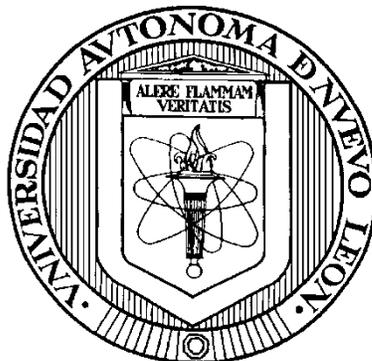


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II)
POR EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO Y LÍQUIDO-LÍQUIDO DEL
POLI(ÁCIDO ACRÍLICO-co-ÁCIDO 2-ACRILAMIDOGLICÓLICO)**

Presentada por

MAYRA ALICIA HERNÁNDEZ LÓPEZ

**Como requisito para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en
Química Analítica Ambiental**

Mayo 2011

**EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II)
POR EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO Y LÍQUIDO-LÍQUIDO DEL
POLI(ÁCIDO ACRÍLICO-co-ÁCIDO 2-ACRILAMIDOGLICÓLICO)**

Aprobación de la Tesis:

M.C. Nancy A. Pérez Rodríguez

Directora de tesis

Dra. Perla Elizondo Martínez

Co-directora de tesis

M.C. Nancy Adriana Pérez Rodríguez

Presidente

Dra. Perla Elizondo Martínez

Secretario

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

Vocal

Dra. María Teresa Garza González

Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Mayra Alicia Hernández López

Fecha de graduación: Mayo 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Evaluación de la retención de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por extracción sólido-líquido y líquido-líquido del poli(ácido acrílico-co-ácido 2-acrilamidoglicólico)

Número de páginas: 92

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Química Analítica Ambiental

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental, Polímeros.

Propósito y Método de estudio: Se sintetizó el poli(ácido acrílico-co-ácido 2-acrilamidoglicólico) vía radicalica, a partir de ácido acrílico y ácido 2-acrilamidoglicólico, en ausencia y presencia del agente entrecruzante, *N,N'*-metilenbisacrilamida, para obtener el polímero en su forma soluble e insoluble en agua respectivamente. Ambos se caracterizaron mediante las técnicas de IR y SEM. Se planteó la preparación de los dos tipos de materiales para evaluar la capacidad de retención hacia los iones Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) y Zn(II). Para ello se aplicó la extracción líquido-líquido en la que se utilizó la técnica de retención en fase líquida asistida por polímeros (RFLP) y la extracción sólido-líquido utilizando el método *batch*. En ambos procesos se evaluó el efecto del pH.

Conclusiones y contribuciones: Las técnicas de caracterización indicaron la obtención exitosa tanto del polímero soluble como del insoluble. El polímero entrecruzado presentó mayor estabilidad térmica que el soluble. Los resultados de la retención de los iones mediante la técnica RFLP, mostraron a pH 5, valores altos para Cu(II), Cd(II), Zn(II) y Pb(II), los cuales oscilan entre 95 y 100%. Para el Ni(II) se logró remover 99% a pH 7. Se determinó la capacidad máxima de retención del polímero para estos metales, siendo de 10, 18, 20, 26 y 31 $\text{mg}_{\text{ion}}/\text{g}_{\text{polimero}}$ para Ni(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) y Pb(II) respectivamente. La retención de los últimos cuatro iones resultaron por encima de algunas reportadas en la literatura, en donde se aplicaron polímeros con AGA (homopolímero y copolímeros con grupos amida y sulfonato) a pH 5. Mediante el método *batch* la retención mayor se alcanzó para Pb(II), en donde a pH 5 fue del 90% y a pH 3 del 70%. Para Cu(II), Ni(II), Cd(II) y Zn(II) se logró una retención máxima del 55% a pH 7 para los primeros tres iones y a pH 5 para zinc. Las capacidades máximas de retención resultaron de 16, 319, 491, 757 y 856 $\text{mg}_{\text{ion}}/\text{g}_{\text{polimero}}$ para Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) y Ni(II), respectivamente. A partir de estos resultados, se pueden determinar las condiciones para la retención de alguno de estos iones en aguas contaminadas.

FIRMA DE LA DIRECTORA DE TESIS:

M.C. Nancy Adriana Pérez Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer principalmente a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y al CONACyT por las becas otorgadas para la realización de este posgrado.

De igual manera al Departamento de Polímeros de la Facultad de Químicas de la Universidad de Concepción en Chile, por aceptar la colaboración y el apoyo brindado durante la estancia realizada.

A mis asesoras M.C Nancy y Dra. Perla por su paciencia, ayuda, comprensión y apoyo. Mil gracias de verdad por todo su apoyo. Por siempre estaré agradecida con ustedes.

Al Dr. Bernabé Rivas por recibirme en su laboratorio, por la orientación ayuda y tiempo brindado para el desarrollo de este proyecto. No tengo palabras para agradecer todo lo que hizo por mí durante la estancia.

Al Dr. Ernesto Elizalde, que sin duda alguna fue muy importante para mí y para la parte experimental del proyecto. Estoy muy agradecida por todo su apoyo en el CIQA y facilitarme siempre los medios para que esto saliera adelante.

A la Dra. Lupita Sánchez, no sé qué decir, me apoyó muchísimo, la orientación que me dio siempre y pues por todos los buenos momentos que pasé con usted, y pues por fin acabe *mi tesis*.

A la Dra. Laura Hinojosa, por su ayuda, consejos y orientación.

A mi familia por entenderme, aguantarme y siempre apoyarme, esto es para ustedes sin duda alguna. Nunca nos habíamos separado y fue difícil, pero gracias por darme todo para la aventura que viví.

A Beto Durán y Nidia Rivera, no sé qué hubiera hecho sin ustedes, por escucharme, ayudarme, comprenderme, regañarme. Gracias por ese apoyo. Son lo mejor.

A mis compañeros de LSO por haber hecho de más fácil y divertido siempre. Cada momento lo he disfrutado con su presencia.

A Lorena Leiton que sin duda vivió cada momento de esto conmigo, cerca o lejos, siempre estaré muy agradecida por todo lo que has hecho por mí.

A mis padres y hermanos

“...Si el honor y las victorias valen más que las personas, es que no hemos aprendido nada...”

LODVG

**Evaluación de la retención de
Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por
extracción sólido-líquido y líquido-líquido
del poli(ácido acrílico-co-ácido 2-
acrilamidoglicólico)**

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	3
2.1 Contaminación por metales pesados	4
2.2 Técnicas de retención de metales pesados	6
2.3 Polímeros funcionales	7
2.3.1 Extracción líquido-líquido: Retención en fase líquida asistida por polímeros. Polímeros solubles.	8
2.3.2 Extracción sólido-líquido: Polímeros insolubles	14
2.4 Antecedentes	16
2.4.1 Polímeros solubles	17
2.4.2 Polímeros insolubles	24
CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	30
3.1 Hipótesis.....	31
3.2 Objetivo general	31
3.3 Objetivos específicos	31
CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	33
4.1 Equipos y reactivos.	34
4.2 Metodología experimental	35

4.2.1	Síntesis de poli(ácido acrílico-co-ácido 2-acrilamidoglicólico).....	36
4.2.2	Caracterización	38
4.2.3	Estudios de extracción.....	39
4.3	Disposición de residuos.....	43
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		44
5.1	P(AA-co-AGA) soluble.....	45
5.1.1	Síntesis y caracterización	45
5.1.2	Extracción líquido-líquido: RFLP	52
5.2	P(AA-co-AGA) insoluble	66
5.2.1	Síntesis y caracterización.....	66
5.2.2	Extracción sólido-líquido.	70
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES		78
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS.....		84

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Efectos de la presencia de algunos iones metálicos como contaminantes en agua.....	5
Tabla 2.2 Límites permisibles de algunos iones metálicos según normas mexicanas para descargas de aguas residuales y uso/consumo humano.....	6
Tabla 2.3 Porcentajes de retención para algunos metales divalentes con diferentes polímeros a pH=5 mediante la técnica de RFLP para Z=10.....	24
Tabla 2.4 Porcentajes de retención para algunos metales divalentes con diferentes polímeros a mediante la técnica batch.....	28
Tabla 4.1. Reactivos utilizados	34
Tabla 4.2 Equipos utilizados	35
Tabla 4.3 Cantidad de sal de nitrato para la preparación de 100 mL de disolución a 20 mg/L.....	40
Tabla 4.4 pH a los que se llevaron a cabo los estudios de retención para cada ion metálico.....	41
Tabla 5.1 Asignaciones de las bandas de IR del P(AA-co-AGA) soluble.....	47
Tabla 5.2 Asignaciones de las bandas de H ¹ RMN del P(AA-co-AGA) soluble.	48
Tabla 5.3 Asignaciones de las bandas de C ¹³ RMN del P(AA-co-AGA) soluble.	49

Tabla 5.4 Resultados del estudio del efecto del pH en la retención de iones metálicos pesados por el P(AA-co-AGA).	58
Tabla 5.5 Capacidad máxima de retención del P(AA-co-AGA) para cada ion metálico determinada con el método de enriquecimiento por RFLP. 66	
Tabla 5.6 Asignaciones de las bandas de IR del P(AA-co-AGA) insoluble.....	68
Tabla 5.7 Resultados del estudio del efecto del pH en la retención de iones metálicos pesados por el P(AA-co-AGA) insoluble.	72
Tabla 5.8 Capacidad máxima del P(AA-co-AGA) entrecruzado para cada ion metálico determinada con el método <i>batch</i>	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Equipo y componentes utilizados en la técnica de RFLP	11
Figura 2.2 Diagrama obtenido del método de enriquecimiento por medio de RFLP para la determinación de CMR.	14
Figura 2.3 Ejemplificación del método <i>batch</i>	16
Figura 4.1 Esquema de reacción de la síntesis de P(AA-co-AGA) soluble.....	37
Figura 4.2 Esquema de reacción de la síntesis del P(AA-co-AGA) insoluble. ...	38
Figura 5.1 Espectro de IR del P(AA-co-AGA) soluble.....	46
Figura 5.2 Espectro de H ¹ RMN del P(AA-co-AGA) en D ₂ O.....	47
Figura 5.3. Espectro de C ¹³ RMN P(AA-co-AGA) en D ₂ O.	49
Figura 5.4 Termograma del P(AA-co-AGA) soluble.....	51
Figura 5.5 Micrografías de P(AA-co-AGA) soluble en agua.....	52
Figura 5.6 Efecto del pH sobre la retención de ion Cu(II) del P(AA-co-AGA)..	53
Figura 5.7 Efecto del pH sobre la retención de ion Ni(II) del P(AA-co-AGA). ...	54
Figura 5.8 Efecto del pH sobre la retención de ion Pb(II) del P(AA-co-AGA)..	55
Figura 5.9 Efecto del pH sobre la retención de ion Cd(II) del P(AA-co-AGA)..	56
Figura 5.10 Efecto del pH sobre la retención de ion Zn(II) del P(AA-co-AGA)..	57
Figura 5.11 Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Cu(II).....	62

Figura 5.12 Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Ni(II).....	63
Figura 5.13 Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Pb(II).....	64
Figura 5.14 Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Cd(II).....	64
Figura 5.15 Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Zn(II).....	65
Figura 5.16 Espectro de IR del P(AA-co-AGA) insoluble.....	67
Figura 5.17 Termograma del hidrogel de P(AA-co-AGA).....	69
Figura 5.18. Micrografías de P(AA-co-AGA) insoluble en agua.....	70
Figura 5.19 Porcentajes de retención obtenidos por el P(AA-co-AGA).....	71
Figura 5.20 Espectro de IR para el P(AA-co-AGA) y para el polímero cargado con Cu(II) y Ni(II).....	75
Figura 5.21 Espectro de IR para el P(AA-co-AGA) y para el polímero cargado con Pb(II) y Cd(II).....	76
Figura 5.22 Espectro de IR para el P(AA-co-AGA) y para el polímero cargado con Zn(II).....	76

NOMENCLATURA

AA	Ácido acrílico
AGA	Ácido 2-acrilamidoglicólico
Bars	Bares (unidad de presión)
CMR	Capacidad máxima de retención
Da	Daltons (unidad de peso molecular)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (Differential scanning calorimetry)
EAA	Espectroscopía de absorción atómica
ECOL	Secretaría de Ecología
EDTA-DA	Ácido etilendiaminotetraacético-dianhidrido
GPC	Cromatografía de permeación en gel.
IDAA	Ácido iminodiacético
IR	Infrarrojo
K	Quilates (Fracción de pureza)
mA	Miliamperes (unidad de corriente)
MBA	<i>N, N'</i> metilenbisacrilamida
MCBMP	Moléculas complejantes de bajo peso molecular
NOM	Norma Oficial Mexicana
PAA	Poli(ácido acrílico)
P(AA-co-AGA)	Poli(ácido acrílico-co-ácido 2-acrilamidoglicólico)
PAGA	Poli(ácido 2-acrilamidoglicólico)
PSA	Persulfato de amonio

PSS	Poli(4-estirensulfonato de sodio)
R	Retención (Retención)
RFLP	Retención en fase líquida asistida por polímeros
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscope)
SSA	Secretaría de Salud
TGA	Análisis termogravimétrico
Z	Factor de filtración
ΔF	Diferencia en volumen filtrado

Capítulo 1

Introducción

INTRODUCCIÓN

En la actualidad un problema mundial es la contaminación, ejemplos de ello son: las descargas a los cuerpos de agua, la emisión de gases nocivos a la atmósfera, derrames en suelos y actividades industriales, así como las realizadas por el hombre al arrojar objetos y basura a ríos, lagos, mares, suelos, entre otros.

Una de las principales fuentes de contaminantes en agua es por metales pesados originada por actividades industriales. Para contribuir a mejorar la calidad del agua, es importante conocer los contaminantes presentes y la cantidad en la que se encuentran para poder proponer algún método adecuado para su descontaminación.

Para la retención de iones metálicos en agua, una de las alternativas que ha sido estudiada es el uso de polímeros, que con base a su estructura sean capaces de interactuar con los iones metálicos presentes en el medio. El desarrollo de estos materiales, presenta un gran campo de investigación y la oportunidad de proponer alternativas para la descontaminación del medio ambiente.

Capítulo 2

Marco teórico

MARCO TEÓRICO

2.1 Contaminación por metales pesados

Los serios problemas de contaminación que se presentan en nuestro planeta debido a actividades humanas, han traído consecuencias como la disminución de algunos recursos, entre ellos el agua. Altos niveles de contaminación en ella pueden ocasionar diferentes trastornos en el cuerpo humano al tener contacto con ella o al ser ingerida, por lo cual es importante establecer técnicas de purificación de agua tendientes a reducir la cantidad de contaminantes presentes, para que sea apta para la vida y el cuerpo humano.

Uno de los tipos de contaminantes que más afecta la calidad del agua son los metales pesados. Los metales pesados son aquellos metales cuya densidad es mayor a 5 g/cm^3 , sin embargo, desde el punto de vista químico los llamados metales pesados abarcan los metales de transición y postransición (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) al igual que los metaloides (As y Se)^{1,2}.

La presencia como contaminantes de estos metales puede causar diferentes alteraciones en los organismos, lo cual se ejemplifica en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Efectos de la presencia de algunos iones metálicos como contaminantes en agua¹.

Metal	Efectos
Cd	Tóxico en peces. Acumulación en riñones, ablandamiento de huesos
Cu	La ingestión prolongada puede causar cirrosis hepática.
Ni	Reacción alérgica mediante exposición dérmica y oral. Carcinógeno.
Pb	Afecta sistema nervioso y hematopoyético. Se considera venenoso.
Zn	Provoca úlcera de estómago, irritación de piel, náuseas, vómito y anemia.

En la tabla 2.2 se muestran los límites máximos permisibles para algunos iones metálicos por la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994³ “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”, además de la NOM-ECOL-001-1993⁴, la cual establece los límites de contaminantes que las empresas pueden descargar en mantos de agua.

Se debe destacar la importancia de reducir la cantidad de contaminantes presentes en el agua, debido a que para optimizar este vital recurso se recurren a distintas técnicas de purificación para que cumplan las especificaciones de descarga en mantos de agua y para consumo humano.

Tabla 2.2 Límites permisibles de algunos iones metálicos según normas mexicanas para descargas de aguas residuales y uso/consumo humano.

Ion metálico	Límite permisible (mg/L)	
	NOM-ECOL-001-1993	NOM-127-SSA1-1994
	Descargas*	Uso y consumo humano
Cd²⁺	0.1	0.005
Cu²⁺	4	2
Ni²⁺	2	0.02**
Pb²⁺	0.2	0.025
Zn²⁺	10	5

* Promedio mensual para descargas en ríos de uso público urbano ** Según la NOM-201-SSA1-2002, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias, ya que la 127 no especifica la cantidad de Ni²⁺ máximo.

2.2 Técnicas de retención de metales pesados

Entre las técnicas para purificar el agua se destacan la destilación, filtración y ósmosis, entre otras⁵. Con respecto a la retención de iones metálicos presentes en distintos cuerpos de agua, en diversos artículos e investigaciones se plantean algunas técnicas en donde utilizan diferentes agentes químicos para la extracción de éstos: la precipitación, modificación de superficies para su adsorción, agentes complejantes que enlazan los metales en su estructura, entre otras. La precipitación presenta la desventaja de que la presencia de agentes orgánicos afecta el rendimiento de la extracción, además de que necesita de otros agentes para separarlos del efluente; la ósmosis inversa

requiere de presiones altas para su funcionamiento, además de que al tratar con soluciones corrosivas provoca un bajo tiempo de vida y los agentes complejantes son muy selectivos a ciertos tipos de iones metálicos⁶⁻¹⁰.

Una alternativa en la retención de metales que ha cobrado importancia es el uso de polímeros que poseen en su estructura sitios disponibles para complejarse con metales^{11,12}, o bien, modificar su estructura funcionalizándolos para crear sitios donde los metales puedan unirse para ser extraídos¹³.

2.3 Polímeros funcionales

La química de los polímeros ha evolucionado ampliamente desde su descubrimiento hasta hoy en día, ya que se han desarrollado y perfeccionado innumerables materiales con aplicación en muy diversas áreas. No es casualidad que con el paso del tiempo hayan adquirido cada vez mayor importancia en el área ambiental, particularmente, los polímeros funcionales, los cuales poseen gran potencialidad para la retención y recuperación de iones metálicos de efluentes, que pudieran presentar problemas de contaminación y riesgo para el ser humano y la naturaleza¹⁴.

Los polímeros funcionales poseen en su estructura átomos o grupos de átomos los cuales tienen la capacidad de interactuar por diferentes mecanismos con

iones metálicos. Los átomos que principalmente permiten estas interacciones son oxígeno, nitrógeno y azufre que se encuentran presentes en grupos hidroxilo, carbonilo, amino, amida y sulfónico, entre otros, y pueden estar presentes en la cadena principal del polímero o en cadenas laterales¹⁵. Un parámetro importante para definir la aplicación tecnológica de un material polimérico es la solubilidad, en función de ello pueden clasificarse como solubles o insolubles en agua y solventes orgánicos¹⁶.

La extracción y retención de iones metálicos mediante polímeros funcionalizados puede presentarse de manera que el polímero sea soluble o insoluble, lo que da lugar a dos tipos principales de procesos de extracción: sólido-líquido y líquido-líquido¹⁷. Los iones metálicos más estudiados por su impacto en el medio ambiente son Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III), Al(III), As(III), As(V), Cr(III), Hg(II), U(IV) entre otros.¹²⁻⁴¹

2.3.1 Extracción líquido-líquido: Retención en fase líquida asistida por polímeros. Polímeros solubles.

La retención, separación y enriquecimiento de metales pesados en disolución acuosa ha tomado un papel muy importante en la remediación del ambiente.¹⁷ Algunas de las técnicas utilizadas para tales fines se basan en la filtración por membrana, tales como la osmosis inversa, ultrafiltración y microfiltración.¹⁸

La separación de iones metálicos por membranas es más selectiva si se utilizan agentes solubles. Químicamente, la solubilidad en materiales poliméricos se explica en función de los grupos constituyentes de la macromolécula y pueden clasificarse en dos grupos.¹⁹

- Grupo 1: solubilidad por cadena principal. Corresponde a aquellas unidades hidrofílicas que se encuentran ubicadas en la cadena principal, específicamente grupos $-O-$, $-NH-$, $-N=$, los cuales tienen en común la característica de poseer pares de electrones sin compartir, lo que permite la interacción con átomos de hidrógeno provenientes del agua, facilitando la solubilización del polímero.
- Grupo 2: solubilidad por cadenas laterales. Corresponde a unidades hidrofílicas que se encuentran en las cadenas laterales, que corresponden a las denominadas ramificaciones, donde los principales grupos son: $-OH$, $-COO^-$, $-NH_2$, $-NHCH_3$ y $-C=O$, dando cabida a la solubilización del polímero en agua por efecto de la alta interacción de dichos grupos con las moléculas de agua.

Los polímeros funcionalizados que son solubles en agua, son llamados *poliquelatógenos* debido a que tienen la capacidad para coordinar iones metálicos, estos pueden ser sintetizados vía radicalica entre una reacción

polímero-análogo que permite añadir distintos grupos funcionales a la cadena polimérica.

Una técnica para la extracción de los iones metálicos que utiliza poli quelatogénos es la *Técnica de Retención en Fase Líquida Asistida por Polímeros (RFLP)*. Se basa en la separación de moléculas dependiendo del tamaño molecular a través de diferentes membranas de filtración, estas se colocan en una celda de ultrafiltración herméticamente cerrada, conectada a un depósito y a una fuente de presión, (figura 2.1).

Para la técnica de RFLP se utilizan membranas de policarbonato, celulosa, poliamida o polisulfona que tienen límites de exclusión de pesos moleculares $100,000 > 10,000 < 100,000$ y $> 3,000 < 10,000$ Da. Dentro de la celda y sobre la membrana de ultrafiltración, se deposita una disolución del polímero o copolímero, la cual con ayuda de un gas inerte como fuente de presión y de un líquido colocado en el reservorio, crea un flujo de líquido que pasa a través de la celda. Los solutos que son de menor tamaño que el poro de la membrana la atraviesan, mientras que los que son de mayor tamaño quedan retenidos en el interior de la celda, dando lugar a la separación.²⁰

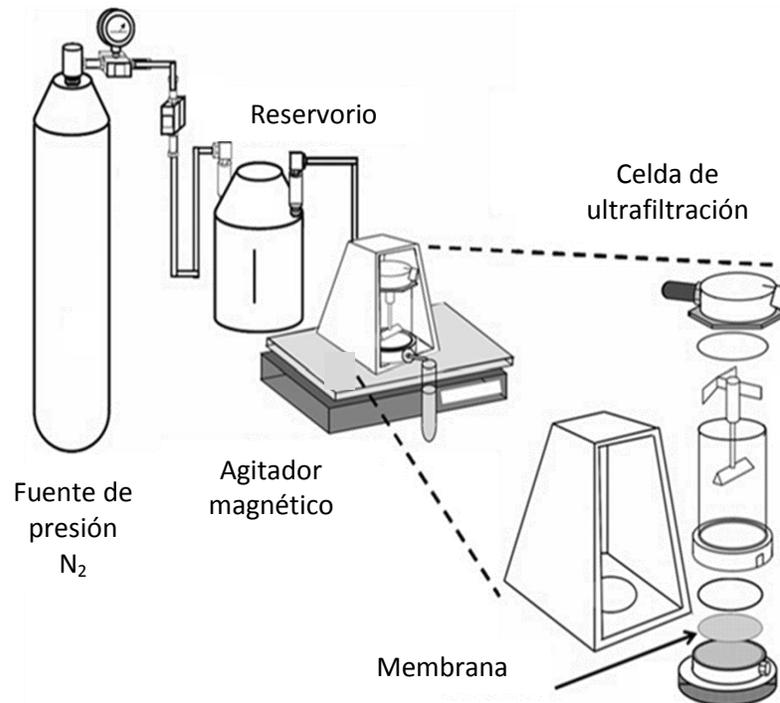


Figura 2.1. Equipo y componentes utilizados en la técnica de RFLP. Se muestra la celda de filtración con el polímero y la disolución de los iones metálicos, las membranas de filtrado, el agitador magnético, una fuente de presión, el selector y el depósito²¹.

Mediante esta técnica pueden ser determinadas dos propiedades del polímero: la retención de un ion metálico y la capacidad máxima de retención, mediante los métodos de lavado y de enriquecimiento, respectivamente.

- ***Método de lavado. Determinación de la capacidad de retención.***

El factor de retención (R) o porcentaje de retención (%R) se determina con el método de lavado, el cual consiste en colocar dentro de la celda de trabajo soluciones, tanto del ion metálico como del polímero; con la fuente de presión se hace pasar por la celda agua al pH de trabajo, con la finalidad de eliminar de

la celda el metal que no interaccionó con el polímero. Posteriormente se cuantifica el metal no retenido en la celda. El factor de retención (R) se analiza en función del factor de filtración (Z). R es la cantidad de ion metálico retenido por el polímero en la celda de retención y se calcula por la ecuación 2.1²².

$$R(\%) = \frac{c_r}{c_0} \times 100 \quad (2.1)$$

En donde c_r es la concentración de ion metálico retenido por la celda y c_0 es la concentración inicial de metal. Z se define en la ecuación 2.2 como la relación entre el volumen de filtrado V_f , y el volumen inicial V_0 en la celda de filtración²².

$$Z = \frac{V_f}{V_0} \quad (2.2)$$

- ***Método de enriquecimiento. Determinación de la capacidad máxima de retención.***

La capacidad máxima de retención (CMR), se determina con esta misma técnica, aplicando el método de enriquecimiento. Este método consiste en colocar en la celda de trabajo la disolución del polímero y en el reservorio la del ion metálico en estudio²³. Con la fuente de presión se hace pasar el metal hacia la celda hasta que el polímero se satura y la concentración de ion metálico que pasa del reservorio al filtrado es constante. Además se realiza esto mismo pero sin polímero para establecer el efecto entre la membrana. Se determina la concentración de ion metálico que ha salido de la celda y se grafica contra el

volumen filtrado para obtener un patrón como el mostrado en la figura 2.2 en el que la línea *a* corresponde al efecto de la membrana en la captación del ion metálico y la línea *b* a la captación del ion metálico por efecto del polímero, ΔF corresponde a la diferencia de volumen de ion metálico eluído por la membrana y la resultante de la interacción polímero-ion metálico. Este volumen se utiliza para calcular la CMR, de acuerdo a la ecuación 2.3.

$$CMR = \frac{M|V}{P_m} \quad (2.3)$$

Dónde:

CMR: Concentración máxima de retención (mg ion metálico/g polímero)

M: Concentración del ion metálico (mg/L)

V: Volumen filtrado libre de metal (L)

P_m: Masa del polímero (g)

La determinación de la CMR es muy importante, ya que ayuda a definir si la interacción polímero-metal es efectiva, o en otras palabras que concentración de ion metálico es necesaria para saturar el polímero.

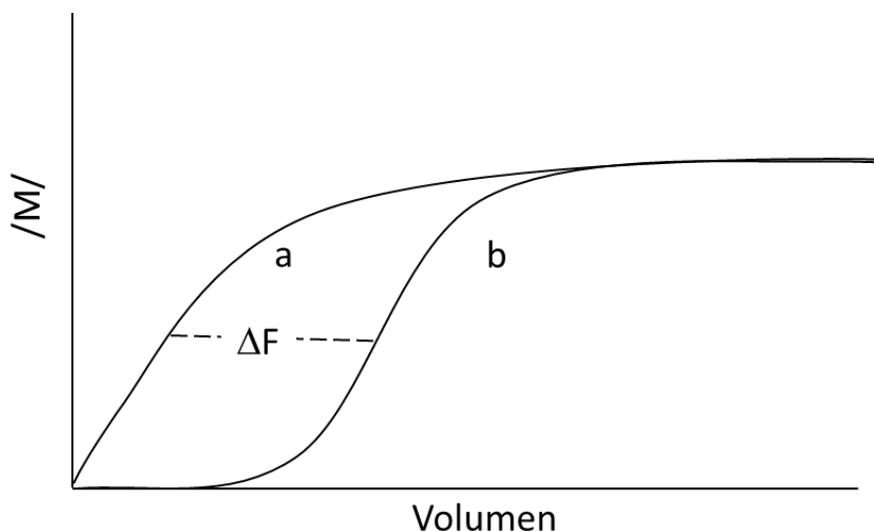


Figura 2.2 Diagrama obtenido por el método de enriquecimiento mediante RFLP para la determinación de CMR.

2.3.2 Extracción sólido-líquido: Polímeros insolubles

La extracción sólido-líquido se lleva a cabo utilizando un soporte polimérico insoluble (en agua y solventes orgánicos), el cual se pone en contacto con una disolución de iones metálicos y puede llevarse a cabo tanto por método *batch* como en columna¹⁶.

Pueden obtenerse polímeros insolubles en agua agregando agente entrecruzante durante la síntesis para obtener una estructura tridimensional entrecruzada. Algunos de los más comunes son la *N,N'*-metilenbisacrilamida (MBA), 1,4-divinilbenceno, entre otros. El grado de entrecruzamiento va a

depender de la proporción en la que este agente se incorpore dentro de la cadena polimérica¹⁶.

Uno de los tipos de polímeros insolubles que pueden ser sintetizados son los geles, estos tienen la capacidad de absorber una determinada cantidad de disolvente, al quedar atrapado químicamente por la red polimérica. Cuando el gel posee grupos capaces de interactuar con moléculas de agua, es decir, grupos funcionales hidrofílicos, tales como $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$, puede ser llamado *hidrogel*, los cuales tienen un tacto suave y elástico y que debido a su baja densidad y alta cantidad de agua absorbida suelen ser permeables al soluto²⁴.

Los hidrogeles presentan interesantes aplicaciones, en el campo ambiental han sido estudiados para la extracción de iones metálicos en sitios contaminados, en donde han mostrado buenos resultados²⁴.

El método *batch* es el usado, principalmente, para la retención de metales utilizando hidrogeles, el cual consiste en añadir una cantidad de material y ponerla en contacto con una disolución que contenga el ion intercambiable, se agita constantemente y se filtra. El sobrenadante contiene el producto libre de iones y el polímero se encuentra cargado. Esto se ilustra en la figura 2.3.

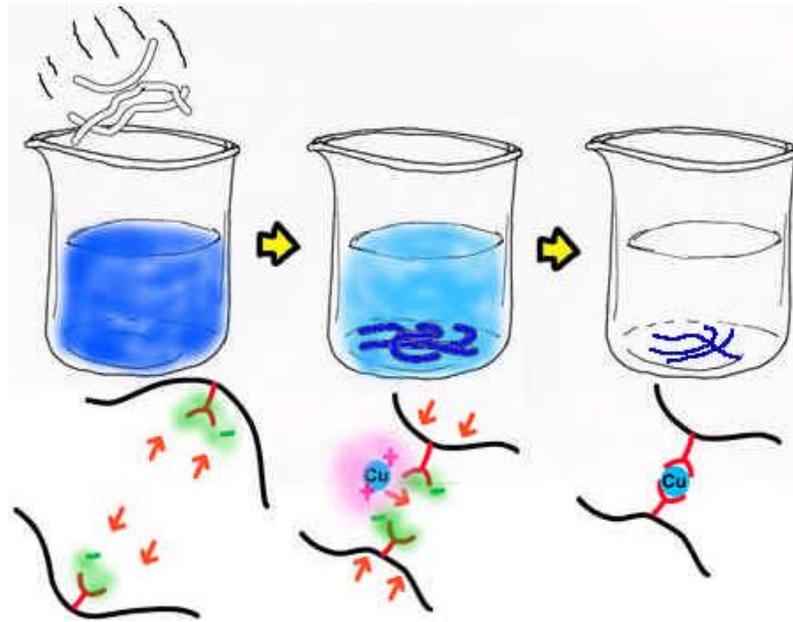


Figura 2.3 Ejemplificación del método *batch*. En la disolución que contiene el ion metálico de interés, se añade el polímero, provocando la interacción de los grupos funcionales que da lugar a la retención²⁵.

La capacidad de los polímeros insolubles para la retención de iones metálicos puede verse influenciada por diversos factores, entre ellos el grado de entrecruzamiento de las cadenas, el pH del medio, los grupos funcionales presentes, grado de hidrofiliicidad, entre otros. Estos factores han sido estudiados por diversos autores llegando a una caracterización completa del comportamiento que presentan las macromoléculas^{20,21}.

2.4 Antecedentes

El estudio de sistemas poliméricos para la extracción de iones metálicos ha sido estudiado desde hace varios años y conforme pasa el tiempo, se ven

perfeccionados o se descubren algunas nuevas técnicas que han facilitado su separación y análisis, esto ha permitido que el proceso de retención sea más eficiente.

2.4.1 Polímeros solubles

Diversos grupos de investigación han llevado a cabo importantes trabajos para desarrollar la retención de iones metálicos mediante el uso de polímeros solubles.

En el año 1980, un grupo de investigadores alemanes logró una separación eficiente y selectiva de iones inorgánicos mediante el uso de reactivos poliméricos solubles en agua en combinación con una membrana de filtración, a esta técnica la denominaron retención en fase líquida asistida por polímeros (RFLP)²⁶. Desde su desarrollo ha sido aplicada en un sinnúmero de investigaciones, en donde se han utilizado diferentes tipos de polímeros con diversas características, los resultados que se obtuvieron al aplicar esta técnica permitieron que haya sido aprobada como tal por la IUPAC, en 1994²².

En 1997, Rivas, Pooley, Soto y Geckeler, sintetizaron via radicalica homopolímeros de ácido acrílico (AA) y acrlamida (AAm) y el copolímero entre ellos para determinar la capacidad de retención de Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II),

Zn(II), Pb(II), Hg(II), Fe(III) y Cr(III) mediante la técnica de RFLP. Caracterizaron los productos mediante H^1 RMN, sin embargo, no pudieron determinar la composición copolimérica debido a que los protones de ambos monómeros absorben en la misma región. Determinaron además mediante TGA que a mayor composición de AA la estabilidad térmica es menor. En cuanto a la retención de los iones metálicos por los polímeros estudiados, encontraron que la PAAm contribuye a incrementar la solubilidad en agua y la capacidad de retener Cu(II) y Cr(III); además la parte de PAA contribuye a la formación de complejos estables, ya que remueve más del 50% de Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) y Zn(II). El copolímero presentó mayores porcentajes de retención que cada uno de los homopolímeros analizados²³.

En el año 2001, Moreno y Quiróz demostraron que mediante RFLP se pueden separar moléculas complejantes de bajo peso molecular (MCBPM) de una disolución acuosa de un polímero. En este trabajo encontraron que el análisis de MCBPM se facilita al hacerlo en presencia de especies metálicas ya que provocan un aumento en su sensibilidad, ocasionado por la coordinación entre ambos. Mediante la separación del ácido iminodiacético (IDAA), que es un complejante de bajo peso molecular, en presencia del polímero soluble poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) y de concentraciones variables de $Cu(NO_3)_2$, aplicando la técnica RFLP, determinaron que la presencia del IDAA en la disolución produce diferentes perfiles de retención del Cu(II) respecto al factor de filtración, logrando llevar a cabo las mediciones para el complejo en un rango

de concentraciones de 10^{-4} y 10^{-5} M cuando la concentración de Cu(II) es de 1.6×10^{-4} M en presencia del PSS, a una fuerza iónica constante ajustada con NaNO_3 y a pH 4²⁷.

El desarrollo de este sistema arrojó una interesante evolución de la técnica, ya que en este mismo año, estos mismos autores estudiaron el fenómeno superficial y las interacciones que se llevan a cabo entre las especies presentes variando la fuerza iónica, descubrieron que cuando cambia la densidad de carga en la superficie del polímero induce la disminución en la fuerza de las interacciones y como consecuencia una reducción de la capacidad de la fase polimérica de transferir iones metálicos en la fase acuosa durante la filtración. También llegaron a la conclusión de que la expansión del polímero aumenta la capacidad de fijar los iones metálicos y que se relaciona con la presencia de iones metálicos monovalentes²⁸. Los parámetros estudiados en este sistema han permitido establecer condiciones en las que se favorece la separación y la extracción de diferentes iones metálicos.

En los últimos años, con la finalidad de remover mayor cantidad de iones metálicos, se han probado sistemas combinados, en donde se mezclan diferentes monómeros que contengan grupos funcionales del tipo amino, ácido carboxílico, ácido sulfónico, entre otros, para formar copolímeros con características estructurales que les permitan tener la capacidad de enlazar

iones metálicos. Uno de los estudios en el cual se aplicó este principio se llevó a cabo en el 2006 por Geckeler y col., en el cual se sintetizó un copolímero a partir del ácido etilendiaminotetraacético dianhídrido (EDTA-DA) y la D-lactosa; la reacción se monitorizó mediante espectroscopía UV y el poliéster resultante, el poli(ácidoetilendiaminotetraacético-co-lactosa) (PEL), se caracterizó mediante espectroscopía infrarrojo (IR). Se estudió la capacidad de retención de diferentes iones metálicos por el polímero PEL, estableciendo que este sistema a pH de 5 retiene el 100% de Cr(III) y Fe(III) y de 20 a 80% para Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Sr(III), Cd(II), Pb(II) y Al(III)²⁹.

En el 2006, Rivas y col. determinaron la capacidad de las muestras comerciales: poli(anetolsulfonato de sodio), poli(vinilsulfonato de sodio), y poli(4-estirensulfonato de sodio), para su uso como reactivos en la técnica de RFLP. Obtuvieron los perfiles de retención con Co(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III), Zn(II) y Cu(II) a pH 3, 5 o 7, en donde la mayor afinidad la presentó el Cr(III), ellos lo atribuyeron a su alta densidad de carga. Se demostró que al variar el factor de filtración de 0 a 10, la retención de los iones metálicos no disminuye significativamente conforme el factor aumenta, esto debido a que al aumentar el pH la afinidad de los grupos sulfónicos del polímero hacia los metales se incrementa ligeramente. Una desventaja que presentaron los polímeros de estudio fue que debido a la fuerte interacción que se logró con el metal no fue posible separarlos y por consecuencia los polímeros no pudieron ser utilizados en otro tratamiento, por lo que es importante una adecuada

selección del poliquelatógeno para que pueda reutilizarse en la extracción de iones metálicos³⁰.

El estudio de homopolímeros para este sistema ha arrojado buenos resultados. En el año 2006 Rivas, Pooley y Maureira estudiaron la retención de polielectrolitos solubles en agua que contienen grupos carboxílicos, tales como el PAA, el poli(ácido metacrílico) (PAMa) y el poli(ácido 2-acrilamidoglicólico) PAGA, frente a Co(II), Cu(II), Cd(II) y Zn(II) a pH 3 y 5. Observaron que al aumentar el pH la estabilidad de los complejos aumentaba y con ello la capacidad de retención. Además concluyeron que la estructura del polielectrolito juega un papel importante, debido a que las interacciones polímero-metal se van dando de manera que los metales pueden unir cadenas independientes, o coordinarse dentro de una misma cadena. A pH 3, no se presentó una retención considerable, la máxima fue 25% para el PAGA frente al Cu(II)³¹.

Al tratar de mejorar las interacciones entre los iones metálicos y los polímeros, en el 2008 el grupo de investigación de Rivas estudió el poli[ácido 2-hidroxi-(3-metacrililoxipropil)aminodiacético], el cual contiene en su estructura grupos hidroxilo, una amina terciaria y dos grupos de ácido carboxílico en cada unidad monomérica, lo que le da una gran capacidad para formar complejos con diversos iones metálicos. En este estudio se trabajó con Ag(I), Co(II), Ni(II),

Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Al(III), Cr(III), y Fe(III) a pH 3, 5 y 7. Llegaron a la conclusión de que la mayor interacción se da a pH 7 y que la afinidad en retención muestra el orden: trivalente>divalente>monovalente. Además observaron que la máxima capacidad de retención se dio para los iones Cu(II) y Ag(I)³².

El observar que las interacciones causadas por el efecto del pH, provocan competencia directa entre los protones ácidos y los iones metálicos, dio lugar a que se realizaran estudios en donde el polímero presentara grupos ácidos, tal y como lo investigó Rivas en el año 2008 en el que utilizó ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (APSA) para analizar sus propiedades como polielectrolito y poliquelatógeno para ser utilizado en la técnica RFLP. En este estudio se observó que la interacción entre los iones metálicos y el APSA aumentó a un pH neutro, debido a que los grupos ácidos que presenta son de carácter débil. Los metales investigados fueron Ag(I), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), y Pb(II)³³.

En el año 2009, Palencia llevó a cabo un estudio con el PAA, en el cual utilizaron membranas de poliétersulfona para la filtración por RFLP, observaron cambios en su rugosidad y en el ángulo de contacto comparada con una membrana virgen, con respecto a la interacción que presenta con los iones metálicos. Mediante la caracterización de la membrana por microscopía de

fuerza atómica, medición de ángulo de contacto y de la retención del soluto, lograron establecer que estos cambios se deben a un aumento en la hidrofobicidad superficial de la membrana debido a una mayor interacción entre el polímero y la membrana durante el proceso de filtración. Las interacciones entre el grupo carboxilato del PAA y los cationes estudiados se presentan en el orden de $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)} \approx \text{Zn(II)}$. Se observó que la membrana también presentó una interacción con los iones metálicos adicional del 10% y se encontró que estas interacciones se presentan en el siguiente orden $\text{Ni(II)} \approx \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)}$ ³⁴.

Como hemos visto en los antecedentes presentados, los diferentes grupos funcionales de cada polímero le proporcionan características de retención distintas a cada uno de ellos, además la relación en la que se encuentran es fundamental para definir la interacción con un ion metálico. En la tabla 2.3 se resumen los porcentajes de retención para Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), y Pb(II) de algunos polímeros con mejores resultados de los presentados en los trabajos resumidos anteriormente, además de destacar los grupos funcionales que presentan. Todos ellos fueron analizados a temperatura ambiente utilizando las mismas condiciones en el equipo de ultrafiltración, siendo 20 mL de celda constante, concentración polímero-metal 20:1, gas nitrógeno a 3.5 bars, tamaño de poro de la membrana de 10000 Da y factor de filtración de 0 a 10.

Tabla 2.3 Porcentajes de retención para algunos metales divalentes con diferentes polímeros a pH=5 mediante la técnica de RFLP para Z=10

Polímero	Grupos funcionales	%R de M(II)				
		Cu	Cd	Ni	Pb	Zn
Poli(ácido acrílico)	-COOH	71	74	76	50	69
Poli(acrilamida)	-CONH ₂	90	3	5	50	37
Poli(ácido acrílico-co-acrilamida)	-COOH CONH ₂	90	96	88	50	95
Poli(EDTA-co-D lactosa)	-COOH -N- -OH -O-	70	20	75	50	40
Poli(vinilsulfonato de sodio)	-(SO ₃) ⁻	90	70	60	100	50
Poli(ácido metacrílico)	-COOH	95	-	60	-	40
Poli(ácido 2-acrilamidoglicólico)	-CONH- -OH	75	-	40	-	50
	-COOH					

2.4.2 Polímeros insolubles

Para la retención de iones metálicos contaminantes, se han estudiado sistemas en los que el polímero es insoluble en agua, utilizando aquellos que poseen una estructura entrecruzada; de las cuales se destacarán algunos de ellos a continuación.

En el año 2001, Rivas y col, sintetizaron resinas a partir de diversos grupos funcionales vía radicalica en disolución, en las que obtuvieron rendimientos superiores al 78%. Las resinas se estudiaron frente a los iones Cu(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II), Pb(II), Cr(III), y U(VI) para evaluar la interacción y las condiciones

de extracción específica para Hg(II), Pb(II) y U(IV) en presencia de los demás iones metálicos, con la finalidad de simular como se encuentran naturalmente. Se sintetizaron resinas a partir de combinaciones de ácido acrílico (AA) y 4-vinilpiridina, cloruro de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio] y sulfato de [3-(metacriloilamino)propilo] trimetilamonio. Las resinas formadas se obtuvieron con rendimientos entre 79 y 97%, siendo mayores las sintetizadas con AA (95% y 97%). Las resinas se pusieron en contacto con soluciones de los cationes y la máxima capacidad de adsorción se logró a los 60 minutos. Las muestras que en su estructura contenían grupos carboxilo y amino mostraron mayor afinidad hacia los iones Hg(II) y U(IV), los autores atribuyeron este comportamiento a que la presencia de ambos grupos funcionales participan en conjunto para favorecer dos mecanismos: el intercambio iónico y la formación de complejos³⁵.

En el año 2005, Coşkun y col., sintetizaron una resina por injerto de ácido itacónico con acrilamida en polietilentereftalato (PET), para la eliminación de Cu(II), Co(II) y Ni(II) de una disolución acuosa mediante el método *batch*. La tasa de adsorción resultó en el siguiente orden Ni(II) > Co(II) > Cu(II) y que esto depende del rendimiento del injerto, del tiempo en el que estuvo en contacto la resina con los iones metálicos, de la temperatura y del pH del medio. Las fibras obtenidas son estables y pueden ser regeneradas por el ácido sin perder su actividad y se encontró que la selectividad de la resina es mayor hacia el Cu(II) al tener los iones en disolución mixta de Cu-Ni, Co-Cu y Ni-co-Cu a pH de 4³⁶.

En el año 2007 Baraka y col., desarrollaron un trabajo donde se muestra una posible aplicación para una resina sintetizada con ácido dietilentriaminopentaacético en melamina, mediante un enlace amida covalente durante la reacción de condensación de melamina-formaldehído en medio acuoso. El estudio realizado reflejó que la resina es selectiva hacia Co(II), Cd(II), Zn(II) y Cu(II). Por Espectroscopía de Absorción Atómica realizaron el análisis cuantitativo de los metales para determinar la cinética de adsorción, la isoterma de adsorción y la termodinámica del proceso de eliminación. Para lo anterior consideraron como parámetros de control el pH, la concentración inicial, la temperatura y el tiempo de contacto³⁷.

En el 2008, Bejarano y Rojas llevaron a cabo la síntesis de hidrogeles de acrilamida y poli(ácido acrílico) (PAA) y anhídrido maléico vía radicalica, variando las concentraciones de los monómeros. Estos materiales fueron estudiados ante iones Cu(II) y Mg²⁺. Observaron que al aumentar la concentración del agente entrecruzante MBA, la absorción de agua disminuyó ya que proporciona mayor rigidez a la estructura. Además concluyeron que al tener una mayor cantidad de AA en la estructura, absorben mayor cantidad de agua, esto debido a la alta presencia de grupos carboxílicos para interaccionar vía puente de hidrógeno con el agua. Además de aumentar su hidrofiliidad, los polímeros sintetizados con mayor cantidad de grupos acrílicos aumentaron la adsorción de los iones metálicos en estudio, siendo mayor para Cu(II), esto lo atribuyeron a la probable selectividad en función del radio iónico del metal³⁸.

En el año 2010, Rivas y Leiton sintetizaron con un 90% de rendimiento, una resina mediante una copolimerización radicalica entre acrilamida y ácido metacrílico, con persulfato de amonio como iniciador y MBA como agente entrecruzante. Hicieron estudios de retención a distintos pH para iones Cd(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II), Al(III) y Cr(III), en donde se observa una mayor retención para el Pb(II). Este último se removió 87% a pH=5 y además presentó la capacidad máxima de adsorción de 0.54 mmol/g de resina utilizando una relación 20:1 mol de resina y metal, a partir de 0.05g de polímero. Se comparó el método *batch* y el método en columna, en el primero obtuvieron mejor retención, esto lo explican a que el ion metálico pasa mayor tiempo en contacto con la resina³⁹.

Como se presentó en los antecedentes, la presencia de distintos grupos funcionales en polímeros insolubles en agua, aportan diferentes características de remoción y afinidad a cierto tipo de ion metálico. En la tabla 2.4 se resumen los porcentajes de retención para Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), y Pb(II) de algunos polímeros con mejores resultados de los presentados en los trabajos resumidos anteriormente, además del pH y concentraciones iniciales de ellos en los estudios.

Tabla 2.4 Porcentajes de retención para algunos metales divalentes con diferentes polímeros a mediante la técnica batch.

Polímero	Grupos funcionales		%R de M(II)					pH	Conc. inicial (mg/L)
			Cu	Cd	Ni	Pb	Zn		
Poli(ácido acrílico-co-sulfato de [2-(acrililoilo)etil]trimetil amonio	-COO-	-SO ₃	10	-	-	20	-	5	500
Poli(sulfato de [2-(metacrililo)etil]trimetil amonio-co-4 vinilpiridina	-COO-	-CONH- -N=	45	-	-	40	-	5	500
Poli(etilentereftalato-g-ácido itacónico-acrilamida)	-COO- -COOH	-O- -NH ₂	50	-	-	-	-	5	750
Poli(ácido metacrílico-co-acrilamida)	-COOH	-NH ₂	-	60	-	87	40	5	200
Poli(ácido acrílico-co-acrilamida)	-COOH	-NH ₂	5	-	-	-	-		60

Como se ha observado en la revisión de antecedentes como base de este proyecto, se analizaron distintos tipos de polímeros en donde las interacciones que se llevan a cabo con los iones metálicos, están dadas por el tipo de grupo funcional presente en la estructura, por lo que surgió la necesidad de crear nuevos materiales poliméricos con características que favorezcan la retención de metales.

Tanto para los polímeros solubles como para los insolubles se observa que al aumentar la cantidad de sitios activos para la interacción entre el polímero y el ion metálico, la capacidad de retención hacia los metales es mayor, por lo que se planteó la idea de sintetizar un nuevo copolímero que contenga una gran

cantidad de grupos funcionales en su estructura, y realizar estudios de retención mediante la aplicación de este polímero haciendo uso de las dos técnicas de retención, soluble e insoluble, con iones Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), para su posible aplicación en la remoción en agua contaminada.

Capítulo 3

Hipótesis y Objetivos

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

El poli(ácido acrílico-co-ácido 2-acrilamidoglicólico) empleando sistemas de extracción sólido-líquido y líquido-líquido tiene la capacidad de remover Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II).

3.2 Objetivo general

Evaluar la capacidad de retención de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) mediante las técnicas de extracción líquido-líquido y sólido-líquido empleando el poli(ácido acrílico-co-ácido 2-acrilamidoglicólico).

3.3 Objetivos específicos

- 1 Sintetizar y caracterizar el poliquelatógeno entre el ácido acrílico (AA) y ácido 2-acrilamidoglicólico (AGA) para extracción líquido-líquido.
- 2 Aplicar la técnica RFLP para determinar la retención obtenida en función del factor de filtración y la capacidad máxima de retención para Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II).

- 3 Sintetizar y caracterizar el copolímero entrecruzado entre AA y AGA para extracción sólido-líquido.
- 4 Evaluar la retención y la capacidad máxima de retención entre la resina y los iones Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II), mediante la técnica de *batch*.

Capítulo 4

Materiales y Métodos

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Equipos y reactivos.

A continuación se describen los reactivos y equipos utilizados en el desarrollo de la tesis (tabla 4.1 y tabla 4.2 respectivamente). Los reactivos empleados en este proyecto fueron adquiridos de la marca Sigma Aldrich y utilizados sin purificación previa.

Tabla 4.1. Reactivos utilizados

Nombre	Fórmula molecular
Ácido acrílico (99%)	$C_3H_4O_2$
Ácido 2-acrilamidoglicólico monohidratado (96%)	$C_5H_7NO_4 \cdot H_2O$
Persulfato de amonio	$(NH_4)_2S_2O_8$
<i>N,N'</i> -metilenbisacrilamida	$C_7H_{10}N_2O_2$
Nitrato de cobre trihidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Nitrato de plomo	$Pb(NO_3)_2$
Nitrato de cadmio tetrahidratado	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Nitrato de zinc hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Ácido nítrico	HNO_3
Hidróxido de sodio	$NaOH$

Tabla 4.2 Equipos utilizados

Equipo	Marca/Modelo
Espectrofotómetro de Infrarrojo (IR)	Magna Nicolet IR-550.
Microscopio electrónico de Barrido (SEM)	Jeol, GSM-6380LV.
Sistema de ultrafiltración	Millipore Amicon 8050
Espectrómetro de Absorción atómica (EAA)	Unicam Solaar MS Series. Thermo Scientific iCE3000
Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	Bruker Avance III 500 Plus
Analizador termogravimétrico (TGA)	T.A. Instruments Q50 V6.4 Build 193

4.2 Metodología experimental

La metodología que se desarrolló en el presente trabajo se divide de manera general en tres secciones:

1. Síntesis de poli(ácido acrílico-co-ácido 2-acrilamidoglicólico) P(AA-co-AGA).
2. Caracterización de polímeros.
3. Estudios de retención.

4.2.1 Síntesis de poli(ácido acrílico-co-ácido 2-acrilamidoglicólico)

Se sintetizó el P(AA-co-AGA) mediante polimerización vía radicalica entre el ácido acrílico (AA) y el ácido 2-acrilamidoglicólico (AGA) en proporción 1:1. Se utilizó persulfato de amonio (PSA) como iniciador y la mezcla de reacción se colocó en atmósfera de nitrógeno. El producto de esta polimerización dio lugar a la formación de un polímero soluble en agua.

Para la obtención de este mismo copolímero, pero con la característica de ser insoluble en agua, se polimerizó el AA y el AGA en presencia del PSA y del agente entrecruzante MBA, el cual reacciona uniendo las cadenas lineales formadas, para dar lugar a una red tridimensional lo que ocasiona la insolubilidad del polímero.

- **P(AA-co-AGA) soluble**

En un tubo de polimerización, se colocaron en agitación 1.22 g (7.5 mmol) de AGA, 515 μ L (7.5 mmol) de AA y 50 mL (2.7 mol) de agua bidestilada hasta disolución completa. Posteriormente se agregaron 0.034 g (0.15 mmol) del iniciador PSA y se hizo pasar una corriente de N₂. El sistema de reacción se tapó y se colocó en un baño de etilenglicol a 60°C durante 24 h. El esquema de síntesis se presenta en la figura 4.1.

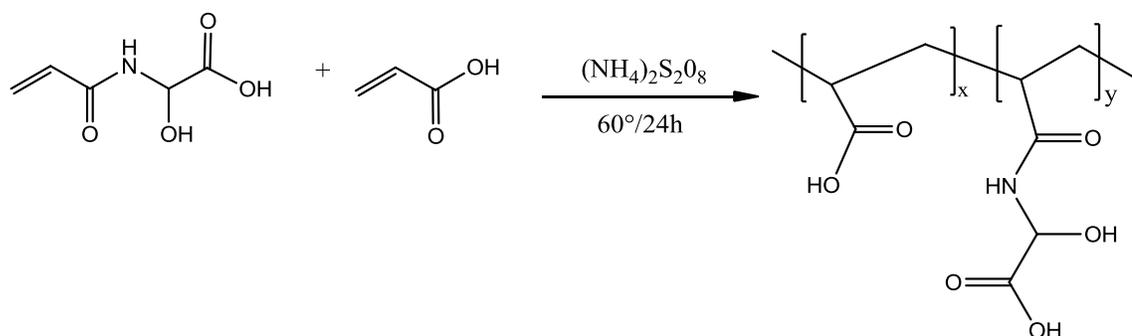


Figura 4.1. Esquema de reacción para la síntesis de P(AA-co-AGA) soluble.

Concluida la reacción de polimerización, el producto obtenido fue fraccionado utilizando un sistema de ultrafiltración Millipore, Amicon, al cual se hace pasar directamente gas inerte a través de la celda, para la obtención de fracciones por diferencia de peso molecular. Se utilizaron membranas de poliétersulfona con un límite de exclusión de peso molecular de 10000 Da. La fracción sobre esta masa se colocó en un liofilizador para eliminar el agua presente.

- **P(AA-co-AGA) insoluble**

En un tubo de polimerización, se colocaron 1.22 g (7.5 mmol) de AGA, 515 μ L (7.5 mmol) de AA y 50 mL (2.7 mol) de agua bidestilada, los cuales se agitaron hasta disolución completa. Se agregaron 0.034 g (0.15 mmol) de PSA y 0.185 g (1.2 mmol) de MBA e inmediatamente se hace pasar una corriente de N_2 para desplazar el oxígeno en el interior del tubo. Se tapó y se colocó en un baño de etilenglicol a 60 °C durante 24 h. El esquema de reacción, se presenta en la figura 4.2.

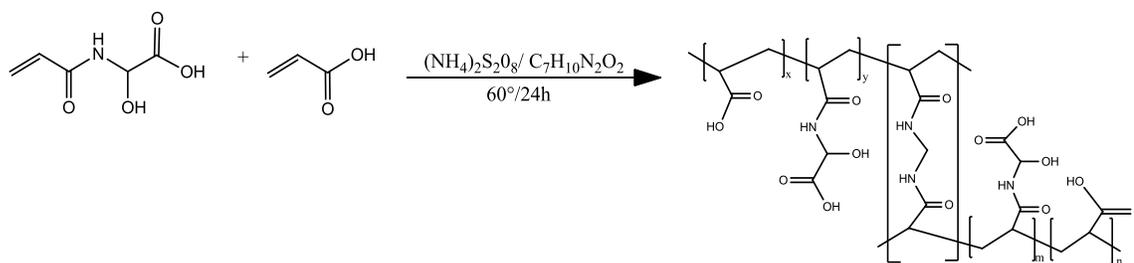


Figura 4.2. Esquema de reacción para la síntesis del P(AA-co-AGA) insoluble.

Concluido el tiempo de reacción, el producto se colocó en la estufa a 60°C durante 24 h con el fin de secar el polímero. Posteriormente es molido y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula entre 180 y $250\ \mu\text{m}$.

4.2.2 Caracterización

- ***Espectroscopía de Infrarrojo (IR)***

Esta técnica fue utilizada para la determinación de los grupos funcionales presentes en el polímero. Los polímeros obtenidos se analizaron en pastillas de KBr.

- ***Resonancia Magnética Nuclear (RMN)***

Mediante esta técnica se determina la estructura del polímero sintetizado asignando cada señal en el espectro obtenido a los protones y carbonos de la molécula esperada. Para el análisis 30 mg del polímero soluble se disolvieron en agua deuterada (D_2O) y se colocaron en el equipo a temperatura ambiente.

- ***Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)***

La técnica de SEM se realizó con el fin de obtener una imagen de la morfología superficial de los polímeros y analizar sus diferencias. El polímero seco fue molido y colocado en el portamuestras. Se sometió a un recubrimiento con oro de 24 K durante 3 minutos en una atmósfera de argón utilizando un Sputter coater S150 a una corriente de 30 mA para posteriormente ser observada a través del microscopio.

- ***Análisis termogravimétrico (TGA)***

El análisis termogravimétrico se realizó para conocer la estabilidad térmica del polímero sintetizado. Se pesaron aproximadamente 20 mg de muestra, la cual fue sometida a un calentamiento de 20 a 500 °C aumentando la temperatura 10 °C cada minuto.

4.2.3 Estudios de extracción

La retención de iones metálicos utilizando el P(AA-co-AGA) soluble se llevó a cabo mediante una extracción líquido-líquido en la cual el polímero se encuentra disuelto en agua y se pone en contacto con una disolución de iones metálicos; además utilizando este mismo polímero para la retención de iones a través de una extracción sólido-líquido en la que el polímero actúa como soporte sólido.

- **Extracción líquido-líquido**

Para llevar a cabo el método de lavado mediante la técnica de RFLP (Sección 2.3.2), se prepararon tres disoluciones de 100 mL del ion metálico de estudio de una concentración de 20 ppm, para lo cual se pesaron las cantidades de nitrato de las sales mostradas en la tabla 4.3. Se ajustó el pH de las disoluciones con HNO₃ o NaOH a 3.5, 5 y 7. El estudio a pH 7 de Pb(II) no se realizó debido a que se presentó la precipitación del ion. Del copolímero sintetizado, se preparó una disolución de 400 mg/L.

Se colocaron 10 mL de la disolución de ion metálico y 10 mL de la disolución del polímero en un vaso de precipitados, posteriormente se ajustó el pH correspondiente y se mantuvo en agitación durante una hora. Paralelamente se prepararon disoluciones de agua de lavado, la cual se colocó en el reservorio; en la tabla 4.4 se presentan los pH finales del agua de lavado para cada ion metálico.

Tabla 4.3 Cantidad de sal de nitrato para la preparación de 100 mL de disolución a 20 mg/L.

Sal	Masa (mg)
Cu(NO₃)₂ · 3H₂O	7.6
Ni(NO₃)₂ · 6H₂O	9.9
Pb(NO₃)₂	3.2
Cd(NO₃)₂ · 4H₂O	5.5
Zn(NO₃)₂ · 6H₂O	9.1

Tabla 4.4 pH a los que se llevaron a cabo los estudios de retención para cada ion metálico.

Ion metálico	pH de estudio		
Cu(II)	3.54	5.17	7.03
Ni(II)	3.51	4.99	7.12
Pb(II)	3.50	5.17	-
Cd(II)	3.48	4.97	7.04
Zn(II)	3.53	5.00	7.03

Para los experimentos de lavado, se utilizaron membranas de celulosa regenerada con tamaño de exclusión de 10,000 Da. En la celda de filtración se colocó la disolución del polímero con el metal manteniendo la agitación. En el reservorio se colocó agua de lavado al pH de trabajo, y se hizo pasar nitrógeno gaseoso como fuente de presión y a través de la generación de ésta pasar agua del reservorio a la celda para eliminar el ion metálico que no quedó unido al polímero. Se colectaron 10 fracciones de 20 mL cada una en tubos de ensayo y se determinó la concentración de ion metálico por EAA. La presión utilizada fue de 3.5 bars para mantener constante el volumen de la celda a 20 mL. Para la determinación del porcentaje de retención se utilizó la ecuación 2.1.

Para determinar la capacidad máxima de retención se utilizó el mismo equipo de ultrafiltración, en el cual se colocaron en la celda 20 mL de una disolución de 20 ppm de P(AA-co-AGA) y en el reservorio una disolución de la misma concentración de ion metálico. Se hizo pasar el ion metálico a la celda mediante N₂ a presión constante (3.5 bars) y se colectaron 6 fracciones de 10 mL y 7 de 20 mL, a las que se les determinó la concentración de ion metálico por EAA. La CMR se calculó de acuerdo a la ecuación 2.3 del capítulo 2.

- **Extracción sólido-líquido**

Para el estudio de retención de los iones metálicos, se colocaron 4mg de polímero en un tubo de ensaye, se les añadió 20 mL de una disolución de 10 ppm del ion metálico en estudio. Se ajustó el pH a 3.5, 5 y 7 con HNO₃ o NaOH. Se dejó en contacto el polímero con los iones metálicos durante una hora dentro de un baño de ultrasonido a temperatura ambiente. Al término de este tiempo, se filtró la disolución que contenía a los iones metálicos que no fueron retenidos por el polímero y la cantidad de ion metálico libre se determinó por EAA. Los parámetros El porcentaje de retención por el polímero fue determinado mediante la ecuación 4.1:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (4.1)$$

En donde C_i es la concentración inicial de ion metálico y C_f es la concentración de ion metálico en la disolución después del contacto con el polímero.

Con la finalidad de determinar la capacidad máxima de retención de ion metálico por el polímero, se colocaron 50 mg de producto en 50 mL de una disolución de ion metálico de concentración 1 g/L durante 72 horas, la primera de ellas en el baño de ultrasonido. La capacidad máxima de retención se calcula con la ecuación 4.1 y cada estudio se llevó a cabo por triplicado.

4.3 Disposición de residuos

Los productos generados de las reacciones y estudios fueron desechados de acuerdo al Reglamento de la Facultad de Ciencias Químicas para la disposición de residuos peligrosos.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 P(AA-co-AGA) soluble.

5.1.1 Síntesis y caracterización

Se realizó la síntesis de P(AA-co-AGA) soluble de acuerdo a la metodología planteada (sección 4.2.1). El producto se obtuvo como un líquido viscoso de color amarillo brillante el cual se fraccionó por peso molecular. La fracción superior a 10,000 Da después de liofilizado resultó de color blanco y soluble en agua, siendo el 78% del rendimiento total de la reacción. Los resultados de la caracterización mediante IR se muestran en la figura 5.1 y la asignación de las bandas correspondientes a los grupos funcionales en la tabla 5.1. En el espectro se observa que la intensidad de las bandas es típica de los polímeros, que va de acuerdo con la gran cantidad de grupos funcionales presentes en ellos, lo que da lugar a que ciertas señales se encuentren solapadas y no se aprecien claramente.

En el espectro a 3420 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a los ácidos carboxílicos, amida e hidroxilos. Las señales que se observan en 1731 cm^{-1} corresponden a vibraciones de alargamiento del C=O de los carbonilos presentes, al igual que la se encuentra en 1653 cm^{-1} que se asigna a esta misma vibración, pero cuando pertenece a un grupo amida. Se observa la señal

correspondiente a las vibraciones de alargamiento C-H de los grupos metilenos de la cadena principal (-CH₂-), a 2947 cm⁻¹.

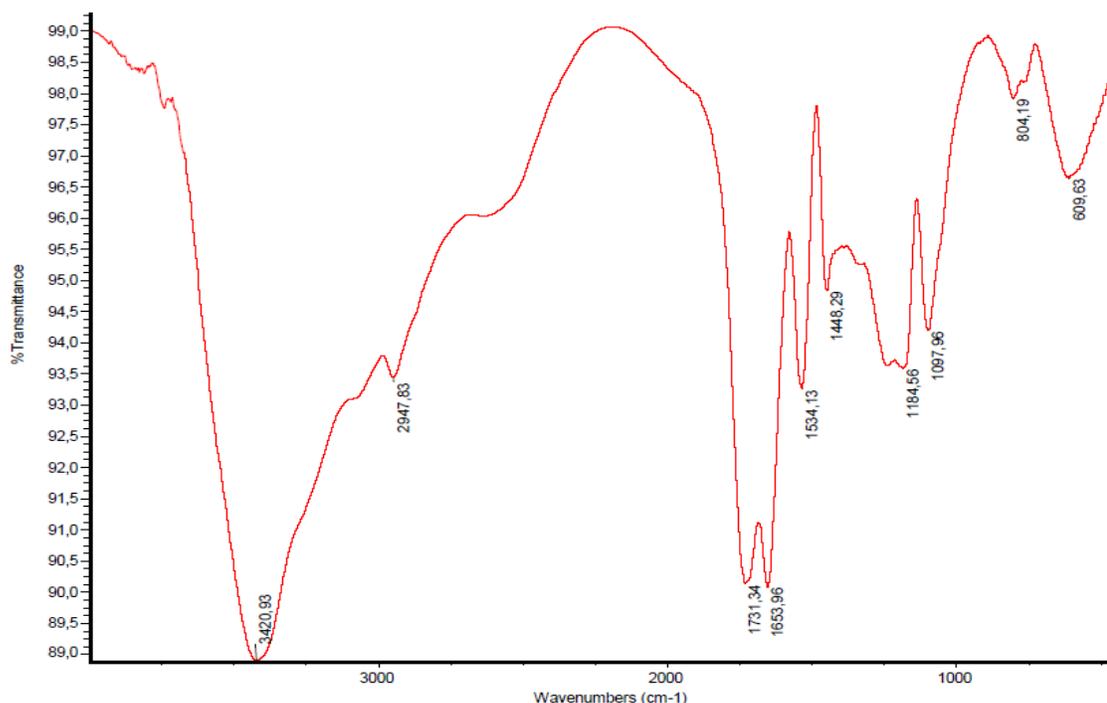


Figura 5.1 Espectro de IR del P(AA-co-AGA) soluble.

Además del espectro de infrarrojo, se realizó el análisis por H¹RMN para la caracterización. En la figura 5.2 se muestra el espectro del P(AA-co-AGA) y en la tabla 5.2 asignan los valores de desplazamiento correspondiente a las señales principales.

Tabla 5.1 Asignaciones de las bandas de IR del P(AA-co-AGA) soluble.

λ (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
3420	Tensión O-H Tensión N-H
2947	Tensión C-H
1731	Alargamiento C=O Alargamiento N-C=O
1653	Alargamiento C=O Flexión N-H
1543	Flexión N-H
1448	Flexión C-H
1184	Tensión C-O
1097	Tensión C-N
609	Flexión simétrica N-H

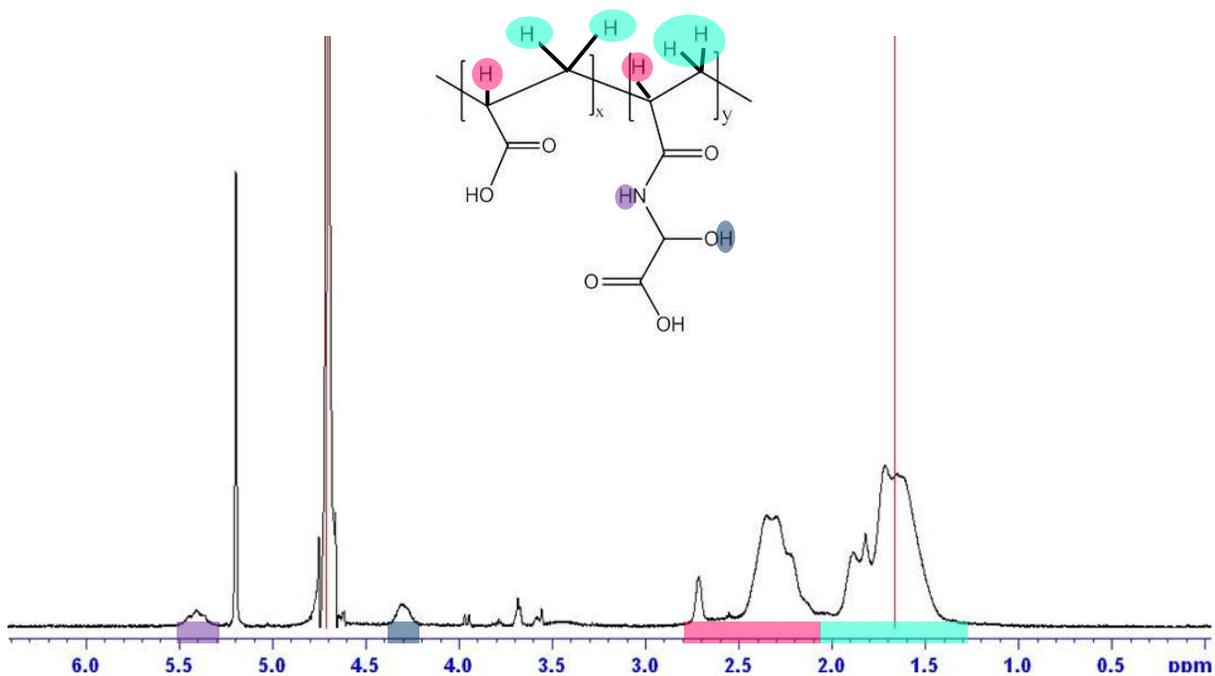


Figura 5.2 Espectro de H¹RMN del P(AA-co-AGA) en D₂O.

Tabla 5.2 Asignaciones de las bandas de H¹RMN del P(AA-co-AGA) soluble.

Señal	Molécula	δ (ppm)
CH₂	AGA	1.5-2
CH₂	AA	1.5-2
C-H	AGA	2.1-2.7
C-H	AA	2.1-2.7
C-O-H	AGA	4.3
HN-C-H	AGA	5.3
N-H	AGA	--
O-H	AA	--
O-H	AGA	--

Las señales que se observan entre 1.5 y 2.5 ppm corresponden a los protones de la cadena polimérica $-(\text{CH}_2\text{-CH})_n-$ se observan anchas y poco definidas debido al acoplamiento entre los protones de carbonos contiguos, además las señales de los protones de grupos OH y NH no se aprecian en el espectro debido a que son fácilmente intercambiables por el deuterio proveniente del agua deuterada utilizada como disolvente. También se realizó un RMN de carbono, en la figura 5.3, se presenta el espectro obtenido y en la tabla 5.3 las asignaciones correspondientes.

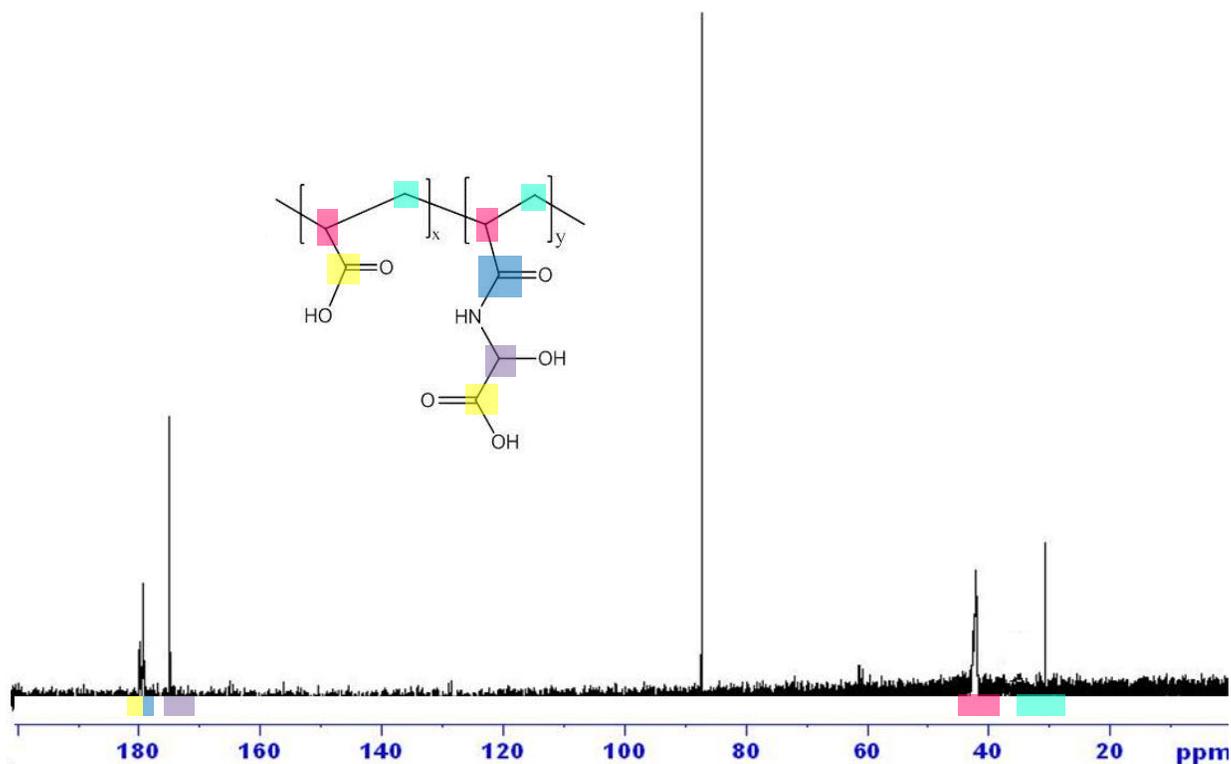


Figura 5.3. Espectro del P(AA-co-AGA) en D₂O.

Tabla 5.3 Asignaciones de las bandas de C¹³RMN del P(AA-co-AGA) soluble.

Señal	Molécula	δ (ppm)
CH ₂	AGA, AA	31
CH	AGA, AA	43
HN-C-OH	AGA	88
HC-CONH	AGA	174
COOH	AGA, AA	179

En el espectro de RMN de carbono se aprecian las señales para los seis tipos de carbono presentes y corresponden a la estructura esperada. Además no se observan en el espectro que se presenten señales para carbonos vinílicos, presentes en las materias primas a 130 ppm aproximadamente.

Para evaluar la estabilidad térmica del polímero obtenido, se realizó un análisis termogravimétrico. En el termograma obtenido (figura 5.4) se observa una señal a 150 °C lo que indica que el P(AA-co-AGA) pierde el 10.06% de su peso, a 175 °C el 20.95% y a 280 °C ya ha perdido el 35.70%. Al llegar a 500 °C se presenta un proceso de descomposición considerable que corresponde al 84.83% de pérdida en peso del polímero. Las pérdidas de masa del copolímero se deben a la formación de anhídridos, la cual ocurre intramolecularmente entre los ácidos carboxílicos de las cadenas liberando agua, lo cual sucede por encima de 150 °C. Posterior a esta etapa de degradación térmica los anhídridos formados liberan CO₂, dando lugar a una cetona, lo cual se da por encima de 250 °C, y es a partir de esta temperatura donde se observa la mayor pérdida de peso⁴⁰. Estos resultados muestran que el P(AA-co-AGA) es estable por debajo de 200 °C.

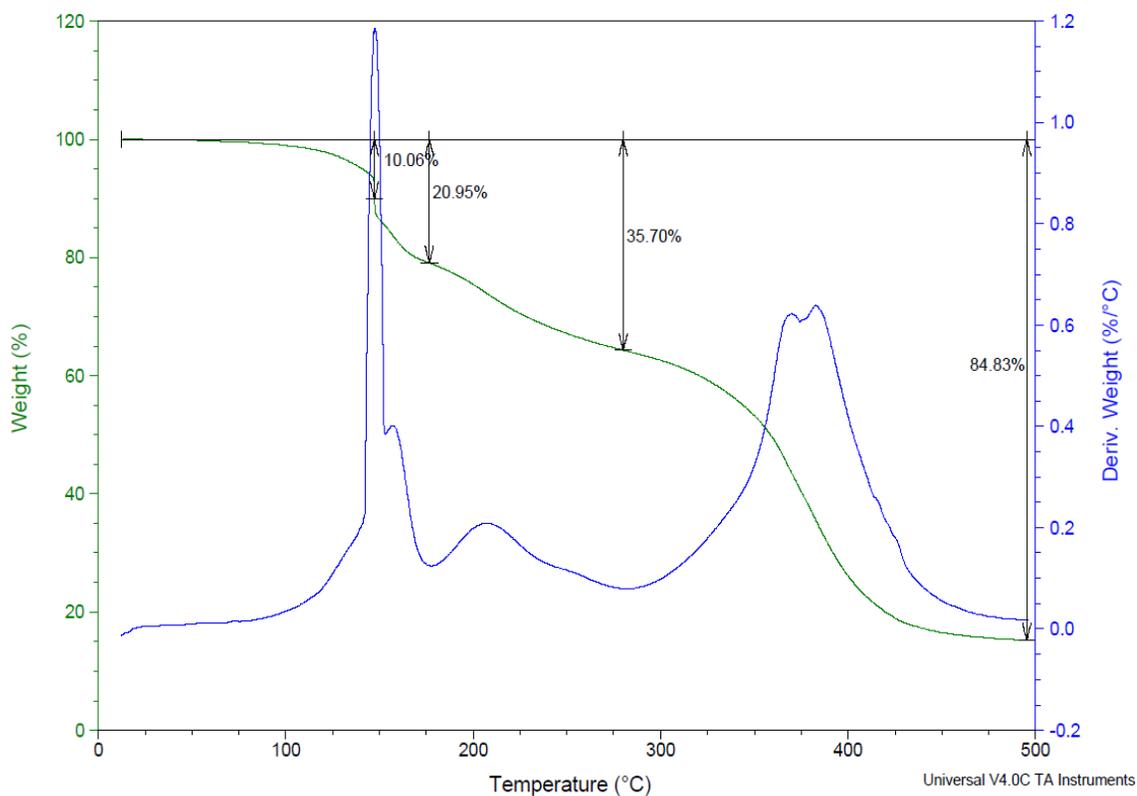


Figura 5.4 Termograma del P(AA-co-AGA) soluble. 20-500 °C. 10 °C/min. Atmósfera de Ar.

Al P(AA-co-AGA) sintetizado también se le realizaron estudios de SEM para observar su morfología, ésta resultó porosa con apariencia esponjosa tal y como se muestra en las micrografías obtenidas (figura 5.5). Esto pudiera facilitar la disolución del polímero, ya que el agua penetra fácilmente para interactuar con los grupos hidrofílicos de la cadena polimérica hasta que queda completamente disuelto.

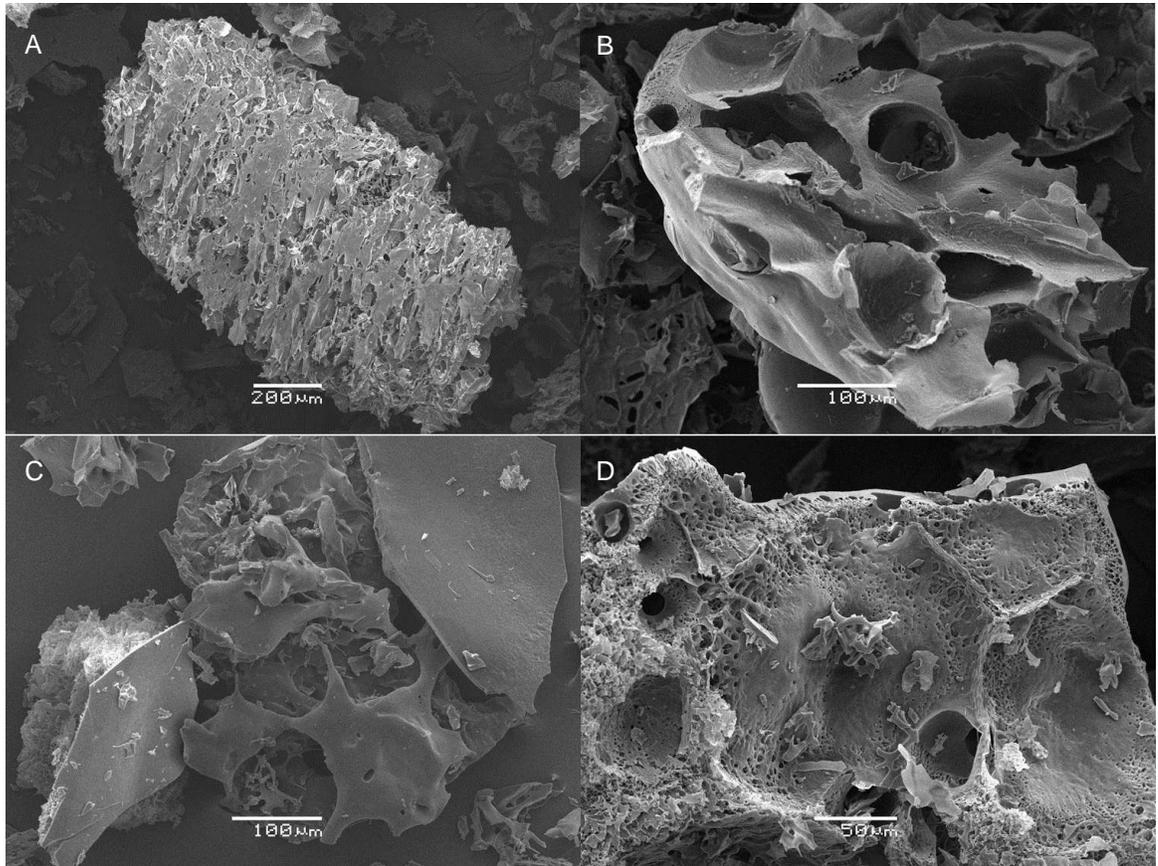


Figura 5.5 Micrografías de P(AA-co-AGA) soluble en agua. A) 75x, B) 220x, C)200x, D)370x.

5.1.2 Extracción líquido-líquido: RFLP

Como se mencionó en la metodología, la técnica de RFLP permite por medio del método de lavado la retención del ion metálico por un polímero soluble en agua y por el método de enriquecimiento determinar la capacidad máxima del polímero de retención de un ion metálico.

- **Método de lavado: Evaluación de la retención.**

Se trabajó inicialmente con la disolución de Cu(II), la cual se colocó dentro de la celda junto con el polímero para evaluar la retención. En la figura 5.6 se muestran los perfiles de retención para Cu(II), para los tres valores de pH de estudio.

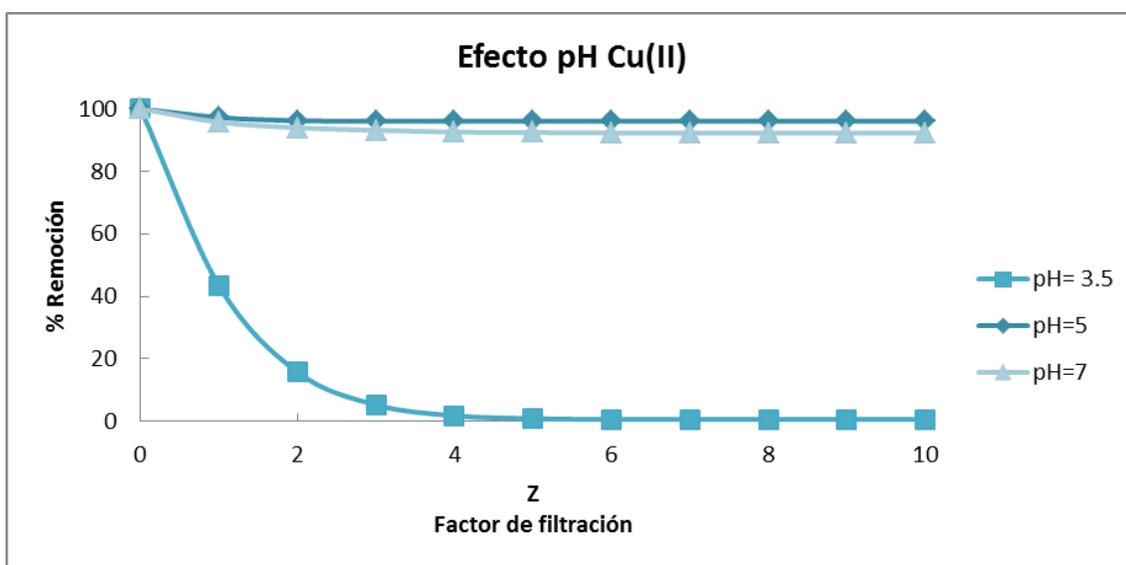


Figura 5.6 Efecto del pH sobre la retención de ion Cu(II) por el P(AA-co-AGA). Tiempo de experimento 105 minutos.

En el gráfico mostrado puede observarse que a pH 3.5 la retención de Cu(II) llega a ser menor al 1%. A pH 5 se observa un cambio considerable ya que el sistema remueve alrededor del 98% y a pH 7 se remueve un 92%.

En la figura 5.7 se observa el efecto del pH en la retención del Ni(II). A pH 3.5 se remueve aproximadamente un 12%, a pH 5, 55% y a pH 7 se obtiene la mayor retención, siendo 96%.

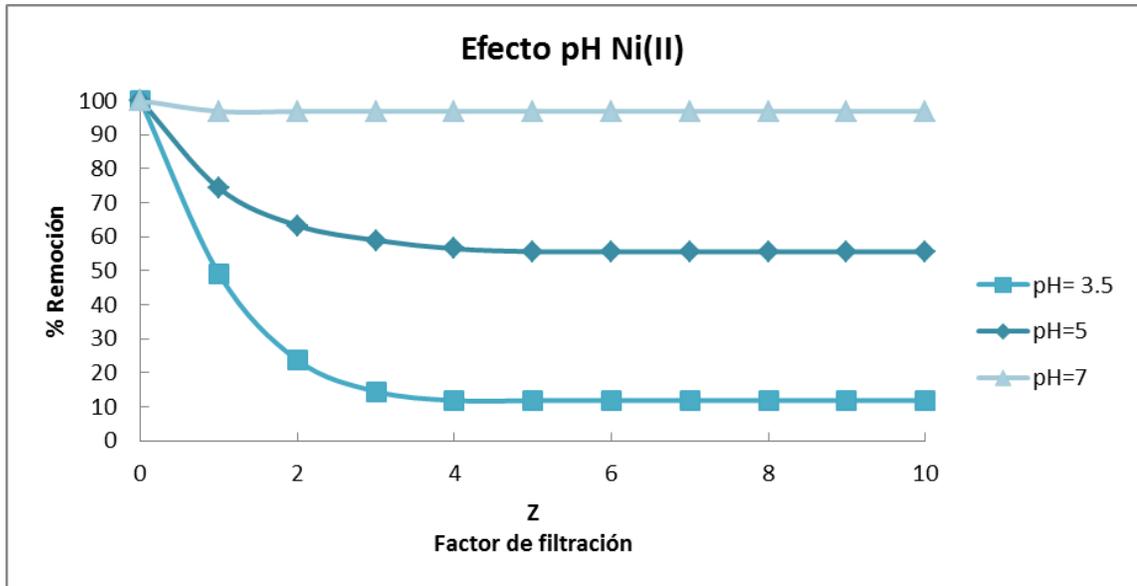


Figura 5.7 Efecto del pH sobre la retención de ion Ni(II) por el P(AA-co-AGA). Tiempo de experimento: 70 minutos.

Los estudios de Pb(II), solo pudieron llevarse a cabo a pH 3.5 y 5, debido a que a pH 7 se tiene la formación del hidróxido del metal. La interacción entre el polímero y el Pb(II) a pH 3.5 es baja, y se obtiene una retención del 2%, se observa que presenta valores bajos para cada valor de factor de filtración (figura 5.8).

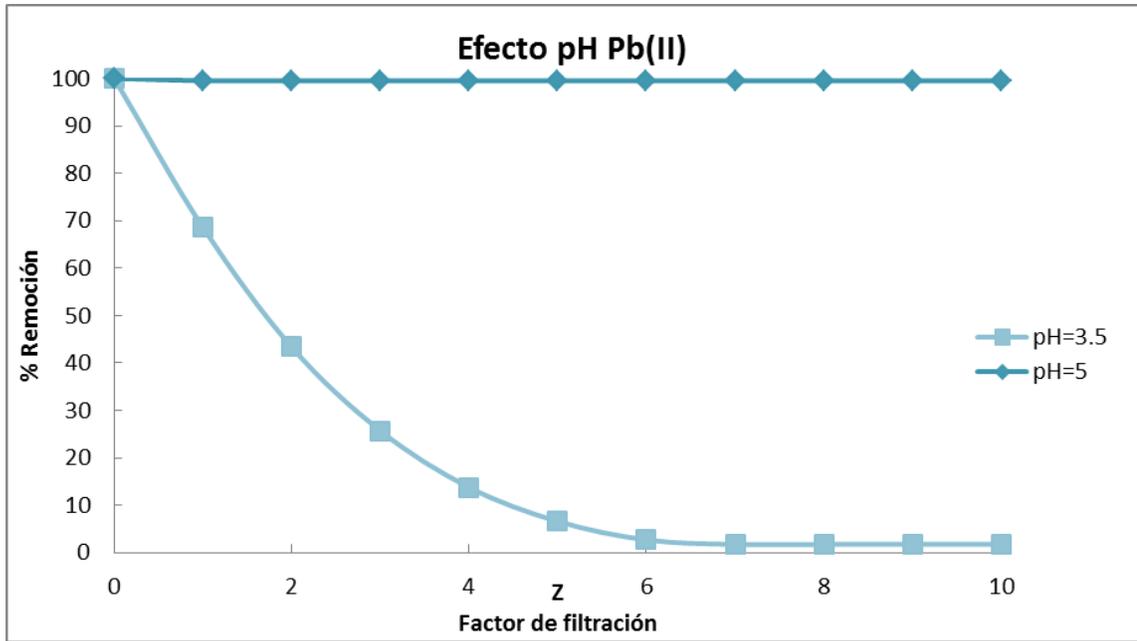


Figura 5.8 Efecto del pH sobre la retención de ion Pb(II) por el P(AA-co-AGA). Tiempo de experimento: 60 minutos.

El comportamiento de esta interacción a pH 5 refleja el 100% de retención ya que la medición de cada fracción colectada se encuentra por debajo del límite de cuantificación del equipo (Anexo), por lo que se asume una retención completa.

Para el ion Cd(II), al igual que en el caso del Pb(II) se obtiene un valor de retención del 100% tanto a pH 5 como a 7, lo cual puede observarse en la figura 5.9, (líneas solapadas). A pH 3.5 solo se logró remover menos del 5%.

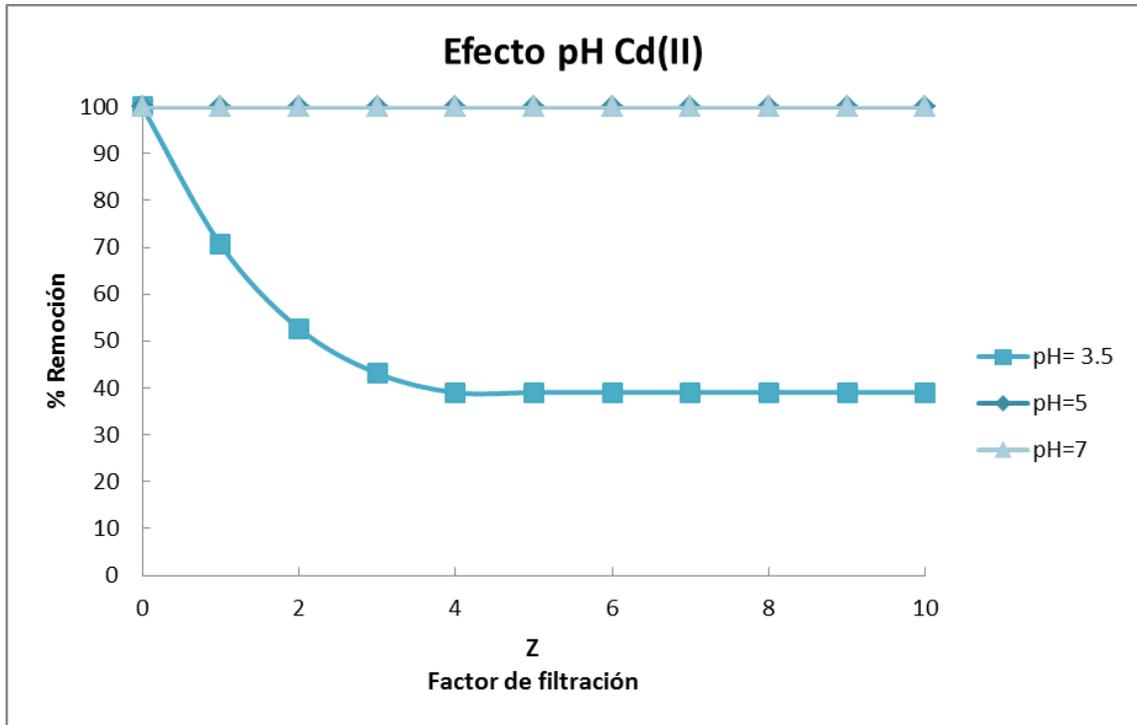


Figura 5.9 Efecto del pH sobre la retención de ion Cd(II) por el P(AA-co-AGA). Tiempo de experimento: 80 minutos.

En la figura 5.10 se muestra el gráfico obtenido del análisis de la retención de Zn(II). Se observa un patrón similar en las interacciones entre este ion y los ya analizados con el P(AA-co-AGA), excepto para Ni(II), ya que el pH en el que se logra una mayor retención es a 5, disminuye a pH 7 y es menor a 3.5, siendo de 95%, 81% y 37% respectivamente.

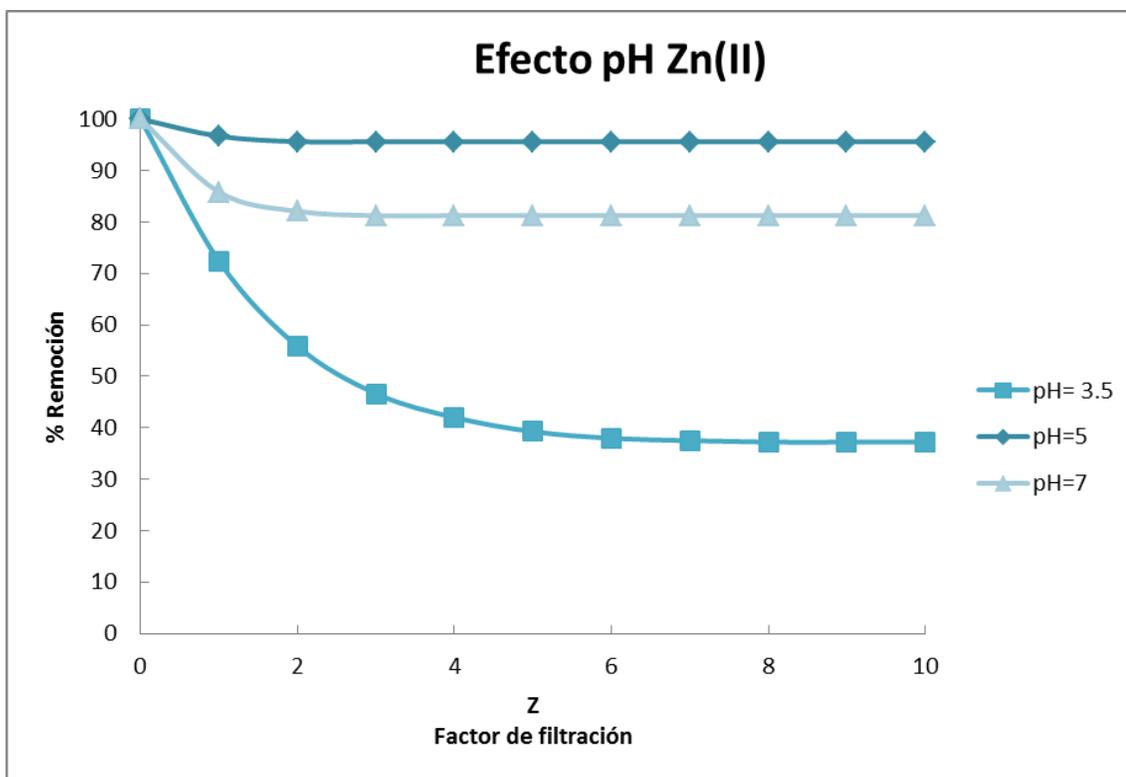


Figura 5.10 Efecto del pH sobre la retención de ion Zn(II) por el P(AA-co-AGA). Tiempo de experimento: 130 minutos.

En la tabla 5.4 se muestra en resumen de los valores de retención logradas por el P(AA-co-AGA) variando el pH de estudio. En ella se muestra que a pH 3.5 la retención es baja en todos los casos. Esto se puede deber a que los grupos hidroxilo presentes en el polímero se cargan positivamente, ya que la presencia de protones en el medio es alta, lo que provoca una competencia entre ellos y los iones metálicos a remover. Dado que el radio iónico del protón es menor en comparación con el de los iones estudiados, así como la carga, los protones pudieran estar unidos a los grupos funcionales del polímero más fácilmente que los iones de los metales pesados, debido a que se facilita su movilidad en la

disolución. Además se propicia la formación de puentes de hidrógeno, lo que provoca que los electrones disponibles provoquen una posible coordinación, se vean atraídos por los protones del medio dando lugar a otro tipo de competencia.

Tabla 5.4 Resultados del estudio del efecto del pH en la retención de iones metálicos pesados por el P(AA-co-AGA).

% Retención (Z=10)			
Metal	pH 3.5	pH 5	pH 7
Cu(II)	0.79±0.01	96.69±0.15	92.16±0.14
Cd(II)	39.04±0.03	99.50±0.05	99.50±0.05
Ni(II)	11.84±0.28	55.62±0.46	96.83±0.12
Pb(II)	1.78±0.02	99.52±0.02	--
Zn(II)	5.78±0.23	95.61±0.09	81.24±0.80

Intervalo de confianza (95%), n=3

Los iones metálicos de estudio en la concentración que se trabajó, se encuentran en su forma iónica únicamente, excepto el Pb(II) que a pH superior a 6 comienza a precipitar como hidróxido, lo que no permite su estudio por este

método ya que por la forma física que presenta no sería una retención líquido-líquido.

Para Cu(II), Cd(II), Pb(II) y Zn(II), el pH de 5 es con el que se logró la mayor interacción entre el P(AA-co-AGA) y los iones, logrando remover por encima del 95% en todos los casos. En todas los valores del factor de filtración para Pb(II) y Cd(II) se obtuvieron valores por debajo del límite de cuantificación del equipo (0.05 ppm), lo que indica retención prácticamente del 100%. A este pH los grupos hidroxilo de la cadena polimérica, se encuentran menos atraídos electrostáticamente por los protones del medio que a pH más ácido, lo que induce a que los iones estudiados sean más afines a la carga negativa del grupo mencionado y se atraigan electrostáticamente, inclusive, pudiendo llegar a unir levemente cadenas por este efecto, esto puede visualizarse en la figura 2.3 del capítulo 2., en el que dos cadenas poliméricas pueden unirse por efecto de la atracción utilizando el ion metálico en común.

Cuando el pH aumenta a 7, aumenta la concentración de iones hidroxilo, lo que provoca que grupos funcionales del polímero se encuentren desprotonados y los iones metálicos empiezan a interactuar con estos más libremente. Lo anterior se puede deber a que no se produce una repulsión electrostática y a que se encuentran hidroxilos libremente distribuidos en la disolución, lo que genera una competencia entre los grupos funcionales del polímero y los del

medio. Esto provoca que disminuya un poco la interacción con el P(AA-co-AGA) y a su vez, el valor de retención, sin embargo, continúan siendo aceptables.

El caso contrario se observa para el Ni(II), ya que presenta mayor retención a pH 7. En este caso el ion metálico puede dar lugar a la formación de enlaces coordinados con los carbonilos, hidroxilos y amidas del medio, hecho que no parece tan favorable a pH debajo de 7 y que pudiera estar directamente relacionado con la geometría que adopta el polímero después del contacto con el ion metálico.

Los resultados obtenidos en este proyecto de tesis son mejores que algunos obtenidos en trabajos similares (tabla 2.3). Por ejemplo, se ha estudiado la retención de algunos de estos iones metálicos, donde se ha reportado con el poli(ácido 2-acrilamidoglicólico) retención a pH 5 del 75%, 50% y 40% para Cu(II), Zn(II) y Cd(II) respectivamente^{31,41}. El poli(ácido acrílico) también presenta resultados mas bajos, ya que retuvo hasta 74% a pH 5 para Cu(II), Zn(II), Pb(II) y Cd(II) excepto para Ni(II) que a pH 5 presenta una mayor retención que el P(AA-co-AGA)^{23,31}.

El Poli(ácido acrílico-co-acrilamida), que presenta grupos funcionales similares que el P(AA-co-AGA), presentó retención entre 88 y 96% para Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Cd(II), logrando aumentarlos entre 95 a 99%, mientras que el Pb(II) había sido removido al 50%, con el P(AA-co-AGA) se logró remover el 100%²³.

En otro trabajo se llevó a cabo la copolimerización entre el AGA y el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, dando lugar a una retención máxima de Pb(II) a pH 5 del 90% y para Ni(II) a pH 7 del 95%⁴².

- ***Método de enriquecimiento: Evaluación de la capacidad máxima de retención.***

Se analizó la capacidad máxima de retención a pH 5, debido a los resultados obtenidos en la retención. El Ni(II) también se analizó al mismo valor de pH con fines comparativos.

Se realizó un blanco en el que solo se colocó la membrana de celulosa regenerada, para determinar el efecto que tiene ésta sobre la retención y determinar la cantidad neta que retiene el polímero por efectos de las interacciones anteriormente mencionadas.

En primer lugar, se muestra el gráfico en la figura 5.11 correspondiente al Cu(II). Se aprecia que a partir de 90 mL de filtrado la tendencia es prácticamente constante, lo que indica que se ha saturado el polímero. La diferencia entre volúmenes, trazando las líneas del sistema es aproximadamente de 26 mL.

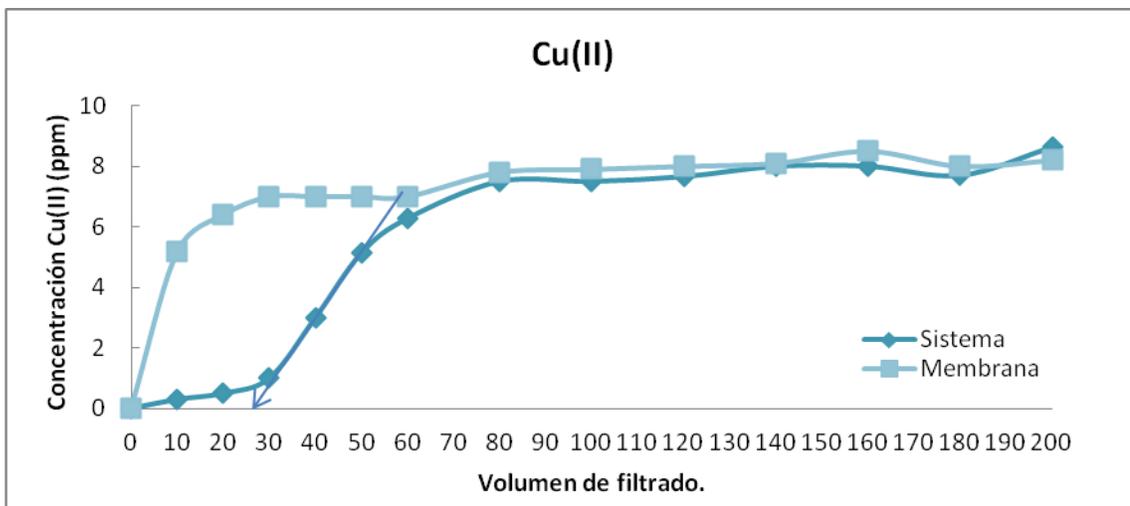


Figura 5.11. Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Cu(II). La flecha en azul muestra la diferencia de volumen entre la membrana y el sistema.

En la figura 5.12 se muestra el gráfico obtenido por el método de enriquecimiento del P(AA-co-AGA) con Ni(II), en el cual se obtiene que con una diferencia de 10 mL más respecto a la membrana el polímero se ha saturado de ion metálico.

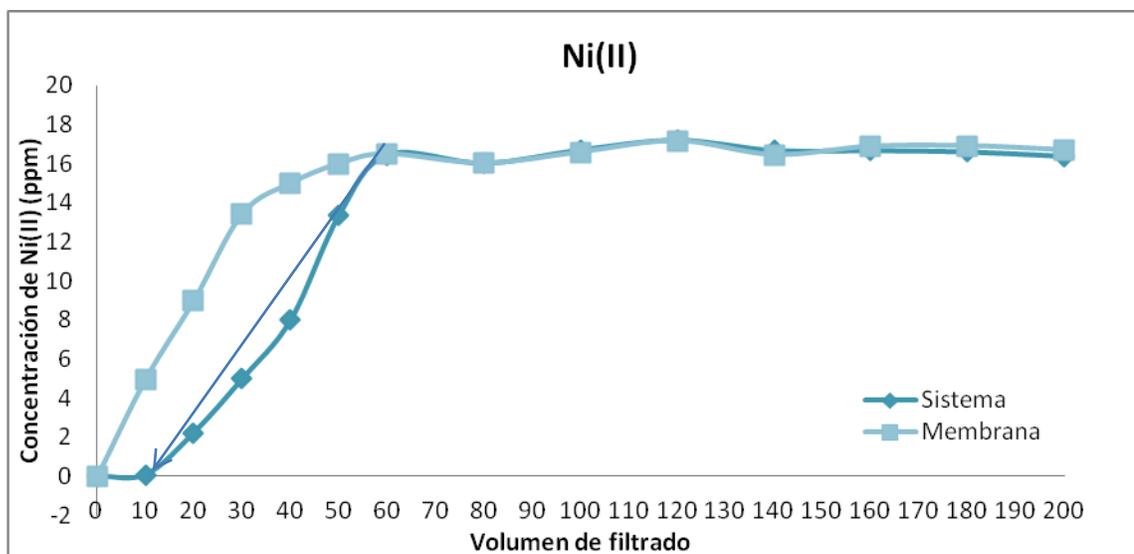


Figura 5.12 Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Ni(II).

La figura 5.13 muestra los valores de volumen filtrado y la concentración no retenida por el sistema para Pb(II). La diferencia de volúmenes entre el sistema y la membrana resultó de 31 mL.

Para determinar la capacidad máxima de retención del polímero de estudio con Cd(II), se utilizó a partir de la diferencia de volumen mostrada por la flecha de color azul en el gráfico mostrado en la figura 5.14 la cual es de 18 mL.

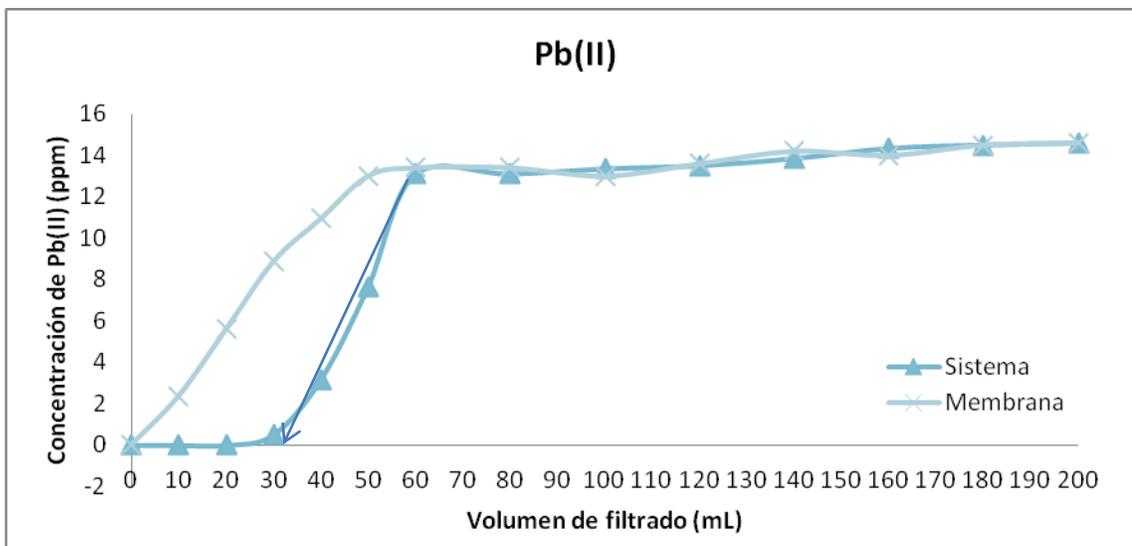


Figura 5.13 Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Pb(II).

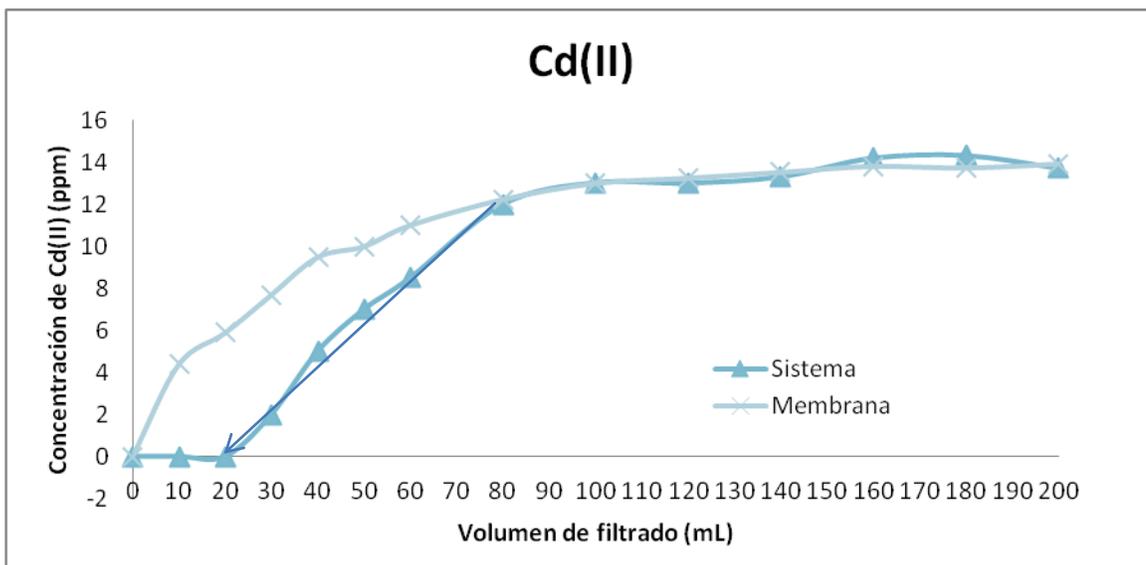


Figura 5.14 Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Cd(II).

La diferencia de volumen que presenta el sistema y la membrana en la retención de Zn(II) se muestran en la figura 5.15, en la que se calcula alrededor de 20 mL.

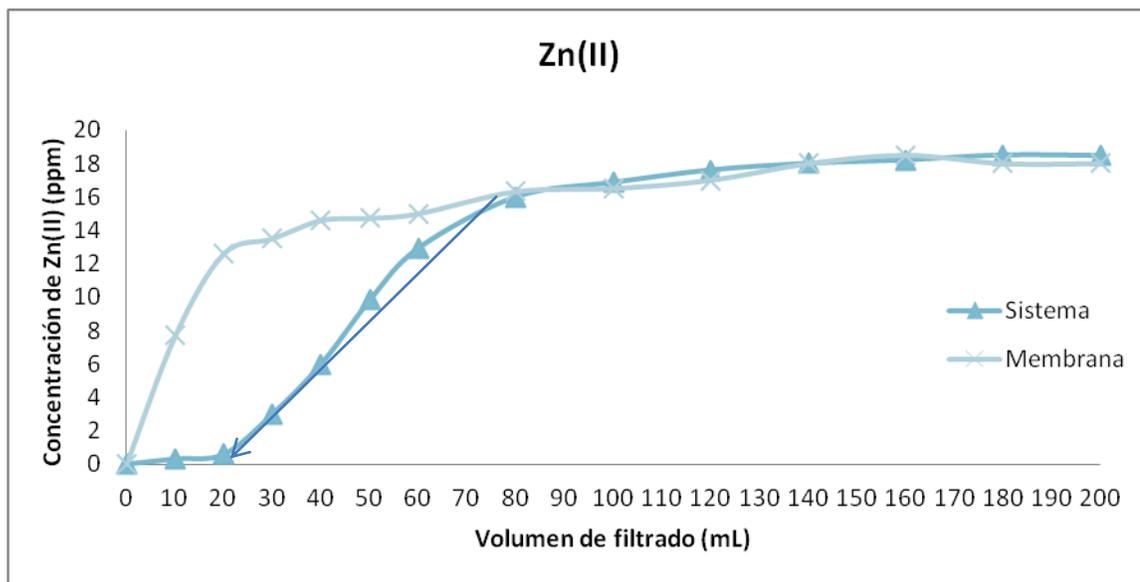


Figura 5.15 Gráfico del método de enriquecimiento para la obtención de CMR del P(AA-co-AGA) con Zn(II).

En la tabla 5.5 se resumen las capacidades máximas de retención del P(AA-co-AGA) hacia los iones metálicos de estudio. El polímero presenta la máxima capacidad de retención (en mg/g) en el orden: Ni(II)<Cd(II)<Zn(II)<Cu(II)<Pb(II). El aumento en la capacidad máxima, va de acuerdo a la afinidad y estabilidad de los iones metálicos con los grupos funcionales del P(AA-co-AGA) a pH 5.

Tabla 5.5 Capacidad máxima de retención del P(AA-co-AGA) para cada ion metálico determinada con el método de enriquecimiento por RFLP.

Ion	CMR (mg/g)	CMR (mmol/g)
Cu(II)	26	0.41
Ni(II)	10	0.17
Pb(II)	31	0.15
Cd(II)	18	0.16
Zn(II)	20	0.30

5.2 P(AA-co-AGA) insoluble

5.2.1 Síntesis y caracterización

La síntesis se llevó a cabo según metodología planteada en la sección 4.2.1. El producto final de la reacción se obtuvo en forma de un gel de color amarillo brillante, con un rendimiento del 98%.

Se realizó un análisis por IR y el espectro obtenido se muestra en la figura 5.16 y las bandas correspondientes a los grupos funcionales en la tabla 5.6. En el espectro podemos observar bandas anchas e intensas, al igual que con el polímero soluble. Se observa una banda que aparece a 3428 cm^{-1} correspondiente al solapamiento de las señales debidas a los grupos ácidos carboxílicos, amidas y los hidroxilos. La cadena alifática presenta una banda a

2952 cm^{-1} proveniente de vibraciones por alargamiento de enlace C-H. Las señales presentes alrededor de 1743 cm^{-1} corresponden a vibraciones de alargamiento del C=O de los carbonilos presentes, y la de 1644 cm^{-1} se asigna a los grupos amida presentes.

Al igual que con el polímero soluble no se observa la presencia de bandas correspondientes a los grupos vinílicos de las materias primas. Al comparar ambos espectros, se observa que son casi idénticos y presentan las mismas bandas con intensidades similares, esto es debido a que químicamente son iguales y presentan los mismos grupos funcionales. El agente entrecruzante presenta grupos amida y alifáticos, los cuales terminan solapándose con los grupos presentes de las cadenas, por lo que no puede distinguirse por esta técnica.

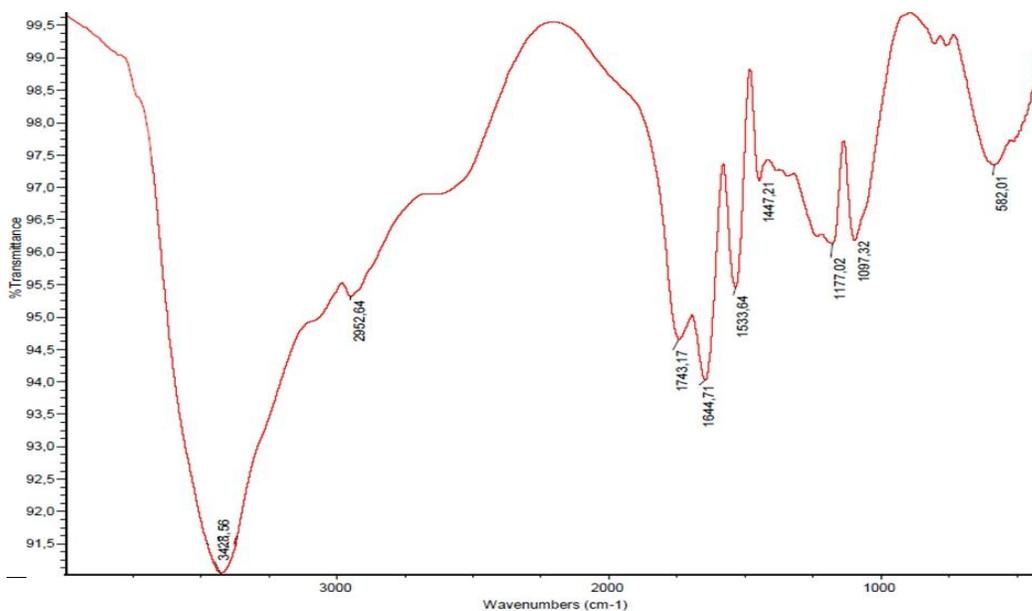


Figura 5.16 Espectro de IR del P(AA-co-AGA) insoluble.

Tabla 5.6 Asignaciones de las bandas de IR del P(AA-co-AGA) insoluble.

λ (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
3428	Tensión O-H Tensión N-H
2952	Tensión C-H
1743	Alargamiento C=O Alargamiento N-C=O
1644	Alargamiento C=O Flexión N-H
1533	Flexión N-H
1447	Flexión C-H
1177	Tensión C-O
1097	Tensión C-N
582	Flexión simétrica N-H

Para determinar la estabilidad térmica se realizó un análisis por TGA y el termograma obtenido se muestra en la figura 5.17, en donde se puede observar que a 175 °C el P(AA-co-AGA) pierde el 9.45% de su peso. Aproximadamente a 190 °C pierde el 15.5% y a 290 °C ya ha perdido el 32.48%. Al seguir aumentando la temperatura presenta una descomposición considerable llegando hasta el 81.44% de pérdida en peso a 500 °C. Estos datos indican que la muestra es estable por debajo de 220 °C. De igual manera que para el polímero soluble las pérdidas de masa se deben a la liberación de moléculas de agua y CO₂ provenientes de la formación de anhídridos intramoleculares por encima de 150 °C y cetonas a temperaturas mayores a 250 °C. En todos los casos para el polímero insoluble, las pérdidas de masa son menores

comparadas con las que presentó el polímero soluble, además de que se dan a mayor temperatura, esto se puede deber a que la estructura entrecruzada proporciona mayor estabilidad térmica.

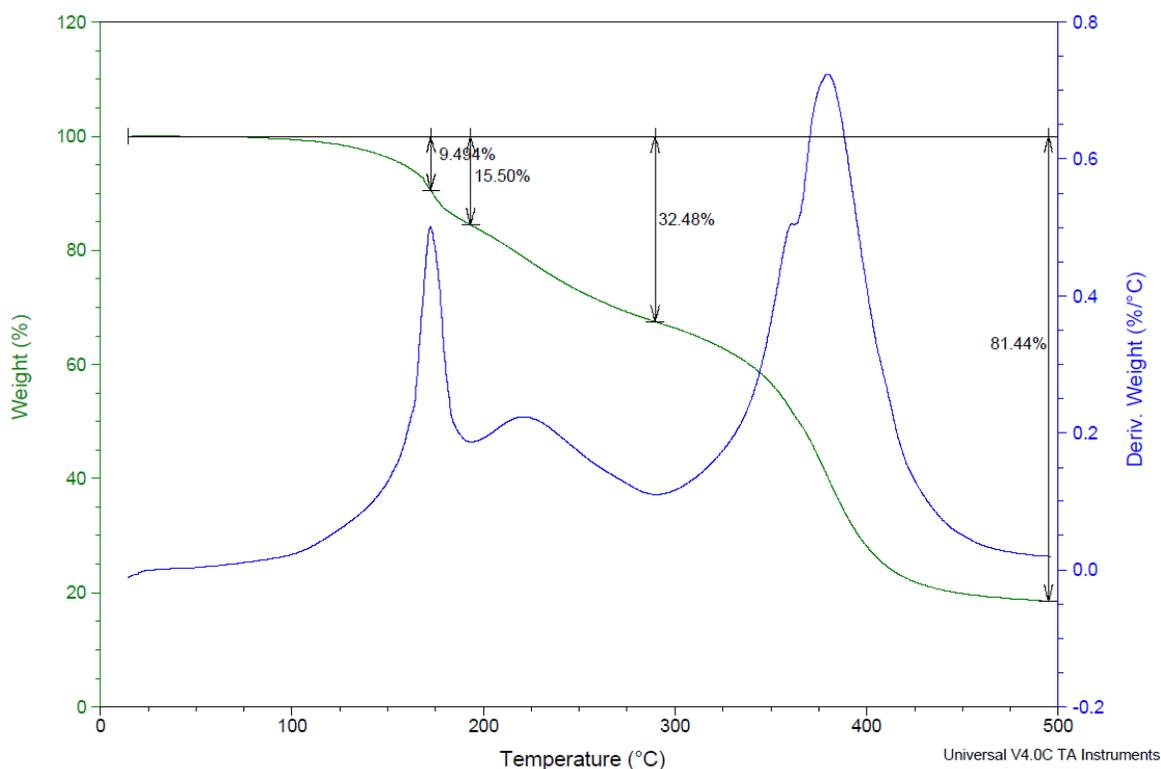


Figura 5.17 Termograma del hidrogel de P(AA-co-AGA). 20-500 °C. 10°C/min. Atmósfera de Ar.

Al xerogel sintetizado también se le realizaron estudios de SEM para observar su morfología. En la figura 5.18 se muestran las micrografías obtenidas. En este material puede observarse una superficie lisa y no se aprecian poros, rasgaduras o irregularidades en ellas. La estructura de red entrecruzada que proporciona la MBA provoca que la interacción con el agua sea mínima, lo que da lugar a que las interacciones no sean suficientes para disolverlo en agua.

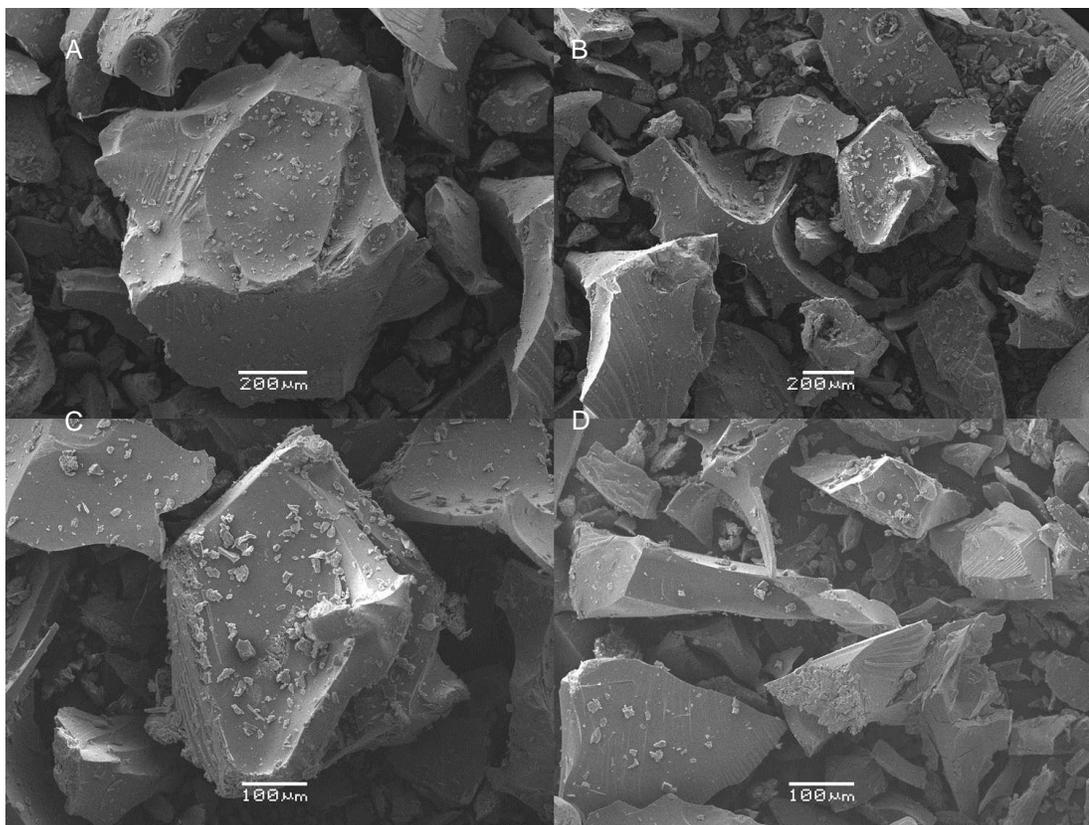


Figura 5.18. Micrografías de P(AA-co-AGA) insoluble en agua. A) 80x, B) 60x, C)150x, D)150x.

5.2.2 Extracción sólido-líquido.

Como se describió en la metodología se utilizó el método *batch* para realizar los estudios de retención con el P(AA-co-AGA) de los iones metálicos ya mencionados.

- **Determinación de la retención de iones metálicos.**

En la figura 5.19 se presentan los resultados obtenidos del método *batch* para la retención de cada ion metálico con el polímero entrecruzado. Los valores se resumen en la tabla 5.7. Para el caso del Cu(II), Ni(II), Cd(II) y Pb(II) la

retención se favorece al aumentar el pH, excepto para el Zn(II) donde se logró una mayor retención a pH 5. De igual manera que con el polímero soluble se logra remover en mayor porcentaje Pb(II) obteniendo un 89.33%.

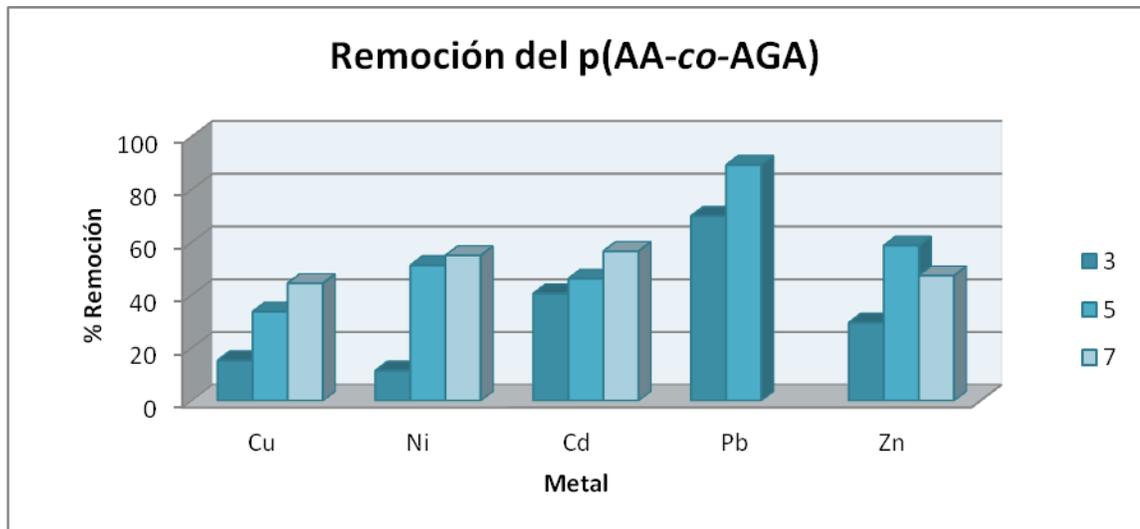


Figura 5.19 Porcentajes de retención obtenidos por el P(AA-co-AGA) mediante extracción batch de 10 mg/L de metal a temperatura ambiente.

A pH 3 los grupos carbonilos y amidas presentes en el polímero se encuentran cargados positivamente ya que los carbonilos atraen a los protones del medio, dejando pocos grupos disponibles para interaccionar con los iones metálicos. Este fenómeno disminuye su intensidad al aumentar el pH, ya que la concentración de protones baja permitiendo la interacción polímero-metal.

El comportamiento que presenta el Zn(II) se puede deber a que tiene la capacidad de formar hidroxocomplejos ($Zn(OH)_4^-$) con los iones hidroxilo que se

encuentran en el sistema al aumentar el pH. La formación de estos complejos inicialmente disminuye la concentración de ion libre para que interaccione con la resina por lo que la retención se ve afectada, aunado a que los complejos formados presentan carga negativa la cual no es capaz de interactuar con la resina ya que se estaría generando una repulsión de cargas.

La determinación de la capacidad máxima de retención de los iones metálicos se determinó a pH 5.

Tabla 5.7 Resultados del estudio del efecto del pH en la retención de iones metálicos pesados por el P(AA-co-AGA) insoluble.

% Retención (Z=10)			
Metal	pH 3.5	pH 5	pH 7
Cu(II)	15.29 ± 3.38	33.75 ± 8.20	44.54 ± 6.82
Cd(II)	40.62 ± 0.44	46.24 ± 4.35	56.67 ± 6.37
Ni(II)	11.45 ± 1.88	51.37 ± 6.14	55.09 ± 12.81
Pb(II)	70.00 ± 15.01	89.33 ± 2.25	--
Zn(II)	29.59 ± 1.80	53.82 ± 1.00	47.45 ± 0.75

Intervalo de confianza (95%), n=3

En la tabla 2.4 se resumieron algunos porcentajes de retención de algunas investigaciones cuyos polímeros contienen grupos funcionales similares a los utilizados en este trabajo. En los resultados del P(AA-co-AGA) entrecruzado, las mejores retenciones para Cu(II), Ni(II), Cd(II) y Zn(II), se dieron a pH 7 y en algunos de los antecedentes presentaron mejores porcentajes a pH 5. Solo el Cd(II) en otro estudio obtuvo un porcentaje mayor al obtenido con el P(AA-co-AGA). El Pb(II) obtuvo un porcentaje muy cercano al ya reportado con el poli(ácido metacrílico-co-acrilamida).

La principal diferencia con los reportes estudiados es la concentración inicial, ya que se encuentran entre 100 y 750 mg/L de ion metálico. La cantidad utilizada de P(AA-co-AGA) y de ion metálico son menores con las que se comparan, debido a que se tomaron en cuenta las concentraciones que marca la norma oficial para descargas de iones metálicos.

Los resultados de CMR del P(AA-co-AGA) entrecruzado muestran la siguiente tendencia en la retención, $Cd < Cu < Zn < Pb < Ni$ (en mg/g). El orden de retención a pH 5 y los resultados de CMR difieren en el orden presentado, pero estos cambios pueden deberse a la cantidad de ion metálico inicial en la disolución.

Tabla 5.8 Capacidad máxima del P(AA-co-AGA) entrecruzado para cada ion metálico determinada con el método *batch*.

Ion	CMR (mg/g)	CMR (mmol/g)
Cu(II)	319.48 ± 3.42	5.03 + 0.05
Ni(II)	856.09 ± 36.95	14.58 + 0.63
Pb(II)	757.76 ± 44.85	3.66 + 0.21
Cd(II)	16.18 ± 4.84	0.14 + 0.04
Zn(II)	491.58 ± 39.19	7.51 + 0.60

Para comprobar que los iones metálicos se encuentran en el polímero entrecruzado se realizó un espectro de IR a los materiales obtenidos después de los estudios de CMR, los cuales se presentan en la figura 5.20 para Cu(II) y Ni(II), 5.21 para Cd(II) y Pb(II) y en la figura 5.22 para Zn(II). En cada uno de ellos se muestra también la resina antes de los contactos. Se hace una comparación de las señales que se encuentran diferentes a lo largo del espectro, prestando atención en la zona de los grupos carbonilos, que son los que interaccionan con los iones metálicos.

En todos los casos se observa como la banda que aparece en la resina a 1649 cm^{-1} se presenta a números de onda mas bajos cuando se encuentra el ion metálico presente, las cuales dependiendo del ion se desplaza hasta 1634 cm^{-1} . Esto sucede cuando el ion metálico se encuentra coordinado con el

grupo carboxilato, provocando que la fuerza del enlace C=O disminuya por efecto de la interacción presente entre este grupo y el ion metálico.

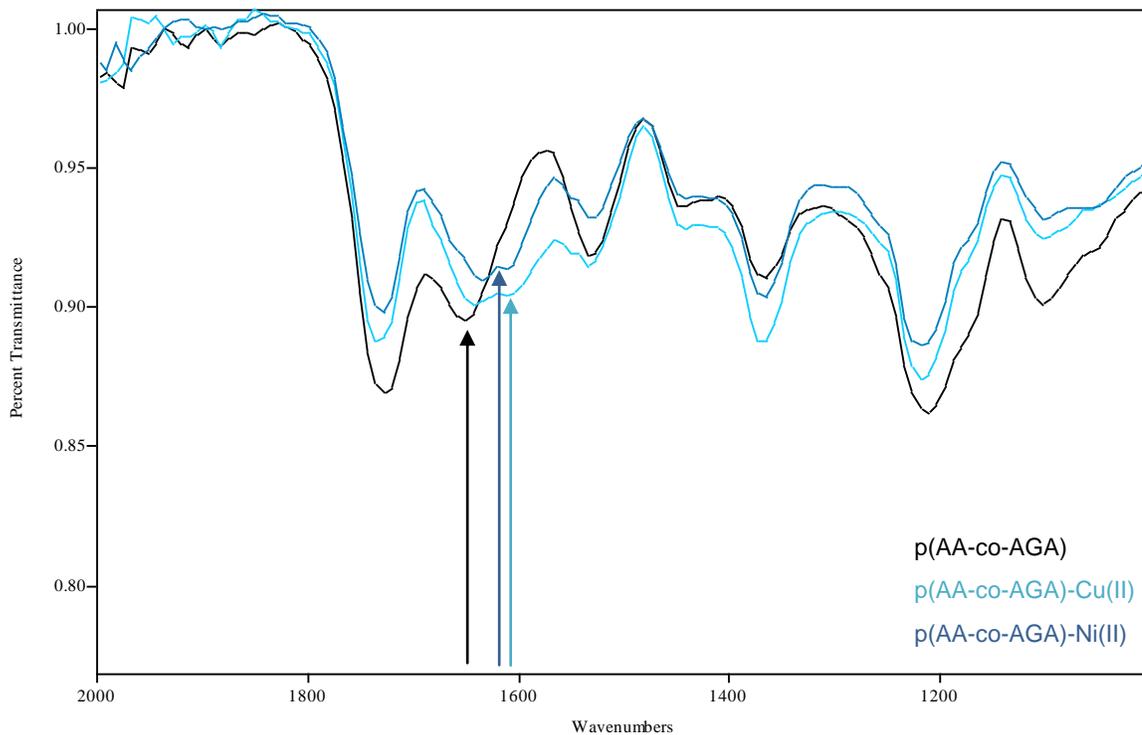


Figura 5.20 Espectro de IR para el P(AA-co-AGA) (negro) y para el polímero cargado con Cu(II) (azul claro) y Ni(II) (azul intenso). Se observa el desplazamiento de las señales de los carbonilos.

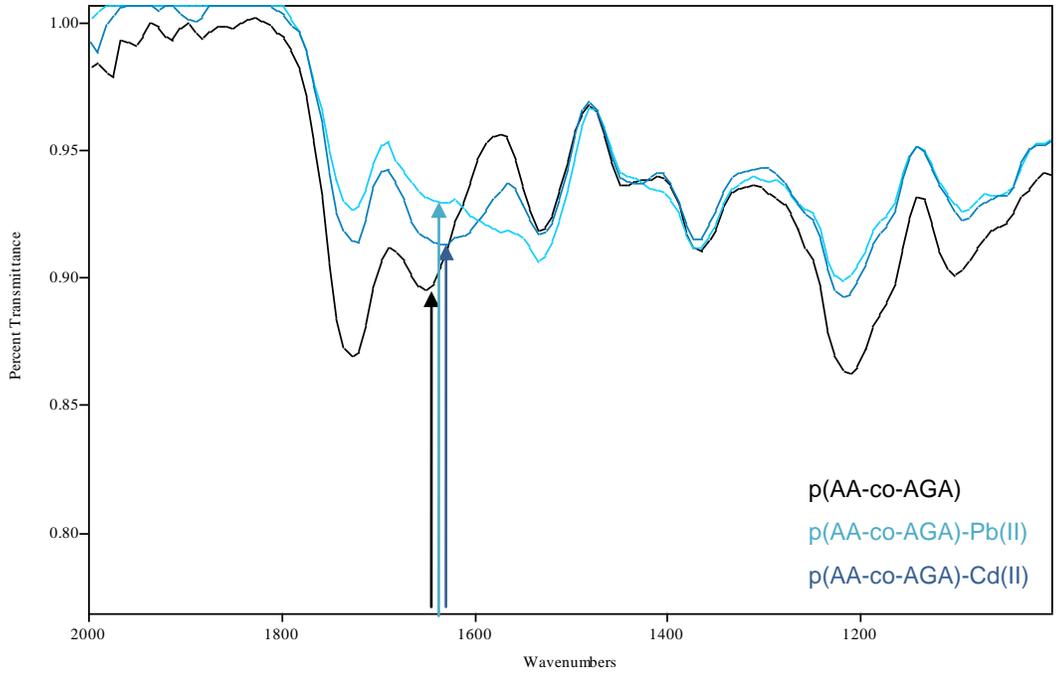


Figura 5.21 Espectro de IR para el P(AA-co-AGA) (negro) y para el polímero cargado con Pb(II) (azul claro) y Cd(II) (azul intenso).

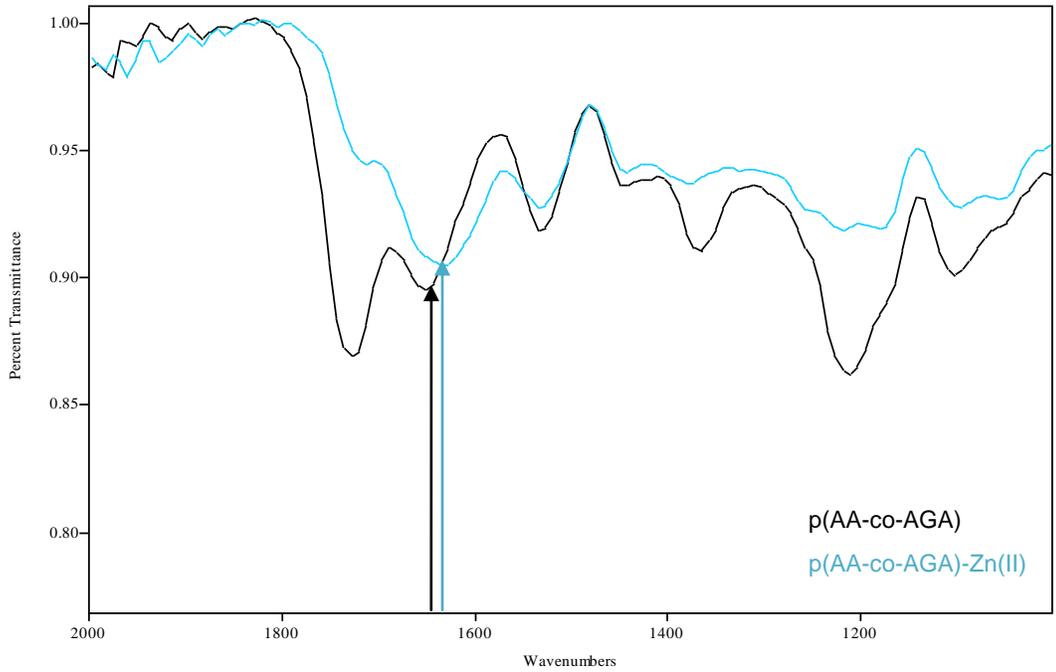


Figura 5.22 Espectro de IR para el P(AA-co-AGA) (negro) y para el polímero cargado con Zn(II) (azul claro).

Los resultados de retención del P(AA-co-AGA) muestran que a pH 5 el sistema de RFLP logra remover casi el 100% para Cu(II), Cd(II), Pb(II) y Zn(II) en experimentos que van de una hasta dos horas. Al mismo pH por el método *batch*, se logró mayor retención para el Pb(II), siendo del 90%. Para los demás iones la retención máxima resultó del 50%. A pH 7, para Cu(II), Ni(II) y Cd(II), mediante el sistema RFLP se removieron por encima del 90%, mientras que por el método *batch* hasta el 57%. Las cadenas de P(AA-co-AGA) soluble se encuentran distribuidas dentro de la celda y la libertad que presentan pudiera permitir que los iones metálicos interactúen con mayor facilidad con los grupos funcionales que cuando el polímero se encuentra en estado sólido, ya que en este estado se dificulta la penetración de los iones al interior debido al entrecruzamiento de las cadenas.

Los resultados de CMR favorecieron al P(AA-co-AGA) insoluble, esto se puede deber a que el tiempo que estuvo en contacto con los iones metálicos fue mayor que cuando se encontraron en el sistema de RFLP, en donde es un experimento en flujo con duración promedio de 50 minutos.

Capítulo 6

Conclusiones

CONCLUSIONES

La reacción de síntesis entre el AA y AGA, dió lugar a un polímero soluble en agua, por lo que puede aplicarse en la técnica de RFLP.

La caracterización del P(AA-co-AGA) mediante IR indica que la reacción de polimerización vía radicalica se llevó a cabo y mediante C¹³RMN se logró identificar que los carbonos que se aprecian en el espectro, corresponden a la estructura esperada que posee el producto final y por análisis de TGA muestra una buena estabilidad térmica por debajo de 200°C.

Las micrografías obtenidas por SEM del P(AA-co-AGA), mostraron morfología tipo esponja, lo que permite que la penetración de las moléculas de agua hacia el interior de la estructura favorezcan la interacción y que se produzca fácilmente la solubilidad en agua.

La retención de Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II) a pH 3.5 por el P(AA-co-AGA) mediante la técnica de RFLP fue la menos favorecida, mientras que a pH 5 la interacción se incrementó dando lugar a retención por encima del 95% y para Cd(II) y Pb(II) resultó ser mayor ya que se removió el 100%.

La capacidad máxima de retención por el método de RFLP fué mayor para Pb(II), removiendo 31 mg de ion metálico por gramo de polímero.

La reacción de polimerización entre el AA y el AGA en presencia de MBA (agente entrecruzante), dió lugar a un hidrogel que al secarse resulta insoluble en agua y en disolventes orgánicos.

El espectro IR del P(AA-co-AGA) es similar al del polímero soluble, lo que muestra que poseen los mismos grupos funcionales. Mediante el análisis por TGA se observó que el P(AA-co-AGA) insoluble presenta buena estabilidad térmica por debajo de 220°C.

El termograma obtenido mediante TGA reveló que el P(AA-co-AGA) insoluble es térmicamente mas estable que el soluble, ya que a las temperaturas analizadas la pérdida de masa resultó menor.

Las micrografías de SEM del P(AA-co-AGA) insoluble mostraron estructura lisa y rígida, la cual se generó por la presencia del agente entrecruzante.

La retención de Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) y Zn(II) con el P(AA-co-AGA) insoluble a pH 3 no se vió favorecida, mientras que a pH 5, la retención de los

metales estudiados aumentó. Se obtuvieron mejores resultados de retención para Cu(II), Ni(II) y Cd(II) a pH 7, en donde la cantidad de protones es baja.

En todos los análisis el Pb(II) presentó mayor retención, la cual fue casi del 90% a pH 5. Además, a pH 3, presentó una retención del 70% la cual se encuentra por encima de todos los valores de retención máximos para cada ion metálico, con lo cual se piensa que la resina favorece la retención de Pb(II).

La capacidad máxima de retención del P(AA-co-AGA) insoluble se presentó en el orden Cd<Cu<Zn<Pb<Ni en mg/g, Ni(II) es removido en mayor cantidad que Pb(II) y Zn(II), estos dos habían logrado una mayor retención a pH 5, hecho en el que pudiera estar influenciando el tamaño del ion metálico.

Los análisis realizados por la técnica de IR mostraron la evidencia sobre la interacción existente entre el P(AA-co-AGA) y los iones metálicos.

A través del método de RFLP se obtuvieron mayores porcentajes de remoción de los iones metálicos a pH 5, comparadas con las encontradas mediante el uso del polímero insoluble en *batch*, logrando reducir la concentración inicial a las concentraciones que marca la NOM-127-SSA1-1994 para descargas.

Mediante el método batch para la CMR se obtienen concentraciones mayores que con RFLP, logrando extraer concentraciones más altas de los iones metálicos en mayor tiempo.

De acuerdo a los resultados presentados, el P(AA-co-AGA) presentó propiedades de retención de los iones Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) y Zn(II) mediante extracción sólido-líquido y líquido-líquido, por lo que la hipótesis se cumplió con la obtención de resultados superiores a los ya reportados para polímeros similares.

A teal-colored rounded rectangle with a slight gradient and shadow, containing the chapter title and reference section name.

Capítulo 7

Referencias

REFERENCIAS

- ¹ JIMENEZ, B. **La contaminación ambiental en México.** Editorial Limusa. 925 páginas. 2002
- ² **Metales pesados.** Instituto Nacional de Ecología. Disponible en <http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>. [Consultado en Febrero de 2012]
- ³ NOM-127-SSA1-1994. **Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.**
- ⁴ NOM-001-ECOL-1996. **Limites maximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.**
- ⁵ **Técnicas de tratamiento comunes.** Disponible en: www.excelwater.com/spa/b2c/techniques.php [Consultado 8 Febrero 2010]
- ⁶ SOTO, E, MIRANDA, R, SOSA, C *et al.* **Optimización del Proceso de Remoción de Metales Pesados de Agua Residual de la Industria Galvánica por Precipitación Química.** *Inf. tecnol.* 2006, vol.17, no.2, p.33-42. ISSN 0718-0764.
- ⁷ MARTINEZ, J, CASTELLANOS, J, RIVERA, M, *et al.* **Contaminación por nitratos en acuíferos del norte de México y del estado de Guanajuato.** *Agrofaz.* 2006, vol. 6, no. 3, p. 379-387. ISSN 1665-8892.
- ⁸ MOLINER, Y, **Aportaciones de la química analítica a la resolución de diversos problemas medioambientales.** *Tesis doctoral.* Universidad de Valencia, Facultad de Química. [Consultado 13 Febrero 2010]. Disponible en: www.tesisenxarxa.net/TEISIS_UV/AVAILABLE/TDX-1011106-093836//moliner.pdf
- ⁹ CARDONA, S, **Reutilización y activación del coque de petróleo para remover metales en agua.** Proyecto de investigación. Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México. [Consultado 11 de Febrero de 2010] Disponible en la World Wide Web: hidraulica.unalmed.edu.co/PGA/profesores/scardona/articulos/reutilizacion_coque.pdf
- ¹⁰ LA RIVIÈRE, T, **Remoción de metales pesados.** *Agua latinoamericana* [online] 2002, vol 2, no.6, p.44 Disponible en la World Wide Web: <http://www.agualatinoamerica.com/docs/pdf/metales%20pesados%2011-12-02.pdf> [Consultado 13 Febrero 2010]

-
- ¹¹ NISHIDE, H, DEGUCHI, J, TSUCHIDA, E. **Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ions as a template.** *Chemistry letters*. 1976, vol. 5, no.2, p.169-174. ISSN: 1384-0715
- ¹² MATURANA, H, PERIC, I, PODEY, S, RIVAS, B. **Poly(N-vinylpyrrolidone) as a metal ion liquid-liquid extractant.** *Polymer bulletin*. 2000, vol. 45, no.4-5. ISSN: 1436-2449
- ¹³ MARTINS, M, GRASSI, D, FERNÁNDEZ, A, D'ACCORSO, N. **Copper recovery from aqueous solution by a modified industrial polymer.** *Environmental chemistry letters*. 2009, vol. 7, no.3, p.271-275. ISSN: 1610-3661
- ¹⁴ RIVAS, B. **Polímeros adsorbentes de iones metálicos con impacto en el ambiente.** *Adsorbentes en a solución de algunos problemas ambientales*. Ed. CYDET. 2004. p.133-148. ISBN: 84-96023-20-6
- ¹⁵ GECKELER, K. LANGE, G, EBERHARDT, H. BAYER, E. **Preparation and application of water-soluble polymer-metal complexes.** *Pure Appl. Chem*. 1980. vol. 52, no. 7, p.1883-1905. ISSN: 1365-3075
- ¹⁶ RIVAS, B. **Polímeros funcionales con capacidad para retener iones metálicos con impacto en el medio ambiente.** *Ciencia ahora*. 2007, vol. 10, no. 20, p.70-79. ISSN: 0718-8293
- ¹⁷ GECKELER, K. **Polymer-metal complexes for environmental protection. Chemoremediation in the aqueous homogeneous phase.** *Pure Appl. Chem*. 2001. vol.73, no.1, p.129-136. ISSN: 1365-3075
- ¹⁸ RIVAS, B., POOLEY, A., SOTO, M., GECKELER, K. **Water-soluble copolymers of 1-vinyl-2-pyrrolidone and acrylamide derivatives: synthesis, characterization and metal binding capability studies by liquid phase polymer-based retention technique.** *J. Appl. Polym. Sci*. 1999. vol. 72. no. 6. p.741-750. ISSN: 1097-4628
- ¹⁹ GLASS, E. **Hydrophilic polymer.** North Dakota University

-
- ²⁰ GECKELER, K, LANGE, G, EBERHARDT, H, BAYER, E. **Preparation and application of water-soluble polymer-metal complexes.** *Pure Appl. Chem.* 1980, vol.52, no.7, p.1883-1905. ISSN:1365-3075
- ²¹ RIVAS, B., PEREIRA, E., MAUREIRA, A. **Functional water-soluble polymers: polymer-metal ion removal and biocide properties.** *Polym. Int.* 2009, vol. 58, no. 10, p.1093-1114. ISSN: 1097-0126
- ²² SPIVAKOV, B., SHKINEV, V., GECKELER, K. **Separation and preconcentration of trace elements and their physico-chemical forms in aqueous media using inert solid membranes.** *Pure Appl. Chem.* 1994, vol.66, no.3, p.631-640. ISSN:1365-3075
- ²³ RIVAS, B., POOLEY, A., SOTO, M., GECKELER, K. **Synthesis, characterization, and polychelatogenic properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide).** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* 1997, vol. 35, p.2461–2467
- ²⁴ KATIME, ISSA. **Hidrogeles en la industria.** Congreso de la Escuela Internacional de Polímeros. 2003. Mérida, Venezuela.
- ²⁵ KATIME, ISSA. **Hidrogeles inteligentes.** *Revista Iberoamericana de polímeros.* 2003. Vol. 2, p.1-42 ISSN: 1988-4206
- ²⁶ GECKELER, K, LANGE, G, EBERHARDT, H, BAYER, E. **Preparation and application of water-soluble polymer-metal complexes.** *Pure Appl. Chem.* 1980, vol.52, no.7, p.1883-1905. ISSN:1365-3075
- ²⁷ MORENO, I., QUIROZ, E., MUÑOZ, C., RIVAS, B. **Use of ultrafiltration on the analysis of low molecular weight complexing molecules. Analysis of Iminodiacetic Acid at constant ionic strength.** *Anal. Chem.* 2001, vol.73, no.22, p.5468-5471. ISSN: 1432-1130
- ²⁸ MORENO, I., RIVAS, B. **Competition of divalent metal ions with monovalent metal ions on the adsorption on water-soluble polymers.** *J. Phys. Chem.* 2002, vol.106, no.38, p.9708-9711. ISSN: 1520-5207
- ²⁹ CHOI, S., GECKELER, K. **Synthesis and properties of hydrophilic polymers, part 11: Synthesis, biodegradability and metal complexation of copolymers of ethylenediaminetetraacetic acid dianhydride and lactose.** *J. Appl. Poly. Sci.* 2006, vol.103, no.5, p.2932-2939. ISSN: 1097-4628

-
- ³⁰ RIVAS, B., POOLEY, A., PEREIRA, E., *et al.* **Water-soluble polymer materials as complexing reagents for the separation of metal ions using membrane filtration.** *Polym. Adv. Technol.* 2006, vol.17, no.11-12, p.865-871. ISSN: 1099-1581
- ³¹ RIVAS, B., POOLEY, A., MAUREIRA, A. **Water-soluble polyelectrolytes with metal ion removal ability by using the liquid phase based retention technique.** *Macromol. Symp.* 2006, vol. 245–246, no.1, p.116–122. ISSN: 1521-3900
- ³² RIVAS, B., MAURERIA, A., MONDACA, M. **Aminodiacetic water-soluble polymer–metal ion interactions.** *Europ. Poly. J.* 2008, vol.44, no.7, p.2330-2338. ISSN:0014-3057
- ³³ RIVAS, B., MAURERIA, A. **Water-soluble polyelectrolytes containing sulfonic acid groups with metal ion binding ability by using the liquid phase polymer based retention technique.** *Macrol. Symposia.* 2008, vol.270, no.1, p.143-152. ISSN: 1521-3900
- ³⁴ PALENCIA, M., RIVAS, B., PEREIRA, A., *et al.* **Study of polymer–metal ion–membrane interactions in liquid-phase polymer-based retention (LPR) by continuous diafiltration.** *J. Memb. Sci.* 2009, vol.336, no.1-2, p.128-139. ISSN: 0376-7388
- ³⁵ RIVAS, B., POOLEY, S., MATURANA, H., VILLEGAS, S. **Metal ion uptake properties of acrylamide derivative resins.** *Macromol. Chem. Phys.* 2001, vol.202, no.3, p.443-447. ISSN: 1521-3935
- ³⁶ COŞKUN, R., SOYKAN, C., SAÇAK, M. **Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber.** *React. Funct. Polym.* 2005, vol.66, no.6, p.599-608. ISSN: 1381-5148
- ³⁷ BARAKA, A., HALL, P., HESLOP, M. **Preparation and characterization of melamine–formaldehyde–DTPA chelating resin and its use as an adsorbent for heavy metals removal from wastewater.** *React. Funct. Polym.* 2007, vol.67, no.7, p.585-600. ISSN: 1381-5148
- ³⁸ BEJARANO, L., ROJAS, B., PRIN, J., KATIME, I. **Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli(ácido acrílico) y ácido maleico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales.** *Revista Iberoamericana de polímeros.* 2008, vol.9, no.3, p.307-312. ISSN: 1988-4206.
- ³⁹ RIVAS, B., POOLEY, A., LEITON, L., MUÑOZ, C. **Heavy metal ions removal through poly(acrylamide-co-methacrylic acid) resin.** *Polym.Bull.* 2010, vol.64, p.41-52. ISSN: 1436-2449

⁴⁰ MAURER, J., EUSTACE, D., RATCLIFFE. **Thermal characterization of poly(acrylic acid).** *Macromol.* 1987, vol.20, no.1, p.196-202. ISSN: 0024-9297

⁴¹ RIVAS, B., MAURERIA, A., GUZMÁN, C. **Water-soluble polymers and their polymer-metal ion-complexes as antibacterial agents** *Macrol. Symposia.* 2010, vol.287, no.1, p.69-79. ISSN: 1521-3900

⁴² RIVAS, B., MAURERIA, A., GUZMÁN, C. **Poly(2-acrylamido glycolic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid): synthesis, characterization, and retention properties for environmentally impacting metal ions.** *J.Appl. Poly. Sci.* 2009, vol.111, no.1, p.78-86. ISSN: 1097-4628

ANEXO

CONDICIONES UTILIZADAS EN LA MEDICIÓN POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Cu²⁺

- Longitud de onda: 324.8 nm
- Tipo de flama: Aire-C₂H₂
- Flujo de combustible: 1.1 L/min
- Tiempo de medición: 4 segundos
- Curva de calibración: 0-10 mg/L
- Tipo de ajuste: Linear
- Ecuación de la recta: $Y=0.04079x + 0.0073$
- Coeficiente de correlación linear: 0.9973

Cd²⁺

- Longitud de onda: 228.8 nm
- Tipo de flama: Aire-C₂H₂
- Flujo de combustible: 1.2 L/min
- Tiempo de medición: 4 segundos

-
- Curva de calibración: 0-10 mg/L
 - Tipo de ajuste: Linear
 - Ecuación de la recta: $Y=0.05480x + 0.0351$
 - Coeficiente de correlación linear: 0.9861

Ni²⁺

- Longitud de onda: 232 nm
- Tipo de flama: Aire-C₂H₂
- Flujo de combustible: 0.9 L/min
- Tiempo de medición: 4 segundos
- Curva de calibración: 0-10 mg/L
- Tipo de ajuste: Linear
- Ecuación de la recta: $Y=0.01348x + 0.0009$
- Coeficiente de correlación linear: 0.9943

Pb²⁺

- Longitud de onda: 217 nm
- Tipo de flama: Aire-C₂H₂
- Flujo de combustible: 1.1 L/min
- Tiempo de medición: 4 segundos

-
- Curva de calibración: 0-10 mg/L
 - Tipo de ajuste: Linear
 - Ecuación de la recta: $Y=0.01238x + 0.0024$
 - Coeficiente de correlación linear: 0.9971

Zn²⁺

- Longitud de onda: 213.9 nm
- Tipo de flama: Aire-C₂H₂
- Flujo de combustible: 1.2 L/min
- Tiempo de medición: 4 segundos
- Curva de calibración: 0-10 mg/L
- Tipo de ajuste: Linear
- Ecuación de la recta: $Y=0.08243x + 0.0650$
- Coeficiente de correlación linear: 0.9614

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Mayra Alicia Hernández López

Candidato para el Grado de
Maestro en Ciencias con Especialidad en Química Analítica Ambiental

Tesis: Evaluación de la remoción de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) por extracción sólido-líquido y líquido-líquido del poli(ácido acrílico-co-ácido 2-acrilamidoglicólico)

Campo de estudio: Química ambiental, síntesis orgánica, polímeros.

Biografía:

Datos personales:

Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 25 de febrero de 1987, hija de Jorge Hernández Ramos y Mayra López de León.

Educación:

Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial en 2008.

Experiencia profesional:

Auxiliar de laboratorio de Química analítica, UANL, Diciembre 2005-Diciembre 2007

Practicante de químico analista ambiental en Symrise S. de R.L, Diciembre 2007–Junio 2008.

Auxiliar de logística y calidad, Ampex Chemicals S.A. de C.V, Mayo 2009 - Agosto 2009.