

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Síntesis de Redes Poliméricas Interpenetradas
para la Remoción de Fluoruro y Cadmio en
Solución Acuosa**

Tesis que presenta:

María de la Luz Medina Llamas

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias Aplicadas

En la opción de:

Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

San Luis Potosí, S.L.P., Enero del 2010



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Síntesis de Redes Poliméricas Interpenetradas para la Remoción de Fluoruro y Cadmio en Solución Acuosa**" presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **María de la Luz Medina Llamas** y aprobada el **29 de Enero del 2010** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
(Director de la tesis)

Dr. José René Rangel Méndez
(Asesor de la tesis)

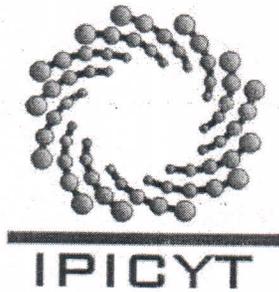
Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre
(Asesor de la tesis)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de la División de Ingeniería Ambiental y Manejo de Recursos Naturales Renovables del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (211828) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 034 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 5 días del mes de febrero del año 2010, se reunió a las 17:10 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre	Presidente	UASLP
Dr. José René Rangel Méndez	Secretario	IPICYT
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustenta la C.

María de la Luz Medina Llamas

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de Redes Poliméricas Interpenetradas para la Remoción de Fluoruro y Cadmio en Solución Acuosa

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

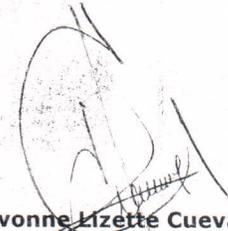
El Jurado, después de deliberar, determinó

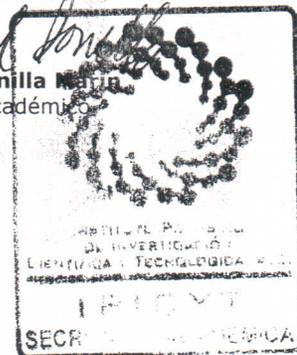
APROBARLA

Dandose por terminado el acto a las 19:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 5 días del mes de febrero de 2010.


Dr. Marcial Bonilla
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares



Dedicatorias

A mis padres, **Juan Medina Guerrero y María de la Luz Llamas Zamora**, por su cariño y apoyo incondicional.

A mis hermanos, **Juan Carlos Medina Llamas y Verónica Libertad Medina Llamas** por su amistad, compañía y apoyo.

Agradecimientos

Al **Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios** por su valiosa amistad y, por su apoyo y consejos para la culminación de mi trabajo de investigación.

A la **Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre** y al **Dr. José René Rangel Méndez** por sus valiosas correcciones y comentarios que han contribuido para enriquecer este trabajo.

Al **Dr. Felipe Alatríste Mondragón** por su amistad y consejos.

A la **M. en C. Dulce Isela de Fátima Partica Gutiérrez** y al **M. en C. Guillermo Vidriales Escobar** por su amistad y ayuda en los laboratorios.

Al **Ing. Hugo Martínez Gutiérrez** y a la **M. en C. Gladis Judith Labrada Delgado** por su ayuda para la toma de imágenes SEM.

A la división de **Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica** por permitirme realizar mis estudios de maestría.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Índice

Índice de tablas	XIII
Índice de figuras	XIV
Nomenclatura	XVII
Abstract	XIX
Resumen	XX

Capítulo I

Introducción

1.1 Justificación	3
1.2 Objetivo general	4
1.3 Objetivos específicos	4
1.4 Hipótesis	5

Capítulo II

Marco Teórico

2.1 Redes poliméricas interpenetradas

2.1.1 Síntesis de las redes poliméricas interpenetradas	9
2.1.2 Propiedades y aplicaciones de las redes interpenetradas	9
2.1.3 Zwitteriones	12
2.1.4 Redes poliméricas interpenetradas en procesos de adsorción y otros materiales	13

2.2 Los contaminantes

2.2.1 Fluoruro	15
2.2.2 Cadmio	17
2.2.3 Límites permisibles de los elementos	20

2.3 Adsorción

2.3.1 Isoterma de Langmuir	23
2.3.2 Isoterma de Freundlich	24
2.3.3 Isoterma Lineal	24

2.4 Diseño de experimentos

25

Capítulo III

Metodología Experimental

3.1 Equipos analíticos y reactivos

3.1.1 Reactivos y soluciones valoradas	27
3.1.2 Equipos analíticos	29

3.2 Diseño de experimentos 29

3.3 Síntesis de redes poliméricas interpenetradas 31

3.4 Caracterización de la redes poliméricas interpenetradas

3.4.1 Capacidad de absorción de agua	32
3.4.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	33
3.4.3 Solubilidad	34
3.4.4 Microscopía electrónica de barrido	35

3.5 Evaluación en desempeño de las redes poliméricas interpenetradas

3.5.1 Punto de carga cero	36
3.5.2 Distribución de carga superficial	37
3.5.3 Isotermas de adsorción de fluoruro y cadmio	38
3.5.4 Isotermas de desorción de fluoruro y cadmio	39
3.5.5 Metodología para determinar la cantidad de fluoruro y cadmio en el material en los procesos de adsorción y desorción	40

Capítulo IV

Resultados y Discusión

4.1 Diseño de experimentos

4.1.1 Diseño de experimentos factorial completo	43
4.1.2 Diseño de experimentos de superficie de respuesta	48

4.2 Caracterización del material

4.2.1 Capacidad de absorción de agua	55
4.2.2 Espectroscopía de infrarrojo	57
4.2.3 Microscopía electrónica de barrido	60
4.2.4 solubilidad	61

4.3 Evaluación en desempeño del material

4.3.1 Punto de carga cero	63
4.3.2 Distribución de carga superficial	65
4.3.3 Isotermas de adsorción y desorción de fluoruro	67
4.3.4 Isotermas de adsorción y desorción de cadmio	73
4.3.5 Mecanismo de adsorción de fluoruro y cadmio	77
4.3.6 Comparación de la redes poliméricas interpenetradas con otros materiales	80

4.4 Conclusiones y perspectivas

Referencias Bibliográficas

Índice de tablas

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles para fluoruro y cadmio en agua potable.	20
Tabla 1.2 Características de los reactivos y soluciones valoradas utilizadas.	28
Tabla 1.3 Parámetros a evaluar en ambos diseños de experimentos con los respectivos niveles que toma cada variable	30
Tabla 1.4 Parámetros a evaluar en el diseño de experimentos factorial completo.	44
Tabla 1.5 Parámetros de síntesis óptimos mediante el diseño de experimentos factorial completo.	47
Tabla 1.6 Parámetros a evaluar en el diseño de experimentos de superficie de respuesta.	48
Tabla 1.7 Peso molecular y cantidad de grupos amino de acuerdo al tipo de PEI.	48
Tabla 1.8 Características de síntesis de las redes poliméricas interpenetradas de acuerdo al diseño de experimentos de superficie de respuesta	49
Tabla 1.9 Porcentaje de pérdida de masa de las redes interpenetradas en agua.	62
Tabla 1.10 Punto de carga cero de acuerdo al tipo de PEI.	63
Tabla 1.11 Capacidad de adsorción de cadmio de diferentes materiales.	80
Tabla 1.12 Capacidad de adsorción de fluoruro de diferentes materiales	81

Índice de figuras

Figura 1.1 Reactor de polimerización.	31
Figura 1.2 Efecto de diversas variables sobre la solubilidad del material.	44
Figura 1.3 Efectos de diversas variables sobre la capacidad de absorción de agua.	45
Figura 1.4 Efectos de diversas variables sobre la conversión.	46
Figura 1.5 Superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de fluoruro con respecto a la relación AA/PEI y el tipo de PEI.	50
Figura 1.6 Gráfica de superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de fluoruro con respecto a la relación AA/H ₂ O y AA/PEI.	51
Figura 1.7 Gráfica de superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de cadmio con respecto a las relaciones AA/PEI y tipo de PEI.	52
Figura 1.8 Gráfica de superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de cadmio con respecto a las relaciones AA/PEI y AA/H ₂ O	53
Figura 1.9 Capacidad de absorción de agua de diversas muestras del diseño de experimentos de superficie de respuesta.	56
Figura 1.10 Espectro de infrarrojo de los tres diferentes tipos de PEI y del poli(ácido acrílico).	58
Figura 1.11 Espectro de infrarrojo del poli(ácido acrílico) y del PEI PR8515 así como de una red polimérica interpenetrada sintetizada a partir de dichos polímeros.	59
Figura 1.12 Mecanismo de entrecruzamiento de las redes poliméricas interpenetradas.	59
Figura 1.13 Micrografía de la muestra 7 del segundo diseño de experimentos (350x).	60

Figura 1.14 Micrografía de la muestra 6 del segundo diseño de experimentos (250x).	61
Figura 1.15 Punto de carga cero de tres muestras del segundo diseño de experimentos.	64
Figura 1.16 Grafica del volumen agregado de solución neutralizante contra el valor de pH en el equilibrio.	66
Figura 1.17 Distribución de carga superficial de la muestra tres del segundo diseño de experimentos.	66
Figura 1.18 Isotermas de adsorción de fluoruro de tres muestras del segundo diseño de experimentos.	69
Figura 1.19 Isotermas de adsorción y desorción de fluoruro de la muestra 2 del segundo diseño de experimentos a diferentes valores de pH.	70
Figura 1.20 Isotermas de adsorción y desorción de fluoruro de la muestra 3 del segundo diseño de experimentos a diferentes valores de pH.	71
Figura 1.21 Isotermas de adsorción y desorción de fluoruro de la muestra 5 del segundo diseño de experimentos a diferentes valores de pH.	72
Figura 1.22 Isotermas de adsorción de cadmio de tres muestras del segundo diseño de experimentos.	73
Figura 1.23 Isotermas de adsorción y desorción de cadmio de la muestra 1 del segundo diseño de experimentos a diferentes valores de pH.	75
Figura 1.24 Isotermas de adsorción y desorción de cadmio de la muestra 5 del segundo diseño de experimentos a diferentes valores de pH.	76
Figura 1.25 Isotermas de adsorción y desorción de cadmio de la muestra 14 del segundo diseño de experimentos a diferentes valores de pH.	77

Figura 1.26 Mecanismo de adsorción del ión fluoruro en la red polimérica interpenetrada.	78
Figura 1.27 Mecanismos de adsorción del cadmio en la red polimérica interpenetrada.	79

Nomenclatura

C_e : concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L)

C_N : concentración de la solución neutralizante (mmol/ L)

C_o : concentración inicial del elemento en la solución (mg_{elemento} /L)

C_f : concentración final del elemento en la solución (mg_{elemento} /L)

C_s : carga superficial de la red polimérica interpenetrada a un determinado valor de pH (mmol/g)

K : es la constante de la isoterma de Langmuir y se relaciona con la entalpía de adsorción (L/mg)

k : constante empírica de la isoterma de Freundlich

m : masa de la red polimérica interpenetrada (g)

n : constante empírica de la isoterma de Freundlich

P : presión (atm)

q_a : cantidad del elemento adsorbido por unidad de masa del adsorbente (mg_{elemento}/g_{polímero})

q_d : cantidad del elemento adsorbido en el material al final de la etapa de desorción(mg_{elemento} /g_{material})

q_m : cantidad de adsorbato cuando se ha formado la monocapa (mg/g)

S_w : capacidad de absorción de agua, sin unidades.

T : temperatura (K)

V_A : volumen empleado de la solución de NaOH ó HCl para alcanzar el valor determinado de pH final en el experimento con la muestra (L)

V_B : volumen empleado de la solución de NaOH ó HCl para alcanzar el valor determinado de pH final en el experimento en el blanco (L)

V_a : volumen total adicionado de solución de HNO₃ ó NaOH a la isoterma de adsorción para ajustar el pH (L)

V_f : volumen final de la solución (L)

V_o : volumen inicial de la solución (L)

W_s : peso de la red polimérica interpenetrada húmeda (g)

W_D : peso de la red polimérica interpenetrada seca (g)

W_A : peso de la muestra antes de estar en contacto con el solvente (g)

W_D : peso de la muestra después de estar en contacto con el solvente (g)

% S: porcentaje de la muestra que se solubilizó, sin unidades.

Abstract

Synthesis of Interpenetrating Polymer Networks for the removal of fluoride and cadmium from aqueous solutions

Interpenetrated polymer networks (IPN's) are combinations of two or more polymers where at least one polymer is synthesized or crosslinked in presence of the other polymer. During this research, it was carried out the synthesis of IPN's based on polymerization of acrylic acid (AA) in presence of polyethylenimine (PEI), in order to obtain a suitable material for the fluoride and cadmium removal, which are dissolved in water.

One of the main objectives, in this research, was to determine the adequate reaction conditions in order to obtain a material with a high adsorption capacity of fluoride and cadmium. In order to achieve this, the synthesis of IPN's was carried out based on two designs of experiments (DOE), where the evaluated factors were: reaction temperature, PEI type and the weight ratios of initiator/AA and AA/PEI, AA/solvent (H₂O). The material characterization was carried out in terms of: swelling, infrared spectroscopy (FTIR), solubility and scanning electronic microscopy (SEM). The obtained results show that amine groups from the PEI are able to react with carboxyl groups from PAA giving a crosslinked non water soluble material. The performance of the synthesized materials was carried out in terms of: surface charge distribution, adsorption and desorption isotherms of fluoride and cadmium. The obtained results show that fluoride adsorption capacity at pH 3 and T= 298 K was about 10.9 mg F⁻/g_{material}. The cadmium adsorption capacity at pH 6 and T=298 K was about 33 mg Cd²⁺/g_{material}. The fluoride and cadmium adsorption capacities of the IPN's are competitive with other commercial materials. Also, the removal mechanism of fluoride and cadmium was proposed. In both cases, it is considered that amine groups have a great influence in the adsorption processes.

Resumen

Síntesis de Redes Poliméricas Interpenetradas para la remoción de Fluoruro y Cadmio en soluciones acuosas

Las redes poliméricas interpenetradas (IPN's) son combinaciones de dos o más polímeros en forma de red, donde al menos uno de ellos es sintetizado o entrecruzado en la presencia del otro polímero. Durante la investigación se llevó a cabo la síntesis de redes poliméricas basadas en la polimerización de ácido acrílico (AA) en presencia de polietilenimina (PEI), con el objetivo de obtener materiales capaces de adsorber fluoruro y cadmio disueltos en soluciones acuosas. Uno de los objetivos principales en esta investigación, fue determinar las condiciones de síntesis óptimas, con la finalidad de obtener un material competitivo en cuanto a su capacidad de adsorción de fluoruro y cadmio con materiales comerciales. Por lo tanto, se realizó la síntesis de IPN's se realizó con base a dos diseños de experimentos (DOE), donde se evaluaron variables como: temperatura de reacción, tipo de PEI y las relaciones en peso iniciador/AA; AA/PEI; AA/H₂O. La caracterización del material se realizó ejecutando pruebas como: hinchamiento, FTIR-ATR, SEM y solubilidad. Los resultados indican que los grupos amina del PEI son capaces de reaccionar con los grupos carboxílicos de PAA dando lugar a materiales no solubles en agua. También se realizaron pruebas como: distribución de carga superficial, isothermas de adsorción y desorción de fluoruro y cadmio. La capacidad de adsorción de fluoruro fue de 10.6 mg/g_{material} a condiciones de pH= 3, T= 298 K y C_e= 628 mg F⁻/L. Mientras que la capacidad de adsorción de cadmio a pH 6 fue de 33 mg Cd/g_{material} a pH= 6, T= 298 K y C_e= 61 mg Cd²⁺/L. Los valores de capacidad de adsorción obtenidos tanto de fluoruro como de cadmio son comparables con otros materiales comerciales. Asimismo, se propuso el mecanismo de remoción de fluoruro y cadmio. En ambos casos se considera que los grupos amino tienen una fuerte influencia en los procesos de adsorción.

Capítulo I

Introducción

El fluoruro y el cadmio son dos elementos que pueden estar presentes en el agua tanto de manera natural como antropogénica. La principal fuente de contaminación antropogénica de cadmio son las descargas provenientes de industrias tales como la minería, la manufactura de plásticos y, las industria de pigmentación y elaboración de baterías de Cd/Ni¹. En tanto, la comida y la inhalación del humo del cigarro son la mayor fuente de exposición por camdio en la población en general². La principal fuente natural de fluoruros es el subsuelo. Mientras que las aguas residuales de las industrias de los fertilizantes, colorantes textiles, semiconductores y vidrio son las principales fuentes de contaminación antropogénica³

La exposición a fluoruro y cadmio ocasiona diversos efectos adversos en la salud humana. Por ejemplo, el consumo de agua con concentraciones de fluoruro entre 0.7 a 1.2 mg/L es benéfico en la prevención de caires dental. Mientras que la ingestión de agua con concentraciones superiores a 1.5 mg/L ocasiona fluorosis dental. La fluorosis esqueletal se manifiesta con la ingestión de fluoruro por periodos de tiempo prolongados y concentraciones superiores a 4 mg/L⁴. En tanto que una exposición a cadmio ocasiona problemas en la salud como osteroposis y daño hepático y renal⁵. Las Normas Oficiales Mexicanas han establecido como máxima concentración de fluoruro y cadmio en agua potable 1.5 y 0.005 mg/L⁶, respectivamente.

Las industrias con el objetivo de cumplir con los lineamientos de las Normas Oficiales Mexicanas deben de llevar a cabo diversas metodologías para el tratamiento de sus aguas residuales. Las metodologías más comunes son precipitación/coagulación, intercambio iónico, adsorción y membranas⁷. Los procesos de adsorción son una manera viable para llevar a cabo la adsorción de fluoruro y cadmio en solución acuosa. Diversos materiales se han sintetizado para la remoción de estos elementos del agua; entre ellos alúmina y carbón activado^{8,9}. Los materiales adsorbentes pueden ser sintéticos como de de origen natural. Dentro de los materiales sintéticos muchos investigadores se han enfocado en la síntesis de materiales poliméricos con el objetivo de realizar procesos de adsorción selectiva. Lo anterior establece que, la presencia de grupos específicos en un material adsorbente, hace viable la remoción selectiva del elemento de interés. Por ejemplo, la presencia de grupos carboxílicos hace posible la adsorción de cationes (cadmio); debido a la disociación de los grupos carboxílicos en medio acuoso. La presencia de grupos amina primarios y secundarios posibilita la adsorción de especies con carga negativa (fluoruro). Debido a que en soluciones ácidas los grupos amino se protonan. A su vez, los grupos amino en soluciones a valores de pH neutro o básicas pueden interactuar con elementos de transición mediante la compartición del par libre de electrones.

En base a lo anterior, en esta investigación se propone la síntesis de un material polimérico que sea capaz de remover tanto fluoruro como cadmio en solución acuosa. Para lograrlo, se plantea llevar a cabo la síntesis de redes poliméricas interpenetradas utilizando polietilenimina y poli(ácido acrílico). Lo anterior, es debido a que la polietilenimina es un polímero con una gran cantidad de grupos amino primarios y secundarios; mientras que el poli(ácido acrílico) en cada unidad estructural posee un grupo carboxílico.

Existen algunos trabajos que involucran la utilización de estos polímeros como materiales capaces de llevar a cabo procesos de adsorción. Por ejemplo, L. Lebrun et al.¹⁰ realizó la síntesis de dos membranas de microfiltración por la

técnica de redes poliméricas semi-interpenetradas para la remoción de plomo, cadmio y cobre. La primera membrana estaba constituida de PEI/PVA y la segunda de PAA/PVA. Mientras que, H. Bessbousse et al.¹¹ sintetizaron una membrana de ultrafiltración para la remoción de plomo, cadmio y cobre. Utilizaron PVA como matriz polimérica y *polietilenimina*(PEI) como agente quelante. A su vez, Zhaoan Chen et al.¹² elaboraron una membrana de microfiltración a partir de acetato de celulosa/PEI, la cual fue entrecruzada con poli(isocianato) para la remoción de cobre. En esta membrana el acetato de celulosa era la matriz polimérica y el PEI era el agente quelante.

Es importante resaltar que en base a una búsqueda exhaustiva no se ha detectado la síntesis de un material polimérico en el cual se utilicen ambas cadenas poliméricas con la finalidad de realizar la remoción tanto de fluoruro como de cadmio en solución acuosa. Por lo tanto, en la presente investigación se plantea la síntesis de redes poliméricas interpenetradas a partir de polietilenimina y la polimerización del ácido acrílico que permita la remoción de estos elementos cuando se encuentran disueltos en agua. Además, en esta investigación se plantea elucidar sobre el efecto de cada uno de los componentes en términos de sus cantidades relativas, con la finalidad de diseñar y optimizar el material en base a necesidades específicas. A su vez, se investigan los mecanismos mediante los cuales se realiza la adsorción tanto de fluoruro como de cadmio.

1.1 Justificación

Debido a los efectos adversos en la salud humana ocasionados por una exposición crónica a elementos tales como fluoruro y cadmio, que se encuentran disueltos en el agua potable, es necesario desarrollar nuevas tecnologías y mejorar las existentes para la remoción de estos contaminantes en el agua.

En esta investigación se propone la síntesis de un material polimérico que sea capaz de remover aniones y cationes en agua. A su vez, es importante mencionar que a partir del análisis del estado del arte se puede establecer que solamente existen pocos artículos que utilizan el PAA o el PEI como agentes quelantes. La mayoría de los artículos están encaminados a la utilización de estos polímeros en procesos de ultrafiltración asistida con polímeros o en la síntesis de membranas de ultrafiltración.^{13, 14 y 15} Sin embargo, los procesos de ultrafiltración requieren altos costos de mantenimiento de tal forma que es indispensable el desarrollo de materiales que logren una remoción efectiva y económicamente viable de los contaminantes. Por lo tanto, el material a desarrollar debe poseer propiedades tales como alta resistencia mecánica y una elevada capacidad de adsorción y, a su vez, que sea factible su utilización como material de empaque en procesos en continuo.

1.2 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar redes poliméricas interpenetradas a partir de polietilenimina y la polimerización del ácido acrílico para la remoción de fluoruro y cadmio disueltos en agua.

1.3 Objetivos específicos

1. Sintetizar las redes poliméricas interpenetradas a partir de polietilenimina y la polimerización por radicales libres de ácido acrílico.

-
2. Evaluar el efecto de parámetros tales como: temperatura de reacción, peso molecular del PEI y las relaciones en peso: AA/PEI, AA/solvente e iniciador/AA.

 3. Caracterizar las redes poliméricas interpenetradas PEI/PAA en términos de: capacidad de absorción de agua, punto de carga cero, espectroscopía de infrarrojo, capacidad de adsorción y desorción tanto de fluoruro como de cadmio y microscopía electrónica de barrido.

1.4 Hipótesis

Las redes poliméricas interpenetradas sintetizadas a partir de polietilenimina y la polimerización del ácido acrílico son materiales capaces de remover tanto cadmio como fluoruro disueltos en agua.



Capítulo II

Marco Teórico

2.1 Redes poliméricas interpenetradas

En el mundo constantemente se están sintetizando materiales poliméricos que posean propiedades específicas como resistencia mecánica, biocompatibilidad, resistencia térmica, entre otras y, una manera de lograrlo es mediante la síntesis de redes poliméricas interpenetradas.

Las **redes poliméricas interpenetradas** son combinaciones de dos o más polímeros en forma de red; donde al menos uno de ellos es sintetizado o entrecruzado a otro polímero.¹⁶ Una red polimérica interpenetrada se distingue de otros sistemas multipoliméricos por dos razones¹⁷:

1. Una red polimérica interpenetrada en la presencia de un solvente se hincha pero no se disuelve.
2. El flujo bajo esfuerzo constante (creep) se suprime

Existen diferentes tipos de redes poliméricas interpenetradas y se clasifican de acuerdo a la ruta de síntesis y son:

-
1. **Redes poliméricas interpenetradas secuenciales:** primero se sintetiza una red y, posteriormente se adiciona el segundo monómero, el agente de entrecruzamiento y el iniciador de la reacción. Llevándose a cabo la polimerización *in situ* del segundo monómero.
 2. **Redes poliméricas interpenetradas simultáneas:** para sintetizar esta red, se colocan al mismo tiempo los monómeros, el agente de entrecruzamiento y los iniciadores de ambos monómeros para que se realice de manera simultánea la reacción de polimerización de ambos monómeros.
 3. **Redes poliméricas interpenetradas en forma de gradiente:** en este caso la densidad del agente de entrecruzamiento varía dentro del material de acuerdo a su posición en la red polimérica interpenetrada.

De manera general, todas la redes poliméricas interpenetradas están constituidas de al menos dos diferentes polímeros; con la excepción de la **redes poliméricas interpenetradas homogéneas**, en las cuales los dos polímeros entrecruzados provienen del mismo monómero.

Un aspecto importante de los procesos de síntesis secuencial de redes poliméricas interpenetradas, es que generalmente la síntesis del segundo polímero es por reacción en cadena. La razón de ello es el reducir los problemas difusionales del segundo monómero a través de la primera red polimérica interpenetrada. A su vez, en los procesos de síntesis de redes poliméricas interpenetradas simultáneas se requiere de dos reacciones de polimerización que no interfieran entre sí, por lo cual las reacciones se realizan por reacción en cadena y por pasos.

2.1.1 Síntesis de redes poliméricas interpenetradas

Los mecanismos de polimerización son dos: reacción en cadena (adición) y reacción por pasos (condensación). En una **polimerización por pasos** reaccionan dos monómeros con uno o varios grupos funcionales. Formando una molécula de peso molecular mayor, la cual conserva también algunos grupos funcionales. Las moléculas que reaccionan en este tipo de polimerización pueden ser monómeros u oligómeros. Además, una reacción por condensación se distingue porque se forman subproductos sencillos como agua y se necesitan relativamente largos tiempos de reacción para obtener polímeros de alto peso molecular.

Una **reacción en cadena** consta de tres pasos: iniciación, propagación y terminación. La primera etapa ocurre cuando el iniciador (ión o un radical libre) ataca al monómero haciendo de este un monómero activo. Al cual subsecuentemente se unirán otros monómeros (etapa de propagación) hasta que al final de la reacción dos moléculas activas se unen y forman una molécula estable (terminación). Es importante señalar que en una reacción en cadena no se forman subproductos y es posible obtener polímeros de alto peso molecular en etapas tempranas de la reacción.

2.1.2 Propiedades y aplicaciones de las redes poliméricas interpenetradas

Las propiedades que presenta una red polimérica interpenetrada dependen de diversos factores como son: los polímeros que forman la red, el método de síntesis, las cantidades relativas de cada polímero e incluso la secuencia de síntesis. Debido a lo anterior, es imposible determinar de manera específica las propiedades que presentan las redes poliméricas interpenetradas y por ende las

aplicaciones que pueden tener. Por lo cual, en este escrito se presenta de manera general algunas propiedades y aplicaciones de las redes poliméricas interpenetradas.

El mezclado mecánico es una manera sencilla de combinar dos o más polímeros. Sin embargo, los sistemas multicomponentes generalmente exhiben una separación de fase, aunque una forma de reducir el grado de separación de las fases y combinar las propiedades de ambos polímeros es formando redes poliméricas interpenetradas.¹⁸ Aunque las redes poliméricas interpenetradas también son sistemas de fase separada, la diferencia radica en que la separación de fases ocurre a microescala. Debido a la pequeña fracción en volumen de cada fase, las temperaturas de transición vítrea de cada polímero tienden a estar más anchas o más cercas una de la otra¹⁷. De igual manera, otro factor que incrementa el valor de la temperatura de transición vítrea en una red polimérica interpenetrada es el aumento en el grado de entrelazamientos químicos (crosslinking). Las redes poliméricas interpenetradas que presentan un amplio intervalo de temperatura de transición vítrea y un factor de pérdida alto ($\delta \geq 0.3$) sobre un intervalo de temperatura de al menos 60 - 80° C se utilizan como amortiguadores de sonido¹⁹.

Otra característica esencial de las redes poliméricas interpenetradas es que en la presencia de un solvente la red se hincha pero no se disuelve y, esta propiedad tan simple ha sido utilizada para diversas aplicaciones. Por ejemplo, se ha estudiado la síntesis de redes poliméricas interpenetradas como sistemas de liberación controlada de medicamentos. Esto debido a su alta capacidad de retención de agua, buenas propiedades mecánicas y biocompatibilidad.²⁰ Así pues, estos sistemas poliméricos regulan la liberación de fármacos mediante estímulos ambientales, ocasionando que la red se hinche o deshinche. Algunos estímulos ambientales que se han estudiando son: composición del solvente,²¹ campo eléctrico,²² pH²³ y temperatura.²⁴

Una aplicación reciente, es la síntesis de polímeros que sean sensibles a cambios en el pH como sistemas de *drug delivery* y *gen delivery*. Estos materiales son sintetizados a partir de polielectrolitos, los cuales dependiendo del valor de pH se encuentran o no en forma protonada. Ejemplos típicos de polímeros sensibles al pH son: poli(ácido acrílico), poli(metil-metaacrilato) y polietilenimina. Tanaka et al.²⁵ sintetizaron una red polimérica interpenetrada a partir de poliacrilamida y poliácido acrílico, en la cual un agente químico es atrapado (embebido) dentro de la red y liberado en el tracto digestivo. Bajo el mismo principio se han desarrollado materiales poliméricos que sean capaces de liberar medicinas en el colón²⁶. El pH en el tracto gastrointestinal es cercano a 2, mientras que en el colón es de 10. Esta diferencia de pH hace posible el desarrollo de sistemas poliméricos que sean capaces de resistir la degradación a pH ácidos y liberar el medicamento en el colón (pH básico). Otra aplicación de los polímeros sensibles al pH es servir como agentes portadores de moléculas con carga opuesta. El ADN es una molécula difícil de incorporar a las células porque está cargada negativamente. Una prometedora opción es utilizar policationes como polietilenimina o poli(L-lisina) que actúen como sistemas *gen delivery*.²⁷

Las redes poliméricas interpenetradas son sistemas multicomponentes que debido a sus entrelazamientos no fluyen. Sin embargo, mediante la técnica de redes poliméricas interpenetradas se han sintetizado polímeros termoplásticos. Los cuales son materiales que a temperaturas lo suficientemente altas fluyen, pero a temperatura ambiente se comportan como termofijos. Los polímeros termoplásticos se han utilizado para la elaboración de cables, adhesivos, materiales con resistencia a impactos y aislamiento para cables.²⁸

2.1.3 Zwitteriones

Los polímeros iónicos, los cuales se definen como aquéllos que contienen cargas positiva, negativa o ambas, dentro de su estructura, se dividen en dos grupos: polielectrolitos y polizwitteriones. Los primeros contienen grupos catiónicos o aniónicos. Mientras que los polizwitteriones contienen tanto grupos catiónicos como aniónicos que se encuentran en el mismo monómero o en monómeros adyacentes.

Una aplicación novedosa de los polielectrolitos es emplearlos como agentes quelantes en sistemas de ultrafiltración (polymer assisted filtration). La ventaja de usar polielectrolitos en los sistemas de ultrafiltración es un aumento en el flujo de agua a tratar y la reducción en la presión de operación, lo cual se traduce en una disminución de costos. Un polielectrolito consta de una serie finita de monómeros y cada unidad estructural posee un grupo con carga, por lo tanto, el proceso de acomplejación se lleva cabo por atracción electrostática. De esta forma, una ventaja de emplear polielectrolitos como agentes quelantes es su fácil regeneración mediante un cambio de pH. Algunos polielectrolitos que se han empleado como agentes acomplejantes en membranas de ultrafiltración son: PVA, PEI y alginato.^{13,14,15}

2.1.4 Las redes poliméricas interpenetradas en los procesos de adsorción y otros materiales adsorbentes

Una de las aristas en las que se ha encaminado la síntesis de redes poliméricas interpenetradas es en la remoción de metales en solución acuosa. L. Lebrun et *al.*²⁹ sintetizaron una membrana bipolar a partir de dos membranas de intercambio iónico empleando la técnica de redes semi-interpenetradas. Por medio de la síntesis de redes poliméricas semi-interpenetradas utilizaron poli(alcohol vinílico), PVA, como matriz polimérica y poli(estirensulfonato de sodio), PSSNa, como membrana de intercambio catiónico. Mientras que la membrana de intercambio aniónico estaba constituida de PVA/PEVPBr [poli(*N*-etil-4-vinilpiridinium bromuro)]. De igual forma, L. Lebrun et *al.*¹⁰ realizó la síntesis de dos membranas de microfiltración por la técnica de redes poliméricas semi-interpenetradas para la remoción de plomo, cadmio y cobre. La primer membrana estaba constituida de PEI/PVA y la segunda de PAA/PVA. H. Bessbousse et *al.*¹¹ sintetizaron una membrana de ultrafiltración para la remoción de plomo, cadmio y cobre. Utilizaron PVA como matriz polimérica y *polietilenimina*(PEI) como agente quelante. A su vez, Zhaoan Chen et *al.*¹² elaboraron una membrana de microfiltración a partir de acetato de celulosa/PEI, la cual fue entrecruzada con poli(isocianato) para la remoción de cobre. En esta membrana el acetato de celulosa era la matriz polimérica y el PEI era el agente quelante.

Se ha implementado la utilización de sistemas de ultrafiltración asistida por polímeros para la remoción de metales pesados. En este tipo de sistemas, a un proceso de ultrafiltración se incorpora un polímero el cual es soluble en agua. El objetivo es que el polímero acompleje los metales pesados que se encuentran en solución y de esta forma se incrementa la eficiencia de remoción. Por ejemplo, Nicolas Fatin-Rouge et *al.*¹⁵ emplearon un sistema PAUF para la complejación de metales pesados como Pb, Cu, Ni y Zn de aguas residuales de la industria

galvánica empleando alginato como agente quelante. A su vez, M. Vieira *et al.*³⁰ emplearon un proceso PAUF en el tratamiento de aguas residuales de la industria del papel para la remoción de Fe, Mg y Ca. Utilizando como polímeros acomplejantes PVA y PEI.

N.I. Chubar *et al.*³¹ sintetizaron una resina de intercambio aniónico con hidróxidos de hierro y aluminio por el método de sol-gel. El objetivo del material es la remoción simultánea de aniones (fluoruro, cloruro y bromuro y bromato) en agua. Los resultados obtenidos indican que el material es capaz de remover hasta 90 mg F⁻/g_{material} a un pH de 4. Por ejemplo, S. Mandal *et al.*³² soportaron hidróxidos de aluminio y zinc en celulosa para realizar la adsorción de fluoruro en agua. S Mandal estableció que su material fue capaz de adsorber 5.29 mg F⁻/g_{material}.

Young Ku *et al.*³³ emplearon alúmina activada en la remoción de fluoruro en agua y, determinaron la capacidad de adsorción a diferentes valores de pH (4, 5, 6 y 7) a una temperatura de 30° C. Las capacidades de adsorción de fluoruro obtenidas fueron 7.26, 9.61, 10.05 y 8.91 mg/g_{material}, respectivamente. S. Ayoob *et al.*³⁴ utilizaron gránulos de alúmina como material adsorbente en la remoción de fluoruro. Sus resultados indican que la máxima capacidad de adsorción obtenida fue de 34.36 mg/g_{material} a un pH de 7. Posteriormente, realizaron un experimento de adsorción de fluoruro utilizando agua de pozo y, establecieron que la capacidad de adsorción de fluoruro decae hasta 10.25 mg/g_{material}.

Yan-Hui Li *et al.*³⁵ sintetizaron nanotubos de carbono alineados, los cuales fueron preparados por la descomposición catalítica de xileno utilizando como catalizador ferroceno. Los investigadores realizaron un experimento para determinar la capacidad de adsorción de fluoruro de los nanotubos sintetizados y determinaron que este material es capaz de adsorber hasta 4.5 mg F⁻/g_{material} a un pH de 7. Posteriormente, Yan- Hui Li *et al.*³⁶ continuaron su investigación realizando la impregnación de alúmina amorfa en nanotubos de carbón. Observaron que los nanotubos impregnados con alúmina eran capaces de llevar a cabo el proceso de

adsorción de una manera efectiva en un intervalo de pH entre 5 a 9. Obteniendo como máxima capacidad de adsorción 27 mg/g_{material} a un pH de 6.

2.2 Los contaminantes

2.2.1 Fluoruro

El flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica, su alta electronegatividad es consecuencia de la baja energía de enlace F-F y su pequeño radio atómico. Su número de coordinación es -1, debido a su alta reactividad el flúor como elemento no se encuentra de manera natural; sin embargo, forma parte en minerales como la fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) y fluoroapatita [$3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$].³⁷

La erosión de rocas es la principal fuente natural de contaminación por fluoruro en agua. El contenido de fluoruro en el suelo oscila entre 200 a 300 ppm.³⁸ Algunas fuentes de contaminación antropogénicas son las descargas provenientes de las industrias del acero, vidrio, semiconductores, fertilizantes, colorantes textiles y cerámicos.³⁹ Otras fuentes de contaminación antropogénicas son productos dentales y algunas medicinas para el tratamiento de cáncer y enfermedades de la piel. Por ejemplo, los cigarrillos tienen concentraciones de aproximadamente 236 ppm de fluoruro.⁴⁰

La concentración natural de fluoruro en el agua superficial varía desde 0.01 hasta 0.03 mg/L⁴¹ Mientras que la concentración de fluoruro en agua subterránea

fluctúa desde concentraciones traza hasta 25 mg/L.⁴² Por lo cual, es lógico establecer que la población constantemente ingiere fluoruro a través del agua y los alimentos. Se ha reportado que la cantidad de fluoruro que puede ser adsorbido por el cuerpo humano de un adulto fluctúa entre 0.02–0.08 mg/Kg/día cuando éste ingiere agua con una concentración de fluoruro de 1 mg/L. Mientras que la ingestión en niños es entre 0.03-0.06 mg/Kg/día. **Error! Bookmark not defined.** Li et al.⁴³ sugirieron que el límite NOAEL (no-observed-adverse-effect-level, por sus siglas en inglés) es de 0.15 mg/Kg/día, mientras que el límite LOAEL (lowest-adverse-effect-level) es de 0.25 mg/Kg/día de fluoruro en agua.

La ingestión de fluoruro ocasiona efectos tanto benéficos como adversos en la salud humana con sólo una pequeña diferencia en concentración entre estos dos efectos. Desde los años 30's se ha demostrado que el fluoruro ayuda en la prevención de caries dental. La caries es el resultado del crecimiento bacteriano en condiciones de baja higiene bucal. Estas bacterias liberan ácido láctico, propiónico y acético en sus procesos fermentativos, lo cual daña el esmalte. Se ha sugerido que la acción del fluoruro en la prevención de caries dental es debido a la inhibición de la actividad bacteriana.⁴⁴ Por tal motivo, en algunos lugares donde la concentración de fluoruro en el agua es muy pequeña se ha optado por adicionar fluoruro al agua potable. Por lo tanto, la organización mundial de la salud establece que la máxima concentración de fluoruro en agua potable para ayudar en la prevención de caries dental es de 1 ppm.⁴⁵

Sin embargo, la ingestión de agua potable con concentraciones de fluoruro superiores a 1.5 mg/L durante la formación de los dientes causa cambios visibles en estos. La fluorosis dental es una condición dosis-respuesta y por consiguiente los cambios que se presentan en los dientes van desde la aparición de pequeñas manchas blancas hasta manchas de color café. Su condición es permanente una vez que se ha presentado en niños durante la formación de sus dientes.

La fluorosis esquelética es consecuencia de una exposición a concentraciones superiores a 4 mg/L de fluoruro por periodos de tiempo prolongados. Los síntomas característicos son: osteosclerosis (incremento en la densidad de los huesos), calcificación en las articulaciones, dolor en huesos y en articulaciones y, en casos severos se presenta rigidez en la espina.⁵ Estudios realizados por Pandit et al.⁴⁶ determinaron que personas con una ingestión diaria entre 13 a 24 mg de fluoruro por periodos mayores a 15 años desarrollaron una avanzada fluorosis esquelética. Debido a que la ingestión de fluoruro a elevadas concentraciones induce un incremento en la densidad de los huesos, se ha sugerido el suministro de pastillas con altas concentraciones de fluoruros (30 mg) a mujeres con osteoporosis.⁵

2.2.2 Cadmio

El cadmio es un elemento que está presente en la corteza terrestre. En su forma elemental es un metal de color plateado. El cadmio tiene valencia (II) y normalmente se asocia con elementos tales como: oxígeno y azufre (en forma de sulfato y sulfuro)². Además, posee una gran capacidad para formar complejos, en especial con moléculas como: amoníaco, aminas, iones halogenuros y cianuros.

El cadmio se obtiene como subproducto en las menas de zinc, plomo y cobre. Se separa del zinc por destilación o mediante su precipitación en soluciones de sulfatos. El cadmio cuando se calienta reacciona con el oxígeno para formar óxidos. A su vez, reacciona de manera directa con los halógenos y elementos tales como: azufre, selenio y plomo.³⁷ Algunos compuestos de cadmio presentan diferentes grados de solubilidad, siendo los cloruros y sulfatos los compuestos más solubles².

Es posible obtener precipitados de hidróxido de cadmio en soluciones mediante la adición de bases. Sin embargo, los hidróxidos de cadmio se disuelven

rápidamente en un exceso de amoníaco para formar complejos amino,³⁷ por ejemplo, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Se conocen cuatro halogenuros del cadmio y son: CdF_2 , CdCl_2 , CdBr_2 y CdI_2 . En solución acuosa estos compuestos no se encuentran totalmente disociados, es decir, son electrolitos débiles. Pero en solución acuosa el cadmio también puede formar aniones halogenuros complejos (CdX_4^{2-}), con excepción del fluoruro.³⁷³⁷ En la formación de los complejos se presentan cuatro etapas y, las estructuras que se forman son estructuras moderadamente estables. El cadmio también puede formar complejos con ligantes como el amoníaco y las aminas.³⁷

La ingestión de agua y alimentos, la inhalación de partículas de polvo y la inhalación del humo del cigarro son las principales fuentes de exposición a compuestos de cadmio.² Algunas fuentes de contaminación antropogénicas son: fertilizantes, baterías, pigmentos, aleaciones metálicas, plásticos y la quema de combustibles.²

La especie química en la que se encuentre el cadmio y la ruta de exposición afecta el grado de absorción y su distribución en el cuerpo humano. La especie química de cadmio de mayor interés en toxicología es el óxido de cadmio, porque es el compuesto que se encuentra principalmente en el aire. Mientras que el cloruro de cadmio es la especie química más estudiada en pruebas toxicológicas de exposición oral por ser el compuesto de cadmio más común en agua (por su alta solubilidad). La mayoría del cadmio que ingresa al cuerpo humano se acumula en hígado y riñones, siendo su vida media biológica entre 17 a 30 años.² Sólo una pequeña porción se elimina lentamente por la orina y las heces fecales.

Algunos efectos de la inhalación de compuestos de cadmio por periodos de tiempo prolongados son daño en los pulmones y huesos frágiles. A su vez, existe evidencia de que el cadmio acelera los problemas de enfisema pulmonar en fumadores.² Estudios en animales demuestran que la ingestión de cadmio produce

efectos adversos tales como: presión alta, falla en el hígado y daño en el sistema nervioso. No hay estudios que concluyan que la ingestión de cadmio deriva en el desarrollo de cáncer. Síntomas comunes de una ingestión aguda de cadmio son náusea, vómito, salivación, dolor abdominal y diarrea. Se ha demostrado que una exposición prolongada a compuestos de cadmio ocasiona tanto en niños como adultos daño en: hígado, intestinos y riñones. Se ha comprobado que el cadmio aumenta la formación de piedras en los riñones.² Otros efectos adversos de una exposición crónica a cadmio son: anemia, osteomalacia, osteoporosis y dolor espontáneo en los huesos. Nogawa et al.⁴⁷ realizó un estudio en ratas, en el cual demostró que la ingestión de cadmio por periodos de tiempo intermedios (15-364 días) y prolongados (> 365 días) a concentraciones entre 2-8 mg/Kg ocasionó disturbios en el metabolismo renal de la vitamina D, lo cual derivó en un desbalance en la adsorción y excreción de calcio en el riñón. Ocasionando un decremento en el contenido de calcio en los huesos y por consiguiente un incremento de calcio en la orina.

Estudios realizados por Shimizu et al.⁴⁸ determinaron que una exposición aguda a cadmio (1-15 días) a cadmio con dosis que oscilan entre 30 – 138 mg/Kg/día ocasiona necrosis en el hígado. Andersen et al.⁴⁹ realizaron estudios en ratones, en donde administraron dosis orales entre 60-100 mg/Kg y determinaron que la ingestión de cadmio en los ratones ocasionó atrofia y necrosis testicular.

2.2.3 Límites permisibles de los elementos

Debido a los efectos que se pueden presentar en la población expuesta a compuestos de fluoruro y cadmio por periodos de tiempo prolongados, es importante conocer los límites máximos permisibles de estos elementos, con el objetivo de obtener un control sobre los diferentes orígenes antropogénicos y naturales y así evitar o disminuir el contacto de estos elementos y sus compuestos con la población.

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, establece los límites permisibles de calidad para agua de uso y consumo humano. En la Tabla 1.1 se presentan los límites máximos permisibles en agua potable para fluoruro y cadmio según la Norma Oficial Mexicana y otros organismos internacionales.

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles para fluoruro y cadmio en agua potable

Organismo	Concentración(mg/L)	
	Cadmio	Fluoruro
Secretaria de Salud (NOM-127-SSA1-1994) ⁶	0.005	1.5
Environmental Protection Agency ⁵⁰	0.005	2.0
World Health Organization ⁵¹	0.003	1.5

2.3 Adsorción

La **adsorción** es un proceso fisicoquímico en el cual, sustancias presentes en una fase líquida o gaseosa son adsorbidas o acumuladas en una fase sólida y así removidas de la fase líquida o gaseosa. Se llama adsorbente a la fase sólida, mientras que adsorbato se denomina a la sustancia que se desea remover. Existen dos diferentes tipos de adsorción, los cuales se distinguen por la naturaleza de las fuerzas que actúan entre la superficie del adsorbente y el adsorbato. El primer tipo de adsorción se denomina **adsorción física** o **fisisorción**, en el cual el adsorbato se une a la superficie por fuerzas de atracción de tipo van der Waals. El segundo tipo es la **adsorción química** o **quimisorción**, este proceso involucra el intercambio de electrones entre las moléculas del adsorbato y de la superficie del adsorbente. Por lo tanto, en la adsorción química ocurre una interacción más fuerte entre el adsorbato y el adsorbente.

Existen algunas diferencias entre los dos tipos de adsorción, por ejemplo: el calor liberado durante un proceso de fisisorción es entre 10-20 KJ/mol, mientras que para un proceso de quimisorción varía entre 40 a 400 KJ/mol. La adsorción química requiere cierta energía de activación y por ende la velocidad de adsorción es lenta. Mientras que en la adsorción física no se necesita de una alta energía de activación y por lo tanto es un proceso que tiene una elevada velocidad de adsorción. Por último, en la adsorción química se forma una capa unimolecular, mientras que en la fisisorción es un proceso multicapas.

Cuando una superficie sólida es expuesta a una sustancia, las moléculas de la sustancia saturan la superficie del sólido y alguna de estas moléculas se adsorben en la superficie del sólido. Inicialmente la velocidad de adsorción es elevada, porque la superficie se encontraba libre, pero conforme transcurre el proceso de adsorción, la superficie disponible para que una molécula se adsorba es menor y, por lo tanto disminuye la velocidad de adsorción. Al mismo tiempo, la velocidad de

desorción se incrementa. Conforme pasa el tiempo, la velocidad de adsorción sigue decreciendo mientras que la velocidad de desorción se incrementa hasta que se alcance un equilibrio entre ambas velocidades. En este momento, el sistema se encuentra en equilibrio ya que el mismo número de moléculas que se adsorben es el mismo número de moléculas que se desorben. Por lo tanto, para un proceso de adsorción que se encuentra en un estado de equilibrio, la cantidad adsorbida de una sustancia que es x/m es una función que depende de variables tales como la presión y la temperatura⁵².

$$\frac{x}{m} = f(P, T) \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde:

$\frac{x}{m}$: cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio.

P: presión.

T: temperatura.

Cuando la temperatura se mantiene constante para un proceso de adsorción y la cantidad de adsorbente que es removida sólo depende de la presión de equilibrio, tal equilibrio se denomina isoterma de adsorción.

$$\frac{x}{m} = f(P) \quad T = \text{cte} \quad \text{Ec. 2.2}$$

La isoterma de adsorción es el método más extensamente usado para representar el equilibrio de un sistema de adsorción y, mediante una isoterma de adsorción es posible obtener información muy útil sobre la naturaleza del adsorbente, del adsorbato. Las isotermas de adsorción más utilizadas son: Lagmuir, Freundlich, Tempkin y Brunauer-Emmett-Teller (BET).⁵²

2.3.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue la primera ecuación teórica desarrollada para un sistema sólido-gas. Para formular dicha ecuación Langmuir estableció algunas consideraciones⁵²:

- 1) El adsorbato se une a la superficie del adsorbente en sitios definidos, denominados sitios activos.
- 2) En cada sitio activo sólo puede unirse una molécula del adsorbato.
- 3) La energía que se requiere para adsorber una molécula en un sitio activo, es la misma en todos los sitios y, es independiente de la presencia de otra molécula adyacente en la superficie del material. Por lo tanto, el modelo de Langmuir asume que la superficie es perfectamente lisa y homogénea. En la ecuación 2.3 se presenta la expresión matemática de la isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde:

q: cantidad de adsorbato por unidad de masa del adsorbente(mg/g_{material})

q_m: cantidad de adsorbato cuando se ha formado la monocapa(mg/g_{material})

C_e: concentración del adsorbato en el equilibrio(mg/L)

K: es la constante de la isoterma de Lagmuir y se relaciona con la entalpía de adsorción(L/mg)

2.3.2 Isoterma de Freundlich

La ecuación de la isoterma de Lagmuir describe un proceso de adsorción ideal, sin embargo, en cualquier sistema de adsorción se presentan desviaciones las cuales pueden ser como consecuencia de interacciones entre las moléculas del adsorbato que dificulten o faciliten la adsorción.

Estos sistemas no ideales se describen mediante la ecuación de Freundlich. Para un sistema gas-sólido esta ecuación relaciona la cantidad de sustancia adsorbida, x , con la concentración c mediante la ecuación⁵²:

$$q = KC_e^{1/n} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde:

k y n son constantes empíricas.

2.3.3 Isoterma lineal

Existen ocasiones en que los datos de adsorción muestran un comportamiento lineal y estos datos se pueden representar matemáticamente mediante el modelo de la isoterma lineal de acuerdo a la siguiente ecuación⁵²:

$$q = KC_e \quad \text{Ec. 2.5}$$

2.4 Diseño de experimentos

Un **diseño de experimentos** se refiere al proceso de planear, diseñar y analizar una serie de experimentos para que se puedan realizar conclusiones validas de una manera eficiente y efectiva.⁵³ Un diseño de experimentos puede tomar diversas formas pero se distingue por dos razones; la primera es que hay una simultánea variación y evaluación de factores. La segunda es la eliminación sistemática de algunas combinaciones para reducir el costo del diseño de experimentos.⁵⁴

Al elaborar un diseño de experimentos es esencial tener una amplia comprensión del proceso como un sistema en donde se modifican intencionalmente algunos factores y se observa el efecto producido en el sistema (variables de respuesta). Es decir, se observa el grado de interacción entre un factor y una variable de respuesta.

Existen tres principios básicos en un diseño de experimentos y son: realización de réplicas, aleatorización y la formación de bloques. Por la realización de réplicas se entiende la repetición del experimento de manera independiente. El objetivo de la elaboración de réplicas es hacer una estimación del error experimental. La aleatorización implica que el orden en que se realizan los experimentos se determine al azar. Un bloque es un conjunto de condiciones experimentales relativamente homogéneas. Por lo tanto, la técnica de formación de bloques se utiliza para mejorar la precisión en cuanto a comparación entre dos factores de interés.

Existen diversas metodologías mediante las cuales se realiza un diseño de experimentos (diseño factorial completo, diseño factorial fraccionado, superficie de respuesta, etc;) y estas metodologías se les denomina diseño del sistema o arreglo.

En un diseño factorial completo se evalúan todas las posibles combinaciones, mientras que un arreglo factorial fraccionado se omiten algunos experimentos de un diseño factorial completo de acuerdo a reglas estadísticas. En algunas ocasiones no es conveniente elaborar un diseño factorial completo (cuando hay un alto número de factores) ya que se requiere una gran cantidad de recursos. Un diseño de experimentos también se puede ejecutar mediante una superficie de respuesta, la cual es una técnica que permite introducir las variables a evaluar y mediante un modelo matemático determina las condiciones óptimas a las cuales se produce una máxima o mínima respuesta.

Cuando se ha seleccionado el diseño del sistema el siguiente paso es establecer el número de factores y los niveles. Los factores son las variables que se desea evaluar (variables independientes); mientras que los niveles son valores cualitativos o cuantitativos que se asignan a las variables independientes. Es primordial elegir factores que sean representativos del proceso a analizar. Como también es importante establecer el intervalo en que se modificará cada factor (número de niveles). Una vez que se ha seleccionado cada parte del diseño de experimentos se procede a la realización del experimento y posteriormente al análisis estadístico de los datos obtenidos del experimento.

En esta investigación se hará uso de un diseño de experimentos (superficie de respuesta y análisis factorial completo) para determinar las condiciones óptimas de síntesis de las redes poliméricas interpenetradas. Las variables a evaluar son: la temperatura de reacción, tipo de PEI y las relaciones en peso ácido acrílico/polietilenimina, ácido acrílico/agua (solvente), vazo 64(iniciador)/ácido acrílico. El objetivo es sintetizar un material que posea propiedades como: elevada capacidad de adsorción, resistencia mecánica y que sea un material capaz de regenerarse, entre otras características.

Capítulo III

Metodología Experimental

En este capítulo se describen los métodos utilizados para realizar el diseño de experimentos, la síntesis, la caracterización y la evaluación en desempeño de las redes poliméricas interpenetradas.

3.1 Equipos analíticos y reactivos

En esta sección se describen los diferentes equipos analíticos, materiales de laboratorio y reactivos utilizados para realizar el proceso experimental.

3.1.1 Reactivos y soluciones valoradas

A continuación, se hace mención de las características de los reactivos utilizados y del proceso de elaboración de algunas soluciones.

Solución Patrón de 1000 mg/L de fluoruro: en un matraz volumétrico de 1 L se agregaron 200 mL de agua desionizada, después se adicionaron 2.21 g de fluoruro de sodio. Se agitó el matraz hasta que el fluoruro de sodio se disolvió, posteriormente se aforó el matraz con agua desionizada. La solución se guardó en un recipiente de polipropileno.

Solución TISAB: en un vaso de precipitado de 1 L se adicionaron 500 mL de agua desionizada, 58.4 g de NaCl, 57.0 mL de ácido acético glacial y 4.0 g de $C_{14}H_{22}N_2O_8$ (CDTA). Se ajustó el pH en un intervalo de 5.0 y 5.5 con una solución de 6.0 M de NaOH. El sistema se mantuvo en agitación y cuando los reactivos se disolvieron en agua el contenido se transfirió a un matraz volumétrico de 1 L, por último éste se aforó con agua desionizada.

Tabla 1.2 Características de los reactivos y de las soluciones valoradas utilizadas

Reactivo	Pureza	Fabricante
PEI (WF, PR8515 y FG)	Reactivo	BASF
Ácido acrílico	Analítico	Sigma-Aldrich
2-2'-Azobisisobutilonitrilo (Vazo 64)	Analítico	DuPont
Ácido acético glacial	Reactivo	Caledon
Cloruro de sodio	Reactivo	Fermont
Fluoruro de sodio	Analítico	Fermont
Nitrato de cadmio	Reactivo	GFS Chemicals
Trans-1, 2-diaminociclohexano, N, N, N', N'-hidrato de ácido tetraacético (CDTA)	Analítico	Sigma-Aldrich
Solución Valorada de ácido nítrico 0.1 N	Analítico	J.T. Baker
Solución Valorada de hidróxido de sodio 0.01 y 0.1 N	Analítico	J.T Baker
Solución estándar de 100 mg/L de fluoruro	Analítico	Thermo
Solución estándar de 1031 mg/L de cadmio	Analítico	Aldrich

3.1.2 Equipos analíticos

A continuación se mencionan las características de los equipos de laboratorio utilizados en el transcurso de este trabajo de investigación:

Balanza analítica: Ohaus. Discovery

Deionizador: Barnstead. Epure

Electrodo de fluoruro: Thermo Scientific. Electrodo de ion selectivo (fluoruro).

Electrodo de pH: Orion. 720A

Espectrómetro de absorción atómica: Perkin Elmer. AAnalyst 400

Espectrómetro de infrarrojo: Thermo Scientific. Nicolet 6700

Microscopio electrónico de barrido: Philips XL 30 SFEG

Placa de agitación magnética: Barnstead Thermolyne. Cimarec

Potenciómetro: Thermo Scientific. Orion Star.

Regulador de temperatura (reactor): Staco Energy. 3PN1010.

3.2 Diseño de experimentos

En esta investigación se hará uso de un diseño de experimentos (análisis factorial completo y superficie de respuesta) para establecer las condiciones óptimas de síntesis de las redes poliméricas interpenetradas. Las variables a evaluar son: temperatura de reacción, tipo de PEI y las relaciones en peso: AA/PEI, Vazo 64/AA, AA/H₂O. En la Tabla 1.3 se presentan los parámetros a evaluar en ambos diseños de experimentos así como los niveles que toma cada variable.

Tabla 1.3 Parámetros a evaluar en ambos diseños de experimentos con los respectivos niveles que toma cada variable

AA/PEI (% peso)	AA/H₂O (% peso)	Vazo 64/AA (% peso)	Temperatura de reacción (° C)	Tipo de PEI
25, 50, 75, 82.5 y 90	10, 15 y 20	1.5 y 3.0	70 y 90	WF, PR8515 y FG

Para realizar y evaluar tanto el diseño de experimentos factorial completo como de superficie de respuesta se hará uso de un software (MINITAB). En el programa se selecciona el arreglo del diseño (factorial completo, etc;). Posteriormente, se establece tanto el número de factores como sus niveles. En base a esto, el programa muestra el número de experimentos que se deben de realizar. Después de realizar la experimentación se introducen los resultados obtenidos en MINITAB y el programa realiza tanto el análisis como la optimización de los resultados obtenidos en el proceso experimental.

3.3 Síntesis de redes poliméricas interpenetradas

Las relaciones en peso AA/PEI, AA/H₂O y vazo 64/AA utilizadas en los dos diseños de experimentos, descritos anteriormente, se realizaron manteniendo constante la cantidad de ácido acrílico (3 g). De tal manera que se variaron las cantidades de PEI, agua e iniciador. Por lo tanto, en esta sección sólo se hace mención del procedimiento de síntesis de redes poliméricas interpenetradas.

La síntesis de redes poliméricas interpenetradas basadas en PEI y la polimerización del ácido acrílico se realizó de la siguiente manera: en un matraz bola de tres bocas se adicionó la cantidad requerida de agua (de acuerdo al diseño de experimentos). En el matraz, se pesó con precisión la cantidad de polietilenimina. El matraz se colocó en una chaqueta de calentamiento para mantener el sistema a temperatura constante durante la reacción. En la primer boca del matraz se ajustó un termómetro para registrar la temperatura durante la reacción. En la segunda boca se colocó un condensador con la finalidad de condensar los vapores de ácido acrílico generados durante la reacción. En la tercer boca se colocó un tapón y, a través de éste se adicionaron el ácido acrílico y el iniciador (vazo 64). Cuando la solución alcanzó la temperatura de 70° C se adicionó de manera cautelosa la cantidad exacta de ácido acrílico (3 g) y enseguida se agregó el iniciador de la reacción de polimerización del ácido

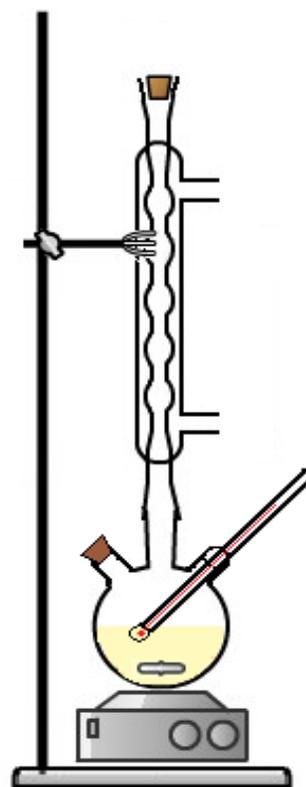


Figura 1.1 Reactor de polimerización.

acrílico, el azobis(isobutironitrilo). Por último, se registró el tiempo que duró la síntesis de las redes poliméricas interpenetradas y finalmente se retiró el material sintetizado del matraz.

Posterior a la síntesis de las muestras, se realizó el lavado de las mismas con el objetivo de eliminar monómero residual. El lavado consistió en sumergir el polímero primero en etanol y posteriormente en agua durante 24 horas con agitación para cada tipo de solvente. Después, las muestras se secaron en la estufa a 80° C hasta alcanzar un peso constante. Para almacenar las muestras, éstas se colocaron en un desecador.

3.4 Caracterización de las muestras

3.4.1 Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua o hinchamiento de la red (swelling) brinda una idea del grado de entrecruzamiento de las redes poliméricas interpenetradas. Es decir, una elevada capacidad de absorción de agua o hinchamiento es consecuencia de un bajo entrecruzamiento del material, mientras que un valor pequeño de hinchamiento es debido a un elevado grado de entrecruzamiento de la red polimérica interpenetrada.

La metodología para determinar la capacidad de absorción de agua fue la siguiente: se pesó un pequeño trozo de red polimérica interpenetrada libre de humedad, después se colocó el material inmerso en agua desionizada a temperatura ambiente. En intervalos de tiempo definidos se retiró la red polimérica interpenetrada del agua, se sacudió ligeramente para eliminar el exceso de agua y se registró el peso de la muestra húmeda. Esta operación se repitió hasta que la

red humedecida alcanzó un peso constante. El grado de hinchamiento de la red se define de la siguiente manera:

$$S_w = \frac{W_s - W_D}{W_D} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde:

S_w : capacidad de absorción de agua, sin unidades.

W_s : peso de la red polimérica interpenetrada húmeda (g)

W_D : peso de la red polimérica interpenetrada seca (g)

3.4.2 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopía en el infrarrojo es una herramienta útil para el análisis estructural de muestras, en términos de la identificación de sus especies químicas. La región del espectro que pertenece al infrarrojo abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12 800 a 10 cm^{-1} . Para que una molécula absorba en el infrarrojo debe sufrir un cambio neto en el momento bipolar, como consecuencia de su movimiento vibracional o rotacional. Los espectros de absorción en el infrarrojo se explican suponiendo que son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros⁵⁵.

La técnica de espectroscopía en el infrarrojo ofrece un análisis cualitativo de los grupos funcionales presentes en la muestra. La frecuencia a la cual un grupo funcional absorbe en el infrarrojo se conoce como *frecuencias de grupo*. Por consiguiente, conociendo la longitud de onda a la cual absorbe un grupo funcional específico, es posible determinar si éste se encuentra en la muestra.

La polietilenimina es un polímero que tiene grupos amino primarios, secundarios y terciarios; mientras que el poli(ácido acrílico) posee una gran cantidad de grupos

carboxílicos. En las redes poliméricas interpenetradas son los grupos funcionales carboxílicos los que llevan a cabo la adsorción de cadmio. Mientras que los grupos amino realizan la adsorción tanto de cadmio como de fluoruro. Por lo tanto, es muy importante efectuar un análisis mediante espectroscopía de infrarrojo, porque permite determinar si estos grupos funcionales prevalecen intactos durante el proceso de síntesis de la red polimérica interpenetrada o bien si hay alguna interacción entre estos grupos, es decir, la formación de un nuevo enlace.

Para realizar el análisis de infrarrojo se pulverizó el material con un mortero de agata limpio. El material pulverizado se introdujo en la estufa a 100 °C durante 1 día para eliminar el agua que puede estar presente en el material. Una vez seco el material se efectuó el análisis por espectroscopía de infrarrojo mediante la técnica de reflectancia total (ATR, por sus siglas en inglés) utilizando un cristal de selenuro de zinc, en un intervalo de números de onda entre 4000 a 650 cm^{-1} , con un barrido de 32 conteos.

3.4.3 Solubilidad

Determinar la solubilidad de las redes poliméricas interpenetradas es un aspecto importante dentro de la caracterización del material. Porque el material durante un proceso de adsorción estará en contacto con el agua. Por tal motivo, es importante saber si las redes poliméricas interpenetradas no son materiales solubles en agua. Además, determinar la solubilidad es un parámetro muy importante en esta investigación porque los polímeros que forman la red polimérica interpenetrada son materiales solubles en agua. Por lo tanto, se realizaron experimentos en donde se determinó la solubilidad de las redes poliméricas interpenetradas en agua y a diferentes condiciones de pH.

Se determinó la solubilidad de las redes poliméricas interpenetradas en agua de la siguiente manera: en tres tubos Falcon de 50 mL se colocaron 30 mL de agua

desionizada, posteriormente se ajustó el pH de las soluciones (2, 6 y 11) con el objetivo de evaluar la solubilidad del material bajo diferentes condiciones de pH. Una vez que se ajustó el pH de la solución se colocaron 0.3 g de muestra. La red polimérica interpenetrada se mantuvo en contacto con la solución durante siete días. Cabe resaltar que el pH de la solución solamente se ajustó al inicio del experimento. Esta prueba se realizó para tres muestras que fueron sintetizadas con diferente tipo de PEI. Posteriormente, las muestras se retiraron del agua y se sometieron a un proceso de secado por dos días. Por último las muestras se pesaron y se determinó la solubilidad de las muestras utilizando la siguiente fórmula:

$$\%S = \frac{W_A - W_D}{W_A} \times 100 \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde:

% S: porcentaje de la muestra que se solubilizó, sin unidades.

W_A : peso de la muestra antes de estar en contacto con el solvente (g)

W_D : peso de la muestra después de estar en contacto con el solvente (g)

3.4.4 Microscopía electrónica de barrido

La superficie de los materiales adsorbentes se analizó por medio de un microscopio electrónico de barrido. El procedimiento de análisis de la muestra fue el siguiente. La muestra se pulverizó mediante un mortero de ágata y el material fue adherido sobre una película de carbón que fue colocada en un portamuestras de aluminio. En seguida el portamuestras se llevó a una cámara donde se recubrió con una delgada capa de oro durante 60 segundos. El recubrimiento con oro se realizó para obtener una mejor resolución de las imágenes. Porque el oro posee una mayor conductividad eléctrica con respecto a otros elementos. Posteriormente el portamuestras se introdujo en el interior de la cámara del microscopio donde se

bombardamiento con un haz de electrones. Los electrones retrodispersados son los que se emplean para visualizar los contrastes de tonos de gris debido a las diferencias en composición química en la superficie del material.

3.5 Evaluación del material

3.5.1 Punto de carga cero

El punto de carga cero es el valor de pH en el cual la carga neta en la superficie del material es cero.⁵⁶ A valores de pH por encima del punto de carga cero, la superficie del material estará cargada prioritariamente de manera negativa. En cambio, por debajo del punto de carga cero, la carga predominante en la superficie del material será positiva. Es importante determinar el punto de carga cero del material porque si el objetivo es la remoción de aniones, el pH del agua debe estar por debajo del punto de carga cero. Pero si se desea remover cationes, el pH del agua a tratar debe estar por encima del punto de carga cero.

El punto de carga cero de las muestras fue determinado por el método de titulación de masas.⁵⁷ En esta metodología, se colocaron diferentes cantidades de material (0.1, 0.25, 0.5, 1 y 1.5 g) en viales de polipropileno y se adicionaron 10 mL de agua desionizada. La solución se burbujeó con nitrógeno durante un minuto, con el objetivo de eliminar el dióxido de carbono disuelto en el agua. Se cerraron los viales y se dejó la solución en reposo durante 3 días. Posteriormente, se midió el pH de las muestras y se graficaron los resultados obtenidos, colocando en el eje de las abscisas, la masa del material, y en el eje de las ordenadas, el pH obtenido de las muestras. Cuando el pH de la muestra ya no cambió con respecto a la masa del material, ese se consideró como el valor del punto de carga cero.

3.5.2 Distribución de carga superficial

La distribución de carga superficial se determinó empleando el método propuesto por Kuzin y Loskutov, (1996).⁵⁸ En viales de polipropileno se adicionaron 40 mL de solución 0.1 N de NaCl y 0.4 g material (red polimérica interpenetrada). Se ajustó el pH de las soluciones en un intervalo de 2 a 11, y para ello se utilizó una solución 0.1 N de HCl o bien con una solución 0.1 N de NaOH. Al momento de ajustar el pH, la solución se burbujeó con nitrógeno; con el objetivo de eliminar el dióxido de carbono disuelto en el agua. Se registró el volumen de ácido o base necesario para ajustar el pH de la solución. Los viales se cerraron y se mantuvieron en agitación durante 3 días (tiempo en el cual se considera que se alcanza el equilibrio). Al término de este periodo de tiempo se midió el pH de la solución. De igual manera, se hicieron blancos para cada valor de pH, los cuales consistían en soluciones de 0.1 N de NaCl que fueron sometidas al mismo procedimiento pero sin agregar el polímero.

Para obtener la carga neta en la superficie del material primero se grafica en el eje de las abscisas el volumen de ácido o base necesario para ajustar el pH contra el valor de pH final (en equilibrio) de las muestras. Se obtienen dichas curvas tanto para la muestra como para el blanco. El valor de pH en el cual se intercepten las curvas de la muestra y del blanco será el punto de carga cero del material.

Para obtener la curva de la distribución de carga superficial del material, se grafica el pH en el eje de las abscisas contra la carga superficial a un determinado valor de pH. Para determinar la carga superficial en el material se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_s = \frac{C_N (V_B - V_A)}{m} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde:

C_s : carga superficial de la red polimérica interpenetrada a un determinado valor de pH (mmol/g_{material})

C_N : concentración de la solución neutralizante (mmol/L)

V_A : volumen empleado de la solución de NaOH ó HCl para alcanzar el valor determinado de pH final en el experimento con la muestra (L)

V_B : volumen empleado de la solución de NaOH ó HCl para alcanzar el valor determinado de pH final en el experimento en el blanco (L)

m : masa de la red polimérica interpenetrada (g)

3.5.3 Isotermas de adsorción de fluoruro y cadmio

El objetivo de la presente investigación es la síntesis de un material polimérico para la remoción de fluoruro y cadmio en solución acuosa. Por lo tanto, una parte esencial de la investigación es obtener un material con una elevada capacidad de adsorción y que a su vez sea factible la regeneración del mismo.

La metodología para determinar la capacidad de **adsorción de fluoruro** del material es la siguiente: se preparan soluciones de 30 mL de fluoruro de sodio (NaF) a diferentes concentraciones (50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 y 700 mg/L). Se ajusta el valor de pH a tres con una solución 0.1 N de HNO₃. Posteriormente, se colocan 0.3 g de muestra. Para asegurar un buen contacto entre el material y la solución, se agita el sistema y se mantiene a temperatura constante (298 K). También se realizaron blancos de las muestras, es decir soluciones que pasaron por el mismo procedimiento experimental pero que no se les adicionó el polímero. Para determinar la concentración de fluoruro en solución se prepara una curva de calibración de 5, 25, 50 y 100 mg/L a partir de una solución estándar de 100 mg/L de fluoruro. Para determinar la concentración de fluoruro de las soluciones problema se realizaron diluciones cuyas concentraciones estuvieran dentro de la curva de calibración. Posteriormente, de estas diluciones se toman 2 mL y se

vierten en un vial de polipropileno. A este vial se le agregan 2 mL de solución TISAB. El objetivo de la solución TISAB es eliminar los complejos que forme el fluoruro en solución acuosa y éste pueda ser medido sin interferencias. Por último, la concentración de fluoruro se determina en la solución que fue preparada en el vial de polipropileno mediante un electrodo de ion selectivo.

La metodología para determinar la capacidad de **adsorción de cadmio** del material es la siguiente: se preparan soluciones de 30 mL de nitrato de cadmio en un intervalo de concentraciones entre 10 a 120 mg/L. Se ajusta el pH de la solución a seis y en cada solución se adicionan 0.06 g de material. Las soluciones se mantienen en agitación y temperatura constante. También se realizaron blancos de las muestras, es decir soluciones que pasaron por el mismo procedimiento experimental pero no se les adicionó el polímero. Cuando las muestras alcanzaron el equilibrio se determinó la concentración de cadmio en la solución mediante espectroscopía de absorción atómica. Para determinar la concentración de cadmio en la solución se preparó una curva de calibración de 5, 10, 20, 40, 60, 80 y 120 mg Cd/L a partir de una solución estándar de 1023 mg/L de cadmio. La cantidad de cadmio presente en la solución se determinó por espectroscopía de absorción atómica a una longitud de onda de 280.8 nm.

3.5.4 Isotermas de desorción de fluoruro y cadmio

Al término de la isoterma de adsorción de fluoruro o de cadmio, el material se retira de la solución y se coloca en agua desionizada durante diez segundos. El valor de pH del agua desionizada debe ser el mismo al cual se realizó la isoterma de adsorción. El objetivo del procedimiento anterior es eliminar fluoruro o cadmio que no se encuentre adsorbido en el material, es decir, eliminar la solución de fluoruro o cadmio que se encuentra en los poros del polímero. Posteriormente, el material se coloca en 30 mL de agua desionizada a pH de 9 para realizar la

desorción de fluoruro y a un valor de pH de 2.5 para la desorción de cadmio. La solución se mantiene en agitación y temperatura constante (298 K) hasta que el sistema alcance el equilibrio. Es importante destacar que el proceso de desorción se realiza sin control de pH porque en experimentos previos se observó que el pH no variaba de manera significativa. Probablemente se deba a la alta concentración de protones en la solución acuosa.

3.5.5 Metodología para determinar la cantidad de fluoruro y cadmio en el material en los procesos de adsorción y desorción

La cantidad de fluoruro y cadmio que fue adsorbida por las redes poliméricas interpenetradas se determinó mediante un balance de masa, el cual se presenta en la siguiente ecuación:

$$q_a = \frac{C_o V_o - C_f V_f}{m} \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$V_f = V_o + V_a \quad \text{Ec. 2.10}$$

Donde:

q_a : cantidad de fluoruro o cadmio adsorbido por unidad de masa del adsorbente(mg elemento/g_{polímero})

C_o : concentración inicial del elemento en la solución (mg del elemento/L)

V_o : volumen inicial de la solución (L)

C_f : concentración final del elemento en la solución(mg del elemento/L)

V_f : volumen final de la solución (L)

V_a : volumen total adicionado de solución de HNO₃ ó NaOH a la isoterma de adsorción para ajustar el pH (L)

m : peso de la red polimérica interpenetrada (g)

La cantidad de fluoruro o cadmio que permaneció adsorbido en el material después del proceso de desorción se calculó efectuando un balance de masa, el cual es representado en la siguiente ecuación:

$$q_d = \frac{q_a m - C_f V_f}{m} \quad \text{Ec. 2.11}$$

Donde:

q_a : cantidad del elemento adsorbido en el material al inicio de la etapa de desorción ($\text{mg}_{\text{elemento}}/\text{g}_{\text{materia}}$)

q_d : cantidad del elemento adsorbido en el material al final de la etapa de desorción ($\text{mg}_{\text{elemento}}/\text{g}_{\text{material}}$)

Si el proceso de adsorción es reversible, parte del elemento adsorbido se desorbe y se transfiere a la solución para establecer un nuevo equilibrio. Si el proceso de adsorción es completamente reversible, el equilibrio del proceso de desorción deberá corresponder al equilibrio de una isoterma de adsorción que se realice al pH en el cual se lleva a cabo el proceso de desorción.



Capítulo IV

Resultados y Discusión

4.1 Diseño de experimentos

La síntesis de redes poliméricas interpenetradas se basó en dos diseños de experimentos donde se evaluaron diversos parámetros de síntesis. El primer diseño consistió en un diseño de experimentos *factorial completo*. Mientras que el segundo fue un diseño de experimentos de *superficie de respuesta*. En las secciones 4.1.1 y 4.1.2 se especifica cada tipo de diseño de experimentos.

4.1.1 Diseño de experimentos factorial completo

Se realizó un diseño de experimentos factorial completo con el objetivo de establecer los parámetros que influyen principalmente en la síntesis de redes poliméricas interpenetradas. Se evaluaron tres factores: temperatura inicial de reacción y las relaciones en peso AA/PEI y vazo 64/AA. Las variables de respuesta del diseño de experimentos fueron: solubilidad del material, capacidad de absorción de agua y conversión. Se establecieron dos niveles tanto para la temperatura de reacción como para la relación vazo 64/AA. En tanto que para la relación AA/PEI se establecieron tres niveles. Los valores que tomaron estos niveles se presentan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.4 Parámetros a evaluar en el diseño de experimentos factorial completo

AA/PEI (% peso)	Vazo 64/AA (% peso)	Temperatura de reacción(° C)
25, 50 y 75	1.5 y 3.0	70 y 90

Los resultados obtenidos en el diseño de experimentos factorial completo se indican a continuación.

En la Figura 1.2 se presentan tres gráficos en los cuales en el eje de las abscisas se grafican los niveles para cada parámetro (temperatura, AA/PEI y Vazo 64/AA) y, en el eje de las ordenadas se muestran los dos niveles de la variable de respuesta, es decir si el material es soluble o insoluble en agua.

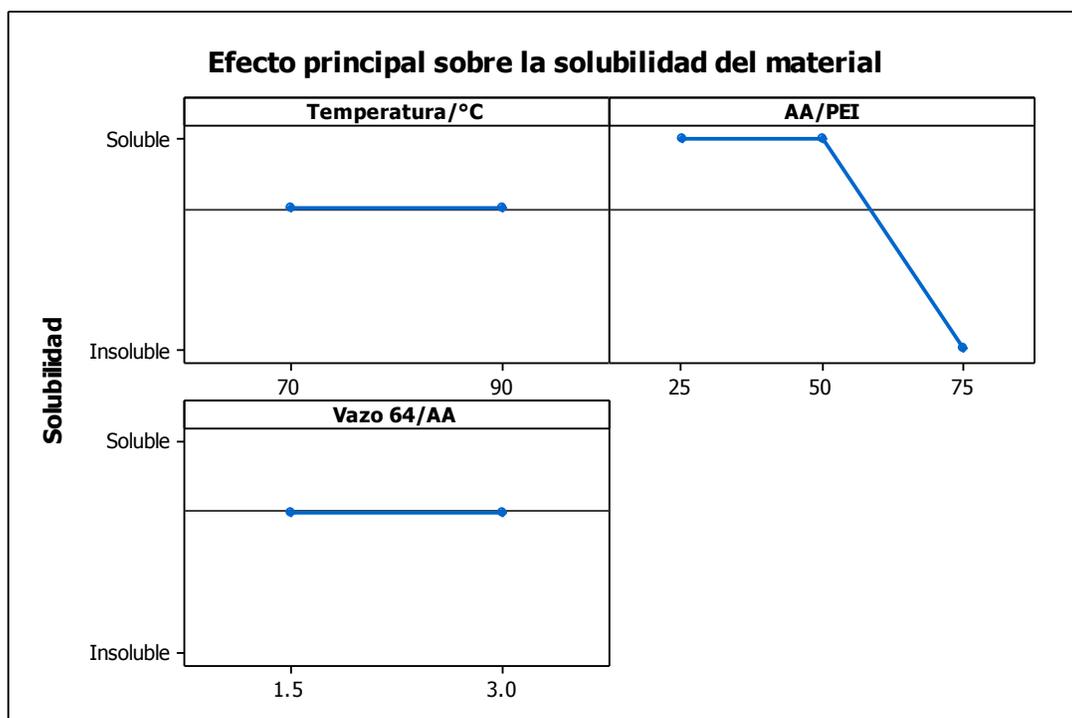


Figura 1.2 Efecto de diversas variables sobre la solubilidad del material.

En la Figura 1.2 se logra apreciar que tanto la temperatura como la relación vazo 64/AA no tienen efecto sobre la solubilidad del material, en el intervalo de los niveles explorados; ya que no hay una variación en la pendiente de las gráficas correspondientes a los factores mencionados (temperatura y vazo 64/AA). Mientras que la relación AA/PEI fue la única variable que sí afectó la solubilidad del material. En la gráfica se observa que las redes poliméricas interpenetradas con una relación del 75% AA/PEI, son las únicas muestras que no fueron solubles en agua. Lo anterior se puede atribuir a que conforme disminuyó la relación AA/PEI, la cantidad de PEI en la red interpenetrada se incrementó y éste se

convirtió en la fase continua (predominante), y dado que el PEI es soluble en agua, el producto fue también soluble.

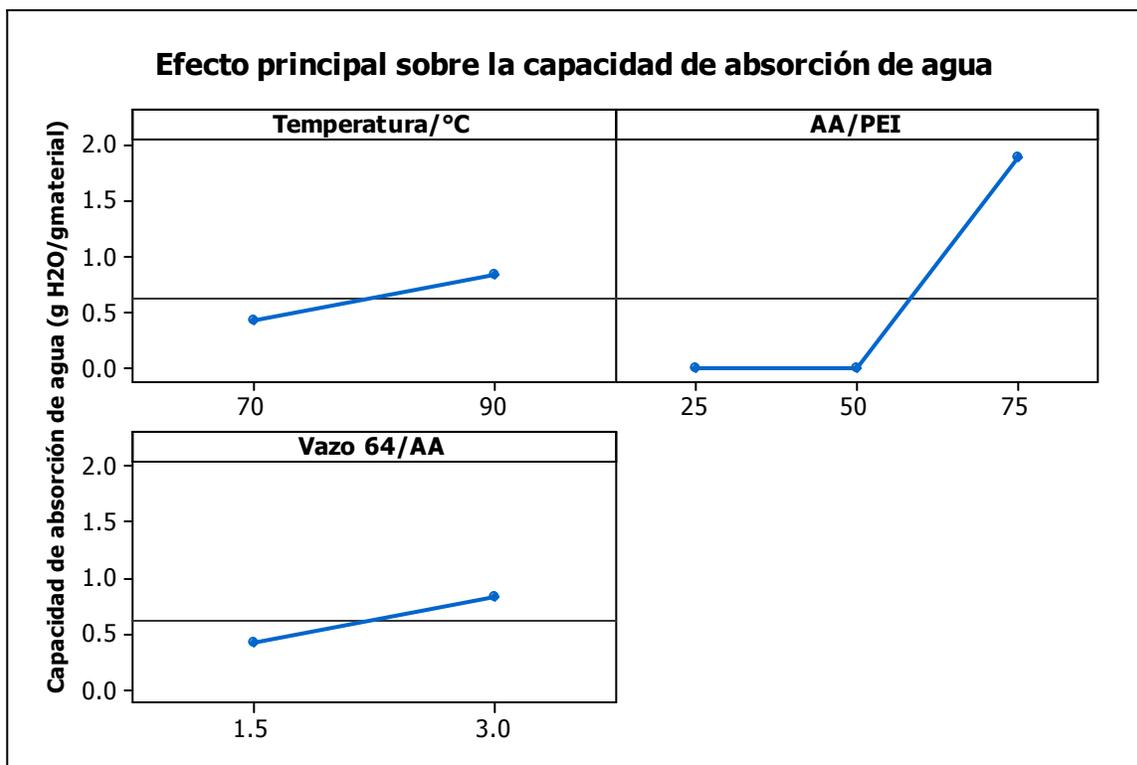


Figura 1.3 Efectos de diversas variables sobre la capacidad de absorción de

En la Figura 1.3 se presenta el efecto que tiene cada factor sobre la capacidad de absorción de agua. A partir de dicha Figura, se observa que tanto la temperatura de reacción como la relación vazo 64/AA tuvieron un ligero efecto en la capacidad de absorción de agua. Con respecto a la relación AA/PEI, son las redes poliméricas interpenetradas con una relación del 75 % AA/PEI las únicas muestras no solubles en agua; siendo capaces de absorber cerca de 2 g de agua por cada gramo de material. Los resultados de este experimento indican que las redes poliméricas interpenetradas se comportan como un material absorbente, es decir, que al estar en contacto con el agua, este material es capaz de retener entre sus cadenas poliméricas moléculas de agua, a través del establecimiento de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del poli (ácido acrílico), los grupos amino del PEI y los hidrógenos del agua. Si bien, el objetivo de esta investigación no es

la creación de un material superabsorbente, este parámetro se usa como un indicativo de la cantidad de entrecruzamientos químicos que ocurren durante la síntesis de redes poliméricas interpenetradas, como se discutirá más adelante.

En la Figura 1.4 se presenta el efecto de cada variable con respecto al porcentaje de conversión de la reacción de polimerización.

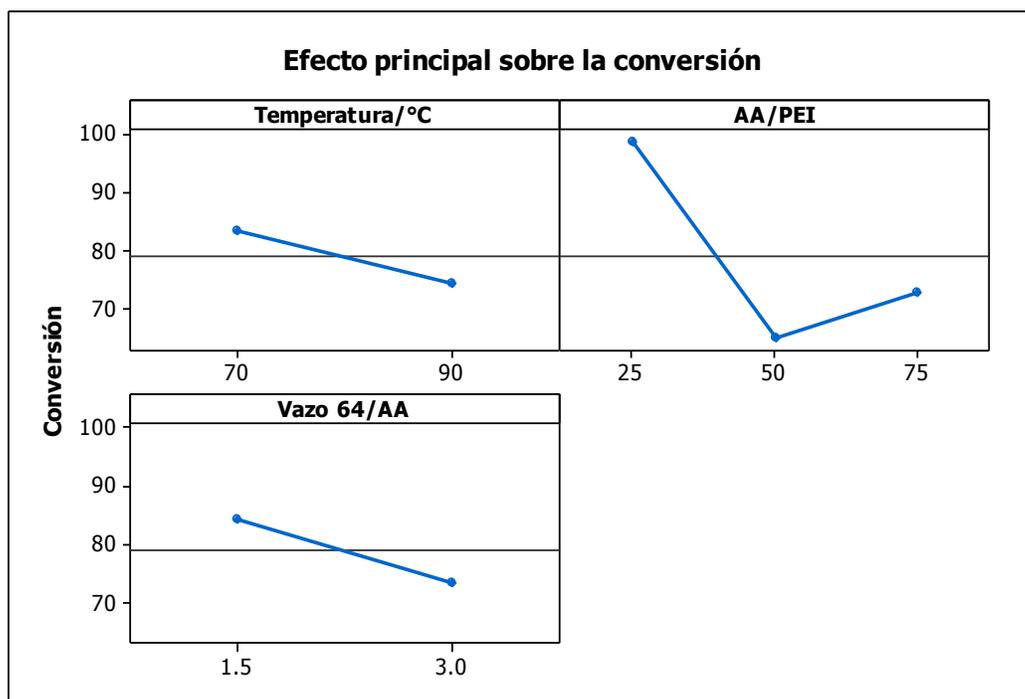


Figura 1.4 Efectos de diversas variables sobre la conversión de la reacción

En la Figura 1.4 se aprecian tres gráficas en las cuales se representa la conversión de la reacción de polimerización en el eje de las ordenadas y en el eje de las abscisas se muestran los niveles de cada parámetro evaluado. En la Figura 1.4 sobresale el efecto de la relación AA/PEI. Se observa que las redes poliméricas interpenetradas con una relación AA/PEI del 25 % presentaron conversiones cercanas al 100 %. Esto se debe principalmente a que conforme disminuye la relación AA/PEI se incrementa la cantidad de PEI en el sistema de reacción para una misma cantidad de ácido acrílico. Por lo tanto, como la cantidad de PEI es mayor, éste podría estar “atrapando” a las moléculas de ácido acrílico en el medio de reacción, garantizándose así su polimerización.

Por otro lado, aunque usualmente el incremento de la temperatura tiende a favorecer la conversión de una reacción, en este caso hay un ligero decremento

de ésta. Lo anterior puede ser atribuido al hecho de que el incremento de la temperatura promueve la evaporación del ácido acrílico. Aunque en el sistema de reacción se colocó un condensador, es posible que parte del ácido acrílico se esté perdiendo o bien se dificulte la incorporación de ácido acrílico desde la fase gaseosa hacia el sistema de reacción.

Con respecto, al efecto de la relación vazo 64/AA, se observa un decremento en la conversión con una relación de 3 % vazo 64/AA. Lo cual, es posible explicar de la siguiente manera: si al inicio de la reacción existe una mayor cantidad de iniciador se promueve un incremento en la cantidad de monómeros activos, es decir, moléculas de ácido acrílico que son el inicio de una cadena polimérica. Un incremento en la cantidad de monómeros activos induce también que se generen una gran cantidad de cadenas poliméricas; sin embargo, el ácido acrílico se consume rápidamente. Por lo tanto, se generan cadenas de poli(ácido acrílico) más cortas y, probablemente durante el lavado del producto, estas cadenas poliméricas más cortas se pierdan porque éstas se difunden más fácilmente a través de la red interpenetrada.

Analizando el diseño de experimentos factorial completo se establecieron las mejores condiciones para realizar la síntesis de redes poliméricas interpenetradas. Dichas condiciones se presentan en la Tabla 1.4.

Tabla 1.5 Parámetros de síntesis óptimos mediante el diseño de experimentos factorial completo

AA/PEI (% peso)	Vazo 64/AA (% peso)	Temperatura de reacción(° C)
75	1.5	70

4.1.2 Diseño de experimentos de superficie de respuesta

Mediante el diseño de experimentos factorial completo se obtuvieron parámetros de síntesis importantes, sin embargo, se consideró necesario realizar otro diseño de experimentos, en el cual se profundizara el análisis de algunos parámetros ya estudiados e incluso evaluar otros. Por lo tanto, se realizó un diseño de experimentos mediante superficie de respuesta en el cual se analizó con mayor detalle la relación AA/PEI y se insertaron nuevos parámetros como tipo de PEI y AA/H₂O. Para realizar el diseño de experimentos se establecieron 3 factores y cada factor tuvo tres niveles. En la Tabla 1.5 se presentan los parámetros a evaluar y los niveles que tomó cada factor.

Tabla 1.6 Parámetros a evaluar en el diseño de experimentos de superficie de respuesta

AA/PEI (% peso)	Tipo de PEI	AA/H ₂ O (% peso)
75, 82.5 y 90	WF, PR8515 y FG	10, 15 y 20

Al introducir el tipo de PEI como un parámetro de análisis en el diseño de experimentos se buscó establecer el efecto del peso molecular del PEI y de la cantidad de grupos amino. En la Tabla 1.6 se presentan algunas características de los diferentes tipos de PEI empleados.

Tabla 1.7 Peso molecular y cantidad de grupos amino de acuerdo al tipo de PEI⁵⁹

Tipo de PEI	Peso molecular	Cantidad de grupos amino		
		Primarios	Secundarios	Terciarios
WF	25 000	225	185	171
PR 8515	2 000	76	69	53
FG	800	7	8	4

De igual forma, en la Tabla 1.7 se presentan las relaciones en peso así como el tipo de PEI utilizados en la síntesis de las redes poliméricas interpenetradas de acuerdo al diseño de experimentos de superficie de respuesta.

Tabla 1.8 Características de síntesis de las redes poliméricas interpenetradas de acuerdo al diseño de experimentos de superficie de respuesta

Número de muestra	AA/PEI	Tipo de PEI	AA/H ₂ O
1	90	WF	15
2	75	PR 8515	20
3	75	WF	15
4	82.5	PR 8515	15
5	75	PR 8515	10
6	90	PR 8515	10
7	82.5	PR 8515	15
8	82.5	FG	20
9	82.5	WF	10
10	90	PR 8515	20
11	75	FG	15
12	90	FG	15
13	82.5	PR 8515	15
14	82.5	FG	10
15	82.5	WF	20

En este diseño de experimentos la variable de respuesta fue la capacidad de adsorción de cadmio y de fluoruro. La finalidad de evaluar este parámetro en el diseño de experimentos es identificar las muestras que presenten una mayor capacidad de adsorción tanto de fluoruro como de cadmio y llevar a cabo la caracterización de dichas muestras.

En la Figura 1.5 se presenta la gráfica de superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de fluoruro, la cual se realizó a un valor de pH de 3 y una temperatura de 298 K. Los experimentos de adsorción de fluoruro se realizaron a un pH de 3 porque el punto de carga cero del material fue cercano a 4.2. Es decir, que si el material se encuentra inmerso en una solución con un pH menor del punto de carga cero, la carga neta en la superficie del material será positiva y, bajo estas condiciones, se propicia la adsorción de aniones como el fluoruro.

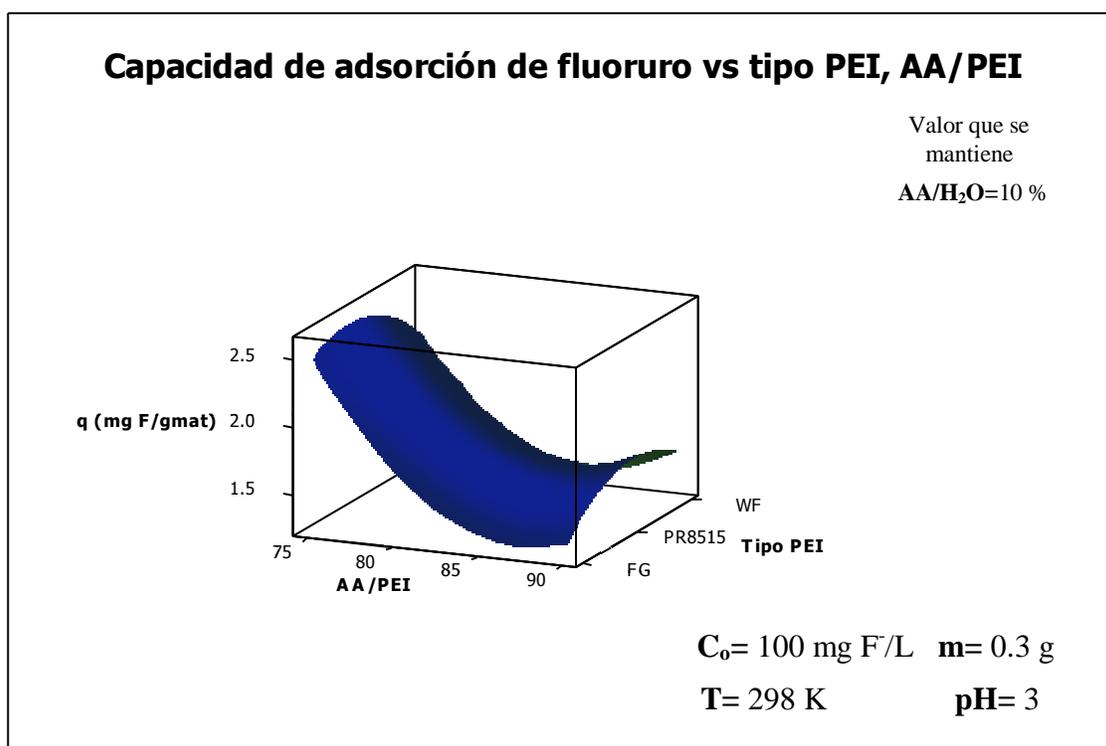


Figura 1.5 Superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de fluoruro con respecto a la relación AA/PEI y el tipo de PEI.

Es posible apreciar que la capacidad de adsorción de fluoruro se incrementó conforme disminuyó la relación AA/PEI, lo anterior se atribuye a un aumento en la cantidad de PEI en el material, lo cual indujo un incremento en la cantidad de grupos amino en la red polimérica interpenetrada. A su vez, en la Figura se observa que la mayor capacidad de adsorción de fluoruro ocurre cuando las muestras fueron sintetizadas a partir de PEI PR8515 y WF. Lo anterior, es

atribuible a que tanto el PEI PR8515 y PEI WF presentan la mayor cantidad de grupos amino de acuerdo a los datos de la Tabla 1.6, es decir, si el mecanismo de adsorción de fluoruro es por medio de atracción electrostática entre el ión fluoruro y los grupos amino protonados, entonces, la presencia de una mayor cantidad de grupos amino favorece la adsorción del fluoruro.

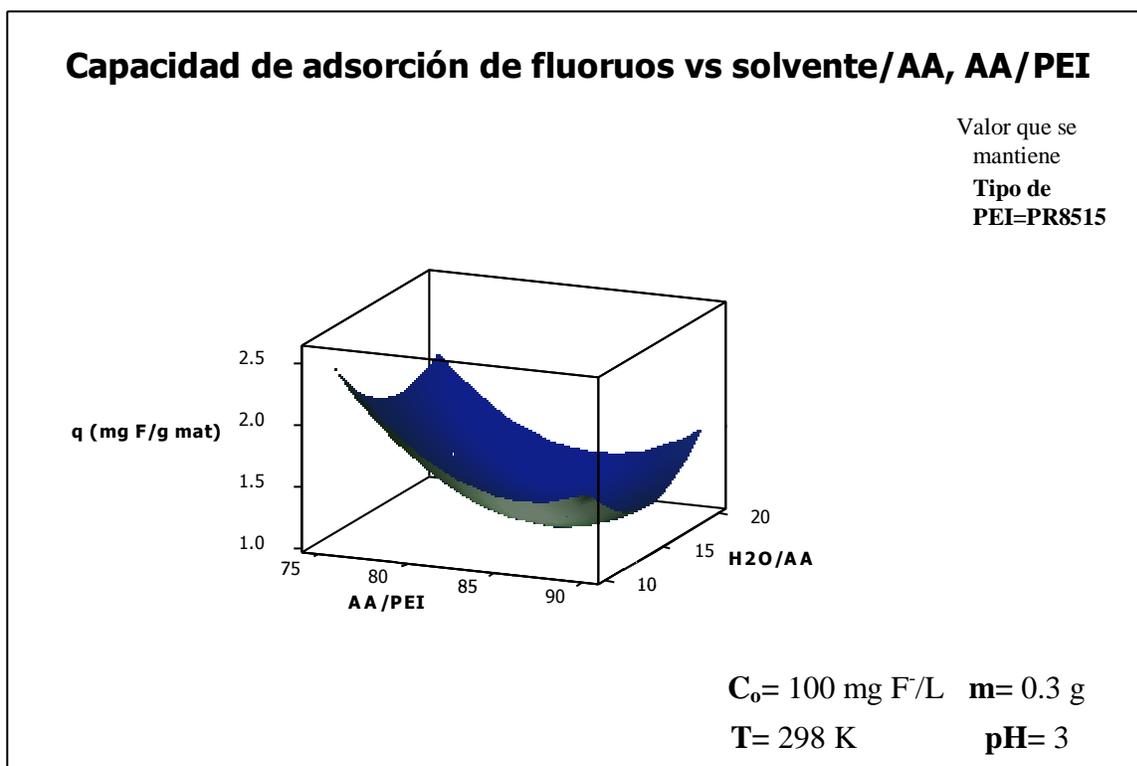


Figura 1.6 Gráfica de superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de fluoruro con respecto a la relación AA/H₂O y AA/PEI.

En la Figura 1.6 se presenta la gráfica de la capacidad de adsorción de fluoruro con respecto a la relación AA/H₂O y la AA/PEI. En la Figura es posible observar que la capacidad de adsorción de la muestra es mayor a medida que se redujo la relación AA/PEI, lo cual es consistente con la Figura 1.5.

También se determinó la capacidad de adsorción de cadmio de las quince muestras del diseño de experimentos de superficie de respuesta. Los experimentos de adsorción de cadmio se realizaron a un pH de 6 porque el punto

de carga cero del material fue cercano a 4.2. Es decir, que si el material se encuentra inmerso en una solución con un pH mayor al punto de carga cero, la carga neta en la superficie del material será negativa y, bajo estas condiciones, se propicia la adsorción de cationes como el cadmio. Los resultados se analizaron por MINITAB con la finalidad de generar las gráficas de superficie de respuesta.

En la Figura 1.7 se presenta la grafica de superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de cadmio con respecto a la relación AA/PEI y el tipo de PEI.

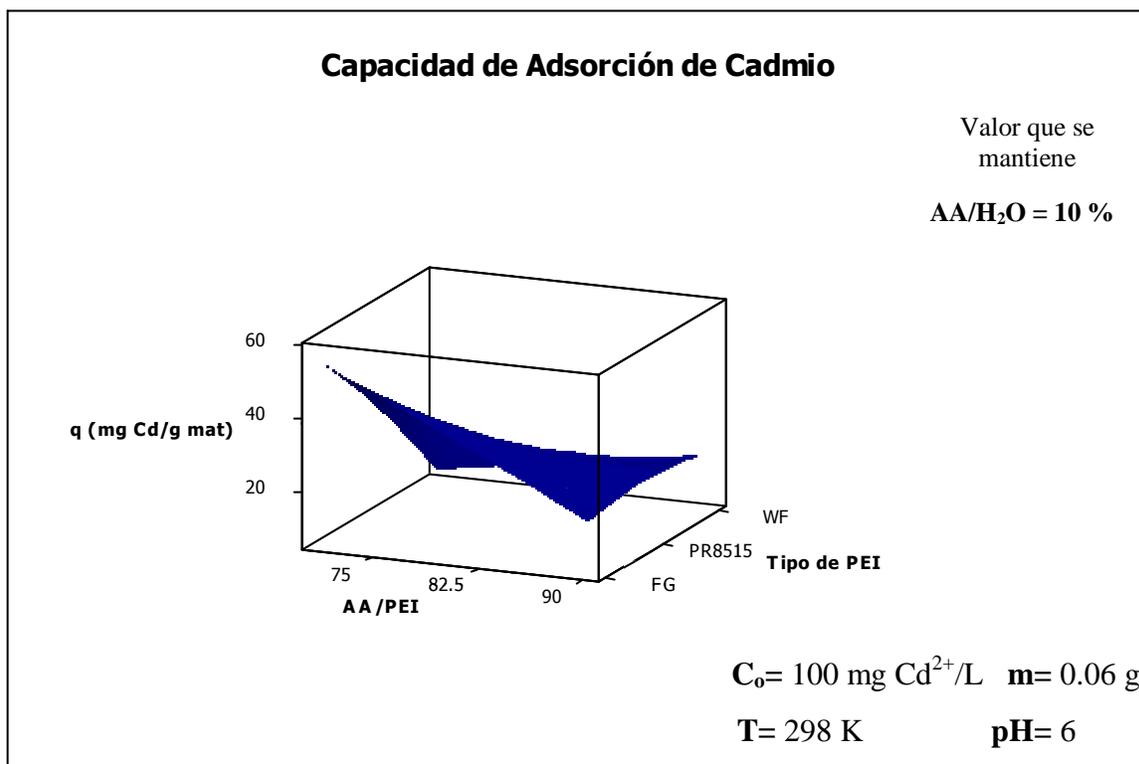


Figura 1.7 Gráfica de superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de cadmio con respecto a las relaciones AA/PEI y tipo de PEI.

En la Figura 1.7 se aprecia que se incrementó la capacidad de adsorción de cadmio al disminuir la relación AA/PEI. Lo anterior, es consecuencia de un aumento en la cantidad de grupos amino en el material; debido a que uno de los mecanismo de adsorción de cadmio es por el par libre de electrones del grupo amina. En la Figura 1.7 con respecto al tipo de PEI, se aprecia que a una relación

AA/PEI del 90 % la capacidad de adsorción de cadmio no varía en función del tipo de PEI. Lo cual, muy probablemente ocurre porque a dicha relación, el 90 % del material es poli (ácido acrílico) y por lo tanto, son sus grupos carboxílicos los que llevan a cabo la adsorción de cadmio, predominantemente. Es decir, la cantidad de grupos amino en el material es muy pequeña con respecto a la cantidad de grupos carboxílicos presentes en el material.

En la Figura 1.8 se presenta la gráfica de superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de cadmio con respecto a las relaciones en peso AA/PEI y AA/H₂O.

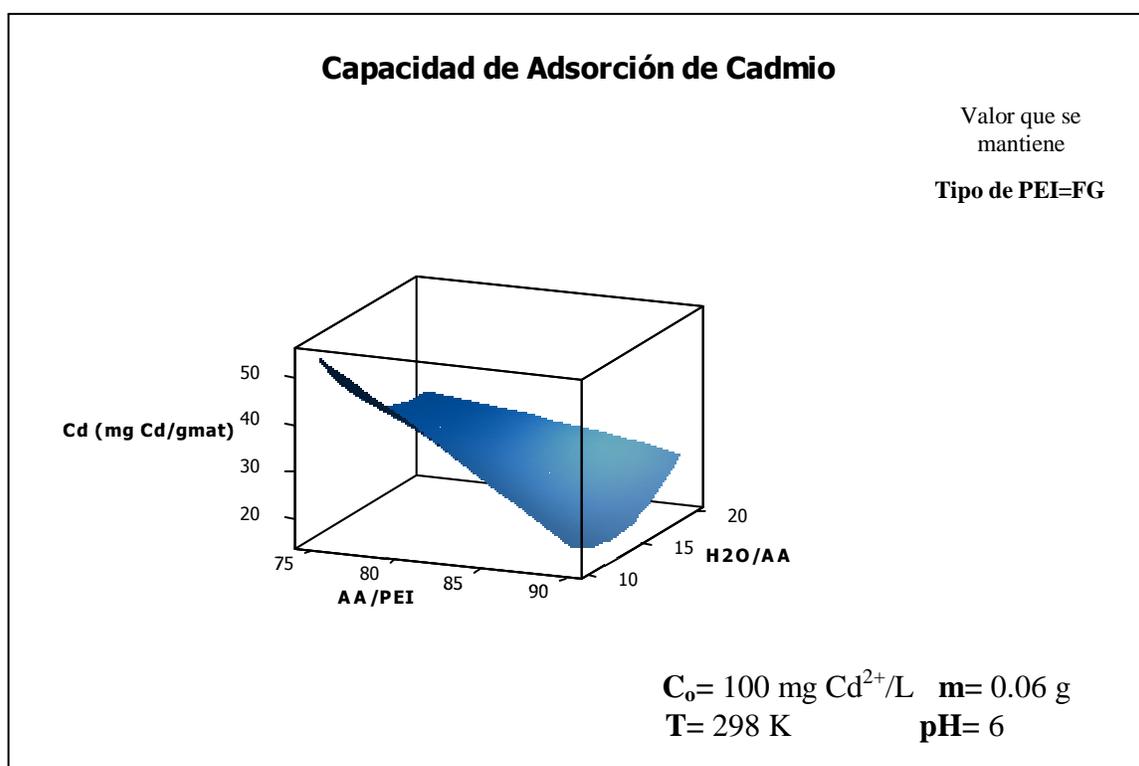


Figura 1.8 Gráfica de superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de cadmio con respecto a las relaciones AA/PEI y AA/H₂O.

En la Figura 1.8 se aprecia que la capacidad de adsorción de cadmio incrementa conforme aumenta la relación AA/H₂O, cuando se mantiene constante la relación AA/PEI del 90 %. Este comportamiento puede ser debido a que la misma cantidad de ácido acrílico se sintetiza en una menor cantidad de agua. Lo cual puede generar condiciones donde se propicie una mayor polimerización de ácido acrílico, por lo tanto existe una mayor cantidad de poli(ácido acrílico) en la red

interpenetrada. A una relación AA/PEI del 75 % en peso, se aprecia que la capacidad de adsorción de cadmio se reduce en aproximadamente $10 \text{ mg/g}_{\text{material}}$ conforme aumenta la relación AA/H₂O. Cuando se mantiene una relación AA/PEI del 75 % existe una mayor cantidad de PEI en el sistema de reacción para la misma cantidad de ácido acrílico. A su vez, cuando la relación AA/H₂O es del 20 % hay una menor cantidad de agua. Por lo tanto, el PEI puede estar reaccionando de manera más fácil con el ácido acrílico, dado que la cantidad de agua es menor. Por lo tanto, los grupos carboxílicos y amino reaccionan, dando lugar a entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas. Sin embargo, la formación de estos entrecruzamientos ocasiona que los grupos funcionales capaces de llevar a cabo el proceso de adsorción (grupos carboxílicos) se consuman y muy probablemente esta sea la razón por la cual la capacidad de adsorción de cadmio disminuye.

En la Figura 1.7 se puede decir que, en términos de la relación AA/PEI, la capacidad de adsorción de cadmio se incrementa drásticamente conforme aumenta la cantidad de PEI en el material (disminuye la relación AA/PEI). Este comportamiento establece que la adsorción de cadmio no es solamente debido a los grupos carboxílicos presentes en el material, sino que también los grupos amino contribuyen en la adsorción de cadmio. Mediante un proceso de complejación, como se discutirá más adelante.

4.2 Caracterización del material

En esta sección se presentan los resultados pertinentes a la caracterización del material. Se realizaron diversas pruebas como: capacidad de absorción de agua (swelling), espectroscopía de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido y solubilidad. En el capítulo de metodología experimental se especifica la forma en la que se realizó cada prueba, por lo tanto, en este capítulo sólo se hace mención de los resultados obtenidos.

4.2.1 Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua o hinchamiento de la red (swelling) brinda una idea del grado de entrecruzamiento de las redes poliméricas interpenetradas. Determinar el grado de hinchamiento de las muestras es un parámetro muy importante; ya que éste puede relacionarse con la capacidad de adsorción de fluoruro y/o cadmio. Es decir, una muestra que presente un bajo nivel de hinchamiento es debido a un alto grado de entrecruzamiento. Lo anterior, establece que los grupos funcionales capaces de realizar el proceso de adsorción habrán reaccionado (amino y carboxílicos) para llevar a cabo el entrecruzamiento de la red (mediante la formación del grupo amida). Por lo tanto, una muestra con un bajo nivel de hinchamiento tentativamente tendrá una baja capacidad de adsorción de cadmio y/o fluoruro.

Por lo tanto, se determinó la capacidad de absorción de agua de las quince muestras del diseño de experimentos de superficie de respuesta. Sin embargo, en la Figura 1.9 sólo se presentan los resultados de hinchamiento de algunas muestras, las más representativas. En dicha Figura se aprecia que todas las muestras difieren en su capacidad de absorción de agua, lo cual sugiere que el grado de entrecruzamiento de las redes poliméricas interpenetradas es diferente.

A su vez, se observa que las redes poliméricas interpenetradas se saturan de agua en un intervalo de 6 horas.

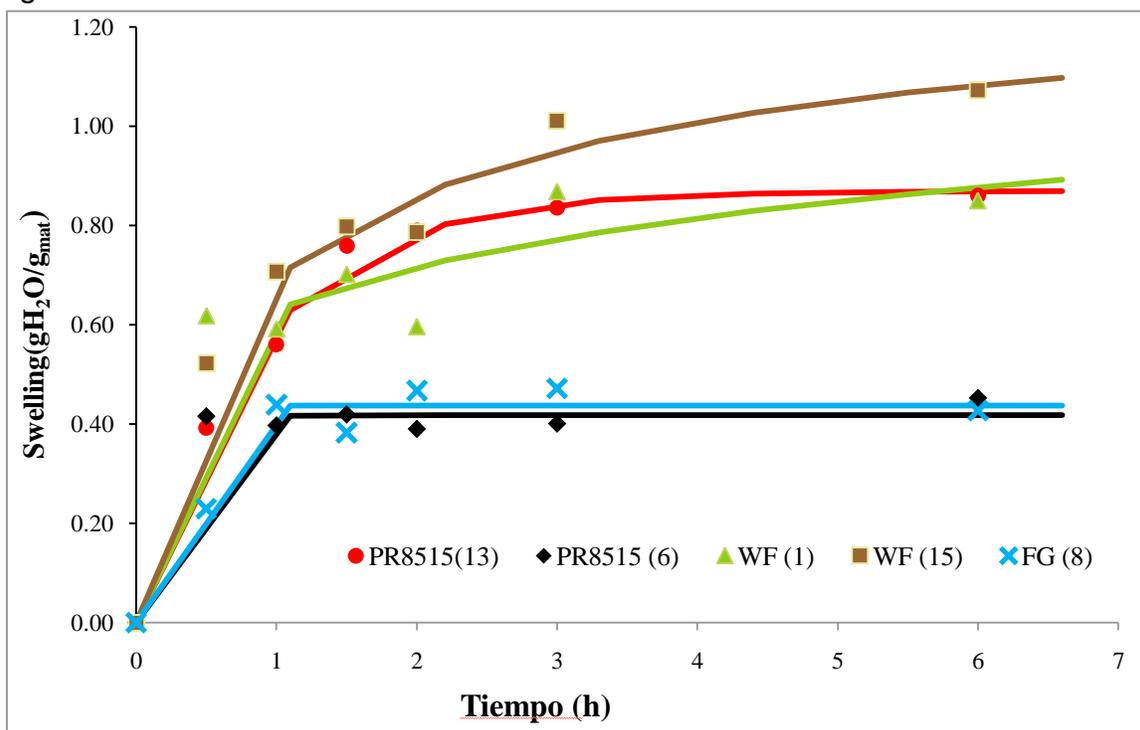


Figura 1.9 Capacidad de absorción de agua de diversas muestras del diseño de experimentos de superficie de respuesta.

En la Figura 1.9 se aprecia que la mayor capacidad de absorción de agua la presentó la muestra 15, la cual fue sintetizada a partir de PEI WF y con relaciones AA/PEI y AA/H₂O de 82.5 y 20 %. Mientras que la muestra 13 fue aquella que presentó la segunda mayor capacidad de absorción de agua. Esta muestra fue sintetizada a partir de PEI PR8515 y con relaciones AA/PEI y AA/H₂O de 82.5 y 15 %. De acuerdo a la Tabla 1.6 el PEI FG contiene la menor cantidad de grupos amino y, la muestra 8 que fue sintetizada a partir de PEI FG y con relaciones 82.5 % AA/PEI y 20 % AA/H₂O presenta una de las menores capacidades de absorción de agua. Los resultados de la capacidad de absorción de agua son congruentes entre sí, en términos de que al tener un material con una mayor cantidad de grupos amina, la red polimérica interpenetrada genera cierta densidad de entrecruzamiento, pero lo más importante es que dejará libres grupos funcionales

a través de los cuales se lleva a cabo el proceso de adsorción de fluoruro o cadmio.

4.2.2 Espectroscopía de infrarrojo

Como se mencionó en el capítulo de metodología experimental, la espectroscopía de infrarrojo permite determinar la presencia de grupos funcionales en una muestra. Otro aspecto importante en la investigación es obtener el espectro de infrarrojo tanto de las redes poliméricas interpenetradas como de los polímeros que forman la red. El objetivo es establecer si los grupos funcionales que llevan a cabo la adsorción (amino y carboxílicos) prevalecen después de la síntesis.

En la Figura 1.10 se presenta el espectro de absorbancia del poli(ácido acrílico) y de los tres tipos de PEI (WF, PR8515 y FG) además, en la figura se señalan, con flechas, el pico de absorbancia de los grupos carboxílicos y de los grupos amino primarios y secundarios. Además se aprecian claramente los grupos hidroxilos alrededor de los 3300 cm^{-1} , los cuales corresponden al agua presente en las muestras; de igual forma, se ven con claridad los picos de absorbancia alrededor de los $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los grupos CH_2 de las cadenas principales de los polímeros. En la espectroscopía de infrarrojo la altura del pico se relaciona con la cantidad relativa de dicho grupo funcional. Por lo tanto, en la Figura 1.10 se aprecia que la cantidad de grupos amina primarios y secundarios es mayor en el PEI WF con respecto a los otros dos tipos de PEI, lo cual es coherente de acuerdo a lo señalado en Tabla 1.6.

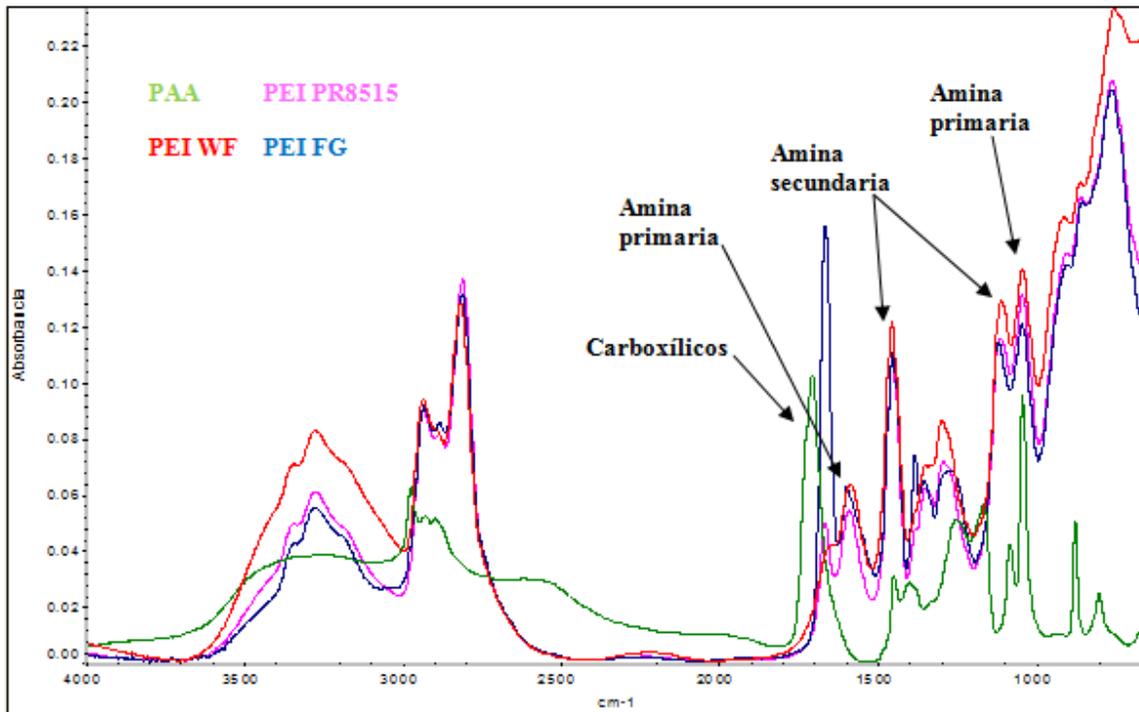


Figura 1.10 Espectro de infrarrojo de los tres diferentes tipos de PEI y del poli(ácido acrílico).

En la Figura 1.11 se presenta el espectro de absorbancia de una red polimérica interpenetrada con una relación del 75 % AA/PEI, así como el espectro de absorbancia del poli(ácido acrílico) y del tipo PEI que se utilizó para llevar a cabo la síntesis del material (PEI PR8515).

En la Figura 1.11 se aprecia la disminución en la altura de los picos correspondientes a los grupos amino y carboxílicos; esto indica que en la red polimérica interpenetrada existe una menor cantidad de grupos amino y carboxílicos con respecto a la cantidad de grupos presentes en los polímeros. Lo anterior, es debido a que los grupos funcionales amino y carboxílicos reaccionaron para generar entrecruzamientos de las redes poliméricas interpenetradas.

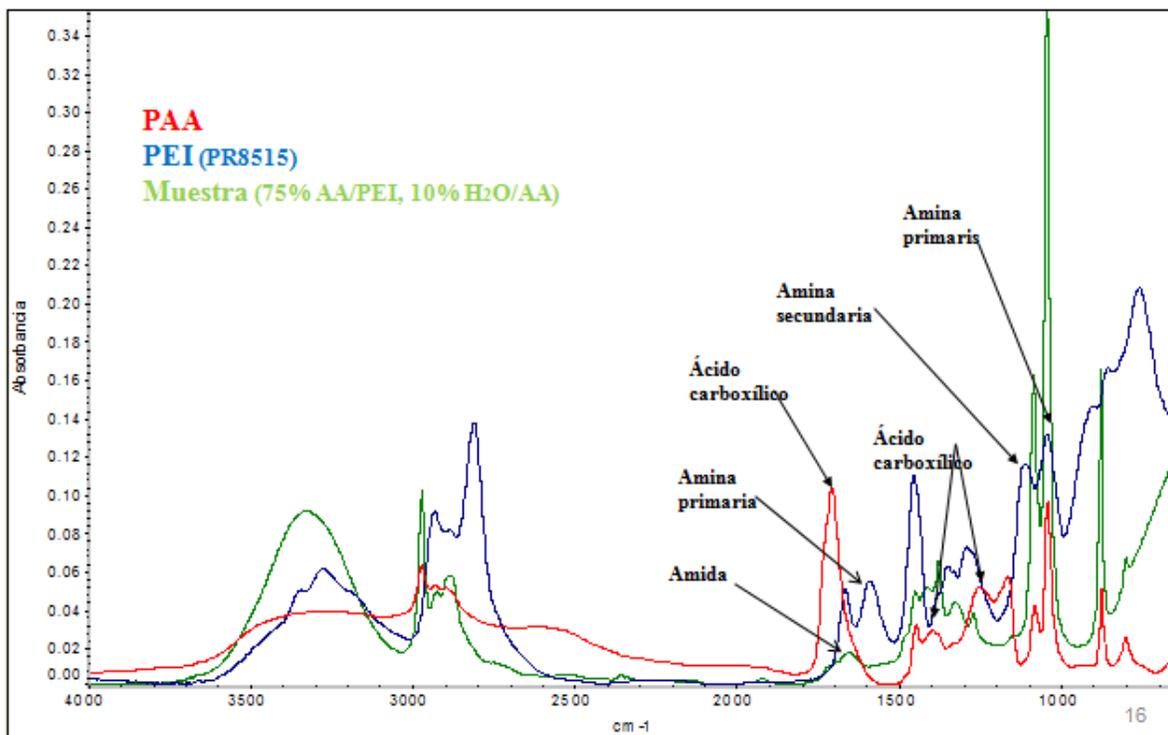


Figura 1.11 Espectro de infrarrojo del poli(ácido acrílico) y del PEI PR8515 así como de una red polimérica interpenetrada sintetizada a partir de dichos

Además, se observa un pico de absorbancia en un intervalo de número de onda entre 1720 a 1640 cm^{-1} correspondiente al grupo amida. Lo cual, indica que los grupos carboxílicos reaccionaron con los grupos amina para formar grupos amida mediante la siguiente reacción:



Figura 1.12 Formación de amidas durante la síntesis de las redes poliméricas interpenetradas.

La presencia de grupos amida en la red polimérica interpenetrada aunado con el experimento de hinchamiento corroboran la interacción química entre la polietilenimina (PEI) y el poli (ácido acrílico) lo cual da lugar a materiales insolubles en agua, aunque los polímeros a partir de los cuales se realiza el proceso de síntesis son solubles en agua (PEI y PAA).

4.2.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica mediante la cual es posible observar la superficie y morfología de materiales a escala microscópica. Como se mencionó en el capítulo de metodología experimental se obtuvieron micrografías de algunas redes poliméricas interpenetradas y, en la Figura 1.13 y 1.14 se presentan dos imágenes SEM de las redes poliméricas interpenetradas. La primera figura corresponde a una muestra sintetizada bajo las siguientes condiciones: 82.5 % AA/PEI, 15 % AA/H₂O y utilizando PEI PR8515. Mientras que la segunda muestra se sintetizó a partir de PEI PR8515 y relaciones en peso de 90% AA/PEI y 10 % AA/H₂O.

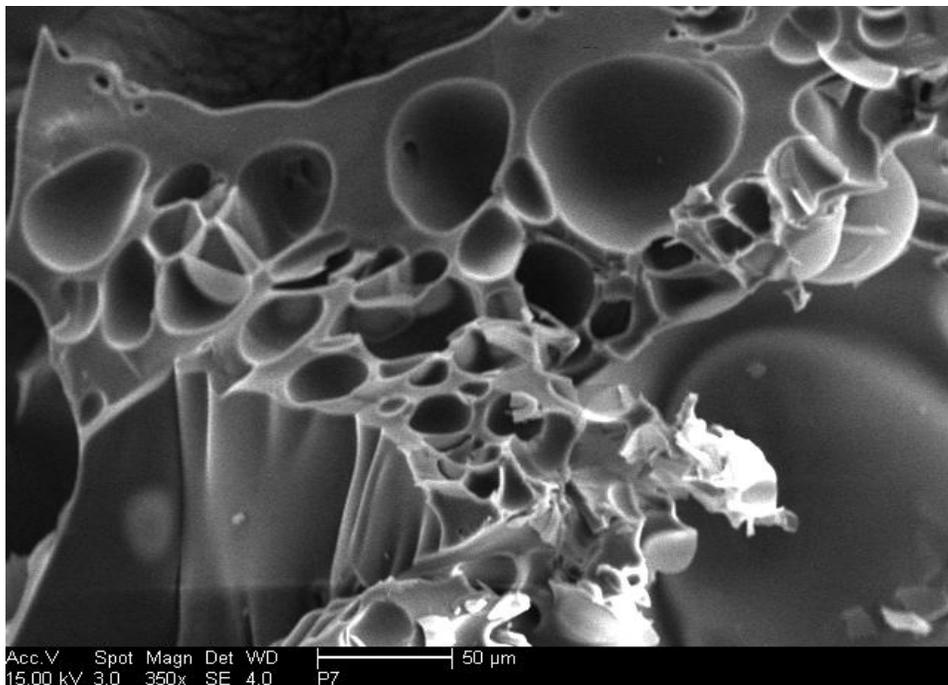


Figura 1.13 Micrografía de la muestra 7 del segundo diseño de experimentos (350x).

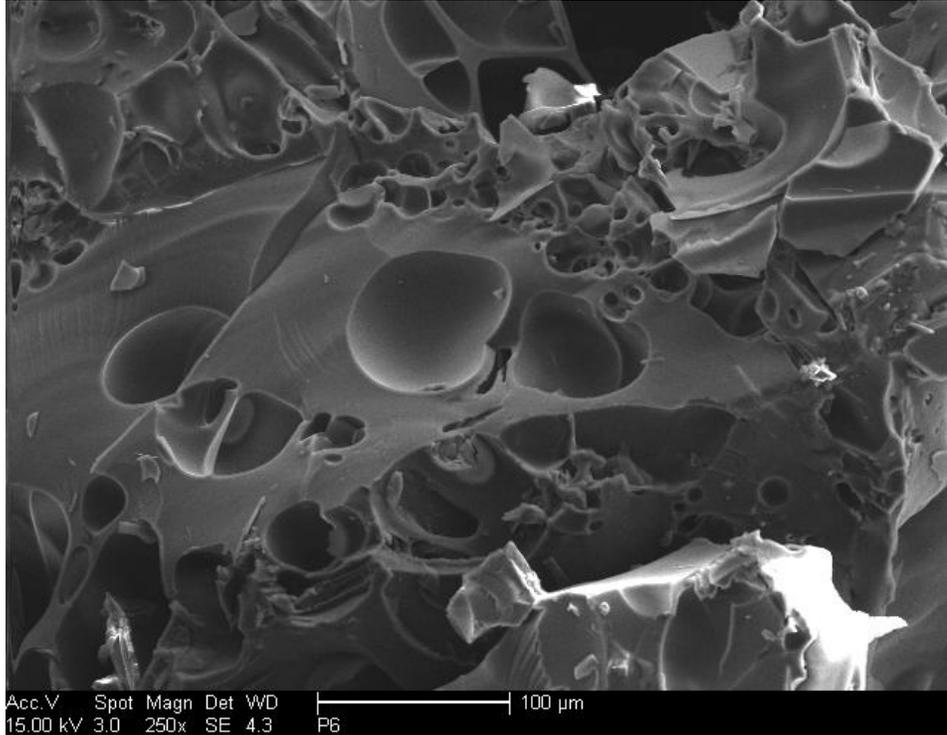


Figura 1.14 Micrografía de la muestra 6 del segundo diseño de experimentos (250x).

En la Figuras 1.13 y 1.14 se observa que la morfología de las redes poliméricas exhibe una porosidad de múltiples diámetros. Dicha porosidad permite la interacción con las disoluciones acuosas, e incrementan el área superficial del material. Además que, la porosidad permite también que la estructura se pueda hinchar. Por último, es posible ver que existe homogeneidad en el material, es decir, no se aprecian microdominios correspondientes al PEI.

4.2.4 Solubilidad

En base a la explicación presentada en el capítulo de metodología experimental, se determinó la solubilidad de las redes poliméricas interpenetradas en agua a diferentes valores de pH.

Existen dos razones principales para evaluar la solubilidad del material. La primera es porque los polímeros que forman la red son materiales totalmente solubles en agua, por lo tanto, es probable que la red polimérica interpenetrada sea en cierto grado un material también soluble en agua. La segunda es porque durante los procesos de adsorción el material se encuentra inmerso en soluciones con distintos valores de pH. Sobre todo en los procesos de desorción el material, se coloca en soluciones muy ácidas (desorción de cadmio) o muy básicas (desorción de fluoruro). Por lo tanto, es muy importante establecer si el material es estable a diferentes condiciones de pH. Los resultados de la solubilidad de las redes poliméricas en agua se presentan en la Tabla 1.8:

Tabla 1.9 Porcentaje de pérdida de masa de las redes poliméricas interpenetradas en agua.

Muestra	Pérdida de masa (% peso)		
	pH=2	pH=6	pH=11
(75 % AA/PEI, 10 % AA/H ₂ O, PR8515)	4.59	6.14	5.05
(82.5 % AA/PEI, 20 % AA/H ₂ O, WF)	6.73	3.74	6.21
(90 % AA/PEI, 10 % AA/H ₂ O, PR8515)	3.00	4.62	3.69

En la Tabla 1.8 no se aprecia una tendencia lógica mediante la cual se establezca que la pérdida de masa en la red polimérica interpenetrada se encuentre asociada a valores de pH muy ácidos o muy básicos. Sin embargo, es posible establecer que el porcentaje de pérdida de masa de las redes poliméricas interpenetradas oscila entre 3 y 6 % en peso. Debido a que las redes poliméricas interpenetradas son materiales formados a partir de polímeros solubles en agua es lógico suponer que este material podría perder cierta cantidad de masa, cuando está en contacto con el agua.

La pérdida de masa puede atribuirse a pequeñas cantidades de polietilimina o poli (ácido acrílico) que no pudieron entrecruzarse y/o poseen bajo peso molecular y que al momento de la síntesis quedan inmersas en la red polimérica. Por lo

tanto, cuando el material se encuentra en contacto con el agua, éste se hincha y las cadenas poliméricas de bajo peso molecular se pueden difundir del seno de la red polimérica interpenetrada hacia el agua.

4.3 Evaluación en desempeño de las redes poliméricas interpenetradas

4.3.1 Punto de carga cero

El punto de carga cero del material es el valor de pH en el cual la carga neta en la superficie del material es cero. Se determinó el punto de carga cero de las todas las muestras del diseño de experimentos de superficie de respuesta de acuerdo al método de titulación de masas. En la Tabla 1.9 se presentan los resultados del punto de carga cero; así como su número de muestra de acuerdo al diseño de experimentos de superficie de respuesta. Sin embargo, en la Figura 1.15 únicamente se presenta el punto de carga cero de tres muestras, las cuales tienen la misma relación AA/PEI pero tienen diferente tipo de PEI, y que son representativas en su comportamiento

Tabla 1.10 Punto de carga cero de acuerdo de las muestras del diseño de experimentos de superficie de respuesta

AA/PEI (% peso)	75.0	82.5	90.0
Punto de carga cero	3.66 (3)	3.64 (7)	3.77 (1)
	3.85 (2)	3.73 (13)	4.11 (10)
	3.95 (11)	3.86 (15)	4.14 (12)
	4.15 (5)	4.02 (8)	4.28 (6)
		4.15 (4)	
		4.32 (14)	
		4.24 (9)	

En la Tabla 1.9 se presenta el punto de carga cero del material de acuerdo a la relación AA/PEI. En dicha Tabla se aprecia que las redes poliméricas

interpenetradas presentan puntos de carga cero con valores desde 3.6 hasta 4.2. Esta diferencia en el punto de carga cero entre las muestras es debido a las diferentes condiciones de síntesis que tiene cada muestra dentro del diseño de experimentos.

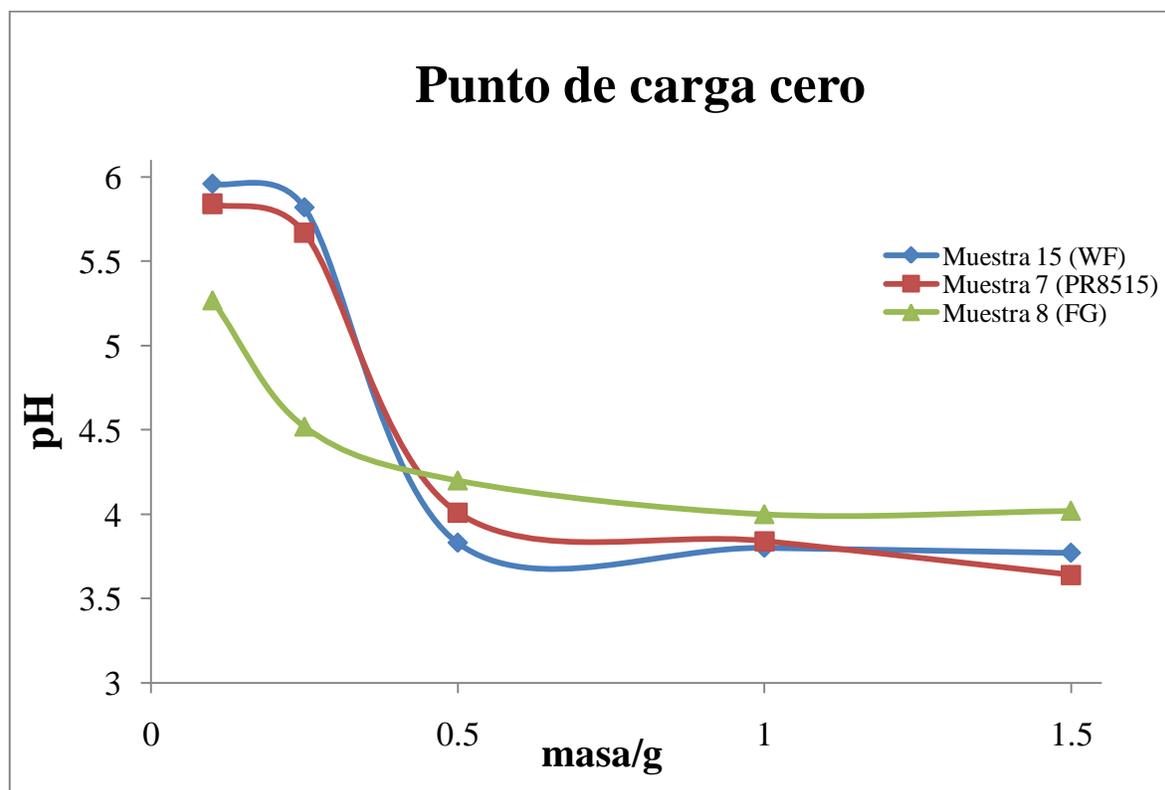


Figura 1.15 Punto de carga cero de tres muestras del segundo diseño de experimentos.

Como se aprecia en la Figura 1.15 el punto de carga cero de las muestras es alrededor de 4.0. Aunque, las muestras son sintetizadas a partir de diferentes tipos de PEI, éstas poseen la misma relación AA/PEI (Tabla 1.7) y en principio deberían tener la misma cantidad de sitios ácidos. Sin embargo, la cantidad de agua es diferente, por lo cual es lógico establecer que este parámetro influye en la cantidad de sitios ácidos y por lo tanto en el punto de carga cero del material. El valor de pH correspondiente al punto de carga cero indica que la cantidad de grupos ácidos es predominante en la superficie del material. Estos grupos ácidos presentes en la superficie del material son los grupos carboxílicos que al momento de realizar la síntesis son el 75 % de los reactivos. Es decir, el valor que toma el punto de carga cero es debido a la alta concentración de grupos carboxílicos.

4.3.2 Distribución de carga superficial

Se determinó la distribución de carga superficial de la muestra 3 del diseño de experimentos dos (75 % AA/PEI, 10 % AA/H₂O, WF). Este experimento se realizó sólo para dicha muestra porque es una prueba donde se requiere de una gran cantidad de material, además uno de los parámetros más importantes que se obtienen en esta gráfica, el punto de carga cero, también se determinó por el método de titulación de masas. A su vez, se pensó que la muestra 3 sería representativa porque fue sintetizada a partir de PEI WF (tipo de PEI con una mayor cantidad de grupos amino) y presenta una relación AA/PEI del 75 %. De acuerdo a los experimentos de superficie de respuesta, las redes poliméricas con una relación del 75 % eran muestras que presentaban una elevada capacidad de adsorción tanto de fluoruro como de cadmio. El objetivo de este experimento fue determinar el punto de carga cero del material así como la densidad de carga en la superficie con respecto al pH. Para obtener la carga neta en la superficie del material primero se grafica en el eje de las abscisas el volumen de ácido o base necesario para ajustar el pH contra el valor de pH final de las muestras. Se obtienen dichas curvas tanto para la muestra como para el blanco. En la Figura 1.16 se presenta dicha gráfica. En la Figura 1.17 se presenta la distribución de carga superficial de la muestra.

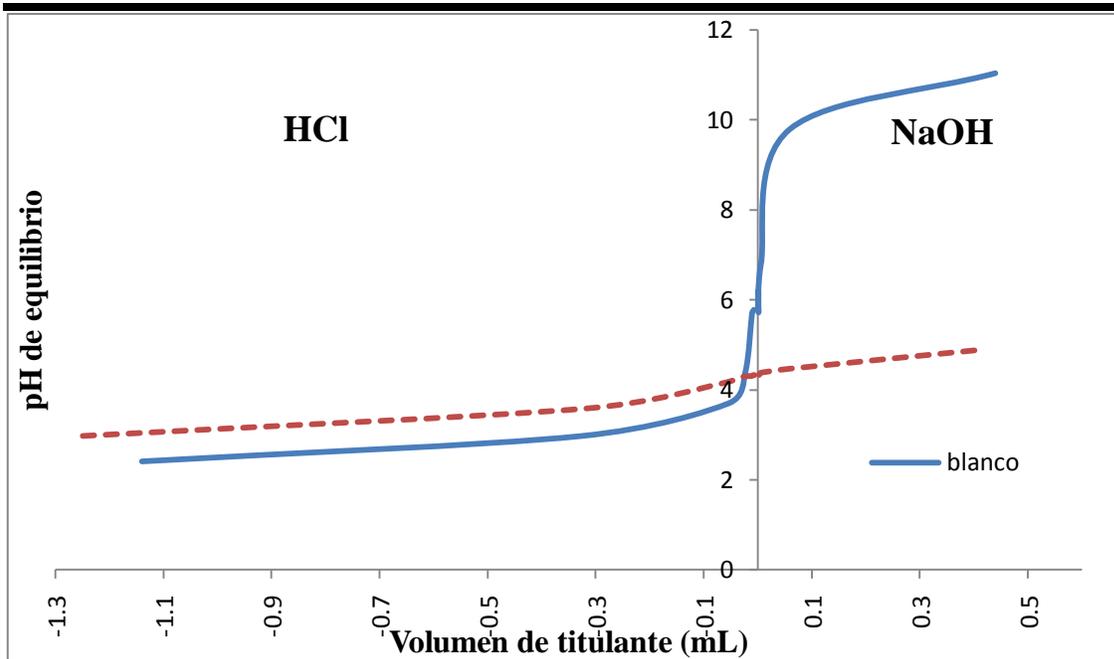


Figura 1.16 Grafica del volumen agregado de solución neutralizante contra el valor de pH en el equilibrio.

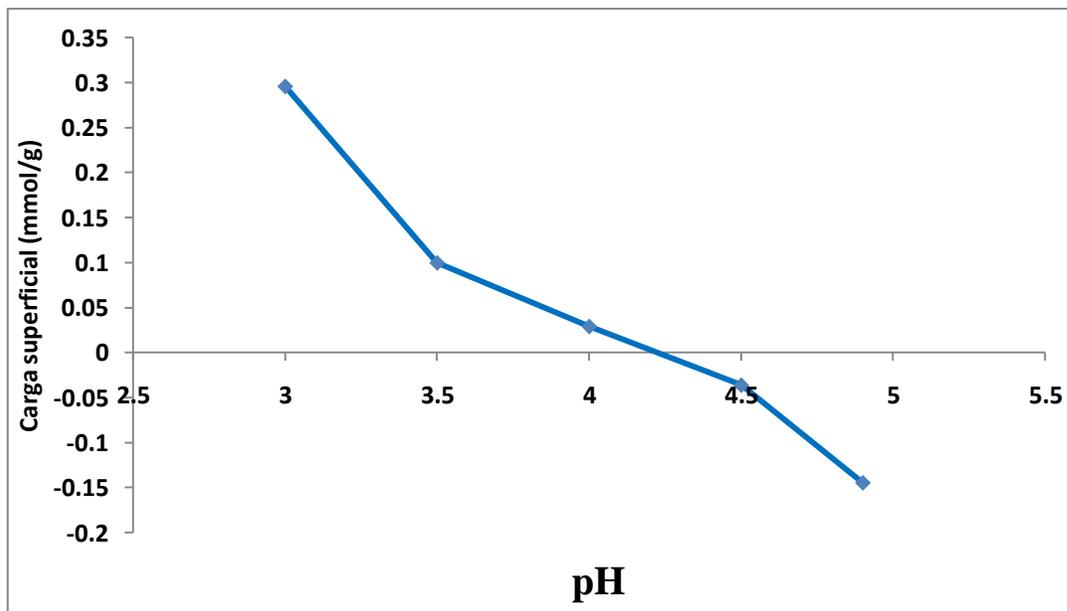


Figura 1.17 Distribución de carga superficial de la muestra tres (75 % AA/PEI, 10 % AA/H₂O, WF) del segundo diseño de experimentos.

Cuando las redes poliméricas interpenetradas se colocan en una solución (por ejemplo, NaCl) se genera una carga en la superficie del material debido a la interacción entre los iones Na^+ y Cl^- con los grupos funcionales de la superficie del adsorbente. Es decir, dependiendo del valor de pH de la solución una fracción de los grupos carboxílicos presentes en la superficie del material interacciona con los iones sodio. En este proceso se libera el protón (H^+) del grupo carboxílico, esta es la razón por la cual se registra un cambio de pH en la solución.

El pK_a es el valor de pH en el cual la concentración de grupos carboxílicos, $[\text{RCOOH}]$, es igual a la concentración de su base conjugada, $[\text{RCOO}^-]$. Este proceso se ejemplifica en la siguiente ecuación:

$$\text{pK}_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]} = 4.74 \quad \text{Ec.}$$

En la Figura 1.17 se puede observar que el valor del punto de carga cero de la muestra es 4.2. El hecho de que el punto de carga cero se encuentre a valores de pH ácidos establece que la concentración de sitios ácidos en el material es mayor que la concentración de sitios básicos, lo cual es consistente, ya que en el proceso de síntesis del 75 al 90 % de los reactivos es ácido acrílico.

4.3.3 Isotermas de adsorción y desorción de fluoruro

Se elaboraron las isotermas de adsorción de fluoruro de tres muestras del diseño de experimentos de superficie de respuesta (2, 3 y 5). La selección de estas muestras fue porque presentaron la mayor capacidad de adsorción de acuerdo al experimento realizado para evaluar el diseño de experimentos de superficie de respuesta (Figuras 1.5 y 1.6).

De acuerdo al capítulo de metodología experimental para elaborar la isoterma de adsorción de fluoruro se utilizaron concentraciones iniciales desde 5 a 700 mg/L de fluoruro. Las isotermas de adsorción se realizaron a un pH de 3 porque el punto de carga cero del material tiene un valor cercano a 4.2. Es decir, que si el material se encuentra inmerso en una solución con un pH menor al punto de carga cero, la carga neta en la superficie del material será positiva y, bajo estas condiciones se propicia la adsorción de aniones, como el fluoruro.

En la Figura 1.18 se presentan las isotermas de adsorción de fluoruro de las tres muestras evaluadas. En la Figura 1.18 se aprecia que los datos de la isoterma de adsorción de fluoruro muestran un comportamiento lineal, por lo tanto se correlacionaron con el modelo de la isoterma lineal. En la Figura se observa que la cantidad de fluoruro adsorbido en el material se incrementa conforme se aumenta la concentración de fluoruro en la solución. Además, se logra apreciar que la muestra 2 del diseño de experimentos de superficie de respuesta presenta la mayor capacidad de adsorción y es de aproximadamente 10 mg de fluoruro por cada gramo de material a condiciones de pH= 3 y T= 298 K. Esta muestra fue sintetizada utilizando PEI PR8515 y relaciones en peso de 75 % AA/PEI y 20 % AA/H₂O. En la figura también se observa que las isotermas de adsorción pertenecientes a la muestra 3 y 5 son muy similares. Sin embargo, fue la muestra 3, la cual presentó la segunda mayor capacidad de adsorción. Cabe señalar que ésta muestra fue sintetizada a partir de PEI WF y relaciones en peso de 75 % AA/PEI y 15 % AA/H₂O; mientras que la muestra 5 fue sintetizada a partir de PEI PR8515 y las relaciones en peso de 75 % AA/PEI y 10 % AA/H₂O.

Los resultados encontrados en las isotermas de adsorción establecen que las muestras que presentaron mayores capacidades de adsorción fueron aquellas sintetizadas utilizando PEI PR8515 y WF. Estos dos tipos de PEI, al tener una mayor cantidad de grupos amino, inducen que las redes poliméricas interpenetradas posean una mayor capacidad de adsorción de fluoruro. Cabe

señalar que dada la forma de las isotermas, no se alcanzó el punto de saturación del material, lo cual es alentador, ya que su potencial capacidad de adsorción de fluoruro es mayor.

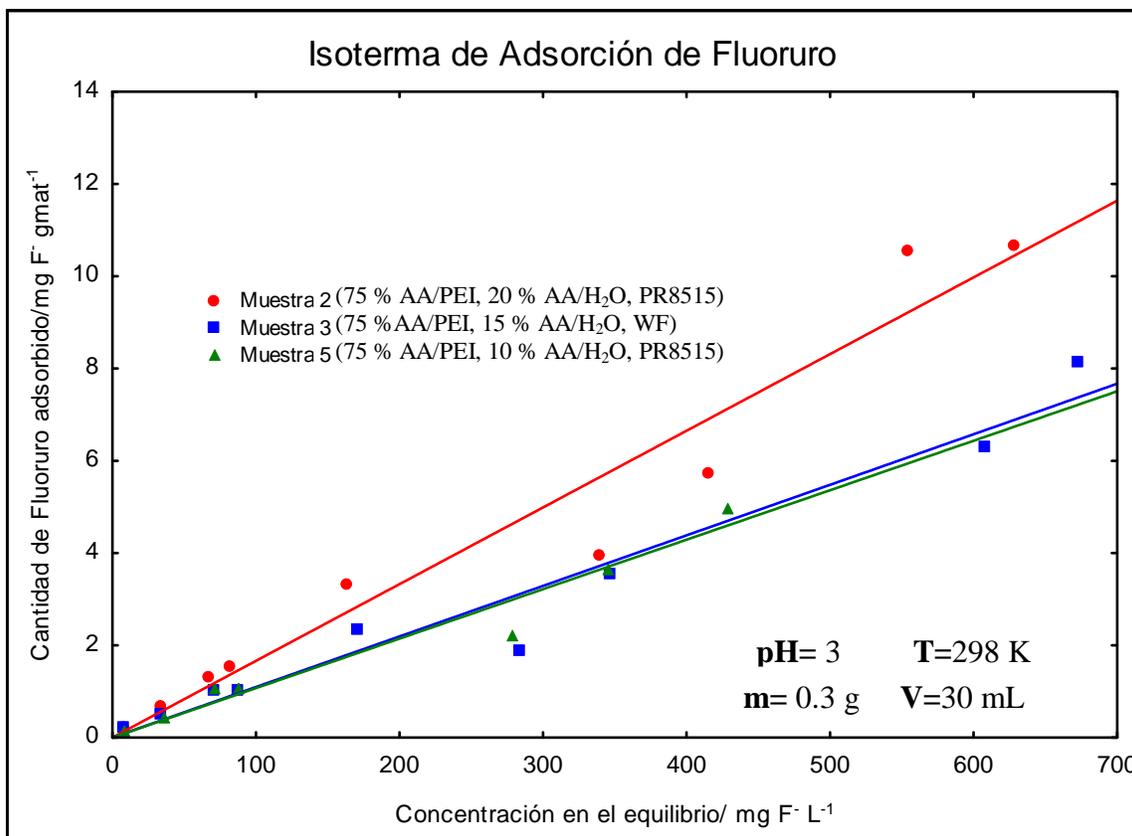


Figura 1.18 Isoterma de adsorción de fluoruro de tres muestras del segundo diseño de experimentos.

Las muestras que se utilizaron para realizar la isoterma de adsorción de fluoruro a pH de 3 se sometieron a un proceso de desorción. Para lograrlo, las redes poliméricas interpenetradas, ya con el fluoruro adsorbido, se colocaron en agua desionizada (pH= 9 y T= 298 K) hasta que las muestras alcanzaran un nuevo equilibrio en concentración. El objetivo de realizar la isoterma de desorción a pH de 9 es porque si el mecanismo de adsorción de fluoruro es por atracción electrostática, entonces con un cambio de pH se puede llevar a cabo la desorción de fluoruro en el material, ya que la carga neta superficial del material cambia, rechazando al fluoruro adsorbido.

En las Figuras 1.19, 1.20 y 1.21 se muestran las isothermas de adsorción a pH de 3 y 9, así como, la isoterma de desorción de fluoruro a pH= 9 que proviene de la isoterma de adsorción a pH de 3.

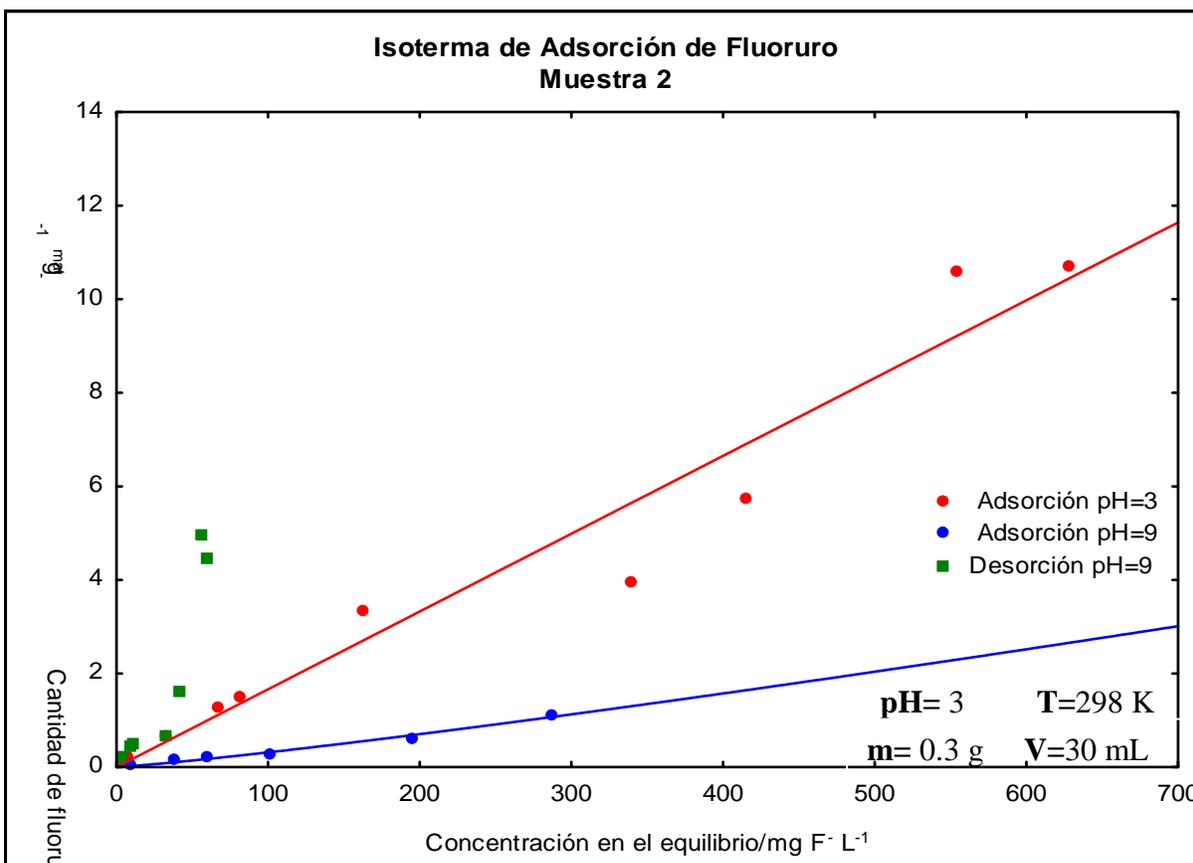


Figura 1.19 Isothermas de adsorción y desorción de fluoruro de la muestra 2 del segundo diseño de experimentos (75 % AA/PEI, 20 % AA/H₂O, PR8515) a diferentes valores de pH.

Es preciso señalar que en las Figuras 1.19, 1.20 y 1.21, se aprecia la diferencia en la capacidad de adsorción de fluoruro de las redes poliméricas interpenetradas a pH de 3 y de 9. Esta diferencia se puede explicar de la siguiente manera: el punto de carga cero de las redes poliméricas interpenetradas es de aproximadamente 4.0 (Figura 1.17). Por lo tanto, a valores de pH menores del punto de carga cero, la carga neta en la superficie del material será positiva; bajo estas condiciones, el fluoruro al estar en solución acuosa (forma de anión) se siente atraído por la carga superficial del material. Sin embargo, a pH mayores del punto de carga cero, la

carga neta en la superficie del material será negativa y el fluoruro siente una repulsión electrostática por la carga predominante en la red polimérica interpenetrada.

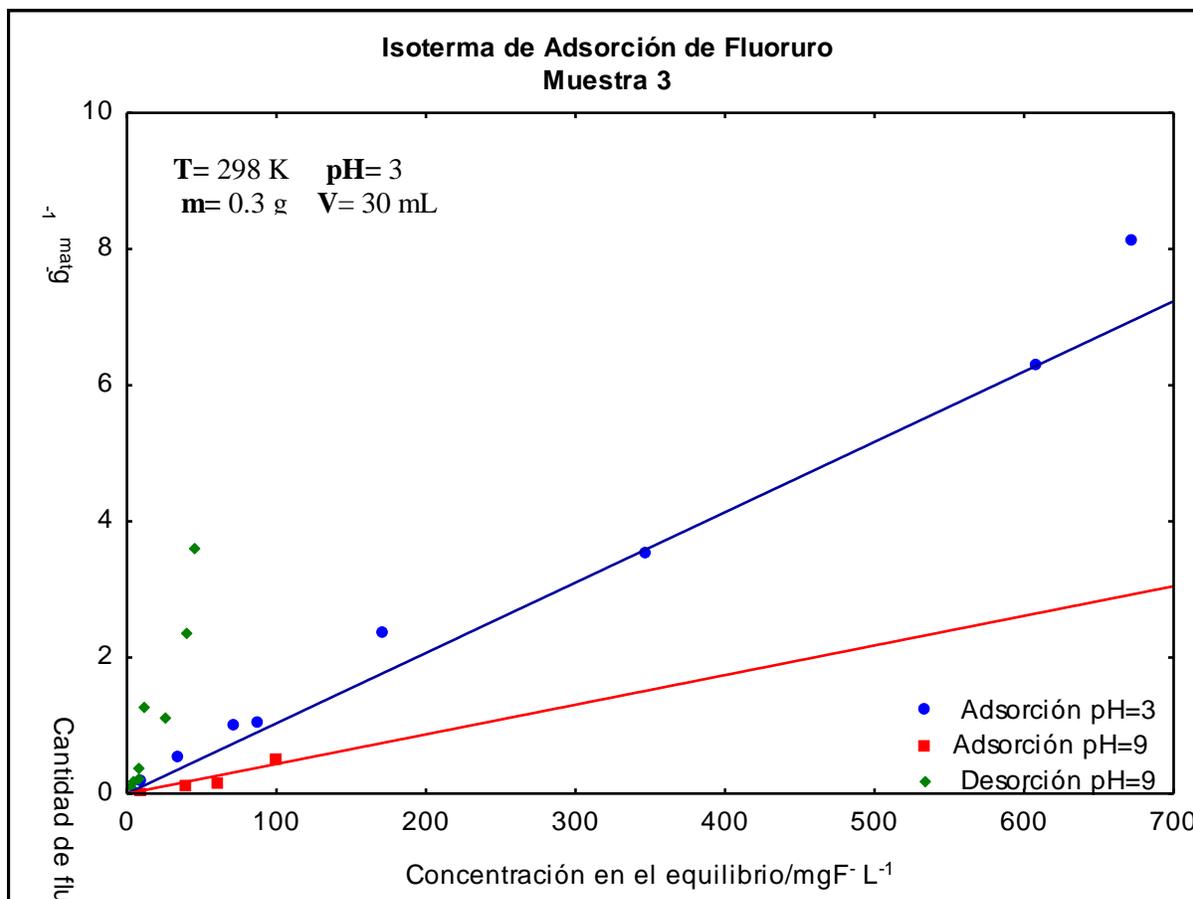


Figura 1.20 Isotermas de adsorción y desorción de fluoruro de la muestra 3 del segundo diseño de experimentos (75 %AA/PEI, 15 % AA/H₂O, WF) a diferentes valores de pH.

La adsorción se considera reversible si los datos de equilibrio del proceso de desorción se encuentran sobre una isoterma de adsorción a las mismas condiciones que el proceso de desorción (pH= 9 y T= 298 K). En las Figuras 1.19, 1.20 y 1.21 se observa que la desorción de fluoruro en las redes poliméricas interpenetradas no ocurre de manera total, es decir, no todo el fluoruro se pudo desorber bajo las condiciones del proceso de desorción (pH=9 y T= 298 K). Lo anterior se observa porque los datos del equilibrio de desorción de fluoruro se

encuentran por encima de la isoterma de adsorción; lo cual implica que el fluoruro no se desorbió completamente.

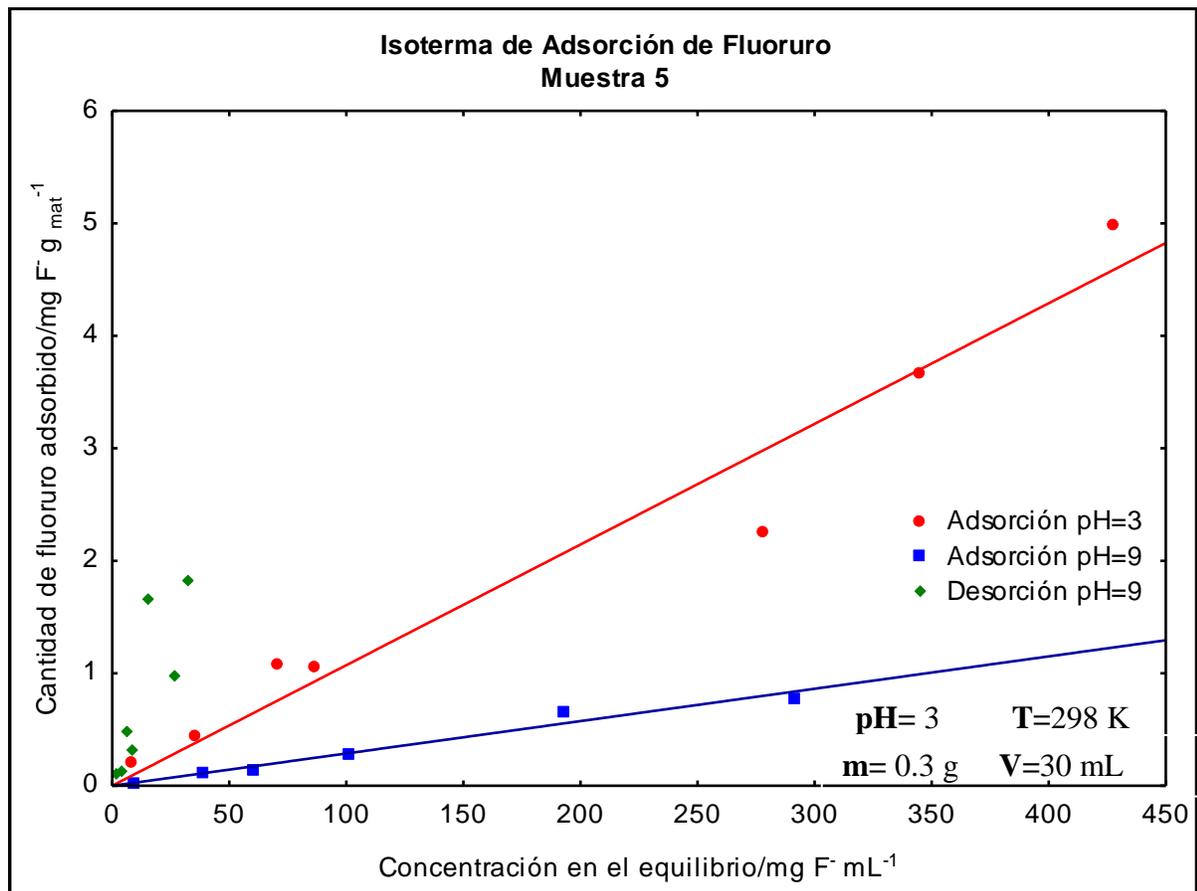


Figura 1.21 Isotermas de adsorción y desorción de fluoruro de la muestra cinco del segundo diseño de experimentos (75 % AA/PEI, 10 % AA/H₂O, PR8515) a diferentes valores de pH.

4.3.4 Isotermas de adsorción y desorción de cadmio

De acuerdo al capítulo de metodología experimental para elaborar la isoterma de adsorción de cadmio se utilizaron concentraciones iniciales desde 10 a 120 mg/L de cadmio a partir de una sal de nitrato de cadmio. En la Figura 1.22 se presentan las isotermas de adsorción de cadmio a pH= 6 de las tres muestras del diseño de experimentos de superficie de respuesta.

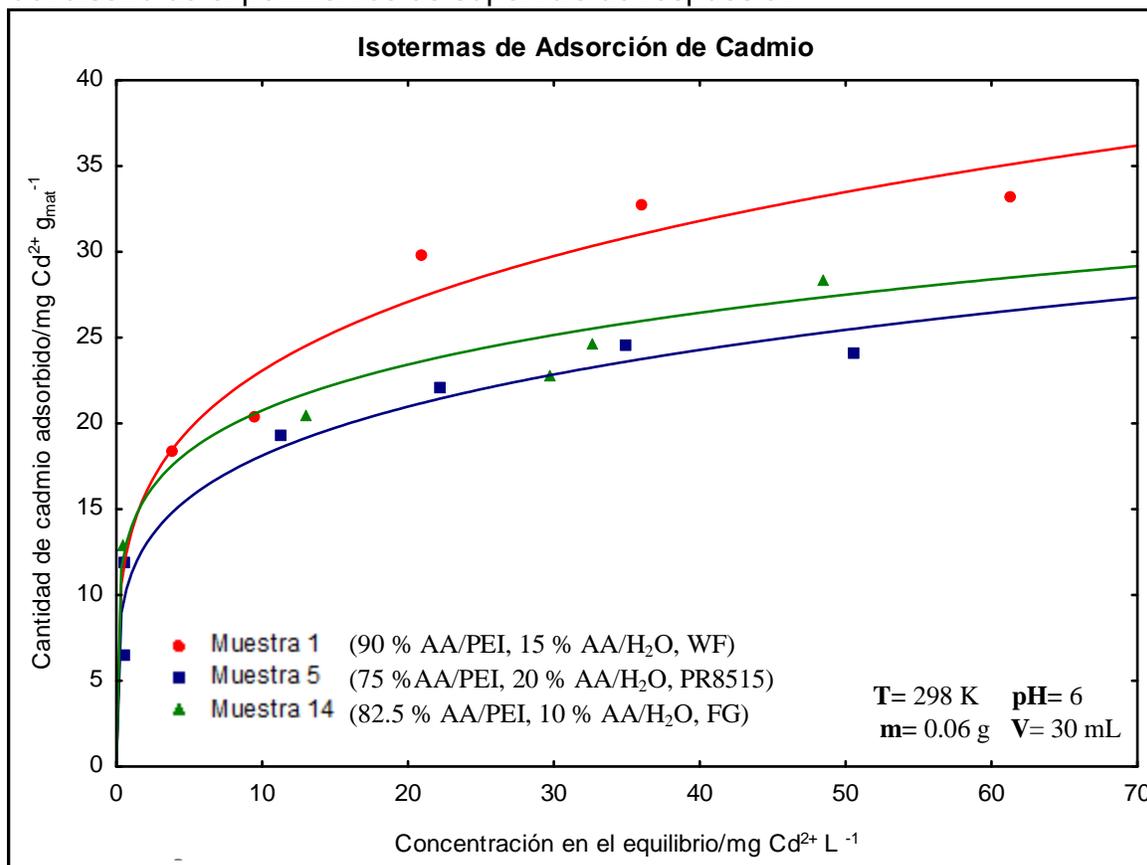


Figura 1.22 Isotermas de adsorción de cadmio de tres muestras del segundo diseño de experimentos.

Los datos de la isoterma de adsorción de cadmio fueron correlacionados con el modelo de la isoterma de Freundlich. En la Figura 1.22 se aprecia que la cantidad de cadmio adsorbido en el material se incrementa conforme se aumenta la concentración de cadmio en la solución. Además, se logra apreciar que la máxima

capacidad de adsorción obtenida es de aproximadamente 33 mg de cadmio por cada gramo de material; dicho valor pertenece a la muestra 1 del diseño de experimentos de superficie de respuesta. Haciendo un análisis de la muestra 1 del diseño de experimentos de superficie de respuesta se establece que esta muestra presentó la mayor capacidad de adsorción por dos razones. La primera es que ésta muestra fue sintetizada a partir de PEI WF. De acuerdo a los datos de la Tabla 1.6 es el PEI WF el material con una mayor cantidad de grupos aminos primarios y secundarios. La segunda es porque en el proceso de síntesis el 90 % de los reactivos era ácido acrílico. Por lo tanto, esta muestra presentó una capacidad de adsorción elevada debido a un efecto sinérgico. Es decir, que tanto la elevada cantidad de grupos amino presentes (consecuencia del tipo de PEI) y que el 90 % del material era ácido acrílico propicio que la muestra 1 presentará una elevada cantidad de sitios activos para realizar la adsorción de cadmio.

La muestra 5 del segundo diseño de experimentos fue sintetizada a partir de PEI PR8515 y con las relaciones en peso 75 % AA/PEI y 10 % AA/H₂O. Para dicha muestra se obtuvo una máxima capacidad de adsorción de aproximadamente 22 mg Cd²⁺/g_{material}. Por lo tanto, analizando la isoterma de adsorción de cadmio de la muestra 5, se establece que muy probablemente su elevada capacidad de adsorción de cadmio se debe a que el PEI utilizado para llevar a cabo la síntesis del material es PEI PR8515 y, de acuerdo a los datos de la Tabla 1.6 es este tipo de PEI posee una gran cantidad de grupos aminos primarios y secundarios.

De la misma forma, analizando la muestra 14 del segundo diseño de experimentos se establece que esta red polimérica interpenetrada fue sintetizada a partir de PEI FG (el tipo de PEI que presenta una menor cantidad de grupos amino) y que el 90 % de los reactivos era ácido acrílico. Además, como esta red polimérica interpenetrada tenía una relación 10 % AA/H₂O, es decir, que la muestra fue sintetizada con una elevada cantidad de agua. Probablemente, la elevada capacidad de adsorción se debe a que el grado de entrecruzamiento de las redes poliméricas interpenetradas es bajo, manteniéndose casi intactos los grupos

funcionales carboxílicos y amino. Debido a que una elevada cantidad de solvente propicia una baja frecuencia de enlace entre las cadenas poliméricas.

En las Figuras 1.23, 1.24 y 1.25 se presentan las isotermas de adsorción de cadmio a diferentes valores de pH (2.5 y 6), así como, la isoterma de desorción de cadmio a pH= 2.5. En las tres figuras es importante destacar que la capacidad de adsorción de las muestras es mucho mayor a un pH de seis. Lo anterior es consecuencia de la carga neta en la superficie del material, es decir, a valores de pH mayores del punto de carga cero del material, la carga predominante en la

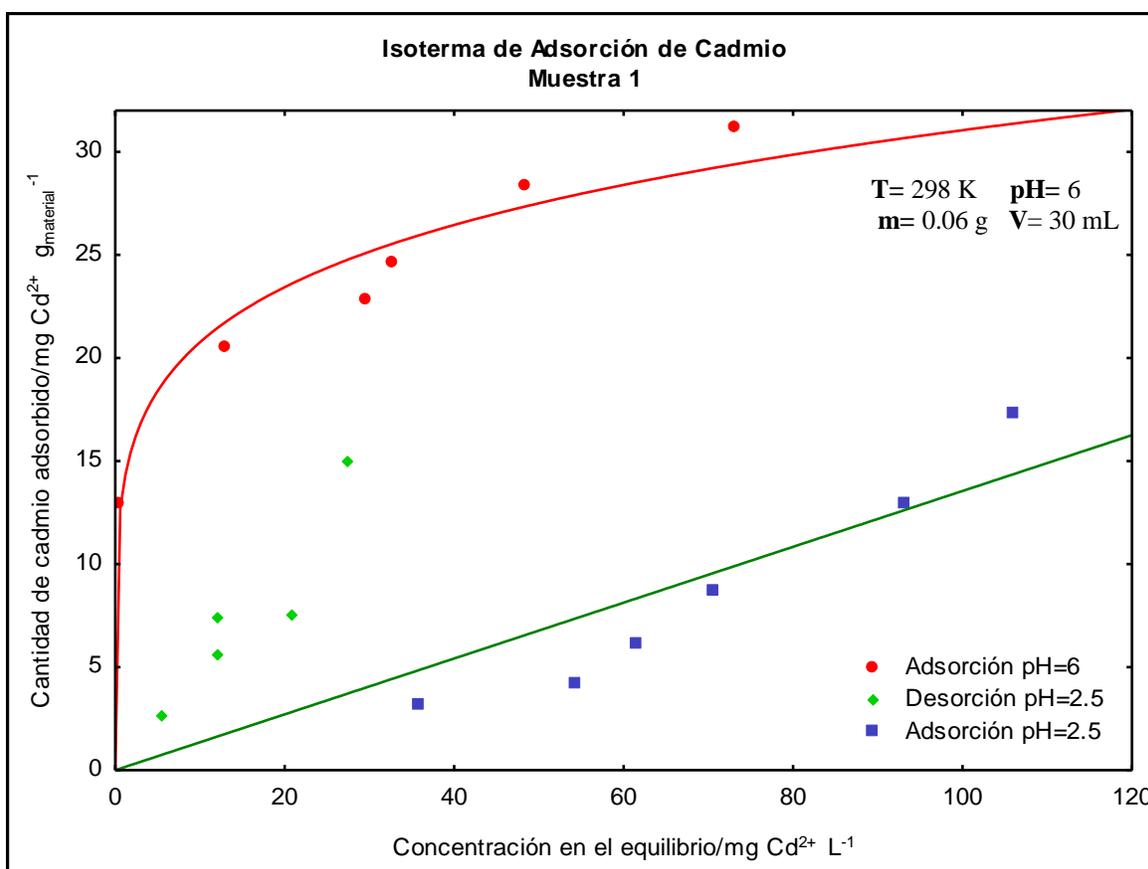


Figura 1.23 Isotermas de adsorción y desorción de cadmio de la muestra 1 del segundo diseño de experimentos (90 % AA/PEI, 15 % AA/H₂O, WF) a diferentes valores de pH.

superficie del material será negativa y el cadmio al estar en solución acuosa, en forma de catión, se siente atraído por la carga superficial del material. Sin embargo, a pH menores del punto de carga cero, la carga neta en la superficie del

material será positiva y el cadmio siente una repulsión electrostática por la carga predominante en la red polimérica interpenetrada.

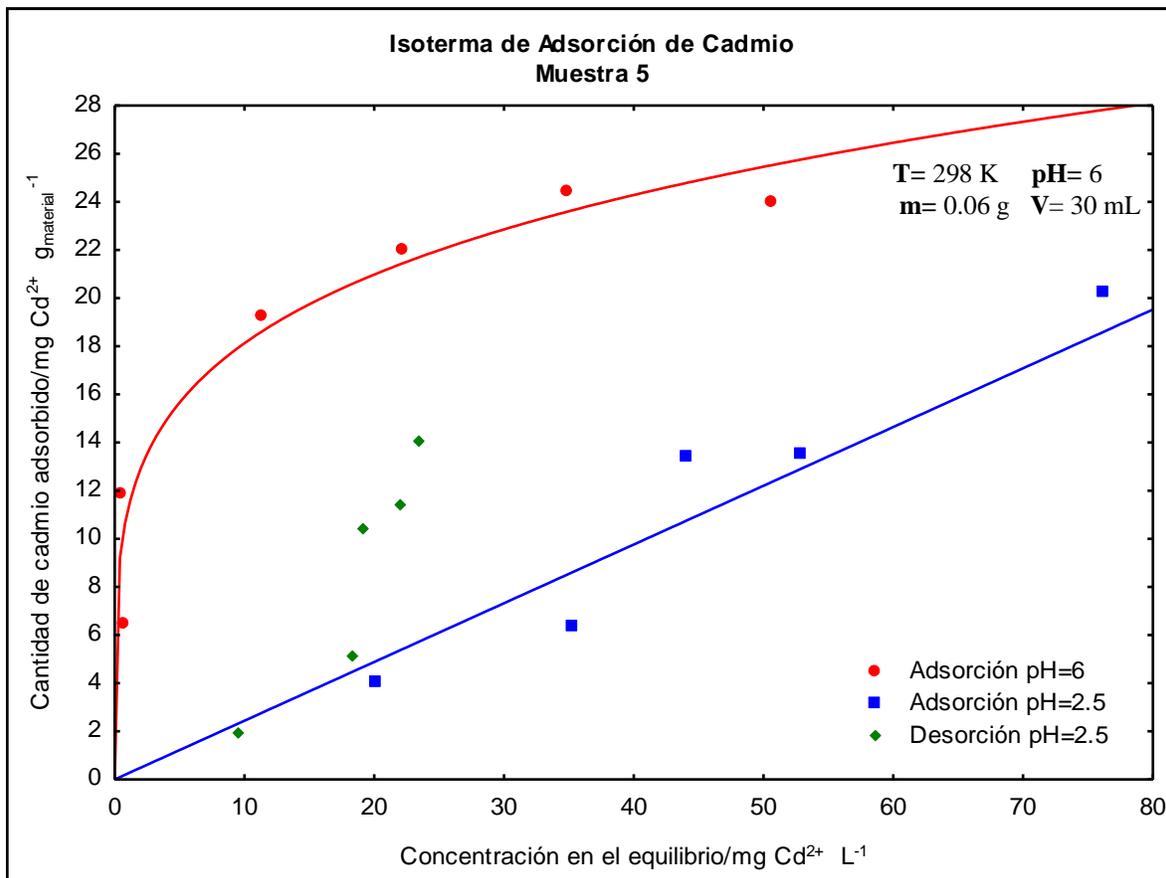


Figura 1.24 Isotermas de adsorción y desorción de cadmio de la muestra 5 del segundo diseño de experimentos (75 %AA/PEI, 20 % AA/H₂O, PR8515) diferentes valores de pH.

Un proceso de adsorción se considera reversible si los datos de la isoterma de adsorción de cadmio se encuentran sobre una isoterma de adsorción a las mismas condiciones que se realiza el proceso de desorción (pH= 2.5 y T= 298 K). En las Figuras 1.23, 1.24 y 1.25 se puede observar que la desorción de cadmio en las redes poliméricas interpenetradas no ocurre de manera total, es decir, no todo el cadmio se pudo desorber bajo las condiciones del proceso de desorción (pH=9 y T= 298 K). Lo anterior se observa porque los datos del equilibrio de desorción de cadmio se encuentran por encima de la isoterma de adsorción.

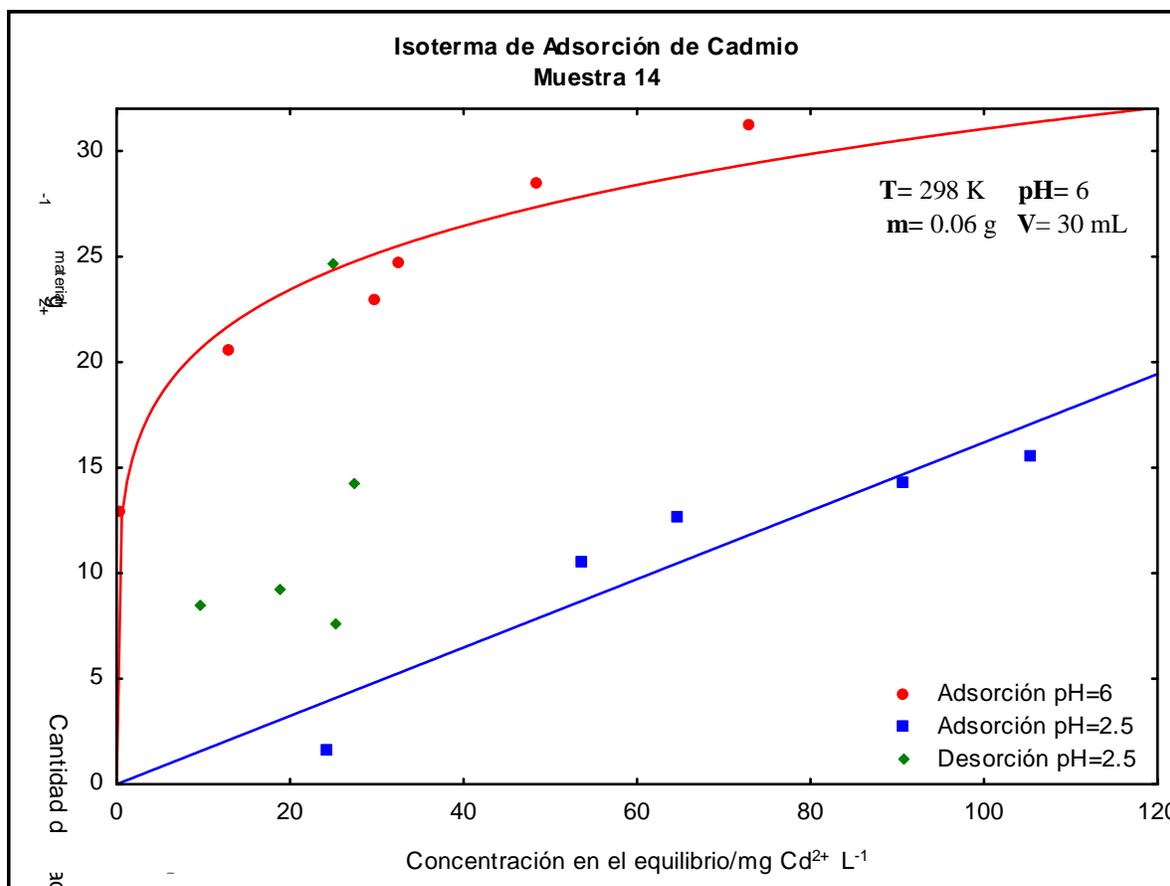


Figura 1.25 Isotermas de adsorción y desorción de cadmio de la muestra 14 del segundo diseño de experimentos (82.5 % AA/PEI, 10 % AA/H₂O, FG) a diferentes valores de pH

4.3.5 Mecanismo de adsorción de fluoruro y cadmio

En esta investigación la síntesis de redes poliméricas interpenetradas se realiza a partir de polietilenimina y la polimerización del ácido acrílico. La polietilenimina (PEI) es un polímero altamente ramificado que posee grupos amino primarios, secundarios y terciarios; mientras que el poli(ácido acrílico) es una cadena alifática con grupos carboxílicos. Ambos polímeros son polielectrolitos, es decir, dependiendo del valor de pH estos materiales en solución se encuentran o no en forma protonada. De acuerdo a los experimentos realizados en esta investigación es posible realizar de manera exitosa la adsorción tanto de cadmio como de fluoruro. Por lo tanto, en esta sección se proponen los posibles mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo el proceso de adsorción.

El mecanismo de adsorción de fluoruro se puede explicar de la siguiente manera: a valores de pH bajos o menores del punto de carga cero del material, el grupo amino se encuentra en forma protonada, es decir, el nitrógeno del grupo amino es capaz de compartir su par de electrones libre con un protón. En este momento, existe una carga parcial positiva sobre el nitrógeno y, el ión fluoruro al ser un elemento muy electronegativo se siente atraído por la carga parcial positiva del nitrógeno. De esta manera el fluoruro se adsorbe al material mediante un mecanismo de atracción electrostática. Este esquema se presenta en la Figura 1.26:

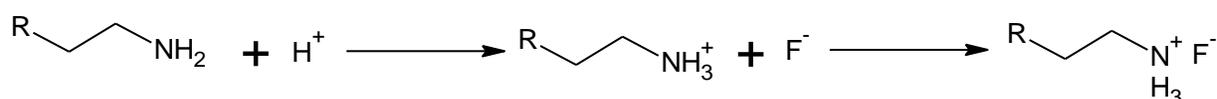


Figura 1.26 Mecanismo de adsorción del ión fluoruro en la red polimérica

En cuanto a la adsorción de cadmio, se considera que es una combinación de dos diferentes tipos de mecanismos. El primer mecanismo es un proceso de atracción electrostática, es decir, a valores de pH elevados el grupo carboxílico se encuentra disociado, de esta manera existe una carga parcial negativa sobre el oxígeno del grupo carboxílico y el cadmio al estar en forma de catión libre (a pH menores de 7) se sentirá atraído por la carga parcial negativa del grupo carboxílico.^{60,61} El segundo mecanismo de adsorción sería mediante un proceso de complejación debido al par libre de electrones del nitrógeno del grupo amino.^{62, 63,64,65} Ambos mecanismos se presentan en la Figura 1.27:

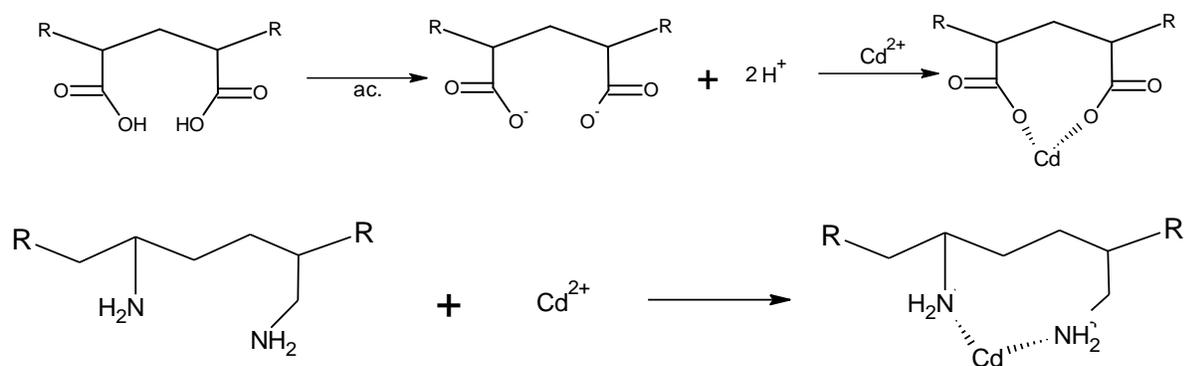


Figura 1. 27 Mecanismos de adsorción del cadmio en la red polimérica interpenetrada.

Con base en los resultados previamente presentados y discutidos, para el cadmio participan tanto los grupos carboxílicos como los grupos amino; sin embargo, al parecer es predominante el mecanismo en donde participan los grupos amino. Lo anterior, se observa en la Figura 1.7 en donde se nota que la capacidad de adsorción de cadmio aumenta conforme disminuye la relación AA/PEI, es decir, cuando incrementó la cantidad de PEI y por lo tanto, la cantidad de grupos amino. Esto quiere decir que la complejación del cadmio es favorecida por este tipo de grupos (amino), posiblemente por un mejor arreglo molecular que lo permita, pues la polietilenimina posee grupos etilo de los cuales se enlaza el grupo amino. Esta conformación podría proveer de mayor movilidad y/o conformación para llevar a

cabo un proceso de complejación del cadmio. En tanto que los grupos carboxílicos, si bien debería tener un mayor efecto complejante dado que el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno de la amina, aunado al hecho de que tiene un par de electrones más sin enlazar; pero al parecer su conformación, es decir su arreglo molecular espacial, no es favorable para crear una “caja” o “jaula” que favorezca la complejación pues los grupos carboxílicos penden directamente de la cadena principal, es decir, es una cadena corta, con movimiento limitado, a diferencia del etilo de donde pende el grupo amino, en donde hay un carbono con enlace sencillo que le permite rotar.

4.3.6 Comparación entre materiales

En esta sección se presentan las máximas capacidades de adsorción de fluoruro y cadmio obtenidas por las redes poliméricas interpenetradas, sintetizadas en el presente trabajo. A su vez, los materiales sintetizados en esta investigación se comparan en base a su capacidad de adsorción con otros materiales reportados en la literatura.

Tabla 1.11 Capacidad de adsorción de cadmio de diferentes materiales

Material	mg Cd ²⁺ g _{material} ⁻¹	Condiciones
Quitina ⁶⁶	14.7	pH= 6
Resina Comercial (Lewatit TP 207) ⁶⁷	49.4	pH= 4.8
Carbón activado impregnado con PEI ⁶⁸	14.05	pH= 5, T= 25°
Carbón activado granular ⁶⁹	30.8	pH= 5, T= 25° C, C _e = 125 mg/L
Redes poliméricas interpenetradas PEI/PAA	33.0	pH= 6, T= 25° C, C _e = 61 mg/L

Tabla 1.12 Capacidad de adsorción de fluoruro de diferentes materiales

Material	mg F ⁻ g _{material} ⁻¹	Referencia
Alúmina activada ⁷⁰	6.7	pH= 3.5, T= 25° C, C _o = 50 mg/L, 0.05 M NaCl
Fluorograde AA400G (Alúmina Activada granular) ⁷¹	14	Specialty-aluminas.alcan.com
Hidróxidos de aluminio y zinc en celulosa ³¹	8.75	pH= T= 25° C, C _e = 35 mg/L
Nanotubos de carbón alineados ³⁴	3	pH= 3, T= 25° C, C _e =15 mg/L
Redes poliméricas interpenetradas	10	pH= 3, T= 25° C, C _e = 628 mg/L

Como se puede observar en las tablas 1.10 y 1.11 las capacidades de adsorción tanto de cadmio como de fluoruro presentan valores competitivos con materiales comerciales e incluso tienen capacidades de adsorción superiores a otros materiales que se han publicado en la literatura.

4.4 Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis de redes poliméricas interpenetradas basadas en polietilenimina y la polimerización del ácido acrílico. La finalidad de llevar a cabo la síntesis de estos polímeros fue la remoción de fluoruro y cadmio en solución acuosa. Para la consecución de lo anterior, se establecieron las condiciones de síntesis óptimas para obtener un material con una elevada capacidad de adsorción de fluoruro y cadmio.

Posterior al proceso de síntesis, se llevó a cabo la caracterización y la evaluación en desempeño de las redes poliméricas interpenetradas. Mediante las pruebas de capacidad de absorción de agua, espectroscopía de infrarrojo y solubilidad se pudieron determinar varios factores importantes. El primer factor y el más importante es que las redes poliméricas interpenetradas AA/PEI son materiales en cierto grado insolubles en agua (solubilidad < 6 % del material); aun cuando los

polímeros que forman la red son materiales totalmente solubles en agua. Lo anterior es porque durante la síntesis se llevan a cabo procesos de entrecruzamiento y entrelazamientos de las cadenas poliméricas. Es posible demostrar esta última aseveración mediante las pruebas de espectroscopía de infrarrojo debido a la presencia de un pico de absorción en el espectro de infrarrojo de la muestra correspondiente al grupo amida. Es decir, durante el proceso de síntesis se lleva a cabo la reacción entre los grupos funcionales de ambas cadenas poliméricas (grupos carboxílicos y amino) dando pie a la formación del grupo amida.

Mediante la espectroscopía electrónica de barrido se obtuvieron micrográficas de las redes poliméricas interpenetradas. En las imágenes se pudo establecer que la morfología a microescala del material es altamente porosa y homogénea, pues no se detectaron microdominios de la fase discontinua (polietilenimina).

En cuanto a la evaluación en desempeño del material se realizaron pruebas como: distribución de carga superficial, isoterma de adsorción de fluoruro y cadmio a diferentes condiciones de pH y por último, isotermas de desorción de fluoruro y cadmio. Mediante el experimento de titulación de masas se estableció que el punto de carga cero de todas las muestras tienen un valor cercano a cuatro. Obtener este valor sirve como punto de partida para realizar las pruebas de adsorción de fluoruro y cadmio. Al realizar las pruebas de adsorción de fluoruro se determinó que la mayor capacidad de adsorción de fluoruro obtenida fue de aproximadamente $10 \text{ mg de fluoruro/g}_{\text{material}}$, cuando el pH de la solución fue de tres. La muestra que presentó dicha capacidad de adsorción fue sintetizada a partir de PEI PR8515. En cuanto a cadmio, la mayor capacidad de adsorción fue de aproximadamente $33 \text{ mg/g}_{\text{material}}$, cuando el pH de la solución fue de 6. Esta muestra fue sintetizada a partir de PEI WF. El hecho de que las muestras que presentaron las mayores capacidades de adsorción tanto de fluoruro como de cadmio fueran sintetizadas a partir de PEI WF y PEI PR8515 es debido a que estos dos polímeros presentan la mayor cantidad de grupos amino. Además, es

posible establecer que los grupos amina influyen no sólo en la adsorción de fluoruro sino son parte importante de los grupos funcionales que contribuyen a la adsorción de cadmio. Es importante tomar como referencia las capacidades de adsorción obtenidas tanto de cadmio como de fluoruro son competitivas con otros materiales que se han encontrado en la literatura como se reporta en las Tablas 1.10 y 1.11.

Es posible establecer que la adsorción de fluoruro ocurre mediante un proceso de atracción electrostática. Mientras que el proceso de adsorción de cadmio ocurre por una combinación de dos diferentes mecanismos de adsorción: atracción electrostática y complejación del cadmio mediante el par libre de electrones del nitrógeno del grupo amina.

Finalmente, en esta investigación se ha estudiado desde los factores que influyen en el proceso de síntesis de redes poliméricas interpenetradas hasta la realización de isothermas de adsorción y desorción de fluoruro. Sin embargo, todavía es posible profundizar en esta investigación llevando a cabo experimentos como:

- la realización de pruebas de resistencia mecánica en polímeros
- el análisis térmico de las redes poliméricas interpenetradas mediante pruebas de calorimetría diferencial de barrido y así, obtener parámetros importantes como la temperatura de transición vítrea del material, lo cual se puede asociar con la compatibilidad de ambos polímeros.
- Asimismo, se propone realizar el estudio de la adsorción simultánea de fluoruro y cadmio.
- También, se propone determinar capacidades de adsorción de otros elementos como plomo.

En fin, hay una gran cantidad de ideas que pueden surgir como una manera de continuar en esta investigación pero creo que el trabajo realizado en esta investigación es capaz de proporcionar las bases para otro tipo de experimentos.

Referencias

¹ Wang, X.; Kim, J. H. and Min B. G. Column Study of Cadmium Adsorption onto Poly(vinyl alcohol)/Hydroxyapatite Composite Cryogel *Fibers and Polymers* 2008, Vol.9, No.3, 263-266

² Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Cadmium*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Atlanta, 1999; p 23

³ Reardon, E. J.; Wang, Y. *Environmental Science and Technology* **2000**, 34, 3247-3253

⁴ National Research Council. *Health effects of ingested fluoride*. National Academic Press, Washington, 1993

⁵ Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and fluorine*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Atlanta, 1993; page 37.

⁶ www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html

⁷ World Health Organization. *Guidelines for Drinking Water Quality*, 3er edition, World Health Organization: Switzerland, 2006. Volume 1, Recommendations, pages 166, 186 and 188.

-
- ⁸ Ku, Young. And Chiou, H.-M. The Adsorption of Fluoride ion from aqueous solutions by activated alumina. *Water, Air, and Soil Pollution* **2002**, 133, 349–360.
- ⁹ Jia, Y. F. and Thomas, K. M Adsorption of Cadmium Ions on Oxygen Surface Sites in Activated Carbon. *Langmuir* 2000, 16, 1114-1122
- ¹⁰ L. Lebrun, F. Vallée, B. Alexandre, Q.T. Nguyen. (2007) Preparation of chelating membranes to remove metal cations from aqueous solution. *Desalination* Vol. 207: 9–23
- ¹¹ H. Bessbousse, T. Rhlalou, J.-F. Verchere and L. Lebrun. (2008) Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix. *Journal of Membrane Science* Vol. 307:249–259.
- ¹² Zhaoan Chen, Maicun Deng, Yong Chen, Gaohong He, Ming Wu, Junde Wang. (2004) Preparation and performance of cellulose acetate/polyethyleneimine blend microfiltration membranes and their applications. *Journal of Membrane Science* Vol. 235:73–86
- ¹³ C.R. Tavares, M. Vieira, J.C.C. Petrub, E. C. Bortoletto, F. Ceravollo. (2002) Ultrafiltration/complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater. *Desalination*. Vol. 144: 261-265
- ¹⁴ Raffaele Molinari, Saverio Gallo, Pietro Augurio. (2004) Metal ions removal from wastewater or washing water from contaminated soil by ultrafiltration–complexation. *Water Research* Vol. 38: 593–600
- ¹⁵ Nicolas Fatin-Rouge, Alexandra Dupont, Alain Vidonne, Jerome Dejeu, Patrick Fievet, Alain Foissy. (2006) Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration assisted with alginate. *Water Research* Vol. 40: 1303 – 1309.

¹⁶ Joel R. Fried. (1995) Polymer Science and Technology. Prentice Hall. New Jersey

¹⁷ L. A. Utracki. (2002) Polymer blends handbook. Klumer Academic Publishers

¹⁸ Jean-Marc Chenal, Jean-Michel Widmaier. (2005) Entanglements in interpenetrating polymer networks evidenced by simple physicochemical investigations. Polymer Vol. 46: 671– 675.

¹⁹ T. Trakulsujarithchok and D.J. Hourston. (2006) Damping characteristics and mechanical properties of silica Filled PUR/PEMA simultaneous interpenetrating polymer networks. European Polymer Journal Vol. 42: 2968–2976

²⁰ Bin Wang et al. (2007) Preparation, characterization and controlled release investigation of interpenetrating polymer networks of poly(acrylic acid)/triazole modified poly(vinyl alcohol). International Journal of Pharmaceutics Vol. 331:19–26.

²¹ Vilas Athawale and Sachin Raut. (2000) Transparent semi- and full-interpenetrating polymer networks based on urethane–polymethyl methacrylate. Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 2: 1249-1254.

²² L. Lebrun, E. Da Silva, M. Metayer. (2002) Elaboration of ion-exchange membranes with semi-interpenetrating polymer networks containing poly(vinyl alcohol) as polymer matrix. Journal of Applied Polymer Science Volume 84:1572 – 1580.

-
-
- ²³ Seon Jeong Kim et al. (2004) Electromechanical properties of hydrogels based on chitosan and poly(hydroxyethyl methacrylate) in NaCl solution. *Smart Mater. Struct. Col.* 13:1036-1039
- ²⁴ Seon Jeong Kim et al. (2004) Properties of smart hydrogels composed of polyacrylic acid/poly(vinyl sulfonic acid) responsive to external stimuli. *Smart Mater. Struct. Vol.* 13: 317-322
- ²⁵ T. Tanaka ilamain et al. *Chemical Abstracts* 117 (1992) 178342J
- ²⁶ M. R. Aguilar, C. Elvira, A. Gallardo, B. Vázquez, and J.S. Román. . (2007) *Topics in Tissue Engineering* Vol. 3. Edited by N Ashammakhi, R Reis & E Chiellini.
- ²⁷ Godbey WT, Mikos AG. (2001) Recent progress in gene delivery using non-viral transfer complexes. *J. Control Release* Vol. 72: 115-125
- ²⁸ Daniel Klempner, Kurt Charles. (1990) *Advances in Interpenetrating Polymer Networks*. Technomic publishing company
- ²⁹ L. Lebrun, E. Da Silva, G. Pourcelly and M. Métayer. (2003) Elaboration and characterization of ion-exchange films used in the fabrication of bipolar membranes. *Journal of Membrane Science* Vol. 227: 95–111
- ³⁰ M. Vieira, C.R. Tavares, R. Bergamasco and J.C.C. Petrus. (2001) Application of ultrafiltration-complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater. *Journal of Membrane Science* Vol. 194: 273–276
- ³¹ N.I. Chubar, V.F. Samanidou, V.S. Kouts, G.G. Gallios, V.A. Kanibolotsky, V.V. Strelko , I.Z. Zhuravlev. (2005) Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 291: 67–74.

³² S. Mandal, S. Mayadevi. (2008) Cellulose supported layered double hydroxides for the adsorption of fluoride from aqueous solution. *Chemosphere* Vol. 72: 995–998

³³ Young Ku and Hwei-Mei Chiou. (2002) The adsorption of fluoride ion from aqueous solutions by activated alumina. *Water, air and soil pollution* Vol. 133: 349–360.

³⁴ S. Ayoob, A.K. Gupta. (2008) Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* Vol. 152: 976–985.

³⁵ Yan-Hui Li, Shuguang Wang, Xianfeng Zhang, Jinquan Wei, Cailu Xu, Zhaokun Luan and Dehai Wu. (2003) Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin* Vol. 38: 469–476.

³⁶ Yan-Hui Li, Shuguang Wang, Anyuan Cao, Dan Zhao, Xianfeng Zhang, Cailu Xu, Zhaokun Luan, Dianbo Ruan, Ji Liang, Dehai Wu, Bingqing Wei. (2001) Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina Supported on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* Vol. 350: 412–416

³⁷ F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson. (2001) *Química inorgánica avanzada*. Limusa. Novena reimpression.

³⁸ S. Ayoob; A. K. Gupta. (2006) Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Vol 36: 433–487

³⁹ National Research council. Fluoride in drinking water. (2006) A scientific review of EPA's standards. The national academic press

⁴⁰ Okamura, T., and Matsuhisa, T. (1965) The content of fluorine in cigarettes, J. Food, Hyg. Soc. Jpn. Vol. 6: 382–385.

⁴¹ Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1993) Toxicological Profile for fluoride. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia, EUA

⁴² Paul T.C. Harrison (2005) Fluoride in water: A UK perspective. Journal of Fluorine Chemistry 126 1448–1456

⁴³Li, Y. et al. (2001) Effect of long term exposure to fluoride in drinking water on risks of bone fractures, J. Bone Miner. Res. Vol. 16: 932–939,.

⁴⁴ Shellis, R.P., and Duckworth, R.M. . (1994) Studies on the cariostatic mechanisms of fluoride, Int. Dent. JVol 44(3): 263–273.

⁴⁵ WHO [World health Organization, Geneva, Switzerland]. (1996) Trace elements in human nutrition and health,

⁴⁶ Pandit CG, Raghavachari TNS, Rao DS, et al. (1940). Endemic fluorosis in South India: A study of the factors involved in the production of mottled enamel in children and severe bone manifestations in adults. Indian J Med Res Vol.28: 533-558.

⁴⁷Nogawa K, Tsuritani I, Kido T, et al. (1990) Serum vitamin D metabolites in cadmium-exposed persons with renal damage. Int. Arch. Occup. Environ. Health Vol. 62:189-193.

⁴⁸ Shimizu M, Morita S. (1990) Effects of fasting on cadmium toxicity, glutathione metabolism, and metallothionein synthesis in rats. *Toxicol Appl Pharmacol* Vol. 103:28-39.

⁴⁹ Andersen O, Nielsen JB, Svendsen P. (1988) Oral cadmium chloride intoxication in mice: Effects of dose on tissue damage, intestinal absorption and relative organ distribution. *Toxicology* vol. 48:225-236.

⁵⁰ <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#inorganic>

⁵¹ World health Organization (1993) *Guidelines for Drinking Water Quality, Second Edition, Volume 1: Recommendations*. World Health Organization.

⁵² David O Cooney (1999) *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers.

⁵³ Jiju Antony. (2003) *Design of experiments for engineers and scientists*. Primera edición. Oxford, Inglaterra.

⁵⁴ *Reliability Improvement with Design of Experiments* (2001). Lloyd W. Condra. Segunda Edición. New York, Estados Unidos de Norte América.

⁵⁵ Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. (2001) *Principios de análisis instrumental*. Quinta Edición, Madrid, España.

⁵⁶ John C. Crittenden et al. *Water Treatment: Principles and Design*. (2005). Segunda edición. New Jersey

⁵⁷ J.S. Noh, J.A. Schwarz, J. *Colloid Interf. Sci.* 130 (1989) 157.

⁵⁸ Kuzin, I. A. y Loskutov, (1996) A. I. J. Appl. Chem, USSR, 39 (1) 85

59

http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/ChemicalsNAFTA/pi/BASF/Brand/lupasol

⁶⁰ Y. F. Jia and K. M. Thomas. Adsorption of Cadmium Ions on Oxygen Surface Sites in Activated Carbon. Langmuir (2000) Vol 16.; 1114-1122

⁶¹ Pomthong Malakul, K. R. Srinivasan, and Henry Y. Wang. Metal Adsorption and Desorption Characteristics of Surfactant-Modified Clay Complexes. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 4296-4301

⁶² Bassi, R.; Prasher, S. O. and Simpson, B. K. Removal of selected Metal Ions from Aqueous Solutions Using Chitosan Flakes. Separation Science and Technolingu, (2000) Vol. 35, 4: 547-560

⁶³ Saifuddin M. Nomanbhay, Kumaran Palanisamy. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. Electronic Journal of Biotechnology (2005) Vol.8 No.1 Issue of April 15.

⁶⁴ Dilek Solpan and Murat Torun. Investigation of complex formation between (sodium alginate/acrylamide) semi-interpenetrating polymer networks and lead, cadmium, nickel ions. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects (2005) Vol. 268 12–18

⁶⁵ Tzu-Yang Hsien and Gregory L. Rorrer. Heterogeneous Cross-Linking of Chitosan Gel Beads: Kinetics, Modeling, and Influence on Cadmium Ion Adsorption Capacity. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 3631-3638

⁶⁶ Benguella, B.; Benaissa, H. *Water Res.* 2002, in press.

⁶⁷ Brown, P.; Jefcoat, I. A.; Parrish, D.; Gill, S.; Graham, E. *Adv. Environ. Res.* (2000) Vol 4: 19-29.

⁶⁸ Chun Yang Yin & Mohamed Kheireddine Aroua and Wan Mohd Ashri Wan Daud Enhanced Adsorption of Metal Ions Onto Polyethyleneimine-Impregnated Palm Shell Activated Carbon: Equilibrium Studies. *Water Air Soil Pollut* (2008) 192:337–348.

⁶⁹ C. Moreno-Castilla, M. A. Álvarez-Merino, M. V. López-Ramón, and J. Rivera-Utrilla. Cadmium Ion Adsorption on Different Carbon Adsorbents from Aqueous Solutions. Effect of Surface Chemistry, Pore Texture, Ionic Strength, and Dissolved Natural Organic Matter. *Langmuir* 2004, 20, 8142-8148

⁷⁰ Young Ku, Hwei-Mei Chiou. The Adsorption of fluoride ion from aqueous solutions by activated alumina. *Water, Air, and Soil Pollution* **133**: 349–360, 2002

⁷¹ <http://www.specialty-aluminas.alcan.com/>