres etapas en el proceso.

Además, la Cis-CN tiene una gran capacidad de sorción hacia Ag(I) ($120.6 \text{ mg}_{\text{Ag}} \cdot \text{g}^{-1}$), la cual fue determinada con el modelo de Yan de la curva de ruptura; esto hace a la Cis-CN competitiva con varios materiales, pero con ventajas como su biodegradabilidad.

Síntesis y Modificación de Celulosa Nanocristalina con Cadenas Amorfas Libres y su Evaluación como Sorbente

El Cis-NC tiene gran potencial para la remoción de Ag(I) de muestras reales, como se observa al emplear un lixiviado sintético de radiografías, donde incluso en presencia de diversos iones metálicos la remoción no se vio afectada.

5.5 Referencias

- Abd El Gawad, H.A., Zahran, H., 2023. Silver withdrawal from X-Ray waste via leaching and sorption techniques: Appraisal ideal treatment factors. *Egyptian Journal of Chemistry*, 66(5), 509-522. DOI: 10.21608/ejchem.2023.206887.7889
- Alifkhanova, L. K., Petrova, Y. S., Bosenko, S. N., Neudachina, L. K., Pestov, A. V. (2021) Choice of Optimal Conditions for the Dynamic Concentration of Silver (I) Ions from Complex Solutions with Sulfoethylated Polyaminostyrenes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 66(4), 578-585. DOI: 10.1134/S0036023621040033
- Amer, H., Nypelö, T., Sulaeva, I., Bacher, M., Henniges, U., Potthast, A., Rosenau, T. (2016) Synthesis and characterization of periodate-oxidized polysaccharides: dialdehyde xylan (DAX). *Biomacromolecules*, 17(9), 2972-2980. DOI: 10.1021/acs.biomac.6b00777
- Balela, M. D. L., Rheinhardt, P. M. C., Tanggol, N. N. T., Urriquia, J. C. (2020) Silver recovery from waste radiographic film using oxalic acid. *Materials Today: Proceedings*, 33, 1993-1996. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.378
- Baes, C. F., Mesmer, R. E. (1976) The hydrolysis of cations, Wiley, New York.
- Bazylewski, P., Divigalpitiya, R., Fanchini, G. (2017). In situ Raman spectroscopy distinguishes between reversible and irreversible thiol modifications in L-cysteine. *RSC Advances*, 7(5), 2964-2970. DOI: 10.1039/c6ra25879d
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G. A., Zerrouq, F., Lairini, S. (2021) Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103031. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103031
- Berthon, G. (1995). Critical evaluation of the stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains (Technical Report). *Pure and applied chemistry*.

- Birloaga, I., Vegliò, F. (2018) Overview on hydrometallurgical procedures for silver recovery from various wastes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6(2), 2932-2938. DOI: 10.1016/j.jece.2018.04.040
- Biswas, S., Sharma, S., Siddiqi, H., Meikap, B. C., Sen, T. K., Khiadani, M. (2021) Semifluidized Bed Adsorption Column Studies for Simultaneous Removal of Aqueous Phase Pb^{2+} and Cd^{2+} by Composite Adsorbents: an Experimental and Mass Transfer Dynamic Model-Based Approach. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232, 1-17. DOI: 10.1007/s11270-020-04951-x
- Chen, H., Sharma, S. K., Sharma, P. R., Yeh, H., Johnson, K., Hsiao, B. S. (2019) Arsenic(III) removal by nanostructured dialdehyde cellulose-cysteine microscale and nanoscale fibers. *ACS Omega*, 4(26), 22008-22020. DOI: 10.1021/acsomega.9b03078
- Curvello, R., Garnier, G. (2020) Cationic cross-linked nanocellulose-based matrices for the growth and recovery of intestinal organoids. *Biomacromolecules*, 22(2), 701-709. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c01510
- Dong, Z., Yang, X., Pan, Q., Ao, Y., Du, J., Zhai, M., Zhao, L. (2020). Performance and mechanism of selective adsorption of silver to L-cysteine functionalized cellulose microsphere. *Cellulose*, 27, 3249-3261. DOI: 10.1007/s10570-020-03022-y
- Fernando, I., Zhou, Y. (2019) Impact of pH on the stability, dissolution and aggregation kinetics of silver nanoparticles. *Chemosphere*, 216, 297-305. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.122
- George, D., Maheswari, P.U., Begum, K.M.S. (2020) Chitosan-cellulose hydrogel conjugated with L-histidine and zinc oxide nanoparticles for sustained drug delivery: Kinetics and in-vitro biological studies. *Carbohydrate polymers*. 236, 116101. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116101
- Guan, Y., Chen, J., Qi, X., Chen, G., Peng, F., Sun, R. (2015) Fabrication of biopolymer hydrogel containing Ag nanoparticles for antibacterial property. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(30), 7393-7400 DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01532

- Hamza, M.F., El-Habibi, G.A., Abdel-Rahman, A.A.H., Khalafalla, M.S., Amer, H.H., Fouda, A., Swelim, M.A., Salem, W.M. El Dakkony, S.R. (2024) Synthesis of Sulfur-Grafted Chitosan Biopolymers and Improvement to Their Sorption of Silver Ions from Different Aqueous Solutions. *Sustainability*, 16(13), 5280. DOI: 10.3390/su16135280
- Ho, N. A. D., Babel, S. (2021). Bioelectrochemical technology for recovery of silver from contaminated aqueous solution: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 28(45), 63480-63494. DOI: 10.1007/s11356-020-10065-y
- Huang, Z., Zeng, Z., Chen, A., Zeng, G., Xiao, R., Xu, P., He, K., Song, Z., Hu, L., Peng, M. Huang, T. (2018) Differential behaviors of silver nanoparticles and silver ions towards cysteine: Bioremediation and toxicity to *Phanerochaete chrysosporium*. *Chemosphere*, 203, 199-208. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.144
- Islam, M. A., Dada, T. K., Parvin, M. I., Vuppaladadiyam, A. K., Kumar, R., Antunes, E. (2022) Silver ions and silver nanoparticles removal by coffee derived biochar using a continuous fixed-bed adsorption column. *Journal of Water Process Engineering*, 48, 102935. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102935
- Júnior, W. N., Silva, M. G. C., Vieira, M. G. A. (2020) Competitive fixed-bed biosorption of Ag (I) and Cu (II) ions on *Sargassum filipendula* seaweed waste. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101294. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101294
- Kailasa, S.K., Kateshiya, M.R., Malek, N.I. (2020) Introduction of cellulose-cysteine Schiff base as a new ligand for the fabrication of blue fluorescent gold nanoclusters for the detection of indapamide drug. *Journal of Molecular Liquids*, 319, 114305. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114305
- Keshk, S.M., Ramadan, A.M., Bondock, S. (2015) Physicochemical characterization of novel Schiff bases derived from developed bacterial cellulose 2, 3-dialdehyde. *Carbohydrate polymers*, 127, 246-251. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.03.038

- Koshani, R., Eiyegbenin, J.E., Wang, Y., van de Ven, T.G. (2022) Synthesis and characterization of hairy aminated nanocrystalline cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 134-144. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.08.172
- Koso, T., Rico del Cerro, D., Heikkinen, S., Nypelö, T., Buffiere, J., Perea-Buceta, J.E., Potthast, A., Rosenau, T., Heikkinen, H., Maheimo, H., Isogai, A. (2020) 2D Assignment and quantitative analysis of cellulose and oxidized celluloses using solution-state NMR spectroscopy. *Cellulose*, 27, 7929-7953. DOI: 10.1007/s10570-020-03317-0
- Li, W., Ju, B., Zhang, S. (2019) Preparation of cysteamine-modified cellulose nanocrystal adsorbent for removal of mercury ions from aqueous solutions. *Cellulose*, 26, 4971-4985. DOI: 10.1007/s10570-019-02420-1
- Melliti, A., Kheriji, J., Bessaies, H., Hamrouni, B. (2020) Boron removal from water by adsorption onto activated carbon prepared from palm bark: kinetic, isotherms, optimisation and breakthrough curves modeling. *Water Science and Technology*, 81(2), 321-332. DOI: 10.2166/wst.2020.107
- Mishra, G., Jha, R., Rao, M.D., Meshram, A., Singh, K.K. (2021) Recovery of silver from waste printed circuit boards (WPCBs) through hydrometallurgical route: A review. *Environmental Challenges*, 4, 100073. DOI: 10.1016/j.envc.2021.100073
- Mondal, B., Banerjee, S., Ray, J., Jana, S., Senapati, S., Tripathy, T. (2020) Novel Dextrin-Cysteine Schiff Base: A Highly Efficient Sensor for Mercury Ions in Aqueous Environment. *ChemistrySelect*, 5(6), 2082-2093. DOI: 10.1002/slct.201904351
- Muthami, J., Wamea, P., Pitcher, M., Sakib, M. D., Liu, Z., Arora, S., Kennedy, D., Chang, Y. J. Sheikhi, A. (2021) Hairy cellulose nanocrystals: chemistry and fundamentals, 1-36. DOI:10.1039/9781788019521-00001
- Nypelö, T., Berke, B., Spirk, S., Sirviö, J. A. (2021) Periodate oxidation of wood polysaccharides—Modulation of hierarchies. *Carbohydrate Polymers*, 252, 117105. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117105

- Ruan, C., Strømme, M., Lindh, J. (2016) A green and simple method for preparation of an efficient palladium adsorbent based on cysteine functionalized 2, 3-dialdehyde cellulose. *Cellulose*, 23, 2627-2638. DOI: 10.1007/s10570-016-0976-0
- Serrero, A., Trombotto, S., Cassagnau, P., Bayon, Y., Gravagna, P., Montanari, S., David, L. (2010) Polysaccharide gels based on chitosan and modified starch: Structural characterization and linear viscoelastic behavior. *Biomacromolecules*, 11(6), 1534-1543. DOI: 10.1021/bm1001813
- Sun, X., Jiang, F. (2024). Periodate oxidation-mediated nanocelluloses: Preparation, functionalization, structural design, and applications. *Carbohydrate Polymers*, 122305. DOI: 10.1016/j.carbpol.2024.122305
- Suwan, T., Khongkhunthian, S., Okonogi, S. (2019) Silver nanoparticles fabricated by reducing property of cellulose derivatives. *Drug Discoveries and Therapeutics*, 13(2), 70-79. DOI: 10.5582/ddt.2019.01021
- Vasylechko, V., Fedorenko, V., Gromyko, O., Gryshchouk, G., Kalychak, Y., Tistechok, S., Us, I., Tupys, A. (2021) A novel solid-phase extraction method for preconcentration of silver and antimicrobial properties of the Na-clinoptilolite–Ag composite. *Materials Today: Proceedings*, 20, 311-319. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.10.049
- Wahab, A., Mahiuddin, S., Hefter, G., Kunz, W., Minofar, B., Jungwirth, P. (2005) Ultrasonic velocities, densities, viscosities, electrical conductivities, Raman spectra, and molecular dynamics simulations of aqueous solutions of $Mg(OAc)_2$ and $Mg(NO_3)_2$: Hofmeister effects and ion pair formation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(50), 24108-24120. DOI: 10.1021/jp053344q
- Xia, J., Ghahreman, A. (2024). Sustainable technologies for the recycling and upcycling of precious metals from e-waste. *Science of The Total Environment*, 916, 170154. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.170154

- Yang, X., Dong, Z., Zhang, M., Du, J., Zhao, L. (2020) Selective recovery of Ag (I) using a cellulose-based adsorbent in high saline solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 65(4), 1919-1926. DOI: 10.1021/acs.jced.9b01107
- Yu, H., Zhang, H., Zhang, C., Wang, R., Liu, S., Du, R., Sun, W. (2024) Advances in treatment technologies for silver-containing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 153689. DOI: 10.1016/j.cej.2024.153689
- Zeng, J., Xiong, X., Hu, F., Li, J., Li, P. (2023) Dialdehyde cellulose solution as reducing agent: Preparation of uniform silver nanoparticles and in situ synthesis of antibacterial composite films with high barrier properties. *Molecules*, 28(7), 2956. DOI: 10.3390/molecules28072956
- Zhang, K., Lin, S., Feng, Q., Dong, C., Yang, Y., Li, G., Bian, L. (2017) Nanocomposite hydrogels stabilized by self-assembled multivalent bisphosphonate-magnesium nanoparticles mediate sustained release of magnesium ion and promote in-situ bone regeneration. *Acta Biomaterialia*, 64, 389-400. DOI: 10.1016/j.actbio.2017.09.039
- Zhang, S., Dang, J., Lin, J., Liu, M., Zhang, M., Chen, S. (2021) Selective enrichment and separation of Ag (I) from electronic waste leachate by chemically modified persimmon tannin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104994. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104994
- Zhao, M., Salih, K.A., Wei, Y., Guibal, E., Ning, S., Goda, A.E.S., Hamza, M.F. (2023) Novel method for synthesizing high S-bearing hybrid sorbent for efficient silver binding—Characterization, testing, and application to metal recovery from X-ray films. *Chemical Engineering Journal*, 477, 147010. DOI: 10.1016/j.cej.2023.147010

CAPÍTULO 6.

*CONCLUSIONES GENERALES Y
PERSPECTIVAS*

Considerando los resultados podemos concluir que la celulosa fue modificada de manera efectiva para obtener DCCN, DCCa y Cis-CN, y cada sólido fue aplicado exitosamente para la remoción de ibuprofeno, plomo y plata, respectivamente. La capacidad de estos materiales se debe principalmente a la alta densidad de grupos funcionales y su estabilidad en disolución (gran dispersión) que son consecuencia de las cadenas amorfas características de los materiales derivados de la celulosa nanocristalina con cadenas amorfas.

De acuerdo con cada objetivo específico según el analito en estudio, se obtuvieron las siguientes conclusiones.

- Evaluación de DCCN como sorbente de ibuprofeno

Se logró la oxidación del DACN para sintetizar el DCCN y esto se demostró empleando diversas técnicas como IR, RMN, SEM y conductimetría para determinar la cantidad de grupos funcionales.

Fue posible evaluar la capacidad como sorbente de ibuprofeno, logrando la extracción en su totalidad empleando las siguientes condiciones: pH 7, 10 mg de DCCN y durante 1 hora de contacto en batch. Con estas condiciones se evaluó la capacidad máxima, obteniendo un valor de $176.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ que es bastante competitivo respecto a otros materiales reportados en la literatura científica hasta el momento.

Además, se comprobó que la presencia de otros fármacos como naproxeno y diclofenaco no interfieren en la extracción del fármaco e incluso pueden retenerse de manera simultánea, haciendo de este material biodegradable un gran candidato para su aplicación en la remoción de estos fármacos.

Respecto a esto, el material sintetizado podría emplearse para la remoción de estos fármacos de medios acuosos; para esto son necesarios más estudios sobre la extracción individual de naproxeno y diclofenaco y también de otras sustancias

que pueden encontrarse en muestras de agua de diferente naturaleza y complejidad.

Finalmente, podría evaluarse la optimización del proceso empleando un diseño de experimentos y posteriormente la elución de los fármacos para su posterior preconcentración.

- Evaluación de DCCa como sorbente y material de confinamiento de Pb(II):

Aprovechando las propiedades del DCCN al formar complejos insolubles con ciertos metales, se logró modificar el material con Ca(II) para obtener el DCCa cuya síntesis se corroboró mediante IR, Raman y SEM. Con estas técnicas se logró observar la presencia del calcio y la formación de las interacciones intermoleculares que otorgan su estabilidad en agua. Este material aumentó la practicidad del proceso y su evaluación como sorbente de plomo.

Respecto a su evaluación como sorbente, se logró retener prácticamente todo el plomo en solución al emplear un proceso en columna con un flujo de $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pH 4.3, 80 minutos de contacto y 15 mg del DCCa. Dichas condiciones fueron obtenidas de la optimización del proceso mediante un diseño Box-Behnken, lo que también contribuyó a hacer más económico el proceso. Con las condiciones óptimas encontradas la capacidad del sorbente obtenida mediante la curva de ruptura fue de $615.2 \text{ mg}_{\text{Pb}}\cdot\text{g}^{-1}$, siendo una capacidad muy alta comparada con diversos materiales reportados en la literatura hasta el momento.

La presencia de otros metales y compuestos orgánicos no afectó considerablemente la extracción del plomo, como se observó al evaluar la extracción del metal en agua residual sintética logrando extraer hasta el 81.7%.

El DCCa se evaluó como material de contención de Pb(II), para esto el sólido después de la extracción se sometió a diversas pruebas de lixiviación y extracciones sucesivas como sugieren diversos organismos internacionales (EPA, UE). Con dichas pruebas se concluyó que el plomo retenido en el DCCa requiere de condiciones extremas para que sólo el 37.9% pueda ser lixiviado; con lo anterior

y considerando los lineamientos de cada prueba se considera que el DCCa puede aplicarse como material de confinamiento para Pb(II).

Aún son necesarios estudios para analizar si la adición de calcio afecta la zona cristalina y si esto tiene alguna repercusión en la retención de los iones metálicos.

También se contempla la evaluación de la elución de plomo para su posterior preconcentración y para la posible regeneración del material con el fin de aprovechar su gran capacidad de sorción.

- Evaluación de Cis-CN como sorbente de Ag(I):

Con la facilidad del DACN de incorporar diversos grupos funcionales, se modificó con *l*-cisteína y se caracterizó mediante IR, RMN en estado líquido y sólido, y mediante SEM. Con dichas técnicas se logró demostrar la incorporación del aminoácido de manera covalente y no solo como sorción superficial.

Posteriormente se evaluó el uso del sólido para la recuperación de plata, para lo cual se empleó un sistema en columna y se logró la extracción cuantitativa al emplear un pH de 5, 7.5 mg del sorbente y un flujo de $0.17 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ equivalente a sólo 30 minutos de contacto. Mediante la curva de ruptura la cantidad máxima de plata retenida fue de $120.6 \text{ mg}_{\text{Ag}}\cdot\text{g}^{-1}$, que hace a la Cis-CN uno de los sorbentes más eficientes comparado con otros materiales reportados.

Al evaluar la presencia de otros metales se observó un efecto antagónico al extraerse en mezcla con Cu(II), Mg(II), Ni(II) y Fe(III), pero al evaluar la extracción en un lixiviado sintético de radiografía, en el que se incluían más metales, el porcentaje de extracción fue prácticamente del 100%. Lo anterior indica que la Cis-CN puede emplearse para la recuperación de este metal de fuentes secundarias importantes como son los residuos de la industria fotográfica.

Respecto a la caracterización del Cis-CN, aún es necesaria la cuantificación de los grupos funcionales, de la concentración de tiol y carboxilatos que pueden interactuar con los iones metálicos.

De la misma manera que con los sorbentes anteriores, la evaluación de la elución del metal sería útil para mejorar el rendimiento del material al poder reutilizarse, lo que también haría al proceso más ecológico.

- Comparación entre la extracción de Pb(II) con DCCa y la extracción de Ag(I) con Cis-CN

En la Tabla 6.1 se muestra la comparación de la curva de ruptura y cinética de la extracción de Pb(II) y Ag(I) con DCCa y Cis-CN, respectivamente. Se puede considerar tanto la naturaleza de los iones como de los sorbentes para comparar los resultados en los modelos de la cinética de sorción.

Tabla 6.1. Comparación de la cinética de sorción de Pb(II) con DCCa y Ag(I) con Cis-CN

Parámetro	Extracción		
	Pb(II) con DCCa	Ag(I) con Cis-CN	
Curva de ruptura	Cantidad de sorbente (mg)	15	7.5
	Flujo (mL·min ⁻¹)	0.05	0.17
	Concentración inicial (mg·L ⁻¹)	1,000	500
	Tiempo de ruptura (minutos)	285	40
	Capacidad máxima (mg·g ⁻¹)	615.2	120.6
Orden de cinética de sorción	Pseudo-primero	Pseudo-segundo	
Etapas determinante (Modelo Weber-Morris)	Difusión externa e interna	Difusión interna	

Respecto al plomo, la cinética de pseudo-primero orden indica que la velocidad de sorción se ve afectada por la alta concentración del metal, mientras que el modelo de Weber-Morris indica que la transferencia de masa de la solución a la

superficie y a los sitios activos internos limitan la velocidad del proceso; por esta razón la ruptura tarda 285 minutos en llevarse a cabo. La afinidad del Pb(II) por el oxígeno (presente en toda la estructura de la celulosa) ayuda a compensar dichas limitaciones, y esto se ve reflejado en la gran capacidad de sorción.

Por otro lado, la cinética de sorción (pseudo-segundo orden) de la extracción de plata indica que hay una concentración pequeña de sorbente, pero hay sitios activos abundantes; el modelo de Weber-Morris señala que la etapa limitante del proceso es la difusión interna. Estos resultados concuerdan con que la plata se enlaza al azufre en el tiol de la cisteína, ya que los iones tendrían que desplazarse hasta dentro de las cadenas para alcanzar los sitios activos. La capacidad no es tan alta, comparada con la de plomo, debido a la menor afinidad por otros átomos como el oxígeno y los grupos funcionales que lo contienen. Otra diferencia importante se observa en el tiempo de ruptura (40 minutos), la rapidez del proceso se atribuye a que las cadenas tienen mayor flexibilidad al no encontrarse entrecruzadas y esto facilita la interacción con los iones.

Los resultados de este trabajo demuestran que los derivados de la nanocristalina con cadenas amorfas son materiales competitivos que pueden aplicarse como sorbentes de analitos y en matrices de diversa naturaleza.

ANEXO

*PUBLICACIONES DERIVADAS DE
ESTE TRABAJO*

Extracción de ibuprofeno empleando dicarboxilato de celulosa nanocristalina
Extraction of ibuprofen with dicarboxylated hairy cellulose nanocrystals

T. Montesinos-Vázquez , S. Rojas-Lima , J. A. Rodríguez-Ávila , C. A. Galán-Vidal , J. Acuña-Nicolás 

M. E. Páez-Hernández *

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Colonia Carboneras, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

Resumen

La celulosa al reaccionar con periodato de sodio se oxida parcialmente produciendo un dialdehído que se conoce en inglés como "hairy cellulose". Este tipo de celulosa se compone de un cuerpo cristalino, que proporciona resistencia fisicoquímica, y cadenas de celulosa amorfas en los extremos las cuales tienen disposición para ser modificadas químicamente. Una de estas modificaciones se realiza con clorito de sodio el cual oxida selectivamente a aldehídos produciendo el dicarboxilato de celulosa nanocristalina (DCCN), este material con gran carga electrostática se ha empleado principalmente para la extracción de metales y en menor proporción para compuestos orgánicos. Por esta razón, en este trabajo se empleó como sorbente en la preconcentración de ibuprofeno. Se evaluaron diferentes condiciones como pH, concentración inicial, masa del sorbente y la presencia de otros fármacos (naproxeno y diclofenaco). A pH 7 empleando 10 mg del DCCN se logró retener más del 80% del fármaco en solución acuosa y una capacidad máxima de 176.7 mg·g⁻¹.

Palabras Clave: dicarboxilato de celulosa nanocristalina, celulosa cristalina tipo Janus, ibuprofeno, extracción.

Abstract

Cellulose is partially oxidized with sodium periodate to produce a dialdehyde known as "hairy cellulose". This type of cellulose is composed of a crystalline body, which provides physicochemical resistance, and amorphous cellulose chains at the end which allow chemical modifications. One of these modifications is made with sodium chlorite which selectively oxidizes the aldehydes producing dicarboxylic nanocrystalline cellulose (DCCN), this material with high electrostatic charge has been used mainly for the extraction of metals and to a lesser extent for organic compounds. For this reason, in this work it was used as a sorbent for the extraction of ibuprofen. Different conditions such as pH, initial concentration, sorbent mass and the presence of other drugs (naproxen and diclofenac) were evaluated. At pH 7 using 10 mg of DCCN it was possible to retain more than 80% of the drug in aqueous solution and with a capacity of 176.7 mg·g⁻¹.

Keywords: dicarboxylated cellulose nanocrystals, hairy cellulose, ibuprofen, extraction.

1. Introducción

La producción global de plástico ha aumentado considerablemente en las últimas décadas y se estima que en el 2060 sea de 155 a 265 millones de toneladas. El aumento en la producción de plástico ocasiona que sea más difícil su eliminación, reciclaje y reutilización adecuados, por lo que ha aumentado la cantidad de materiales acumulables en el ambiente creando un problema ecológico. Para reducir el impacto de estos materiales se ha promovido el desarrollo de polímeros biodegradables, los cuales pueden descomponerse

en sustancias más pequeñas por la acción de micro y/o macroorganismos o enzimas. La mayoría de estos polímeros provienen de fuentes naturales renovables como plantas, animales o microorganismos. Entre los biopolímeros más comunes se encuentran los polisacáridos, siendo el más abundante la celulosa (Lebreton y Andradý, 2019; Yin y Yang, 2020).

La celulosa es un polisacárido conformado por moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídicos β-1,4. Además de las dos unidades terminales, cada molécula de glucosa tiene tres grupos hidroxilo, dos secundarios (C3 y C4) y uno

*Autor para la correspondencia: paezh@uaeh.edu.mx
Correo electrónico: mo233519@uaeh.edu.mx (Tanese Montesinos-Vázquez), lima@uaeh.edu.mx (Susana Rojas-Lima), josear@uaeh.edu.mx (Jose Antonio Rodríguez-Ávila), galanv@uaeh.edu.mx (Carlos Andrés Galán-Vidal), ac339710@uaeh.edu.mx (Jessica Acuña-Nicolás), paezh@uaeh.edu.mx (Maria Elena Páez-Hernández)

Historial del manuscrito: recibido el 03/12/2022, última versión-revisada recibida el 12/03/2023, aceptado el 27/03/2023, publicado el 28/04/2023. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v11Especial.10343>





Cite this: DOI: 10.1039/d4ew00720d

Environmental application of dicarboxylated hairy cellulose crosslinked with calcium for removal and confining of Pb(II)†

T. Montesinos-Vázquez,  Carlos Andres Galan-Vidal,  Susana Rojas-Lima,  José A. Rodríguez  and Ma. Elena Pérez-Hernández *

Cellulose can be oxidised with periodate to obtain hairy cellulose, which, thanks to the aldehyde groups, facilitates chemical modification with different functional groups, such as carboxylates, which enhance interaction with various types of analytes. The dicarboxylated product is soluble in water, and in some cases, this is a disadvantage as it can complicate phase separation and quantification of the analyte of interest. Crosslinking with calcium produces an insoluble solid (DCCa) that can be used as a sorbent; therefore, in this work DCCa application in the removal and confinement of Pb(II) was evaluated. The removal process was carried out in a column, optimised with the assistance of a Box-Behnken design and found as optimal conditions: pH 4.3, 15 mg of sorbent and 80 minutes of contact time; with these conditions, it was possible to achieve more than 90% removal of the ion in solution. The process was analysed with a breakthrough curve, and the Yan model showed the best fit to the data; from this, a sorbent capacity of 615.21 mg_{Pb} g⁻¹ was estimated. Interference from other metallic ions was also evaluated, and there was no significant change in removal percentage. Thus, the sorbent removed more than 80% of Pb(II) from industrial synthetic wastewater. Finally, the sorbent capacity as a confining material for lead was evaluated with different lixiviation and sequential extraction techniques; these analyses showed that it is possible to contain more than 98% of the ion in mild conditions (0.11 mol L⁻¹ acetic acid and 0.5 mol L⁻¹ hydroxylammonium chloride), which makes it a competitive material for the removal and confinement of Pb(II).

Received 30th August 2024,
 Accepted 11th November 2024

DOI: 10.1039/d4ew00720d

rsc.li/es-water

Water impact

Lead is one of the most toxic metals, so it is sought to avoid and remove its presence in water. In this work, a cellulose derivative for the removal and containment of Pb(II) is evaluated and successfully applied. This material has the potential to prevent water contamination as proven with leaching tests.

Introduction

Cellulose stands out due to its biodegradability, which makes it an environmentally friendly and low-cost material that can be produced from renewable and abundant sources.¹ Another advantage of cellulose is that it can be treated to produce derivatives that differ in physical and chemical properties concerning the raw material. These derivatives have had various applications in medicine, food, energy storage and water treatment, reflecting their versatility.¹

Despite the above, one of the main drawbacks of cellulose derivatives is their low dispersion, which affects, among other things, the ability to interact with compounds when these derivatives are applied in cases such as coagulation-flocculation or removing contaminants.² One of the main strategies to counteract this effect consists in modifying cellulose's structure through oxidation to produce amorphous chains at both ends of a crystalline zone; this material is called hairy cellulose.² Thanks to the amorphous chains, the hairy cellulose has unique properties such as steric and electrostatic stability, high density of functional groups, and increased reactivity.¹ Oxidation of cellulose can be carried out with periodate, which results in a selective cleavage of the bond between C2 and C3, converting the alcohols at these positions into aldehydes; the product of this reaction is known as dialdehyde of nanocrystalline cellulose (DANC).¹ Due to the high reactivity of aldehyde groups, DANC

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico. E-mail: paezh@uaeh.edu.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4ew00720d>