



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA A.C.  
POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**Modificación de biopolímero extraído de nopal (*Opuntia ficus indica*) y  
su aplicación para la remoción de metales pesados en agua**

Tesis que presenta

**IBQ. Monserrat Ovando Franco**

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias Aplicadas**

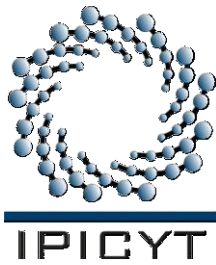
En la opción de

**Ciencias Ambientales**

**Director de tesis:**

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

San Luis Potosí, S.L.P., Noviembre de 2012



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**(Modificación de biopolímero extraído de nopal (*Opuntia ficus indica*) y su aplicación para la remoción de metales pesados en agua)**” presentada para obtener el Grado de de Maestro(a) en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **(Montserrat Ovando Franco)** y aprobada el **29 de Noviembre de 2012** 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.

---

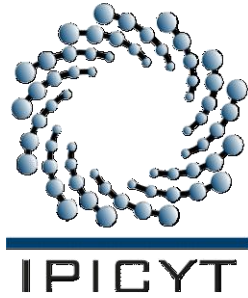
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios  
(Director/Codirectores de la tesis)

---

Dra. María de Lourdes Berenice Celis García  
(Miembro del Comité Tutoral)

---

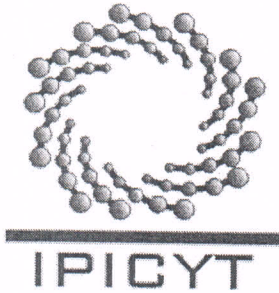
Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo  
(Miembro del Comité Tutoral)



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de ingeniería ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-376196) 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 064 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 29 días del mes de noviembre del año 2012, se reunió a las 18:10 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dra. María de Lourdes Berenice Celis García</b>	<b>Presidenta</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo</b>	<b>Secretario</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

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

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

sustentó la C.

**Montserrat Ovando Franco**

sobre la Tesis intitulada:

*Modificación de biopolímero extraído de nopal (*Opuntia ficus indica*) y su aplicación para la remoción de metales pesados en agua*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

El Jurado, después de deliberar, determinó

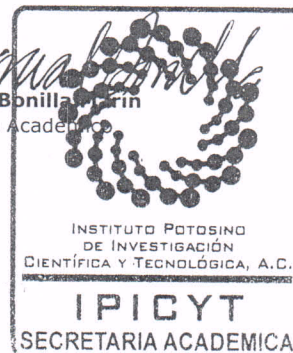
**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 20:15 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 29 días del mes de noviembre de 2012.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Marcial Bonilla Barrin**  
Secretario Académico



# DEDICATORIA

A mis padres Francisco y Teresa por su gran esfuerzo en brindarme lo mejor y ser el apoyo incondicional en mi vida

A mis hermanos Misael, Roberto y Rogelio por ser mi inspiración para salir adelante.

A mis 3 queridos e inseparables ángeles guardianes

# AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Vladimir Escobar por brindarme la oportunidad de desarrollar este proyecto juntos, por su apoyo, consejos y gran amistad.

A la Dra. Berenice Celis por sus ideas y apoyo para realizar y enriquecer esta tesis.

A la Dra. Gabriela Palestino por su apoyo y colaboración en el proyecto.

A los técnicos M. en C Juan Pablo Rodas y M en C. Dulce Partida, por su ayuda y apoyo en el laboratorio.

A mi familia, mis padres y hermanos por su cariño y apoyo.

A mis amigos y segunda familia. A Arizbe Reyes, Tere y Evelyn, por su gran apoyo en uno de los momentos más difíciles de mi vida, por brindarme un segundo hogar, por su confianza y amistad, por esas noches de cafecito.

A todos mis amigos y compañeros de maestría, Octavio, Lorena, Areli, Mariana, Marco, Malu, Omar, Daniel, y Claudia, por sufrir y reír juntos, a Emili, por tu amistad consejos y conocimientos.

# Contenido

## ÍNDICE

DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS .....	v
LISTA DE TABLAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	x
ABREVIATURAS.....	xii
RESUMEN .....	xiv
ABSTRACT .....	xv
CAPÍTULO I. Introducción.....	1
1.1 Justificación.....	3
1.2 Hipótesis .....	3
1.3 Objetivo general .....	4
1.4 Objetivos específicos .....	4
CAPÍTULO II. Marco teórico.....	5
2.1 Polímeros.....	5
2.1.1 Definición.....	5
2.1.2 Clasificación de los polímeros .....	5
2.1.3 Polímeros naturales.....	6
2.1.4 Degradación de polímeros.....	6
2.1.5 Polímeros entrecruzados y reticulados .....	7
2.1.6 Poliésteres .....	8
2.2 Ácidos carboxílicos .....	9

2.2.1	Ácido cítrico .....	10
2.2.2	Ácido oxálico.....	10
2.3	Nopal.....	11
2.3.1	Mucílago de nopal .....	11
2.4	Cadmio.....	14
2.4.1	Límite permisible de cadmio .....	15
2.5	Adsorción .....	15
2.5.1	Isotermas de adsorción .....	16
2.5.1.1	Isoterma de Langmuir.....	17
2.5.1.2	Isoterma de Freundlich .....	17
2.5.2	Procesos de biosorción.....	18
2.6	Nanopartículas de plata .....	21
2.6.1	Aplicaciones de nanopartículas de plata .....	21
2.6.2	Propiedades antibacterianas .....	21
2.6.3	Mecanismo de acción antibacterial.....	21
2.6.4	Propiedades antifúngicas.....	22
2.6.5	Nanopartículas de plata en materiales poliméricos .....	22
CAPÍTULO III. Metodología.....		24
3.1	Extracción de mucílago de nopal .....	24
3.2	Síntesis del biopolímero.....	24
3.3	Prueba de hinchamiento .....	27
3.4	Solubilidad .....	27
3.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	27
3.6	Sorción de Cadmio .....	28
3.7	Distribución de carga .....	28



3.8 Desorción de cadmio .....	29
3.9 Isotermas .....	30
3.9.1 Isotherma de adsorción .....	30
3.9.2 Obtención de isotermas de desorción .....	30
3.10 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR) .....	31
3.11 SEM (microscopia electrónica de barrido) .....	31
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.....	32
4.1 Hinchamiento .....	32
4.2 Solubilidad .....	35
4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	38
4.4 Adsorción de cadmio.....	40
<u>    4.5 Distribución de carga superficial.....</u>	<u>44</u>
4.6 Desorción de cadmio .....	47
4.7 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR) .....	49
4.8 Isotermas .....	52
4.9 Mecanismo de interacciones del biopolímero con el cadmio .....	58
4.10 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	61
4.11 Conclusiones y perspectivas.....	67
Referencias bibliográficas .....	69
Anexos .....	75

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Capacidad máxima de adsorción de cadmio ( $q_{max}$ ) de algunos biosorbentes a condiciones diferentes de pH y temperatura (NA, no disponible) [31] .....	20
<b>Tabla 2.</b> Factores y niveles del diseño de experimento .....	25
Tabla 3. Diseño de experimentos de mezclas para la síntesis del biopolímero a partir de mucílago de nopal y ácidos carboxílicos (oxálico o cítrico) .....	26
<b>Tabla 4.</b> Solubilidad de las muestras realizadas con ácido oxálico (MO) y con ácido cítrico (MC), en diferentes solventes, $HNO_3$ , Dimetilformamida, NaOH y $H_2O$ (M son mezclas que no contienen ningún ácido carboxílico) .....	36
<b>Tabla 5.</b> Temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y de transición vítrea ( $T_g$ ) de algunos polímeros comerciales [9] .....	38
Tabla 6. Temperatura de fusión ( $T_m$ ) de las mezclas sintetizadas con ácido cítrico obtenidas a través de calorimetría diferencial de barrido .....	39
<b>Tabla 7.</b> Porcentaje de remoción de cadmio de la solución acuosa con concentración inicial ( $C_i$ ) 2mg/L por el biopolímero sintetizado con ácido cítrico (MC) y sin ácido cítrico (M).....	42
<b>Tabla 8.</b> Punto de carga cero (PCC) de las 3 muestras con mejor desempeño en la sorción de cadmio .....	45
<b>Tabla 9.</b> Porcentaje de desorción de los biopolímeros analizados (MC4, MC5 y MC13), pH al que se llevo a cabo la desorción y punto de carga cero de cada uno de ellos ....	48
<b>Tabla 10.</b> Principales señales y sus grupos funcionales asociados de los espectros infrarrojos de algunos biosorbentes [31] .....	51
<b>Tabla 11.</b> Ajuste del modelo de Langmuir para las muestras MC4, MC5 y MC13.....	57
<b>Tabla 12.</b> Ajuste del modelo de Freundlich para las muestras MC4, MC5 y MC13 .....	57
<b>Tabla 13.</b> Valores de $\Delta G^\circ$ calculados con la Ecuación 7, y el valor de b obtenido del ajuste del modelo de Langmuir .....	60

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación de cadenas poliméricas (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada, (d) reticulada (tridimensional) [9]. .....	8
Figura 2. Síntesis de poliéster a partir de un diol y un diácido carboxílico [19]. .....	9
Figura 3. Ácido cítrico.....	10
Figura 4. Ácido oxálico.....	10
Figura 5. Entrecruzamiento de pectina por los grupos metilo pertenecientes a las cadenas de pectina [18]. .....	13
Figura 6. Estructura tridimensional entrecruzada de sustancias pécticas, los grupos OH del ácido galacturónico quedan libres para retener agua mediante puentes de hidrógeno [18]. .....	13
Figura 7. Porcentaje de hinchamiento del biopolímero sintetizado con ácido oxálico en función del contenido de ácido por ciento en peso (%w/w), a diferentes temperaturas de síntesis, 25°C y 70°C.....	32
Figura 8. Porcentaje de hinchamiento del biopolímero sintetizado con ácido cítrico en función del contenido de ácido, por ciento en peso (%w/w), a diferentes temperaturas de síntesis, 25°C y 70°C.....	33
Figura 9. Efecto principal de la temperatura en el porcentaje de hinchamiento de las muestras sintetizadas con ácido cítrico, la línea horizontal representa el valor medio del porcentaje de hinchamiento del biopolímero. ....	35
Figura 10. Variación de la concentración del ion cadmio en la solución con respecto al tiempo, adsorbido mediante los diferentes biopolímeros sintetizados con ácido cítrico (MC) y sin ácido cítrico (M). .....	41
Figura 11 Gráfica de contorno del porcentaje de remoción de cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) para la mezcla con las proporciones de los componentes a dos temperaturas de síntesis. ....	43
Figura 12. Efecto principal de la temperatura de síntesis en el porcentaje de remoción de cadmio de las muestras sintetizadas con ácido cítrico, la línea horizontal representa el valor medio del porcentaje de remoción. ....	44

Figura 13. Distribución de carga superficial de muestras con mejor desempeño en la remoción de cadmio sintetizadas con ácido cítrico MC4 (16.6%), MC5 (50%), MC13 (33.3%).....	45
Figura 14. Desorción de cadmio en una solución con diferente pH para cada uno de los biopolímeros MC4 (pH 2.8), MC5 (pH 1.5) y MC13 (pH 3).....	47
Figura 15. Espectros de infrarrojo de: mucílago, ácido cítrico y biopolímero (MC4 sintetizada con ácido cítrico).....	50
Figura 16. Espectros de infrarrojo del biopolímero MC4 antes y después de la saturación con cadmio. ....	52
Figura 17. Isotermas de adsorción de cadmio a 25°C y pH 6 de las muestras sintetizadas con ácido cítrico MC4, MC5 y MC13. ....	53
Figura 18. Isotherma de adsorción de cadmio e isoterma de desorción de cadmio del biopolímero MC4 sintetizado con ácido cítrico. ....	54
Figura 19. Isotherma de adsorción de cadmio e isoterma de desorción de cadmio del biopolímero MC5 sintetizado con ácido cítrico. ....	55
Figura 20. Isotherma de adsorción de cadmio e isoterma de desorción de cadmio del biopolímero MC13 sintetizado con ácido cítrico. ....	56
Figura 21. Interacción de los grupos funcionales presentes en el biopolímero sintetizado, con el cadmio en forma iónica.....	59
Figura 22. Micrografía de biopolímero MC4 compuesto con un 16.6% de ácido cítrico y 16.6% de solución de nanopartículas de plata. A) MEB de biopolímero MC4; B) MEB MC4 con electrones retrodispersados; C) análisis elemental; D) MEB MC4 con electrones retrodispersados; E) análisis elemental. Los rectángulos señalan el área en que fue realizado el análisis elemental.....	62
Figura 23. Micrografía de biopolímero MC5 compuesto con un 50% de ácido cítrico y sin solución de nanopartículas de plata. ....	63
Figura 24. A) MEB de M10 con un contenido del 50% de nanopartículas de plata MEB de muestra M10; B) MEB M10 con electrones retrodispersados; C) análisis elemental. El rectángulo señala el área en que se realizó el análisis elemental.....	65
Figura 25 . MEB de la muestra M11 la cual contiene solo mucílago de nopal. ....	66

## ABREVIATURAS

**b**= constante de la isoterma de Langmuir (L/mg)

**C<sub>e</sub>**= concentración de soluto en el equilibrio, (mg/L)

**C<sub>e</sub>'**= concentración final de soluto al equilibrio en la solución desorbente, (mg/L)

**C<sub>i</sub>**= concentración inicial de soluto en la solución, (mg/L)

**C<sub>i</sub>'**= concentración inicial de soluto en la solución desorbente, (mg/L)

**C<sub>N</sub>**= concentración de la solución titulante, (mol/L)

**K**= constante de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción,  $(\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)})/\text{g}$

**m**= masa de adsorbente, (g)

**MC**= biopolímero sintetizado con ácido cítrico

**MO**= biopolímero sintetizado con ácido oxálico

**M**= biopolímero sin ácido carboxílico

**MEB** = microscopia electrónica de barrido

**n**= exponente de Freundlich relacionado con la intensidad de adsorción

**PCC** = punto de carga cero

**ppm**= partes por millón

**PET**= poli (etilentereftalato)

**PVA**= poli (vinil alcohol)

**PVP**= poli (vinilpirrolidona)

**q<sub>0</sub>** = masa de soluto adsorbido en el biopolímero inicialmente ( $q_0=q_e$  [=] mg/g)

**q<sub>des</sub>**= masa de soluto desorbido de la fibra al fluido, (mg/g)

**q<sub>e</sub>**= masa del soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente, (mg/g)

**q<sub>H<sup>+</sup></sub>**= moles de protón adsorbido sobre el biopolímero a determinado pH, (mol/L), asociada a la carga superficial del material

**q<sub>max</sub>**= máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente (mg/g)

**q<sub>par</sub>**= masa de soluto retenida en la partícula (mg/g)

**T<sub>g</sub>** = temperatura de transición vítrea

**T<sub>m</sub>** = temperatura de fusión

**V**= volumen de la solución en contacto con el adsorbente, (L)

**V<sub>B</sub>**= volumen requerido de NaOH o HCl para obtener un valor determinado de pH en el experimento sin el biopolímero, (L)

**V<sub>M</sub>**= volumen requerido de NaOH o HCl para obtener un valor determinado de pH en el experimento con biopolímero, (L)

**W<sub>f</sub>**= peso final del material

**W<sub>i</sub>** = peso inicial del material

# RESUMEN

## Modificación de biopolímero extraído de nopal (*Opuntia ficus indica*) y su aplicación para la remoción de metales pesados en agua

**PALABRAS CLAVE.** mucílago, adsorción, cadmio, ácido cítrico, biosorbente.

El mucílago de *Opuntia ficus-indica* (nopal) es un polímero natural el cual se ha observado que es un excelente floculante para la remoción de partículas suspendidas así como de metales pesados como plomo, cadmio y zinc. Sin embargo, es soluble en agua y por lo tanto su resistencia mecánica es nula. Durante la presente investigación se llevó a cabo la extracción del mucílago proveniente del nopal así como su modificación mediante ácidos carboxílicos y nanopartículas de plata, con el objetivo de obtener un material sólido, insoluble en medio acuoso, capaz de remover cadmio disuelto en solución acuosa con propiedades antimicrobianas gracias a las nanopartículas de plata, para alargar su vida útil. La caracterización del material se llevó a cabo por los métodos siguientes: espectroscopia de infrarrojo para observar los principales grupos funcionales presentes en el mucílago y en el mucílago modificado, microscopia electrónica de barrido (MEB) con lo que se obtuvieron las micrografías para observar la textura y distribución de las nanopartículas en el biopolímero, también se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido para conocer la temperatura de fusión del material generado, su distribución de carga; además se llevaron a cabo pruebas de sorción, desorción e isothermas de adsorción, desorción de cadmio. El mucílago entrecruzado con ácido cítrico es insoluble en agua, en un intervalo de pH entre 2 y 12, además tiene una capacidad máxima de adsorción de cadmio de 13.14mg/g a un pH de 6 y una temperatura de 25°C, este valor es comparable con otros biosorbentes estudiados para remoción de cadmio.

# ABSTRACT

## **Modification of biopolymer extracted from cactus (*Opuntia ficus indica*) and its applications for removal of heavy metal in water**

**KEY WORDS.** mucilage, adsorption, cadmium, citric acid, biosorbent.

Mucilage from *Opuntia ficus-indica* (cactus) is a natural polymer, which it has been observed as an excellent flocculant for the removal of suspended particles as such as heavy metal like lead, cadmium and zinc. However, it is soluble in water and therefore their mechanical strength is null. During present investigation, I carried out the extraction of mucilage from cactus as well as its modification by means of carboxylic acids and silver nanoparticles, with the objective of get a solid material, insoluble in water, capable to remove cadmium in water with antimicrobial properties due to silver nanoparticles, for extended useful life of them. Characterization of this material was carried out by the following means: infrared spectroscopy to observe the main functional groups present in the mucilage and modified mucilage, scanning electronic microscopy (SEM) whereby were gotten micrographics to observe texture and distribution of nanoparticles in Biopolymer, also were done tests of differential scanning calorimetric to know fusion temperature of generated material, charge distribution. Finally, tests of sorption, desorption and adsorption and desorption isotherms of cadmium, were made. The crosslinked mucilage with citric acid is insoluble in water, between pH interval of 2 and 12, also has a maximum cadmium adsorption capacity of 13.14mg/g on pH 6 and temperature of 25°C, this value is compared with others biosorbents studied for cadmium removal.



# CAPÍTULO I. Introducción

Debido a su menor impacto ambiental, desde hace algunos años, se ha incrementado el estudio de los biopolímeros en términos de resistencia térmica y mecánica, este tipo de polímeros generalmente tienen un menor desempeño que aquellos polímeros derivados del petróleo, la mayoría son biodegradables. Dentro de los biopolímeros más estudiados se encuentra el almidón ya que es de naturaleza hidrofílica, aunque las propiedades mecánicas de sus polímeros son limitadas, siendo quebradizos y se degradan fácilmente a altas temperaturas, por lo que las investigaciones se han enfocado en entender su degradación, propiedades físicas y químicas, así como buscar medios para mejorar dichas propiedades mediante el uso de entrecruzantes, mezclas con otros polímeros naturales y sintéticos, entre otras alternativas [1,2,3].

Otro estudio sobre biopolímeros y su modificación, se basa en sintetizar espumas con citrato de almidón y quitosano obteniendo un copolímero capaz de adsorber mayor cantidad de agua salina que agua pura, además de tener características antimicrobianas [4]. El almidón se ha utilizado, mezclado o injertado, con termoplásticos comerciales y de esta manera generaron un copolímero propenso al ataque microbiano, quedando residuos del termoplástico como pequeñas partículas que son más propensas a ser degradadas por los microorganismos, sin embargo estas mezclas tienen una resistencia mecánica, al calor y a los solventes menor que los polímeros derivados del petróleo [5].

Todas estas investigaciones se han enfocado en implementar mejoras a los biopolímeros para que en un futuro puedan ser sustitutos de polímeros derivados del petróleo. Además, los biopolímeros también pueden ser útiles para otros fines ambientales, como en la remediación de aguas contaminadas con colorantes y metales pesados. Tal es el caso del polímero natural encontrado en los nopales, el mucílago de nopal, el cual está compuesto por carbohidratos como arabinosa, xilosa y ramnosa, así como pectina. Se ha estudiado y comprobado el buen desempeño de la aplicación de mucílago como floculante de partículas suspendidas, así como para la remoción de metales pesados como arsénico, hierro, zinc y plomo en agua [6,16]. El mucílago es un polímero natural soluble en agua, el cual forma un gel que es capaz de atraer

partículas y/o metales formando flóculos, siendo imposible recuperar o reutilizar el material sin el empleo de métodos físicos como sedimentación y filtración. Cabe señalar que uno de los compuestos que están presentes en el mucílago, la pectina, tiene la capacidad de interactuar con iones divalentes como el calcio formando complejos [6]. Otra propiedad del mucílago, investigada recientemente, es la formación de películas comestibles biodegradables que puedan sustituir a los empaques plásticos utilizados para preservar alimentos. Sin embargo, su hidrofiliidad y poca estabilidad en agua lo hacen poco factible para su uso y explotación comercial hasta el momento [7].

Por otro lado, se ha propuesto el uso de bioadsorbentes para remoción de metales pesados como una tecnología eficiente y de bajo costo, debido a que los grupos funcionales presentes en su biomasa (grupos acetamino, hidroxilo, carbonilo, fenólicos, amino, amido y sulfhidrilo) son afines a los iones de metales pesados para formar complejos metálicos o quelantes que inmovilizan el contaminante a través de reacciones de quimisorción, complejación, adsorción superficial, difusión a través de los poros e intercambio iónico [8].

Es por ello que se buscan nuevas alternativas para mejorar la consistencia del mucílago de nopal. En el presente trabajo, la alternativa investigada es el entrecruzamiento con ácidos carboxílicos, para mejorar su resistencia mecánica, y de esta forma obtener un polímero con potencial para ser aplicado en la sorción de contaminantes disueltos en agua. Una ventaja del uso del mucílago de nopal es que para su extracción del cladodio (penca) se emplean productos químicos, dejando libre de éstos a la fibra residual, y esta fibra puede ser utilizada para alimentación balanceada de ganado, o para consumo humano. Es importante señalar que, al momento, de realizar la revisión bibliográfica, no se encontraron investigaciones acerca del uso de compuestos para sintetizar polímeros como una red sólida insoluble en agua a partir del mucílago de nopal.

## **1.1 Justificación**

La necesidad de encontrar nuevas fuentes renovables para la producción de polímeros, así como la aplicación de éstos con fines ambientales como la remoción de metales pesados en agua potable, nos lleva a investigar acerca de la mejora en las propiedades mecánicas del mucílago de nopal, que es un biopolímero que ha sido utilizado para remover metales pesados en agua, con una remoción del 50% para arsénico, 83% para plomo, 80% para hierro y 15% para zinc, mediante floculación [6], sin embargo el mucílago una vez que forma los flóculos con el contaminante y precipita debe desecharse implicando un gasto continuo del material, además puede requerir de un proceso de filtración para eliminarlo completamente del agua, siendo imposible la recuperación y reutilización del mismo, por lo que su aplicación práctica es limitada. En este sentido, el presente trabajo pretende generar un polímero a partir del mucílago de nopal que mantenga su capacidad de remoción de contaminantes, que evite el crecimiento bacteriano mediante la incorporación de nanopartículas de plata, además de contar con una adecuada resistencia mecánica que le permita ser utilizado como adsorbente de cadmio, con lo que podrá ser reutilizado y/o regenerado una vez que está saturado con el contaminante, para ser aplicado en el proceso de tratamiento de aguas contaminada con metales pesados.

## **1.2 Hipótesis**

La adición de ácidos carboxílicos difuncionales y trifuncionales al mucílago de nopal permitirá obtener un polímero entrecruzado, a través de la interacción de los grupos funcionales de dichos ácidos con los del mucílago, se prevé que los grupos funcionales a interactuar serán los carboxílicos de los ácidos oxálico o cítrico, y los grupos hidroxilo presentes en el mucílago.

Se obtendrá un material insoluble en agua, con mayor resistencia mecánica que el mucílago, que además será capaz de remover cadmio iónico presente en soluciones acuosas.

### **1.3 Objetivo general**

Síntesis de un biopolímero obtenido a partir de mucílago de nopal y ácidos carboxílicos con propiedades antimicrobianas, y evaluar la capacidad de remoción de metales pesados, en soluciones acuosas, del material resultante.

### **1.4 Objetivos específicos**

- Extracción y caracterización del mucílago de nopal, como fuente del biopolímero.
- Caracterización fisicoquímica del material sintetizado a partir del mucílago con ácidos carboxílicos para corroborar la reacción de entrecruzamiento y su insolubilidad.
- Evaluar la capacidad del material sintetizado en la remoción de cadmio disuelto en agua a pH 6.
- Dilucidar la interacción del cadmio con el material sintetizado y prever su posible regeneración mediante la desorción del metal en una solución ácida.
- Lograr que el biopolímero sintetizado sea resistente a los microorganismos mediante la adición de nanopartículas de plata.

# CAPÍTULO II. Marco teórico

## 2.1 Polímeros

### 2.1.1 Definición

Un polímero es una macromolécula constituida por pequeñas unidades químicas simples unidas entre sí, mediante enlaces covalente. En algunos casos las repeticiones son lineales, en otros casos la cadena está ramificada o interconectada a partir de una red tridimensional. Las unidades repetitivas del polímero son usualmente equivalentes o casi equivalentes al monómero, que es la materia prima a partir de la que el polímero está formado [9].

### 2.1.2 Clasificación de los polímeros

Los polímeros pueden ser clasificados por diferentes criterios, una de estas clasificaciones se establece según el origen del polímero, es decir, en polímeros naturales y sintéticos, como polímeros naturales tenemos a aquellos que provienen de organismos vivos, de los cuales la mayoría son biodegradables, entre ellos se puede mencionar la lana, seda, celulosa, caucho natural; como polímeros sintéticos, tenemos a aquellos polímeros derivados del petróleo y que son sintetizados químicamente, como los plásticos, el caucho sintético, las pinturas y recubrimientos, los adhesivos, los materiales textiles sintéticos y las resinas.

Otra clasificación se basa en su comportamiento térmico, y se divide en termoplásticos, elastómeros y termoestables; los termoplásticos son polímeros que al calentarse a determinada temperatura se convierten en fluidos, para ser moldeados; los elastómeros son polímeros que poseen cadenas con mucha libertad de movimiento molecular, presentan un estado gomoeelástico a temperatura ambiente, son infusibles e insolubles, pero hinchables; por último se tiene a los polímeros termoestables, los cuales al someterse a altas temperaturas no funden, y comienzan a degradarse, no son reprocesables [10].

### **2.1.3 Polímeros naturales**

Los polímeros naturales son macromoléculas que se sintetizan a partir de procesos bioquímicos en los seres vivos plantas, animales, microorganismos, hongos. Entre ellos podemos encontrar el ADN, proteínas, celulosa, almidón, quitina, gomas naturales. Muchos de los polímeros naturales están formados por hidratos de carbono que son compuestos orgánicos muy abundantes [11]. Los polisacáridos más importantes son la celulosa y el almidón, pueden hidrolizarse con ácidos o enzimas para producir hidratos de carbono de más bajo peso molecular como D-glucosa, este es el monómero de los polímeros de hidrato de carbono, y dado que no puede seguir hidrolizándose recibe el nombre de monosacárido. La celobiosa y la maltosa que son unidades de repetición de la celulosa y el almidón, son disacáridos que constan de moléculas de D-glucosa unidas a través de los átomos de carbono 1 y 4 [12].

Recientemente, se ha incrementado el interés en el uso de polímeros biodegradables con el fin de reducir la contaminación ambiental causada por la obtención de la materia prima del plástico. Así que hay una necesidad urgente de desarrollar nuevos materiales con base en fuentes renovables, amigables con el ambiente. Algunos investigadores han trabajado en mezclas de almidón y poli (acetato de vinilo) (PVA) para modificar sus propiedades. Se ha investigado la preparación de películas de almidón, PVA y ácido cítrico por método de fundición y se estudió el efecto sobre las propiedades mecánicas y de resistencia al agua de las películas por efecto del ácido cítrico [3].

### **2.1.4 Degradación de polímeros**

La degradación en los polímeros considera como tal a cualquier proceso que lleve al deterioro de las propiedades, hay dos tipos generales de procesos de degradación de polímeros, que aproximadamente corresponden a los dos tipos de polimerización, por etapas y en cadena.

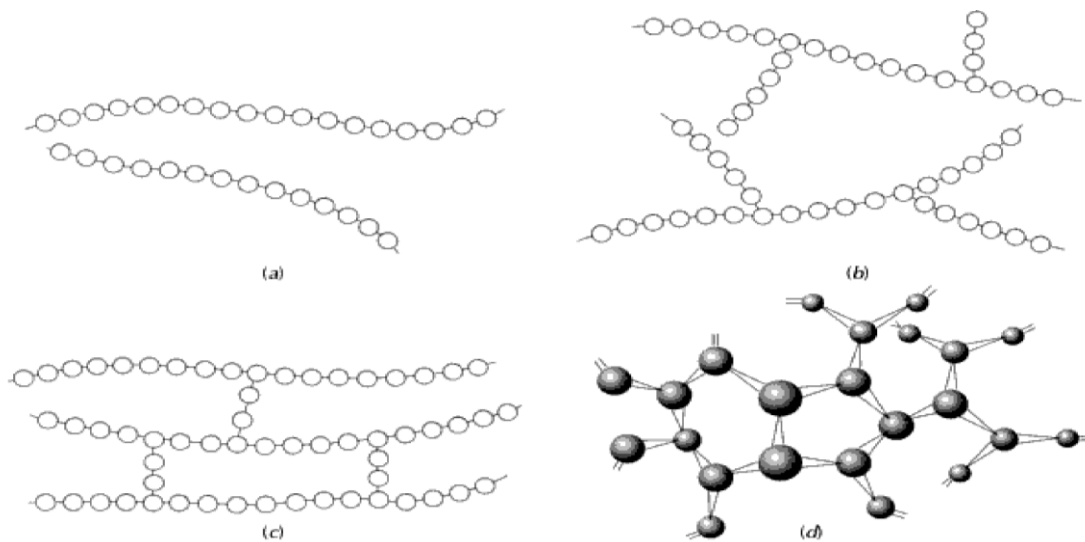
La degradación puede consistir en la rotura o escisión de puntos al azar a lo largo de la cadena polimérica, dejando fragmentos grandes. También se puede dar una liberación sucesiva de monómero a partir del extremo de una cadena en una reacción de despropagación. Estos tipos pueden ocurrir separadamente o en combinación, pueden ser iniciados térmicamente o por luz ultravioleta, oxígeno, ozono u otro agente externo,

y puede ocurrir completamente al azar o con preferencia en los extremos de cadena o en otros enlaces débiles de la cadena [9].

### **2.1.5 Polímeros entrecruzados y reticulados**

En los polímeros entrecruzados, las cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura. A menudo el entrecruzamiento va acompañado por la adición, mediante enlace covalente, de átomos o moléculas a las cadenas [10].

Las unidades monoméricas trifuncionales, que tienen tres enlaces covalentes activos, son capaces de formar redes tridimensionales, a diferencia de las cadenas lineales que se generan por las unidades monoméricas bifuncionales. Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales se denominan polímeros reticulados. Un polímero entrecruzado, prácticamente, se puede clasificar como polímero reticulado. En la Figura 1, se representan las diferentes formas de los polímeros lineales, entrecruzados, y reticulados. Cabe señalar que los polímeros injertados difieren de los polímeros ramificados en que los injertados son químicamente diferentes de la cadena principal a la cual se unen, en tanto las ramificaciones de los polímeros ramificados tienen el mismo carácter químico que la cadena principal [10].



**Figura 1.** Representación de cadenas poliméricas (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada, (d) reticulada (tridimensional) [9].

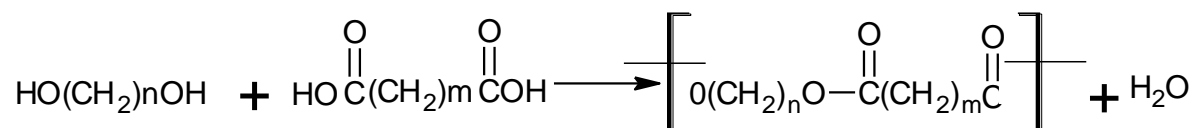
Los polímeros reticulados no se disuelven, únicamente se hinchan si es que llegan a interactuar con el disolvente. En parte al menos, el grado de esta interacción está determinado por la extensión de la reticulación. Sin embargo, la ausencia de solubilidad no implica una reticulación. Otros factores, tales como la cristalinidad, pueden dar origen a fuerzas intermoleculares suficientemente altas para impedir la solubilidad. Muchos polímeros cristalinos, particularmente los no polares, no se disuelven excepto a temperaturas próximas a sus puntos de fusión cristalinos. Debido a que la cristalinidad decrece al acercarse al punto de fusión y que el punto de fusión por su parte es reducido por la presencia del disolvente, la solubilidad puede lograrse con frecuencia a temperaturas significativamente por debajo del punto de fusión [9].

### 2.1.6 Poliésteres

Los poliésteres son polímeros que tienen buenas propiedades mecánicas, eléctricas y químicas, buena resistencia a la abrasión y baja fricción. Utilizados comúnmente para la producción de fibras sintéticas, envases plásticos, engranes, y componentes electrodomésticos. Los poliésteres pueden ser sintetizados mediante condensación que consiste en que los componentes iniciales (monómeros) se unen entre sí con un desprendimiento de agua u otras moléculas simples, generando dímeros que pueden



reaccionar entre sí formando una cadena polimérica más grande, los monómeros son dioles y diácidos carboxílicos, si los monómeros tienen grupos funcionales superiores a dos, se forma una estructura reticular (tridimensional) [19, 37], la reacción se muestra a continuación en la Figura 2.



**Figura 2.** Síntesis de poliéster a partir de un diol y un diácido carboxílico [19].

## 2.2 Ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos están en el centro de los compuestos carbonílicos. No solo son importantes por ellos mismos, sino también porque sirven como materia prima para la elaboración de derivados acrílicos, por ejemplo, ésteres, amidas y cloruros de acilo que en conjunto reciben el nombre de derivados de ácidos carboxílicos.

Numerosos ácidos carboxílicos se encuentran en la naturaleza. Por ejemplo el ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , que es el componente principal del vinagre.

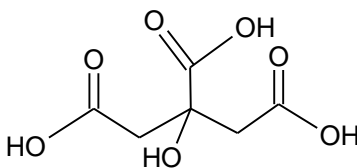
Debido a que el grupo funcional carboxilo se relaciona estructuralmente con cetonas y alcoholes, algunas de sus propiedades químicas son parecidas. Al igual que las cetonas, el carbono carboxílico tiene hibridación  $\text{sp}^2$ . Por lo que los grupos del ácido carboxílico son planares, con ángulos de valencia  $\text{C}-\text{C}=\text{O}$  y  $\text{O}=\text{C}-\text{O}$  de unos  $120^\circ$ . Como los alcoholes, los ácidos carboxílicos están asociados fuertemente entre ellos por medio de enlaces de hidrógeno. En su mayor parte, los ácidos carboxílicos existen como dímeros cíclicos unidos por dos enlaces de hidrógeno. El fuerte enlace de hidrógeno tiene un efecto notable sobre los puntos de ebullición de los ácidos carboxílicos, pues hace que sean mucho más elevados que los que poseen los alcoholes correspondientes. Los ácidos carboxílicos y sus derivados son compuestos en los que el grupo acilo está unido a un átomo electronegativo, reaccionan con bases como  $\text{NaOH}$  y  $\text{NaHCO}_3$  para dar sales carboxilato metálicas,  $\text{RCO}_2^- \text{M}^+$ . En los derivados de los ácidos carboxílicos, el grupo acilo está unido a un grupo que puede actuar como grupo saliente, por lo que la reacción que presentan es la sustitución nucleofílica. Los ácidos carboxílicos con más de seis carbonos apenas son solubles en

agua, pero las sales de los metales alcalinos de los ácidos carboxílicos suelen ser muy soluble debido a su carácter iónico [19].

### 2.2.1 Ácido cítrico

El ácido cítrico es un ácido orgánico con fórmula  $C_6H_8O_7$  y un peso molecular de 192.12 g/mol, (Figura 3) es un ácido común y frecuente en la naturaleza. Se puede encontrar como producto del metabolismo de la mayoría de los organismos, en el ciclo de Krebs, y formando parte de muchas frutas, especialmente de los cítricos, a las que confiere su característica acidez [20].

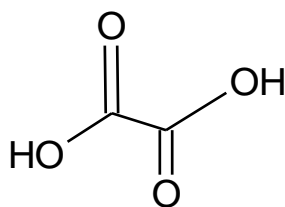
Este ácido se obtiene de subproductos cítricos o por fermentación de hidratos de carbono con *Aspergillus niger*. Comercialmente se encuentra como cristales inodoros, de sabor ácido, muy solubles en agua, se utiliza como secuestrador de trazas metálicas residuales en alimentos y antioxidante. El ácido cítrico ha sido estudiado como coadyuvante para mejorar la remoción de cadmio en suelos contaminados mediante la fitorremediación [20, 21].



**Figura 3.** Ácido cítrico.

### 2.2.2 Ácido oxálico

El ácido oxálico es un ácido dicarboxílico (Figura 4) que está integrado por dos grupos carboxílicos enlazados entre sí, se encuentra en hojas de algunas plantas y es considerado venenoso, elimina el calcio del organismo en forma de oxalato de calcio insoluble [22].



**Figura 4.** Ácido oxálico.

## 2.3 Nopal

El nopal se encuentra naturalmente en regiones áridas y semiáridas de muchos países incluyendo México y Estados Unidos. Es una planta que puede sobrevivir en temperaturas extremas y sequía, además tiene una gran capacidad para almacenar el agua gracias al contenido de mucílago en sus tejidos [13]. El nopal es endémico de América, con 258 especies reconocidas y 100 de ellas se encuentran en México, pertenece al género *Opuntia*, tiene un gran contenido de agua (entre 90 y 92.5%), además de calcio, potasio, sílice, sodio y en menor cantidad hierro, aluminio magnesio, y zinc, otros compuestos como glúcidos y compuestos nitrogenados, así como aminoácidos y ácidos orgánicos. El nopal contiene una sustancia pegajosa llamada mucílago, el cual puede ser extraído por presión de los cladodios (pencas), que ha sido comúnmente usado de manera casera como adhesivo para aumentar la dureza del concreto (hasta un 56%), así como impermeabilizante y pintura [14], además de ser usado en la industria alimenticia y farmacéutica.

### 2.3.1 Mucílago de nopal

El mucílago de nopal *Opuntia Ficus Indica* es un polímero natural que tiene una composición promedio de azúcares de 42% de arabinosa, 22% xilosa. 21% galactosa, 8% de ácido galacturónico y 7% de ramnosa [15].

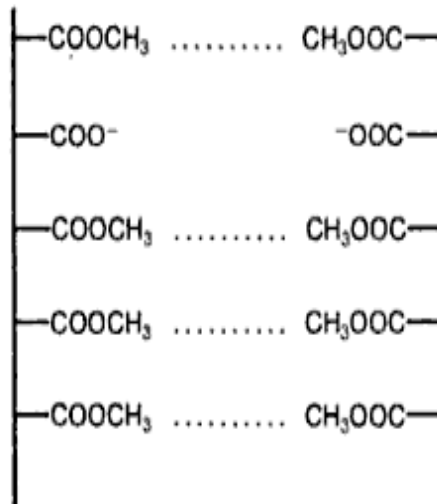
La precipitación del mucílago en solución acuosa se logra mediante la adición de cationes de calcio, plomo, bario, plata, cobre, hierro cobalto o níquel. Durante siglos el mucílago se ha utilizado como floculante para eliminar turbidez en agua natural de manantial [15]. Recientemente, se ha investigado acerca de su capacidad para eliminar metales pesados en agua. El extracto de mucílago muestra una capacidad de floculación hasta 330% mayor que la de floculantes comúnmente utilizados como el sulfato de aluminio [16].

El mucílago es un polielectrolito compuesto de ácido D- galacturónico, y otros polisacáridos como galactosa, L-arabinosa, D-xilosa y L-ramnosa. Es soluble en agua, e insoluble en etanol, metanol, acetona e isopropanol. En los nopales viejos se tiene una acumulación de cristales de oxalato de calcio insoluble. Además contiene, ácidos orgánicos como ascórbico, málico, succínico y cítrico. El mucílago tiene un alto

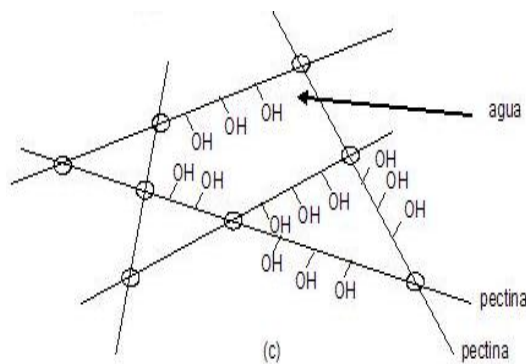
contenido de pectina, la cual se ve afectada en sus propiedades físicas por el pH, ya que a valores de pH arriba de 3.5, posee una carga negativa y es inestable químicamente a temperaturas mayores a 120 °C. Su máxima estabilidad se encuentra a pH 4. Puede perder grupos metoxilo e hidrolizarse en medio alcalino. El pH nativo del mucílago es de 5.6. La adición de iones calcio mejora sus propiedades mecánicas, brindando una mejor consistencia en la gelificación. Aunque este tipo de geles son pobres mecánicamente y solubilizan fácilmente en agua, al agregar iones calcio se obtiene mayor resistencia mecánica, sin embargo estos geles aun son solubles en agua [7].

Estudios anteriores con el mucílago de nopal lograron un rendimiento de extracción de mucílago entre el 2.5 y el 7% en base húmeda, la precipitación la realizaron con acetona, y encontraron que el mucílago es eficaz para la remoción de metales pesados mediante coagulación, a un pH de 6.5, lograron una remoción del 83% plomo, 80% para hierro y 15% para zinc [16].

La pectina contenida en el mucílago de nopal (aproximadamente del 8%), se hidrata en soluciones acuosas y carga negativamente, sus cadenas se encuentran dispersas sin orientación alguna, pero cuando se reduce la hidratación molecular, o se reduce la carga eléctrica, tiene lugar la formación de enlaces de hidrógeno que dan lugar a una red tridimensional. Además, la presencia de un ácido favorece la formación de puentes de hidrógeno, porque la acidez del medio provoca la protonación de los grupos carboxilato y reduce la repulsión electrostática entre las cadenas del polímero. Se organiza así una red tridimensional, que se estabiliza gracias a las interacciones hidrofóbicas de los grupos éster metílicos, ver Figuras 5 y 6. Los geles formados en estas condiciones son estables en intervalos de pH entre 2.5 y 8 [17, 18].



**Figura 5.** Entrecruzamiento de pectina por los grupos metilo pertenecientes a las cadenas de pectina [18].



**Figura 6.** Estructura tridimensional entrecruzada de sustancias pécticas, los grupos OH del ácido galacturónico quedan libres para retener agua mediante puentes de hidrógeno [18].

Los grupos carboxilo de la pectina pueden estar en forma protonada ( $\text{COOH}$ ) a  $\text{pH} < 3$ ; en forma ionizada ( $\text{COO}^-$ ) a  $\text{pH} > 3$  o como un éster metílico ( $\text{COOCH}_3$ ), los carboxilos ionizados son los más reactivos. La pectina se divide en dos grupos: la de bajo metoxilo y de alto metoxilo, las pectinas de bajo metoxilo que son las que tienen un bajo porcentaje de esterificación del grupo metoxilo requiere la presencia de iones de calcio y un  $\text{pH}$  de 2.8 a 6.5, ya que en estas condiciones los carboxilos se encuentran ionizados y pueden establecer uniones iónicas con otras moléculas de pectina mediante el calcio, de manera que se crea la estructura básica del gel, en la cual, a su

vez, los grupos hidroxilo de los residuos del ácido galacturónico retienen agua por medio de puentes de hidrógeno.

Por su parte, las pectinas de alto metoxilo gelifican dentro de un intervalo de pH de 2 a 3.5, estos geles están estabilizados por un gran número de enlaces débiles, los carboxilos se encuentran protonados y crean puentes de hidrógeno entre sí o con los hidroxilos de una molécula vecina de pectina [18].

## **2.4 Cadmio**

Los metales pesados son de particular interés debido a su toxicidad para los humanos. La mayoría de ellos tiene una marcada afinidad por el azufre evitando la función de las enzimas y formando enlaces con ellas a través de sus grupos con azufre. El ácido carboxílico (-CO<sub>2</sub>H) y los grupos amino (-NH<sub>2</sub>) de las proteínas también se enlazan químicamente con los metales pesados. Los iones de metales pesados se unen a las membranas celulares, impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular [23].

El cadmio es un metal pesado muy resistente a la corrosión y se utiliza para su electrodeposición en otros metales, especialmente el acero y el hierro a fin de protegerlos de la corrosión. Los compuestos de cadmio se utilizan también como pigmentos, estabilizadores de plásticos y en ciertas aleaciones. Para la producción de baterías recargables. Existen diversas sales de cadmio. La más importante es el estearato de cadmio, que se utiliza como estabilizador térmico en los plásticos de poli (cloruro de vinilo) (PVC) también es utilizado para el endurecimiento de cristales o en la vitrificación de cerámica [23].

A menudo, ocurre algo de contaminación ambiental por cadmio en áreas vecinas de hornos de fundición de zinc, plomo y cobre. Como en el caso de otros metales pesados, la quema de carbón introduce cadmio en el medio ambiente. El tratamiento por incineración de residuos que contienen cadmio es, también, una fuente importante del metal en el medio ambiente [24].

Las personas habitualmente consumen dosis pequeñas de cadmio de forma directa a partir del agua, del aire y los alimentos. Los efectos del envenenamiento agudo con cadmio en los humanos son muy severos. Entre ellos están la tensión arterial alta,

daños en el riñón, destrucción de tejido testicular y destrucción de glóbulos rojos. Se cree que gran parte de la acción fisiológica del cadmio proviene de su similitud química con el zinc. Específicamente, el cadmio puede reemplazar al zinc en algunas enzimas, alterando la estereoestructura de la enzima y dañando su actividad catalizadora. Todo ello da como resultado el desarrollo de diversas enfermedades. El cadmio y el zinc son contaminantes comunes del agua y de los sedimentos en los puertos cercanos a instalaciones industriales [23].

#### **2.4.1 Límite permisible de cadmio**

Debido al incremento en el uso del cadmio la población se ve más expuesta a este elemento tóxico, es por ello que se deben conocer los límites permisibles para este tipo de elementos, con lo cual se puede controlar la liberación antropogénica del cadmio, evitando los efectos adversos que produce en los seres humanos.

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, establece límites permisibles de contaminantes para agua de uso y consumo humano. El cual es de 0.005 mg/L [25].

La OMS propone un aporte máximo diario de 70 microgramos de cadmio al no existir límites permitidos en los alimentos, salvo para el agua para beber (0.005 ppm). Las especificaciones españolas establecen una máxima de 1.0 ppm para bivalvos, 0.005 ppm para agua potable, 0.010 ppm para agua envasada y 0.5 ppm para sal común [26].

## **2.5 Adsorción**

La adsorción es una operación de transferencia de masa en la cual una sustancia presente en una fase líquida es adsorbida o acumulada en una fase sólida y es removida del líquido. Los procesos de adsorción son usados en el tratamiento de agua potable para la remoción de compuestos químicos, orgánicos e inorgánicos así como metales pesados peligrosos para la salud [27]. El material sobre el cual se deposita la sustancia a adsorber (adsorbato) es llamado adsorbente. Durante el proceso de adsorción las especies disueltas son transportadas hasta la superficie del adsorbente. La interacción que determina el grado de adsorción es la fuerza de interacción entre adsorbato-superficie, y ésta es determinada por la química de la superficie de los

componentes. La adsorción depende de factores como la naturaleza de la superficie adsorbente, existencia de sitios activos, distancia entre estos sitios en relación con el tamaño de las moléculas retenidas, orientación de éstas en la superficie, competencia entre las moléculas del soluto y las de la fase líquida o gaseosa para ocupar un sitio activo [27, 28].

Las especies disueltas son concentradas en la superficie del sólido por reacción química o atracción física [27].

La adsorción física se debe a fuerzas de atracción secundarias (Van der Waals), como las interacciones dipolo-dipolo, y se asemeja a la condensación de las moléculas de un vapor sobre un líquido de la misma composición, es por ello que generalmente es reversible. La adsorción química (quimisorción) implica la formación de enlaces químicos, se asemeja a una reacción química y requiere una transferencia de electrones entre el adsorbente y adsorbato. Generalmente este tipo de adsorción es no reversible [29].

La magnitud de la entalpía molar de adsorción es el criterio más importante para diferenciar ambos tipos de adsorción. En la adsorción física, la entalpía molar de adsorción, por formación de una monocapa de vapor adsorbido es entre 1 y 2 veces la entalpía molar de licuefacción, para moléculas pequeñas la entalpía de adsorción es del orden de 10 kJ/mol. Mientras que la entalpía molar de quimisorción es frecuentemente comparable a la de una reacción química (80 a 200 kJ/mol), o incluso mayor. La energía de activación de la adsorción física es muy pequeña, casi nula, tiene lugar a gran velocidad en un intervalo de temperatura grande, incluso a temperatura muy baja. Por el contrario, muchos tipos de quimisorción tienen una energía de activación elevada y, por lo tanto, la quimisorción tiene lugar sólo por encima de una temperatura mínima [29].

### **2.5.1 Isotermas de adsorción**

Las isotermas de adsorción son representaciones gráficas de las situaciones de equilibrio entre la concentración del soluto en la fase líquida o gaseosa, y la cantidad del mismo que es o no adsorbida por el sólido, a una temperatura dada. Las isotermas pueden ser elaboradas por la exposición de una cantidad conocida de adsorbente en



un volumen fijo con determinado contenido de adsorbato, y variando la masa del adsorbente o la concentración del adsorbato [28].

### 2.5.1.1 Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir describe el equilibrio entre superficie y solución como un equilibrio químico reversible entre especies. La superficie del adsorbente está conformada de sitios activos individuales y fijos donde las moléculas del adsorbato pueden enlazarse químicamente. Se supone que la reacción tiene una energía libre constante para todos los sitios activos y que cada sitio es capaz de ligar a lo mucho una molécula de adsorbato, formándose una monocapa. La ecuación que representa la isoterma de Langmuir es la siguiente

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde:

$q_e$  = masa del soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente, (mg/g)

$q_{max}$  = máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente (mg/g)

$C_e$  = concentración de soluto en el equilibrio, (mg/L)

$b$  = constante de la isoterma de Langmuir (L/mg)

### 2.5.1.2 Isotherma de Freundlich

El modelo de Freundlich considera un adsorbente con una superficie heterogénea, donde los sitios activos tienen una energía de adsorción siguiendo la distribución de Boltzmann, depende de la temperatura y la carga de los sitios, la entropía incrementa linealmente al incrementar la entalpia de los sitios, este modelo no brinda información sobre la saturación de la superficie por las moléculas adsorbidas. La ecuación 2 describe el modelo de Freundlich [27].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación (2)}$$

donde:

$q_e$ = masa del soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente (mg/g)

$K_F$ = constante de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción,  $(\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)})/\text{g}$

$n$ = exponente de Freundlich relacionado con la intensidad de adsorción.

$C_e$ = concentración de soluto en el equilibrio (mg/L).

### 2.5.2 Procesos de biosorción

Se han encontrado numerosas referencias que indican la importante participación de señales en espectroscopia infrarroja para determinar cómo ocurre la remoción del plomo y cadmio en soluciones acuosas y que son atribuidos al O-H de los grupos carboxilo. Como ejemplo, se ha encontrado que los residuos agrícolas de café, son un sorbente rico en grupos funcionales superficiales con sitios negativos, destacándose vibraciones de alargamiento O-H alcohólicos o fenólicos, vibraciones del C=O de cetonas, ésteres, quinonas o ácidos carboxílicos.

Por otro lado, el pH de la solución es una de las variables más importantes en el control del proceso de biosorción de metales pesados y puede influir en sus formas iónicas que se encuentran en disolución como el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del sólido; a bajos valores de pH, los iones  $\text{H}^+$  se unen a grupos funcionales que quedan cargados positivamente e impiden, por tanto, la unión de los cationes metálicos por la competencia que existe entre ambos iones. El pH tiene una influencia importante en relación a la sorción de los iones en solución, el pH óptimo para los residuos de café se encuentra entre 4 y 6, ya que de esta manera los grupos funcionales se encuentran cargados de forma negativa. La sorción de iones metálicos implica varios mecanismos, como la complejación e intercambio iónico [30].

La industrialización, urbanización y varias actividades antropogénicas como la minería y la agricultura ha incrementado la liberación de metales pesados dentro del ambiente

natural como suelos, lagos, ríos, agua subterránea y océanos. Aunque algunos iones de metales pesados son micronutrientes esenciales para el metabolismo de las plantas, ellos se vuelven altamente tóxicos cuando se encuentran en altas concentraciones en suelo, aguas subterráneas y flujo de residuos. Por otra parte, los metales pesados no son biodegradables y persisten en el ambiente. Los métodos convencionales para la remoción de iones de metales pesados de residuos y agua contaminada incluyen precipitación química, electroflotación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción con carbón activado. La biosorción es la unión y concentración de un elemento presente en una solución acuosa por materia orgánica como la biomasa. La mayor ventaja de la biosorción sobre los métodos convencionales de tratamiento incluye bajo costo, alta eficiencia, minimización de lodos químicos o biológicos, regeneración del biosorbente y posible recuperación de metal. Se ha propuesto el uso de desechos de agricultura como bioadsorbente de metales pesados como una tecnología eficiente y de bajo costo, debido a los grupos funcionales presentes en la biomasa de desechos agrícolas (grupos acetamino, alcohol, carbonil, fenólicos, amino, amido y sulfhidrilo) que son afines a los iones de metales pesados para formar complejos metálicos o quelantes que inmovilicen el contaminante a través de reacción de quimisorción, complejación, adsorción superficial, difusión a través de los poros e intercambio iónico. En la Tabla 1 se pueden apreciar algunos biosorbentes utilizados para remoción de cadmio, así como su capacidad máxima de adsorción y las condiciones de pH y temperatura a las que fue calculada[31].

Las tecnologías convencionales para la remoción de metales pesados tóxicos no son necesariamente económicas, además de generar una gran cantidad de lodos químicos tóxicos, y los esfuerzos que los investigadores han hecho en términos de la biosorción, ha dado como resultado que esté emergiendo como una alternativa potencial y poderosa a las tecnologías convencionales existentes para la remoción y/o recuperación de iones metálicos en soluciones acuosas [8].

**Tabla 1.** Capacidad máxima de adsorción de cadmio ( $q_{max}$ ) de algunos biosorbentes a condiciones diferentes de pH y temperatura (NA, no disponible) [31]

<b>Biosorbente</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura, °C</b>	<b><math>q_{max}</math> (mg/g)</b>
Lodo activado	2	25	28
Harina de pulpa de coco	3-7	26	4.92
		28	4.68
		50	2.66
		60	2.01
Harina de concha de coco	3.53, 4.06, 4.52, 5.04, 5.53	24	NA
<i>Codium vermilara</i> , (alga verde)	1-6	NA	21.8
<i>Corallina officinalis</i> , alga roja	5.8	28	NA
<i>Cupriavidus taiwanensis</i>	NA	37	19.6
Corteza de eucalipto	2-5	20	20.58
		30	22.52
		40	25.25
		50	29.67
<i>Fucus spiralis</i> (alga parda)	1-6	NA	114.9
Biosorbente híbrido ( <i>Phanerochaete chrysosporium</i> y madera de papaya)	2-8	25	141.32

<i>Hydrilla verticillata</i> (planta acuática)	1,3,5,7,9	25	15
lignina	5.5	20	25.43
<i>Mirabilis jalapa</i> (clavellina)	5.8	28	NA
Orujo oliva	2-11	28	65.3
		35	60.6
		45	44.44
<i>Ulva lactuca</i> (alga verde)	2-8	20-50	29.2

## 2.6 Nanopartículas de plata

### 2.6.1 Aplicaciones de nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata tienen propiedades químicas y biológicas que son atractivas para los productos de consumo, tecnología de alimentos, textiles e industria médica. También tienen propiedades físicas y ópticas que no están presentes en la plata normal, y que se afirma tienen gran potencial para aplicaciones médicas [32].

### 2.6.2 Propiedades antibacterianas

Las nanopartículas de plata (diámetro de 1-450nm) son un agente eficaz de amplio espectro contra bacterias gram-negativas y gram-positivas, incluyendo cepas resistentes a antibióticos. Además del tamaño y concentración, también la actividad microbiana de las nanopartículas de plata depende de la forma, como se ha demostrado con bacterias gram-negativas [32].

### 2.6.3 Mecanismo de acción antibacterial

Aunque el efecto antimicrobiano de los iones de plata ha sido estudiado extensamente, los efectos de las nanopartículas de plata en bacterias y el mecanismo bactericida solo

han sido parcialmente comprendidos. Con base en estudios que demuestran que las nanopartículas de plata se anclan y penetran la pared celular de las bacterias gram-negativas, es razonable sugerir que el cambio estructural en la membrana celular podría causar un incremento en la permeabilidad celular, dando lugar a un transporte incontrolable a través de la membrana citoplasmática, y finalmente la muerte celular. [32] También se ha propuesto que el mecanismo antibacteriano de las nanopartículas de plata se relaciona con la formación de radicales libres y posteriormente los radicales libres inducen el daño de la membrana. Basados en la mayor tendencia de los iones para interactuar fuertemente con los grupos tiol de las enzimas vitales, en las bases que contienen fósforo y en la presencia de nanopartículas de plata dentro de la célula, es probable que se cause un mayor daño por la interacción con compuestos tales como el ADN. Esta interacción puede impedir que se produzca la división celular y la replicación del ADN, y también en última instancia conducir a la muerte celular. Otros estudios han sugerido que las nanopartículas de plata pueden modular el perfil de fosfotirosina que podrían afectar la señalización celular y, por lo tanto, inhibir el crecimiento bacteriano [32].

#### **2.6.4 Propiedades antifúngicas**

Las nanopartículas de plata son un fungicida eficaz de acción rápida contra un amplio espectro de hongos comunes, los mecanismos exactos de acción de las nanopartículas de plata aun no están claros, pero mecanismos similares a las acciones antibacterianas, como los descritos previamente, se han propuesto para los hongos [32].

#### **2.6.5 Nanopartículas de plata en materiales poliméricos**

Los polímeros son de gran utilidad debido a su diversidad de aplicaciones, una tendencia reciente es la de incorporar agentes antimicrobianos como las nanopartículas de plata al polímero para utilizarlos en dispositivos médicos, cuidado de la salud, sistemas de purificación de agua, equipos de cirugía dental, textiles, empaquetamiento y almacenamiento de alimentos entre otros [44]. Se mencionaran algunos ejemplos como es el caso de los hidrogeles de poli(vinil-alcohol) y poli (vini-pirrolidona) a los que

se le incorporaron nanopartículas de plata para generar un material que es aplicado como apósito para sanar heridas por quemaduras, además encontraron que este material tiene actividad antibacteriana contra Gram-negativas *Escherichia coli* y Gram-positivas *Staphylococcus aureus* [45.]. El poli (etilen tereftalato (PET) ha sido usado ampliamente en implantes cardiovasculares debido a sus excelentes propiedades mecánicas y su biocompatibilidad moderada, sin embargo la mayoría de la morbilidad es generada por infecciones, comunes en este tipo de implantes cardiovasculares, por lo que también se han desarrollado polímeros multicapa de poli (etilen tereftalato) con nanopartículas de plata para conferirle propiedades antibacterianas y anticoagulantes aplicado a implantes cardiovasculares y dispositivos médicos.[46,]. Otra investigación que se ha llevado a cabo es la de nanofibras fabricadas con polímeros que contienen nanopartículas de plata con la finalidad de ser utilizadas como filtros en un proceso en continuo y así proteger al usuario de contaminantes bacterianos [44].

# CAPÍTULO III. Metodología

A continuación, en éste capítulo se describe la metodología desarrollada para la extracción del mucílago de nopal y síntesis del biopolímero a partir del mucílago y los ácidos carboxílicos, así como su caracterización y la evaluación de su desempeño para la remoción de cadmio disuelto en agua.

## 3.1 Extracción de mucílago de nopal

La extracción del mucílago de nopal se llevó a cabo de la siguiente manera [7].

Se licuaron los cladodios del nopal (*Opuntia ficus-indica*) con un poco de agua destilada para facilitar el proceso, el material molido se colocó en un vaso de precipitado de 2 litros y se llevó a ebullición durante 1 hora para facilitar la extracción del mucílago de la fibra, así como para evitar la acción enzimática que degrada a los componentes del mucílago [7], posteriormente se colocó en un baño de hielo hasta alcanzar los 25 °C, una vez frío se filtró para separar el mucílago de la parte fibrosa del nopal. Una vez separado el mucílago, se procede a precipitarlo de la solución acuosa, agregando acetona en una proporción 2:1 v/v (acetona-mucílago), el precipitado se secó en una estufa a 60 ° centígrados durante 24hrs. Una vez seco se pulverizó el sólido obtenido en mortero hasta obtener un polvo muy fino.

## 3.2 Síntesis del biopolímero

Dado que las propiedades del material resultantes serán función de las proporciones de sus componentes (mucílago, ácido carboxílico, plata) y de las condiciones de operación (temperatura) se considera pertinente el uso de un diseño de experimentos de mezcla, que permite además obtener las proporciones óptimas de la materia prima para sintetizar el material con las características deseadas de insolubilidad y remoción de cadmio.

El diseño de experimentos se llevo a cabo en el programa Minitab 14 Con base a lo manifestado en los antecedentes, para el diseño de experimentos se consideran los siguientes factores:



- tipo de ácido carboxílico, oxálico (bifuncional) y cítrico (trifuncional)
- porcentaje en peso de ácido carboxílico
- porcentaje en peso de solución con nanopartículas de plata
- porcentaje en peso de mucílago de nopal

Es importante señalar que se consideran porcentajes en peso dada la complejidad estructural del biopolímero (mucílago) lo cual impide establecer relaciones molares.

Por otro lado, se consideró como variable de proceso la temperatura de síntesis, ya que se desea conocer cuál será la influencia de la temperatura en la síntesis del biopolímero, la temperatura máxima fue de 70°C ya que el mucílago es sensible a la degradación por arriba de los 120°C [7]. En la Tabla 2 se resumen los factores y los niveles considerados para generar la Tabla de mezclas.

**Tabla 2.** Factores y niveles del diseño de experimento

<b>Factor</b>	<b>Nivel</b>
Ácido carboxílico (oxálico o cítrico)	4
Nanopartículas de plata	4
Mucílago	4

De tal manera que el cuadro de reacciones experimentales a llevar a cabo conforme el diseño experimental se presenta en la Tabla 3. Donde se enlista la composición de las mezclas, la Tabla 3 muestra los diferentes porcentajes en peso de mucílago, ácido carboxílico y solución de plata necesarios para sintetizar 14 diferentes mezclas.

**Tabla 3.** Diseño de experimentos de mezclas para la síntesis del biopolímero a partir de mucílago de nopal y ácidos carboxílicos (oxálico o cítrico)

Prueba	Mucílago, %		Solución de plata, p/p %	Temperatura de síntesis, °C
	p/p	Ácido, % p/p		
1	50	50	0	25
2	58.333	33.3333	8.3333	70
3	83.333	8.3333	8.3333	70
4	66.667	16.6667	16.6667	70
5	50	50	0	70
6	66.667	16.6667	16.6667	25
7	50	0	50	25
8	58.333	8.3333	33.3333	25
9	58.333	8.3333	33.3333	70
10	50	0	50	70
11	100	0	0	70
12	83.333	8.3333	8.3333	25
13	58.333	33.3333	8.3333	25
14	100	0	0	25

Para la síntesis del biopolímero, siguiendo las proporciones de la Tabla 3, se solubilizó el mucílago pulverizado en agua destilada, una vez disuelto se adicionó la proporción correspondiente de ácido cítrico u oxálico, así como de nanopartículas de plata dispersas en surfactante el cual es glicerol (la concentración de nanopartículas de plata en la solución es de 1% en peso), manteniendo la solución en agitación, la reacción se dejó transcurrir hasta completar una hora a 25°C o 70°C según corresponde. Se retiró la mezcla y se secó en placas de teflón a 60 °C en estufa durante 48 horas. Las muestras sintetizadas se conservaron en desecador para su caracterización y siguientes pruebas. Cada una de las 14 mezcla se realizó con ácido cítrico (**MC**) y con ácido oxálico (**MO**).

### 3.3 Prueba de hinchamiento

La prueba de hinchamiento se llevó a cabo sumergiendo 0.1g del biopolímero sintetizado en 30 ml de agua destilada, y registrando el peso final del polímero después de 120 minutos.

Para calcular el porcentaje de hinchamiento del material se utilizó la siguiente ecuación.

$$\% \text{ hinchamiento} = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100 \quad \text{Ecuación (3)}$$

donde:

$W_f$  = peso final del material

$W_i$  = peso inicial del material

### 3.4 Solubilidad

Para conocer en qué tipo de disolvente es sensible el material sintetizado, y corroborar si se tiene un entrecruzamiento se llevo a cabo el siguiente procedimiento:

Se pesaron 0.5 g de las mezclas sintetizadas con ácido cítrico y con ácido oxálico y se sumergieron por separado en 10 ml de cada uno de los siguientes disolventes: ácido nítrico concentrado, dimetilformamida, NaOH 1N y agua, las muestras se mantuvieron en agitación durante 24 horas, a 25°C.

### 3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mezclas que contienen ácido oxálico se descartaron en esta prueba, ya que el ácido oxálico al ser un diácidos, no genera un material tridimensional, y el ácido cítrico al ser un trifuncional, al momento de interactuar con el mucílago forma una red tridimensional, obteniendo así un material con mejores características mecánicas [19].

Para conocer el comportamiento térmico de las muestras e identificar su temperatura de fusión y si tienen transición vítrea se utilizó el equipo DSC TA Q2000. (TA instruments, EUA). Se analizaron las 14 muestras del ácido cítrico, y el peso de cada muestra fue aproximadamente de 10 mg, y se colocaron en contenedores de aluminio, se sellaron con una tapa de aluminio utilizando una prensa. Se ubicó el contenedor de

la muestra además del contenedor de referencia (contenedor vacío sellado) en el equipo para realizar la medición. La medición se llevó a cabo en un ciclo en el intervalo de temperatura desde -80°C hasta 240°C con una rampa de temperatura de 10°C/min.

### **3.6 Sorción de Cadmio**

Para cuantificar la sorción de cadmio sobre el material sintetizado se escogieron 9 muestras sintetizadas con ácido cítrico (MC), el numero indicado es la mezcla correspondiente en la Tabla 3: MC1, MC2, MC3, MC4, MC5, MC9, M10, M11, MC13, debido a que el acceso al equipo de medición (ICP – absorción por plasma inducido) era limitado. Las mezclas de ácido cítrico se escogieron con base en su temperatura de síntesis, se analizaron todas las mezclas sintetizadas a 70 °C y se tomaron 2 muestras realizadas a 25°C a fin de poder visualizar si la temperatura de síntesis influye sobre la capacidad de sorción del material. Se pesó 1 gramo de cada una de ellas y se realizaron 4 lavados con agua desionizada y agitación constante durante 1 min para retirar el exceso de los componentes de las mezclas que no reaccionaron. Paralelamente se preparó una solución de nitrato de cadmio ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) con una concentración aproximada de cadmio de 2 ppm (mg/L). Para ello se añadieron 5.48g de la sal de cadmio a un matraz aforado de 1 L y se llevó al aforo con agua desionizada. Cada una de las muestras se sumergió en un matraz con 100 ml de la solución de cadmio 2mg/L y se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 2 horas. Se tomaron alícuotas cada cierto tiempo y se mantuvieron almacenadas para después ser analizadas mediante ICP. Con la concentración inicial ( $C_i$ ) y final ( $C_e$ ) en la solución es posible saber cuál es la cantidad de cadmio retenida por cada muestra.

### **3.7 Distribución de carga**

Para conocer la distribución de carga y determinar el punto de carga cero (PCC) se realizó el siguiente procedimiento con las 3 mezclas que se desempeñaron mejor en la prueba de sorción de cadmio: Se preparó una solución madre de NaCl 0.1N a partir de la cual se prepararon soluciones con pHs diferentes, esto se logró ajustando el pH de cada solución con HCl y NaOH valorados 0.1 N (solución titulante) obteniéndose 10 soluciones ácidas y 10 soluciones básicas. La cantidad de ácido o base agregada fue

registrada ( $V_B$ ). Posteriormente, en tubos de 50 ml, fueron colocados 0.01g del material sintetizado y 2.5 ml de alguna de las soluciones preparadas anteriormente (ácida o alcalina), también se realizó lo mismo para los blancos, solo que a éstos no se les agregó biopolímero es decir se tuvieron 20 tubos con biopolímero y 20 tubos blanco. Para evitar la formación de  $\text{CO}_3^{-2}$  y  $\text{HCO}_3^{-1}$  en la solución, y que ello interfiera con el valor de pH debido a la presencia de  $\text{CO}_2$ , los recipientes fueron burbujeados con  $\text{N}_2$  por un tiempo de 2 minutos y cerrados herméticamente. Los tubos fueron agitados durante 4 días, al término del cual se midió el pH final de las muestras y los blancos. El PCC se determinó mediante las diferencias de los volúmenes de las curvas de titulación potenciométrica de la muestra problema ( $V_M$ ) y del blanco ( $V_B$ ), a pH constante. La masa del protón adsorbido se evaluó con la siguiente ecuación:

$$q_{\text{H}^+} = \frac{C_N(V_B - V_M)}{m} \quad \text{Ecuación (4)}$$

donde:

$q_{\text{H}^+}$ = moles de protón adsorbido sobre el biopolímero a determinado pH, (mol/L), asociada a la carga superficial del material

$C_N$ = concentración de la solución neutralizante (titulante), (mol/L)

$V_M$ = volumen requerido de NaOH o HCl para obtener un valor determinado de pH en el experimento con el biopolímero, (L)

$V_B$ = volumen requerido de NaOH o HCl para obtener un valor determinado de pH en el experimento sin el biopolímero, (L)

$M$  = Masa del material adsorbente, (g)

### 3.8 Desorción de cadmio

Para realizar la desorción de cadmio se tomaron las 3 muestras que presentaron un mejor desempeño para la remoción de cadmio y se sumergieron en un matraz Erlenmeyer con 100 ml de agua desionizada y un pH menor al punto de carga cero (PCC) de cada una de las muestras. Los matraces se mantuvieron en agitación constante durante 2 horas, tomando una alícuota de 10 ml en diferentes tiempos para después conocer la concentración de cadmio desorbida en cada muestra tomada de la solución mediante el uso del ICP-plasma inducido.

### 3.9 Isotermas

Para llevar a cabo las isotermas de adsorción y desorción de cadmio se seleccionaron las 3 muestras con mejor desempeño en la remoción de cadmio.

#### 3.9.1 Isoterma de adsorción

Las isotermas de adsorción nos ayudan a conocer la interacción entre el adsorbato y el adsorbente mediante el ajuste de ésta a algún modelo de adsorción como Langmuir o Freundlich. Para realizar las isotermas, de adsorción se agregaron 40 mL de una solución de concentración conocida de cadmio en tubos de 50 mL, enseguida se introdujeron 0.3 g de biopolímero en una relación masa volumen (m/v) de 7.5; posteriormente, se colocaron en una incubadora a 180 rpm y 25°C. Cada tubo fue ajustado a un valor de pH de 6 con una solución de NaOH y HNO<sub>3</sub> 0.1N diariamente. La solución y el biopolímero se dejaron en contacto hasta alcanzar el equilibrio, aproximadamente 5 días. Al término de este tiempo, la solución final fue filtrada y se tomó una alícuota de 10 mL para la evaluación de su concentración de cadmio por el método de ICP-plasma inducido. La masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente se calculó con la ecuación siguiente:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad \text{Ecuación (5)}$$

donde:

$q_e$ = masa de soluto adsorbido por unidad de adsorbente (mg/g)

$V$ = volumen de la solución en contacto con el adsorbente, (L)

$C_i$ = concentración inicial de soluto en la solución, (mg/L)

$C_e$ = concentración en el equilibrio de la solución. (mg/L)

$m$ = masa de adsorbente, (g)

#### 3.9.2 Obtención de isotermas de desorción

La desorción se llevó a cabo después de completar el experimento de adsorción. En este caso, el biopolímero saturado con cadmio se removió y se enjuagó con agua

desionizada para quitar el exceso de solución. Enseguida, el biopolímero fue introducido en agua desionizada a un pH de 1.5. Los experimentos de desorción fueron realizados de manera similar a los experimentos de adsorción, a la misma temperatura y manteniendo el pH de la solución constante en 1.5. La masa de soluto que no se desorbió fue calculada por el siguiente balance de masa:

$$\text{masa}_{\text{inicial}} = \text{masa}_{\text{final}}$$

$$q_{\text{par}}m = q_0m + (C_i - C_e)V \quad \text{Ecuación (6)}$$

donde:

$q_{\text{par}}$  = masa de soluto retenida en la partícula (mg/g)

$q_0$  = masa de soluto adsorbido en el biopolímero inicialmente ( $q_0 = q_e$  [=] mg/g)

$C_i$  = concentración inicial de soluto en la solución desorbente, (mg/L)

$C_e$  = concentración final de soluto al equilibrio en la solución desorbente, (mg/L)

$q_{\text{par}} = q_0 - q_{\text{des}}$

$q_{\text{des}}$  = masa de soluto desorbido de la fibra al fluido, (mg/g)

### 3.10 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Mediante el análisis de espectroscopia infrarroja se puede los grupos funcionales presentes en la muestra obteniendo un espectro infrarrojo en el cual cada señal pertenece a un grupo químico en específico, esta técnica es cualitativa, para llevarse a cabo se seleccionaron las muestras que presentaron un mejor desempeño en la sorción de cadmio, usando un espectrofotómetro Nicolet-1700 (Thermo, EUA) con ventana de diamante y con el aditamento ATR, las muestras fueron lavadas con agua desionizada y secadas previamente para su caracterización. El intervalo de análisis fue de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con un barrido de 64 conteos.

### 3.11 SEM (microscopia electrónica de barrido)

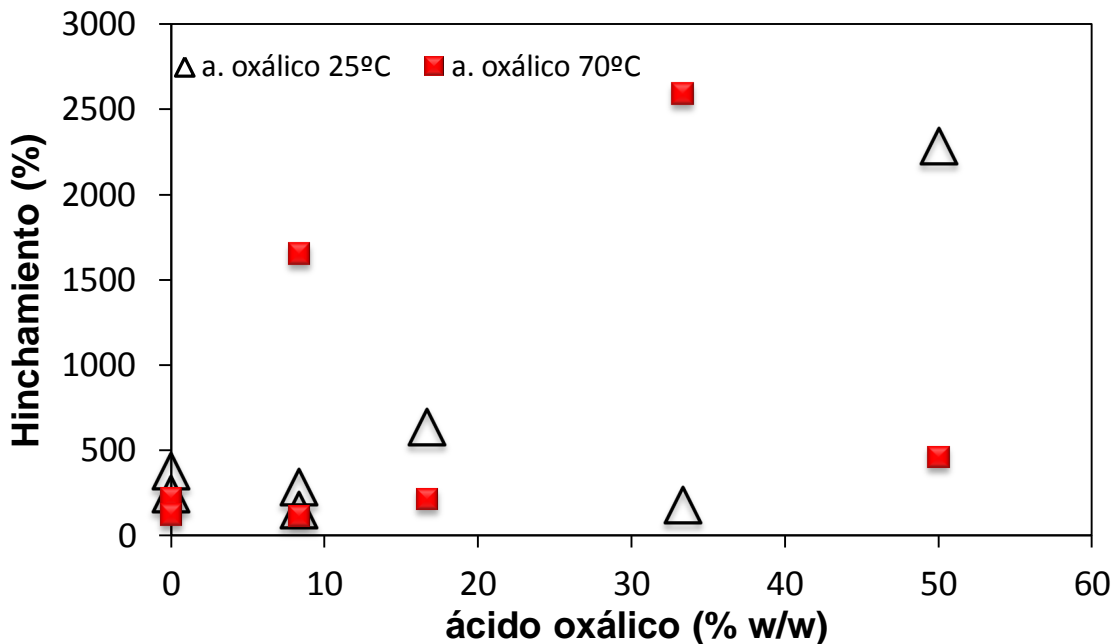
Para la observación de la morfología del material sintetizado así como la dispersión de las nanopartículas en el material se observaron 4 muestras representativas sintetizadas con ácido cítrico, con y sin nanopartículas de plata y con solo mucílago, utilizando el microscopio electrónico de barrido, además de hacer un análisis químico de las

mismas, las micrografías se tomaron con el equipo Quanta 200 con analizador de rayos X (EDAX) con detector de electrones retrodispersados.

## CAPÍTULO IV RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

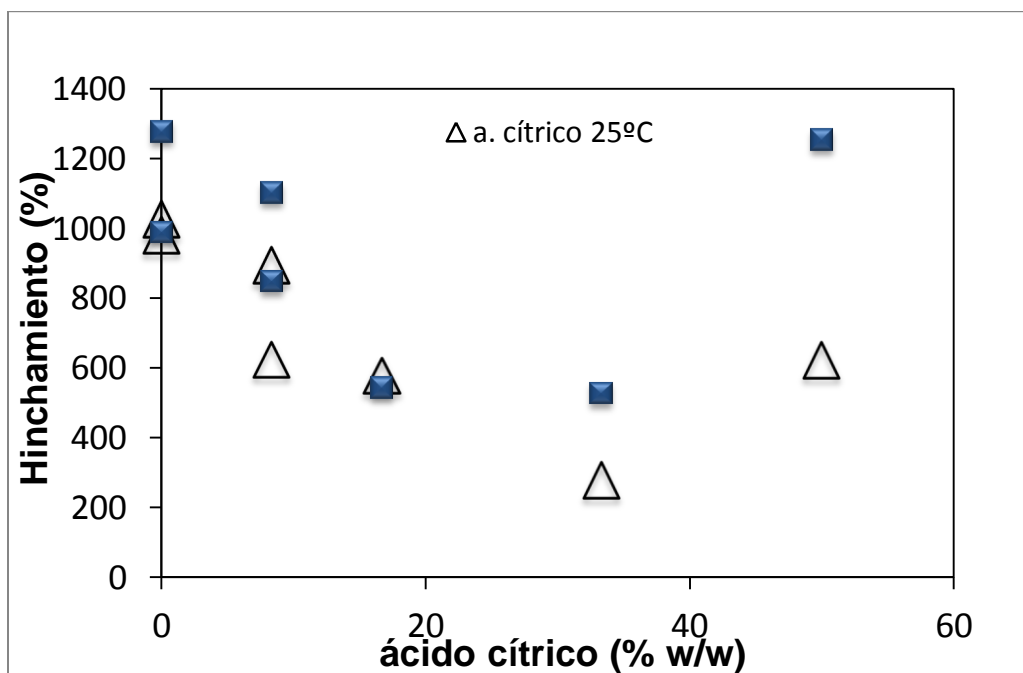
### 4.1 Hinchamiento

El hinchamiento es un parámetro importante el cual permite darnos una idea del grado de entrecruzamiento alcanzado en cada una de las muestras analizadas [10], esta prueba es necesaria si se quiere dar un posible uso del material como empaque en una sección durante el tren de tratamiento del agua. El experimento se llevo a cabo con un pH inicial de 5.4 (pH del agua desionizada) después de iniciada la prueba el pH no se control. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en las Figuras 7 y 8.



**Figura 7.** Porcentaje de hinchamiento del biopolímero sintetizado con ácido oxálico en función del contenido de ácido por ciento en peso (%w/w), a diferentes temperaturas de síntesis, 25°C y 70°C





**Figura 8.** Porcentaje de hinchamiento del biopolímero sintetizado con ácido cítrico en función del contenido de ácido, por ciento en peso (%w/w), a diferentes temperaturas de síntesis, 25°C y 70°C.

En la Figura 7 no se observa una tendencia clara, al compararse con el comportamiento mostrado en la Figura 8, cabe señalar que se esperaba que al aumentar la cantidad de ácido carboxílico en la mezcla se obtuviera un mayor entrecruzamiento, entre las cadenas del polímero, y por lo tanto una reducción de la capacidad de las cadenas de expandirse e hincharse en presencia de agua, sin embargo este comportamiento no se observa claramente en las muestras sintetizadas con ácido oxálico, que en teoría estaría generando un biopolímero entrecruzado bi-dimensional [19], pero se observa que el contenido de ácido oxálico no afecta de esta manera al hinchamiento de la muestra. Estos materiales en general, presentan un porcentaje de hinchamiento menor que el que presentan las muestras con ácido cítrico, (Figura 8). Las pequeñas moléculas del agua ocupan posiciones entre las macromoléculas del polímero, que logran separarlas, hinchando la muestra. Además, al pasar el tiempo el polímero comienza a hacerse blando, ya que la separación de las

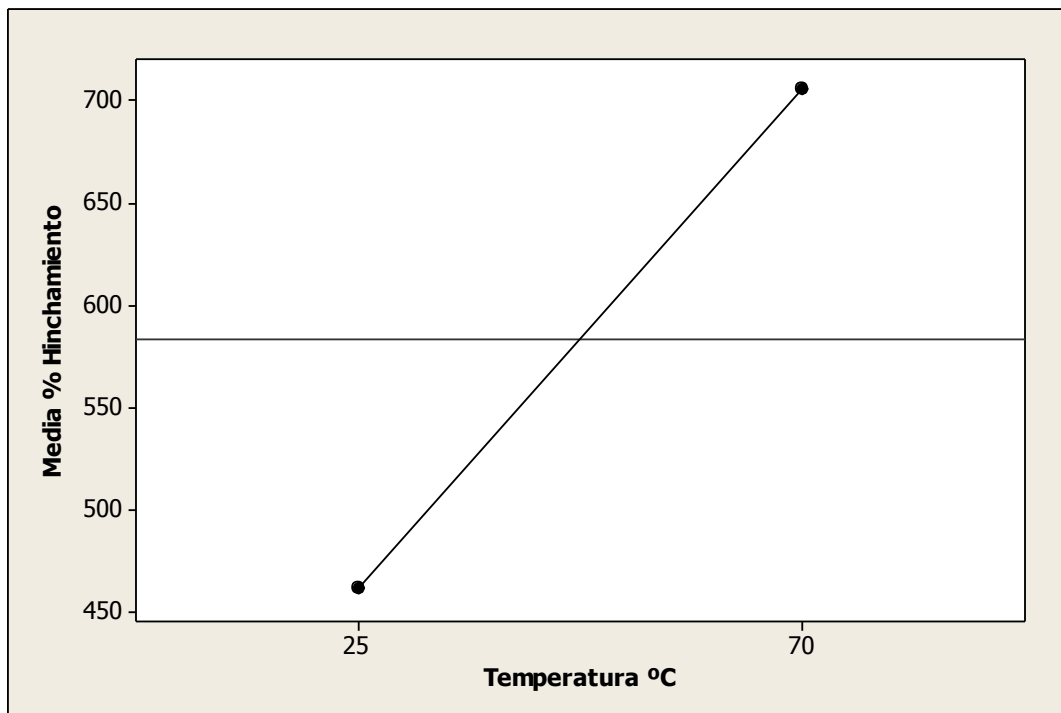
cadena resulta en una reducción de las fuerzas de enlace intermoleculares secundarias [10].

El biopolímero sintetizado con ácido cítrico muestra una tendencia clara, en el hinchamiento, ya que al aumentar el contenido de ácido en la muestra, el hinchamiento disminuye, por lo que el ácido cítrico está generando un biopolímero reticulado (tridimensional), y al tener mayor contenido, se generan más enlaces entre las moléculas, este comportamiento se debe a que al incrementar el entrecruzamiento, las cadenas se encuentran más compactas y cercanas entre sí e impiden que las moléculas de agua entren en el material, limitando la difusión del líquido en el polímero. Las muestras sintetizadas sin ácido cítrico (MC) y que por lo tanto no se encuentran entrecruzadas, se solubilizaron en agua, formando un gel amorfo después de permanecer sumergidas en agua por un periodo de tiempo entre 45 minutos y 1 hora, donde ya no fue posible extraerlo y cuantificar su hinchamiento, ya que perdió su firmeza, en la gráfica mostrada en la Figura 8 se puede observar que éstas muestran el mayor porcentaje de hinchamiento (MC10, MC11 MC7 y MC14).

Los resultados mostrados en las Figuras 7 y 8 no son concluyentes para el ácido oxálico, pero para el ácido cítrico indican que el ácido carboxílico está actuando como un entrecruzante en las cadenas del polímero, y por lo tanto se reduce la capacidad de las cadenas de expandirse e hincharse en presencia de agua, al aumentar la concentración del ácido en el biopolímero se genera un material con mayor grado de entrecruzamiento, es por ello que al aumentar la cantidad de ácido carboxílico en la mezcla, esta se hincha menos, cabe resaltar que para realizar la síntesis del material no fue necesario el uso de ningún tipo de catalizador, a pesar de que generalmente para sintetizar un polímero reticulado es necesario el uso de catalizadores e iniciadores de la reacción [9]. El hinchamiento en el biopolímero es benéfico, ya que cuando el biopolímero se hincha, forma canales y aumenta su área superficial, dando así mayor área para que el cadmio se adsorba sobre su superficie, ya que dentro de los canales formados también se encuentran grupos funcionales que interactúan con el metal, cuando el material sintetizado se encuentra seco, los poros se encuentran colapsados [9].

#### 4.1.1 Influencia de la temperatura de síntesis en el porcentaje de hinchamiento

En la Figura 9 se presenta la variación del porcentaje de hinchamiento según la temperatura de síntesis en base al análisis del diseño de experimento. Es notable la influencia que la temperatura de síntesis tiene en la generación de la red tridimensional, pues se observa que al aumentar la temperatura de síntesis el porcentaje de hinchamiento también aumenta, esto indica que el aumentar la temperatura de síntesis no genera un mayor entrecruzamiento, es decir el incremento en la temperatura no necesariamente promueve la reacción entre los grupos funcionales del mucílago y el ácido carboxílico, por lo que la reacción que se lleva a cabo en la síntesis del biopolímero es una reacción espontánea que no tiene necesidad de catalizador o iniciador y que no depende de la temperatura para acelerar la reacción. [29]



**Figura 9.** Efecto principal de la temperatura en el porcentaje de hinchamiento de las muestras sintetizadas con ácido cítrico, la línea horizontal representa el valor medio del porcentaje de hinchamiento del biopolímero.

#### 4.2 Solubilidad

A continuación, en la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para la solubilidad de las diferentes muestras sintetizadas con ácido oxálico (MO) así como con ácido

cítrico (MC). Se seleccionaron los disolventes indicados (dimetil formamida, NaOH y HNO<sub>3</sub>) con la premisa de que son suficientemente agresivos con las estructuras de los componentes de las muestras [39].

Además se hicieron las pruebas utilizando agua, ya que las muestras estarían inmersas en ella durante su evaluación y potencial uso como biosorbente de metales pesados.

**Tabla 4.** Solubilidad de las muestras realizadas con ácido oxálico (MO) y con ácido cítrico (MC), en diferentes solventes, HNO<sub>3</sub>, Dimetilformamida, NaOH y H<sub>2</sub>O (M son mezclas que no contienen ningún ácido carboxílico)

Mezclas	Disolvente			
	HNO <sub>3</sub>	Dimetilformamida	H <sub>2</sub> O	NaOH pH13
Con mucílago M11, M14	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble
Con mucílago y plata M7, M10	Insoluble	Insoluble	soluble	Soluble
Con ácido oxálico, y mucílago MO1, MO5	Insoluble	Insoluble	insoluble	Soluble
Con ácido oxálico, mucílago y plata MO2, MO3, MO4, MO6, MO8, MO9, MO12, MO13	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble
Con ácido cítrico, y mucílago MC1, MC5	Insoluble	Insoluble	insoluble	Soluble
Con ácido cítrico, mucílago y plata MC2, MC3, MC4, MC6, MC8, MC9, MC12, MC13	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble

Como se observa en la Tabla 4, las 28 mezclas diferentes fueron insolubles en el ácido nítrico y dimetilformamida, un solvente muy agresivo para polímeros, sobre todo los

que presentan alta asociación intermolecular por puentes de hidrógeno [39], este comportamiento no indica si el material se encuentra entrecruzado o no, debido a que existen otros factores que pueden dar origen a fuerzas intermoleculares que impidan la solubilidad, como puede ser el caso de que el polímero sea cristalino [9]. En el experimento con ácido nítrico, se observó que todas las muestras se tornaron negras, signo de una degradación del material, sin embargo no se solubilizaron, dicho color se debe a que los carbohidratos presentes en el biopolímero se carbonizaron debido a la acción del ácido concentrado, degradando los polisacáridos presentes en el biopolímero [40].

Aquellas muestras que no contenían ácido carboxílico en su formulación fueron solubles en agua (M7, M11 Y M14), esto se debe a que no se generó una reacción de entrecruzamiento. Es por ello que podemos decir que el ácido generó una reacción de entrecruzamiento, tal vez formando poliésteres mediante la reacción del grupo carboxilo del ácido con el grupo hidroxilo de las cadenas del mucílago [19], otra posibilidad para que el material sea insoluble en agua se debe a un entrelazamiento físico mediante puentes de hidrógeno entre las cadenas del mismo biopolímero (polisacáridos y aminoácidos presentes en el mucílago) [15,18].

Finalmente, al someter todas las muestras a una solución concentrada de hidróxido de sodio (pH 13) se observó la completa disolución de las 28 mezclas, con este último resultado se comprueba que la insolubilidad del material se debe al entrecruzamiento por la protonación de las cadenas poliméricas, generando puentes de hidrógeno entre las cadenas del biopolímero, por eso cuando el material se somete a pH 13 estas interacciones son interrumpidas debido a una desprotonación, generando así la que se solubilice el material, [18, 9]. Con estos resultados se cree que la mayor reacción de entrecruzamiento que se dan entre las moléculas de polisacáridos presentes en el mucílago de nopal es dada principalmente por puentes de hidrógeno e interacciones secundarias como se ilustra en la Figura 5 [18], y no por la reacción entre el ácido carboxílico con el mucílago, generando poliésteres o poliamidas, las cuales son resistentes a hidróxido de sodio y potasio concentrados [19].

A pesar de que el material sintetizado con ácido carboxílico es soluble a pH alcalinos (por arriba de 12), éste se mantiene insoluble por debajo de este pH y puede ser

utilizado para la remoción de cadmio sin ningún inconveniente ya que el cadmio permanece en forma iónica a pH ácido y precipita a pH por arriba de 8 en forma de hidróxidos [23,36]

### 4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido es muy útil para la identificación de materiales, mediante ella se puede observar si existen cambios en la estructura del material, en este caso en el biopolímero, ya que al desplazarse la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ), indica un cambio en el material debido a que el valor de estas transiciones térmicas son características de cada uno de los materiales. En la Tabla 5 se muestran las transiciones térmicas de algunos polímeros comerciales [9].

Las mezclas evaluadas mediante esta técnica fueron las sintetizadas con ácido cítrico, las sintetizadas con ácido oxálico se descartaron, ya que dicho ácido al contar con solo dos funciones carboxilo estaría formando una red bi-dimensional. En tanto que con el ácido cítrico al tener 3 grupos carboxílicos se obtendrá una red tridimensional más resistente [19].

**Tabla 5.** Temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y de transición vítrea ( $T_g$ ) de algunos polímeros comerciales [9]

Polímero	$T_m$ °C	$T_g$ °C
Nylon 6	225	50
Nylon 11	185	45
Poliéster	235	-----

En la Tabla 6 se muestran las temperaturas de fusión ( $T_m$ ) obtenidas para cada uno de las mezclas sintetizadas con ácido cítrico. En los termogramas, (ver anexo 4) no se observó transición vítrea ( $T_g$ ) para ninguna de las muestras analizadas, con lo cual se descartaría la posibilidad de que se estuviera generando enlaces amida ya que estos tienen una temperatura de transición vítrea entre 40°C y 50°C, además la falta de

transición vítrea se asocia a polímeros altamente cristalinos, por lo que el biopolímero formado es cristalino.[9].

**Tabla 6.** Temperatura de fusión (Tm) de las mezclas sintetizadas con ácido cítrico obtenidas a través de calorimetría diferencial de barrido

<b>Mezcla</b>	<b>Ácido</b>	
	<b>cítrico (%)</b>	<b>Tm °C</b>
MC1	50	207.4
MC2	33.3	208.2
MC3	8.3	181.2
MC4	16.6	179
MC5	50	207.7
MC6	16.6	185.1
M7	0	174.2
MC8	8.3	180.4
MC9	8.3	178.7
M10	0	178.4
M11	0	165
MC12	8.3	178.8
MC13	33.3	184.1
M14	0	176.6
mucílago	-	176
ácido cítrico	-	157

En el termograma del ácido cítrico se observa una temperatura de fusión (Tm) de 157°C lo cual concuerda con valores reportados en la literatura [40, 41], este material presenta una señal prolongada y angosta, lo que muestra que el material tiene alta pureza, ver anexo 4 [9], para el mucílago de nopal se obtuvo una temperatura de fusión de 176°C, con una entalpía de fusión de 19.54 J/g, en este caso no se tienen datos reportados en la literatura de la temperatura de fusión del mucilago. Al realizar 2 ciclos de calentamiento y enfriamiento en el mucílago y en los biopolímeros sintetizados, se

observó que en el segundo ciclo no aparecía ninguna señal, por lo que se puede decir que se trata de polímeros termofijos, que al ser calentados durante el segundo ciclo, el material ya estaba degradado y no se manifiesta su transición térmica (temperatura de fusión) [9, 10].

En la Tabla 6 se observan las temperaturas de fusión de las diferentes mezclas, las cuales son iguales o más altas que la del mucílago de nopal. La temperatura de fusión es característica de cada material y cuando ésta se modifica, cambiando su valor, es debido que las cadenas poliméricas del material se encuentran entrelazadas, y su valor aumenta porque se incrementa el peso molecular o la longitud de cadena, y se limita el movimiento libre, por lo que es necesario aplicar más energía a fin de generar los movimientos vibratorios para generar la fusión, este incremento de energía desplaza la temperatura de fusión del material [10] es por ello que al entrecruzar el mucílago con el ácido carboxílico (ácido cítrico) la temperatura de fusión se recorre, desde 176°C para el mucílago, hasta 207°C para el biopolímero MC5. Confirmando con esto que se está llevando a cabo una modificación del mucílago de nopal por el ácido cítrico, las mezclas con mayor entrecruzamiento presentan un punto de fusión más alto.

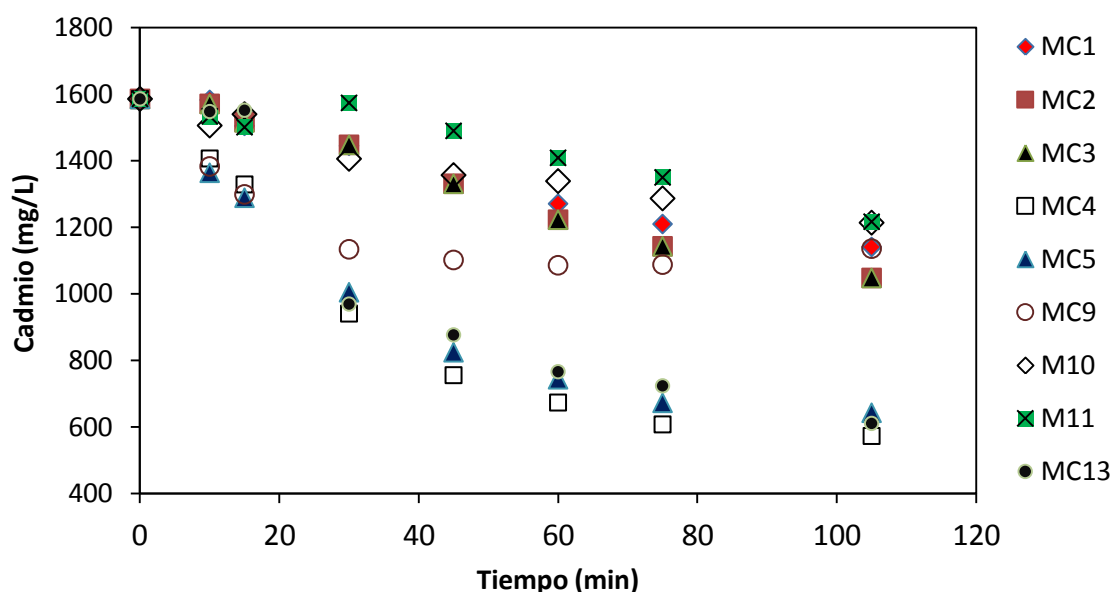
#### **4.4 Adsorción de cadmio**

Se llevaron a cabo pruebas sobre la sorción de cadmio sobre el material sintetizado, a fin de encontrar una concentración de ácido carboxílico adecuada que permitiera una remoción efectiva del contaminante y que, por otro lado, proporcionara un biopolímero insoluble. Las variables de pH y temperatura no se controlaron. Las mezclas utilizadas en esta prueba fueron las que contienen ácido cítrico, ya que las sintetizadas con ácido oxálico se descartaron como se comentó anteriormente ya que sus características no son las deseadas.

En la Figura 10 se muestra el comportamiento de la adsorción de cadmio, en esta gráfica se reporta cómo cambia la concentración de cadmio en la solución acuosa a través del tiempo. En general, se aprecia que aproximadamente al minuto 80 ya no existe un cambio considerable en la concentración del metal alcanzando el equilibrio. Todas estas muestras son capaces de retener el cadmio, sin embargo se observan diferencias notables en la capacidad de remoción entre ellas. Por ejemplo los



porcentajes de remoción más altos corresponden a las muestras MC4 con un 64% de remoción de cadmio, MC5 60% y MC13 con un 61%, ver Tabla 7. Estos valores representan un porcentaje de remoción aceptable comparable con lo obtenido para remoción de cadmio mediante el uso de orujo de oliva, donde obtuvieron un 66% de remoción de cadmio a 28°C y un pH de 6 [35]. Cabe señalar que la ventaja del biopolímero entrecruzado es que brinda la oportunidad de reutilizarse una vez que fue saturado con cadmio.



**Figura 10.** Variación de la concentración del ion cadmio en la solución con respecto al tiempo, adsorbido mediante los diferentes biopolímeros sintetizados con ácido cítrico (MC) y sin ácido cítrico (M).

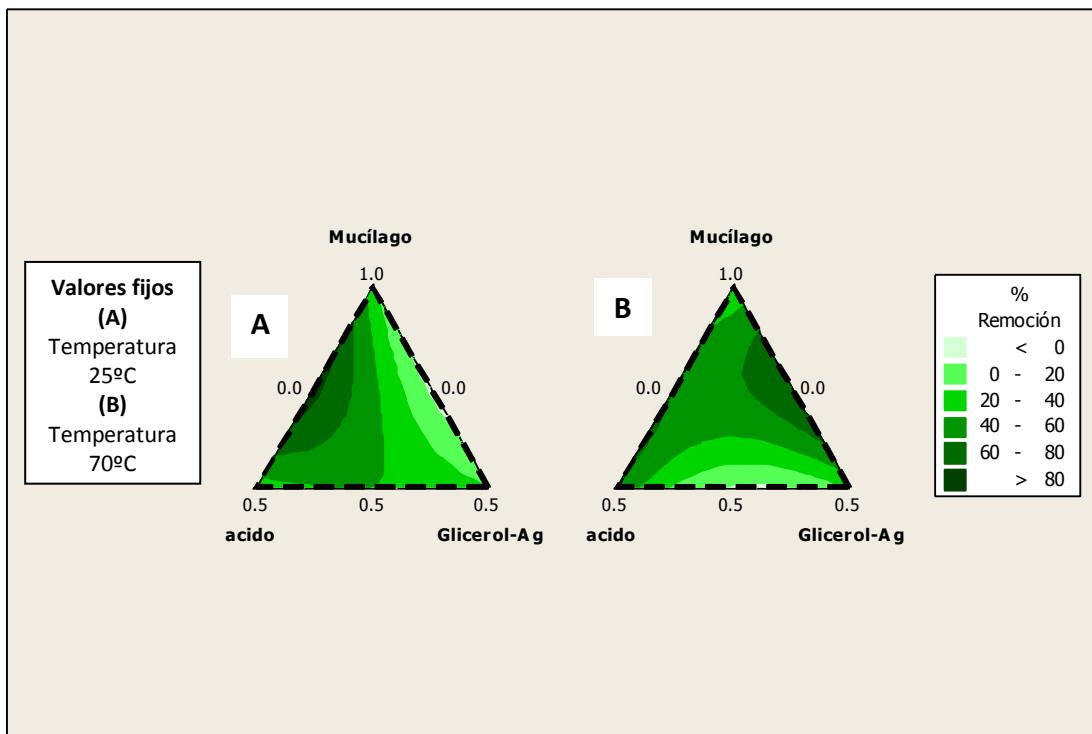
**Tabla 7.** Porcentaje de remoción de cadmio de la solución acuosa con concentración inicial (Ci) 2mg/L por el biopolímero sintetizado con ácido cítrico (MC) y sin ácido cítrico (M).

<b>Mezcla</b>	<b>Porcentaje máximo de remoción de cadmio</b>
MC1	28.0
MC2	33.9
MC3	48.4
MC4	63.9
MC5	59.5
MC9	28.3
M10	23.4
M11	23.2
MC13	61.5

Las muestras MC4, MC5 y MC13 a partir de los resultados obtenidos se consideran adecuadas para ser utilizadas en la remoción de cadmio, ya que son insolubles consecuencia de su entrecruzamiento y a la vez tienen los suficientes grupos funcionales libres para llevar a cabo la interacción con el cadmio y que éste quede adsorbido en el biopolímero, es por ello que se seleccionaron estas 3 mezclas para continuar con los experimentos restantes.

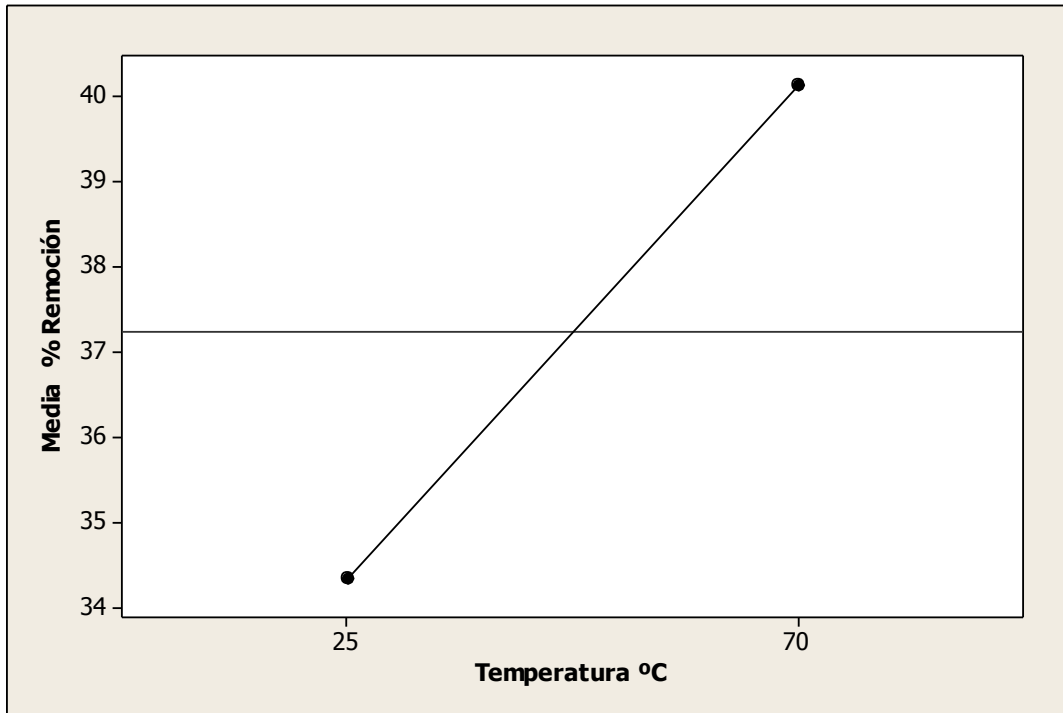
En la Figura 11 se presenta una gráfica de contorno, donde se observa el contenido de cada uno de los componentes del biopolímero sintetizado con ácido cítrico, a diferentes temperaturas de síntesis 25°C y 70°C , con este tipo de gráficas se puede conocer el intervalo necesario para sintetizar un biopolímero que cubra con las necesidades que

se requieren para la remoción de cadmio, de esta manera se optimiza la síntesis con la menor cantidad de materia prima y se logra el mayor grado de remoción del metal, aquí se puede observar que el contenido de plata en el biopolímero no tiene una influencia importante para la capacidad de remoción del cadmio.



**Figura 11.** Gráfica de contorno del porcentaje de remoción de cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) para la mezcla con las proporciones de los componentes a dos temperaturas de síntesis.

Siguiendo con el análisis experimental, en la Figura 12 se puede observar la influencia de la temperatura de síntesis en la remoción del contaminante, a diferencia del porcentaje de hinchamiento, el porcentaje de remoción del biopolímero, no tiene un cambio considerable entre los biopolímeros sintetizados a 25°C comparados con los sintetizados a 70°C, teniendo un intervalo entre el 40% y 34% en promedio de la remoción de cadmio, de manera que haciendo un balance, se considera que no es necesario hacer la síntesis a 70°C, ya que a 25°C nos genera resultados óptimos para la remoción del cadmio sin necesidad de aplicar energía en forma de calor al momento de realizar la síntesis del biopolímero.



**Figura 12.** Efecto principal de la temperatura de síntesis en el porcentaje de remoción de cadmio de las muestras sintetizadas con ácido cítrico, la línea horizontal representa el valor medio del porcentaje de remoción.

#### 4.5 Distribución de carga superficial

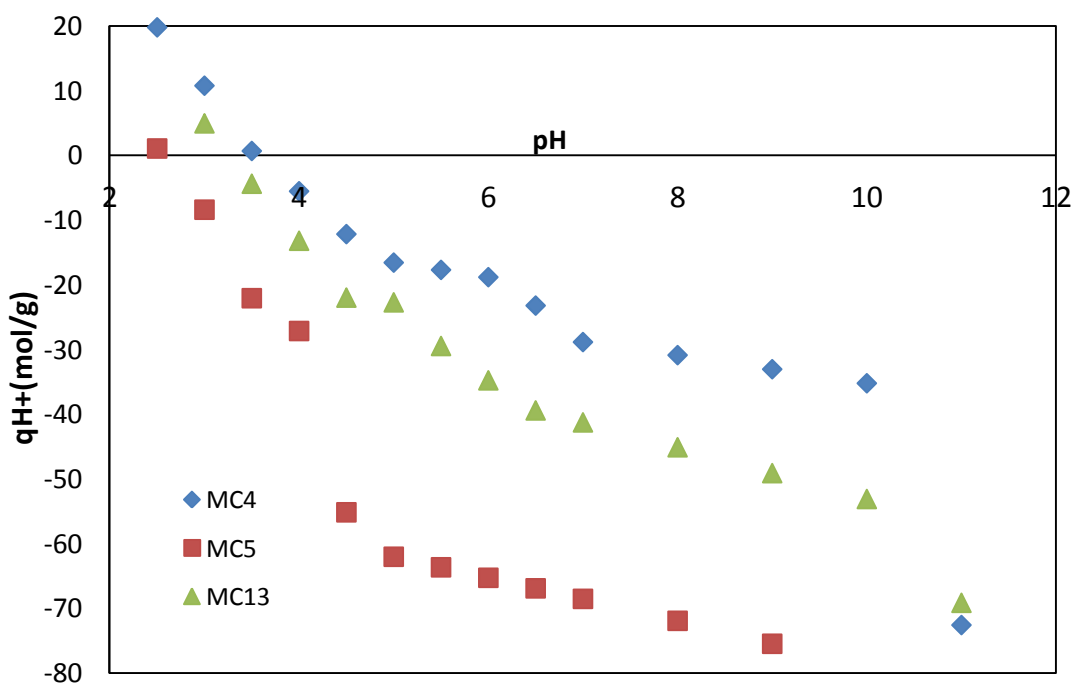
La distribución de la carga superficial en los adsorbentes es importante debido a que indica, dependiendo del pH de trabajo, cuál será la carga preferencial en la superficie del material y con ello si es adecuado o no el pH de trabajo y qué tipo de ion es atraído a su superficie. Además, si el mecanismo de interacción entre el polímero obtenido y el cadmio es a través de atracción electrostática; el saber a qué pH se invierte la carga de la superficie del polímero, nos dará pauta para saber las condiciones de trabajo para llevar a cabo la desorción del cadmio y confirmar el tipo de interacción entre el material sintetizado y el cadmio iónico [27].

En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos con las 3 muestras sintetizadas con ácido cítrico que tuvieron el mayor porcentaje de adsorción de cadmio (MC4, MC5, MC13), además, se presenta la Tabla 8 con los valores del punto de carga cero (PCC),

el cual nos indica el valor de pH en donde la carga superficial del material es igual a 0, por lo que las cargas están balanceadas en ese valor de pH [27].

**Tabla 8.** Punto de carga cero (PCC) de las 3 muestras con mejor desempeño en la sorción de cadmio

Muestra	PCC	% ácido cítrico	% solución plata	% remoción de cadmio
MC4	3.53	16.6	16.6	63.9
MC5	2.56	50	0	59.5
MC13	3.13	33.3	8.3	61.5



**Figura 13.** Distribución de carga superficial de muestras con mejor desempeño en la remoción de cadmio sintetizadas con ácido cítrico MC4 (16.6%), MC5 (50%), MC13 (33.3%).

La distribución de carga superficial mostrada en la Figura 13 se calculó para las 3 muestras que presentaron la mayor capacidad de sorción de cadmio en solución.

Para poder realizar estas pruebas fueron útiles las nanopartículas de plata ya que se observó que con un tiempo mayor a 4 días, para las muestras sintetizadas sin nanopartículas de plata se comenzaba a generar crecimiento microbiano en estas y se tenía una variación en el pH y se modificaban los datos de la distribución de carga, debido a que la muestra MC5 no contiene nanopartículas de plata, la distribución de carga se dejó alcanzar el equilibrio solamente durante 4 días.

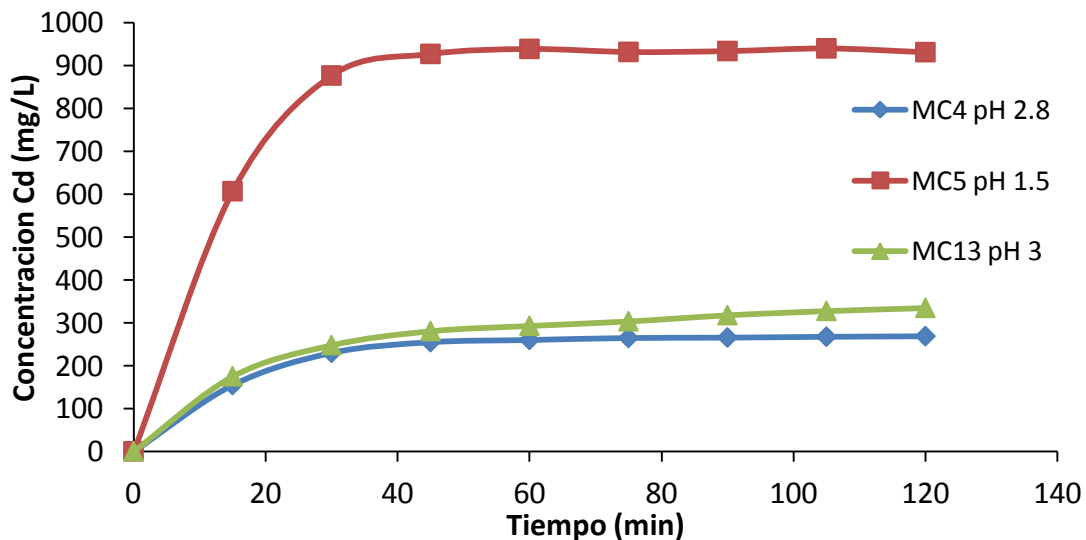
En la Figura 13 se observa que a mayor concentración de ácido cítrico, el punto de carga cero (PCC) se recorre a un valor de pH más ácido, es por ello que la muestra MC5 con un contenido en peso del 50% de ácido cítrico tiene el punto de carga cero más bajo, esto puede deberse a que la muestra aun tiene remanentes del ácido cítrico que no reaccionó y quedó atrapado entre la red tridimensional del polímero, además de que los grupos funcionales ácidos presentes en la superficie del biopolímero también contribuyen a un punto de carga cero más bajo[27]. Las 3 muestras analizadas tienen un promedio de punto de carga cero (PCC) de 3, por lo que por arriba de este valor de pH el material se encuentra en su mayoría cargado negativamente en su superficie, esto le permite atraer iones positivos, por lo que es un material capaz de atraer iones metálicos como el cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ). La distribución de carga es una forma simple de poder determinar los valores de pH a los cuales se puede trabajar con el material y llevar a cabo la remoción del metal, estando éste en su forma iónica y siendo limitado únicamente por el diagrama de especiación del cadmio, el cual permanece en forma iónica a pH ácidos y comienza a formar hidrox-complejos y precipitar a pH superiores a 8, de acuerdo al diagrama de especiación (Anexo 1). Además, el punto de carga cero (PCC) permite conocer el valor de pH al cual podría ser posible llevar a cabo la desorción del biopolímero saturado con el cadmio, que sería en el intervalo de pH con valor menor al del punto de carga cero (valores más ácidos), de manera que su carga superficial es positiva y el metal es rechazado del material, siempre y cuando el mecanismo de interacción entre el cadmio y la superficie esté dado por interacciones electrostáticas.

#### 4.6 Desorción de cadmio

El proceso de desorción de un contaminante del adsorbente puede lograrse por un cambio de pH, ya que cuando la adsorción se da mediante un mecanismo de interacciones físicas, generalmente es reversible, es decir, es posible desorber el adsorbato del adsorbente, modificando el valor del pH al cual se lleva a cabo el proceso de desorción, por arriba o por debajo del punto de carga cero; pues la superficie del material se carga positiva o negativamente, y de esta manera, el adsorbato es expulsado del material mediante repulsión de cargas, es por ello que, si podemos cuantificar cuanto adsorbato es liberado en el proceso de desorción, se podría dilucidar cuál es el mecanismo de interacción predominante entre adsorbente-adsorbato, si el porcentaje de desorción es alto, entonces tenemos como mecanismo principal un proceso de adsorción física [27].

A continuación en la Figura 14 se muestran los resultados de desorción de las muestras sintetizadas con ácido cítrico que presentaron el mayor porcentaje de remoción de cadmio

La Figura 14 muestra el comportamiento de desorción de las muestras previamente saturadas con cadmio.



**Figura 14.** Desorción de cadmio en una solución con diferente pH para cada uno de los biopolímeros MC4 (pH 2.8), MC5 (pH 1.5) y MC13 (pH 3).

En la Tabla 9 se muestran los valores máximos del porcentaje de desorción conseguido para las 3 diferentes muestras analizadas.

**Tabla 9.** Porcentaje de desorción de los biopolímeros analizados (MC4, MC5 y MC13), pH al que se llevo a cabo la desorción y punto de carga cero de cada uno de ellos

muestra	PCC	pH de solución	Desorción %
MC4	3.5	2.8	26.52
MC5	2.5	1.5	98.73
MC13	3.1	3	34.32

En la literatura está reportado que para la mayoría de los biosorbentes los principales procesos que ocurren entre el adsorbente y el adsorbato son por quimisorción [31]. Lo que contrasta con los resultados obtenidos en el presente trabajo, mostrados en la Figura 14 y la Tabla 9 ya que los porcentajes de desorción fueron de 98% para la muestra MC5, 34% para MC13 y finalmente 26% para MC4. La muestra que más desorbió cadmio fue la MC5 que se sometió al valor de pH más bajo, (1.5), ya que su punto de carga cero es el menor de las 3 mezclas (2.5) esto indica que el principal proceso que se está llevando a cabo es la adsorción física y que el proceso es reversible, característica del proceso de fisorción [27], aunque también pueden darse la quimisorción y complejación mediante el oxalato de calcio presente en el mucílago e intercambio iónico, puesto que contiene minerales como el calcio ( $Ca^{2+}$ ), el cual podría intercambiarse fácilmente por el cadmio ( $Cd^{2+}$ )[31], otro punto importante que puede observarse en la Figura 14 es que la desorción ocurre en un tiempo de aproximadamente 20 minutos, después de ese tiempo tenemos un comportamiento asintótico, donde la concentración de cadmio en la solución es constante, y el comportamiento es similar en las 3 mezclas, comparando el tiempo que le lleva a las muestras llegar a su máxima adsorción en la Figura 10, en la cual se ve como las 3 muestras antes mencionadas tienen muy poca variación en su concentración después de pasados 40 minutos, comparando con los 20 minutos que le lleva al material



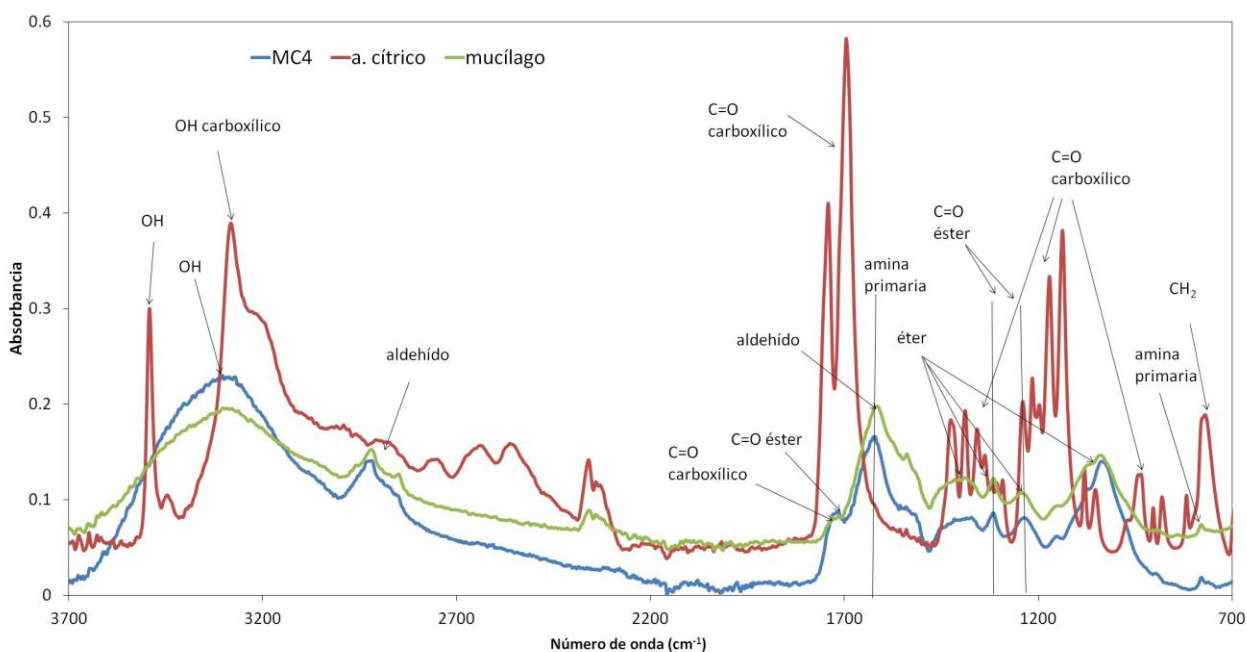
desorber el cadmio, la desorción del cadmio se da en un tiempo menor que la adsorción, lo cual es atribuible a que el material necesita hincharse para que la solución de cadmio se difunda en el interior del biopolímero, mientras que para la desorción, el material ya se encontraba hinchado, por otro lado, no se logra la desorción del 100% de cadmio adsorbido en el material y esto se debe a que podrían estar ocurriendo también otras interacciones, más fuertes, entre el cadmio y el biopolímero y, finalmente, como la muestra que se sometió al pH más bajo fue la que desorbió el mayor porcentaje de cadmio, se requiere disminuir más el valor de pH para conferirle un carácter aún más positivo a la superficie del biopolímero para que libere fácilmente al cadmio.

Cabe señalar que el cadmio permanece en forma iónica en un intervalo de pH entre 1 y 8, más allá de un pH de 8 el cadmio precipita formando hidróxidos [36], sin embargo el pH ácido por debajo del punto de carga cero induce a que las interacciones electrostáticas que se dan entre los grupos funcionales del biopolímero y el metal divalente se rompan, ya que la presencia de  $H^+$  genera una competencia entre el adsorbato (contaminante), teniendo preferencia el biopolímero por los iones de hidrógeno, liberando el cadmio, de esta forma el metal se libera al medio acuoso, abandonando el biopolímero.[35].

#### **4.7 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)**

La pared celular de las plantas tiene un gran número de componentes que hace difícil la determinación de su composición exacta. Son compuestos orgánicos complejos, como celulosa, lignina, hemicelulosas, proteínas y lípidos, así como otros materiales inorgánicos tales como Ca, K, Mg [3]. Es por ello que es de interés determinar la presencia de grupos funcionales capaces de interactuar con el metal y retenerlo mediante adsorción.

En la Figura 15 se muestran los espectros del biopolímero MC4 que fue la mezcla que presentó el mayor porcentaje de remoción de cadmio, los espectros de las otras muestras (MC5 y MC13) presentan las mismas señales, ver anexo 3.



**Figura 15.** Espectros de infrarrojo de: mucílago, ácido cítrico y biopolímero (MC4 sintetizada con ácido cítrico).

Con este estudio se pretende encontrar si existe un cambio en el biopolímero sintetizado comparado con sus componentes (ácido cítrico y mucílago de nopal). Al analizar el espectro, se observan ligeros cambios entre el mucílago y el biopolímero MC4. Por ejemplo la señal asociada al carboxilo del ácido carboxílico ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ) en el biopolímero, se presenta ligeramente más pronunciada y este cambio podría estar asociado a que se genera una esterificación entre el OH de la cadena polimérica del mucílago y el ácido carboxílico del ácido cítrico, además de este cambio, se observan otros 2 más, uno en  $1317\text{ cm}^{-1}$  y un pequeño desplazamiento en  $1238\text{ cm}^{-1}$ , los cuales también están asociados con ésteres, sin embargo el cambio es muy sutil, por lo que podemos considerar que sí está llevándose a cabo una reacción de esterificación pero en muy poca medida, y como ya se comentó anteriormente la reacción predominante es entre los mismos grupos funcionales del mucílago de nopal, ya que la presencia de ácido cítrico reduce el pH del medio de reacción y ello conlleva al entrecruzamiento del

mucílago, cabe recordar que el mucílago tiene un contenido importante de pectina, la reacción de entrecruzamiento de la pectina a valores de pH ácido ya ha sido reportada empleando diferentes ácidos. El ácido carboxílico da lugar a la protonación de las cadenas poliméricas de la pectina, conduciendo al entrecruzamiento de las mismas [33, 34]. Otra señal importante encontrada es la de aminas primarias ( $1620$  y  $780\text{ cm}^{-1}$ ), la cual es mínima, sin embargo el mucílago tiene contenido de aminoácidos, de ahí es de donde proviene dicha señal [7,15].

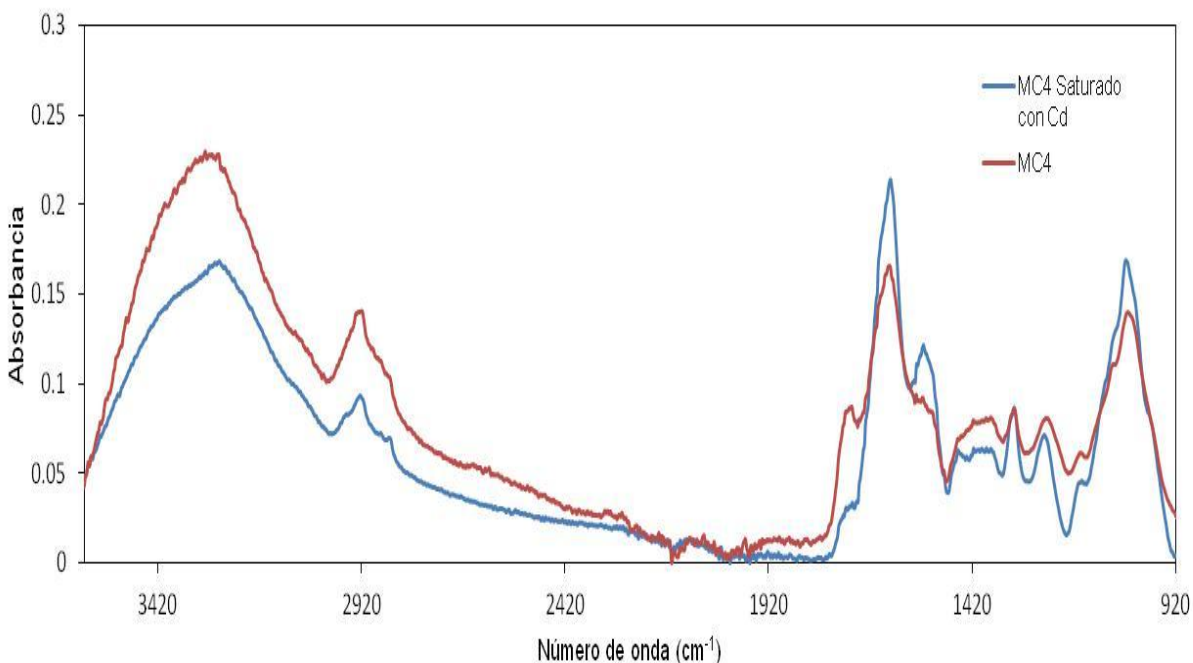
Los grupos funcionales que son importantes para la captación de metales pesados como el cadmio son grupos acetamino, alcohol, carbonil, fenólicos, amino, amido y sulfhidrido, estas señales se indican a continuación en la Tabla 10 [31].

**Tabla 10.** Principales señales y sus grupos funcionales asociados de los espectros infrarrojos de algunos biosorbentes [31]

Señal, $\text{cm}^{-1}$	Grupo funcional asociado
3260	--- NH y OH
2914	C-H estiramiento
1712	C=O estiramiento
1620	C=O
1540	COO- , - C(=O) -NH- , C=O, N-H
1129	C-O-C estiramiento
1030	P-O alquil, -C-O-C y -OH, C-O, C-N- S movimiento tijera

Las principales señales que se observan en las muestras entrecruzadas con ácido cítrico son a  $2880\text{ cm}^{-1}$  asignada a polisacáridos (aldehídos),  $1720\text{ cm}^{-1}$  señal típica de ácidos carboxílicos,  $1530\text{ cm}^{-1}$  asociando con aminas,  $1220\text{ cm}^{-1}$  (C-O),  $908\text{ cm}^{-1}$  (C-H) y  $746\text{ cm}^{-1}$  (N-H). Confirmando la existencia de grupos funcionales que intervienen en la retención de metales pesados, los cuales ya han sido reportados anteriormente con otros biosorbentes [31].

A continuación, en la Figura 16, se muestra una comparación entre el espectro del biopolímero MC4 y el mismo biopolímero saturado de cadmio.

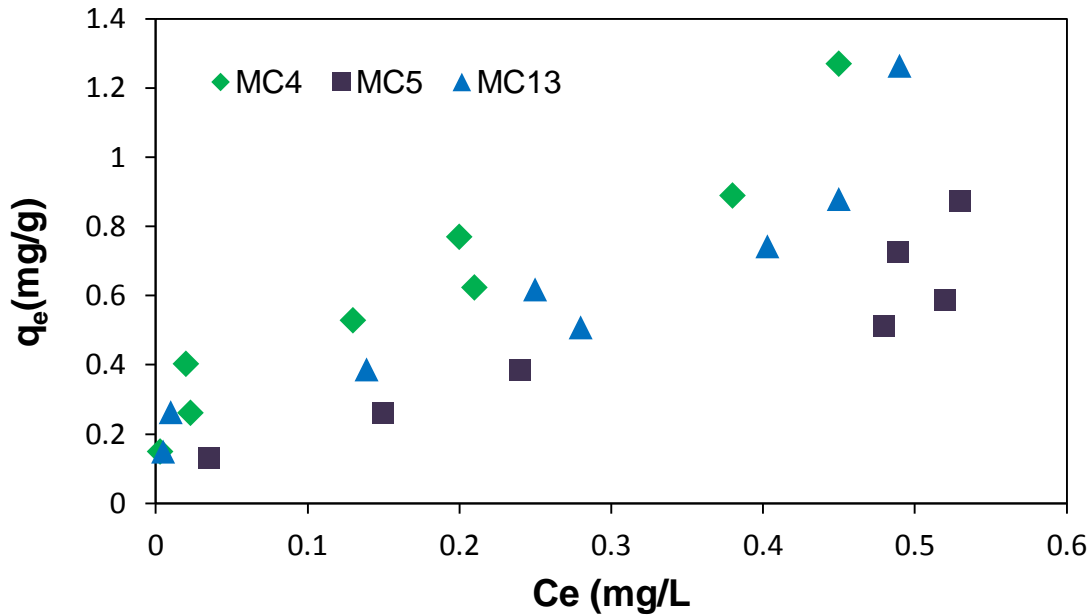


**Figura 16.** Espectros de infrarrojo del biopolímero MC4 antes y después de la saturación con cadmio.

En la Figura 16 se observa la comparación de los espectros con el biopolímero saturado con cadmio y del biopolímero libre del metal, los otros espectros correspondientes con las muestras MC5 y MC13 se encuentran en el anexo 3. Se observa en dicha Figura que existe una disminución de la intensidad de señal en los picos correspondientes a 3250, 2915, 1715, 1620  $\text{cm}^{-1}$  que son los grupos funcionales que actúan en la adsorción del metal. Una característica importante de los biosorbentes son los grupos funcionales presentes en su superficie, que han sido ampliamente caracterizados por FTIR y que justamente aparecen en los biopolímeros obtenidos, sin embargo, esta técnica solamente es capaz de proveer una descripción cualitativa [31].

#### 4.8 Isotermas

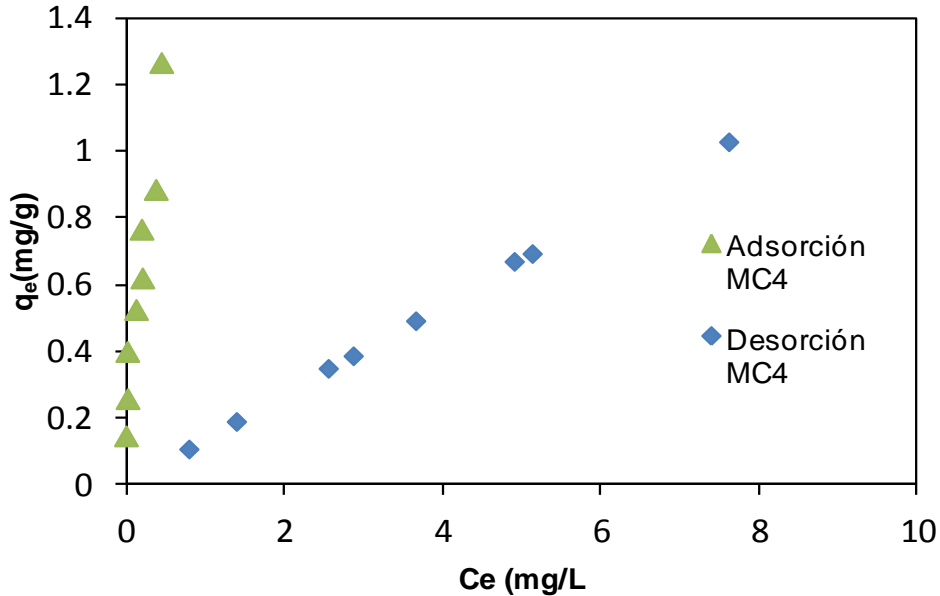
A continuación se presentan los resultados obtenidos en términos de las isotermas de adsorción de cadmio para las 3 muestras seleccionadas MC4, MC5 y MC13, cuya capacidad de adsorción de cadmio fue mayor que el resto de los biopolímeros sintetizados con ácido cítrico.



**Figura 17.** Isothermas de adsorción de cadmio a 25°C y pH 6 de las muestras sintetizadas con ácido cítrico MC4, MC5 y MC13.

En la Figura 17 podemos observar las isothermas para los biopolímeros MC4, MC5 y MC13, todas se llevaron a cabo a las mismas condiciones 25 °C y un pH controlado de 6. La adsorción se llevó a cabo a este pH ya que estudios anteriores demostraron que la adsorción de cadmio mediante residuos agrícolas tiene un mejor desempeño a pH 6 [35]. El comportamiento de las 3 isothermas fue similar, aunque se observa claramente que existe una mejor remoción del contaminante en términos de concentración en el equilibrio de la muestra MC4, la cual es la que tiene un menor contenido de ácido cítrico de las 3 muestras probadas, esto puede deberse a que al hacer reaccionar al mucílago con el ácido cítrico, se obtiene un entrecruzamiento suficiente para hacer la muestra insoluble, pero a su vez permite que se tenga una gran cantidad de grupos funcionales los cuales interaccionan con el cadmio y de esta manera lo remueven de la solución.

En la Figura 18, se muestran las isothermas, tanto de adsorción como de desorción para la MC4, que fue la muestra con mejor desempeño para la sorción del cadmio.



**Figura 18.** Isooterma de adsorción de cadmio e isoterma de desorción de cadmio del biopolímero MC4 sintetizado con ácido cítrico.

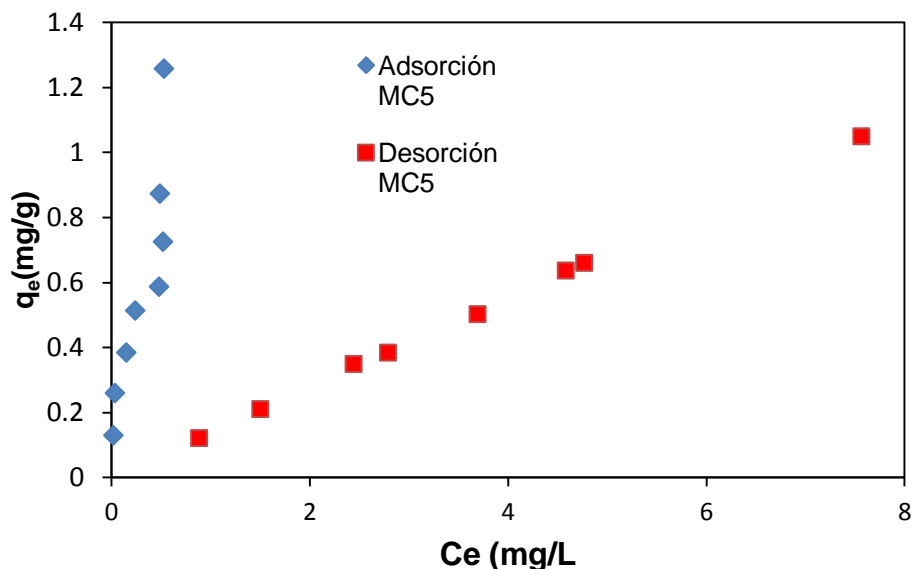
En la Figura 18 podemos observar que la pendiente de desorción es mucho menor que la de adsorción, lo que es una buena señal, ya que el material es capaz de remover una cantidad considerable de cadmio en la solución, y la concentración en el equilibrio es mínima, por lo que la remoción de cadmio es alta. Además, no se alcanzó la saturación del material con las concentraciones de cadmio utilizadas (1-10 mg/L) dado que no se llega a un comportamiento asintótico. Por otro lado se busca que el material sea reutilizable y cuando se analiza la curva de desorción presente en la misma gráfica, se visualiza que el cadmio es desorbido casi en su totalidad, ya que la concentración en equilibrio es alta, por lo que se puede decir que el proceso de adsorción que realiza el biopolímero es reversible [27].

El valor de  $q_{max}$  para éste biopolímero fue de 13.14 mg/g calculado mediante el ajuste al modelo de Langmuir, ver Tabla 11. Este fue el mayor valor de  $q_{max}$  obtenido de las 3 muestras examinadas.

El pH utilizado en las isotermas de adsorción fue de 6 debido a que dicho valor de pH, la carga superficial del material es mayormente negativa. A pH más ácidos la adsorción

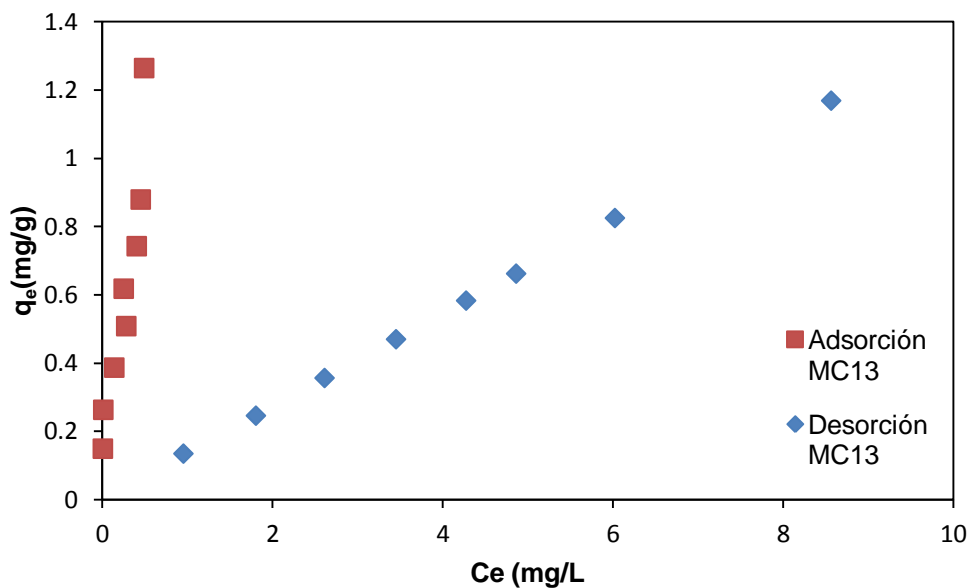
disminuye a ser casi nula, lo que corrobora que el posible mecanismo de interacción sea por atracción electrostática entre el cadmio y los grupos funcionales del biopolímero obtenido (experimentos de adsorción se llevaron a cabo a pH 2, donde no se observó una disminución considerable de la concentración del contaminante en la solución, es decir, no hubo adsorción de cadmio por parte del material por lo que fueron descartados).

El proceso de adsorción se considera reversible ya que la mayoría del cadmio adsorbido por el material en el caso de las 3 muestras (ver Figuras 18, 19 y 20) el porcentaje de desorción fue alto, debido a que el del mecanismo de adsorción que se está llevando a cabo, es en su mayoría por interacciones electrostáticas débiles, las cuales pueden ser interferidas fácilmente con un cambio de pH [27, 35].



**Figura 19.** Isotherma de adsorción de cadmio e isoterma de desorción de cadmio del biopolímero MC5 sintetizado con ácido cítrico.

En la Figura 19 se observa que el comportamiento del biopolímero MC5 es similar al de la muestra MC4, con una  $q_{\max}$  de 5.6 mg/g, este material tiene un menor desempeño comparado con el biopolímero MC4, al igual que este material, la mayoría del metal retenido por el biopolímero es liberado en el proceso de desorción.



**Figura 20.** Isotherma de adsorción de cadmio e isoterma de desorción de cadmio del biopolímero MC13 sintetizado con ácido cítrico.

En la Figura 20 se aprecia una capacidad de adsorción máxima  $q_{max}$  de 8 mg/g. Al igual que en los casos anteriores, la mayoría del cadmio adsorbido fue desorbido nuevamente hacia la solución, con lo que se puede concluir que la adsorción en estos materiales se debe mayormente a un proceso de atracción electrostática entre los grupos funcionales cargados y el metal en estado iónico [35].

En ninguna de las 2 isothermas realizadas anteriormente alcanzo la saturación, es decir, las concentraciones de cadmio usadas no fueron suficientes para saturar el biopolímero y para lograr esto es necesario experimentar con concentraciones mayores.

#### Modelo de isoterma

A continuación, se presentan los resultados de los parámetros del modelo de Langmuir (Tabla 11) y Freundlich (Tabla 12) para las tres muestras con mejor desempeño para la remoción de cadmio.



**Tabla 11.** Ajuste del modelo de Langmuir para las muestras MC4, MC5 y MC13

<b>Constantes Langmuir</b>			
<b>Parámetro</b>	<b>Muestra</b>		
	<b>MC4</b>	<b>MC5</b>	<b>MC13</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	0.828	0.688	0.672
<b>1/Qmax</b>	0.076	0.177	0.123
<b>Qmax (mg/g)</b>	13.140	5.633	8.071
<b>1/qmax*b</b>	0.828	0.919	0.906
<b>b</b>	15.865	6.126	8.904

**Tabla 12.** Ajuste del modelo de Freundlich para las muestras MC4, MC5 y MC13

<b>Constantes Freundlich</b>			
<b>Parámetro</b>	<b>Muestra</b>		
	<b>MC4</b>	<b>MC5</b>	<b>MC13</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	0.921	0.883	0.864
<b>1/n</b>	0.379	0.523	0.355
<b>n</b>	2.636	1.908	2.809
<b>logk</b>	0.128	0.065	0.027
<b>k</b>	1.343692831	1.16265269	1.06438807

De acuerdo a los valores obtenidos y reportados en las Tablas 11 y 12, el modelo al que se ajusta mejor los valores obtenidos es el modelo de Freundlich, el cual considera a la sorción como una función de la concentración de equilibrio, la superficie se supone heterogénea, expresa la adsorción por monocapa y considera que no todos los sitios de adsorción tienen la misma energía de interacción con el adsorbato [27]. El valor más alto de  $q_{max}$  calculado con el modelo de Langmuir fue para la muestra MC4 que presento un valor de 13.14mg/g.

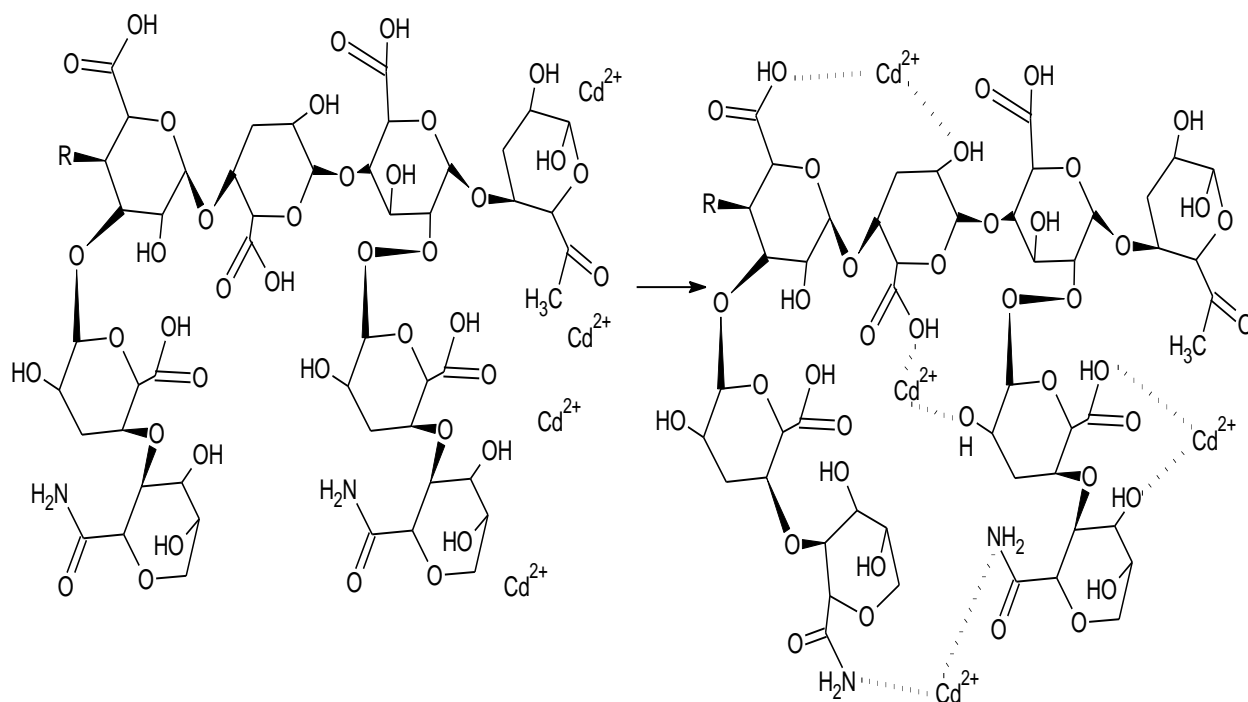
Dentro de los biosorbentes para remover cadmio del agua se han utilizado las raíces de álamo, con un valor de  $q_{max}$  de 2.1 mg/g, y el orujo de oliva con un valor de  $q_{max}$  de 65 mg/g a 28°C [31,35]. El biopolímero obtenido en la presente tesis tiene capacidad de

sorción de cadmio considerable, aunque no es mayor al obtenido por el orujo de oliva, en otros casos es superior a los biosorbentes mencionados en la Tabla 1 como la harina de pulpa de coco que presenta una  $q_{max}$  entre 2 y 4.9 mg/g, a pesar de que algunos de estos materiales biosorbentes como las algas verdes y pardas tienen una mayor capacidad de remoción de cadmio (hasta 114mg/g) [31], el biopolímero sintetizado en este trabajo tiene la ventaja de que podría ser reutilizado varias veces dada su capacidad de regeneración mostrada en la desorción.

#### **4.9 Mecanismo de interacciones del biopolímero con el cadmio**

Con los resultados obtenidos anteriormente, se puede afirmar que el mucílago de nopal entrecruzado es capaz de remover el cadmio de soluciones acuosas. Pero no se conoce a ciencia cierta cuál es la manera en que el biopolímero entrecruzado de mucílago de nopal interactúa y atrae al ion de cadmio. Una de las posibles interacciones es aquella en que los grupos funcionales, especialmente grupos hidroxilo y carbonilo se encuentran en su forma ionizada, con una carga negativa, permitiendo que existan interacciones electrostáticas entre estos grupos cargados negativamente y los iones metálicos cargados positivamente, a pH neutro o cercano a éste, por ejemplo como el grupo carboxilo en la superficie del material que encuentra ionizado  $COO^-$  [31, 35].

En la Figura 21 se observa un esquema que muestra la posible interacción entre el cadmio y algunos de los grupos funcionales perteneciente al biopolímero entrecruzado. Cabe señalar que el biopolímero tiene una composición compleja, ya que contiene polisacáridos, monosacáridos, proteínas y minerales, es por ello que solo se esquematiza la posible interacción utilizando la fórmula de la pectina como modelo, pero se debe tomar en cuenta que no es el único de los compuestos presentes en mucílago de nopal [7].



**Figura 21.** Interacción de los grupos funcionales presentes en el biopolímero sintetizado, con el cadmio en forma iónica.

Otro posible mecanismo no ilustrado aquí, puede ser dado mediante intercambio iónico, entre el calcio, naturalmente contenido en el nopal y en el mucílago de éste, y los iones metálicos, ya que el calcio tiene una carga de +2, sin embargo no se realizaron pruebas que permitan corroborar este mecanismo. Sin embargo, este tipo de intercambios iónicos son demandantes de mayor energía y por lo mismo son más fuertes que las interacciones electrostáticas, lo cual se prevé poco probable, especialmente dados los valores de porcentaje de desorción conseguidos.

Estudios anteriores [35] encontraron que la mayor interacción entre los grupos funcionales del orujo de oliva y el cadmio se da mediante interacciones electrostáticas, además de que esta interacción es favorable, ya que ellos obtienen un valor de energía libre de Gibbs negativa, la cual calculan mediante la Ecuación 7, utilizando el valor de la constante de Langmuir (b) [35], por ello con los valores obtenidos del modelo de Langmuir para las isotermas realizadas con el biosorbente se calculó la energía libre de Gibbs de la adsorción con la siguiente ecuación.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln b$$

Ecuación (7) [35]

donde:

$\Delta G^{\circ}$  = energía libre de Gibbs

R = constante universal de los gases, 8.314 J/mol\*K

T = temperatura absoluta °K (298.15)

A continuación se muestran los valores de energía libre de Gibbs para los 3 biopolímeros que presentan mejor desempeño en la remoción de cadmio (MC4, MC5 y MC13).

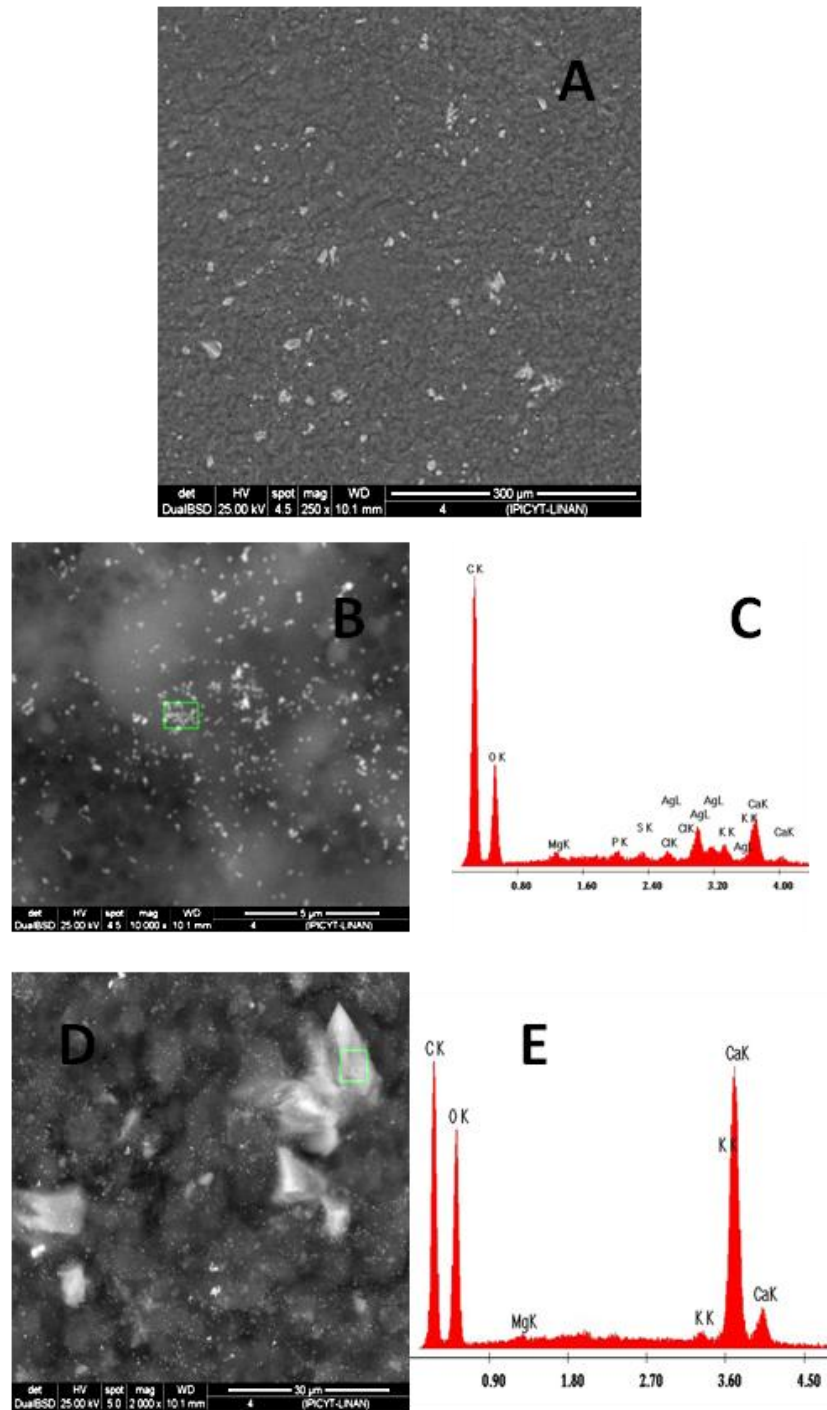
**Tabla 13.** Valores de  $\Delta G^{\circ}$  calculados con la Ecuación 7, y el valor de b obtenido del ajuste del modelo de Langmuir

<b>Muestra</b>	<b>MC4</b>	<b>MC5</b>	<b>MC13</b>
<b>b (1/mol)</b>	1783484	688664	1000953
<b><math>-\Delta G^{\circ}</math>(kJ/mol)</b>	35680	33321	34248

Como el valor de energía libre de Gibbs es negativo, la interacción dada entre el material y el ion metálico es favorable, por lo que la adsorción puede verse desfavorecida al aumentar la temperatura del experimento, los experimentos aquí presentados no tuvieron variación de temperatura, por lo que no se puede comprobar directamente cuál es el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del mucílago de nopal de los iones de cadmio. La constante de Langmuir b nos indica la afinidad entre el biopolímero y el cadmio [27]. Como puede apreciarse de la Tabla 13, la muestra MC4 tiene el mayor valor de energía libre de Gibbs, lo cual corrobora que el proceso de sorción de cadmio con dicha muestra es termodinámicamente más favorecido, comparado con las otras 2 muestras. Lo mismo ocurre con el valor de la constante b, que refleja, como ya se mencionó, la afinidad entre el biopolímero y el cadmio.

#### **4.10 Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

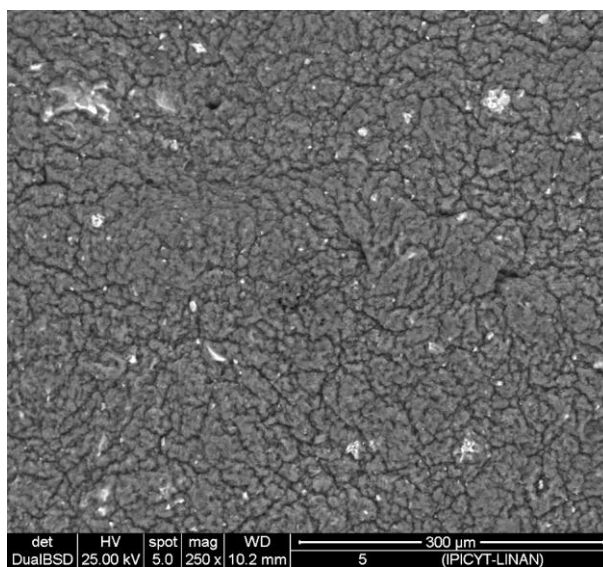
A continuación se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido, estas pruebas se realizaron con la finalidad de observar la superficie y textura del material, así como la dispersión de las nanopartículas de plata sobre el biopolímero, a pesar de que la resolución del microscopio utilizado no permite ver las nanopartículas de plata, si nos puede brindar una idea de cómo se encuentran dispersas en el material mediante el uso de electrones retrodispersados, los cuales generan una imagen más brillante de los elementos que tienen un número atómico mayor, entre mayor es el número atómico, mayor es su intensidad [43], para ello se seleccionaron las muestras MC4, MC5, MC10 y MC14, ya que estas muestras son representativas de las muestras entrecruzadas y no entrecruzadas, con y sin nanopartículas de plata.



**Figura 22.** Micrografía de biopolímero MC4 compuesto con un 16.6% de ácido cítrico y 16.6% de solución de nanopartículas de plata. A) MEB de biopolímero MC4; B) MEB MC4 con electrones retrodispersados; C) análisis elemental; D) MEB MC4 con electrones retrodispersados; E) análisis elemental. Los rectángulos señalan el área en que fue realizado el análisis elemental.

En la Figura 22 A) se observa que la superficie de la muestra MC4 es continua, ya que no presenta grietas ni porosidad aparente, se observa una textura rugosa, debido a que la muestra se encuentra hinchada con agua. La imagen fue tomada con un detector de electrones retrodispersados, es por ello que se ven sitios más luminosos correspondientes a elementos con un número atómico más alto en este caso correspondiente a la plata [43]. En la Figura 22 B) se indica el área donde se realizó el análisis elemental mostrado en la Figura 22 C), donde se aprecia la presencia de plata la cual se añadió al material para conferirle propiedades antimicrobianas y así prolongar su tiempo de vida. En la Figura 22 B) se observa que los puntos más luminosos corresponden a la plata y la dispersión de las nanopartículas de plata sobre el biopolímero es heterogénea, pues se observa que éstas están aglomeradas en el material.

Además se observan otras zonas menos luminosas (Figura 22 D), a las cuales también se le realizó un análisis elemental, mostrado en la Figura 22 E, encontrando que se trata de minerales presentes en el mucílago de nopal, como el calcio y el magnesio.

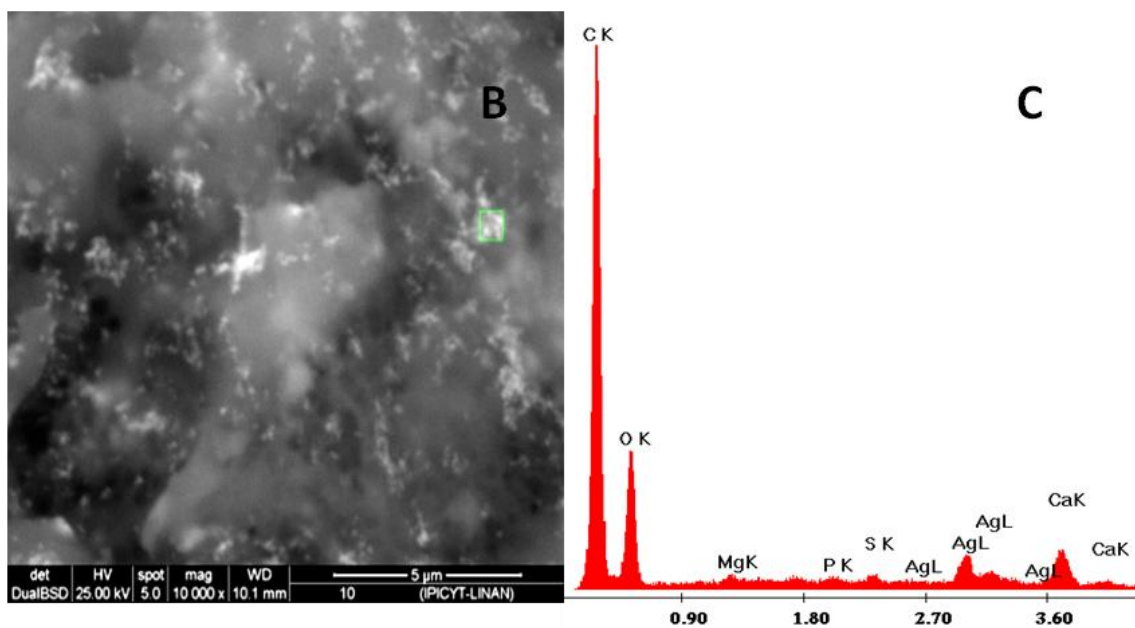
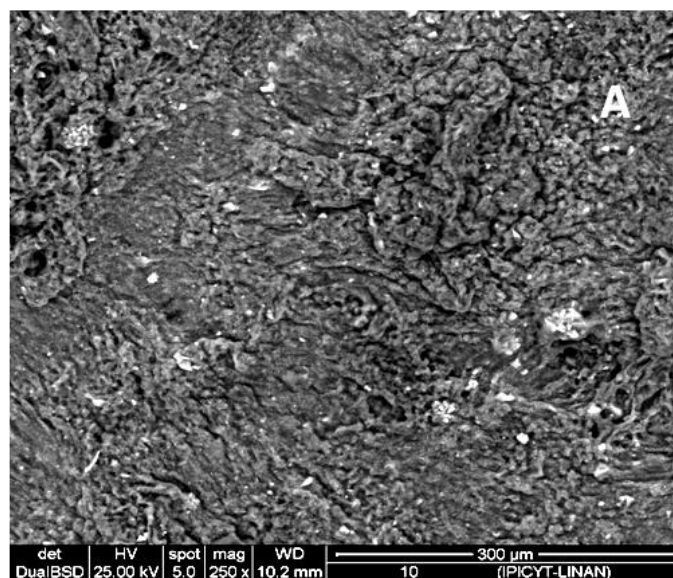


**Figura 23.** Micrografía de biopolímero MC5 compuesto con un 50% de ácido cítrico y sin solución de nanopartículas de plata.

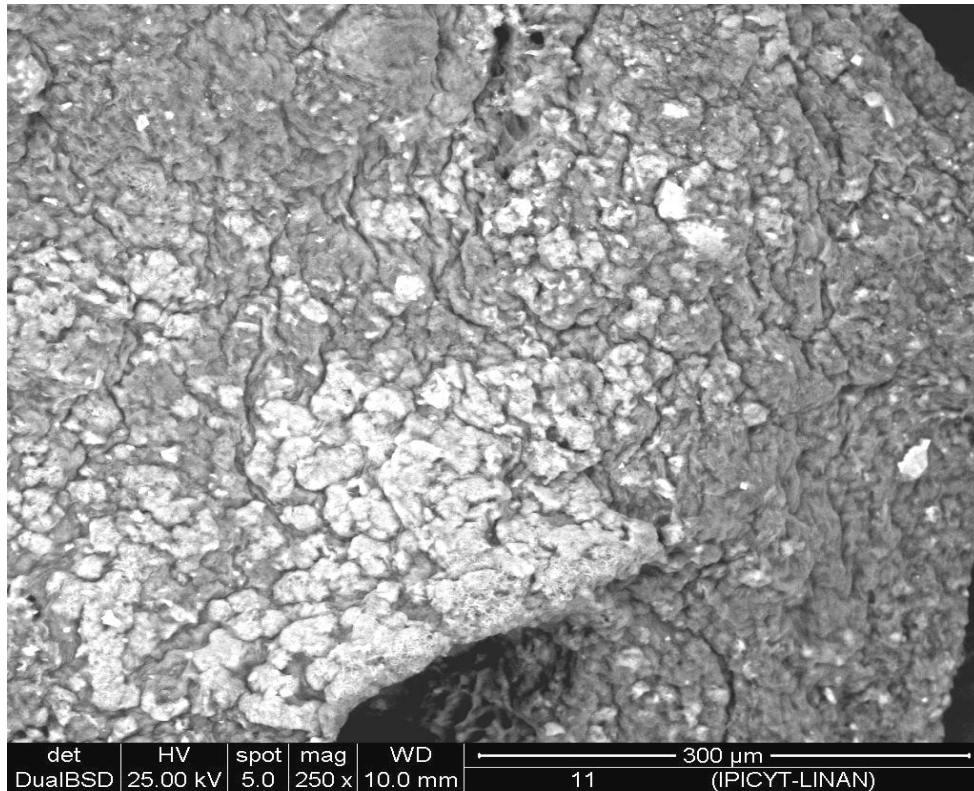
En la micrografía presentada en la Figura 23 se muestra la superficie del biopolímero MC5, el cual se encuentra entrecruzado porque contiene ácido cítrico y se observa que el material tiene cierta continuidad, sin poros, la superficie es similar a la de la muestra MC4, por lo que las muestras que contienen ácido cítrico presentan una superficie mas lisa y continua debido al entrecruzamiento del biopolímero.

En la Figura 24 A) se muestra la micrografía del biopolímero que no contiene ácido cítrico y se observa claramente que el material es poroso e irregular, por lo que el ácido cítrico influye en el biopolímero, generando un material menos poroso e irregular. A este biopolímero obtenido sin ácido cítrico también se le realizó un análisis elemental para corroborar el contenido de nanopartículas de plata en el material, ya que contiene un 50% en peso de la solución con nanopartículas de plata Figuras 24 B) y 24 C), los puntos luminosos dentro del rectángulo verde corresponden a las nanopartículas de plata, la dispersión de ellas sobre el material es heterogéneo y están aglomeradas.





**Figura 24.** A) MEB de M10 con un contenido del 50% de nanopartículas de plata MEB de muestra M10; B) MEB M10 con electrones retrodispersados; C) análisis elemental. El rectángulo señala el área en que se realizó el análisis elemental.



**Figura 25** . MEB de la muestra M11 la cual contiene solo mucílago de nopal.

En esta imagen (Figura 25) se observa una superficie porosa e irregular, los puntos menos luminosos pertenecen a los minerales presentes en el mucílago.

Al comparar las diferentes micrografías, es evidente que el contenido de ácido cítrico en las muestras tiene un efecto sobre la apariencia del material, las muestras que se encuentran entrecruzadas (MC4 y MC5) presentan una superficie continua, menos heterogénea y sin poros, comparada con las muestras que no fueron entrecruzadas (M10 y M11) que presentan una superficie muy irregular.

## 4.11 Conclusiones y perspectivas

### 4.11.1 Conclusiones

El mucílago de nopal es un biopolímero con el cual se puede generar un material insoluble en agua, mediante la adición de ácidos carboxílicos, como el ácido cítrico y oxálico, dicho material se mantiene insoluble en solventes como ácido nítrico y dimetilformamida, así como agua desionizada, sin embargo el biopolímero se encuentra entrecruzado por interacciones intramoleculares por lo que puede ser solubilizado si se sumerge en una solución con un pH básico arriba de 12, esto se debe a que la interacción entre las cadenas del biopolímero son debido principalmente a puentes de hidrógeno.

Mediante los resultados de espectroscopia infrarroja se corroboró que el mucílago de nopal contiene grupos funcionales que son capaces de atraer metales pesados, además de que estos mismos grupos funcionales permiten que el biopolímero sea entrecruzado, generando un material más resistente y útil para la remoción de metales pesados disueltos en agua. Los principales grupos funcionales que interactúan con los iones de cadmio son grupos hidroxilo y carboxilo.

Las micrografías muestran la estructura amorfa y heterogénea del material, se observa una mayor uniformidad y menor porosidad en las muestras que contienen ácido cítrico. Además de que se pueden observar pequeños cúmulos los cuales son las nanopartículas de plata, que no se encuentran dispersas de una manera homogénea sobre el material, por otra parte la adición de nanopartículas de plata evita el crecimiento microbiano sobre el biopolímero y no interfiere con el proceso de adsorción de cadmio. La porosidad del material no es un factor importante en la remoción de cadmio, ya que la muestra más porosa M10 no fue la que presentó un mejor desempeño para la remoción del metal.

La sorción de cadmio mediante el uso del biopolímero entrecruzado fue exitosa, al ser sensible al pH, el mecanismo que se lleva a cabo, predominantemente, es mediante atracción electrostática entre los grupos funcionales del material y la solución acuosa que contiene el cadmio iónico. La reticulación del polímero afecta los grupos

funcionales con los que se lleva a cabo la adsorción. Debido a que el mecanismo de adsorción predominante es por interacciones electrostáticas, el material puede ser desorbido y reutilizado.

Los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido de los biopolímeros sintetizados muestran temperaturas de fusión diferentes a las presentes en los componentes de las mezclas, por lo que se puede confirmar que existe un cambio en la estructura del biopolímero, generado por el entrecruzamiento de las cadenas del mucílago, sin embargo el entrecruzamiento no se genera como se plantea en la hipótesis, ya que se da entre las mismas cadenas del biopolímero mayoritariamente y en mucho menor medida entre el ácido carboxílico y el grupo OH del mucilago.

#### **4.11.2 Perspectivas**

Como principales perspectivas de la presente tesis, se considera lo siguiente:

- Optimización en la extracción del mucílago de nopal.
- Complementar el proceso de adsorción, variando la temperatura y elevando las concentraciones del contaminante en la determinación de isothermas de adsorción para observar hasta que concentración se obtiene la saturación del biopolímero.
- Hacer un estudio sobre la biodegradación del material, así como un estudio microbiológico, sobre el efecto de las nanopartículas de plata en diferentes microorganismos asociados a las plantas de tratamiento de aguas.

## Referencias bibliográficas

1. Avella, M. *et al.* 2002. Preparation of biodegradable polyesters/high-amylose-starch composites by reactive blending and their characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **83**: 1432-1442.
2. Follain, N. *et al.* 2005. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. *Carbohydr. Polym.* **60**: 185-192.
3. Kunal, D. *et al.* 2010. Preparation and Characterization of Cross-Linked Starch/Poly(vinyl alcohol) Green Films with Low Moisture Absorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49(5)**: 2176–2185.
4. Salam, A. *et al.* 2010. Synthesis and characterization of starch citrate-chitosan foam with superior water and saline absorbance properties. *Biomacromolecules.* **11**: 1453-1459.
5. Soon-Do Y. *et al.* 2006. Properties of Starch-Based Blend Films Using Citric Acid as Additive. II. *Journal of Applied Polymer Science.* **100(3)**: 2554–2560.
6. Young, K. *et al.* 2008. Mucilage of *opuntia ficus-indica* for use as a flocculant of suspended particles and arsenic. Arsenic contamination of groundwater: mechanism, analysis and remediation. Ed. Satinder Ahuja. 207-225.
7. Espino-Díaz, M.J. *et al.* 2010. Development and Characterization of Edible Films Based on Mucilage of *Opuntia Ficus-indica* (L.). *Journal of Food Science.* **75(6)**: 347-352.
8. Lichtfouse, E. *et al.* 2012. Environmental chemistry for a sustainable world: volumen 2 remediation of air and wáter pollution. Ed Springer. 380-431.
9. Billmeyer, F. 1984. Textbook of polymer science, 3<sup>rd</sup> edition. Ed. John Wiley and Sons. New York, U.S.A.
10. William, D. C. 2007. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, volumen 2. Editorial Reverté. Barcelona, España.
11. Morris, P.C. and Bryce, J.H. 2000. Cereal Biotechnology. Ed. Woodhead Publishing Limited.
12. Murray, R.K. *et al.* 2003. Harper's Illustrated Biochemistry (26th Edition). Ed. McGraw-Hill.

13. Sáenz, C.H. 1997. Cladodes: a source of dietary fiber. *J. of the Prof. Assoc. for Cactus Development*. **2**: 117-123.
14. Sáenz, C. *et al.* 2004. *Opuntia spp* Mucilage's: a functional component with industrial perspectives. *J. Arid Environ.* **57**: 275-290.
15. Stintzing, F.C. and Carle, R. 2005. Cactus Stems (*Opuntia spp.*): a review on their chemistry, technology, and uses. *Mol. Nutr. Food Res.* **49(2)**: 175-194.
16. Vazquez, G.O. 1994. Extracción de coagulantes naturales del nopal y aplicación en la clarificación de aguas superficiales. Master Thesis. Universidad Autónoma de Nuevo León, N.L., México.
17. Bello, G.J. 2000. Ciencia bromatológica: principios generales de los alimentos. Ed. Diaz de Santos. Madrid, España.
18. Badui, D.S. 1993. Química de los alimentos 3ra edición Ed. Pearson educación. México DF.
19. M Murry, J. 2008. Química orgánica 7 edición. Ed. Thomson Learning. Mexico DF.
20. Cubero, N. *et al.* 2002. Aditivos alimentarios. Ed. grupo mundi –prensa. España.
21. Duarte, B. *et al.* 2007. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. *Chemosphere.* **69(5)**: 836-40.
22. Ronald, J. G. y Beltrán, A. 1990. Química. Ed. Reverté. España.
23. Stanley E. M. 2007. Introducción a la química ambiental.. Ed. Reverté. España.
24. Baird C. 2001. Química ambiental 2da edición. Ed. Reverté. España.
25. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". [www.cofepris.gob.mx/MJ/Documents/Normas/mod127ssa1](http://www.cofepris.gob.mx/MJ/Documents/Normas/mod127ssa1). Consulta julio 2012.
26. Hernández, R. M. y Gallego, A. 1999. Tratado de nutrición. Ed. Díaz de Santos.

27. Crittenden, J.C. *et al.* 2012. Water Treatment: Principles and Design, Third Edition. Ed. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A.
28. Valcárcel, C.M. and Gómez, H.A. 1988. Técnicas analíticas de separación. Ed. Reverté. Barcelona, España.
29. Felipe, I.j. *et al.* 2004. Cinética de Las Reacciones químicas. Ediciones de la Universidad de Barcelona. Barcelona, España.
30. Pacheco, T.M.E. *et al.* 2010. Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arabica* L.). Rev. Soc. Quím. Perú. **76(3)**: 279-292.
31. Vicentius, O.A. *et al.* 2008. Review, Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption parameters and Mechanism Studies. *CLEAN – Soil, Air, Water*. **36**: 937-962.
32. Varner, K. E. *et al.* 2010. State-Of-The-Science Literature Review: Everything NanoSilver and More. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA
33. Braccini, I. and Perez, S. 2001. Molecular basis of C(2+)-induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. *Biomacromolecules*. **2(4)**:1089-1096.
34. Braccini, I. *et al.* 1999. Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation. *Carbohydr. Res.* **317**: 119-130.
35. Al-Anber, Z. A. *et al.* 2008. Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *J. of Hazard Mater.* **151 (1)**: 194–201.
36. Atlas of Eh-pH diagrams. 2005. Intercomparison of thermodynamic databases. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments*. 1-285.
37. Geissman, T. A. 1974. Principios de química orgánica 2da edición. Ed. Reverté. España.
38. Vincent, V. M. C. 2007. Ciencia y tecnología de polímeros. Ed. Universidad Politécnica de Valencia. España.

39. Primo, Y. E. 1995. Química orgánica básica y aplicada, tomo II. Ed. Reverté. España
40. Klages, F. 1968. Tratado de química orgánica, Tomo III. Ed. Reverté. España.
41. Durst, H. D. y Gokel G. W. 2007. Química orgánica experimental. Ed. Reverté. España.
42. Klages, F. 2005. Tratado de química orgánica, Tomo III. Ed. Reverté. España.
43. Skoog, D. A. 2008. Principios de análisis instrumental 6ta edición. Ed. Cengage Learning Editores. México DF.
44. Lala, N.L. *et al.* 2007. Fabrication of Nanofibers with Antimicrobial Functionality Used as Filters: Protection against Bacterial Contaminants. *biotechnology and bioengineering*. **97(6)**: 1357-1365.
45. Yu, H. *et al.* 2006. Preparation and Antibacterial Effects of PVA-PVP Hydrogels Containing Silver nanoparticles. *J of Applied Polymer Sci.* **103**:125–133.
46. Fu, J. *et al.* 2006. Construction of antibacterial multilayer films containing nanosilver via layer-by-layer assembly of heparin and chitosan-silver ions complex. *J Biomed Mater Res.* **79A(3)**: (665-674).



## Anexos

### Anexo 1 Diagrama de especiación de cadmio

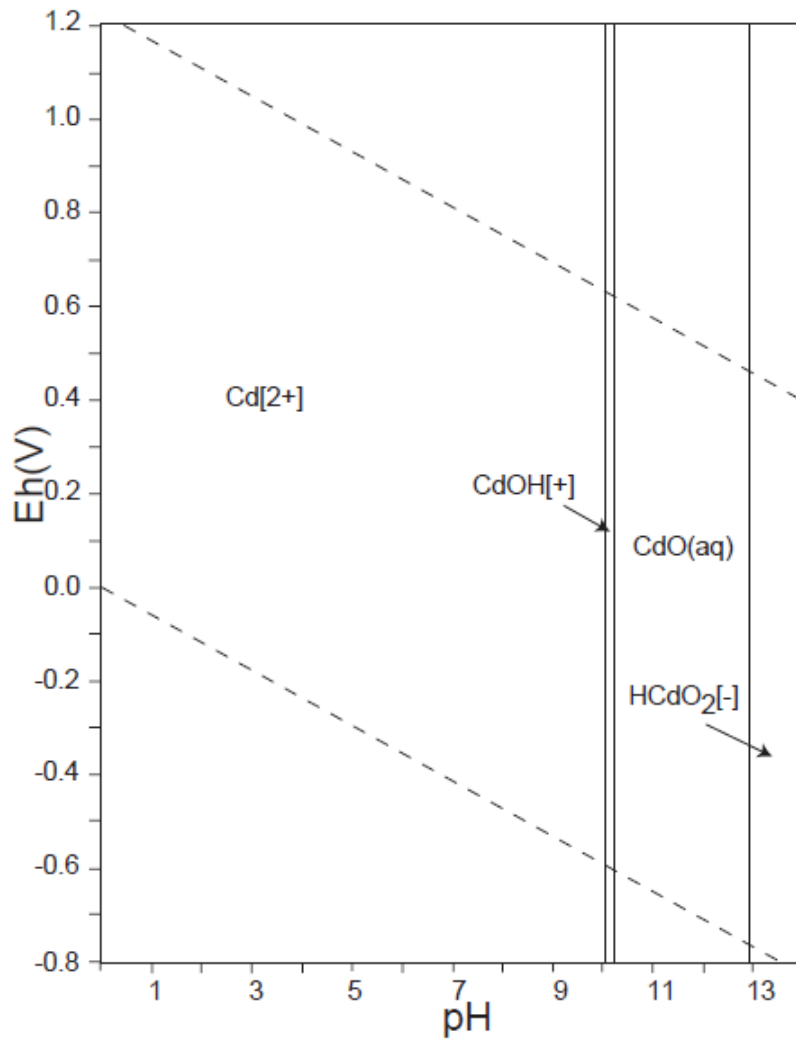


Diagrama de especiación cadmio [36].

## Anexo 2 Diagrama de especiación de plata

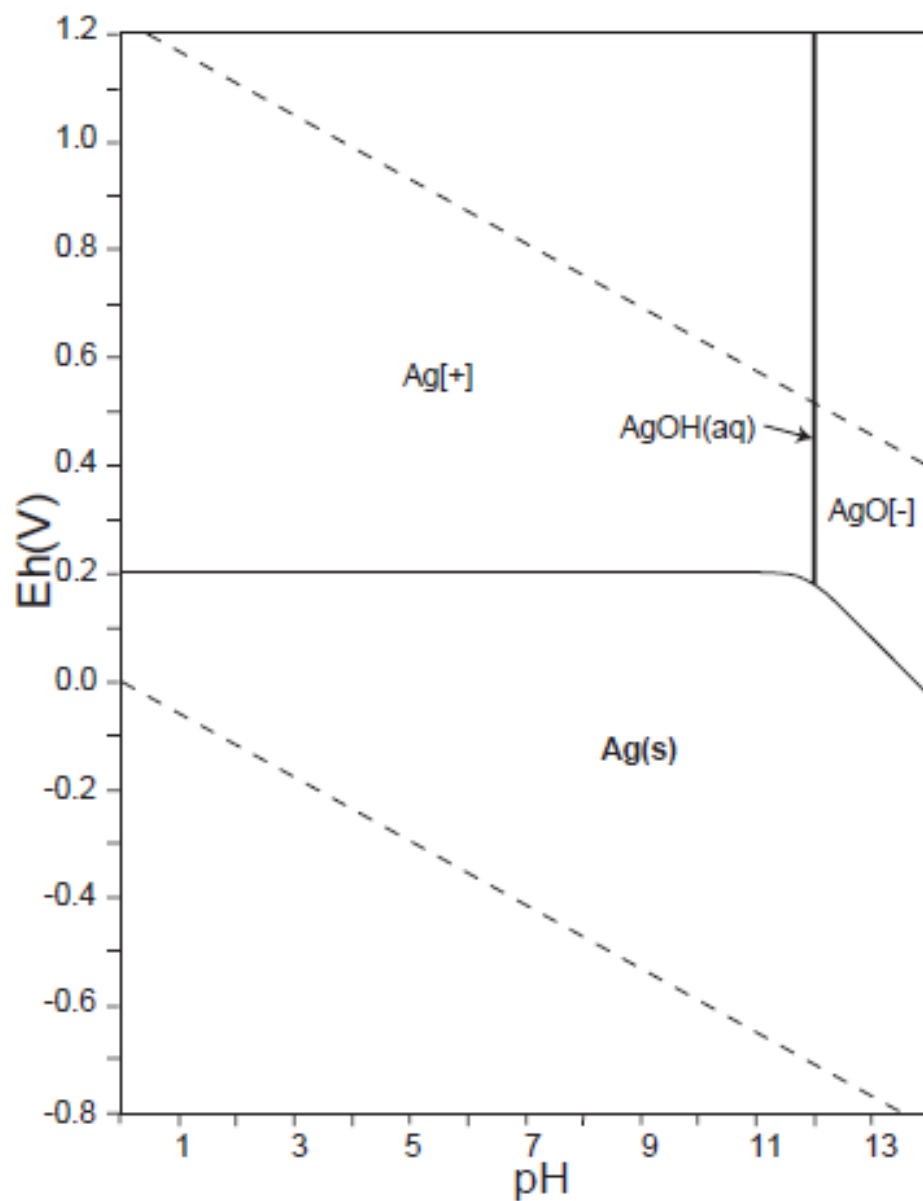
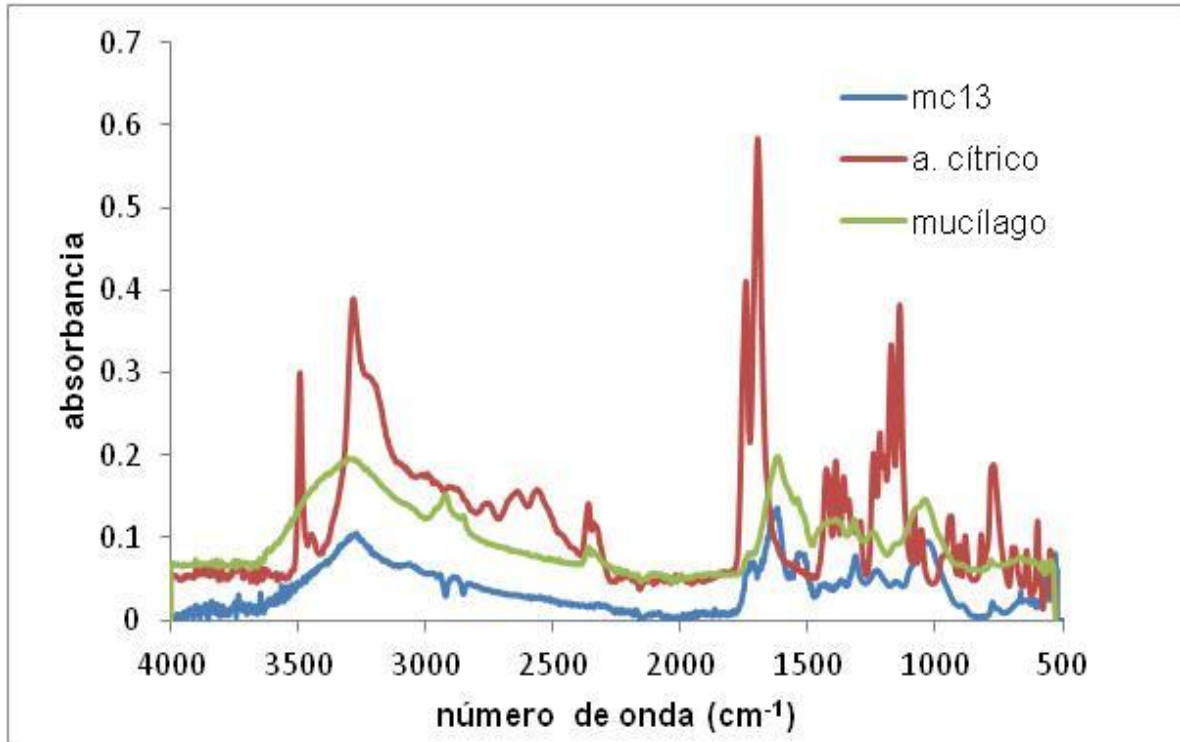
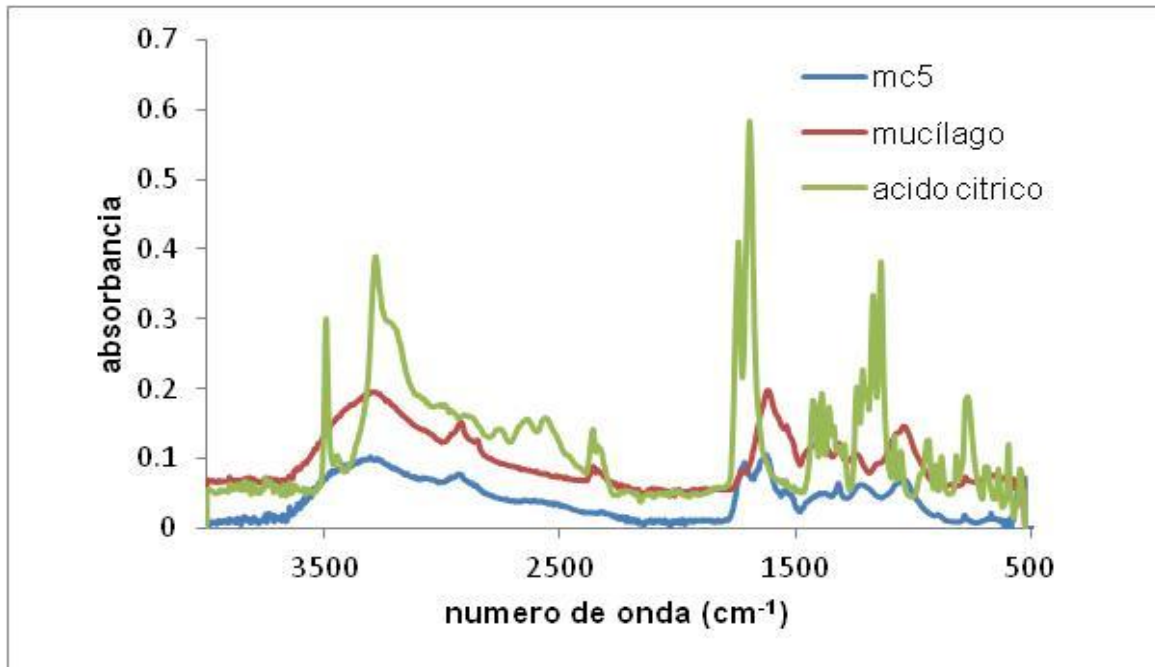


Diagrama especiación plata [36].

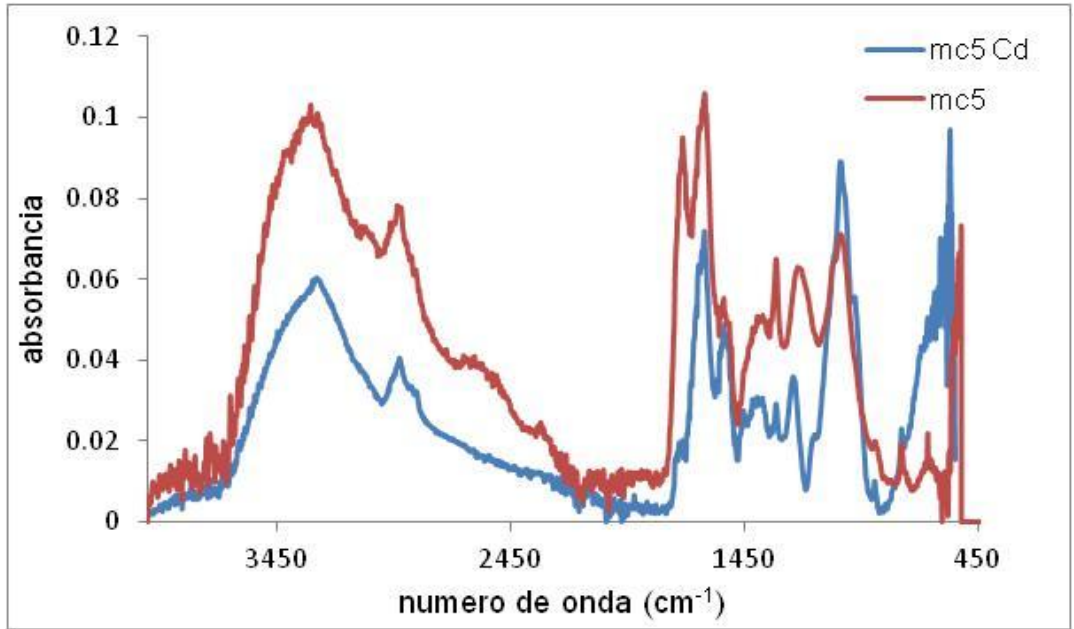
## Anexo 3 Espectros de infrarrojo de MC5 y MC13



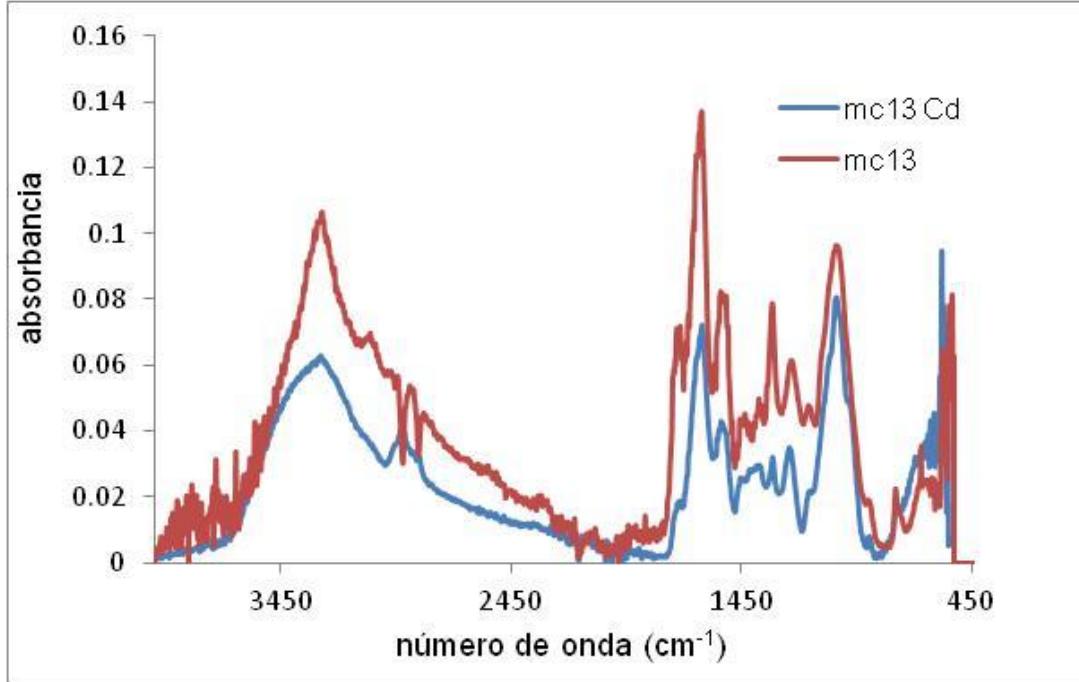
Espectro infrarrojo de biopolímero MC13.



Espectro infrarrojo de biopolímero MC5.

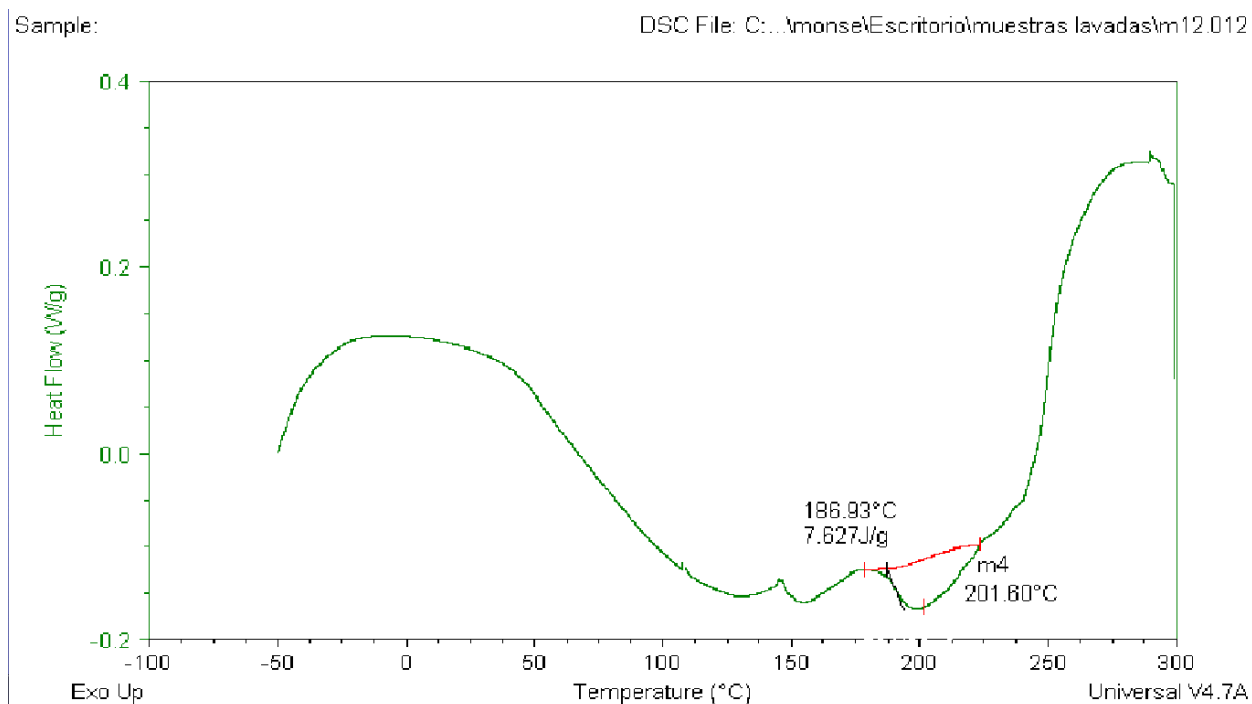


Espectro infrarrojo de biopolímero MC5 y MC5 saturado con cadmio.

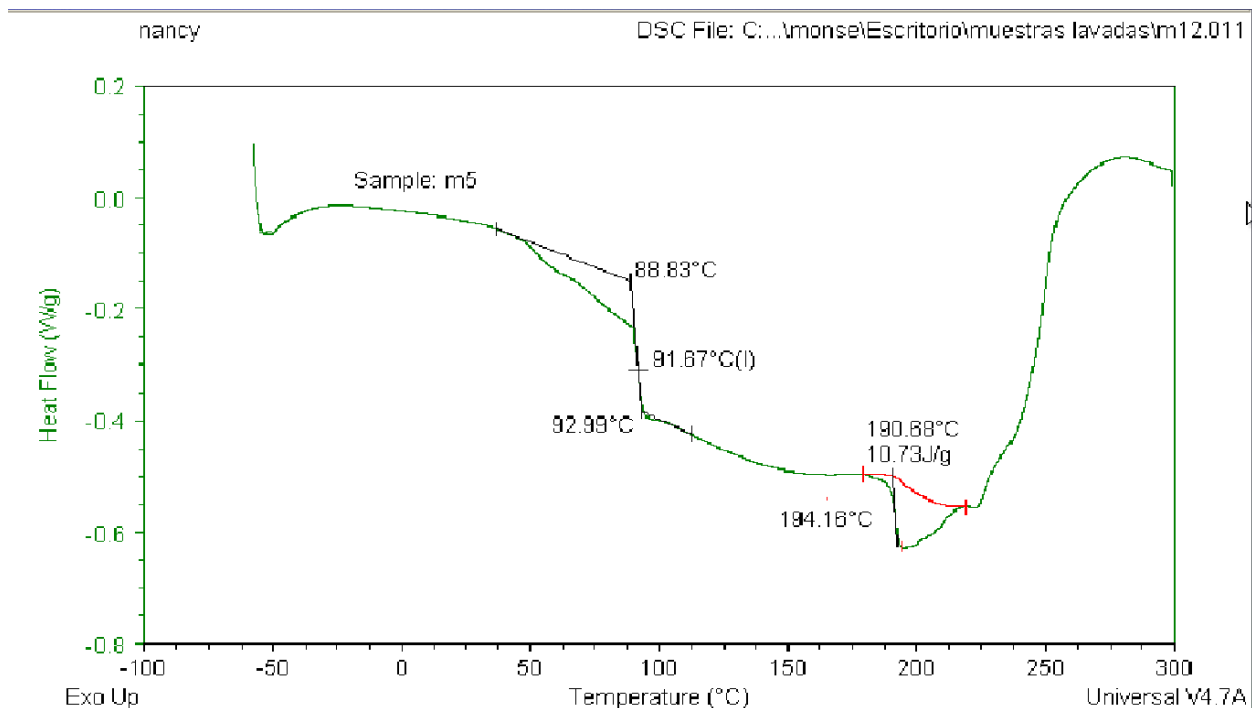


Espectro infrarrojo de biopolímero MC13 y MC13 saturado con cadmio.

## Anexo 4 Termogramas de muestras MC4, MC5 y MC13 y ácido cítrico



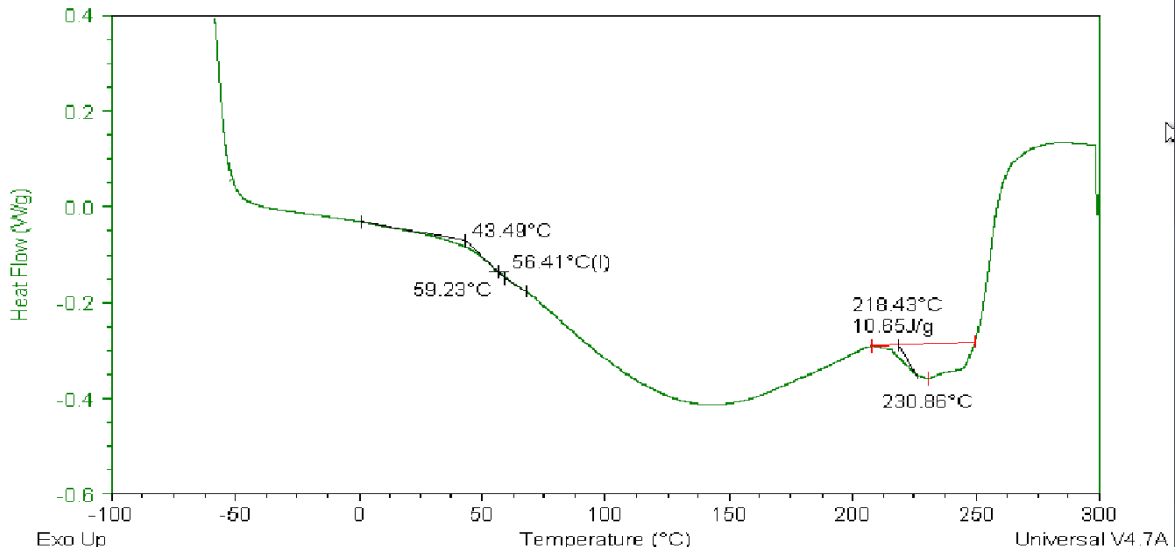
Termograma de biopolímero MC4.



Termograma de biopolímero MC5.

Sample: m13 nancy

DSC File: C:\...monse\Escritorio\muestras lavadas\m12.013

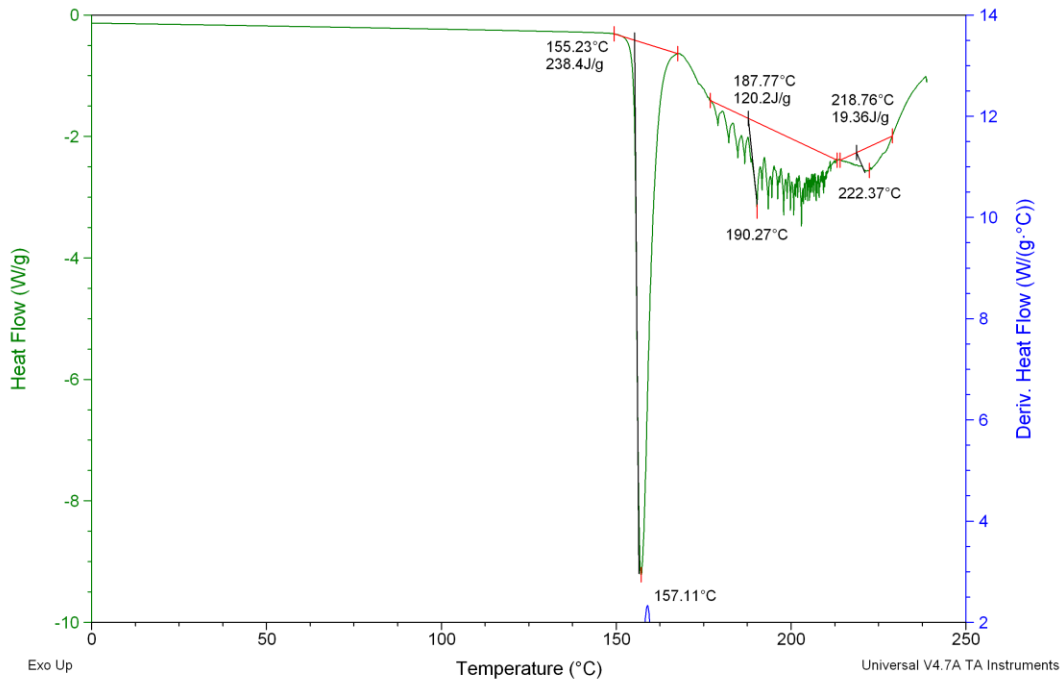


Termograma de biopolímero MC13.

Sample: a citric  
Size: 5.7000 mg  
Method: MONSE

DSC

File: C:\...dsc\Monserrat\mucilago\citrico.txt  
Operator: PCG  
Run Date: 10-Feb-2012 18:05  
Instrument: DSC Q200 V24.4 Build 116



Termograma del ácido cítrico.