

**Universidad Católica De Santa María**

**Escuela De Postgrado**

**Maestría En Química Del Medio Ambiente**



**SÍNTESIS POR MÉTODO ALTERNATIVO “VERDE” DE  
NANOPARTÍCULAS DE Cu A TRAVÉS DE EXTRACTO ACUOSO DE  
SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES DE VITIS VINIFERA L. (UVA) Y SU  
INMOVILIZACIÓN EN MEMBRANAS DE PVC Y DETERMINACIÓN DE  
SU CAPACIDAD PARA LA ADSORCIÓN DE Cr (VI)**

Tesis presentada por Bachiller:

**Tejada Dongo, Pierina Alejandra**

Para optar el Grado Académico de:

**Maestro en Química del Medio Ambiente**

Asesor:

**Gómez Valdez, Badhin**

**Arequipa-Perú**

**2017**

**DICTAMEN DE BORRADOR DE TESIS PARA EL GRADO DE MAESTRO EN QUIMICA DEL MEDIO  
AMBIENTE**

Expediente No. 20170000051534

Graduando: TEJADA DONGO, PIERINA ALEJANDRA

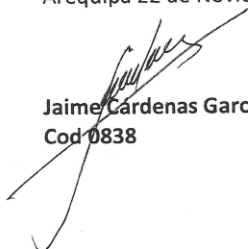
Título de la tesis: SINTESIS POR METODO ALTERNATIVO "VERDE" DE NANOPARTICULAS DE Cu A TRAVES DE EXTRACTO ACUOSO DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES DE VITIS VINIFERA L. (UVA) Y SU INMOVILIZACIÓN EN MEMBRANAS DE PVC Y DETERMINACION DE SU CAPACIDAD PARA LA ADSORCION DE Cr(VI)

Habiendo revisado el presente trabajo, se hace las siguientes observaciones:

1. Pág. 18: la tesis debe de estar o toda la tesis con punto decimal o con coma decimal. No se debe de mezclar.
2. Habría que mejorar la Fig. 4.8, pág. 41
3. Pág. 41. En las últimas tres líneas se menciona que hubo un fenómeno similar al de Sahooli y Fang Luo pero no se menciona más. Se recomienda explicar esto en más detalle y comparar con sus resultados.
4. Revisar la afirmación de la pág. 42 sobre la espectroscopia IR
5. Pág. 43. Los porcentajes de remoción no pueden darse con tantas cifras decimales.
6. Pág. 45: En la tabla 6 colocar las unidades correspondientes a cada columna
7. En lo que respecta al punto 4.6.2 (Pág. 48), ¿Cómo explicar lo relacionado a un tiempo negativo? Ver Fig.4.15
8. Las conclusiones deben numerarse literalmente, es decir como primera, segunda, etc. Y deben de ir en concordancia con los objetivos.

Hechas estas correcciones el presente trabajo está APTO para su sustentación

Arequipa 22 de Noviembre del 2017



Jaime Cardenas García, PhD  
Cod 0838

Arequipa, 22 de noviembre del 2017

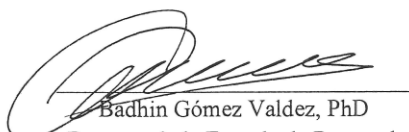
Señor Doctor,  
**Hugo Tejada Pradell**  
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM  
Presente.

**Ref.: Revisión de Borrador de Tesis del Expediente 20170000051534**

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud., con el fin de saludarlo atentamente y en mi calidad de Dictaminador de la Tesis titulada: “SINTESIS POR MÉTODO ALTERNATIVO “VERDE” DE NANOPARTICULAS DE CU A TRAVÉS DE EXTRACTO ACUOSO DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES DE VITIS VINÍFERA L. (UVA) Y SU INMOVILIZACIÓN EN MEMBRANAS DE PVC Y DETERMINACIÓN DE SU CAPACIDAD PARA LA ADSORCIÓN DE CR (VI)” presentado por la Bachiller Tejada Dongo, Pierina Alejandra, alumna de la Maestría en Química del Medio Ambiente. Habiendo revisado su escrito, y no encontrando mayores elementos de modificación, doy pase para su sustentación.

Atentamente,



Badhin Gómez Valdez, PhD  
Docente de la Escuela de Postgrado

Arequipa, 05 de diciembre del 2017

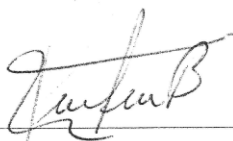
Señor Doctor,  
**Hugo Tejada Pradell**  
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM  
Presente.

**Ref: Revisión de Borrador de Tesis del Expediente 20170000051534**

De mi mayor consideración,

Mes es grato dirigirme a Ud., con el fin de saludarlo atentamente y en mi calidad de Dictaminador de Tesis Titulada "SINTESIS POR METODO ALTERNATIVO "VERDE" DE NANOPARTICULAS DE Cu A TRAVES DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES DE VITIS VINIFERA L (UVA) Y SU INMOVILIZACIÓN EN MEMNBRANAS DE PVC Y DETERMINACIÓN DE SU CAPACIDAD PARA LA ADSORCION DE Cr (VI)" presentado por la bachiller Tejada Dongo, Pierina Alejandra, alumna de la maestría en Química del Medio Ambiente. Habiendo revisado su escrito y no encontrando mayores elementos de modificación, doy pase para su sustentación.

Atentamente



Julio César Bernabé,  
Docente de la Escuela de Postgrado

## **Dedicatoria**

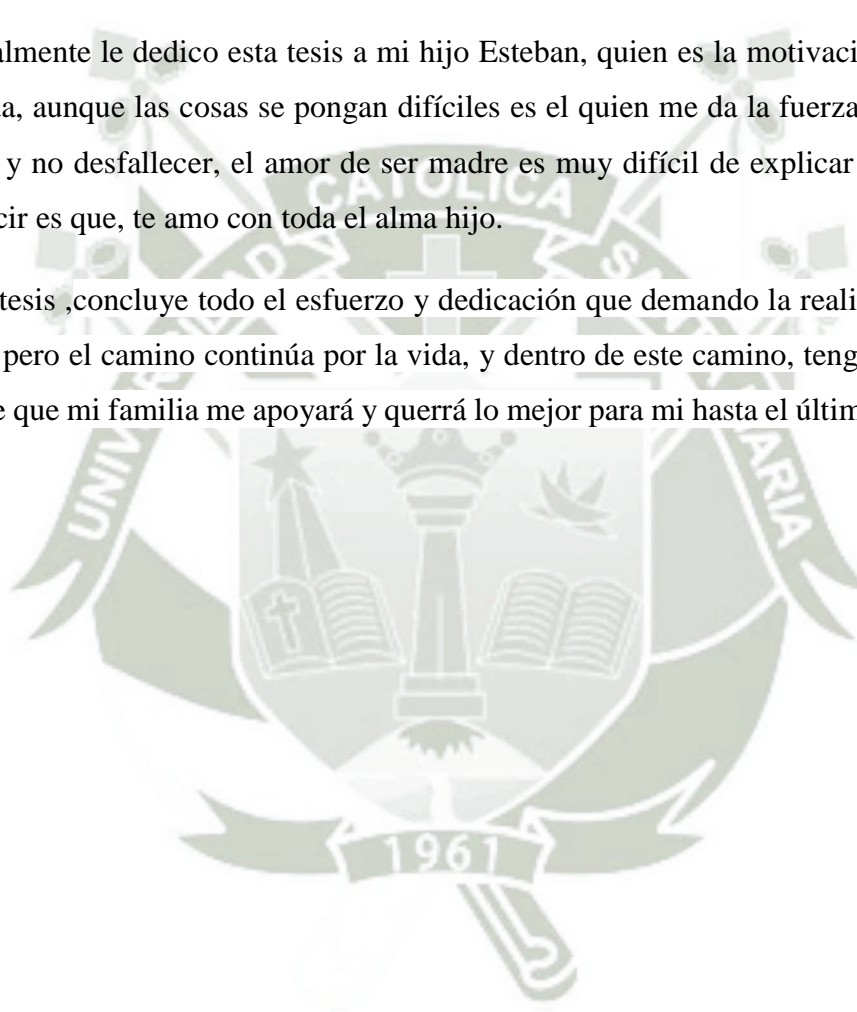
A mis padres Doris y Jorge, a quienes amo profundamente, les dedico esta tesis por haberme brindado su comprensión y apoyo incondicional a lo largo de toda mi vida, por sus consejos que me orientaron a tomar las mejores decisiones y por creer en mí siempre.

A mi hermano Jorge Luis, quien siempre me dio aliento, apoyo y amor incondicional para seguir adelante y así poder culminar este proyecto tan importante para mí.

A mi hermana Diana por estar ahí siempre para mí.

Y especialmente le dedico esta tesis a mi hijo Esteban, quien es la motivación y alegría de mi vida, aunque las cosas se pongan difíciles es el quien me da la fuerza para seguir luchando y no desfallecer, el amor de ser madre es muy difícil de explicar pero lo que puedo decir es que, te amo con toda el alma hijo.

Con esta tesis ,concluye todo el esfuerzo y dedicación que demando la realización de la maestría, pero el camino continúa por la vida, y dentro de este camino, tengo claridad y certeza de que mi familia me apoyará y querrá lo mejor para mi hasta el último día de sus vidas.



## **Agradecimientos**

Agradezco en primer lugar a Dios por bendecirme día a día, es el quien permite que hoy me encuentre aquí.

A la Universidad Católica de Santa María por formarme en sus aulas.

A mi asesor de tesis, Dr. Badhin Gomez Valdez por su esfuerzo y dedicación, quien con sus conocimientos, su experiencia, su paciencia y su motivación ha logrado en mí que pueda culminar este proyecto con éxito.

También me gustaría agradecer a mis profesores durante toda el desarrollo de la maestría porque todos han aportado a mi formación, en especial a mis profesores Dr. Gonzalo Dávila. Dr. Jaime Cárdenas Dr. Julio César Bernabé y Dr. José Villanueva por sus consejos, su enseñanza y más que todo por su amistad.

De igual forma agradecer a Dr. Abel Aurelio Gutarra Espinoza, docente de la Universidad Nacional de Ingeniería, quien me brindó su apoyo para desarrollar estudios que me ayudaron a culminar este proyecto de tesis, me motivó mucho su forma de ser tan servicial y ese interés tan grande que tiene, en este campo de la investigación, fue un placer haberlo conocido.

Y por último quiero agradecer a mis compañeros de estudio, en especial a Maria Alejandra Tapia, Violeta Pesceros, Giorgia Pacheco, Betty Salazar y Vanesa Zea, quienes me han ayudado durante el desarrollo de la maestría, no solo con su conocimiento, sino también con su consejo, amistad, apoyo y especialmente paciencia.

# Contenido

**Introducción**

**Resumen**

**Abstract**

**Hipótesis**

**Objetivos**

<b>Capítulo 1</b> .....	1
<b>Marco Teórico</b> .....	1
<b>2.1 Nanopartículas</b> .....	1
<b>2.1.1 Definición de Nanopartícula</b> .....	1
<b>2.1.2 Tipos De Nanopartículas</b> .....	2
<b>2.1.3 Tipos De Síntesis</b> .....	3
<b>2.2 Extracto de subproductos de vitis vinífera</b> .....	4
<b>2.3 Adsorción</b> .....	5
<b>2.4 Componentes de la Membrana Inmovilizadora</b> .....	5
<b>2.4.1 Matriz Polimérica</b> .....	5
<b>2.4.2 Plastificante</b> .....	6
<b>2.5 Metales Pesados</b> .....	7
<b>2.6 Cromo</b> .....	7
<b>2.6.1 Cromo en el ambiente</b> .....	8
<b>2.6.2 Toxicidad por cromo</b> .....	9
<b>2.6.3 Lineamientos de exposición al cromo</b> .....	10
<b>2.7 Espectrofotometría</b> .....	10
<b>2.8 Diseño factorial</b> .....	11
<b>Capítulo 2</b> .....	13
<b>Metodología</b> .....	13
<b>3.1. Campo de investigación</b> .....	13
<b>3.2. Unidades de Estudio</b> .....	13
<b>3.3. Estrategia de Recolección de Datos</b> .....	13
<b>3.4. Materiales y Equipos</b> .....	14
<b>3.4.1. Reactivos</b> .....	14
<b>3.4.2. Software</b> .....	14
<b>3.4.3. Materiales</b> .....	14

3.4.4. Equipos .....	14
3.5. Metodología .....	15
3.5.1. Elaboración extracto de subproductos industriales de <i>vitis vinífera</i> (uva).....	15
3.5.2. Síntesis de Nanopartículas .....	15
3.5.3. Preparación de la membrana.....	15
3.5.4. Caracterización de nanopartículas por SEM – XRD – FTIR .....	16
3.5.5. Preparación de Soluciones .....	16
3.5.6. Evaluación de las nanopartículas soportadas en una membrana.....	16
3.5.7. Tiempo de contacto .....	17
3.5.8. Diseño Experimental.....	17
3.5.9. Cinética de Adsorción.....	19
3.5.10 Isotermas - Capacidad de Adsorción .....	22
3.5.11 Desorción o regeneración .....	23
Capítulo 3.....	24
Resultados y Discusión .....	24
4.1 Elaboración extracto de subproductos industriales de <i>vitis vinífera</i> (uva) .....	24
4.2 Síntesis de Nanopartículas .....	26
4.3 Preparación de la membrana.....	27
4.4 Caracterización de nanopartículas por SEM – XRD – FTIR.....	28
4.5 Tiempo de contacto.....	32
4.6 Evaluación de las nanopartículas soportadas en una membrana.....	33
4.6.1 Diseño experimental .....	34
4.6.2 Cinética de adsorción de Cr (VI).....	37
4.6.3 Isotermas de Adsorción.....	40
4.6.4 Desorción o regeneración .....	45
Conclusiones .....	47
Recomendaciones .....	48
Referencias Bibliográficas.....	49

## Índice de Figuras

Figura 4.1. Subproducto industrial de <i>vitis vinífera</i> , usado en el presente trabajo	24
Figura 4.2. Papel filtro Whatman Grado 1. primer y segundo filtrado	25
Figura 4.3. Extracto acuoso de subproductos de Vitis Vinífera (uva) primer y segundo filtrado	26
Figura 4.4. Nanopartículas en solución y en polvo	26
Figura 4.5. Nanopartículas en membrana.	27
Figura 4.6. Difractograma XRD – Nanopartículas en polvo	28
Figura 4.7. Difractograma de la muestra “M2017-026-003-UCSM-P” con los correspondientes picos de difracción de las principales fases encontradas	29
Figura 4.8. Microfotografía SEM– Nanopartículas en membrana	30
Figura 4.9. Histograma de Diámetro de Nanopartículas	31
Figura 4.10. Espectro FT-IR Nanopartículas en polvo	31
Figura 4.11. Adsorción de Cr (VI) con respecto al tiempo	33
Figura 4.12. Diagrama de Pareto estandarizado para adsorción de Cr (VI)	36
Figura 4.13. Efectos principales para la adsorción de Cr (VI)	36
Figura 4.14. % de Adsorción para Cr (VI)	38
Figura 4.15. Cinética de primer orden para Cr (VI)	38
Figura 4.16. Cinética de segundo orden para Cr (VI)	39
Figura 4.17. Determinación de la constante de velocidad	40
Figura 4.18. Influencia de la concentración inicial del analito en la capacidad de adsorción	41
Figura 4.19. Influencia de la concentración inicial del analito en el % adsorción	42
Figura 4.20. Isoterma de Langmuir para Cr (VI) a diferentes temperaturas	44
Figura 4.21. Isoterma de Freundlich para Cr (VI) a diferentes temperaturas	44

## Índice de Tablas

Tabla 1. Valores de las variables elegidas para la determinación del diseño factorial $2^4$ con un punto central en el proceso de adsorción de Cromo (VI).	17
Tabla 2. Matriz de diseño de cribado con variables codificadas	18
Tabla 3. Matriz de diseño de cribado con variables reales	19
Tabla 4. Composición presente en la muestra M2017-026-003-UCSM-P.	28
Tabla 5. Datos experimentales de la evaluación del tiempo de contacto Cr (VI )	32
Tabla 6. Resultados experimentales del cribado	34
Tabla.7. Análisis de Varianza para Porcentaje remoción	35
Tabla.8. Datos experimentales de la cinética de adsorción	37
Tabla 9. Datos experimentales para las isothermas a diferentes temperaturas	43
Tabla 10. Parámetros de las isothermas Langmuir y Freundlich a diferentes temperaturas	45
Tabla 11. Porcentaje de remoción de membranas regeneradas y sus tratamientos	46



## Glosario

1.  $\eta\text{m}$  = **nanómetro** es la unidad de longitud del sistema métrico que equivale a unas mil millonésimas partes de un metro ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) o a la millonésima parte de un milímetro.
2. ppm = Análisis químico del agua: la ppm se refiere a mg de analito por litro de agua; mg/L (equivalente a ug/mL).
3. PLM = membranas líquidas poliméricas
4. Tg : Temperatura de transición vítrea (Tg)
5. VMA: Valores Máximos Admisibles
6. LMP: Límites máximos permisibles
7. OMS: Organización Mundial de la Salud.
8. Cr: Cromo.



## Introducción

La contaminación de las aguas continentales por metales pesados en los últimos años, ha sido un campo muy interesante para la investigación, fundamentalmente en diferentes métodos para la remediación. Debido a que los metales pesados son altamente tóxicos, no biodegradables y no metabolizables, pueden causar muchas anomalías biológicas y tienden a acumularse en las cadenas tróficas.<sup>(1)</sup>

El Cromo con estado de oxidación 6 ó Cr (VI), está considerado como uno de los metales pesados de mayor toxicidad, debido fundamentalmente a sus características carcinogénicas. El cromo puede ser emitido al ambiente a través de un variado número de operaciones industriales, lo cual conlleva a una gran cantidad de efluentes que contienen cromo, los cuales requieren de un tratamiento previo<sup>(2)</sup>. Aunque el cromo posee 9 estados de oxidación comprendidos entre -2 al +6, el Cr (VI) tiene mayor significancia ambiental debido a su estabilidad en el ambiente natural. Además, está asociado al decrecimiento de las plantas. El límite permisible para Cr (VI) en aguas superficiales debe ser menor a 0.05 mg/L de acuerdo a el U.S. EPA y para Cromo total es menor a 2 mg/L<sup>(3)</sup>. Por tanto, es de especial importancia la remoción de Cr (VI) de aguas residuales industriales. Para lograr este objetivo, diferentes grupos de investigación, han utilizado diversos métodos de remoción incluyendo; el intercambio iónico, extracción por solventes, filtración y adsorción. Este último es el más utilizado debido a su bajo costo, disponibilidad, fácil operación y su eficiencia en comparación con otros métodos. Para este propósito diversos tipos de adsorbentes han sido investigados, como el carbón activado, biomateriales y recientemente nanomateriales<sup>(4)</sup>.

Los materiales en un estado nanoscópico, presentan propiedades particulares, muy interesante para diversos tipos de estudio, en la actualidad, se vienen investigando en áreas como la adsorción superficial sobre las mismas<sup>(5)</sup>. Se ha encontrado que las nanopartículas son un adsorbente muy eficiente debido a su área específica, y su elevada relación superficie/volumen, así como a su corta distancia de difusión entre partículas<sup>(6)</sup>.

La presente investigación permitirá la síntesis de nanopartículas de Cu cero valentes, mediante un proceso eficaz y amigable con el medio ambiente, en la cual se trabajará con los productos de desecho de las industrias vinícola y pisquera. Además, permitirá la evaluación de las nanopartículas obtenidas y su capacidad de adsorción de Cr (VI), en

soluciones acuosas inmovilizadas en una membrana. Al trabajar con los desechos industriales, este método de síntesis de nanopartículas de Cu pretende lograr una vía más económica respecto a los procedimientos actuales, tales como la síntesis química y la síntesis verde.



## Resumen

El presente trabajo investigó la síntesis de nanopartículas de cobre y óxidos de cobre utilizando un método alternativo verde mediante el extracto de subproductos industriales de *Vitis Vinífera L.* (uva) y sus propiedades de adsorción para los iones Cr (VI) de las soluciones acuosas, las nanopartículas realizaron el proceso de adsorción soportadas en una membrana de PCV para su posterior recuperación.

La caracterización de las nanopartículas sintetizadas se llevaron a cabo utilizando difracción de rayos X en polvo XRD, espectroscopia infrarroja transformada de Fourier FT-IR y microscopio electrónico de barrido SEM. El resultado de XRD muestra tres fases, cobre cero valente, óxido cuproso y óxido cúprico. El FTIR determinó que existen remanentes del precursor utilizado en la síntesis de las nanopartículas. El resultado de SEM exhibe una morfología de tipo pseudo esférica que tiene un tamaño de medio entre 2 y 4nm.

Diferentes parámetros de adsorción como el pH de la solución, la dosis de adsorbente, la concentración inicial de iones metálicos, el tiempo de contacto en equilibrio y la temperatura se estudiaron para la máxima remoción de iones Cr (VI). Los parámetros óptimos fueron pH 2, concentración de nanopartículas en la membrana de 0.0032 g/cm<sup>2</sup> 15 mg / L de concentración de iones Cr (VI). La cinética de adsorción sigue el modelo cinético de primer orden. La isoterma de adsorción sigue el modelo de Langmuir, indica que el proceso de adsorción es de monocapa.

El estudio general reveló que las nanopartículas de cobre cero Valente y óxidos de cobre sintetizadas pueden ser un adsorbente alternativo para la eliminación de Cr (VI) en solución acuosa.

Palabras Clave:

Nanopartículas, cromo hexavalente, adsorción, diseño factorial, cinética, isoterma.

## Abstract

The present work investigated the synthesis of copper and copper oxides nanoparticles using an alternative green method by means of the extract of industrial by-products of *Vitis Vinífera L* (grape) and its adsorptive removal properties for the Cr (VI) ions from aqueous solutions, the nanoparticles carried out in the process of adsorption were supported in a PCV membrane for its later recovery.

The characterization of the synthesized nanoparticles were carried out using powder XRD, FT-IR and SEM. The XRD result exhibits three phases: copper zero valent, cuprous oxide and cupric oxide. The FTIR determined that there are remnants of the precursor used in the synthesis of the nanoparticles. The SEM result exhibits a pseudo-spherical morphology having particle size between 2 and 4nm.

Different adsorption parameters such as solution pH, adsorbent dose, the initial concentration of metal ions and the temperature were studied for the maximum removal of Cr (VI) ions. The optimum parameters were found to be pH 2, concentration of nanoparticles in the membrane  $0.0032 \text{ g/cm}^2$ , 15 mg/L concentration of Cr (VI) ions. The adsorption kinetics follows the first-order kinetic. The adsorption isotherm follows the Langmuir isotherm which indicates that the adsorption process is monolayer.

The overall study revealed that the synthesized zero valent and copper oxides nanoparticles may be an alternative adsorbent for the removal of Cr (VI) ions from aqueous solution.

Keywords:

Nanoparticles, hexavalent chromium, adsorption, factorial design, kinetics, isotherm.

### Hipótesis

“Dado que se han reportado síntesis de nanopartículas de Cu cero valente, mediante productos naturales, es probable que sea factible una síntesis de nanopartículas de Cu<sup>0</sup> alternativa mediante extracto de acuoso de subproductos industriales de Vitis Vinífera L. (uva) y así mismo determinar su capacidad para la adsorción de Cr(VI) inmovilizadas en una membrana de PVC”



## Objetivos

### General

- Sintetizar por un método alternativo, “verde”, nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  a través de extracto acuoso de subproductos industriales de *Vitis Vinífera L.* (uva) e inmovilizarlas en membranas de PVC y determinar su capacidad para la adsorción de  $\text{Cr(VI)}$ .

### Específicos

- Preparar nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  a través de síntesis alternativa “verde”
- Inmovilizar las nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  preparadas en una membrana de policloruro de vinilo (PVC) para su posterior recuperación.
- Caracterizar las nano partículas de  $\text{Cu}^0$ .
- Evaluar la capacidad de adsorción de  $\text{Cr(VI)}$  de soluciones acuosas de las nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  soportadas.
- Determinar los parámetros óptimos que regulan el proceso de adsorción.
- Determinar la efectividad de remoción de  $\text{Cr (VI)}$ , mediante el uso de nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  inmovilizadas, a través de la evaluación de las curvas de adsorción y cinética e isoterma.

# Capítulo 1

## Marco Teórico

### 2.1 Nanopartículas

#### 2.1.1 Definición de Nanopartícula

Se denomina como nanopartículas a aquellos compuestos que presentan un tamaño de partícula entre 1 nanómetro y 1  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, dentro de la literatura actual, se utiliza el término de nanopartículas algunas veces para partículas menores a 100 nm otras veces menores a 50 nm, en otras ocasiones para partículas menores a 10nm y ocasionalmente también para partículas menores a 1  $\mu\text{m}$ <sup>(7, 8)</sup>.

Pero de acuerdo a las definiciones brindadas por el Instituto Británico de Estándares (British Standards Institute (BSI 2007)), la nanotecnología implica el diseño, la producción y el uso de estructuras de 1 a 100 nanómetros (nm). Debido a su pequeño tamaño, las nanopartículas exhiben propiedades exóticas que a menudo son muy diferentes de sus contrapartes (partículas de mayor tamaño con la misma composición química), las principales propiedades en las que se espera un cambio debido al tamaño de nanopartícula, sin ser necesario que se presenten todas son; alta resistencia a la tracción, bajo peso, alta conductividad eléctrica, térmica y propiedades electrónicas únicas. El descubrimiento de esta última ha dado lugar a un interés generalizado por sus potenciales aplicaciones comerciales e industriales. La reactividad de las nanopartículas tiende a ser

mayor a la de sus formas convencionales, debido a que por unidad de masa, las nanopartículas tienen un área superficial mucho más elevada y, por lo tanto, una mayor proporción de átomos constituyentes expuestos al medio ambiente en la superficie<sup>(5)</sup>. Las diferentes propiedades de las nanopartículas son dependientes de su forma y tamaño, tales como las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas. Estas formas pueden ser esferas, barras, discos, prismas entre otras y dependen del tipo de síntesis que se ha utilizado para obtener las nanopartículas. Es por tanto, que en los últimos años se ha intensificado la investigación en la síntesis como en funcionalización teniendo como variables el tamaños y formas de las nanopartículas con propiedades semiconductoras y metálicas<sup>(9)</sup>.

### 2.1.2 Tipos De Nanopartículas

Existen muchos tipos de nanomateriales, entre los más desarrollados encontramos a los derivados del carbono, tal como fullerenos, nanotubos de carbono, nanorrollos de carbono y nanotoroides de carbono. Así mismo, se han estudiado nanopartículas de metales y óxidos metálicos en sus distintas formas.

Los fullerenos son estructuras de jaula cerrada que consisten en 60 o más átomos de carbono, con cada átomo de carbono unido a otros tres. Los fullerenos son similares en estructura al grafito, pero contienen anillos pentagonales además de anillos hexagonales, que permiten que la jaula se cierre. Los nanotubos de carbono (CNT) son una forma de carbono, descubierta primero por Iijima en 1991, similar en estructura a C<sub>60</sub>, pero alargada para formar estructuras tubulares de 1-2 nm de diámetro. Las nanopartículas de metales y óxidos metálicos se basan en una serie de elementos diversos. Para los metales, el mayor número de estudios se ha concentrado en nanopartículas de plata, debido principalmente a su aplicación en productos tales como ropa y vendajes de heridas como resultado de sus propiedades microbianas únicas<sup>(10)</sup>.

Los estudios relacionados con las nanopartículas de oro y cobre también han mostrado una alta prevalencia, debido a su uso industrial. En términos de óxidos metálicos, las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de zinc (ZnO) han sido ampliamente estudiadas debido a su utilización en productos tales como filtros solares, así como en catalizadores<sup>(5)</sup>.

### 2.1.3 Tipos De Síntesis

Principalmente los métodos de nanofabricación se pueden dividir en dos grupos; métodos descendentes y ascendentes. Los métodos descendentes comienzan con patrones realizados a gran escala y reducen sus dimensiones laterales antes de formar nanoestructuras. Por otro lado, los métodos ascendentes comienzan con átomos o moléculas para construir nanoestructuras, en algunos casos mediante el uso inteligente de la auto organización<sup>(11)</sup>, y en otros por el uso de catalizadores condensados en las superficies de crecimiento. Actualmente, la síntesis ha pasado de la fase solida a la fase solvente, tanto para derivados del carbono como de origen metálico.

#### 2.1.3.1 Métodos descendentes

Existen varios métodos descendentes para fabricar nanopartículas de metal. Sin embargo, el desgaste y la pirolisis son las técnicas más utilizadas. Por ejemplo, el método de desgaste implica moler partículas de macro o micro escalas en un molino de bolas a temperatura ambiente durante 100 horas, y luego ser recocidas a 1400 °C. Algunas de las partículas producidas están en el rango de nanoescala, y éstas se separan de las partículas más grandes<sup>(5)</sup>.

#### 2.1.3.2 Métodos ascendentes

En los métodos ascendentes para la síntesis de nanopartículas, los átomos y las moléculas se ensamblan desde sus componentes más pequeños mediante reacciones químicas controladas, esto hace de esta técnica más barata en comparación con los métodos de desgaste o pirolisis<sup>(11)</sup>.

Se puede usar precipitación o coprecipitación, si las condiciones de reacción y las condiciones posteriores al tratamiento se controlan cuidadosamente. Las reacciones de precipitación se encuentran entre los tipos más comunes y eficientes de reacciones químicas, que son utilizadas para producir materiales inorgánicos a escala industrial<sup>(5)</sup>.

Los métodos ascendentes se pueden sub dividir a su vez en síntesis química y en síntesis alternativa o verde.

- A. Síntesis química.** La síntesis química de nanopartículas ha sido ampliamente estudiada, debido a que juega un papel clave en el tamaño de las mismas. Se han desarrollado una gran variedad de métodos experimentales tales como: el método sol-gel, el método hidrotermal, desintegración alcotermal, sedimentación y precipitación rápida<sup>(12, 13)</sup>. En esta síntesis, se utilizan diversos reactivos químicos como agentes reductores y otros como agentes estabilizantes<sup>(13)</sup>.
- B. Síntesis alternativa o “verde”.** La síntesis alternativa o verde, se puede considerar al proceso de síntesis de nanopartículas utilizando agentes naturales como: vitaminas, extracto de plantas, hongos, bacterias entre otros. Estos agentes reducen el metal disuelto a nanometales de valencia cero, es por ello que son utilizados para la síntesis o biosíntesis. Al parecer lo que permite utilizar estos agentes son sus compuestos polifenólicos. La síntesis verde es simple, amigable con el medio ambiente y normalmente es un proceso de un solo recipiente. Algunos extractos pueden ser utilizados no solo como agentes reductores, sino también como agentes estabilizantes<sup>(14, 15)</sup>.

## 2.2 Extracto de subproductos de vitis vinífera

La matriz vegetal tales como: extracto de semilla, cascara y tallo de uva, utilizada en síntesis alternativa de nanopartículas es demasiado compleja, dificultando la identificación de los compuestos individuales, responsables de la reducción o bio-reducción en la reacción de síntesis de nanopartículas. Sin embargo, existen estudios que postulan a los polifenoles como los agentes en la síntesis verde<sup>(16)</sup>.

Los fenoles son compuestos químicos que se encuentran ampliamente distribuidos en las plantas. Los tres grupos más importantes son: los flavonoides, ácidos fenólicos y polifenoles, siendo el primer grupo uno de los más estudiados. Los fenoles son también antioxidantes y como tales atrapan radicales libres, previniendo que éstos se unan y dañen el ácido desoxiribonucleico (DNA), un paso crítico en la iniciación de los procesos carcinogénicos. Los compuestos antioxidantes son un grupo de vitaminas, minerales y enzimas que protegen nuestro cuerpo de la formación de los radicales libres<sup>(17)</sup>.

El elemento estructural fundamental que caracteriza a los compuestos fenólicos, es la presencia de al menos un núcleo bencénico que contiene como mínimo un grupo hidroxilo, libre o formando parte de otra función, éter, éster, heterósido. La gran

diversidad de los compuestos fenólicos hace difícil la presentación conjunta de: los métodos de extracción y aislamiento, procesos implicados en su biosíntesis, propiedades fisicoquímicas y biológicas. Dentro de estos compuestos encontramos a los flavonoides que son pigmentos casi siempre hidrosolubles, los cuales son responsables de la coloración de las flores, frutos y a veces de las hojas, de esa manera asegura la protección de los tejidos vegetales de los rayos ultravioleta<sup>(18)</sup>.

### **2.3 Adsorción**

La adsorción es la adhesión de moléculas de gas, líquido o sólidos disueltos, a una superficie. La capacidad de adsorción de distintos adsorbentes radica esencialmente en el tamaño de su superficie específica y la porosidad que poseen, teniendo una relación directa. Un adsorbente no requiere tener ambas propiedades ya que se puede evaluar cada una por separado<sup>(19)</sup>.

### **2.4 Componentes de la Membrana Inmovilizadora**

La membrana para efectos de esta investigación tiene un papel inmovilizador, es decir que la interfaz nos permitirá la fijación de las nanopartículas, esto brindará la capacidad de recuperación de las nanopartículas. Básicamente la membrana está compuesta por: la matriz polimérica y un plastificante. Además de las nanopartículas.

#### **2.4.1 Matriz Polimérica**

La matriz es el medio donde están inmovilizados u ocluidos los reactivos, en este caso las nanopartículas responsables de la adsorción de los metales pesados como Cr (VI). Se encarga de conferir a la fase reactiva las propiedades físicas adecuadas, como la elasticidad, la estabilidad mecánica y un tiempo de vida media<sup>(20)</sup>.

Dentro de los tipos de membranas de acuerdo a su proceso de preparación tenemos: membranas líquidas a granel (BLMs), membranas líquidas de emulsión (ELMs), membranas soportadas en líquido gelificado (GSLM) y membranas líquidas poliméricas (PLM). En la presente investigación se trabajó con membranas poliméricas PLMs.

Una característica favorable de las membranas poliméricas es que pueden auto soportarse. En estas membranas se incluye un plastificante que lo detallaremos más adelante, de esta

manera forma una membrana homogénea. Distintas investigaciones han mostrado que, una membrana polimérica se puede utilizar como un medio inmovilizante o de soporte de diferentes reactivos, y pueden ser utilizados en procedimientos de extracción, adsorción o degradación<sup>(21, 22)</sup>.

Una propiedad de la matriz polimérica que debemos resaltar es que la misma debe permanecer inerte, durante los procesos involucrados en las reacciones químicas que se hallan implicadas<sup>(23)</sup>.

- **Policloruro de Vinilo (PVC)**

El PVC es el polímero más utilizado como matriz polimérica, tanto para electrodos ion selectivos como para matrices inmovilizantes inertes. Este amplio uso es debido a su costo relativamente bajo, buenas propiedades mecánicas lo que le brinda durabilidad y su docilidad a la plastificación, lo que lo da mucha versatilidad<sup>(24)</sup>.

Los materiales como el vidrio, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual se puede entender como la temperatura necesaria para que el material disminuya su densidad, dureza y rigidez. Para poder trabajar óptimamente en una membrana, el PVC debe disminuir su  $T_g$ , para lo cual es necesario estar acompañado por aditivos como los plastificante<sup>(24, 25)</sup>.

#### 2.4.2 Plastificante

Los plastificantes se encuentran dentro de la categoría de aditivos para plásticos, en su mayoría se relacionan con el PVC. Normalmente, los aditivos son utilizados en pequeñas cantidades, las cuales tienen el objetivo de aumentar o mejorar las propiedades de los materiales en los que son utilizados a través de la mejora de su procesabilidad, desempeño y apariencia<sup>(26)</sup>.

Los plastificantes son disolventes orgánicos inmiscibles en agua, de alto punto de ebullición, los cuales tienen como función principal, mejorar la flexibilidad y procesabilidad del polímero, a través de la disminución de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  del segundo. Es decir, brinda homogeneidad y estabilidad a la solución, donde se encuentran los componentes para luego dar una estructura a la membrana junto con el

polímero. Para considerar que un plastificante es óptimo, este debe ser químicamente inerte y lipofílico<sup>(26-28)</sup>.

## 2.5 Metales Pesados

Se considera como metal pesado a cualquier elemento metálico o metaloide que tenga una densidad mayor a  $5 \text{ g/cm}^3$ , pueden ser tóxicos o venenosos aún a bajas concentraciones, los metales pesados que más se investigan por su presencia en el medio ambiente son: mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), talio (Tl), zinc (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) y plomo (Pb)<sup>(29-31)</sup>.

Estos metales se encuentran ampliamente distribuidos en la corteza terrestre, no son biodegradables por la naturaleza. Además, tienden a ser bioacumulados en organismos vivos. Ellos entran en el cuerpo humano a través del aire, el agua y los alimentos. Un número pequeño tiene un papel esencial en el metabolismo de los seres humanos y animales en cantidades de traza, pero una elevación en la concentración puede causar toxicidad y riesgos graves para la salud<sup>(30, 32)</sup>.

La toxicidad de los distintos metales pesados depende de varios factores, incluyendo la dosis, la ruta de exposición y las especies químicas, así como la edad, el género, la genética y el estado nutricional de los individuos expuestos. Además, muestran mecanismos de toxicidad, genotoxicidad y carcinogenicidad<sup>(33, 34)</sup>.

## 2.6 Cromo

El cromo (Cr) es un metal pesado que se encuentra abundantemente en la corteza terrestre, es un elemento de transición situado en el grupo VI-B de la tabla periódica con una configuración electrónica de estado fundamental de  $[\text{Ar}] 3d^5, 4s^1$ . Su color es blanco-gris brillante, su masa molecular es de  $51.996 \text{ gr. Mol}^{-1}$  y tiene un punto de fusión y ebullición muy altos,  $1875^\circ\text{C}$  y  $2665^\circ\text{C}$ , respectivamente, su densidad es de  $7.19 \text{ gr. mL}^{-1}$ <sup>(35, 36)</sup>.

El cromo existe en estados de oxidación desde -2 a +6. Los compuestos exhiben un amplio rango de geometrías incluyendo cuadrado plano, laminar, tetraédrica, octaédrica y otras formas distorsionadas. En la naturaleza, es principalmente encontrado como  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  en donde el cromo está en su estado de oxidación +3. Para que el cromo se encuentre en un estado de oxidación en particular depende de varios factores como: el pH, potencial redox

y cinética. Termodinámicamente el cromo en estado de oxidación de +3 y +2 son los estados más estables, mientras que los estados +3 y +6 son los más comunes encontrados en soluciones acuosas. El cromo +6, es el ion cromato que se oxida fuertemente en pHs bajos y menos en soluciones básicas, también forma poliácidos y polianiones. Es hecho debe de ser considerado al momento de analizar cromo total en muestras<sup>(37)</sup>.

En medio ácido el cromo hexavalente existe en las especies de tetrahidroxocromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) y dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Y en pHs alcalinos está presente como tetraoxocromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) en soluciones. El cromo hexavalente tiene mayor movilidad en medios vivos que el trivalente. Por tanto, incrementa su capacidad tóxica. El cromo trivalente es más fuertemente retenido en el suelo, pero es probablemente oxidado a cromo hexavalente por los óxidos de manganeso presentes en el suelo<sup>(38)</sup>.

### 2.6.1 Cromo en el ambiente

El descubrimiento, así como el uso del cromo, comenzaron muy recientemente para un metal tan extendido en el ambiente. A finales de 1700, el crocoíta mineral que contiene cromato de plomo finamente dividido, se descubrió en Siberia y se utilizó por primera vez como un pigmento. El cromo se encuentra en todos los estados del ambiente, incluidos el aire, el agua y el suelo.

Aunque sólo alrededor del 15% del cromo extraído se utiliza en la fabricación de productos químicos, la mayoría de las aplicaciones de cromo utilizan la química del cromo. Por ejemplo, la naturaleza "inoxidable" del acero, se debe a las propiedades químicas de los óxidos de cromo que se forman en la superficie de la aleación. De forma similar, las propiedades protectoras del cromado de los metales, el tratamiento con arseniato de cobre cromado (CCA) de la madera y el curtido al cromo del cuero son todos dependientes de la química del cromo<sup>(39)</sup>.

Algunas de las industrias más conocidas, que emanan cromo son: la industria textil, tintes, galvanoplastia y curtiembres. Esta última está impulsada por el mercado del cuero, el cual es uno de los contribuidores más importantes de la economía global. Más del 90% del cuero producido a nivel mundial es curtido con químicos que contienen cromo, el más utilizado es el sulfato de cromo  $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$ . Las sales de cromo no pueden ser completamente absorbidas por el tejido, por tanto, el exceso es descargado en los

efluentes acuosos. El cromo de las curtiembres mayormente es el Cr (III), pero es fácilmente oxidable a Cr (VI) en medio acuoso<sup>(40)</sup>.

En el Perú la emisión de cromo en la industria es regulada por el ministerio de la producción, el mismo establece que los Límites Máximos Permisibles (LMP) de Cr (VI) de efluentes para aguas superficiales es de 0.3 mg/L para curtiembres en curso, 0.2 mg/L para curtiembres nuevas y en el caso de alcantarillado el LMP es de 0.4 mg/L<sup>(41)</sup>.

### 2.6.2 Toxicidad por cromo

Los estudios en animales de experimentación, así como en humanos, han establecido el papel esencial de dosis a nivel "trazas" de Cr (III) (50 - 200  $\mu$ g/día), para el mantenimiento normal del metabolismo de la glucosa. Este consumo por vía oral no representa un problema de toxicidad. La dosis letal vía oral en adultos se considera entre 1900 a 3300 mg trivalente solubles por kilogramo de peso corporal, y 50 a 70 mg de cromo hexavalente solubles por kilogramo de peso corporal. Por comparación el Cr(VI) parece ser de 10-100 veces más tóxico que el cromo trivalente por esta ruta de exposición. Las características clínicas de un envenenamiento agudo son: vómitos, diarrea, hemorragia y pérdida de sangre dentro del tracto gastrointestinal lo que conduce a un shock cardiovascular. Si el paciente sobrevive los principales efectos de la ingestión oral de dosis tóxicas de cromo son necrosis hepática y renal<sup>(42, 43)</sup>.

Las vías primarias de exposición al cromo a niveles peligrosos son: dérmicas e inhalación, debido a que los que tienen mayor contacto con el reactivo son los trabajadores de las empresas que utilizan cromo, aunque hay casos de ingesta accidental e ingesta sin conocimiento a través de agua contaminada<sup>(44)</sup>.

La inhalación de compuestos de Cr [VI] provoca una marcada irritación del tracto respiratorio. Es por ello, que se han presentado ulceración y perforación del tabique nasal, rinitis, broncoespasmo y casos de cáncer en trabajadores empleados en las industrias productoras de cromo e industrias que utilizan cromo hexavalente. Los estudios en animales de experimentación han confirmado que Cr (VI) es cancerígeno por inhalación, pero no por ingestión o contacto con la piel. En el caso de exposición dérmica el Cr (VI) se presentan úlceras crónicas y dermatitis aguda, pero los estudios indican que la

absorción de sales de cromo es pobre por esta vía en comparación con la vía oral o por inhalación<sup>(45)</sup>.

Los compuestos de Cr (VI) solubles en agua, fueron consistentemente activos en numerosos estudios, que abarcaban una amplia gama de ensayos de efectos genéticos y relacionados. En particular, los dicromatos y cromatos de potasio, sodio y amonio, trióxido de cromo, cromatos de calcio y estroncio indujeron daños en el ADN, mutación génica, intercambio de cromátidas hermanas, aberraciones cromosómicas, transformación celular y mutaciones letales dominantes en una serie de dianas, incluyendo células animales *in vivo* y humanas *in vitro* (OMS, 1990) <sup>(42)</sup>.

En cuanto a la actividad carcinogénica, la mutagenicidad del cromo se ha encontrado principalmente con sales hexavalentes. En la mayoría de los sistemas de ensayo utilizados, el cromo trivalente parece inactivo. Sin embargo, puede considerarse como evidente que el último mutágeno que se une al material genético es la forma trivalente producida intracelularmente a partir del cromo hexavalente, el cual puede ser adsorbido fácilmente vía oral o pulmonar a diferencia del cromo (III) que difícilmente llega a sobrepasar la membrana celular<sup>(46)</sup>.

### **2.6.3 Lineamientos de exposición al cromo**

Los Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario, aprobado por el Ministerio del ambiente peruano es de 0.05 mg/L de cromo hexavalente en agua<sup>(47)</sup>. Mientras que el valor máximo permisible de cromo hexavalente en efluentes industriales establecido por La Organización Mundial de la Salud (OMS) es de 0.005 mg/L<sup>(48)</sup>.

## **2.7 Espectrofotometría**

La espectrofotometría es una técnica de medición ampliamente utilizada en muchos campos de la ciencia. Un espectrómetro óptico funciona comparando la intensidad de la señal de la luz electromagnética, que sale de la muestra y la luz incidente, que entra en la muestra. El espectro electromagnético se obtiene cuando la luz pasa a través de una rejilla de difracción y forma un patrón de difracción, ya que el mismo depende de la longitud de onda de la luz. Por lo tanto, la relación de intensidad en la señal de la luz de transmisión y la luz incidente, revela los espectros de transmitancia o absorbancia de la muestra<sup>(49, 50)</sup>.

La espectroscopia UV-visible (UV-vis), así como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X en polvo (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), pueden ser utilizadas para la determinación del tamaño y la morfología característica de las NPs<sup>(51)</sup>.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) valida cuatro métodos para la determinación de Cr (VI): co-precipitación, colorimétrico con difenilcarbazida, complejación/extracción y polarografía de pulso diferencial. Balasubramanian y Pugalenti propusieron la comparación entre las tres técnicas analíticas, a saber, ICP-AES, FAAS y el espectrofotómetro UV-visible, para la determinación de cromo total en las aguas residuales de las curtiembres. Los resultados obtenidos fueron muy similares, resultando en que la aplicación de detector UV-Visible es más conveniente, ya que este es un método relativamente barato y fácilmente disponible en los laboratorios<sup>(52)</sup>.

La concentración de Cr (VI) se determina utilizando un método indirecto de espectrofotometría UV-Visible, basado en la reacción de Cr (VI) y difenilcarbazida, que forma un complejo color rojo-violeta. La absorbancia del complejo coloreado se mide en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 540 nm<sup>(53)</sup>.

## 2.8 Diseño factorial

Las investigaciones experimentales normalmente persiguen un propósito, a pesar de que los mismos varían mucho de una investigación a otra, generalmente lo que se busca es la optimización de un proceso, de reacción, adsorción, desorción, entre otros. Cada experimento necesario para lograr esta optimización tiene un costo. Deben ser lo más claros, inequívocos y proporcionar la información requerida para lo que han sido ejecutados. Los aspectos estadísticos que se orientan a estructurar experimentos para maximizar las posibilidades de éxito, son llamados Diseños Experimentales. Los mismos nos permiten reducir los recursos necesarios para culminar las investigaciones<sup>(54)</sup>.

Existen cuatro diseños experimentales básicos, el de bloques aleatorios, cuadrados latinos, diseño factorial y diseño anidado. Un factor es una variable que puede o no influir significativamente en el proceso de estudio. El diseño experimental que nos permite combinar todos los niveles de un factor dado, con todos los niveles de otro factor, es el

Diseño Factorial y esto también nos permite saber si existe interacción entre los factores. Por eso es que se le considera como una de las mejores opciones para estudiar simultáneamente el efecto de varios factores sobre la respuesta y sus interacciones<sup>(55)</sup>.

Al investigar un factor por separado, el número de experimentos requeridos es mayor y es posible que los resultados no sean los óptimos. Es por ello, que al estudiar conjuntamente varios factores, es posible encontrar un modelo que describa el comportamiento general del fenómeno en estudio y encontrar la combinación de niveles de los factores que optimizan esa respuesta<sup>(56)</sup>.



# Capítulo 2

## Metodología

### 3.1. Campo de investigación

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo durante los meses de febrero a agosto del 2017, en las instalaciones de la Universidad Católica de Santa María. Pabellón H-202 Laboratorio de Investigación de nuestra institución, disponible para la Maestría de Química del Medio Ambiente.

### 3.2. Unidades de Estudio

En este trabajo se evaluó la capacidad de adsorción de las nanopartículas sintetizadas a partir de extracto de *Vitis Vinífera L.* (uva), para remover Cr (VI), y la fusión de factores para optimizar las condiciones de la adsorción, con el fin de obtener la máxima adsorción de cromo hexavalente en soluciones acuosas.

### 3.3. Estrategia de Recolección de Datos

Se recolectó el subproducto de *Vitis Vinífera L.* (uva) del Fundo de la Universidad Católica de Santa María ubicado en la provincia de Caylloma, región Arequipa, en el mes de marzo. El material obtenido pertenece al subproducto de la elaboración del Pisco

Acholado del Fundo la Católica, el cual fue elaborado con uvas pisqueras oscuras, las cuales son Negra Criolla, Mollar y Quebranta.

### **3.4. Materiales y Equipos**

#### **3.4.1. Reactivos**

Todos los reactivos usados en este trabajo fueron de grado analítico. Se utilizó policloruro de vinilo (PVC) de alto peso molecular y 2-nitrofenil-octil-eter (NPOE) del laboratorio Sigma-Aldrich. Además, tetrahidrofurano (THF) de Merck. Los cuales fueron utilizados para la elaboración de la membrana inmovilizadora.

El dicromato de potasio utilizado fue elaborado por el laboratorio Merck, a partir de una solución madre de este compuesto de aproximadamente 500 ppm de Cr (VI) fueron preparadas las diferentes soluciones con las que se evaluó la membrana.

Se utilizó agua ultra pura para la preparación de todas las soluciones. El pH final fue ajustado por la adición de 0.5 mol L<sup>-1</sup> de ácido clorhídrico. Además, el acetato de cobre con el que se trabajó fue adquirido de Merck.

#### **3.4.2. Software**

El software con el que se realizó la evaluación fue Statgraphics Centurion XV versión 15.2 (StatPoint Inc., Warrenton, Virginia, EEUU) y Microsoft Office Excel Professional Plus 2010 (Microsoft Corporation, Redmon, Washington, EEUU).

#### **3.4.3. Materiales**

Como medio de contención para la membrana se utilizó cortes uniformes de un tubo de PVC cedula 40 de aproximadamente 5 mm de altura con un diámetro de 4 cm y como sellador silicona transparente. Todos los componentes fueron obtenidos del medio local.

#### **3.4.4. Equipos**

Se utilizó como equipo de medición el dispositivo espectrofotómetro Cary60 UV-Vis (Agilent Technologies). Un pH-metro 827 (Metrohm) fue utilizado, después de la calibración con buffers estándar Merck, para las determinaciones de pH.

Un sistema de purificación de agua Simplicity UV – Ultrapure Water, fue usado para la obtención de agua ultra pura. Además, un Stirring Hot plate, Marca Thermo Scientific fue utilizado para homogenizar las soluciones que estuvieron en contacto con la membrana. Se utilizó la estufa, Marca Memmert, para la deshidratación de las nanopartículas. Todos los reactivos fueron pesados con ayuda de una Balanza Analítica, Marca: Sartorius, Modelo: Entris 224-1S.

Para la elaboración del extracto se utilizó papel filtro Whatman Grado 1. La licuadora, marca Oster, material de laboratorio y el sonicador, marca Bransonic – Ultrasonic Cleaner. Además, se utilizaron la micropipeta, y la micropipeta, marca Eppendorf de 20 a 200  $\mu\text{L}$  y de 100 a 1000  $\mu\text{L}$ .

### 3.5. Metodología

#### 3.5.1. Elaboración extracto de subproductos industriales de *vitis vinífera* (uva)

El subproducto industrial de *vitis vinífera* (orujo) se obtuvo del Fundo de la Universidad Católica de Santa María ubicado en la provincia de Caylloma, región Arequipa.

El orujo seco se lavó con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente por 72 horas y se trituró utilizando una licuadora. Se pesó 1 gr de orujo triturado por 10 mL de agua ultra pura. El primero se adicionó al segundo que se encontró a 60°C. Se dejó a esta temperatura por 5 minutos con agitación constante. Se dejó enfriar y se filtró a condiciones normales con papel filtro Whatman Grado 1.

#### 3.5.2. Síntesis de Nanopartículas

La síntesis de nanopartículas se elaboró con acetato de cobre 0.1 M y extracto de orujo, el extracto obtenido en el paso anterior fue adicionado por goteo a temperatura ambiente, posteriormente se sónico por 60 minutos y se dejó secar en la estufa a 40°C por 72 horas. Se obtuvo un polvo de color verde turquesa grisáceo.

#### 3.5.3. Preparación de la membrana

La preparación de la membrana, se realizó a partir de una mezcla de: policloruro de vinilo (matriz), 2-nitrofenil-octil-éter (plastificante), tetrahidrofurano (disolvente) y nanopartículas(57). Se buscó las cantidades adecuadas de cada componente para obtener

una membrana delgada, elástica y resistente para que las nanopartículas queden sostenidas apropiadamente.

Una vez preparada esta mezcla se colocó en una placa Petri de vidrio de 5cm de diámetro, una vez evaporado el solvente, se colocó la membrana en el soporte circular de PVC cédula 40 de 5 mm de alto y 4 cm de diámetro, se lavó con agua destilada para remover los posibles excedentes e impurezas y se dejó secar a temperatura ambiente.

#### **3.5.4. Caracterización de nanopartículas por SEM – XRD – FTIR**

Las nanopartículas se caracterizaron por mediciones de difracción de rayos X en polvo (XRD), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM)<sup>(58)</sup>. Con ello se pudo determinar la composición y la morfología de las mismas.

#### **3.5.5. Preparación de Soluciones**

- Solución Stock de Cromo 500 ppm

Se disolvió 1,41 gr de cromato de potasio con agua ultra pura y se enrasó en una fiola de 250 mL.

- Soluciones estándar de Cromo

Se realizaron 3 soluciones a diferentes concentraciones de Cromo (VI) (5; 10 y 15 mg/L) a partir de una solución stock de 500 mg/L. Se ajustó el pH a (2, 6 y 10) con HCl 0,5 N y se enrasó con agua UP a un volumen final de 250 mL.

#### **3.5.6. Evaluación de las nanopartículas soportadas en una membrana**

Para realizar la evaluación de la membrana se elaboró un diseño experimental teniendo en cuenta cuatro variables: pH, concentración de nanopartículas, concentración inicial del metal y temperatura. Se desarrollada la matriz correspondiente al diseño experimental y se procedió a realizar los ensayos de adsorción, finalmente se analizan los resultados estadísticamente.

Se midió la concentración inicial ( $C_i$ ) y concentración final ( $C_f$ ) del analito Cr (VI) en solución por espectroscopia UV-Visible, a través del método de difenilcarbazida (5 mg/mL).

### 3.5.7. Tiempo de contacto

Se utilizó soluciones de Cr (VI) de 5 mg/L con membranas que contenían 0.0032 gr/cm<sup>2</sup> de nanopartículas. El proceso de adsorción se realizó en un sistema batch por 120 min, bajo agitación constante y a temperatura ambiente (20°C ± 1°C) para determinar el tiempo de contacto óptimo.

### 3.5.8. Diseño Experimental

La primera etapa del diseño experimental fue determinar las variables de trabajo según los objetivos de la presente investigación. Se detallan en la Tabla 1.

**Tabla 1. Valores de las variables elegidas para la determinación del diseño factorial 2<sup>4</sup> con un punto central en el proceso de adsorción de Cromo (VI).**

VARIABLES	VALORES
[ ] inicial, ppm	5
	10
	15
[ ] Nanopartículas, gr/cm <sup>2</sup>	0.0011
	0.0022
	0.0032
pH	2
	6
	10
	20
Temperatura °C	40
	40
	60

La caracterización del proceso de la adsorción de Cr (VI) por nanopartículas sostenidas en una membrana de PVC, se realizó empleando un diseño factorial 2<sup>k</sup> de cribado, en el cual se evaluaron cuatro factores; pH, concentración inicial, temperatura y concentración de nanopartículas, respectivamente.

Esto nos permitió desarrollar el diseño factorial  $2^4$  con un punto central, en la Tabla 2 se puede observar claramente que se asignan 3 valores: -1, 0, 1. Dónde se establece el valor máximo en 1, el valor mínimo en -1 y el punto central en 0. Esto fue extraído directamente del software Statgrafics.

**Tabla 2. Matriz de diseño de cribado con variables codificadas**

Ensayos	Variables			
	pH	[ ] metal ppm	Temperatura °C	[ ] Nanopart. gr/cm <sup>2</sup>
1	0	0	0	0
2	-1	-1	-1	-1
3	1	-1	-1	-1
4	-1	1	-1	-1
5	1	1	-1	-1
6	-1	-1	1	-1
7	1	-1	1	-1
8	-1	1	1	-1
9	1	1	1	-1
10	0	0	0	0
11	-1	-1	-1	1
12	1	-1	-1	1
13	-1	1	-1	1
14	1	1	-1	1
15	-1	-1	1	1
16	1	-1	1	1
17	-1	1	1	1
18	1	1	1	1
19	0	0	0	0

Adicionalmente, se puede apreciar una tabla con los variables reales (Tabla 3). Utilizando el software Statgrafics, se obtuvo la matriz de ensayos a realizar, los cuales determinarían las condiciones óptimas del proceso y con ellos el mayor porcentaje de remoción.

Para el caso del pH, se evaluó a dos valores de que fueron: 2, 10 incluyendo como punto central 6. Según el software, el valor medio debería ser 6. Mientras que para la concentración del metal a estudiar se consideró en dos concentraciones: 5, 15 ppm y un punto medio de 10 ppm. En el caso de la temperatura, se consideraron dos puntos en: 20, y 60°C con un punto medio en 40°C. Y la concentración de las nanopartículas de forma similar, se consideraron dos: 0.0011, 0.0032 gr/cm<sup>2</sup> con un punto medio en 0.0022, gr/cm<sup>2</sup>. En el caso de las nanopartículas, la concentración varía respecto a la cantidad agregada inicialmente, debido a que usamos una menor superficie, considerando

que para la preparación de la lámina se tomó un radio circular de 5cm y el soporte en que se colocó la lámina posee un área circular de 4cm de diámetro. Por ello reportamos las nanopartículas en  $\text{gr}/\text{cm}^2$  y no en unidades de concentración normales o porcentajes como otros autores.

**Tabla 3. Matriz de diseño de cribado con variables reales**

Ensayos	Variables			
	pH	[ ] metal ppm	Temperatura °C	[ ] Nanopart. gr/cm <sup>2</sup>
1	6	10	40	0.0022
2	2	5	20	0.0011
3	10	5	20	0.0011
4	2	5	60	0.0011
5	10	5	60	0.0011
6	2	5	20	0.0032
7	10	5	20	0.0032
8	2	5	60	0.0032
9	10	5	60	0.0032
10	6	10	40	0.0022
11	2	15	20	0.0032
12	10	15	20	0.0011
13	2	15	60	0.0011
14	10	15	60	0.0011
15	2	15	20	0.0032
16	10	15	20	0.0032
17	2	15	60	0.0032
18	10	15	60	0.0032
19	6	10	40	0.0022

Debido a que los efectos de los factores de la matriz tienen un comportamiento lineal no es necesario realizar una optimización con otros métodos, ya que no hay desvíos ni curvas que se presenten.

### 3.5.9. Cinética de Adsorción

De acuerdo a las condiciones óptimas derivadas del diseño factorial de cribado, se procedió a realizar el experimento para determinar la cinética de adsorción. El proceso se llevó a cabo por un tiempo de 12 min., a una temperatura de 60 °C, con soluciones a un pH de 2 y la concentración inicial teórica del analito fue de 15 ppm, los ensayos se desarrollaron por triplicado.

Un importante resultado, para analizar el fenómeno que estamos observando, es estudiar la cinética de la reacción o por lo menos, determinar el orden de la reacción. En este sentido, se analizó la cinética de adsorción utilizando dos modelos cinéticos, la ecuación de primer orden y la de segundo orden, con la finalidad de conocer la constante de velocidad de adsorción por parte del adsorbente, es este el que controla el tiempo de residencia del adsorbato en solución. Cuando realicemos las gráficas correspondientes, podremos visualizar comparativamente, la naturaleza de las reacciones, y mediante softwares estadísticos determinaremos la constante de velocidad y con ello el tipo al que pertenece.

La ley de velocidad para una reacción de primera orden, pueden expresarse como:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{Ecu 1}$$

Donde el signo negativo indica que el elemento a analizar está desapareciendo, y en nuestro caso particular, estamos evaluando como el reactivo desaparece, si multiplicamos a ambos lados por menos uno, obtenemos

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \text{Ecu 2}$$

Esta última ecuación podemos ordenarla colocando las concentraciones en un lado de la ecuación y el tiempo en la otra, logrando

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \text{Ecu 3}$$

Rápidamente nos damos cuenta que al tener en cada termino de la ecuación una variable, esto puede ser integrado

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt \quad \text{Ecu 4}$$

En el lado izquierdo de la ecuación, integramos desde la concentración inicial  $[A]_0$  a la concentración a cualquier tiempo  $[A]$ , en el lado derecho integramos desde el tiempo inicial 0 a cualquier tiempo t. Ambas son integrales de tabla, la cuales se hallan definidas y podemos resolverlas, para lograr la siguiente ecuación

$$\ln[A] - \ln [A]_0 = -k (t - 0) \quad \text{Ecu 5}$$

Por propiedad de logaritmos podemos reagrupar la ecuación anterior

$$\frac{\ln[A]}{[A]_0} = -kt \quad \text{Ecu 6}$$

Si aplicamos la exponencial neperiana a ambos lados de la ecuación anterior, obtenemos la siguiente expresión

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad \text{Ecu 7}$$

Por último, entonces despejamos la concentración a cualquier tiempo t.

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{Ecu 8}$$

Esta última ecuación, nos permite ver que una reacción química en la cual, si seguimos al reactivo, la gráfica será de decaimiento exponencial.

Si reordenamos la ecuación 5, o sacamos el logaritmo natural de la ecuación 8 y en ambos casos despejamos la concentración a cualquier tiempo tendremos

$$\ln[A] = \ln [A]_0 - kt \quad \text{Ecu 9}$$

A esta se le conoce como la ecuación lineal de primer orden para un proceso cinético.

Si nuestra reacción fuese de segundo orden, entonces la ley de velocidad puede ser escrita como

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{Ecu 10}$$

Multiplicando por menos uno y ordenando las variables tenemos

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt \quad \text{Ecu 11}$$

Si integramos de la concentración inicial a la concentración final, y del tiempo inicial al tiempo final, obtenemos

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \quad \text{Ecu 12}$$

Por integración de tabla, y Si evaluamos en función de los extremos

$$-\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right) = -k(t - 0) \quad \text{Ecu 13}$$

Si factorizamos de ambos lados el signo negativo

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{Ecu 14}$$

Esta ecuación para una reacción que sigue una ley de segundo orden, es una recta respecto a la inversa de la concentración. Toda reacción que siga esta ley deberá poder graficarse como una recta cuya pendiente es la constante de velocidad.

### 3.5.10 Isotermas - Capacidad de Adsorción

Al igual que en la cinética de adsorción, las isotermas se trabajaron con los valores óptimos derivados del diseño factorial. Adicionalmente, se consideró el tiempo determinado en el estudio de cinética. El estudio de las isotermas se realizó a 60°C y dos temperaturas tanto a la derecha como a la izquierda, con un gradiente de 10°C, en cada caso, se trabajó en triplicado.

Los datos obtenidos se analizaron con dos modelos de isotermas: de Langmuir y Freundlich, para determinar cuál es el fenómeno de adsorción involucrado en nuestro estudio.

La isoterma Langmuir, describen la adsorción del soluto en una solución líquida es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecu 15.}$$

Las constantes  $q_m$  y  $K_L$  son características de la ecuación Langmuir y se pueden determinar con la forma linealizada de la ecuación, la cual quedaría de la siguiente forma.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad \text{Ecu 16.}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad máxima de adsorción en equilibrio y  $C_e$  es la concentración del adsorbato o adsorbente en equilibrio.

La isoterma de Freundlich se expresa con la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecu 17.}$$

Dónde  $K_F$  y  $1/n$  son constantes empíricas dependientes de una serie de factores ambientales; éstas pueden ser obtenidas a partir de la misma ecuación linealizada la cual se representa como sigue(59):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecu 18.}$$

### 3.5.11 Desorción o regeneración

El proceso de desorción permite regenerar y con esto reutilizar las nanopartículas inmovilizadas en una membrana, además permite la recuperación del material adsorbido. La desorción del Cr (VI) se desarrolló con una solución de HCl 1 M y una solución de NaOH 1 M por 30 min.

# Capítulo 3

## Resultados y Discusión

### 4.1 Elaboración extracto de subproductos industriales de *vitis vinífera* (uva)

El subproducto industrial de *Vitis Vinífera L.* (orujo de uva) recolectado, se originó como residuo de la fase inicial de la elaboración del pisco (prensado) en el Fundo La Católica-Majes de la Universidad Católica de Santa María, ubicado en la provincia de Caylloma, región Arequipa. El material obtenido pertenece al subproducto de la elaboración del Pisco Acholado, el cual fue elaborado con uvas pisqueras oscuras, constituidas fundamentalmente por: Negra Criolla, Mollar y Quebranta. El residuo estaba compuesto por cascara, pepas y tallos (Figura 4.1), estos residuos no tienen utilidad aparente.



**Figura 4.1.** Subproducto industrial de *vitis vinífera*, usado en el presente trabajo.

El residuo fue adquirido seco, se procedió a lavado con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente por 72 horas. Posteriormente todo el residuo, es decir cáscara pepas y tallos fueron triturados utilizando una licuadora. A diferencia de Krishnaswamy *et al*<sup>(16)</sup> quien utiliza el residuo fresco y cada componente por separado y Varma *et al*<sup>(60)</sup> quien utiliza vino ya elaborado, nosotros procedimos a usar el subproducto seco.

Del subproducto triturado, se prepara una solución al 10% P/V, esto significa que se pesó 1 gr del residuo por 10 mL de agua ultra pura, el agua se precalentó a la temperatura de 60°C., se mantuvo a esta temperatura mediante una “hot plate” por 5 minutos aplicando agitación constante, luego de los 5 minutos, se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, a condiciones normales de laboratorio, se procedió a un filtrado por dos veces utilizando un papel filtro Whatman Grado 1, para eliminar el material en suspensión o sólidos presentes, los residuos se pueden apreciar en la Figura 4.2, en el primer filtrado, gran parte del material sólido en suspensión queda retenido en el papel filtro Whatman Grado 1, mientras que, en el segundo filtrado, ya no se aprecia cantidad significativa de material en suspensión.



**Figura 4.2.** Papel filtro Whatman Grado 1. primer y segundo filtrado

El filtrado que observamos en la Figura 4.3, la probeta del lado izquierdo contiene el líquido residual después del primer filtrado, mientras que la probeta del lado derecho contiene el líquido residual del segundo filtrado. Sin embargo, el filtrado final fue utilizado el mismo día de su preparación, en el proceso de síntesis de las nanopartículas de Cu<sup>0</sup>, el volumen remanente puede ser guardado bajo condiciones de refrigeración, por periodos de tiempo prolongado, sin perder sus características físicas, pero puede existir la posibilidad de cambio químico, por lo que se recomienda no más allá de 72 horas en su tiempo de almacenado.



**Figura 4.3.** Extracto acuoso de subproductos de *Vitis Vinífera L.* (uva) primer y segundo filtrado

#### 4.2 Síntesis de Nanopartículas

La síntesis de nanopartículas se elaboró mediante acetato de cobre en una concentración 0.1 M y el filtrado en relación 1:3, el cual fue adicionado por goteo a temperatura ambiente, al igual que Mallikarjuna *et al*<sup>(61)</sup> y Yen-Hsun *et al*<sup>(62)</sup>, quienes trabajaron con desechos industriales, extractos de plantas y realizaron la síntesis a temperatura ambiente, sin necesidad de proporcionar calor a la reacción, el líquido resultante fue el que mostramos en la Figura 4.4 lado izquierdo. Posteriormente se sónico por 60 minutos y se dejó secar en la estufa a 40°C por 72 horas (lado derecho de la Figura 4.4).

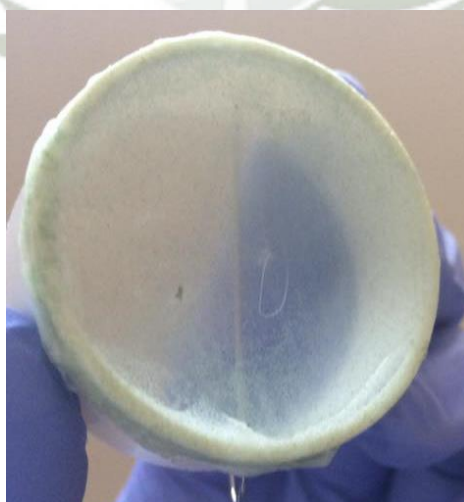


**Figura 4.4.** Nanopartículas en solución y en polvo

### 4.3 Preparación de la membrana

La preparación de la membrana se procedió como indicamos en la sección 3.5.3, la cual es un método general para membranas de electrodo ion selectivo, ya que requerimos las mismas características en una membrana, como son: elasticidad, resistencia. Adicionalmente, que su espesor sea inferior a 3mm. Siguen la bibliografía, las membranas de policloruro de vinilo (matriz) que contienen, 2nitrofenil-octil-éter (plastificante), tetrahidrofurano (disolvente) y un ionóforo<sup>(63-67)</sup> son las más adecuadas. La presente investigación utilizó los mismos componentes, solo cambiando el ionóforo mencionado por las nanopartículas. Se procedió a elaborar membranas con diferentes proporciones de los componentes antes mencionados.

La combinación que obtuvo las mejores características deseadas fue: 30 mg de policloruro de vinilo, 58  $\mu$ L de 2-nitrofenil-octil-éter y 63 mg de nanopartículas, los cuales fueron colocados en un tubo de vidrio donde se le adicionó 1.5 mL de tetrahidrofurano, se homogenizó durante 5 minutos en vortex y se sonicó por 120 minutos. Luego todo el contenido del tubo de vidrio se colocó en una placa Petri de vidrio de 5cm de diámetro, que por efecto de la tensión superficial de la mezcla, ocupó todo el área de la placa Petri, el solvente se dejó evaporar al ambiente, a una temperatura aproximada de 25°C. La película obtenida, se colocó en el soporte circular de PVC cédula 40 de 5 mm de alto y 4 cm de diámetro interno, se lavó con agua destilada para remover los posibles excedentes e impurezas y se dejó secar a temperatura ambiente. En la Figura 4.5, se muestra el soporte que incluye la membrana.

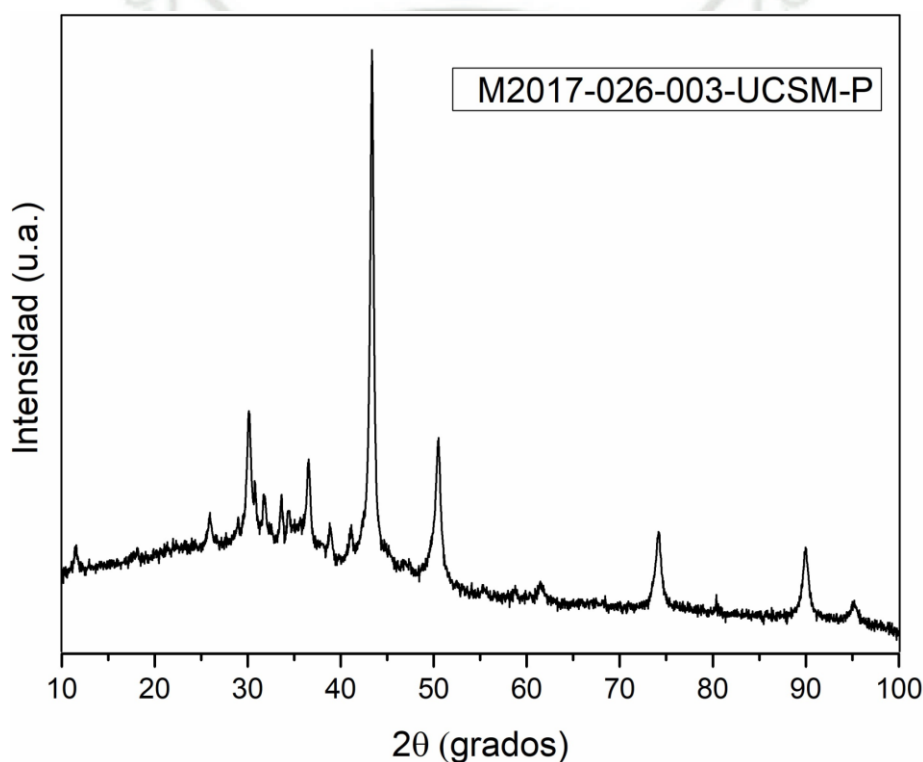


**Figura 4.5.** Nanopartículas en membrana.

#### 4.4 Caracterización de nanopartículas por SEM – XRD – FTIR

Las nanopartículas se caracterizaron por mediciones de: difracción de rayos X en polvo (XRD), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Con estos resultados, se pudo determinar la composición y la morfología de nuestras nanopartículas.

Para la medición de rayos X en polvo (XRD), se realizó en un difractómetro marca BRUKER, modelo D8-FOCUS, de propiedad de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, en el Laboratorio de Difracción de Rayos X. El Difractograma obtenido de nuestra muestra en polvo de las nanopartículas se presenta en la figura 4.6.



**Figura 4.6.** Difractograma XRD – Nanopartículas en polvo

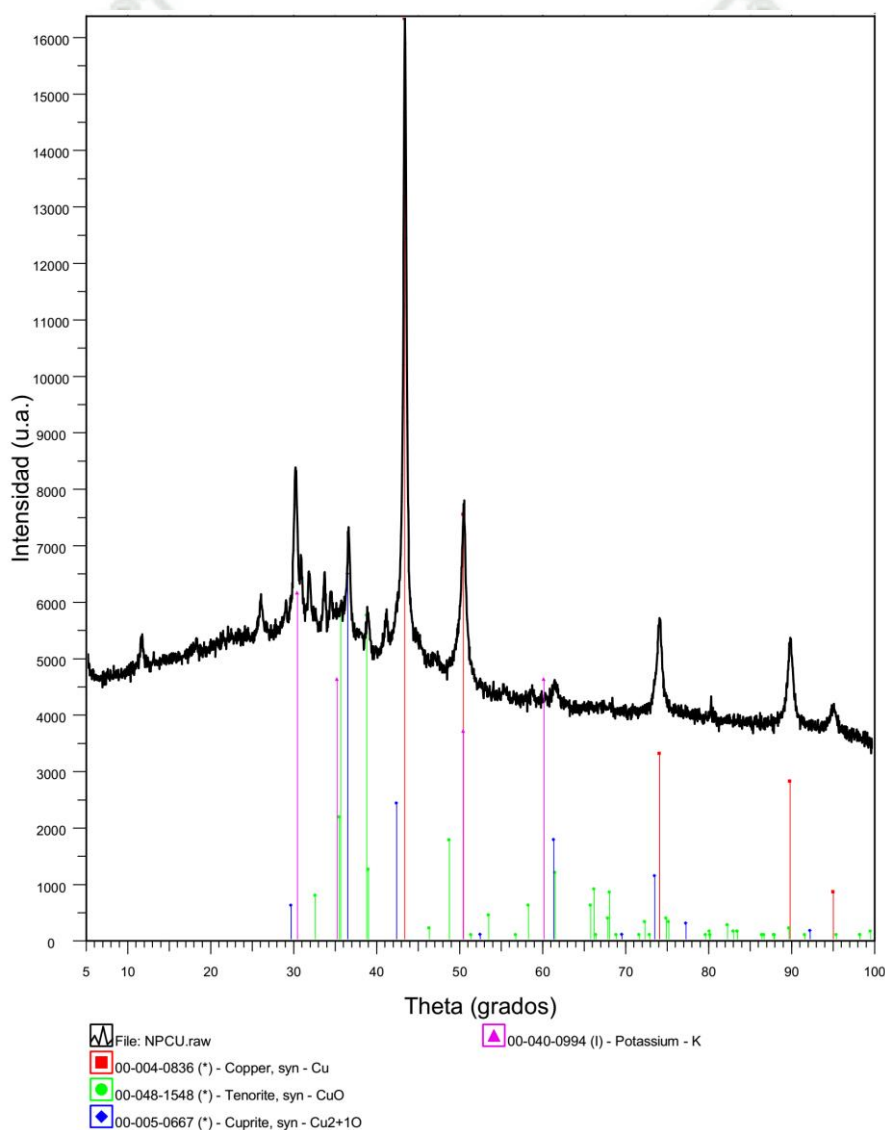
En la Tabla 4, se presenta la composición del material inorgánico presente en la muestra, donde observamos que el principal componente es el cobre cero valente.

**Tabla 4.** Composición presente en la muestra M2017-026-003-UCSM-P.

Muestra	Fase	% W
M2017-026-003-UCSM-P	Cuprita (Cu <sub>2</sub> O)	9.61
	Cobre (Cu)	73.73
	Tenorita (CuO)	4.90
	Potasio (K)	11.76

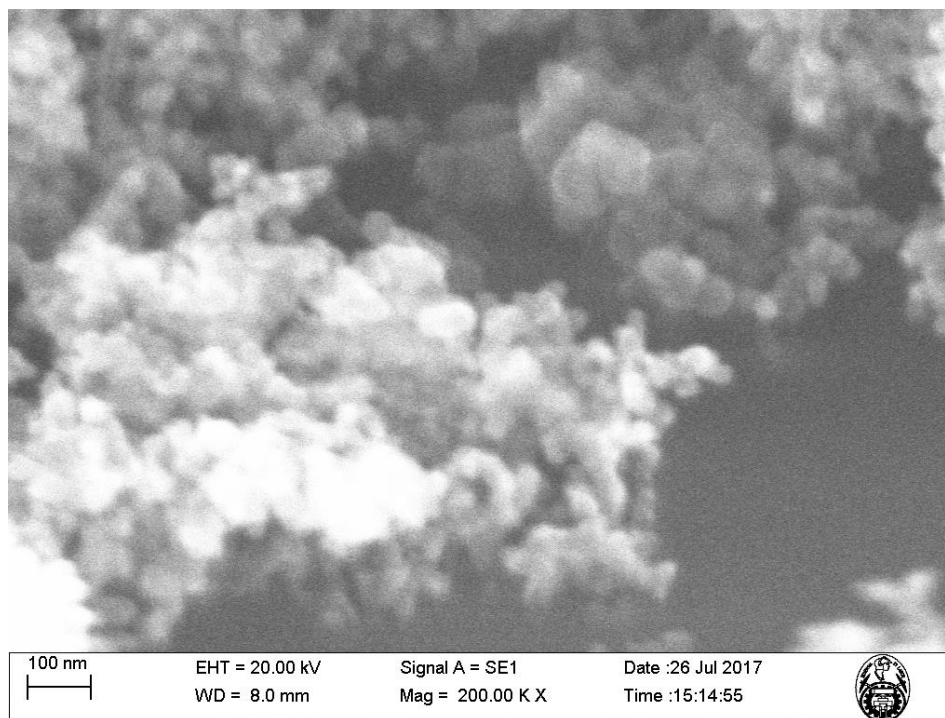
Así mismo, se identificaron las fases Cuprita u óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Tenorita u óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) y potasio (K), en nuestra muestra de polvo amorfo.

La identificación de cada uno de los picos se reporta en la Figura.4.7, las líneas verticales rojas, corresponden la fase de Cu cero valente, en la figura podemos caracterizar diversos picos con la misma línea vertical roja, todas ellas corresponden a la misma especie. Las verticales de color verde son características de la tenorita u  $\text{CuO}$ , mientras que las líneas verticales azules corresponden a la cuprita u  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y las de color fucsia corresponden al potasio. Es importante remarcar, que existía una cantidad de materia orgánica que no sale en el espectro de difracción de rayos X en polvo (XRD).



**Figura 4.7.** Difractograma de la muestra “M2017-026-003-UCSM-P” con los correspondientes picos de difracción de las principales fases encontradas.

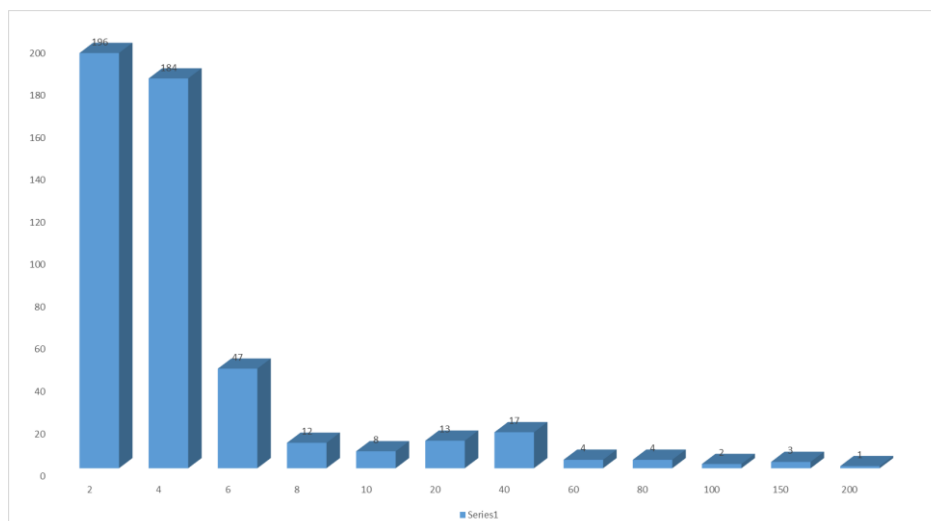
Las microfotografías obtenidas desde la microscopia de barrido electrónico (SEM), de las nanopartículas inmovilizadas en la membrana. Se llevaron a cabo con el equipo SEM-Evo Ma10 Zeizz, de la Universidad Nacional de Ingenierías, en el Laboratorio de Microscopia Electrónica, la misma que podemos observar en la Figura. 4.8. La imagen muestra nanopartículas pseudo esféricas, aglomeradas entre sí, con diámetros diversos, entre 2 nm y 200nm.



**Figura 4.8.** Microfotografía SEM– Nanopartículas en membrana

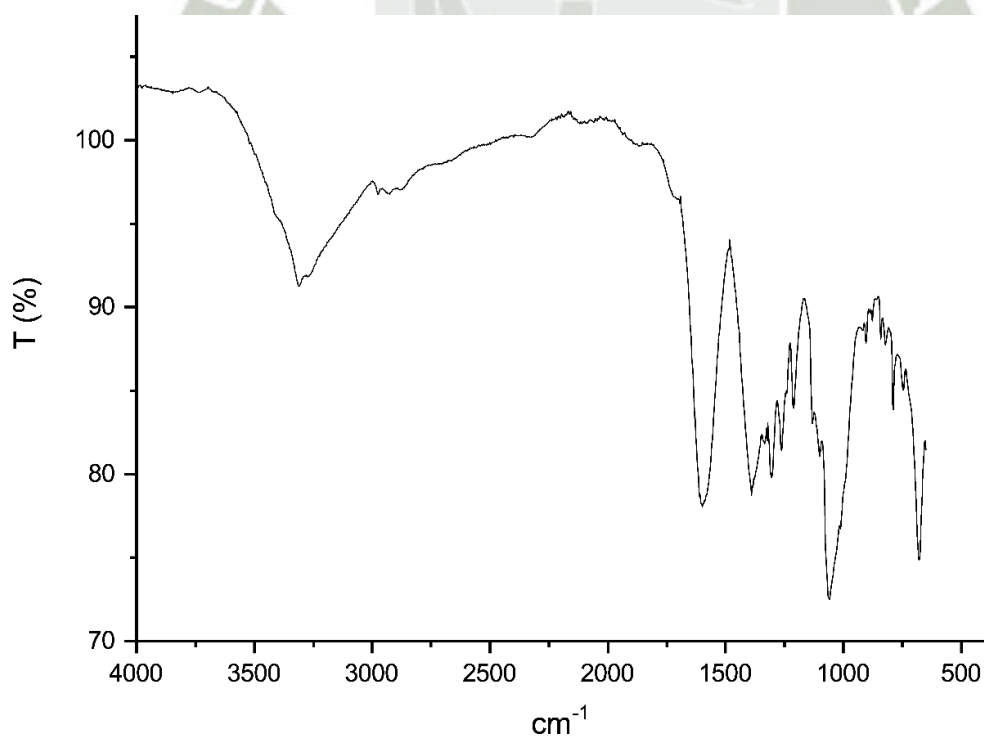
Para poder identificar, el tamaño promedio de las nanopartículas de nuestra muestra, analizamos la microfotografía con un software especializado como es el “Image J”<sup>a</sup>, este software realiza un procesamiento de datos digitales, y es de dominio público o de licencias gratuita, es muy popular en el análisis de microfotografías, donde se ha especializado. Se realizó el levantamiento de la información de la imagen, con fondo oscuro, cuyos datos son exportados a un archivo que nos brinda tanto el tamaño del objeto analizado y su frecuencia de presencia en la imagen. Los datos obtenidos los procesamos en el software Excel, para generar un histograma, como se presenta en la Figura 4.9. El tamaño de las nanopartículas se encuentra predominantemente entre 2 y 4 nm. Se Reportaron fenómenos similares por Sahooli *et al*<sup>(68)</sup> y Fang Luo *et al*<sup>(69)</sup>. Sahooli sintetizó nanopartículas de Fe/Pb entre 2 y 10 nm a y Fang Luo obtuvo nanopartículas de 4 nm, la síntesis se llevó a cabo a condiciones normales y con extractos naturales.

<sup>a</sup> <https://imagej.net/Welcome>



**Figura 4.9.** Histograma de Diámetro de Nanopartículas

Con la finalidad de tener una idea del material orgánico presente en la muestra, realizamos un análisis del espectro en la región infrarrojo se llevó a cabo con el equipo espectrofotométrico FTIR SHIMADZU, MODELO 1800, de la Universidad Nacional de Ingenierías. El espectro infrarrojo de las nanopartículas en polvo fue analizado en un rango de 600 y 3800  $\text{cm}^{-1}$  en cual se puede observar en la figura 4.10. Mediante el FTIR se determinará si existen remanentes del precursor utilizado en las nanopartículas de  $\text{Cu}^0$ .



**Figura 4.10.** Espectro FT-IR Nanopartículas en polvo

Las banda que se observa ente 3000 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  representan el estiramiento del carboxylato metálico ( $-\text{O}-\text{Me}$ )<sup>(70)</sup>. Otro grupo que se reconoce fácilmente es el enlace  $\text{C}=\text{O}$  por la banda definida que se ubica en  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas están presentes con mayor intensidad en el espectro infrarrojo del acetato de cobre puro, lo cual figura que si existe remanentes del acetato de cobre utilizado como precursor<sup>(71-73)</sup>.

#### 4.5 Tiempo de contacto

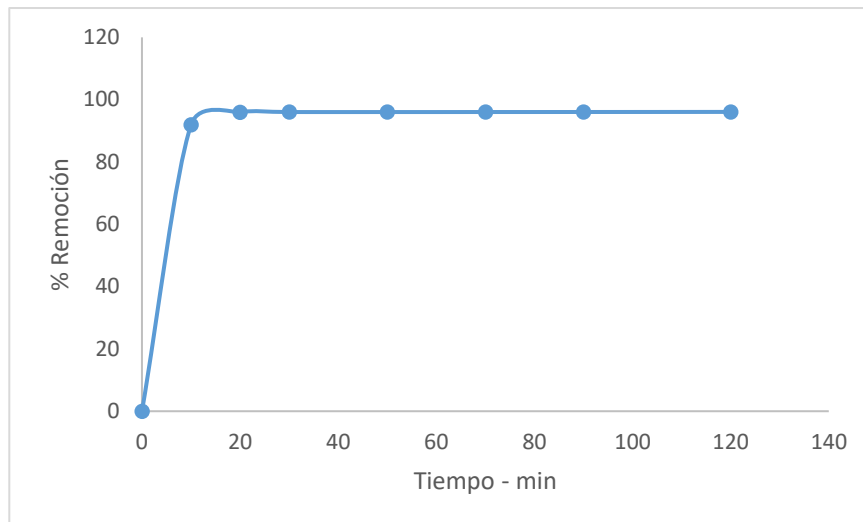
Para poder determinar el tiempo de trabajo optimo, se analizó el denominado tiempo de contacto, para ello se utilizó soluciones de Cr (VI) de 5 mg/L y membranas que contienen las nanopartículas en una concentración de  $0.0032 \text{ gr/cm}^2$ . El proceso de adsorción se realizó en un sistema batch por 120 min, bajo agitación constante y a temperatura ambiente para determinar el tiempo de contacto.

Se evaluó el tiempo de contacto adecuado para realizar el diseño experimental de cribado, previo al mismo. Para ello se tomaron tiempos entre 0 y 120 minutos, todos los ensayos fueron llevados a cabo por triplicado, los resultados los presentamos en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Datos experimentales de la evaluación del tiempo de contacto Cr (VI)

Tiempo - min	Concentración mg/L	% Remoción
0	4.8965	0
10	0.3953	91.9268
20	0.1952	96.0129
30	0.1948	96.0216
50	0.1948	96.0216
70	0.1943	96.0318
90	0.1939	96.0400
120	0.1925	96.0685

Estos resultados, fueron graficados y se presentan en la figura 4. El ensayo se realizó por triplicado y los resultados se muestran en la Fig.11. Observamos que, en los minutos iniciales, fundamentalmente entre 0 y 20 es muy rápida, y es a los 30 minutos que se llega a la región asintótica, es decir una zona invariante o de variación insignificante. De esto podemos deducir, que el tiempo de trabajo para nuestra muestra problema, debe ser de 30 minutos, este dato fue introducido para el diseño factorial de nuestra investigación.



**Figura 4.11.** Remoción de Cr (VI) con respecto al tiempo

Estudios realizados por Khan *et al*<sup>(74)</sup>, estimaron que el tiempo de equilibrio para la adsorción de cromo hexavalente era de 15 minutos en bentonita, en cambio en el estudio de Jiang *et al*<sup>(75)</sup>, establece un tiempo de equilibrio mayor de 60 min. Utilizando nanopartículas de maghemita. Por tanto, nuestros valores de tiempo de contacto, se asemejan a las investigaciones del campo.

#### 4.6 Evaluación de las nanopartículas soportadas en una membrana

Para poder determinar los valores óptimos de trabajo, debemos realizar un diseño factorial respecto a las principales variables, que afecten nuestro proceso de adsorción. La elección de los niveles se determinan principalmente por experiencia del experimentador, referencias bibliográficas y restricciones físicas del sistema <sup>(55)</sup>. En la presente investigación hemos considerado: pH, Concentración del Metal Cr (VI), Temperatura y Concentración de las nanopartículas.

Con el tiempo de contacto definido anteriormente, se procedió a desarrollar los ensayos correspondientes al diseño experimental de cribado de forma aleatoria, considerando las variables ya definidas, con el fin de reducir los posibles errores experimentales y evitar sesgo del investigador. Posteriormente se analizaron los datos con el programa estadístico Statgraphics. Con ello se determinaron los factores e interacciones significativos. Se midió la concentración inicial ( $C_i$ ) y concentración final ( $C_f$ ) del analito Cr (VI) en

solución por espectroscopia UV-Visible, a través del método de difenilcarbazida, a una longitud de onda de 540nm.

#### 4.6.1 Diseño experimental

Como se detalló en el capítulo de la metodología, considerando los valores para cada una de las variables se obtuvo los porcentajes de adsorción que se presenta en la Tabla 6.

**Tabla 6. Resultados experimentales del cribado**

Ensayos	pH	[ ] metal ppm	Temperatura °C	[ ] Nanopart. gr/cm <sup>2</sup>	Porcentaje Adsorción
1	6	10	40	0.0022	93.03
2	2	5	20	0.0011	60.37
3	10	5	20	0.0011	39.064
4	2	5	60	0.0011	98.09
5	10	5	60	0.0011	48.46
6	2	5	20	0.0032	96.84
7	10	5	20	0.0032	96.38
8	2	5	60	0.0032	93.50
9	10	5	60	0.0032	96.50
10	6	10	40	0.0022	89.24
11	2	15	20	0.0011	32.73
12	10	15	20	0.0011	24.15
13	2	15	60	0.0011	94.81
14	10	15	60	0.0011	63.81
15	2	15	20	0.0032	93.01
16	10	15	20	0.0032	85.90
17	2	15	60	0.0032	98.39
18	10	15	60	0.0032	95.74
19	6	10	40	0.0022	86.70

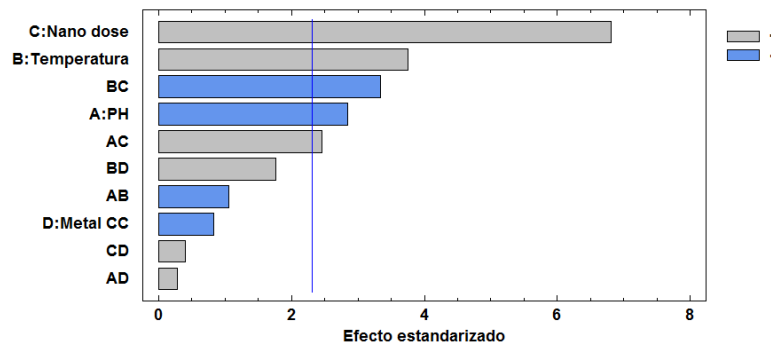
El mayor porcentaje de remoción fue observado en el valor de 98.39 %, este corresponde a las condiciones de: pH de 2, concentración inicial del metal de 15 mg/L, temperatura de 60°C y una concentración de nanopartículas de 0.0032 gr/cm<sup>2</sup>. Por otro lado, el menor porcentaje de remoción fue observado en el valor de 24.15 %, el que corresponde a las condiciones de: pH de 10, concentración inicial del metal de 15 mg/L, temperatura de 20°C y una concentración de nanopartículas de 0.0011 gr/cm<sup>2</sup>. Para tener una certidumbre de los datos, realizamos un análisis de varianza (ver Tabla.7). Podemos observar que, tanto el pH, la temperatura y la concentración de nanopartículas tienen efecto significativo estadístico en el sistema.

El estadístico  $R^2$  indica que el modelo, así ajustado, explica 91.9143% de la variabilidad en porcentaje de remoción. El estadístico  $R^2$  ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 81.8072%. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0% ( $P=0.3155$ ), no hay indicación de auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%. Es decir, de que los experimentos realizados no sufren de sesgo y fueron realizados de forma aleatoria sin seguir un patrón.

**Tabla.7. Análisis de varianza para porcentaje remoción**

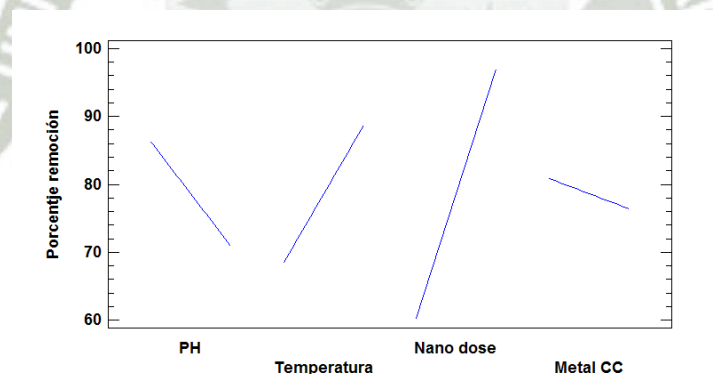
<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>A:pH</b>	941.5770	1	941.5770	8.10	<b>0.0216</b>
<b>B:Temperatura</b>	1637.1000	1	1637.1000	14.08	<b>0.0056</b>
<b>C:[ ] Nanopart.</b>	5394.7300	1	5394.7300	46.40	<b>0.0001</b>
<b>D:Metal CC</b>	79.4526	1	79.4526	0.68	0.4324
<b>AB</b>	131.2310	1	131.2310	1.13	0.3191
<b>AC</b>	706.4140	1	706.4140	6.08	<b>0.0390</b>
<b>AD</b>	9.0839	1	9.0839	0.08	0.7869
<b>BC</b>	1293.7000	1	1293.7000	11.13	<b>0.0103</b>
<b>BD</b>	361.6750	1	361.6750	3.11	0.1158
<b>CD</b>	18.7110	1	18.7110	0.16	0.6988
<b>Error total</b>	930.1660	8	116.2710		
<b>Total (corr.)</b>	11503.8000	18			

El diagrama de Pareto (ver Figura 4.12), nos permite visualizar en qué medida los factores afectan el sistema del proceso de adsorción. Nos permite identificar que de forma decreciente la influencia de los factores en el sistema y si tiene una relación directa o indirecta con el proceso de adsorción. En este sistema el factor de mayor influencia es la concentración de nanopartículas inmovilizadas en la membrana, el segundo factor de mayor influencia es la temperatura, por lo cual la interacción de estos dos factores también tiene un efecto significativo en el sistema. Por último, el pH y su interacción con la concentración de las nanopartículas también afectan significativamente el sistema. La variable restante que es la concentración inicial del metal hasta este punto no tiene influencia significativa ni tampoco las demás interacciones entre variables.



**Figura 4.12.** Diagrama de Pareto estandarizado para adsorción de Cr (VI)

Esta misma influencia se puede verificar en la gráfica de efectos principales para la adsorción de Cr (VI) Figura 4.13. Se observa la fuerte influencia de los factores pH, temperatura y concentración de nanopartículas, sobre la baja influencia de la concentración inicial del metal. Los factores como la temperatura y la concentración de nanopartículas, tienen relación directa con la adsorción de Cr (VI), es decir al aumentar estos dos factores, la adsorción también aumenta, por otro lado, el pH tiene una relación inversa, ya que, si este disminuye, la adsorción aumenta.



**Figura 4.13.** Efectos principales para la adsorción de Cr (VI)

La influencia del pH, temperatura y concentración de nanopartículas tienen la misma tendencia en investigaciones relacionadas como es en la investigación de Mohan *et al*<sup>(76)</sup>, en donde estos tres factores tienen la misma influencia en el presente trabajo de investigación, lo que difiere es que al aumentar la concentración de Cr (VI), disminuye el porcentaje de absorción pero usando concentraciones más elevadas (20, 40 y 50 mg/L), lo cual se podría deber a la saturación de la superficie de las nanopartículas utilizadas. Por el contrario en el trabajo de Yuan *et al*<sup>(77)</sup>, aunque el pH y la concentración de

nanopartículas tienen la misma tendencia, al aumentar la concentración inicial de Cr (VI), aumenta el porcentaje de adsorción.

Por todo el análisis anterior, hemos determinado que para los estudios posteriores de cinética e isothermas, consideraremos las condiciones experimentales correspondientes a la máxima adsorción.

#### 4.6.2 Cinética de adsorción de Cr (VI)

La cinética de adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interface sólido-disolución. Además, nos permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado. Por tal razón, se requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso<sup>(78)</sup>.

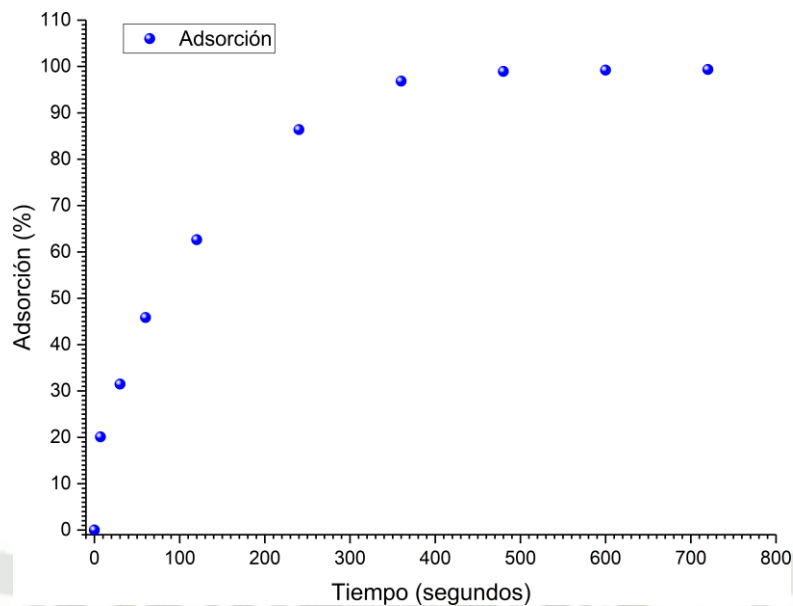
Se procedió a efectuar los experimentos por triplicado, con ello se obtuvo, la concentración inicial experimental mediante un proceso de corrección de la concentración, la concentración a un tiempo (t) determinado y el porcentaje de adsorción de nuestro adsorbato. Esto se presenta en la Tabla 7, las unidades de la concentración son ppm, y el tiempo en segundo.

**Tabla.8. Datos experimentales de la cinética de adsorción**

Tiempo - seg	[A] <sub>0</sub>	[A]	% Adsorción
0	13.7978	13.7978	0.00
7	13.7978	12.4277	20.09
30	13.7978	8.6801	31.49
60	13.7978	7.4113	45.84
120	13.7978	5.0884	62.64
240	13.7978	2.0848	86.38
360	13.7978	0.4923	96.85
480	13.7978	0.1017	98.95
600	13.7978	0.0528	99.21
720	13.7978	0.0463	99.35

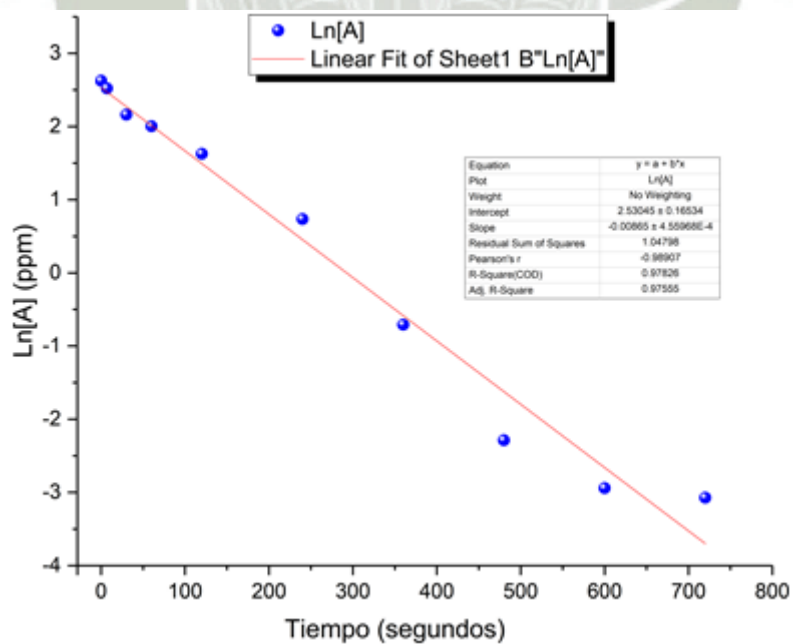
Para un mejor entendimiento, se procedió a graficar el porcentaje de adsorción con respecto al tiempo (ver Figura 4.14) y esto nos permitió visualizar el proceso de

adsorción, en los primeros 120seg. se logró adsorber el 60% de cromo hexavalente, mientras que para los 600 segundos se ha sobrepasado el 90% de adsorción.



**Figura 4.14.** % de Adsorción para Cr (VI)

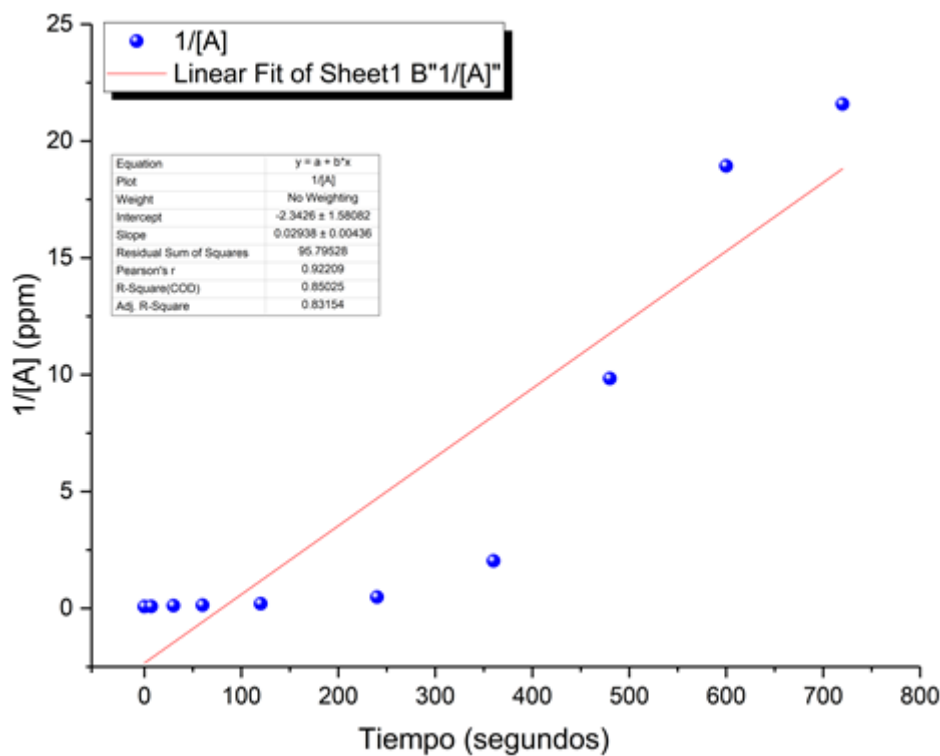
Se graficó el modelo cinético de primer orden en su forma lineal, el logaritmo natural de la concentración a tiempos determinados, como se muestra en la Figura 4.15. La gráfica arrojó un coeficiente de regresión ( $R^2$ ) igual a 0.97826, lo que significa que los datos experimentales podrían ajustarse a este modelo empleado.



**Figura 4.15.** Cinética de primer orden para Cr (VI)

De manera similar, se graficó el modelo de segundo orden de forma lineal, tomando la inversa de las concentraciones con respecto al tiempo determinado, esto se observa en la Figura.4.16. En este caso, se obtuvo un coeficiente de regresión ( $R^2$ ) igual a 0.85025. Cuando comparamos los valores de regresión lineal, observamos que nuestros datos presentan un mejor ajuste al modelo de primer orden, para su cinética.

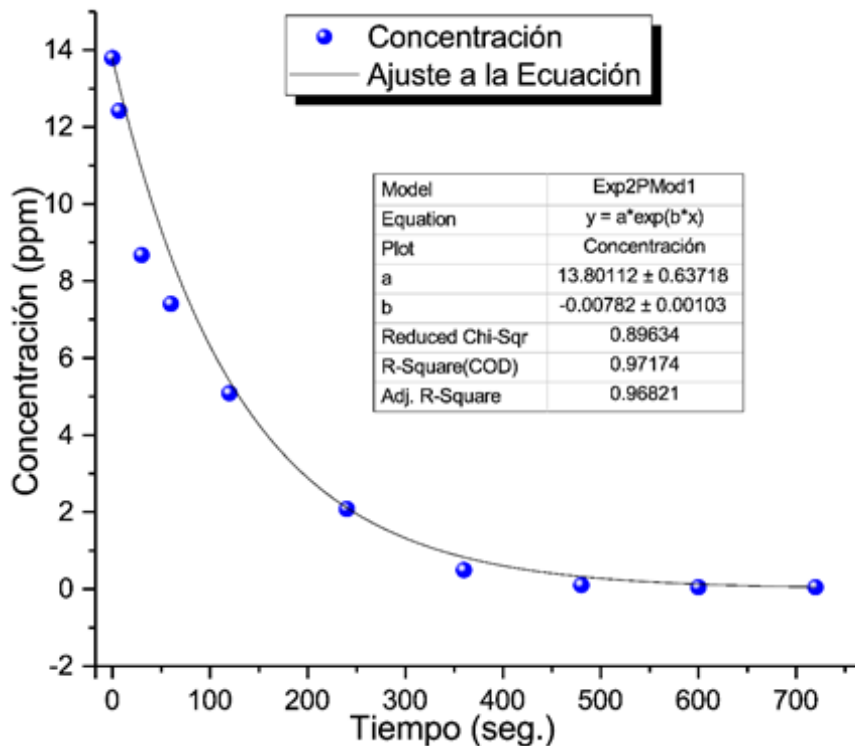
Cuando se trabajó con nanopartículas soportadas, el tipo de modelo cinético varía mucho en la literatura, algunos autores presentan como mecanismo de primer orden, y otros presentan mecanismo de segundo orden. En nuestra investigación, observamos que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de primer orden para el Cr (VI), el cual correspondería a una adsorción de relación proporcional, donde la adsorción es dependiente de la superficie de reacción disponible.<sup>(79)</sup>



**Figura 4.16.** Cinética de segundo orden para Cr (VI)

Conociendo el modelo cinético a aplicar, el siguiente paso es determinar la constante de velocidad de nuestra reacción, para ello realizamos la gráfica de la concentración de nuestro analito, respecto al tiempo, el cual presentamos en la Figura 4.17. De la figura se desprende inmediatamente que, existe una dependencia de decaimiento exponencial en el

en la concentración del adsorbato. Lo cual comprueba claramente que los valores experimentales obtenidos pertenecen a un modelo de primer orden.



**Figura 4.17.** Determinación de la constante de velocidad

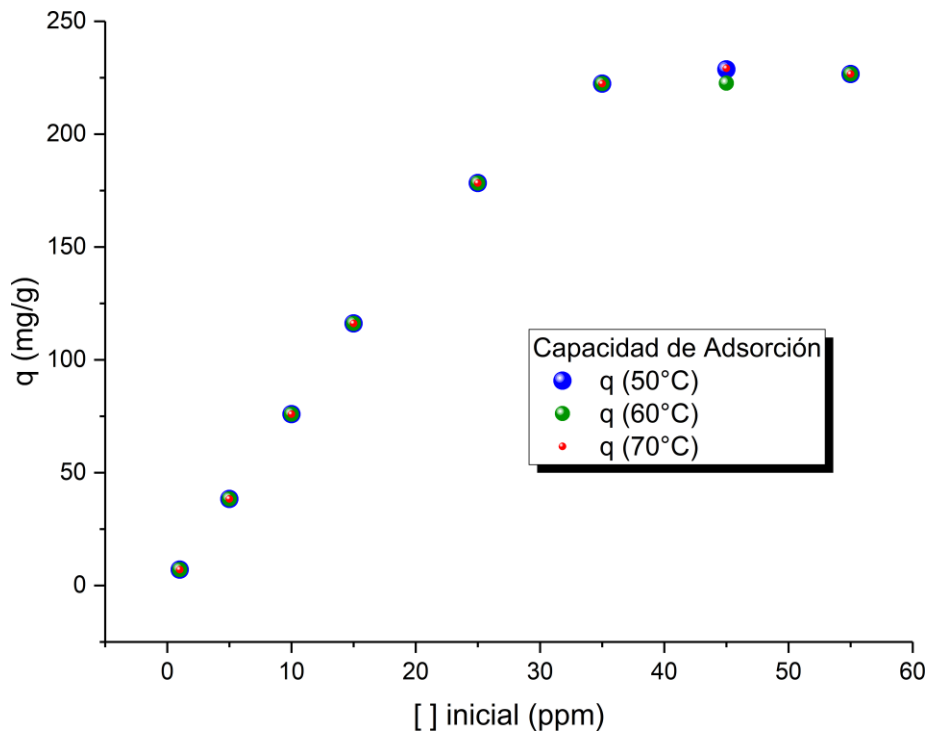
Cuando realizamos un ajuste no lineal, en un modelo de decaimiento exponencial de primer orden, podemos obtener rápidamente la constante de velocidad,  $k=7.82 \times 10^{-3}$ , con una dispersión de  $\pm 1.03 \times 10^{-3}$ , y con un factor pre-exponencial de  $13.80 \pm 0.64$ .

#### 4.6.3 Isotermas de Adsorción

Al igual que la cinética de reacción, el estudio de las isotermas se efectuaron con las condiciones óptimas del diseño factorial, todo por triplicado y el tiempo fue definido por análisis cinético en 12 minutos (720segundos). Las variables de trabajo fueron: pH = 2, concentración de nanopartículas  $0.0032 \text{ g/cm}^2$ , y tres temperaturas (50, 60 y 70 °C). Adicionalmente, se evaluó el proceso de adsorción con respecto a la variación de la concentración inicial de cromo hexavalente, esta concentración se varió entre 1 y 55 ppm teniendo 6 puntos entre ellos que fueron: 5, 10, 15, 25,35 y 45ppm. Para mantener las condiciones de temperatura constante, se utilizó baño de María.

Como se puede visualizar en la figura 4.18, tenemos dos regiones, la inicial de comportamiento lineal creciente, y otra de comportamiento asintótico. Entonces, la

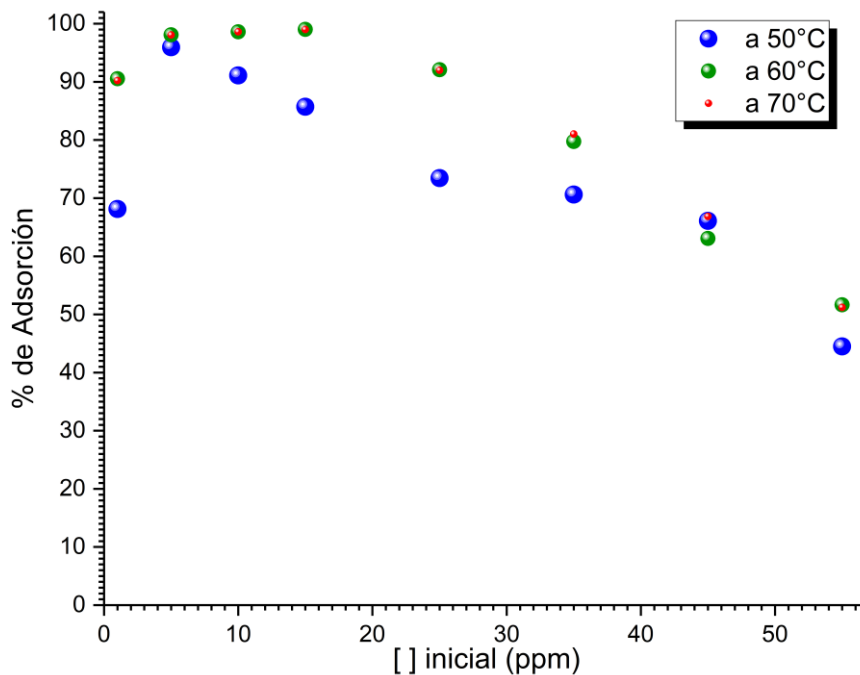
influencia de la concentración inicial del analito es directamente proporcional a la capacidad de adsorción, lo que significa que a mayor concentración inicial del analito mayor es la capacidad de adsorción de las nanopartículas. Mientras que superado la concentración inicial de 30ppm, el comportamiento de la capacidad de adsorción es asintótico o invariante. Las investigaciones efectuadas por Antoine *et al*<sup>(80)</sup> y Verma *et al*<sup>(81)</sup> reportaron el mismo comportamiento en nanopartículas de platino y de óxido cuproso.



**Figura 4.18.** Influencia de la concentración inicial del analito en la capacidad de adsorción

Ahora, si observamos la figura 4.19, en la cual se muestra el % de adsorción respecto de la concentración inicial, Notamos que el decremento en el porcentaje de adsorción con el incremento de la concentración inicial del analito, se puede deber a la disponibilidad limitada del área superficial. El porcentaje de adsorción decrece a pesar de que la capacidad de adsorción aumenta, esto puede deberse a que las nanopartículas son más accesibles al analito, pero con un incremento sustancial de la concentración inicial del analito, esto se ve saturado, evidenciando la región asintótica. Este mismo resultado se evidenció en la investigación de Mohan *et al*<sup>(76)</sup>.

Esta misma investigación encontró que, aunque el sistema tiene naturaleza endotérmica, como se evidenció en nuestra investigación mediante el diseño factorial de cribado, un incremento adicional a la temperatura óptima encontrada no representa un cambio significativo en el proceso de adsorción. Este resultado creemos que se debe al aumento de la aleatoriedad de los iones del analito en solución y eso limita el efecto positivo de la temperatura.



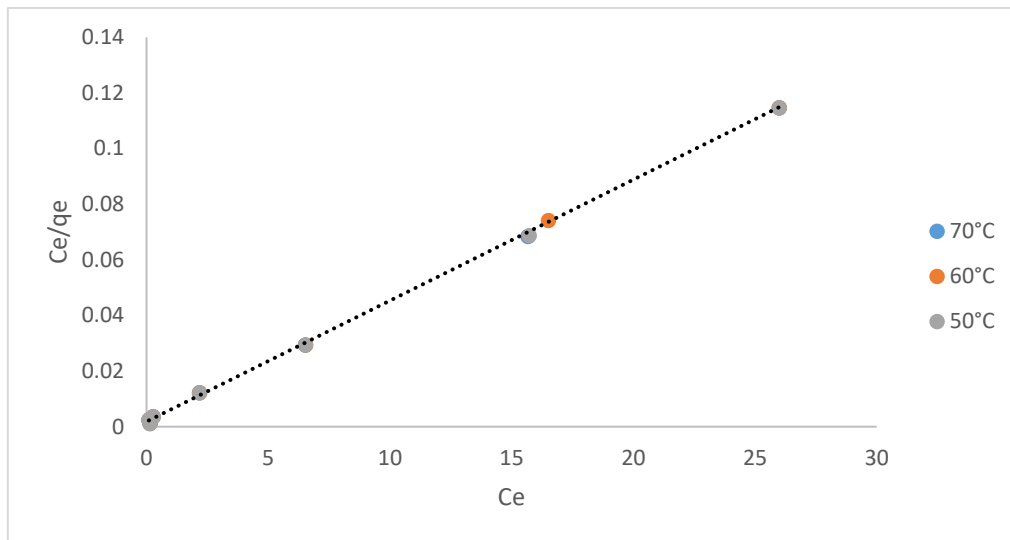
**Figura 4.19.** Influencia de la concentración inicial del analito en el % adsorción

Evaluamos las nanopartículas soportadas en la membrana a tres diferentes temperaturas, 50, 60 y 70°C, como podemos observar en la Tabla 8. Los valores de la concentración en equilibrio ( $C_e$ ) se obtuvieron experimentalmente bajo las condiciones antes descritas, se calculó la capacidad de adsorción y con ello, se obtuvieron los valores de logaritmo natural de  $C_e$  y el logaritmo natural de  $q_e$  para cada concentración inicial. Finalmente se calculó la concentración en equilibrio entre la capacidad de adsorción ( $C_e/q_e$ ). Estos valores nos sirvieron para evaluar dos modelos de isotermas: Langmuir y Freundlich, la gráfica de la isoterma de Langmuir se obtiene graficando la  $C_e$  vs  $C_e/q_e$  y la gráfica de la isoterma de Freundlich se obtuvo graficando el  $\ln(C_e)$  vs el  $\ln(q_e)$ . Posteriormente se determinó la capacidad máxima de adsorción teórica y el coeficiente de correlación para cada modelo que presentamos en la Tabla 9. Con ello se evaluó a que modelo se ajusta mejor nuestros datos.

**Tabla 9. Datos experimentales para las isotermas a diferentes temperaturas**

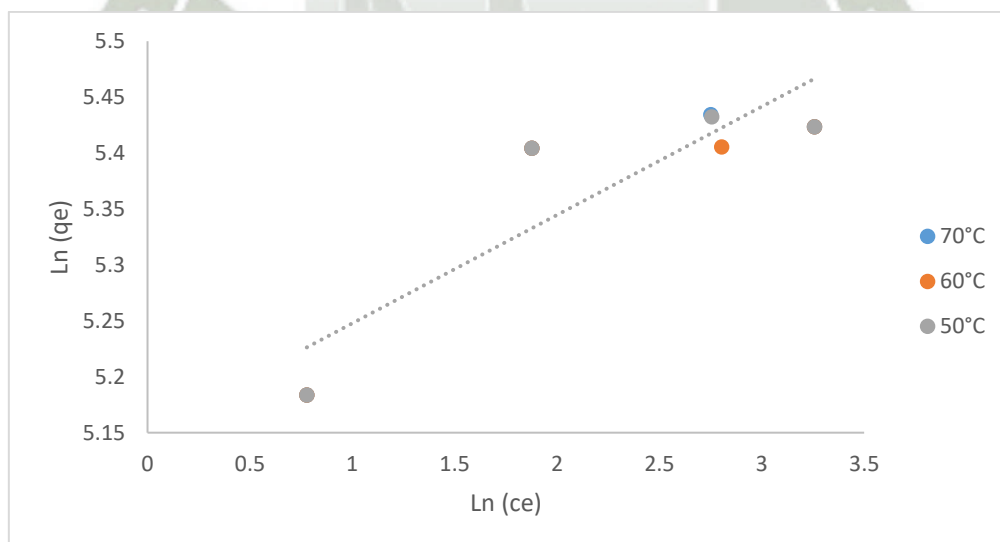
Temperatura	[ ] metal (ppm/L)	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	Ln C <sub>e</sub>	Ln q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
50°C	1	0.0992	7.0378	-2.311	1.9513	0.0141
	5	0.0950	38.3204	-2.354	3.646	0.0025
	10	0.2775	75.9571	-1.2819	4.3302	0.0037
	15	0.1397	116.0963	-1.9684	4.7544	0.0012
	25	2.1768	178.3061	0.7779	5.1835	0.0122
	35	6.5367	222.3695	1.8774	5.4043	0.0294
	45	15.7302	228.6706	2.7556	5.4323	0.0688
	55	25.9927	226.6197	3.2578	5.4233	0.1147
60°C	1	0.0992	7.0378	-2.311	1.9513	0.0141
	5	0.0950	38.3204	-2.354	3.646	0.0025
	10	0.2775	75.9571	-1.2819	4.3302	0.0037
	15	0.1397	116.0963	-1.9684	4.7544	0.0012
	25	2.1768	178.3061	0.7779	5.1835	0.0122
	35	6.5367	222.3695	1.8774	5.4043	0.0294
	45	16.51	222.5777	2.804	5.4053	0.0742
	55	25.9927	226.6197	3.2578	5.4233	0.1147
70°C	1	0.0992	7.0378	-2.311	1.9513	0.0141
	5	0.0950	38.3204	-2.354	3.646	0.0025
	10	0.2775	75.9571	-1.2819	4.3302	0.0037
	15	0.1397	116.0963	-1.9684	4.7544	0.0012
	25	2.1768	178.3061	0.7779	5.1835	0.0122
	35	6.5367	222.3695	1.8774	5.4043	0.0294
	45	15.6681	229.1555	2.7516	5.4344	0.0684
	55	25.9927	226.6197	3.2578	5.4233	0.1147

Procedimos a modelar la isoterma de Langmuir, la cual se presenta en la Figura 4.20, se tomaron en consideración tres temperaturas, de 50, 60 y 70°C. De la visualización de la figura 4.20, nos podemos dar cuenta que la influencia de la temperatura es realmente insignificante, y que poseen un comportamiento lineal, el cual deberemos corroborar mediante estadísticos como el R<sup>2</sup>, es de esperar que los ajustes lineales sean realmente deseables, ya que existe prácticamente una superposición de las rectas, lo que implica que los datos son por así denominarlos “bien comportados”.



**Figura 4.20.** Isotherma de Langmuir para Cr (VI) a diferentes temperaturas

De forma similar, se modeló la isoterma de Freundlich como se puede apreciar en la Figura 4.21, como para el total de los datos obtenidos, encontramos valores negativos en  $\ln(C_e)$ , por motivos estrictamente físicos ya que no poseen significado natural un valor negativo relacionado a la concentración, es que solo presentaremos los valores positivos. Ha este conjunto de datos se le determinó su  $R^2$ , también en este caso encontramos el mismo problema para evidenciar el efecto de la temperatura sobre este modelamiento.



**Figura 4.21.** Isotherma de Freundlich para Cr (VI) a diferentes temperaturas

Analizando los parámetros calculados a partir de las ecuaciones linealizadas, como observamos en la Tabla 9, para ambos modelos de isotermas, podemos decir que los datos del proceso de adsorción para Cr (VI), se ajustaron de mejor al modelo de la isoterma de

Langmuir, esto debido a los valores de los coeficientes de correlación hallados. La isoterma de Langmuir mostró el mejor  $R^2$  de 0.9997 a 60 °C, mientras que el mayor  $R^2$  en la isoterma de Freundlich fue de 0.7868 a 50 °C.

**Tabla 10. Parámetros de las isotermas Langmuir y Freundlich a diferentes temperaturas**

Adsorbato	Temperatura °C	Isotermas de Adsorción					
		Langmuir			Freundlich		
		KL, L/g	qm, mg/g	R2	KF, mg/g	n	R <sup>2</sup>
Cr (VI)	50	0.0018	232.55814	0.9996	172.5867	10.3199	0.7868
	60	0.0018	232.55814	0.9997	173.2092	10.9170	0.7755
	70	0.0017	232.55814	0.9996	172.5522	10.2775	0.7866

Además, experimentalmente los valores de capacidad máxima de adsorción obtenidos de 229.1555 mg/g, fueron muy cercanos a la capacidad máxima de adsorción teórica de la isoterma de Langmuir que fue de 232.2514 mg/g, caso que no se dio con la isoterma de Freundlich que tiene un valor teórico de 157.1184 mg/g. Lo que la isoterma de Langmuir nos muestra que, el fenómeno de adsorción corresponde a un proceso de monocapa, y que la reacción en la superficie es homogénea. Este resultado concuerda con que la reacción tenga una cinética de primer orden<sup>(82)</sup>.

Estudios como las de Sweta *et al*<sup>(76)</sup>, Yuang *et al*<sup>(77, 83)</sup>, en dos de sus publicaciones, también evidenciaron que, sus datos experimentales de adsorción de Cr (VI) para nanopartículas de óxido de cobre y magnetita, respectivamente, tenían un mejor ajuste con la isoterma de Langmuir. Otras investigaciones encontraron que sus datos se ajustaban mejor al modelo de isoterma de Freundlich como la de Jing Hu *et al*<sup>(84)</sup> y Recillas *et al*<sup>(85)</sup>, Hu utilizó nanopartículas de maghemita y Recillas nanopartículas de óxido de Cerio.

#### 4.6.4 Desorción o regeneración

Se evaluó la desorción para poder reutilizar las nanopartículas soportadas en las membranas. De esta forma tiene una mayor viabilidad económica para ser utilizado a escala industrial. Se realizó dos tratamientos de desorción para las membranas, uno con HCl 1M y otro con NaOH 1M, teniendo como mejor resultado el tratamiento con HCl, ya que con este se puede regenerar la membrana por completo una primera vez y a partir de la segunda recién baja su rendimiento, en cambio con el tratamiento de NaOH el

rendimiento de la membrana bajó casi en 50% desde la primera regeneración. Este rendimiento se midió en su capacidad de remoción después de regenerarse. Los resultados los presentamos en la tabla 11

**Tabla 11. Porcentaje de remoción de membranas regeneradas y sus tratamientos**

Tratamiento 30 min	[ ] metal (ppm/L)	Tiempo de Adsorción	Membrana Nueva - % Remoción	1° Regeneración - % Remoción	2° Regeneración - % Remoción
HCl	15	12 min	99.009	98.70	68.11
NaOH	15	12 min	99.559	51.63	



## Conclusiones

1. Se logró la síntesis por un método alternativo, “verde”, de nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  a través de extracto acuoso de subproductos industriales de *Vitis Vinífera* L. (uva).
2. De igual manera, se logró la inmovilización de las nanopartículas en una membrana de PVC para su posterior recuperación.
3. Se caracterizaron las nanopartículas mediante los métodos de difracción de rayos X en polvo (XRD) para determinar su composición inorgánica la cual confirmó la presencia en mayor proporción de  $\text{Cu}^0$  y en menor proporción de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ .
4. Mediante la espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) se determinó que los carboxylatos metálicos ( $-\text{O}-\text{Me}$ ) y carbonilos ( $\text{C}=\text{O}$ ) se encuentran presentes debido al precursor utilizado.
5. Se determinó su morfología y tamaño mediante la microscopia de barrido electrónico (SEM) la cual detalló de que la morfología de las nanopartículas es pseudo esférica y su tamaño tiene mayor frecuencia en 2 y 4 nm.
6. Se estableció los valores óptimos para el proceso de adsorción de  $\text{Cr}(\text{VI})$  de soluciones acuosas, estos fueron: pH 2, concentración de nanopartículas de  $0.0032 \text{ g/cm}^2$ , temperatura de  $60^\circ\text{C}$  y concentración inicial de  $15 \text{ mg/L}$  de  $\text{Cr}(\text{VI})$ , con ello se alcanzó porcentajes de adsorción de 98.30%.
7. Se determinó que el modelo cinético que mejor describía los datos obtenidos, encontrando que el modelo de primer orden presenta mejor ajuste, lo cual nos hace suponer que existe una relación proporcional en la reacción material adsorbente. Lo concerniente a las isothermas de adsorción se determinó de que los datos tienen un mayor ajuste al modelo de isothermas de Langmuir, esto indica que una adsorción de monocapa es el proceso preferente.

## Recomendaciones

- Se recomienda realizar mayor estudio de desorción de la membrana para su optimización.
- Se recomienda realizar un estudio más detallado sobre la composición del extracto de subproducto de *vitis vinífera*, para poder identificar cuáles son los componentes que tienen lugar en la síntesis y optimizar su extracción.
- Evaluar el proceso de adsorción de Cr (VI) en nanopartículas de cobre sintetizadas mediante extracto del subproducto industrial de *vitis vinífera*, en efluentes industriales.



## Referencias Bibliográficas

1. Yongfeng Zhu YZ, Wenbo Wang Ai Qin Wang. Highly efficient adsorption of Hg(II) and Pb(II) onto chitosan-based granular adsorbent containing thiourea groups. *Journal of Water Process Engineering*. 2015;Volume 7:Pages 218-26.
2. Gupta VK, Rastogi A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):396-402.
3. Gupta VK, Rastogi A. Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;154(1-3):347-54.
4. Avila M, Burks T, Akhtar F, Göthelid M, Lansåker PC, Toprak MS, et al. Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2014;245:201-9.
5. Stone V, Hankin S, Aitken R, Aschberger K, Baun A, Christensen F, et al. ENRHES – Engineered nanoparticles: review of health and environmental safety 2009.
6. Savage N, Diallo MS. Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. *Journal of Nanoparticle Research*. 2005;7(4):331-42.
7. Kumar P, Robins A, Vardoulakis S, Britter R. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment*. 2010;44(39):5035-52.
8. Institute BS. Terminology for nanomaterials. 2007.
9. Kamat PV, Meisel D. Nanoparticles in advanced oxidation processes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2002;7(5-6):282-7.
10. Jose Ruben M, Jose Luis E, Alejandra C, Katherine H, Juan BK, Jose Tapia R, et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*. 2005;16(10):2346.
11. Mijatovic D, Eijkel JCT, van den Berg A. Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up-a review. *Lab on a Chip*. 2005;5(5):492-500.
12. Sahooli M, Sabbaghi S, Saboori R. Synthesis and characterization of mono sized CuO nanoparticles. *Materials Letters*. 2012;81:169-72.
13. Thatai S, Khurana P, Boken J, Prasad S, Kumar D. Nanoparticles and core-shell nanocomposite based new generation water remediation materials and analytical techniques: A review. *Microchemical Journal*. 2014;116:62-76.
14. Ahmed S, Annu, Ikram S, Yudha S S. Biosynthesis of gold nanoparticles: A green approach. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2016;161:141-53.
15. Kharisova OV, Dias HVR, Kharisov BI, Pérez BO, Pérez VMJ. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*. 2013;31(4):240-8.
16. Krishnaswamy K, Vali H, Orsat V. Value-adding to grape waste: Green synthesis of gold nanoparticles. *Journal of Food Engineering*. 2014;142(Supplement C):210-20.
17. Repo de Carrasco R, Encina Zelada CR. Determinación de la capacidad antioxidante y compuestos fenólicos de cereales andinos: quinua (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) y kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 2008;74:85-99.
18. Vásquez CC. Determinación de los compuestos fenólicos presentes en el extracto metanólico de la pulpa del fruto *Mauritia flexuosa* L. "aguaje" procedente de Tarapoto- San Martín y su efecto sobre el nivel de estradiol en ratas hembras jóvenes normales: UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS; 2009.
19. S. J. Gregg A, K. S. W. Sing, Author and H. W. Salzberg, . Adsorption Surface Area and Porosity. ECS - The Electrochemical Society. 1967;114(11):279c.
20. Ceresa A, Sokalski T, Pretsch E. Influence of key parameters on the lower detection limit and response function of solvent polymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001;501(1):70-6.

21. Wang L, Paimin R, Cattrall RW, Shen W, Kolev SD. The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane. *Journal of Membrane Science*. 2000;176(1):105-11.
22. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*. 2006;47(7):2217-62.
23. Hosseini SM, Madaeni SS, Khodabakhshi AR, Zendehtnam A. Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment. *Journal of Membrane Science*. 2010;365(1):438-46.
24. Andrés Córdoba Uribe JAMP. OPTIMIZACIÓN DE FORMULACIONES DE PVC FLEXIBLE:

#### SISTEMA PLASTIFICANTE DOP-ESBO

Centro de Investigación en Procesamiento de Polímeros (CIPP), Universidad de los Andes, 2009;9(Optimización formulaciones de PVC).

25. Maglic KD, Cezairliyan A, Peletsky VE. Compendium of thermophysical property measurement methods: Vol. 1, survey of measurement techniques. United States: Plenum Press, New York, NY; 1984 1984-01-01.
26. Murphy J. Additives for Plastics Handbook. Elsevier Science Inc. 2001;2:7.
27. Štěpek J, Daoust H. Plasticizers. *Additives for Plastics*. New York, NY: Springer New York; 1983. p. 7-33.
28. Kutz M. *Applied Plastics Engineering Handbook*. Elsevier Science Inc. 2011.
29. Gautam RK, Sharma SK, Mahiya S, Chattopadhyaya MC. CHAPTER 1 Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety: The Royal Society of Chemistry*; 2015. p. 1-24.
30. Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. 1999;33(11):2469-79.
31. Duruibe JO, Ogwuegbu, M. O. C. Ekwurugwu, J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*. 2007;2:112-8.
32. Järup L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 2003;68(1):167-82.
33. Liu J-f, Zhao Z-s, Jiang G-b. Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environmental Science & Technology*. 2008;42(18):6949-54.
34. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: Luch A, editor. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology*. Basel: Springer Basel; 2012. p. 133-64.
35. Shanker AK, Cervantes C, Loza-Tavera H, Avudainayagam S. Chromium toxicity in plants. *Environment International*. 2005;31(5):739-53.
36. Jerome o. Nriagu EN. Chromium in the natural and human environments. *Advances in environmental science and technology*. 1988;20
37. Shupack SI. The chemistry of chromium and some resulting analytical problems. *Environmental Health Perspectives*. 1991;92:7-11.
38. Kalidhasan S, Santhana Krishna Kumar A, Rajesh V, Rajesh N. The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternatives—A perspective. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016;317:157-66.
39. Barnhart J. Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 1997;26(1):S3-S7.
40. Wang D, He S, Shan C, Ye Y, Ma H, Zhang X, et al. Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization. *Journal of Hazardous Materials*. 2016;316:169-77.
41. (OEFA) OdEYFA. DECRETO SUPREMO N° 003-2002-PRODUCEO. 2002.

42. Dayan AD, Paine AJ. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000. *Human & Experimental Toxicology*. 2001;20(9):439-51.
43. John Wiley & Sons L. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review. *Journal of Applied Toxicology*. 1993;13(3).
44. Gad SC. Acute and chronic systemic chromium toxicity. *Science of The Total Environment*. 1989;86(1):149-57.
45. Bencko V. Chromium: a review of environmental and occupational toxicology. *J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol*. 1985;29(1):37-46.
46. Léonard A, Lauwerys RR. Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*. 1980;76(3):227-39.
47. Ambiente MP-VO-Md. Resolución Ministerial N° 116-212-Minam Ministerio del Ambiente - Perú. 2012.
48. Kozlowski CA, Walkowiak W. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research*. 2002;36(19):4870-6.
49. Ade Yeti N, Ea Cahya Septia M, Asti S, Bebeh Wahid N. Do it yourself: optical spectrometer for physics undergraduate instruction in nanomaterial characterization. *European Journal of Physics*. 2017;38(5):055501.
50. Peest C, Schinke C, Brendel R, Schmidt J, Bothe K. Instrumentation-related uncertainty of reflectance and transmittance measurements with a two-channel spectrophotometer. *Review of Scientific Instruments*. 2017;88(1):015105.
51. Hagarova I. Separation and quantification of metallic nanoparticles using cloud point extraction and spectrometric methods: a brief review of latest applications. *Analytical Methods*. 2017;9(24):3594-601.
52. Pehlivan E, Cetin S. Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):448-53.
53. Acar FN, Malkoc E. The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. *Bioresource Technology*. 2004;94(1):13-5.
54. Shayne C. Gad CSW. *Statistics and experimental Design for Toxicologists*. Telfor Press. 1988.
55. James N. Miller JCM. *Estadística y Quimiometría para uímica Analítica*. Prentice Hall. 1984;4 edicion.
56. Federer WT. *Experimental design*: Macmillan Co., New York and London; 1955. xix + 544 pp. p.
57. Pretsch E. The new wave of ion-selective electrodes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2007;26(1):46-51.
58. EK.Elumalai1 TNVKVP, J.Hemachandran3 , S.Viviyan Therasa1, T.Thirumalai1,E David1 Extracellular synthesis of silver nanoparticles using leaves of *Euphorbia hirta* and their antibacterial activities *Pharmaceuical Sciences and Research*. 2010;2.
59. Chen X. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. *Information*. 2015;6(1):14.
60. Varma RS, Baruwati B, Hoag GE, Collins JB. Green synthesis of nanometals using fruit extracts and use thereof. *Google Patents*; 2011.
61. Nadagouda MN, Varma RS. Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract. *Green Chemistry*. 2008;10(8):859-62.
62. Vilchis-Nestor2 Y-HS-VS-MaAR. Noble Metals. INTECH. 2017(Green Synthesis of Noble Metal (Au, Ag, Pt) Nanoparticles, Assisted by Plant-Extracts):Chapter 18.
63. Abbaspour A, Izadyar A. Chromium(III) ion-selective electrode based on 4-dimethylaminoazobenzene. *Talanta*. 2001;53(5):1009-13.
64. Singh AK, Gupta VK, Gupta B. Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores. *Analytica Chimica Acta*. 2007;585(1):171-8.

65. Gholivand MB, Sharifpour F. Chromium(III) ion selective electrode based on glyoxal bis(2-hydroxyanil). *Talanta*. 2003;60(4):707-13.
66. Kumar P, Kumar S, Jain S, Lamba BY, Joshi G, Arora S. All Solid State Chromium(III) Selective Potentiometric Sensor Based on 2-(1-(2-((3-(2-Hydroxyphenyl)-1H-pyrazol-1-yl)methyl)benzyl)-1H-pyrazol-3-yl)phenol. *Electroanalysis*. 2014;26(10):2161-7.
67. W.E.Morf. The principles of ion - selective electrodes and of membrane transport. . Elsevier Science Inc. 1981.
68. Sahooli M, Sabbaghi S, Saboori R. Synthesis and characterization of mono sized CuO nanoparticles. *Materials Letters*. 2012;81(Supplement C):169-72.
69. Luo F. Characterization of bimetallic Fe/Pd nanoparticles by grape leaf aqueous extract and identification of active biomolecules involved in the synthesis. Elsevier. 2016.
70. Palacios EG, Juárez-López G, Monhemius AJ. Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. *Hydrometallurgy*. 2004;72(1):139-48.
71. Salavati-Niasari M, Davar F. Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. *Materials Letters*. 2009;63(3):441-3.
72. Mantsch MJHH. The Use and Misuse of FTIR Spectroscopy in the Determination of Protein Structure. Taylor and Francis Group. 1995( Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology).
73. Muthukumar S, Gopalakrishnan R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. *Optical Materials*. 2012;34(11):1946-53.
74. Khan SA, Riaz ur R, Khan MA. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*. 1995;15(4):271-82.
75. Jiang W, Pelaez M, Dionysiou DD, Entezari MH, Tsoutsou D, O'Shea K. Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2013;222(Supplement C):527-33.
76. Sweta Mohan YS, Devendra Kumar Verma Synthesis of CuO Nanoparticles through green route using citrus limon juice and its application as nanosorbent for Cr (VI) remediation: Process optimization with RSM and ANN-GA based model Elsevier 2015.
77. Yuan P, Liu D, Fan M, Yang D, Zhu R, Ge F, et al. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;173(1):614-21.
78. PINZÓN-BEDOYA ML, VERA VILLAMIZAR LE. MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE Cr (III) USANDO CÁSCARA DE NARANJA. *DYNA*. 2009;76:95-106.
79. Luz Estella Vera Villamizar MLP-B. Modelamiento De La Cinética De Bioadsorción De Cr (Iii) Usando Cáscara De Naranja. 2008.
80. Antoine O, Bultel Y, Durand R. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001;499(1):85-94.
81. Verma M. adsorptive removal of Pb (II) ions from aqueous solution using CuO nanoparticles synthesized by sputtering method. 2016.
82. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):2-10.
83. Yuan P, Fan M, Yang D, He H, Liu D, Yuan A, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166(2):821-9.
84. Hu J, Chen G, Lo IMC. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*. 2005;39(18):4528-36.
85. Recillas S, Colón J, Casals E, González E, Puntos V, Sánchez A, et al. Chromium VI adsorption on cerium oxide nanoparticles and morphology changes during the process. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;184(1):425-31.

