



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®

Instituto Tecnológico de Villahermosa

“2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata”

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE VILLAHERMOSA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“SÍNTESIS DE UN XEROGEL DE CARBOXIMETILCELULOSA PARA ELIMINAR CONTAMINANTES (Cu o Ni) DEL AGUA”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.Q. JOSÉ LUIS CÁCERES JAVIER

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. ROCÍO DEL CARMEN ANTONIO CRUZ

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. RADAMÉS TREJO VALENCIA

Villahermosa, Tabasco.

Junio 2019



Carretera Villahermosa-Frontera Km. 3.5 Cd. Industrial C.P. 86010, Villahermosa, Tab. México.

Tel. 01 (993) 3530259, Ext. 101 e-mail: dir_villahermosa@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.itvillahermosa.edu.mx



AGRADECIMIENTOS

Mi tesis la dedico con todo mi amor y cariño:

A ti Dios por bendecirme con el Don de la Vida, por guiarme a lo largo de mi existencia, ser mi amigo y Fortaleza en aquellos momentos de dificultad y debilidad.

Para mi familia quienes me motivan a crecer como persona y con los que quiero disfrutar de los beneficios de este logro.

De manera especial a mis asesores de Tesis por haberme guiado en este proceso de investigación y en la elaboración de este trabajo de titulación.

A mi directora de tesis la Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz por creer en mí, al inicio era una desconocida para mí, pero al paso del tiempo se volvió una amiga que respeto y admiro. Sus consejos y apoyo en la logística de este proyecto fueron excelentes le quiero gracias.

Al MTI. Maximiliano Santiago Pérez, por ser un gran gestor para lograr la culminación de un grado académico más en vida, jamás pensé que usted sería una excelente persona y la vida me llevo a descubrirlo gracias jefe.

Al Instituto Tecnológico de Villahermosa por haberme brindado tantas oportunidades para crecer como profesionista y permitir que se cumplan muchos sueños de éxito.

RESUMEN

En los últimos años se observa un mayor énfasis en el estudio de los procesos de adsorción de metales pesados de las aguas de desecho utilizando adsorbentes de origen biológico. La carboximetilcelulosa (CMC), es un derivado de la celulosa con grupos carboximetil ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$), y hay un interés especial en su aplicación como biosorbente y/o coagulante–floculante para el tratamiento de aguas.

En este trabajo se sintetizaron xerogeles de CMC entrecruzadas con glutaraldehído, utilizando ácido clorhídrico (HCl) como catalizador, y se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) con el propósito de identificar los diferentes grupos característicos de la CMC.

Los resultados de FTIR indicaron la presencia de los grupos funcionales hidroxilo, carbonilo y carboxilo de la CMC antes y después de la exposición con el medio contaminante, y no se observó ninguna modificación o diferencia significativa en las bandas características de estos grupos.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los xerogeles de CMC se estudiaron a dos magnitudes, 500X y 1000X, y presentaron la morfología antes y después de la exposición con el medio contaminante, observándose diferencias significativas en la superficie debido al pH estudiado.

El gel de carboximetilcelulosa alcanzó un máximo hinchamiento a las 10 h de 2086%, posterior a ese tiempo el gel colapsa y su estructura deja de ser reticulada, debido a que el material no retiene más líquido.

Las películas de CMC se emplearon en un proceso de adsorción tipo batch en soluciones acuosas de cobre (Cu), para determinar la cantidad de cobre eliminado mediante absorción atómica (AA), presentando una disminución del 80%.

ABSTRACT

In recent years there is a greater emphasis on the study of heavy metal adsorption processes of wastewater using adsorbents of biological origin. Carboxymethylcellulose (CMC) is a cellulose derivative with carboxymethyl groups (-CH₂-COOH), and there is a special interest in its application as a biosorbent and/or coagulant-flocculant for water treatment.

In this work, CMC xerogels crosslinked with glutaraldehyde were synthesized, using hydrochloric acid (HCl) as catalyst, and characterized by infrared spectroscopy (FTIR) in order to identify the different characteristic groups of the CMC.

FTIR results indicated the presence of the hydroxyl, carbonyl and carboxyl functional groups of the CMC before and after the exposure to the contaminant medium, and no significant modification or difference was observed in the characteristic bands of these groups.

Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes of the CMC xerogels were studied at two magnitudes, 500X and 1000X, and presented the morphology before and after exposure to the contaminant medium, with significant differences in the surface due to the pH studied.

The gel of carboxymethylcellulose reached a maximum swelling at 10 h of 2086%, after that time the gel collapses and its structure stops being crosslinked, because the material does not retain more liquid.

The CMC films were used in a batch-type adsorption process in aqueous solutions of copper (Cu), to determine the amount of copper removed by atomic absorption (AA), presenting a decrease of 80%.

Índice

	Pág.
Introducción	1
1. Fundamento teórico	5
1.1 Contaminación del agua por metales pesados	5
1.2 Cobre	6
1.3 Bioadsorción.....	7
1.4 Efecto del pH	9
1.5 Remoción de metales de las aguas residuales	10
1.6 Adsorción de metales en solución acuosa.....	11
1.7 Carboximetilcelulosa.....	14
1.8 Hidrogeles.....	18
1.9 Clasificación de los hidrogeles.....	18
1.9.1 De acuerdo a su forma de preparación.....	19
1.9.2 Según su estructura.....	19
1.9.3 En función a la naturaleza de unión de la red.....	19
1.10 Síntesis de hidrogel.....	19
1.11 Propiedades de los hidrogeles.....	20
1.12 Entrecruzamiento e Hinchamiento.....	22
2. Metodología	23
2.1 Materiales, Equipos y Reactivos utilizados	24
2.2 Síntesis de los Hidrogeles	25
2.3 Pruebas de hinchamiento	25
2.5 Técnicas de caracterización.....	26
2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	27
2.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	28
2.5.3 Absorción Atómica.....	29
3. Resultados y discusiones	32
3.1 Síntesis de la carboximetilceluosa	32
3.2 Pruebas de hinchamiento	33
3.3 Solución de Cobre con concentración conocida.....	34

3.4 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	35
3.5 Análisis de microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	46
3.5.1 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) acoplado a un EDS (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X)	54
3.6 Análisis de Absorción Atómica	57
Conclusiones	61
Bibliografía	62

Índice de figuras

	Pág.
Figura 1.1 Estructura lineal de la carboximetilcelulosa	14
Figura 1.2 Entrecruzamiento de un Hidrogel	17
Figura 1.3 Hidrogel entrecruzado con absorción del agua	17
Figura 1.4 Representación esquemática del gel colapsado e hinchado	18
Figura 1.5 Estructura del glutaraldehído (GA)	20
Figura 2.1 Equipo utilizado para la síntesis del gel de CMC	25
Figura 2.2 Baño a temperatura constante Lab Tech	26
Figura 2.3 Espectrofotómetro IR Varian 640-IR	28
Figura 2.4 Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6610	29
Figura 2.5 Equipo de Absorción Atómica modelo AA 240Z y PSD 120, marca VARIAN	30
Figura 3.1 Película del gel de CMC	32
Figura 3.2 Corte y pesado de la película de CMC	33
Figura 3.3 Pruebas de absorción del gel de CMC	33
Figura 3.4 Gel de CMC hinchado	34
Figura 3.5 Preparación de la solución madre (CuSO ₄)	35
Figura 3.6 Espectro FTIR del gel de carboximetilcelulosa	36
Figura 3.7 Espectro FTIR de 0.25 g de CMC en contacto con una solución de pH 3	37
Figura 3.8 Espectro FTIR de 0.25 g de CMC en contacto con una solución de pH 6	38
Figura 3.9 Espectro FTIR de 0.25 g de CMC en contacto con una solución de pH 9.....	39
Figura 3.10 Espectro FTIR de 0.5 g de CMC en contacto con una solución de pH 3.....	40
Figura 3.11 Espectro FTIR de 0.5 g de CMC en contacto con una solución de pH 6.....	41

Figura 3.12 Espectro FTIR de 0.5 g de CMC en contacto con una solución de pH 9.....	42
Figura 3.13 Espectro FTIR de 1.0 g de CMC en contacto con una solución de pH 3.....	43
Figura 3.14 Espectro FTIR de 1.0 g de CMC en contacto con una solución de pH 6.....	44
Figura 3.15 Espectro FTIR de 1.0 g de CMC en contacto con una solución de pH 9.....	45
Figura 3.16 Espectro FTIR del gel de CMC después del contacto con una solución de CuSO ₄	46
Figura 3.17 SEM de la carboximetilcelulosa (CMC).....	47
Figura 3.18 Micrografía de SEM de 0.25 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 3.....	47
Figura 3.19 Micrografía de SEM de 0.25 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 6.....	48
Figura 3.20 Micrografía de SEM de 0.25 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 9.....	49
Figura 3.21 Micrografía de SEM de 0.5 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 6.....	49
Figura 3.22 Micrografía de SEM de 0.5 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 9.....	50
Figura 3.23 Micrografía de SEM de 1.0 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 3.....	51
Figura 3.24 Micrografía de SEM de 1.0 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 6.....	52
Figura 3.25 Micrografía de SEM de 1.0 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 9.....	53
Figura 3.26 Micrografía de SEM de 1.0 g del gel de CMC después del contacto con la solución de CuSO ₄ concentrado (20 g/l).....	53
Figura 3.27 Micrografía EDS de 1.0 g del gel de CMC sin contacto con la solución de CuSO ₄ concentrado (20 g/l).....	54

Figura 3.28 Espectro de EDS del xerogel de CMC.....	55
Figura 3.29 Micrografía EDS del xerogel de CMC después del contacto con la solución de CuSO_4	55
Figura 3.30 Espectro de EDS del gel de CMC en contacto con el Cu.....	56
Figura 3.31 Espectro de EDS del gel de CMC en contacto con el Cu.....	56
Figura 3.32 Concentración de Cu analizado después de estar en contacto con el gel de carboximetilcelulosa.....	59
Figura 3.33 Efecto del pH en la adsorción del ion cobre.....	60

Índice de tablas

	Pág.
Tabla 1.1 Ventajas y desventajas de los mecanismos de captación de iones metálicos	9
Tabla 1.2 Características generales de la fisisorción y la quimisorción	13
Tabla 3.1 Determinación del grado de hinchamiento	34
Tabla 3.2 Análisis EDS del gel de CMC sin contacto con la solución y en contacto con la solución de cobre	57
Tabla 3.3 Sustrato y pH modificados con una solución de 5.84 mg de Cu/l....	58
Tabla 3.4 Cantidad absorbido de Cu por g de gel de CMC a un pH específico	60

INTRODUCCIÓN

Durante muchos años, las aguas superficiales como los ríos, arroyos, lagos y estuarios, se emplearon como vehículo para eliminar toda clase de desechos y no se tenía suficiente conocimiento sobre el impacto que estos contaminantes podrían tener sobre los ecosistemas y la salud humana.

El río Santiago en el estado de Jalisco, México, es un ejemplo de lo anterior y ha generado un conflicto socioambiental por las afectaciones a la salud y el bienestar de la población aledaña. Se identifica la contaminación a través de la espectacular caída espumosa y nauseabunda cascada del río Santiago, por el Salto de Juanacatlán. En el 2012, Greenpeace México utilizó esa imagen como parte de una campaña de denuncia sobre ríos tóxicos, cuando valientes voluntarios provistos de equipo de protección se metieron al río debajo del salto en canoas inflables y casi rebasadas por la espuma blanca.

El río Santiago es receptor de aguas residuales municipales sin tratamiento (o con niveles bajos de tratamiento), sobre todo los vertidos en la Zona Metropolitana de Guadalajara, además de las descargas industriales, lixiviados de rellenos sanitarios ubicados en su cercanía y escorrentía agrícola.

Otro ejemplo es la problemática de contaminación en la zona agrícola de la Reserva de la Biosfera Barranca de Metztitlán Hidalgo, México, es originado por el aporte de agua residual que se hace a través de los acuíferos que irrigan a la zona, ha generado que este sitio se vea expuesto a un gran riesgo de contaminación por metales pesados, hidrocarburos y demás contaminantes, los cuales quedan biodisponibles para las plantas e indirectamente existe una alta posibilidad de entrar a la cadena alimenticia de animales y finalmente al ser humano, con los riesgos que esto generaría para los habitantes y consumidores finales de los productos agrícolas que ahí se generan.

Los contaminantes más frecuentes del agua son, materia orgánica, microorganismos, hidrocarburos, desperdicios industriales, metales pesados, plaguicidas, productos químicos domésticos y desechos radioactivos. De estos, los metales pesados son considerados entre los contaminantes más serios de los ecosistemas acuáticos, ya que generalmente no son eliminados por procesos naturales como los contaminantes orgánicos y estos pueden entrar en las cadenas alimenticias mediante los procesos de bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación. Los elementos tóxicos como Hg, Cd, Cr, Cu y As, son acumulados en el sedimento donde este puede ser suspendido en formas químicas biodisponibles produciendo intoxicaciones agudas o crónicas. (Tejeda y col., 2011).

Los metales pesados en altas concentraciones son dañinos para el ser humano, la flora y fauna acuática y terrestre. La capacidad nociva de los metales se debe principalmente a que a la mayoría de ellos son no biodegradables.

Por lo tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos y sobretodo, que las industrias reduzcan la concentración hasta niveles que no generen problemas de toxicidad. Consecuentemente, controlar los vertidos de los metales pesados y la eliminación de estos de las aguas se ha convertido en un reto para este nuevo siglo.

Recientemente y como respuesta a este problema se han desarrollado procedimientos para tratar de contrarrestar la contaminación en los cuerpos de agua. Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes con metales pesados incluyen precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, o procesos químicos que tienen como inconvenientes altos costos, baja eficiencia para soluciones diluidas y en algunos casos la producción de lodos de difícil manejo o disposición (Tenorio-Rivas, 2009). Uno de los nuevos desarrollos para la remoción de metales en los últimos años es el uso de la biosorción.

La bioadsorción es una propiedad de superficie por la cual ciertos sólidos (de origen biológico) captan con preferencia determinados metales de una solución concentrándolos en su superficie. Para lo cual muchos materiales de origen biológico han sido estudiados como adsorbentes para remover iones metálicos del agua en efluentes industriales (Bayramoglu y col., 2009).

El quitosano es un biomaterial que se ha utilizado para la adsorción de metales pesados como Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II), Fe (II), Mn (II), Ag (II), este hecho se debe a la capacidad de este polímero de sufrir reacciones de quelación (Rhaza y col., 2007). Una de las desventajas de utilizar este material es que a soluciones con un pH bajo el quitosano sufre cierta disolución. Una forma de evitar la disolución en medio ácido es modificándolo estructural y funcionalmente mediante reacciones químicas de entrecruzamiento.

La carboximetilcelulosa (CMC) es un biopolímero soluble en agua derivado de la celulosa con comportamiento aniónico. Este coloide es un protector fisiológicamente inerte de rápida solubilidad que tiene la habilidad de formar películas, además de que puede espesar, suspender, estabilizar y dispersar. Estas propiedades le dan una amplia aplicación industrial y un interés especial en su aplicación como biosorbente y/o coagulante –floculante para el tratamiento de aguas (http://www.dva.mx/Dva_A/carboximetilcelulosa-cmc/index.html, 2016).

Por lo anterior, en este trabajo de investigación se sintetizó una película de CMC entrecruzado con glutaraldehído (GA), utilizando ácido clorhídrico (HCl) como catalizador, con el propósito de lograr la adsorción de iones cobre y níquel. El objetivo general fue sintetizar un gel de carboximetilcelulosa para su aplicación en la eliminación de metales pesados (Cu y Ni) en aguas.

Los objetivos específicos planteados fueron los siguientes:

- a) Sintetizar un gel de carboximetilcelulosa, mediante un entrecruzamiento con glutaraldehído.

- b) Caracterizar el gel de carboximetilcelulosa.
- c) Evaluación del gel de carboximetilcelulosa para determinar la eliminación de iones de (Cu o Ni) en muestras de agua.

Los resultados generados de este trabajo serán de gran importancia para la Industria, ya que tendrán una alternativa para el tratamiento de sus vertidos.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 Contaminación del agua por metales pesados

El aumento en los últimos años de las actividades productivas industriales en nuestro país, ha traído consigo problemas ambientales como la contaminación de las aguas nacionales por metales pesados provenientes de empresas extractivas y manufactureras.

Claro ejemplo de lo anterior es el caso del Curso Alto del Río Lerma (CARL), que forma parte del sistema hidrológico Lerma-Chapala-Santiago, el cual es una zona industrialmente muy activa con una producción agrícola muy importante y un acelerado crecimiento urbano e industrial, lo que ha provocado una sobre explotación de sus mantos acuíferos así como la contaminación de sus cuerpos de agua residuales y escurrimientos agrícolas. Gran parte de las aguas residuales generadas son tratadas en varias plantas de tratamiento y posteriormente son vertidas directamente al río Lerma, así este cuerpo se ha convertido en un colector de los desechos industriales y domésticos que arrastran canales y arroyos. Debido a esta contaminación, las condiciones de calidad del agua y sedimentos del río se han deteriorado gravemente provocando a su vez una alteración de las cadenas tróficas y la desaparición de peces y otros organismos acuáticos, sobreviviendo en algunas zonas, solamente aquellos organismos que son altamente resistentes como el lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), algunas especies de nematodos y plancton, entre otros (Gobierno del estado de México, 2005).

Trabajos de investigación recientes sobre la evaluación de la calidad del agua del río Lerma durante un ciclo hidrológico (Tejeda y col., 2006) muestran la presencia y distribución de metales pesados como Cr, Mn, Fe, Cu, Zn y Pb en la materia suspendida, siendo el Fe el elemento que se encuentra en mayor concentración (promedio 4244 mg/kg), el Cr y Cu con una medida de 34 mg/kg, en el Zn con un valor por medio de 158 mg/kg; el Mn y Pb presentan una media de 172 mg/kg respectivamente; mientras que en la fracción soluble Zarazúa y col. En el 2009

encontraron concentraciones promedio para el Fe, Mn, Cu y Pb de 413 µg/L, 158 µg/L, 20 µg/L y 6 µg/L, respectivamente.

La contaminación por metales pesados de los recursos hídricos es de gran interés debido a los efectos tóxicos al humano y otros animales y plantas en el medio ambiente. Las fuentes de metales pesados como contaminantes usualmente son industrias como minería, acabado electrolítico, manufactura de productos eléctricos entre otras. Por ejemplo, el Cu es extensamente usado en la industria eléctrica, y en la producción de fungicidas y pinturas anti-incrustantes.

1.2 Cobre

A pesar de que el Cu puede ser un elemento traza esencial para la formación de la hemoglobina para los seres humanos, este puede causar daños como molestias gastrointestinales y si se ingieren grandes dosis a lo largo del plazo podrían causar lesiones hepáticas o renales. Recientes evidencias muestran que el Cu puede ser un carcinógeno humano y puede causar daños severos a la fauna acuática cuando entra al cuerpo de agua (Ng y col., 2009). Los peces (principalmente la trucha) son especialmente sensibles a este elemento y se ven directamente afectados cuando, al actuar el cobre como alguicida, elimina la capacidad de captación de oxígeno del agua y disminuye el oxígeno disuelto (OD) a concentraciones tan pequeñas que ya no es posible el desarrollo de estas especies. La presencia del cobre en el agua está relacionada principalmente con la corrosión de las cañerías y le perclorato de conservantes de madera, entre otros.

Por otro lado, el cobre es uno de los metales pesados más importantes usados en la electrodeposición y en altas concentraciones sus efectos toxicológicos son importantes, ya que se deposita en el cerebro, piel, hígado, páncreas y miocardio (Davis y col., 2008).

La mayoría de las sales de Cu (II) se disuelven con facilidad en agua para dar el ion acuoso, que puede escribirse como $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, teniendo en cuenta que dos de las

moléculas de agua están más lejos del átomo metálico que las otras cuatro, la adición de los ligantes a dichas disoluciones acuosas llevan a la formación de complejos por desplazamiento sucesivo de las moléculas de agua, es decir, con NH_3 se forman de manera normal las especies $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, pero la adición de la quinta y sexta moléculas de NH_3 resulta muy difícil. De hecho, no es posible añadir la sexta de ninguna manera significativa en medios acuosos, sino solamente en amoníaco líquido (Cotton y Wilkinson, 2007). El cobre provoca problemas de corrosión en el hierro y acero galvanizado. En concentraciones mayores de 1 mg/L tiñe textiles y accesorios de plomo. Los sistemas de distribución de agua contienen cobre debido a que es añadido a los tanques de almacenamiento para evitar el crecimiento biológico y la acción oxidante del manganeso.

El cobre no representa un problema de salud en el agua si tiene las concentraciones comunes, pero le imparte un sabor desagradable y la colorea a partir de 1 a 5 mg/L, de hecho, es esencial para el ser humano, el cual requiere aproximadamente 2 mg por día. En algunas personas, cuando la concentración en el agua potable es superior a 3 mg/L, aparece una irritación gástrica.

En México la Norma Oficial NOM-127-SSA1-1994 establece como valor límite permisible de 2.0 mg/L de cobre presente en las aguas potables y la NOM-001-SEMARNAT-1996 establece el máximo permisible de Cu en 4.0 mg/L promedio diario y 6.0 mg/L promedio mensual para la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

1.3 Bioadsorción

La bioadsorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas y iones. Este método poco convencional busca principalmente la remoción de metales pesados en aguas residuales provenientes del sector industrial, usando como sorbente diferentes materiales de origen biológico (vivo

o muerto), tales como: algas, hongos, bacterias, cáscaras de frutas, productos agrícolas y algunos tipos de biopolímeros. Estos materiales son de bajo costo y se encuentran en gran abundancia en la naturaleza, además, su transformación a biosorbente no es un proceso costoso.

El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (agua) que contiene disueltos la sustancia de interés que será adsorbida (en este caso, los iones de los metales pesados). Para que el proceso de bioadsorción se pueda realizar con éxito, debe existir una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, ya que este último debe ser atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos.

El fenómeno de bioadsorción de iones metálicos, usando materiales biológicos como adsorbentes, se puede realizar mediante diversos mecanismos fisicoquímicos y metabólicos en los cuales, el proceso de captación de los metales pesados puede diferir, y en la tabla 1.1. se presentan las ventajas y desventajas de utilizar el método de bioacumulación y bioadsorción, el primero es la adsorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas y, el segundo es la adsorción de los iones en la superficie de la célula. Esto ocurre por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática. El proceso de bioacumulación implica una primera etapa que es la bioadsorción, sin embargo, le siguen otras etapas que permiten el transporte de los contaminantes a través de un sistema de transporte activo que proporciona el consumo de energía al interior de la célula.

Debido a lo anterior, se establece que la bioadsorción puede considerarse como la mejor alternativa para la eliminación de iones metálicos presentes en aguas residuales, debido a que no usa organismos vivos como materiales biosorbentes; ya que estos pueden verse afectados por las altas concentraciones de dichos contaminantes, interrumpiendo el proceso de adsorción por la muerte de los mismos. Por consiguiente, al usar biomasa muerta, se puede evitar el rápido deterioro del material biosorbente, e inclusive, se puede ajustar ciertas variables para aumentar la eficiencia del proceso.

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de los mecanismos de captación de iones metálicos

Bioadsorción	Bioacumulación
Proceso pasivo	Proceso activo
Biomasa sin vida	Biomasa con vida
Metales unidos a la superficie de la pared celular	Metales unidos a la superficie de la pared celular y acumulados en el interior de la célula
Proceso reversible	Proceso parcialmente reversible
No requiere nutrientes	Requiere nutrientes
No es controlado por el metabolismo	Controlado por el metabolismo
No se ve afectado por el efecto toxico de los contaminantes	Se ve afectado por el efecto toxico de los contaminantes
Alcanza concentraciones intermedias de equilibrio de los contaminantes	Alcanza muy bajas concentraciones de equilibrio de los contaminantes
Posibilidad de recuperación y reusó de los contaminantes mediante un proceso de desorción	Los metales no pueden recuperarse
La biomasa puede regenerarse y emplearse en varios ciclos de adsorción	La biomasa no puede recuperarse

1.4 Efecto del pH

Cabe distinguir tres clases de adsorción según el tipo de atracción que se dé entre el soluto y el adsorbente. Si la adsorción se da por el intercambio iónico en el cual, los iones de una sustancia de interés se concentran en una superficie del material adsorbente como resultado de la atracción electrostática entre ambos, se dice que la adsorción es de tipo eléctrico. Sin embargo, si la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien es libre de trasladarse dentro de la

interfase, se dice que la adsorción es debido a las fuerzas de Van der Waals o también llamada fisisorción. Es decir, si el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, se puede decir que la adsorción tiene naturaleza química. Por lo tanto, en la fisisorción, la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción, la especie adsorbida sufre una transformación dando lugar a una especie distinta.

El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones. Estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos.

El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido al hecho, de que los iones hidrógeno se constituyen en un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4 y 5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1, 4 y 5.

1.5 Remoción de metales de las aguas residuales

La contaminación ambiental con metales pesados representa uno de los problemas más grandes en el mundo. Las metodologías de limpieza están basadas en procesos de ingeniería de energía intensiva, los cuales son complicados y costosos. Dentro de estas tecnologías se encuentran la precipitación química, la electrodeposición, el intercambio iónico, membranas y adsorción. De estos métodos, la precipitación química (por ejemplo, con OH^- o S^{-2}) es la de menores costos de operación, pero es ineficiente para soluciones diluidas. Además, el mayor inconveniente es la formación de lodos que tiene que estar sujetos a restricciones.

El intercambio iónico y la osmosis inversa son generalmente efectivos, pero altos costos de operación y mantenimiento y, están sujetas a incrustaciones. La adsorción es una alternativa prometedora para este propósito, especialmente usando adsorbentes de bajo costos como arcillas, residuos agrícolas y residuos de procesamiento de mariscos (Bailey y col., 2008).

Por otro lado, los biopolímeros son una herramienta potencial que provee una amplia oportunidad para las reacciones químicas con metales, partículas del suelo y otros biopolímeros. Además, que pueden tener la capacidad de crear redes interpenetradas de entrecruzamiento que logran encapsular los contaminantes (Etemadi y col., 2008).

Uno de estos materiales poliméricos de gran interés e recientes investigaciones para la remoción de iones metálicos pesados presentes en las aguas residuales, ha sido el quitosano [poli (β -1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glucopiranos] un derivado de la N-desacetilación de la quitina, biopolímero natural proveniente de los crustáceos o de la biomasa de los hongos capaz de remover por adsorción física o química iones como el mercurio, plomo, cadmio, etc. Este material presenta la ventaja de adsorción a concentraciones muy bajas del ion además de que se tiene en una amplia disponibilidad y es amigable con el medio ambiente (Li y Bai, 2009).

1.6 Adsorción de metales en solución acuosa

La adsorción es la adherencia o la retención de una capa fina de moléculas de un gas o una mezcla líquida en contacto con una superficie sólida, resultado de campo de fuerzas en esa superficie. Debido a que la superficie puede presentar afinidades diferentes a los diversos componentes del fluido, haciendo que la composición de la capa adsorbida sea diferente a la composición del seno del fluido, este fenómeno es un excelente medio de remoción de contaminantes, ya que se retiran los componentes no deseados de una mezcla fluida, además de que las cantidades retiradas pueden ser muy altas con respecto a otros métodos (Ruthven., 2010).

En general, hay tres etapas involucradas en la sorción de los contaminantes dentro del sólido sorbente: (1) el transporte del contaminante desde la solución a la superficie sorbente (2) adsorción en la superficie de la partícula; (3) transporte dentro de la partícula sorbente (Crini., 2010).

Debido a la complejidad de los materiales usados y las características específicas (tales como la presencia de grupos químicos complejos, área superficial pequeña, pobre porosidad), el mecanismo de sorción en materiales basados en polisacáridos es diferente a otros adsorbentes convencionales. Estos mecanismos son, en general, complicados porque implican la presencia de diferentes interacciones. Además, un amplio rango de estructuras químicas, pH, concentraciones de sales y la presencia de enlaces a menudo complican el proceso (Kumar, 2009; Lee y col., 2008).

Algunas de las interacciones reportadas para el proceso de adsorción de contaminantes con materiales basados en polisacáridos son: intercambio iónico, formación de complejos, coordinación/quelación, interacciones electrostáticas, ácido-base, hidrofóbicas, puente de hidrogeno, adsorción física y precipitación (Crini., 2010).

Por otro lado, para la selección del mejor adsorbente, se deben considerar el área superficial, el tipo de soluto y el solvente que actúan en el proceso, así como las posibles asociaciones que se establezcan entre el adsorbente y el adsorbato. Reconociendo el tipo de asociación, el proceso se puede clasificar como adsorción química o física, también llamadas quimisorción o fisorción respectivamente (Maron y Pruton, 1978).

Si las fuerzas de Van der Waals justifican la asociación del adsorbato sobre la superficie, este proceso es del tipo de adsorción física. En este caso, el proceso libera una cantidad de calor conocida como calor de adsorción. Se conoce que la cantidad de materia adsorbida, en el caso de la adsorción física, se incrementa con la disminución de la temperatura. El proceso se interpreta como la acumulación de múltiples capas de adsorbato sobre el adsorbente (Tryebal, 2005).

Algunas características útiles en el reconocimiento de la fisisorción y la quimisorción se presentan en la tabla 1.2 (Ruthven, 1984).

Tabla 1.2 Características generales de la fisisorción y la quimisorción.

Fisisorción	Quimisorción
Bajo calor de adsorción (< 2 o 3 veces el calor latente de evaporación)	Alto calor de adsorción (>2 o 3 veces el calor latente de evaporación).
Se lleva a cabo a relativamente temperatura, siempre bajo la temperatura crítica del adsorbato.	Ocurre a altas temperaturas
Tipo de interacción: no específica	Tipo de interacción: fuerte; enlace covalente entre el adsorbato y la superficie.
La adsorción tiene lugar en monocapa o multicapas.	La adsorción tiene lugar solo en monocapa.
Baja energía de activación.	Alta energía de activación.
Rápida, inactiva y reversible.	El proceso es reversible sólo a altas temperaturas.
No hay transferencia de electrones, aunque la polarización del sorbato puede ocurrir en el proceso de adsorción.	Hay un incremento en la densidad de electrones en la interface adsorbente-adsorbato.
No hay disociación de las especies adsorbidas.	No hay disociación de las especies adsorbidas.

La adsorción química se justifica por la compartición de electrones entre el adsorbato y el adsorbente. Con esto se propone la formación de un enlace justificado por la

liberación de energía conocida como calor de reacción. Se sabe que este proceso restringe la adsorción a formaciones de monocapas. La cantidad de adsorbato fijado en este tipo de proceso es mayor al aumentar la temperatura (Mc Cabe y col., 1998).

1.7 Carboximetilcelulosa

La carboximetilcelulosa (CMC), es un derivado de la celulosa con grupos carboximetil (-CH₂-COOH) muy conocido por sus propiedades súper absorbentes, su estructura se muestra en la figura 1.1. Es un polímero aniónico soluble en agua que se produce al hacer reaccionar álcali celuloso con un agente esterificante conocido como monocloroacetato de sodio. Su producción es más simple que la de los éteres de celulosa debido a que todos los reactivos son sólidos o líquidos y permiten trabajar a presión atmosférica. Es soluble en agua y es muy útil por su característica súper absorbente.

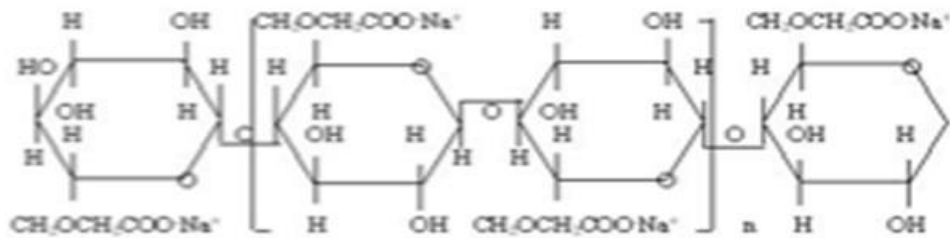


Figura 1.1. Estructura lineal de la Carboximetilcelulosa

Todos los grados de la CMC son blancos, inoloro y no tóxicos. Su dispersión y disolución acuosa no son complicadas, sin embargo, por ser un polímero tiene tendencia a aglomerarse y formar grumos cuando es humectada, para lo cual es necesario dispersar y disolverla en el agua, adicionándola muy lentamente y con una vigorosa agitación.

Dentro de las propiedades físicas más importantes se encuentran su carácter hidrofílico, alta viscosidad en soluciones diluidas, capacidad para formar películas, inocuidad, capacidad para actuar como agente retenedor de agua, nula toxicidad,

biocompatibilidad y excelente comportamiento como coloide, protector y adhesivo, hacen que la CMC pueda ser sumamente utilizada en la industria farmacéutica para recubrimientos de tabletas (al ser insoluble en el ambiente ácido del estómago pero soluble en el medio básico del intestino), como formador de geles portadores de medicamentos, desintegrador de la tableta y estabilizador para suspensiones, emulsiones, aerosoles y bioadhesivos en tabletas que se adhieren internamente a la mucosidad de alguna parte del cuerpo, en la agricultura en pesticidas y sprays a base de agua, la CMC actúa como agente suspensor. Además, funciona como pegamento después de aplicarlo para unir el insecticida a las hojas de las plantas. En algunas ocasiones, la CMC es utilizada como auxiliar en la degradación de algunos fertilizantes que son altamente contaminantes, entre otros.

1.8 Hidrogeles

Un hidrogel es una red tridimensional conformada de cadenas flexibles de polímeros que absorben cantidades considerables de agua. Estos polímeros tienen unas características bien conocidas, como ser hidrófilos, blandos, elásticos e insolubles en agua además de que se hinchan en presencia de ella, aumentando apreciablemente su volumen mientras mantienen la forma hasta alcanzar el equilibrio físico químico. Adicionalmente, pueden tener gran resistencia mecánica según el método con el que se obtengan. Su conformación tridimensional ocurre en soluciones acuosas concentradas cuando el polímero inicial es capaz de gelificar con la consecuente formación de redes espaciales no covalentes. El carácter hidrófilo se debe a la presencia de grupos funcionales hidrófilos como son: OH, COOH, CONH, entre otros. (Arredondo y col, 2009).

Puesto que los hidrogeles son muy frágiles, es necesario mejorar sus propiedades mecánicas en estado de hinchado (Baek y Kim, 2003). Debido a lo anterior, se han realizado investigaciones acerca de los hidrogeles de redes poliméricas semi-interpenetradas basados en poliacrilamida (PAAm) entrecruzada y teniendo en su interior poli N-isopropilacrilamina (PNIPAAm), presentando cualitativamente buenas propiedades mecánicas, aun en estado de hinchamiento (Muñoz, 2009).

Los materiales poliméricos poseen la capacidad de sufrir deformaciones temporales cuando se les aplica un esfuerzo cesa. A este comportamiento se le denomina elasticidad y está relacionado con la flexibilidad molecular de los polímeros cuando el material se encuentra entrecruzado (ya sea mediante enlaces químicos o físicos) formando una malla, y puede resistir esfuerzos mucho mayores sin perder su forma original, puesto que los enlaces intermoleculares evitan el desplazamiento de unas cadenas con respecto a otras. (Zumaya, 2013).

Algunos derivados de polímeros naturales como la goma de xantana o la celulosa (metilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa) y de ciertos copolímeros sintéticos, la gelificación se produce como consecuencia de un cambio de temperatura. Los derivados de la celulosa pueden entrecruzarse químicamente formando una red hidrofílica tridimensional a través de enlaces covalentes intermoleculares entre las moléculas del polímero. La metilcelulosa (MC) ha sido químicamente entrecruzada con un di-aldehído (GA) en presencia de un ácido fuerte (HCl) para generar un hidrogel (Park y col., 2009).

Debido a su amplio campo de aplicaciones los hidrogeles tienen una gran importancia tecnológica y económica. La presencia del agua es benéfica para la biocompatibilidad de los hidrogeles, pero causa una disminución en las propiedades mecánicas, por lo que se requiere desarrollarlos con gran capacidad de absorción, manteniendo al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas.

De forma general, los hidrogeles poliméricos son capaces de ser polimerizados en largas cadenas lineales que se entrecruzan química o físicamente para formar una red tridimensional. En el caso de los geles químicos, empleando monómeros bifuncionales en pequeña cantidad, se consigue el entrecruzamiento de las cadenas (ver Fig. 1.2), mientras que en los geles físicos este entrecruzamiento es debido a interacciones secundarias no covalentes (Zuluaga., 2009).

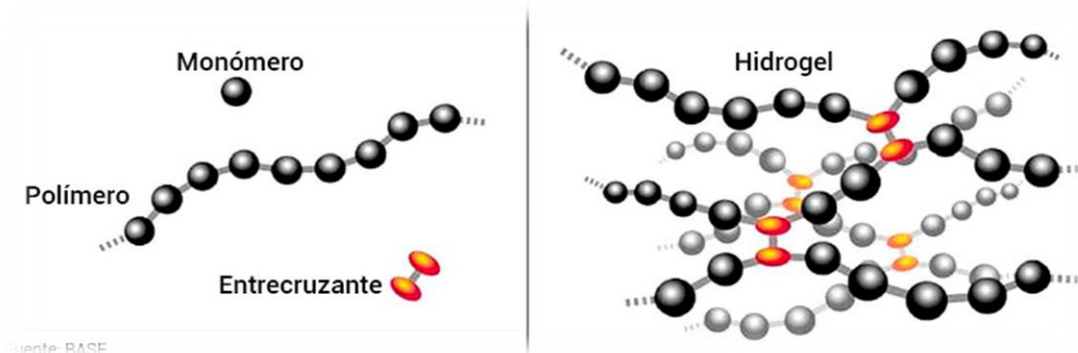


Figura 1.2. Entrecruzamiento de un Hidrogel

Una red polimérica tridimensional puede absorber una gran cantidad de agua o fluido con el que se ponga en contacto (ver Fig.1.3). Durante el hinchamiento, las cadenas que conforman la red asumen una configuración elongada y esta dilatación va acompañada de la aparición de una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, que actúa como una presión que las cadenas de la red ejercen sobre el disolvente contenido en ella. A medida que la red se hincha con el disolvente aumenta dicha presión elástica y el hinchamiento alcanza su valor máximo o de equilibrio cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas.

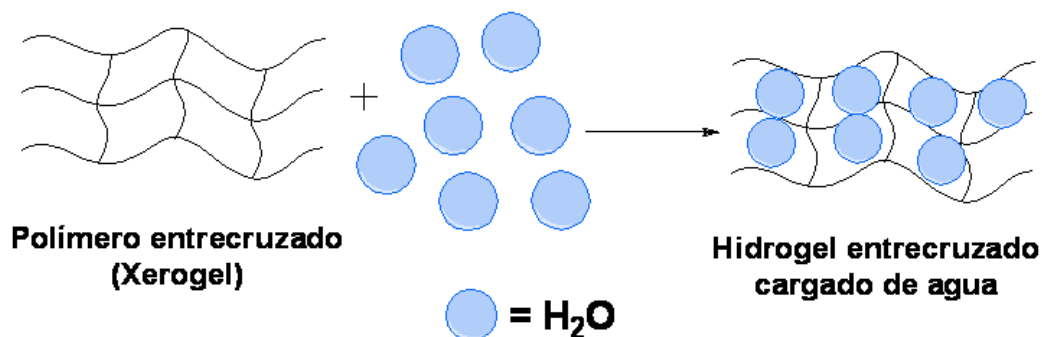


Figura 1.3. Hidrogel entrecruzado con absorción del agua

Los polímeros en disoluciones concentradas pueden interactuar consigo mismos mediante fuerzas no covalentes, dependiendo tanto de su propia estructura química como de la calidad del disolvente, dando lugar a los denominados geles físicos. En algunos casos, los enlaces físicos y químicos pueden coexistir y ser cooperativos y esto es lo que da lugar a las transiciones de fases de los hidrogeles. La característica

más importante de estas transiciones es que las fuerzas motoras que las controlan son de tipo débil: interacciones de Van Der Waals, hidrofóbicas, puentes de hidrogeno o electrostáticas. A pesar de su debilidad, estas interacciones son también muy numerosas, y su contribución a lo largo de toda la cadena polimérica da lugar a comportamientos muy complejos. Debido a que este tipo de interacciones depende de estímulos externos como el pH (Brando., 2004) la fuerza iónica, la composición del solvente o la temperatura permiten, al contrario de lo que sucede con los enlaces covalentes, gran versatilidad en el comportamiento de los geles inteligentes frente al medio. Las condiciones del entorno, van a ser responsables de que bien, las fuerzas atractivas o repulsivas predominen produciéndose el colapso o el hinchamiento del gel (Shibayama y Tanaka, 1993).

Los dos posibles estados de un gel son: el estado colapsado y el hinchado (ver Fig. 1,4); en estado seco recibe el nombre de xerogel, pero cuando se añade un disolvente se hincha hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento, de modo que el disolvente quede retenido en su interior (Sáez y col., 2008).

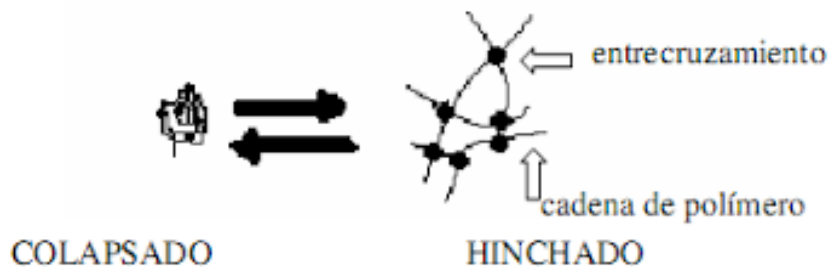


Figura 1.4 Representación esquemática del gel colapsado e hinchado.

1.9 Clasificación de los hidrogeles

Los hidrogeles pueden clasificarse de varias formas dependiendo sus características y propiedades (Peppas y col., 2009).

1.9.1 De acuerdo a su forma de preparación.

- Homopolímeros: Tienen solo un tipo de unidad polimérica.

- Copolímero: Tienen dos monómeros o unidades poliméricas en donde al menos uno debe ser hidrofílico.
- Multi-poliméricos: Tienen tres o más monómeros.
- Polimérico interpenetrado: Producidos por el hinchamiento de la primera red del monómero para reaccionar después como una estructura intercalada.

1.9.2 Según su estructura.

- Amorfos: Arreglo aleatorio de las cadenas.
- Semicristalino: Regiones densas que tienen algunos arreglos macromoleculares lineales.

1.9.3 En función a la naturaleza de unión de la red.

- Físicos: Presentan una red formada por uniones que no son completamente estables generalmente del tipo Vander Waals, mucho más débiles que las covalentes. El gel no alcanzara a tomar una forma semicristalina.
- Químico: La red está formada a través de enlaces covalentes muy fuertes, el xerogel toma una forma semicristalina que puede romperse y degradarlo.

1.10 Síntesis de hidrogel

Para la síntesis de un gel es necesario un monómero, un iniciador o catalizador capaz de originar una reacción de polimerización y un agente entrecruzante cuya función es lograr una estructura reticulada en el polímero. Además, existe una relación directa entre las propiedades de un hidrogel y su estructura de tal forma que ambas características no pueden considerarse de forma aislada, ya que el método de síntesis influye de manera decisiva sobre ellas.

Un agente entrecruzante es una molécula con dos o más grupos capaces de reaccionar con los grupos funcionales de la cadena polimérica. Las fuerzas cohesivas que producen el entrecruzamiento no son solo de carácter covalente, también intervienen otras, como, por ejemplo, las electrostáticas, hidrofóbicas, interacción dipolo-dipolo o enlaces de hidrogeno (Ross-Murphy y col., 1986). En general el grado

de entrecruzamiento determina el grado de hinchamiento, el tamaño del poro, el área total superficial y la resistencia mecánica del polímero (Akelan y Moet., 1990).

Los entrecruzantes generalmente son compuestos tetrafuncionales y hexafuncionales. Uno de los más utilizados es la N, N-metilenbisacrilamida (NMBA). Sin embargo, existe un entrecruzante ampliamente utilizado que es el glutaraldehído, el cual se utilizó en esta investigación (ver Fig. 1.5).

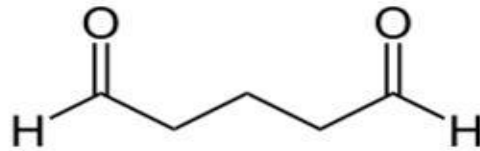


Figura 1.5. Estructura del glutaraldehído (GA)

1.11 Propiedades de los hidrogeles

Existe una relación directa entre las propiedades de un hidrogel y su estructura, de forma tal que varias características no pueden considerarse de forma aislada, ya que el método de síntesis influye de manera decisiva sobre ellas. Por lo tanto, cuando se exponen las propiedades de los hidrogeles ha de hacerse referencia a los parámetros estructurales que las condicionan.

Dentro de las propiedades que hacen útiles a los hidrogeles se encuentran su capacidad de absorción, cinética de hinchamiento, su permeabilidad para disolver solutos, propiedades superficiales, por ejemplo adhesividad, características mecánicas y ópticas. Una de las propiedades más importantes de los hidrogeles es el grado de hinchamiento ya que las otras propiedades están directamente influenciadas por estas.

El contenido de agua en un hidrogel se ve afectado por la naturaleza del monómero hidrofílico que lo forman, por el tipo y a la densidad de entrecruzamiento y por otros

factores, como, la temperatura, la fuerza iónica, y el pH del medio. La composición química del hidrogel, así como su densidad de entrecruzamiento, condicionan el contenido de agua en el equilibrio y puede variarse modificando las fracciones molares de los monómeros en la síntesis.

El índice de refracción de los hidrogeles depende de su composición química, del grado de hinchamiento y de la naturaleza del disolvente que produce el hinchamiento. Cuando la mezcla monomérica se polimeriza en presencia de una cantidad elevada de un disolvente con bajo poder, se produce una separación de fases y el gel obtenido es heterogéneo, presentando regiones con diferente índice de refracciones y, por lo tanto, un gel turbio.

La resistencia mecánica representa la capacidad de un material para soportar la acción de una fuerza sin romperse y generalmente se caracteriza por el esfuerzo que induce dicha ruptura. La respuesta de un material a la acción de la fuerza puede oscilar entre los comportamientos viscoso y elástico. Los materiales poliméricos poseen la capacidad de sufrir deformaciones temporales cuando se les aplica un esfuerzo extremo de intensidad limitada. Dicha deformación desaparece cuando el esfuerzo cesa.

En particular, la mayoría de los trabajos de investigación han estado centrados en el efecto del pH y temperatura debido a la importancia de estas variables en sistemas fisiológicos, biológicos y químicos. La dependencia del grado de hinchamiento de polímeros entrecruzados con estas variables ha permitido su uso como materiales para diversas aplicaciones como son:

- (a) Membranas de separación sensibles al pH y,
- (b) Purificación y recuperación de productos farmacéuticos de una disolución o en liberación de fármacos.

1.12 Entrecruzamiento e Hinchamiento

El grado de entrecruzamiento se define como a relación entre los moles del agente entrecruzante y las unidades repetitivas del monómero. Un agente entrecruzante posee varios grupos reactivos en su estructura, la elección, la cantidad del mismo es fundamental para optimizar las propiedades pues afecta la solubilidad, el tamaño de poro del material, el área total superficial y la resistencia mecánica del polímero.

La resistencia mecánica representa la capacidad de un material para soportar la acción de una fuerza que se opone al proceso de ruptura del gel, pudiendo oscilar entre comportamiento viscoso o elástico, es decir, algunos materiales (xerogeles) pueden sufrir deformaciones temporales cuando son sometidos a un esfuerzo extremo de intensidad limitada (Baker, 1980).

Algunos hidrogeles que contienen grupos hidrófilos en su estructura se hinchan en mayor grado que los que contienen grupos hidrófobos, los cuales se colapsan en presencia de agua, minimizando su interacción con las moléculas. Un alto grado de entrecruzamiento origina un hidrogel más fuerte pero una estructura más quebradiza, por lo que resulta necesario buscar un grado óptimo de este con el cual se obtengan hidrogeles fuertes y elásticos. Los factores anteriores son determinantes para predecir el grado de hinchamiento del gel (Katime, 2011).

2 METODOLOGÍA

2.1 Materiales, Equipos y Reactivos utilizados

Para la síntesis de los geles de CMC se utilizaron los siguientes materiales y equipos:

- Reactor de 3 bocas (diseñado para la síntesis de polímeros)
- Probeta graduada clase b de 100 ml
- Pipetas de 2, 5 y 10 ml marca KIMAX® -51 MEX
- Balanza analítica OHAUS de 4 dígitos con calibración externa
- Termómetro graduado de -5 a 150 °C KIMAX® -51 MEX
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética IKA C-MAG HS7 digital
- Agitador Magnético Corning stirrer de 60 rpm
- Cristalizador de 1 Lt. Marca PIREX
- Horno de secado Marca Arsa con graduación de 25 a 200 °C

Para la síntesis de los geles de CMC se utilizaron los siguientes reactivos:

- Ácido clorhídrico (HCl). Marca Productos Químicos de Monterrey, con concentración de ensaye a 37.2 %, peso molecular de 36.46 g/mol y densidad a 20 °C de 1.18 g/ml.
- Agua destilada. Solvente para la reacción. Fórmula H_2O . Líquido incoloro, inodoro e insípido. Peso molecular 18.016 g/mol; punto de ebullición 100 °C y de fusión 0 °C, densidad de 1 g/ml a 4 °C.
- Carboximetilcelulosa (CMC). Sal de sodio ($C_{28}H_{30}Na_8O_{27}$), comercial marca Zigma Aldrich
- Glutaraldehído ($C_5H_8O_2$). Marca Sigma Aldrich, al 25% peso en agua, peso molecular de 100.12 g/mol y punto de fusión de -6 °C.

Para las pruebas de hinchamiento del gel de CMC se utilizaron los siguientes materiales, equipos y reactivos:

- Baño de calentamiento con graduación de temperatura y agitación constante Labtech
- Horno de secado Marca Arsa con graduación de 25 a 200 °C
- Balanza analítica OHAUS de 4 dígitos con calibración externa
- Viales de inyección con capacidad de 20 ml marca
- Pipetas serológicas de 1 ml marca KIMAX ® -51 MEX
- Propipeta de hule Marca PIREX ®
- Películas de carboximetilcelulosa sintetizadas
- Agua destilada. Marca Meyer, peso molecular de 18.016 g/mol, punto de ebullición de 100°C y de fusión de 0°C.

Para la preparación de soluciones de Cobre se utilizaron los siguientes materiales, equipos y reactivos:

- Balanza analítica OHAUS de 5 dígitos con calibración Interna y Externa.
- Matraz volumétrico de 250 ml marca Pirex ®
- Vaso de precipitado de 50 ml marca Pirex ®
- Espátulas de Acero Inoxidable de 0.10 g
- Sulfato de Cobre grado reactivo (CuSO_4) Marca Meyer, peso Molecular 158.80 g/mol y 97% de concentración de ensaye
- Agua destilada Marca Meyer, peso molecular de 18.016 g/mol, punto de ebullición de 100°C y de fusión de 0°C.

2.2 Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles se elaboraron siguiendo el procedimiento propuesto por Rivas (2008). Se colocó 5 g de CMC en el reactor (ver Fig. 2.1) y 95 g de agua destilada para obtener una solución al 5% en peso y, se agitó durante 30 min a una temperatura de 80°C. Transcurrido este tiempo se adicionó el glutaraldehído (GA) al 0.0025 M como agente entrecruzante y ácido clorhídrico (HCl) al 0.01 M como catalizador, manteniéndose en agitación durante 30 minutos a la misma temperatura. Posteriormente, la mezcla se vació en cajas Petri para obtener la película del gel de CMC y finalmente, se secó en una estufa a temperatura de 60 °C durante 1 día para obtener la película del gel de CMC (Rivas, 2008).



Figura 2.1 Equipo utilizado para la síntesis del gel de CMC

2.3 Pruebas de hinchamiento

Esta técnica consiste en evaluar la capacidad de absorción de un material absorbente como son los geles, manteniendo dos condiciones: temperatura y pH constante. Las pruebas de hinchamiento se realizaron a una temperatura de 40 °C y agitación de 120 rpm en un baño con agitación y temperatura controlada (ver Fig. 2.2).



Figura 2.2 Baño a temperatura constante Lab Tech

Se pesaron 0.200 g del gel de CMC con dimensiones de 1 cm² y se secaron en una estufa a 45 °C durante 24 h hasta obtener un peso constante. Transcurriendo este tiempo de secado se pusieron en viales y se adiciono 0.1 ml de agua destilada cada hora hasta que el gel llegara a su nivel máximo de hinchamiento y cumplir las primeras 24 h.

La cantidad de agua absorbida por los geles se determina mediante la ecuación 1 y se expresa en porcentaje (Orozco y col., 2011).

$$\% \text{ hinchamiento} = \frac{W - W_0}{W_0} * 100 \text{ ----- Ecuación 1}$$

Donde:

W= Peso del hidrogel a diferentes tiempos y,

W₀= Peso inicial del gel seco.

2.4 Técnicas de caracterización

La CMC, el gel de CMC y el gel de CMC en contacto con el ion cobre obtenidos en el presente trabajo de investigación se analizaron mediante las técnicas de

espectroscopia de infrarrojo, microscopia electrónica de barrido y absorción atómica. Los principios de las técnicas mencionadas, son descritos a continuación:

2.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia infrarroja tiene el potencial para determinar un sinnúmero de sustancias en virtud de casi cualquier especie absorbe en esta región, permite identificar y establecer la estructura de especies orgánicas, inorgánicas y bioquímicas.

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético cubre el rango arriba del visible (7.8×10^{-7} m) hasta aproximadamente 10^{-4} m, pero solamente la absorción media (de 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}) es usada para compuestos químicos orgánicos. Los niveles de energía de la radiación del IR van de un rango de 48 kJ/mol a 4.88 kJ/mol (11.5 a 1.15 kcal/mol). Esta herramienta se utiliza principalmente en el área de química orgánica para detectar grupos funcionales, identificar compuestos, y analizar mezclas (McMurry, 2009).

Con excepción de las moléculas diatómicas monomoleculares, todas las moléculas orgánicas e inorgánicas absorben la radiación infrarroja. La absorción molecular de la radiación IR lleva a una serie de transiciones entre los niveles de energía de vibración de los estados energéticos electrónicos con la más baja excitación. La forma en que puede vibrar una molécula está relacionada con el número de sus enlaces y, por tanto, con el número de átomos que la componen.

El análisis por FTIR se realizó con el propósito de identificar los diferentes grupos característicos de la CMC, que conforman a las muestras de hidrogeles, además de corroborar que el ion cobre se encuentra dentro del hidrogel.

Se utilizó un espectrofotómetro por transformadas de Fourier modelo Varian 640-IR (ver Fig. 2.3) mediante la técnica de pastillas de KBr con 12 barridos y un intervalo de

frecuencias de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. En este intervalo se esperan ver los grupos funcionales principales de cada polímero para identificar si realmente existen dentro de las muestras y verificar que se estén llevando a cabo reacciones funcionales presentes en las materias primas utilizadas en la preparación de los geles de CMC (Pretsch y col., 1996).



Figura 2.3 Espectrofotómetro IR Varian 640-IR

2.4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) permite observar y caracterizar la superficie de materiales inorgánicos y orgánicos. Es una de las técnicas más versátiles y relativamente rápidas, para la visualización y análisis de las características microestructurales de muestras sólidas en alta resolución. Se lleva a cabo cuando los electrones son reflejados por la superficie, con estos electrones que barren la superficie se forma una imagen de la superficie barrida. Generalmente es utilizada para examinar las superficies de muestras de alta resolución.

La corriente de detector es amplificada y desplegada en un tubo de rayos catódicos, este es barrido sincronizadamente con los electrodos de exploración y entonces la imagen es construida línea por línea.

Esta técnica determina morfología de fracturas, estructuras cristalinas, de perfiles y de películas, inclusiones, aglomerados y huecos en matrices poliméricas. Permite caracterizar los polímeros y determinar forma, tamaño y distribución del material, lo

cual es útil para seguir una cinética de formación, estudios de degradación, dispersión y compatibilidad en las fases presentes, entre otros.

Este análisis se realizó para observar la variación en las superficies de la CMC, el gel en forma de película, y además cuando el ion cobre se encuentra dentro de esta matriz polimérica. Las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM-6610LV (ver Fig. 2.4), utilizando una magnitud de 500 X y 1000 X.



Figura 2.4 Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6610

2.4.3 Absorción Atómica

En química analítica, la espectrometría de absorción atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de mas de 62 metales diferentes en una solución.

La técnica hace uso de la espectrometría de absorción para evaluar la concentración de un analito en una muestra. Se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert. En resumen, los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un

elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

Se realizó el análisis para determinar la cantidad de iones de Cobre presente en las disoluciones de agua y Sulfato de Cobre (CuSO_4) antes y después del contacto con la película de CMC mediante el equipo de absorción atómica (ver Fig. 2.5), modelo AA 240Z, y PSD 120, marca VARIAN, utilizando una relación de gas de acetileno/aire y una lámpara para detección de cobre.



Figura 2.5 Equipo de Absorción Atómica modelo AA 240Z y PSD 120, marca VARIAN.

Una vez determinada la concentración inicial (solución madre) y final a cada pH, se calculó la cantidad de cobre (Cu) absorbida por gramo base seco de hidrogel de CMC, q (mg/g) mediante la ecuación 2.

$$q \text{ (mg/g)} = \frac{V (C_o - C_f)}{m_o} \text{ ----- Ecuación 2}$$

Donde:

C_o = Concentración inicial (mg/l)

C_f = Concentración final (mg/l)

V = Volumen de la solución de cobre (l)

m = Peso en base seca del hidrogel

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la síntesis y la caracterización del gel mediante FTIR, SEM, y Absorción Atómica (para la determinación de los iones de cobre y níquel presente en las muestras de aguas) se presentan en este apartado.

3.1 Síntesis de la Carboximetilcelulosa

En la figura 3.1 se muestra la película obtenida de la síntesis del gel de carboximetilcelulosa, con una apariencia transparente y flexible al tacto, presentando una homogeneidad adecuada para utilizarla en las pruebas de absorción y aplicarla para la eliminación de metales pesados, en este caso se estudió al Cu.

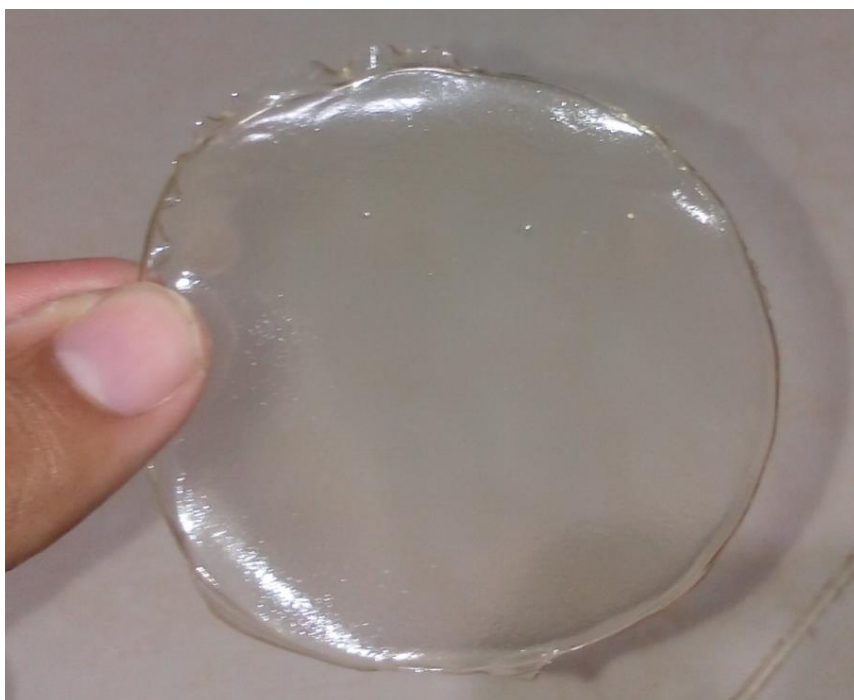


Figura 3.1 Película del gel de CMC

La película obtenida, se llevó a peso constante y se etiquetó para realizar las pruebas de hinchamiento y determinar el máximo grado de absorción.

3.2 Pruebas de hinchamiento

En la figura 3.2 se muestra el gel sintetizado cortado en forma cuadrangular de 1 cm^2 colocado en un vial de capacidad de 20 ml.



Figura 3.2 Corte y pesado de la película de CMC.

La figura 3.3 muestra el procedimiento de las pruebas de hinchamiento que se realizaron siguiendo la metodología antes descrita y en la tabla 3.1 se presentan los resultados de los pesos (W) y el porcentaje de hinchamiento, tomándose un promedio para determinar la capacidad de absorción del gel de carboximetilcelulosa con un grado de sustitución (DS) de 0.7 y 5% en peso de CMC a 25°C durante 24 h.



Figura 3.3 Pruebas de absorción del gel de CMC

Tabla 3.1 Determinación del grado de hinchamiento

Tiempo (h)	W	W'	% W	% W'	% W (promedio)
1	0.660	0.666	230.000	233.000	231.500
2	1.121	1.118	460.500	459.000	459.750
3	1.613	1.593	706.500	696.500	701.500
4	2.096	2.074	948.000	937.000	942.500
5	2.577	2.516	1188.500	1158.000	1173.250
6	3.034	2.966	1417.000	1383.000	1400.000
7	3.500	3.437	1650.000	1618.500	1634.250
8	3.950	3.847	1875.000	1823.500	1849.250
9	3.950	3.847	1875.000	1823.500	1849.250
10	4.409	4.337	2104.500	2068.500	2086.500
11	4.409	4.337	2104.500	2068.500	2086.500
12	4.409	4.337	2104.500	2068.500	2086.500
24	4.409	4.337	2104.500	2068.500	2086.500

Utilizando 0.2 g del gel de carboximetilcelulosa como adsorbente, se logra alcanzar un máximo grado de hinchamiento de 2086% dentro de las primeras 10 h, posterior a ese tiempo el gel colapsa y su estructura deja de ser reticulada, debido a que el material ya no retiene más líquido (ver Fig. 3.4), es decir, el agua se difunde dentro de la matriz del polímero causando entonces que se hinche, y esta propiedad depende de la hidrofilia de los grupos afines con el agua presentes en la red.



Figura 3.4 Gel de CMC hinchado

3.3 Solución de Cobre con concentración conocida.

En la figura 3.5 se muestra la preparación de una solución de concentración conocida de la cual se pueden utilizar alícuotas para nuevas soluciones. Se utilizó Sulfato de Cobre (CuSO_4) grado reactivo con una concentración de 0.5 mg/L.



Figura 3.5 Preparación de la solución madre (CuSO_4)

3.3 Análisis de Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

En la figura 3.6 se observa el espectro FTIR del gel de carboximetilcelulosa sintetizado, donde se pueden apreciar los grupos funcionales característicos del material y en la longitud de onda de 3276 cm^{-1} se observa una banda ancha y pronunciada debido al grupo $-\text{OH}$ característico en la estructura de la CMC, a 2362 cm^{-1} aparece una señal característico del CO_2 presente en el medio ambiente al momento de la calibración del equipo, a 1591 cm^{-1} se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1417 cm^{-1} se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1323 cm^{-1} se observa una flexión del grupo $-\text{CH}_2-$ y en la región de 1038 cm^{-1} se debe al enlace C-C. Estos resultados son muy parecidos a los reportados por Purata en el 2008, quien realizó la identificación de diferentes grupos funcionales característicos de los componentes de los hidrogeles y concuerda con las bandas características del gel sintetizado en este trabajo de investigación.

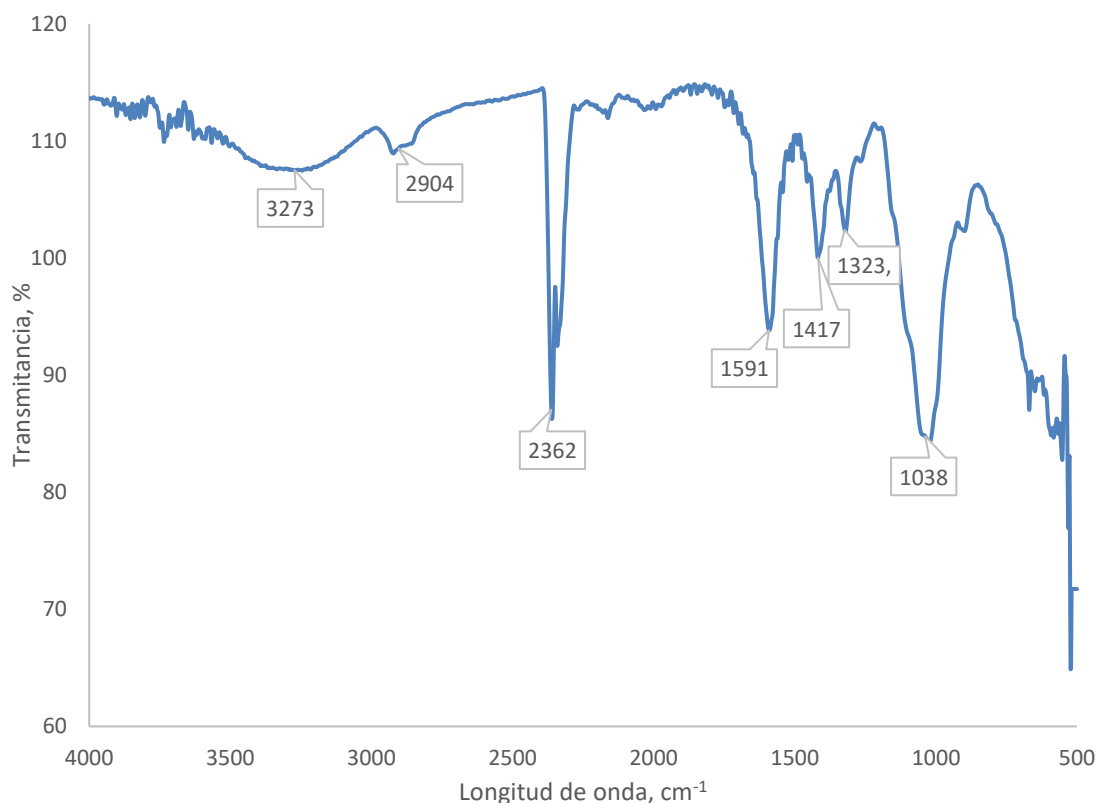


Figura 3.6 Espectro FTIR del gel de carboximetilcelulosa

En la figura 3.7 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu, en un medio de pH 3, utilizando 0.25 g de sustrato (gel de CMC), en la longitud de onda de 3276 cm⁻¹ se observa una banda ancha y pronunciada debido al grupo -OH característico de la estructura de la CMC, a 2360 cm⁻¹ aparece una señal muy fina atribuido al CO₂ del medio ambiente al momento de la calibración del equipo, a 1597 cm⁻¹ se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1417 cm⁻¹ se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1319 cm⁻¹ se observa una flexión del grupo -CH₂- y en la región de 1026 cm⁻¹ se debe al enlace C-C.

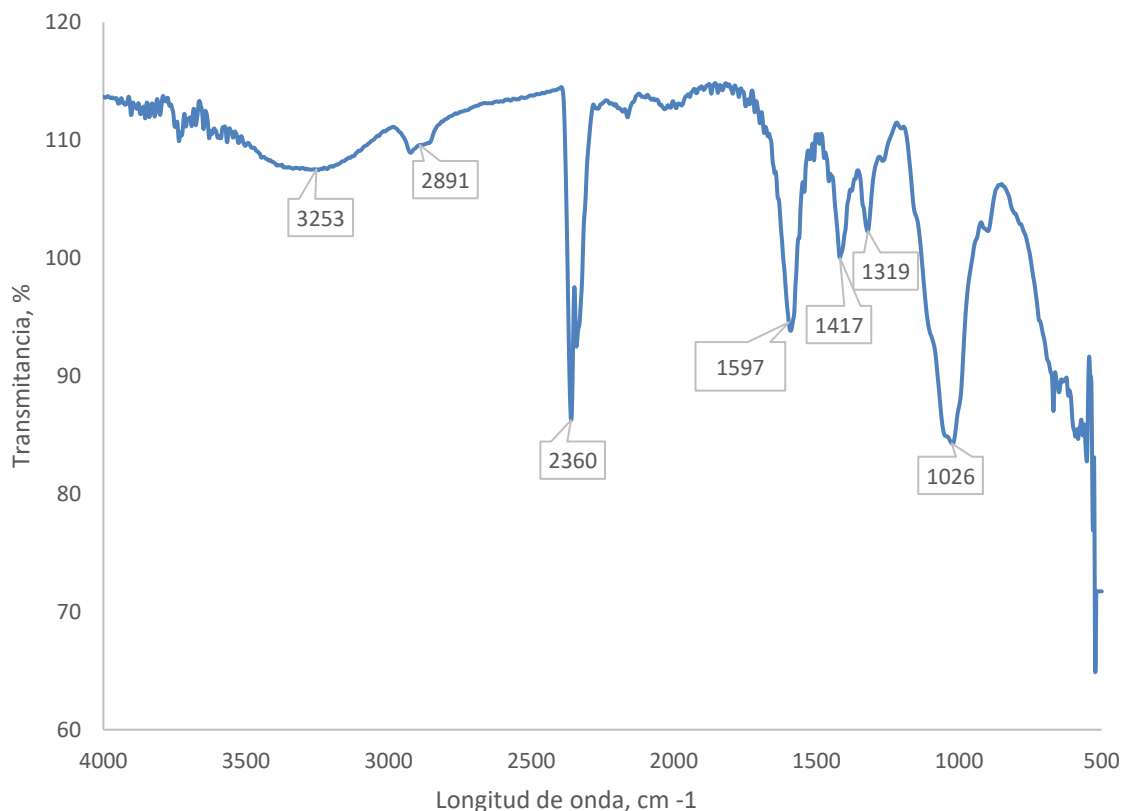


Figura 3.7 Espectro FTIR de 0.25 g de CMC en contacto con una solución de pH 3.

En la figura 3.8 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu, en un medio de pH 6, utilizando 0.25 g de sustrato (gel de CMC), observándose una banda a los 3290 cm^{-1} correspondiente a los grupos OH, mostrándose una banda ancha y pronunciada debido a este grupo característico de la estructura de la CMC, a 2359 cm^{-1} aparece una señal poco intensa y débil atribuido al CO_2 del medio ambiente al momento de la calibración del equipo son señales finas, usadas en la calibración del equipo, en la región de 2162 cm^{-1} se observa un estiramiento del grupo OH, a 1595 cm^{-1} se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1408 cm^{-1} se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1327 cm^{-1} se observa una flexión del grupo $-\text{CH}_2-$ y en la región de 1034 cm^{-1} se debe al enlace C-C.

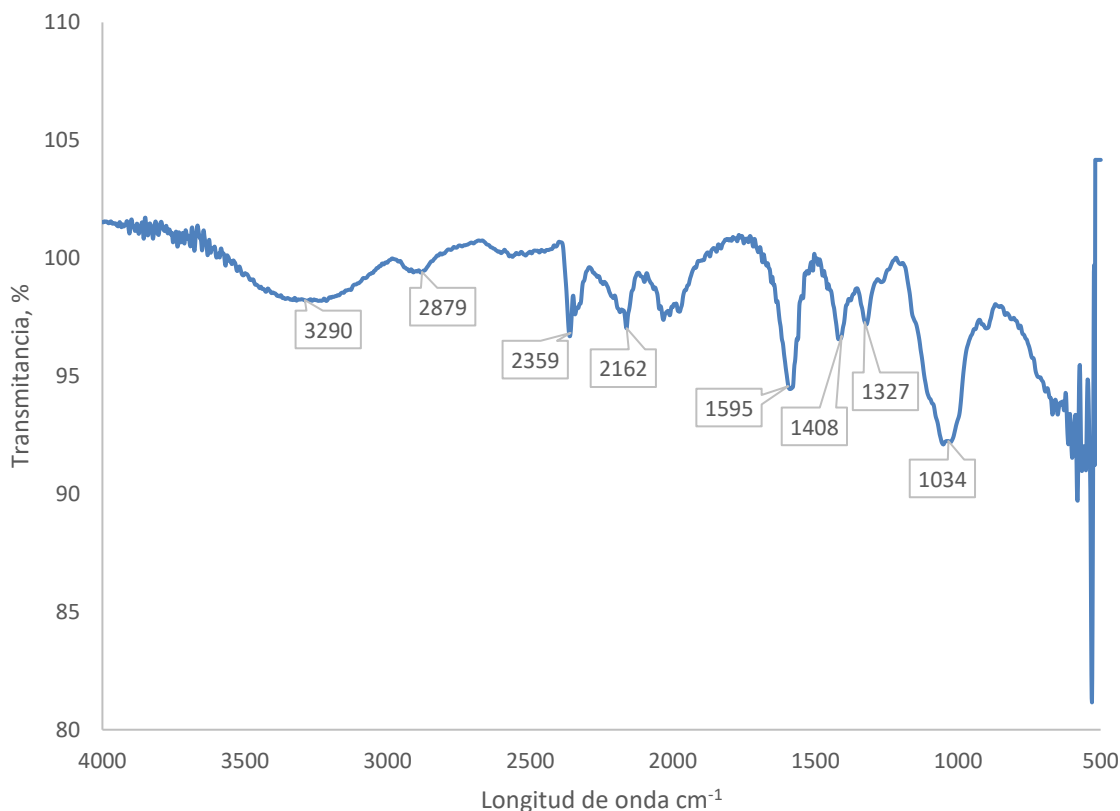


Figura 3.8 Espectro FTIR de 0.25 g de CMC en contacto con una solución de pH 6.

En la figura 3.9 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu, en un medio de pH 9, utilizando 0.25 g de sustrato (gel de CMC), y se muestra una banda a los 3298 cm⁻¹ debido a los grupos OH de la CMC, a 2362 cm⁻¹ aparece una señal atribuido al CO₂ del medio ambiente al momento de la calibración del equipo, a 1587 cm⁻¹ se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1419 cm⁻¹ se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1325 cm⁻¹ se observa una flexión del grupo -CH₂- y en la región de 1049 cm⁻¹ se debe al enlace C-C. Por otro lado, a 895 cm⁻¹ aparece un pico debido a la torsión fuera del plano del dímero del grupo carboxilo.

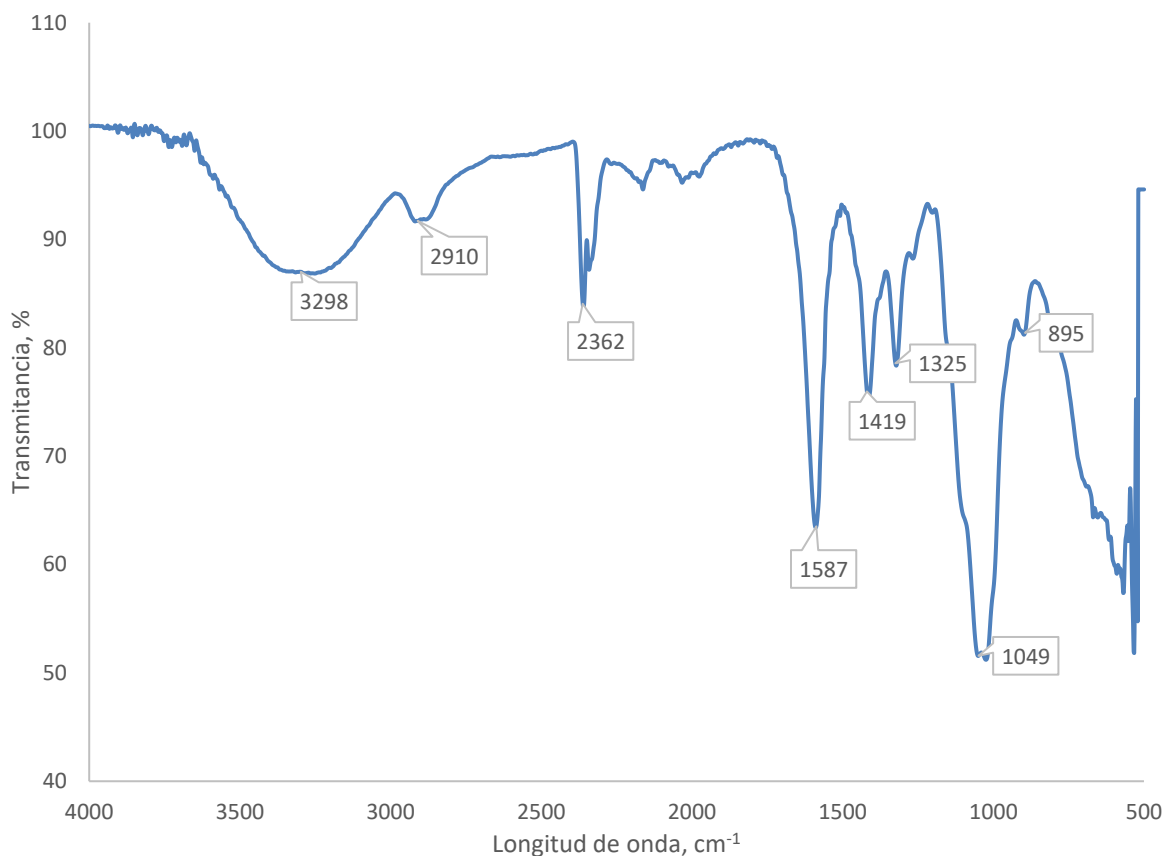


Figura 3.9 Espectro FTIR de 0.25 g de CMC en contacto con una solución de pH 9.

En la figura 3.10 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu, en un medio de pH 3, utilizando 0.5 g de sustrato (gel de CMC), y se muestra una banda a los 3296 cm^{-1} debido a los grupos OH de la CMC, a 2362 cm^{-1} aparece una señal muy intensa atribuido al CO_2 del medio ambiente al momento de la calibración del equipo, a 1599 cm^{-1} se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1412 cm^{-1} se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1313 cm^{-1} se observa una flexión del grupo $-\text{CH}_2-$ y en la región de 1041 cm^{-1} se debe al enlace C-C.

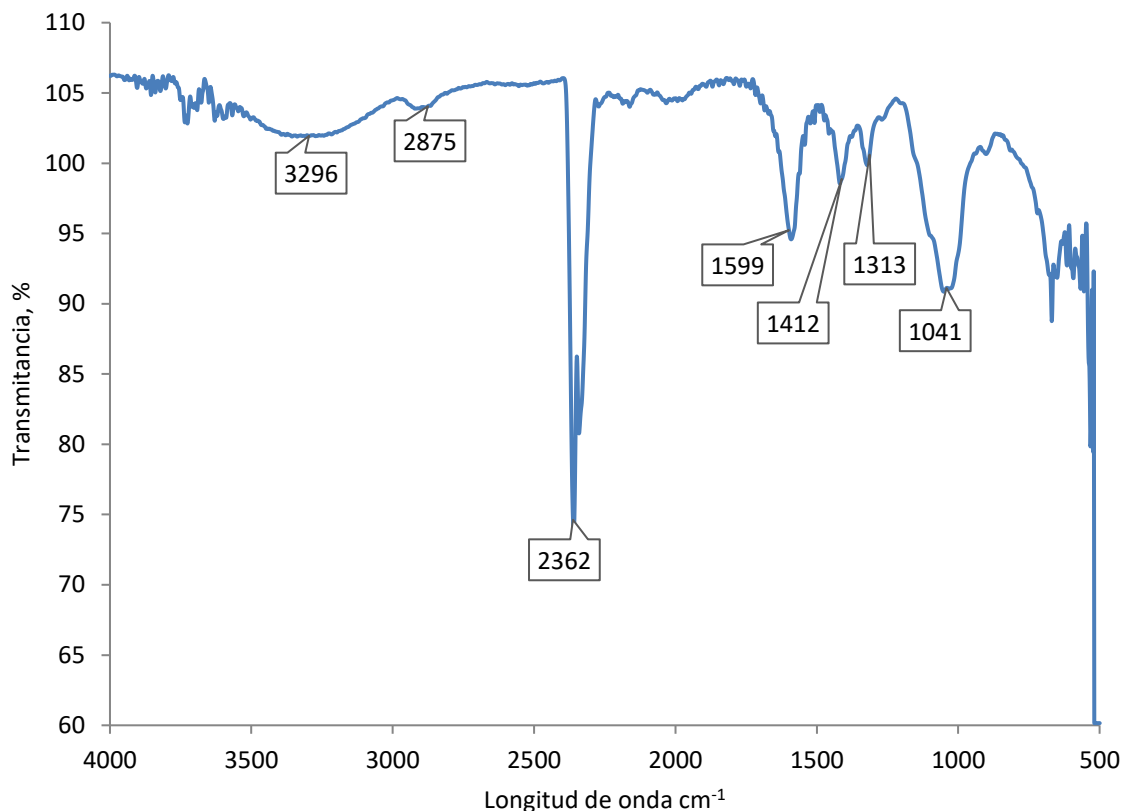


Figura 3.10 Espectro FTIR de 0.5 g de CMC en contacto con una solución de pH 3.

En la figura 3.11 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu, en un medio de pH 6, utilizando 0.5 g de sustrato (gel de CMC), y se muestra una banda a los 3290 cm⁻¹ debido a los grupos OH de la CMC, a 2359 cm⁻¹ se observa una señal intensa debido al grupo CO₂ del medio ambiente, cuando se calibra el equipo, a 1597 cm⁻¹ se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1421 cm⁻¹ se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1327 cm⁻¹ se observa una flexión del grupo -CH₂- y en la región de 1055 cm⁻¹ se debe al enlace C-C.

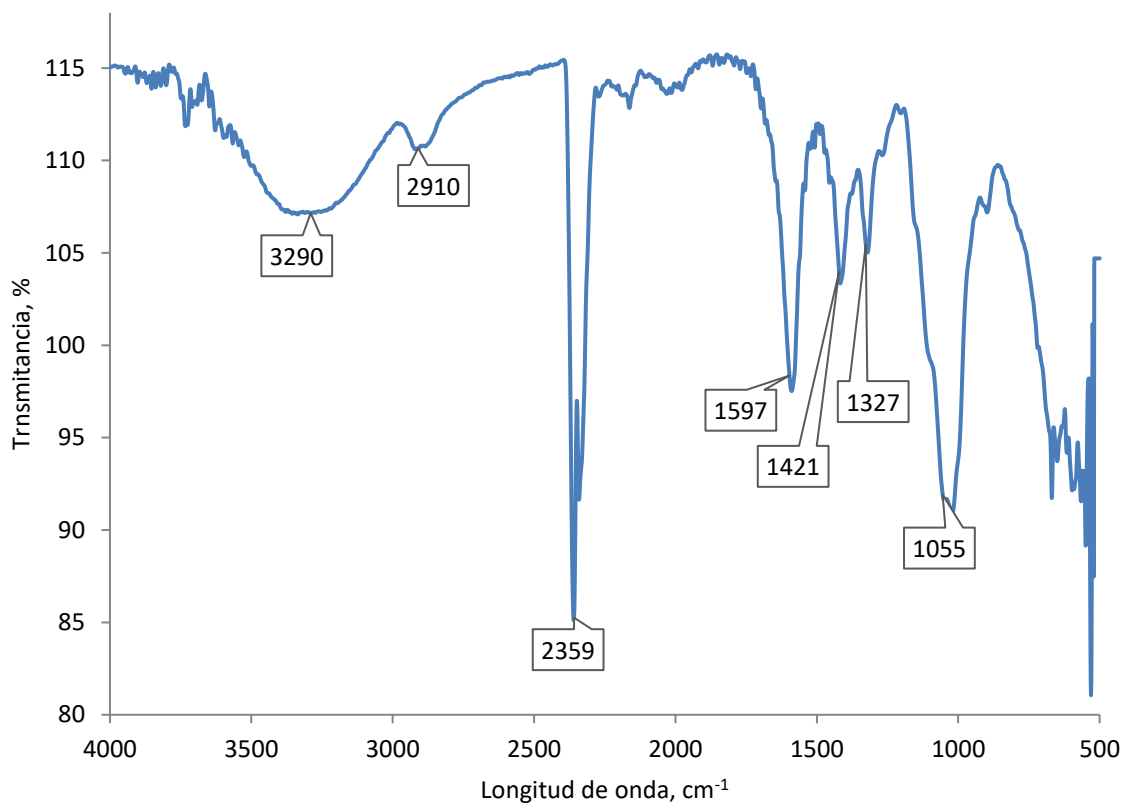


Figura 3.11 Espectro FTIR de 0.5 g de CMC en contacto con una solución de pH 6.

En la figura 3.12 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu, en un medio de pH 9, utilizando 0.5 g de sustrato (gel de CMC), y se muestra una banda a los 3305 cm^{-1} debido a los grupos OH de la CMC, a 2362 cm^{-1} se observa una señal menos intensa que en la figura 3.10 debido al grupo CO_2 del medio ambiente, cuando se calibra el equipo, a 1583 cm^{-1} se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1410 cm^{-1} se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1321 cm^{-1} se observa una flexión del grupo $-\text{CH}_2-$ y en la región de 1047 cm^{-1} se debe al enlace C-C.

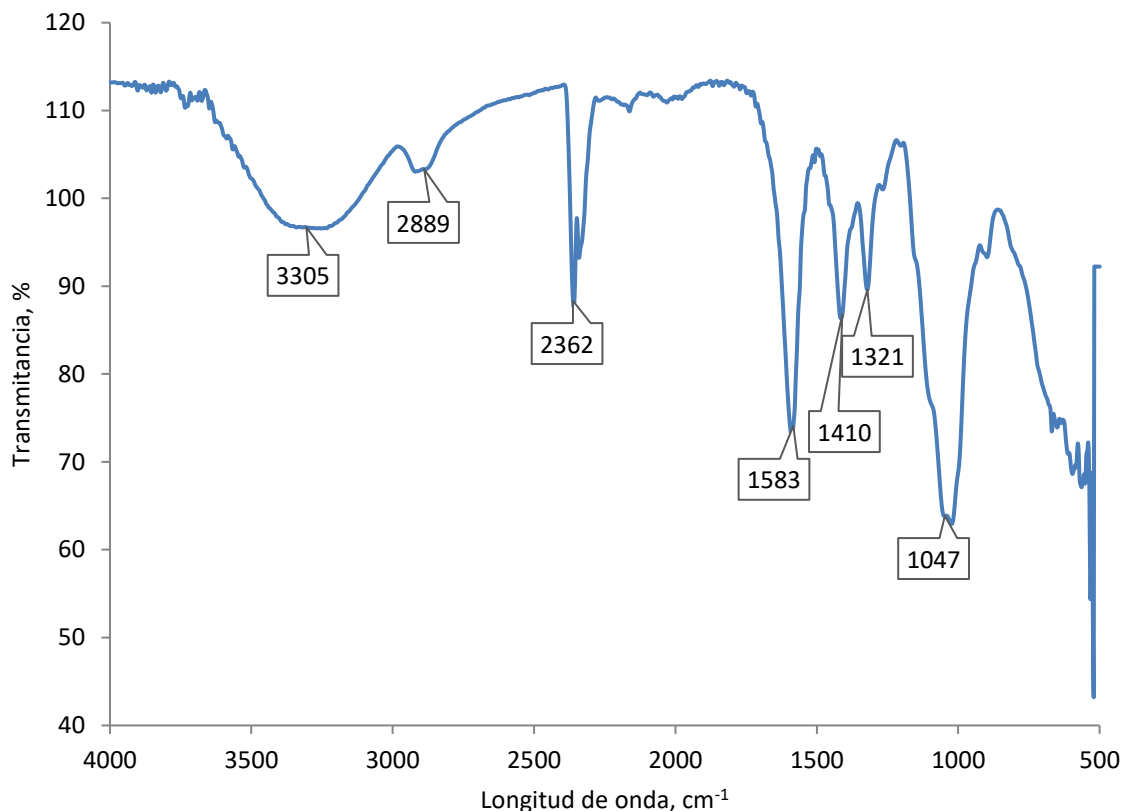


Figura 3.12 Espectro FTIR de 0.5 g de CMC en contacto con una solución de pH 9.

En la figura 3.13 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu, en un medio de pH 3, utilizando 1.0 g de sustrato (gel de CMC), y se muestra una banda a los 3348 cm^{-1} debido a los grupos OH de la CMC, a 2362 cm^{-1} se observa una señal con la misma intensidad de la figura 3.10 debido al grupo CO_2 del medio ambiente, cuando se calibra el equipo, a 1581 cm^{-1} se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1417 cm^{-1} se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1319 cm^{-1} se observa una flexión del grupo $-\text{CH}_2-$ y en la región de 1039 cm^{-1} se debe al enlace C-C.

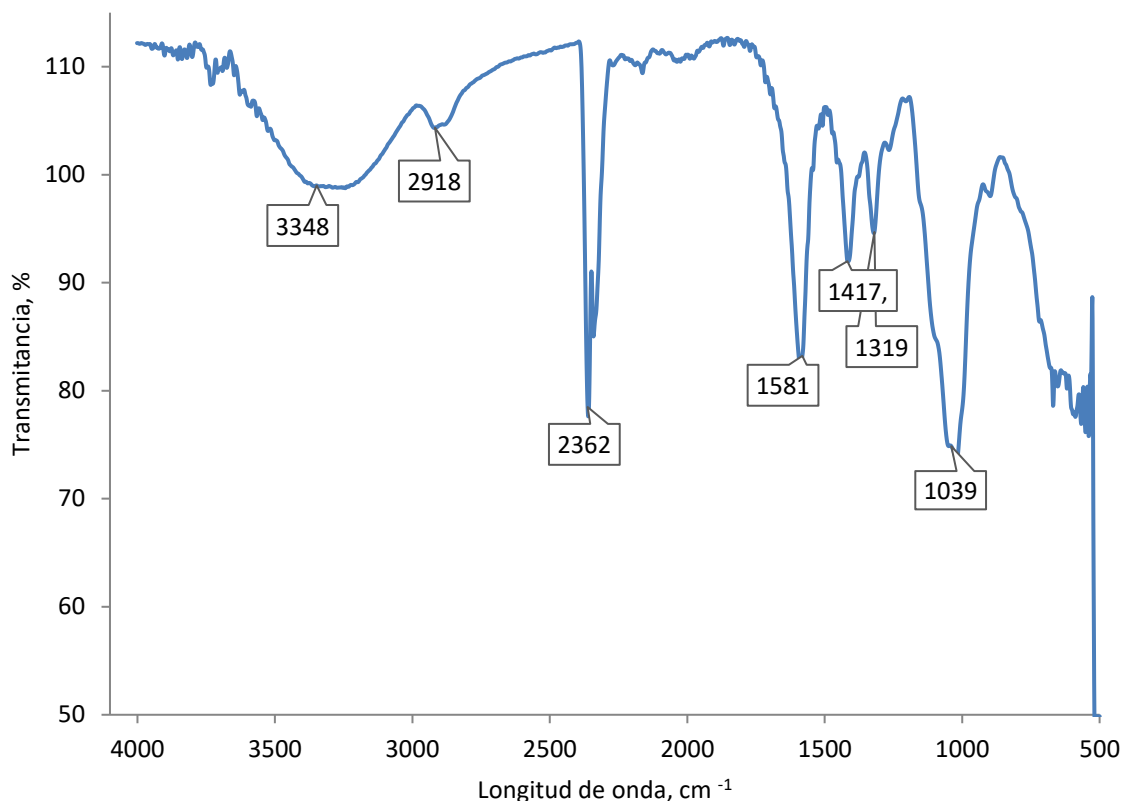


Figura 3.13 Espectro FTIR de 1.0 g de CMC en contacto con una solución de pH 3.

En la figura 3.14 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu, en un medio de pH 6, utilizando 1.0 g de sustrato (gel de CMC), y se muestra una banda a los 3276 cm⁻¹ debido a los grupos OH de la CMC, a 2362 cm⁻¹ se observa una señal debido al grupo CO₂ del medio ambiente, cuando se calibra el equipo, a 1585 cm⁻¹ se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1419 cm⁻¹ se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1323 cm⁻¹ se observa una flexión del grupo -CH₂- y en la región de 1043 cm⁻¹ se debe al enlace C-C. En este espectro se observa una señal a 669 cm⁻¹ y se debe a una vibración de torsión del enlace C-OH.

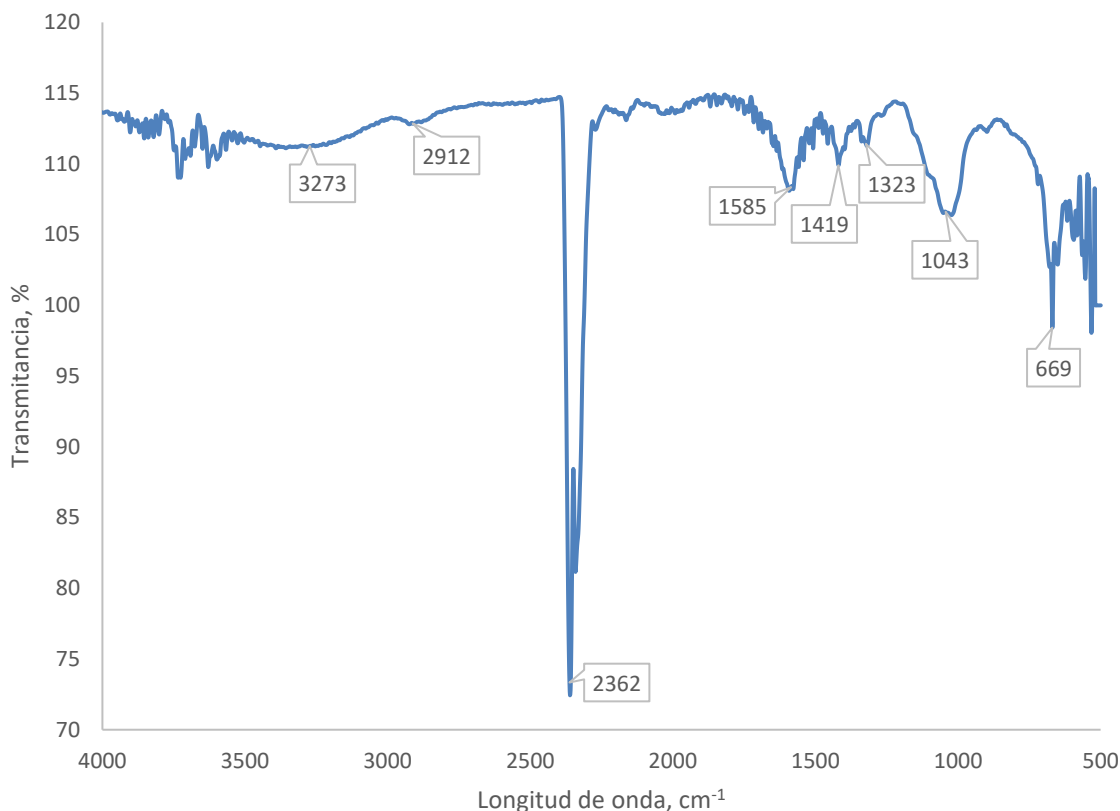


Figura 3.14 Espectro FTIR de 1.0 g de CMC en contacto con una solución de pH 6

En la figura 3.15 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu, en un medio de pH 9, utilizando 1.0 g de sustrato (gel de CMC), y se muestra una banda a los 3309 cm^{-1} debido a los grupos OH de la CMC, a 2362 cm^{-1} se observa una señal menos intensa que en la debido al grupo CO_2 del medio ambiente, cuando se calibra el equipo, a 1593 cm^{-1} se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1421 cm^{-1} se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1325 cm^{-1} se observa una flexión del grupo $-\text{CH}_2-$ y en la región de 1043 cm^{-1} se debe al enlace C-C.

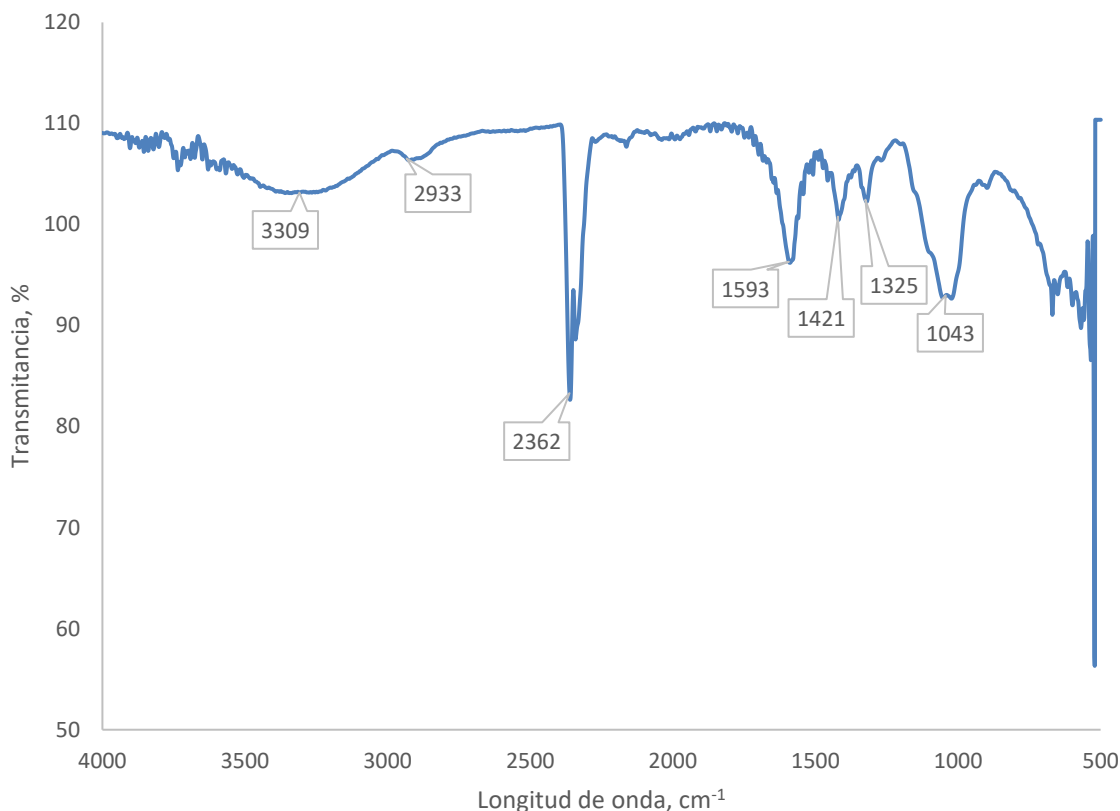


Figura 3.14 Espectro FTIR de 1.0 g de CMC en contacto con una solución de pH 9.

En la figura 3.16 se observa el espectro del gel de carboximetilcelulosa después de estar en contacto durante 4 h en una solución de Cu saturada ($C=20$ g/l), utilizando 1.0 g de sustrato (gel de CMC), y de la misma manera que los espectros antes mencionados se muestra una banda a los 3242 cm^{-1} debido a los grupos OH de la CMC, a 2357 cm^{-1} se observa una señal debido al grupo CO_2 del medio ambiente, cuando se calibra el equipo son señales finas, a 1597 cm^{-1} se muestra un estiramiento del grupo carbonilo y en la banda de 1423 cm^{-1} se le atribuye al grupo carboxilo. Por otro lado, a 1319 cm^{-1} se observa una flexión del grupo $-\text{CH}_2-$ y en la región de 1059 cm^{-1} se debe al enlace C-C.

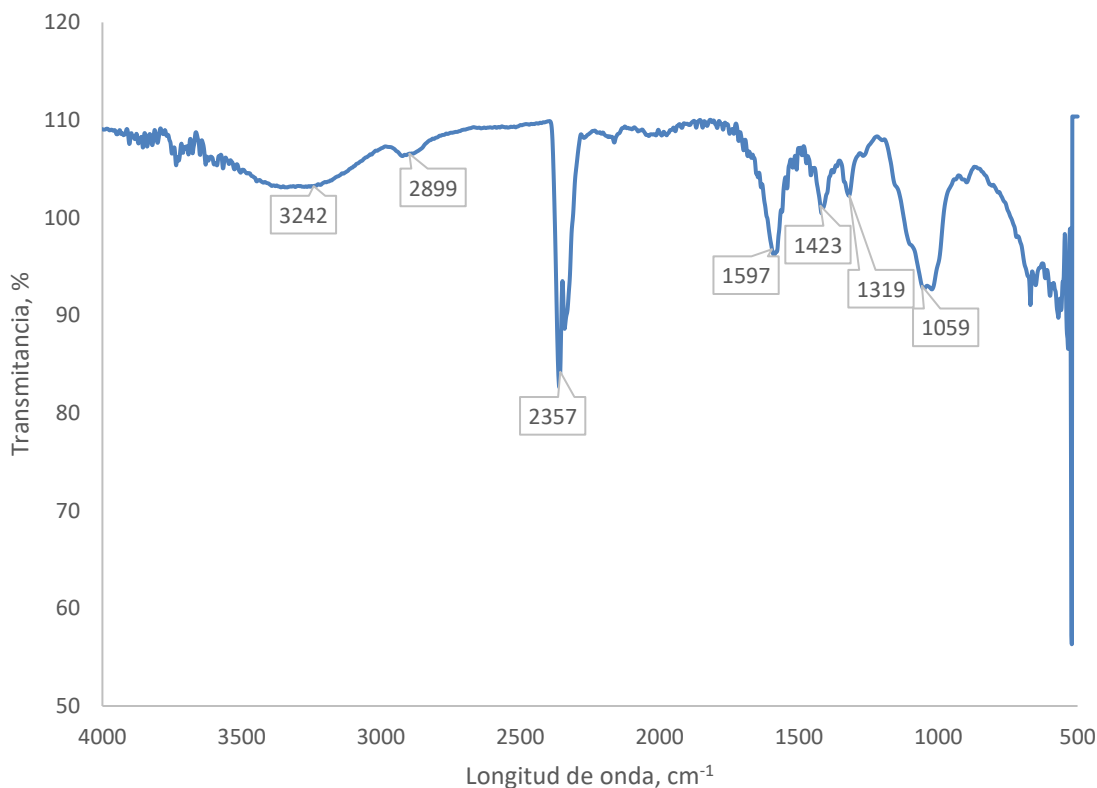
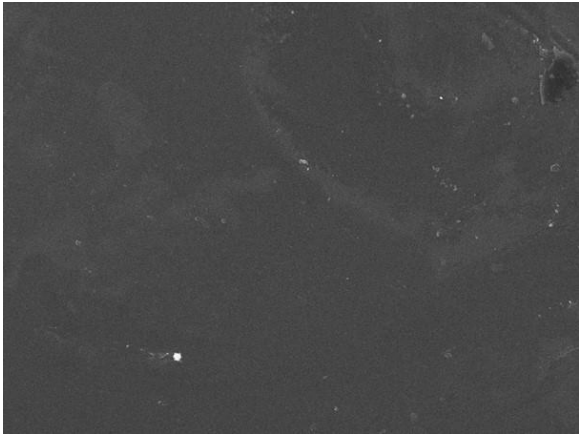


Figura 3.16 Espectro FTIR del gel de CMC después del contacto con una solución de CuSO_4 .

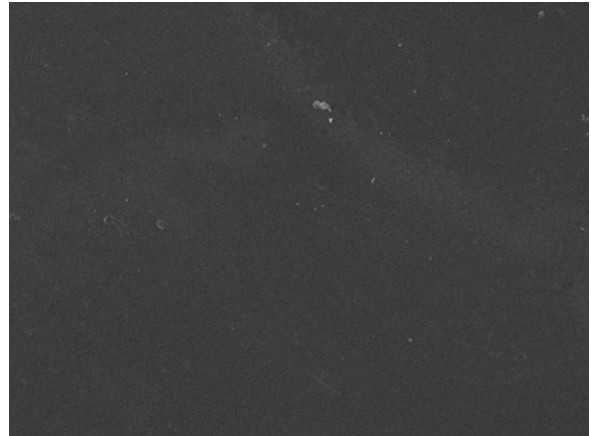
Los espectros FTIR presentaron los grupos característicos de la CMC y no se observó ningún cambio significativo en las longitudes de onda. Sin embargo, se observó una disminución en cuanto a intensidad de algunos grupos debido al contacto con la solución del cobre y al pH estudiado. Además, en todos los espectros de FTIR aparece una banda alrededor de los 2875 cm^{-1} debido a un estiramiento simétrico (ν_s) del grupo CH_2 .

3.4 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 3.17 se muestra la micrografía de SEM del gel de carboximetilcelulosa a dos magnitudes 500 X y 1000 X, observándose una superficie lisa, homogénea y con ciertas partículas en la superficie debido a impurezas en la síntesis del gel atribuido a la carboximetilcelulosa que no reacciona.



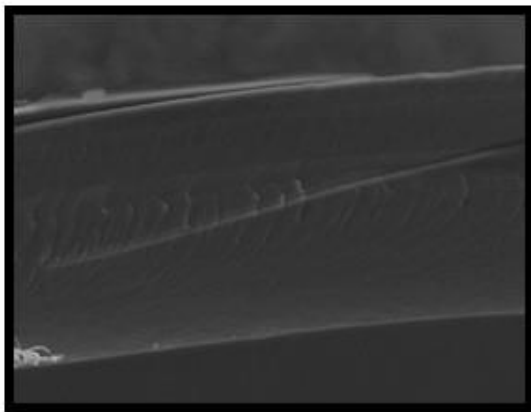
500 X



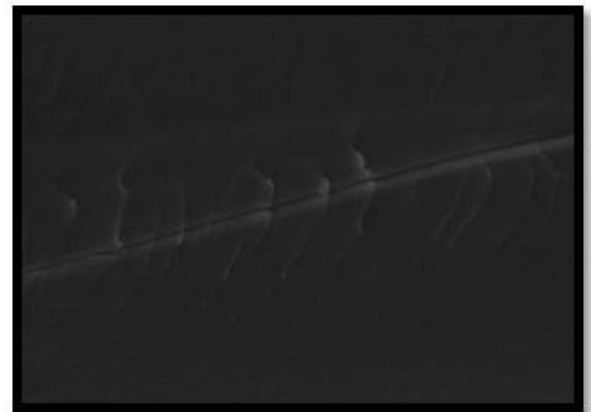
1000 X

Figura 3.17 SEM de la carboximetilcelulosa (CMC)

En la figura 3.18 se muestra la micrografía de SEM, utilizando 0.25 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), este análisis se realizó después de estar en contacto con la solución de Cu en un pH 3, observándose una superficie con pequeñas fisuras y a diferencia del gel de CMC sin contacto, su morfología no es afectada significativamente por el medio, además, presenta unos pliegues debido al medio ácido. Sin embargo, a estas condiciones no se pudo absorber el Cu sobre la superficie del material. Esto era de esperarse, debido a que los análisis de absorción atómica presentaron las concentraciones iniciales de cobre (5.84 mg/l) después del contacto con el medio.



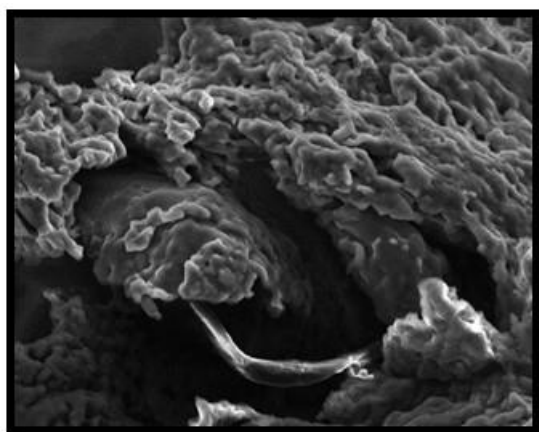
500 X



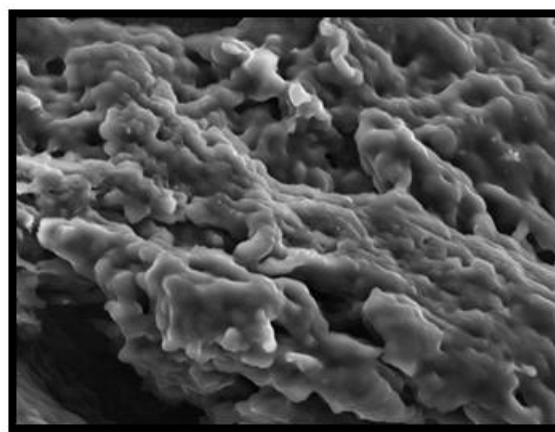
1000 X

Figura 3.18 Micrografía de SEM de 0.25 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 3

En la figura 3.19 se muestra la micrografía de SEM, utilizando 0.25 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), este análisis se realizó después de estar en contacto con la solución de Cu en un pH de 6, observándose una superficie rugosa y a diferencia del gel de CMC sin contacto con la solución, este se ve afectado por el medio, destruyendo la superficie del gel de CMC, y presentándose un aglomerado del polímero natural (CMC), esto es debido al medio y la cantidad de sustrato utilizado. Además, se corrobora con los análisis de absorción atómica una disminución de la concentración de Cu. Por lo tanto, el material puede ser utilizado para la remoción de Cu en aguas contaminadas por este metal.



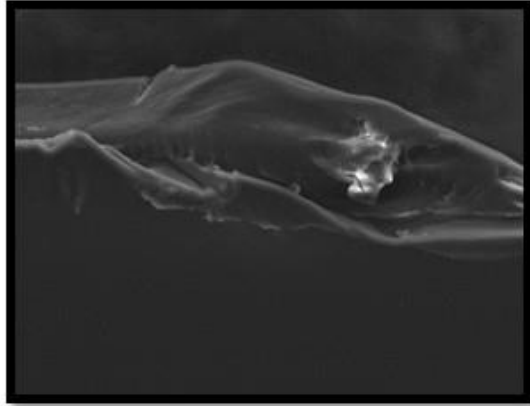
500 X



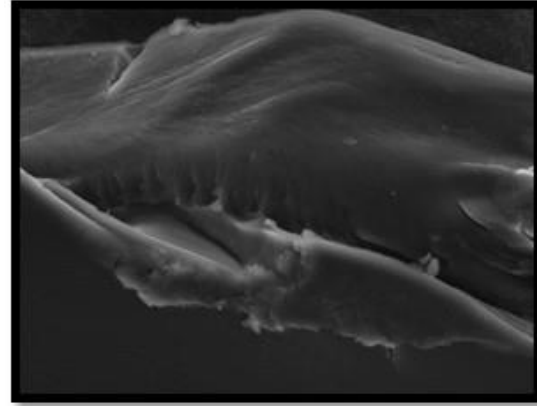
1000 X

Figura 3.19 Micrografía de SEM de 0.25 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 6

En la figura 3.20 se muestra la micrografía de SEM, utilizando 0.25 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), este análisis se realizó después de estar en contacto con la solución de Cu en un pH de 9, observándose una morfología con pequeñas fracturas y a diferencia del gel de CMC sin contacto con la solución, este se ve afectado por el medio, destruyendo ligeramente la superficie del gel de CMC, presentándose pliegues del polímero natural (CMC), ocasionado por la exposición del medio básico. Cabe mencionar a estas condiciones, los análisis de absorción atómica presentaron una disminución considerable de la concentración de Cu. Por lo tanto, es un material capaz de remover el ion cobre en aguas contaminadas por este metal.



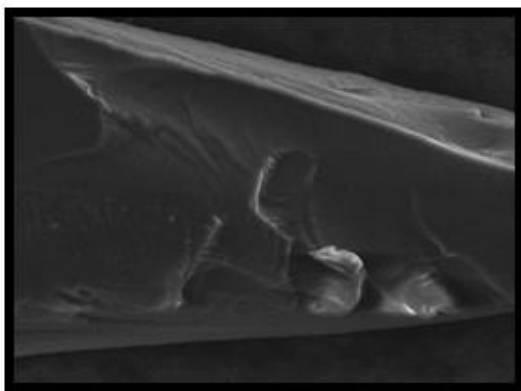
500 X



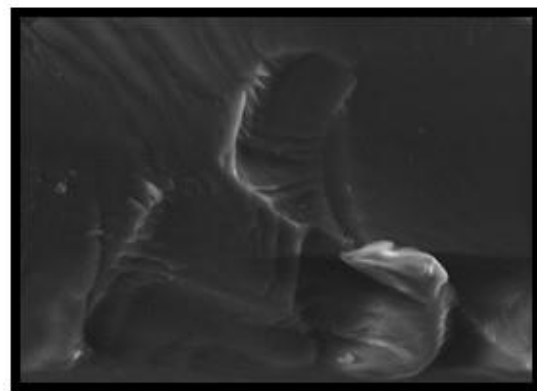
1000 X

Figura 3.20 Micrografía de SEM de 0.25 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 9

En la figura 3.21 se muestra la micrografía de SEM, utilizando 0.5 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), este análisis se realizó después de estar en contacto con la solución de Cu en un pH 3, observándose una superficie fracturada y a diferencia del gel de CMC sin contacto, su morfología se ve afectada. Además, presenta unos pliegues debido al medio ácido. Por otro lado, los análisis de absorción atómica presentaron una disminución de la concentración de Cu. Por lo tanto, el material puede ser utilizado para la remoción de Cu en aguas contaminadas por este metal.



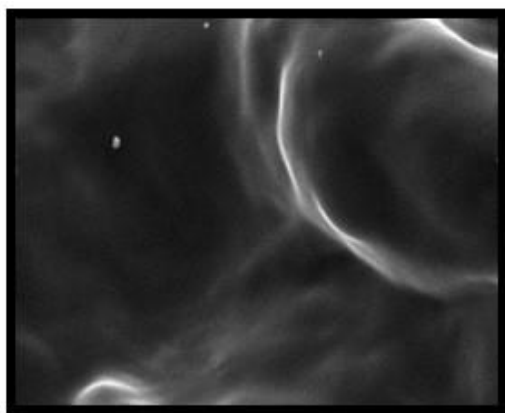
500 X



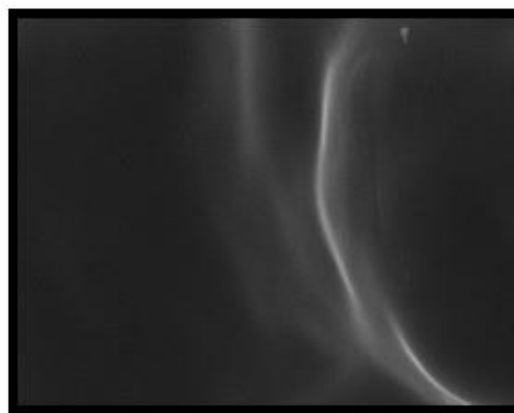
1000 X

Figura 3.20 Micrografía de SEM de 0.5 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 3

En la figura 3.21 se muestra la micrografía de SEM, utilizando 0.5 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), este análisis se realizó después de estar en contacto con la solución de Cu en un pH de 6, observándose una superficie amorfa y a diferencia del gel de CMC sin contacto con la solución, este se ve afectado por el medio, destruyendo la superficie del gel de CMC, presentándose ciertas cavidades en el polímero natural (CMC) atribuido al medio y mediante un análisis de absorción atómica presentó una disminución en la concentración de Cu. Por lo tanto, el material puede ser utilizado para la remoción de Cu en aguas contaminadas por este metal.



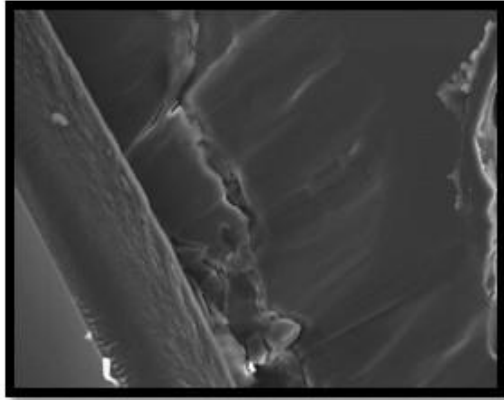
500 X



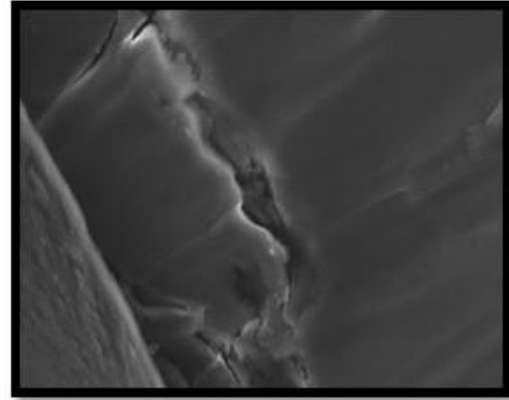
1000 X

Figura 3.21 Micrografía de SEM de 0.5 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 6

En la figura 3.22 se muestra la micrografía de SEM, utilizando 0.5 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), este análisis se realizó después de estar en contacto con la solución de Cu en un pH de 9, observándose una morfología con fracturas y a diferencia del gel de CMC sin contacto con la solución, este se ve afectado por el medio, destruyendo la superficie del gel de CMC, y presentando una pequeña rugosidad del polímero natural (CMC), ocasionado por la exposición del medio básico. Cabe mencionar que, a estas condiciones, los análisis de absorción atómica presentaron una disminución considerable de la concentración de Cu y por ende puede ser utilizado para eliminación de Cu en aguas contaminadas por este metal.



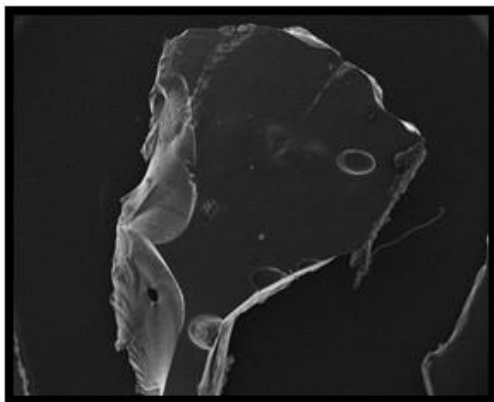
500 X



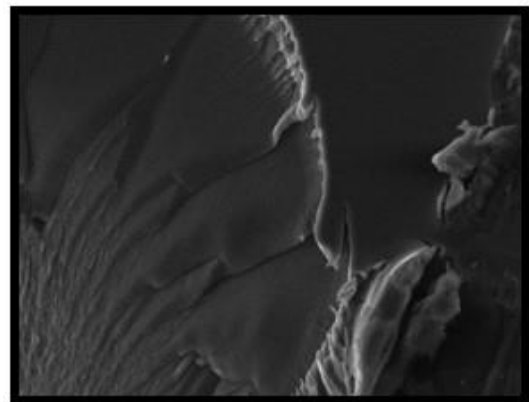
1000 X

Figura 3.22 Micrografía de SEM de 0.5 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 9

La figura 3.23 muestra la micrografía de SEM, utilizando 1.0 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), después de estar en contacto con la solución de Cu en un pH 3, observándose una superficie totalmente fracturada y a diferencia del gel de CMC sin contacto, la morfología del material fue afectada drásticamente debido al medio y al aumento del sustrato utilizado. Además, presenta cierta rugosidad y cortes debido a una gran cantidad del ion cobre absorbido en la superficie del gel de CMC, y se corroboró con los análisis de absorción atómica, presentándose una disminución considerable de Cu.



500 X



1000 X

Figura 3.23 Micrografía de SEM de 1.0 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 3

En la figura 3.24 se muestra la micrografía de SEM, utilizando 1.0 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), después de estar en contacto con la solución de Cu en un pH de 6, observándose una superficie amorfa y a diferencia del gel de CMC sin contacto con la solución, este se ve afectado por el medio, destruyendo la superficie del gel de CMC, presentándose ciertas fracturas en el polímero natural (CMC) atribuido al medio y mediante un análisis de absorción atómica presentó una disminución en la concentración de Cu. Por lo tanto, el material puede ser utilizado para la remoción de Cu en aguas contaminadas por este metal.

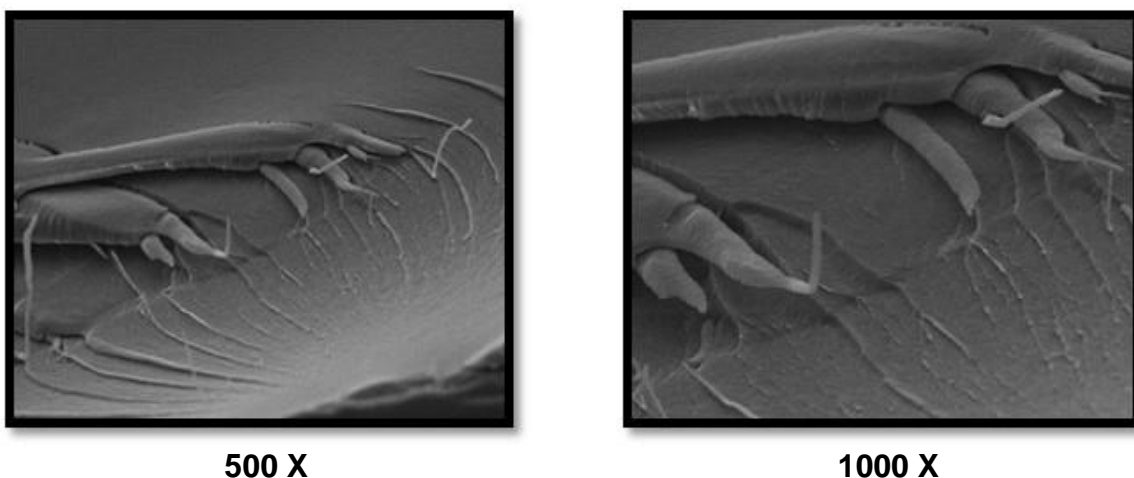
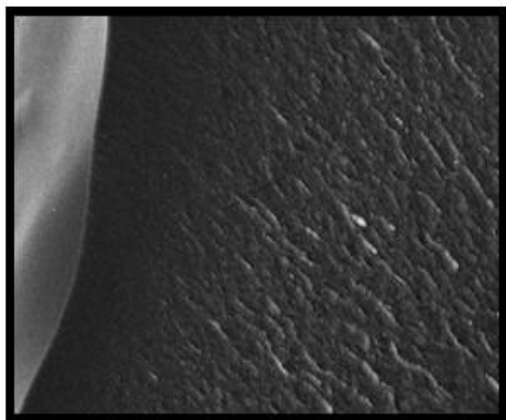
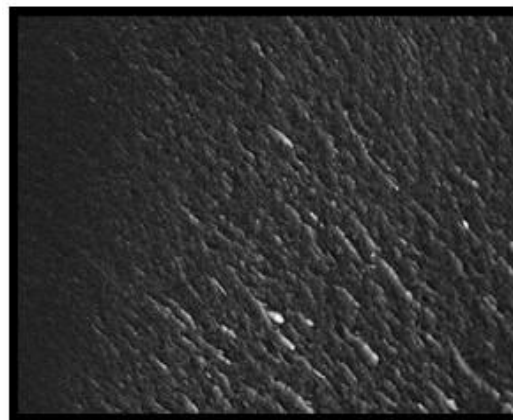


Figura 3.24 Micrografía de SEM de 1.0 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 6

En la figura 3.25 se muestra la micrografía de SEM, utilizando 1.0 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), después de estar en contacto con la solución de Cu en un pH de 9, observándose una superficie rugosa y a diferencia del gel de CMC sin contacto con la solución, se ve afectado por el medio, destruyendo la morfología lisa del gel de CMC, presentando cierta porosidad en el polímero natural (CMC), ocasionado por la exposición del medio básico. Cabe mencionar que, a estas condiciones, los análisis de absorción atómica presentaron una disminución considerable de la concentración de Cu. Por lo tanto, puede ser utilizado para eliminación de Cu en aguas contaminadas por este metal.



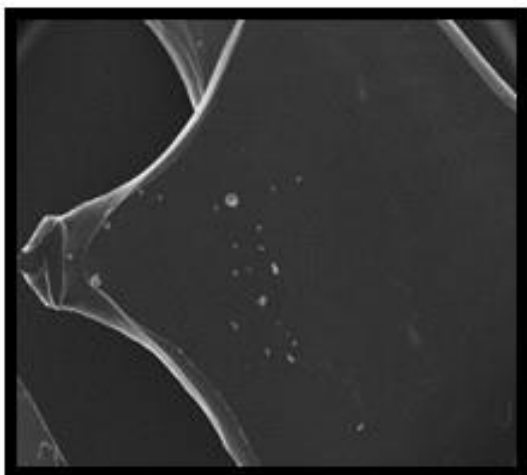
500 X



1000 X

Figura 3.25 Micrografía de SEM de 1.0 g del gel de CMC después del contacto con la solución de Cu en un pH de 9

En la figura 3.26 se muestra la micrografía de SEM, utilizando 1.0 g de sustrato (gel de carboximetilcelulosa), después de estar en contacto con la solución de Cu concentrada, observándose una superficie plana y sin fractura con ciertos fragmentos debido a la CMC sin reaccionar y, diferencia del gel de CMC sin contacto con la solución, no es afectado por el medio. Cabe mencionar que, a esta película se le realizó un análisis de EDS para demostrar que el ion Cu es absorbido por el gel de CMC.



500 X



1000X

Figura 3.26 Micrografía de SEM de 1.0 g del gel de CMC después del contacto con la solución de CuSO_4 concentrado (20 g/l)

3.4.1 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplado a un EDS (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X).

El análisis de SEM es una técnica no destructiva, y en este caso el equipo se encuentra acoplado a un EDS, el cual es un análisis de rayos X emitidos por la muestra y la finalidad es medir la energía de los rayos X. En este apartado se presenta solamente el análisis de la muestra del xerogel de CMC sin exposición a ninguna solución de Cu y una muestra del gel de CMC expuesto a una solución de cobre, con la finalidad de observar la presencia de este metal en la superficie del material en estudio (Chávez y col., 2014).

En la figura 3.27 se muestran las micrografías de EDS de 1 g de xerogel de CMC con una magnificación de 1000 X sin contacto con la solución de Cu a una concentración de 20 g/l, mientras que en la figura 3.28 se observan el espectro EDS indicando los átomos presentes en la superficie del material, indicando las regiones puntuales de dichos átomos.

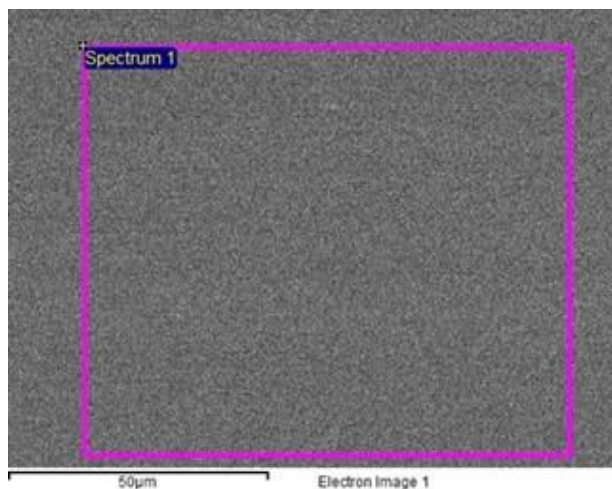


Figura 3.27 Micrografía EDS de 1.0 g del gel de CMC sin contacto con la solución de CuSO_4 concentrado (20 g/l)

En la figura 3.28 se observa el espectro de EDS del gel de CMC sin contacto con la solución de cobre, observándose tres picos característicos de la estructura de la carboximetilcelulosa, indicando los átomos de C, O y Na presentes en la superficie del material.

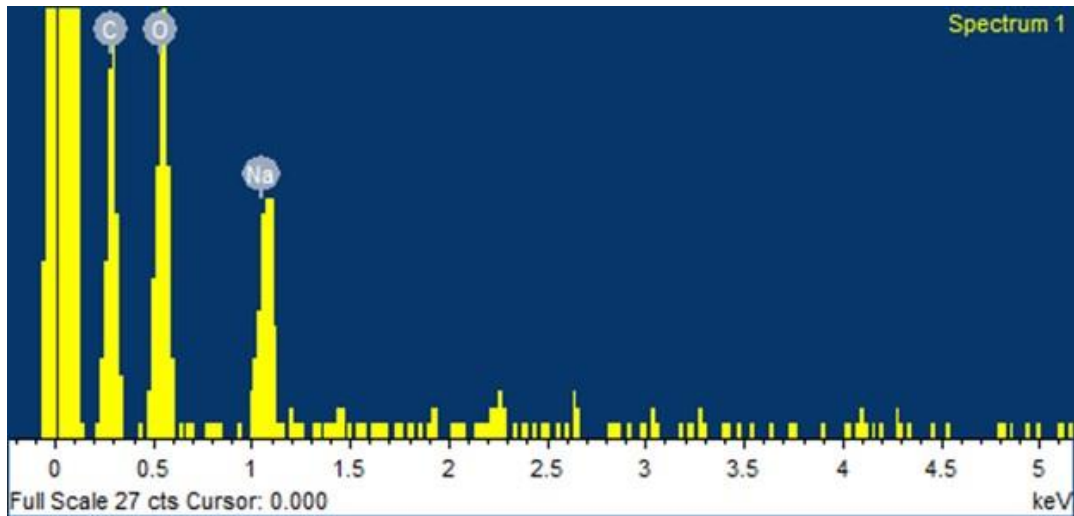


Figura 3.28 Espectro de EDS del xerogel de CMC

La figura 3.29 presenta las micrografías EDS utilizando 1.0 g de xerogel de CMC con una magnificación de 1000 X en contacto con la solución de Cu concentrada, y, analizada en dos secciones para identificar si la partícula mostrada es debido al ion cobre o a la CMC sin reaccionar, mientras que en la figura 3.30 y 3.31 se observan los espectros EDS indicando los átomos presentes en la superficie del material, indicando las regiones puntuales de dichos átomos.

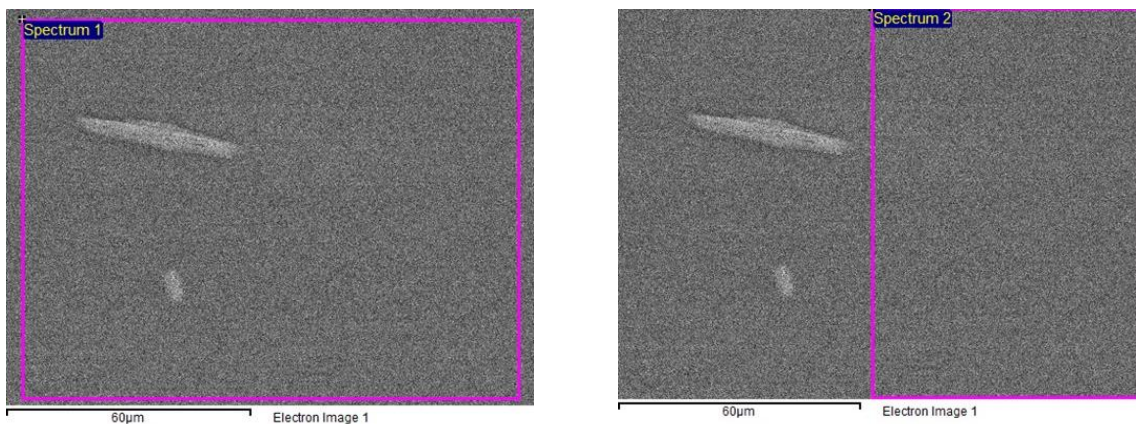


Figura 3.29 Micrografía EDS del xerogel de CMC después del contacto con la solución de CuSO_4

En la figura 3.30 y 3.31 se observa el espectro de EDS del gel de CMC en contacto con la solución de cobre concentrada, analizada en dos secciones como se presentó en la figura 3.29, observándose cuatro picos característicos de la estructura de la carboximetilcelulosa y el ion Cu absorbido en el gel de CMC, indicando los átomos de C, O, Na y Cu presentes en la superficie del material.

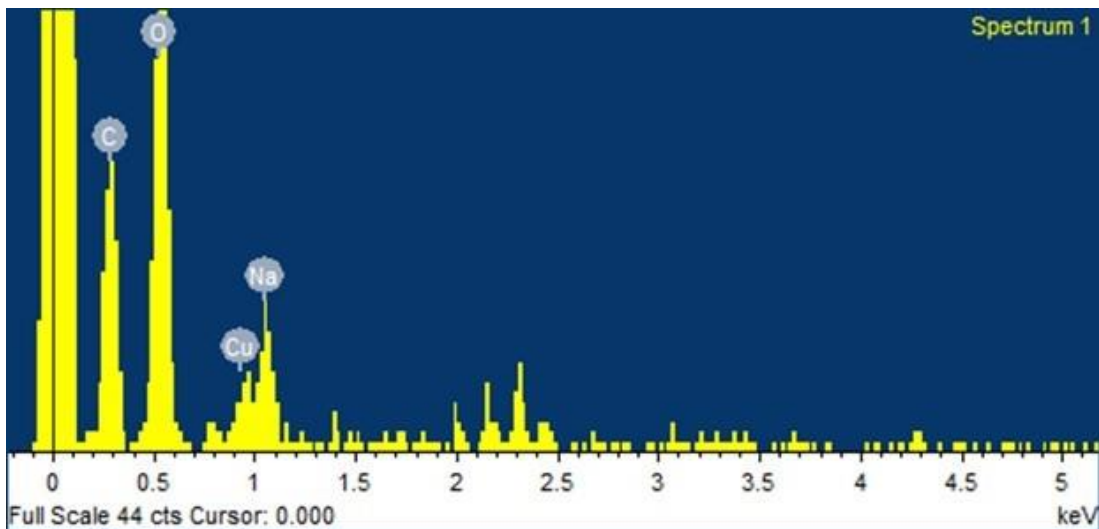


Figura 3.30 Espectro de EDS del gel de CMC en contacto con el Cu

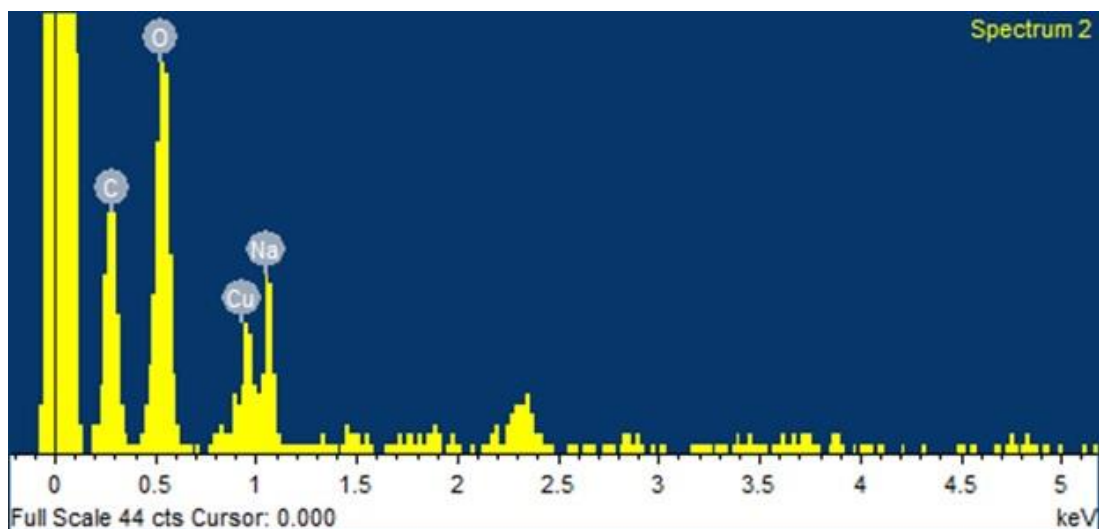


Figura 3.31 Espectro de EDS del gel de CMC en contacto con el Cu

En la tabla 3.2, se presenta los resultados del análisis elemental EDS de las muestras en regiones puntuales de las micrográficas con magnificación de 1000 X, observándose el porcentaje en peso de los elementos presentes de la carboximetilcelulosa sin contacto con la solución de cobre correspondiente a la figura 3.28 y el gel de carboximetilcelulosa en contacto con la solución de cobre concentrada analizada en dos secciones con respecto a figura 3.30 y 3.31. Además, también se muestra el porcentaje atómico presentes en la superficie de la muestra.

Tabla 3.2 Análisis EDS del gel de CMC sin contacto con la solución (Fig. 3.28) y en contacto con la solución de cobre (Fig. 3.30 y 3.31).

Elemento	Figura 3.28		Figura 3.30		Figura 3.31	
	(%) Peso	(%) Atómico	(%) Peso	(%) Atómico	(%) Peso	(%) Atómico
C _K	44.02	52.24	35.99	45.82	38.68	48.50
O _K	48.21	42.95	51.31	49.04	48.09	45.27
Na _K	7.76	4.81	4.89	3.26	7.41	4.86
Cu _K			7.80	1.88	5.81	1.38
Total	99.99	100.00	99.99	100.00	99.99	100.01

Los resultados de la tabla 3.2, demuestran que, la partícula mostrada en la micrografía se debe a la CMC sin reaccionar, debido a un incremento en el porcentaje del ion Na, atribuido a la CMC. Otro aspecto a considerar es que el comportamiento redox del sistema $Cu^{2+}/Cu^{+}/Cu^0$ es conocido por ser muy sensible al medio (Petranovskii, 2002).

3.5 Análisis de Absorción Atómica (AA)

En la tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos mediante espectroscopia de absorción atómica (AA), a diferentes pH y cantidad de sustrato; manteniendo constante tiempo de contacto (90 min), agitación (125 rpm) y temperatura (25°C) del medio de inmersión con la CMC. La concentración de la solución madre preparada para este análisis fue de **5.84 mg/l** de Cu.

Tabla 3.3 Sustrato y pH modificados con una solución de 5.84 mg de Cu/l.

Solución madre 5.84 (mg de Cu/l)	Cantidad de sustrato (g)	Concentración de Cu (mg/l)
pH=3	0.25	5.84
	0.50	0.96
	1.00	0.56
pH = 6	0.25	1.5
	0.50	0.97
	1.00	0.79
pH = 9	0.25	0.71
	0.50	0.97
	1.00	0.78

Los resultados presentados en la tabla 3.3 se graficaron para determinar qué cantidad de sustrato era adecuado para la eliminación del cobre en un agua contaminada después de estar expuesta a diferentes medios de pH. La figura 3.32 muestra la influencia de la cantidad de sustrato estudiado a en un pH de 3, 6 y 9, observándose que para 0.25 g de sustrato se pueden eliminar Cu en un pH de 6 y 9, mientras que para el pH 3 no hubo absorción debido a la destrucción de la superficie del material estudiado, esto se corroboró en los análisis de SEM.

Por otro lado, utilizando 0.5 g de sustrato, existe una estabilidad para la eliminación del Cu, mostrando una disminución significativa para los tres pH estudiados, esto se le atribuye al aumento de la cantidad de sustrato. Sin embargo, al aumentar la cantidad de sustrato a 1 g, también se observa una disminución de la cantidad de cobre muy significativa y mucho menor que al usar 0.5 g, favoreciéndose la captación de iones Cu a un pH de 3.

Las cantidades de sustratos de 0.5 y 1 g son los más recomendados para la absorción de metales pesados en aguas contaminadas, en especial el Cu.

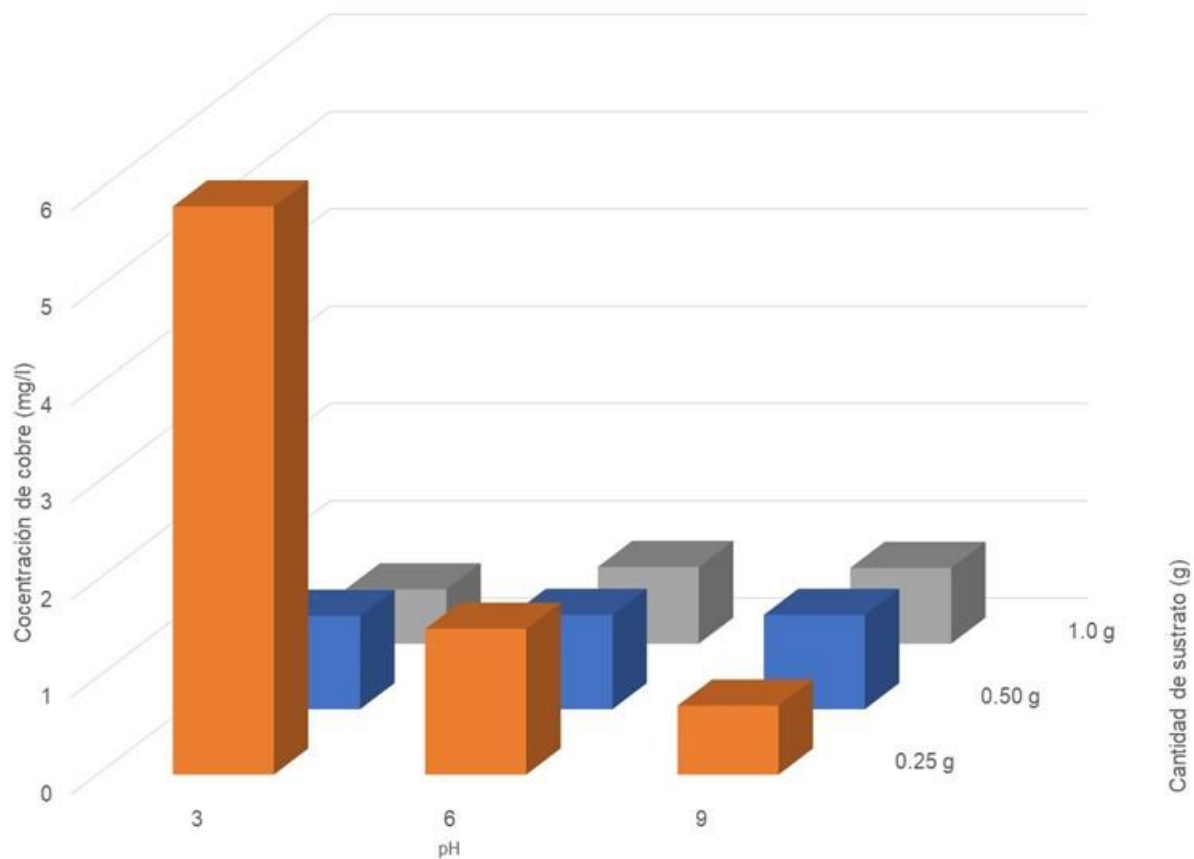


Figura 3.32 Concentración de Cu analizado después de estar en contacto con el gel de carboximetilcelulosa

En la tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos con respecto al proceso de captación activa de iones de cobre en el gel de carboximetilcelulosa, donde se enlazan y se acumulan este tipo contaminante. La cantidad de sustrato a estudiar fueron 0.25, 0.5 y 1.0 g de CMC, variando el pH en valores de 3, 6 y 9.

Los resultados obtenidos muestran que a 0.5 g de sustrato con pH 3, 6 y 9 presenta una mejor estabilidad para la retención de los iones Cu.

Tabla 3.4 Cantidad absorbido de Cu por g de gel de CMC a un pH específico.

Cantidad de Sustrato		Cantidad Adsorbido	
(g)	pH	(mg/g)	
0.25	3	0	
0.25	6	5.72	
0.25	9	5.78	
0.5	3	5.78	
0.5	6	5.80	
0.5	9	5.80	
1.0	3	0.10	
1.0	6	0.10	
1.0	9	5.28	

En la figura 3.33 se muestra un gráfico en donde se compara el comportamiento que tiene los g de gel de CMC con la cantidad de iones de Cobre (Cu) retenidos. Se observa que a 0.5 g de gel de CMC, representa ser constante en la acumulación de iones de Cobre (Cu) y las otras cantidades de 1 y 0.25 g existe una inestabilidad.

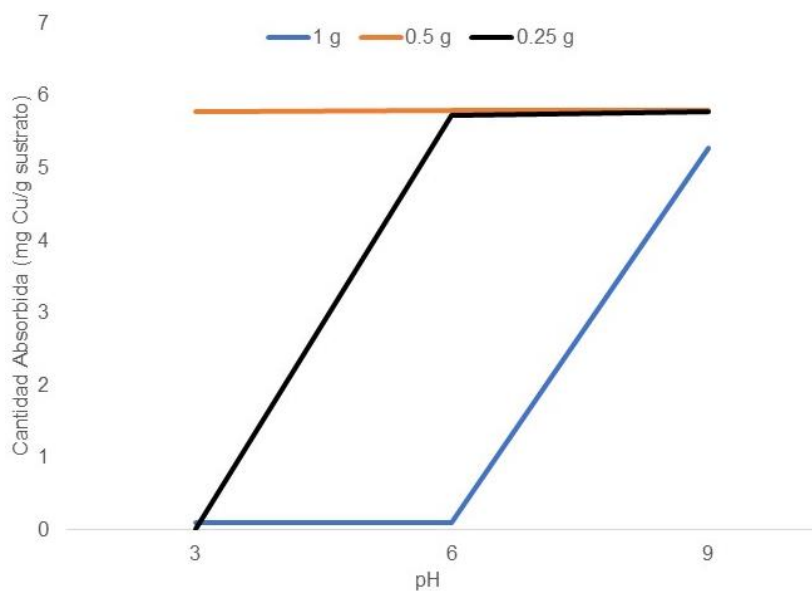


Figura 3.33 Efecto del pH en la adsorción del ion cobre

CONCLUSIONES

Se establecieron las condiciones de reacción para la síntesis de las películas del xerogel de carboximetilcelulosa, obteniendo una temperatura y tiempo de reacción de 80°C y 1 h, respectivamente, y una temperatura y tiempo de curado de 40°C y 24 h, respectivamente.

Mediante FTIR se observaron los grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y carbonilo que forman parte de la estructura de la carboximetilcelulosa y los análisis de SEM del gel de CMC, mostraron una superficie lisa, homogénea y, después de estar en contacto con la solución de Cu a diferentes pH, su morfología cambió significativamente, observándose fracturas, pliegues y aglomerados con respecto al pH estudiado. Sin embargo, al estar en contacto con una solución de Cu concentrada, no se generaron fracturas, ni aglomerados, es decir, no afectó el medio.

Las pruebas de hinchamiento el gel de carboximetilcelulosa alcanza un máximo hinchamiento en 10 h de 2086%, posteriormente el gel colapso y su estructura dejó de estar reticulada, por lo tanto, ya no retiene más líquido.

El análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), se observó tres y cuatro picos característicos de la estructura de la CMC antes y después de estar en contacto con la solución de Cu, respectivamente. Indicando la presencia de los átomos de para el gel de CMC sin contacto con el Cu y C, O, Na y **Cu** después de estar en contacto con la solución de Cu.

Los análisis de Absorción Atómica, mostraron que al utilizar 0.5 g de sustrato (xerogel de CMC) y estar en contacto en cualquiera de los pH estudiados (3, 6 y 9), disminuyeron un 80% la concentración de Cu en el medio contaminante y, además, presenta una mejor estabilidad para la retención de los iones Cu.

Bibliografía

Arredondo Peñaranda Alejandro, Londoño López Martha Elena “Hidrogeles, Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos”. Revista Ingeniería Química. ISSN 1909-9762.VOL (3), numero (5). Escuela de Ingeniería de Antioquía. Página 83-94. (2009).

Akelah, A; Moet, A; “Functionalized Polymer and their Applicatios”, Edit. Chapman, and Hall, Londres (1990)

Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R, M y Adrian, D.D (2008). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Research. 33(11): 2469-279.

Baker R., Controlled Release of Bioactive Materials, Academic Press, New York (1980).

Bayramoglu, G., Denizli, A., Sektas, S., Arica, M.Y. (2009). Entrapment of lentinus sajor-caju into Ca-alginate gel beads for removal Cd (II) ions from aqueous solution: Preparation and kinetics analysis. Microchem Journal. 72 (1): 63-76.

Brandon, L. “Biomaterials. Polymer in controlled drug delivery”. Med. Plastics and Biomats. (2004).

Cotton, F. A., Wilkinson G. (2007). Química inorgánica avanzada. 6ª. Edición. Edit Limusa. México.

Crini, Gregorio (2010). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Progress in Polymer Science. 30 (1): 38-70.

Davis, T. A., Volesky, B., Mucci, A. (2008). Sargassum seaweed biosorbent for heavy metals. Water Research. 34 (17): 4270-4278.

Etemadi, Omid, I.G. Petrisor, D. Kim, M. Wan, and T.F. Yen. (2008). Stabilization of metals in subsurface by biopolymers: Laboratory Drainage Flow Studies. Soil and Sediment Contamination. 12:647-661.

Katime A. I., “Hidrogeles inteligentes”, Grupo de nuevos materiales, Universidad de País Vasco, Departamento de Química, Física, campus Leioa. (2011)

Kumar M., Tripathi B.P., Shani, V. K. (2009). Surface states of PVA/ chitosan blended hydrogels. *Polymer*. 41 (12): 4461-4465.

Li, N., Bai, R. (2009). Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*. 42:237-247.

Maron, S. H., Prutton, C.F (1978). *Fisicoquímica Fundamental*. Editorial Limusa. México. Capítulo 19.

McCabe W., Smith C.J y Harriot P. (1998). *Operaciones unitarias en ingeniería química* 4ª. Edición. McGraww Hill. España.

McMurry, John (2009). *Organic Chemistry*, 5ª. E. Cornell University. Brooks/Cole. USA.

Muñoz F. *Rev. Iberoamericana de Polímeros*. 2009, 2, 89.

Ngah, W.W.S. Endud, C.S., Mayanar, R. (2009). Equilibrium Studies of the Sorption of Cu (II) Ions onto Chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*. 255(1): 64-74.

Park J.S., Park J.W., Ruckenstein E., "Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels", *Adv, Drug Deliv. Revs* 11, 1-35 (2009).

Peppas N.A., Hilt J.Z, Khademhosseini., Langer R. Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology. *Advanced Materials*, 18. 1345-1360, (2009).

Rhaza, M., Desbrieres, J. Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P. Alagui (2007). Contribution to the study of Cooper by chitosan and oligomers. *Polymer*. 43(4): 1267-1276.

Rivas O. V; Tesis de Maestría en Ciencias en ingeniería Química" Estudio comparativo de un hidrogel a partir de PAAm y TMSC, División de estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de la Ciudad de Madero, 6-12 (2008)

Ross-Murphy, S.M "Fundamentals of hydrogels and gelation". *British Polymer Journal*. Pag 2-7 (1986).

Ruthven, D. M. (2010). Adsorption (Chemical engineering). Encyclopedia of Physical Science and Technology. Academic Press. New York. 251-271.

Saéz V., Hernandez eE., Sanz A.L., "Liberacion controlada de fármacos"; Revista Iberoamericana de Polimeros, Vol 4 (1) Enero, p. 46-47 (2008).

Shibayama M., Tanaka T., "Volumen pase transition and related phenomena of polymer gels", Advanced polymer Sciencie, vol. 109, 1-62 (1993)

Tejeda S; Zarazúa-Ortega, G; Ávila-Pérez-Mejía, Mejía, A; Carapia-Morales, L. y Díaz-Delgado, C (2011). Major and trace elements in sediments of the upper course of Lerma river. Journal of Radioanalytica and Nuclear Chemistry. 270: 9-14.

Tenorio-Rivas G. (2009). Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis Doctora. Editorial de la Universidad de Granada. España.

Treybal R. E (2005). Operaciones de transferencia de masa. 2ª. Edición. Mc Graw Hill. México.