



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA ADSORCIÓN DE Zn CON
HIDROGELES**

TESIS

Para obtener el grado de:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:
ABISAÍ FRANCISCO DOMÍNGUEZ

Asesor:
DR. JOSÉ ALBERTO GALICIA AGUILAR

Co-asesor:
M. C. JUANA DEISY SANTAMARÍA JUÁREZ

H. Puebla de Zaragoza, Agosto de 2015

Índice

	Página
<i>Resumen</i>	i
<i>Planteamiento del problema</i>	ii
<i>Objetivos</i>	iii
<i>Objetivo general</i>	iii
<i>Objetivos particulares</i>	iii
<i>Hipótesis</i>	iii
<i>Justificación</i>	iv
1.1 Contaminación del agua.....	1
1.1.1 Tratamientos para efluentes líquidos	3
1.2 El Zinc	6
1.2.1 Toxicidad del Zinc	7
1.2.2. Efectos graves sobre la salud	7
1.3 Hidrogeles	9
1.3.1 Características de los hidrogeles	9
1.3.2 Monómeros para la síntesis de hidrogeles.....	10
1.3.3 Los hidrogeles: reacción de polimerización por radicales libres	10
1.3.4 Clasificación de los hidrogeles	15
1.4 Trabajos previos relacionados con los hidrogeles	16
1.5 Técnicas de caracterización	17
1.5.1 Densidad.....	17
1.5.2 Factor de hinchamiento.....	18
1.5.3 Cinética de adsorción.....	18
a) Modelo cinético de pseudo primer orden	18
b) Modelo cinético de pseudo segundo orden.....	19
1.5.4 Espectrofotometría de absorción atómica.....	20
1.5.5 Espectrofotometría de Infrarrojo FTIR-ATR	20
2.1 Reactivos.....	31
2.2 Síntesis de los hidrogeles.....	31
2.3 Caracterización de hidrogeles	32
2.3.1 Densidad.....	32

2.3.2 Factor de hinchamiento.....	33
2.3.3 Cinética de adsorción.....	34
2.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	35
3.1 Factor de hinchamiento en agua	39
3.2 Factor de hinchamiento en soluciones de ZnSO ₄	40
3.2.1 Cinética de hinchamiento en soluciones de ZnSO ₄	43
3.3 Efecto del grado de reticulación en el hinchamiento de los hidrogeles	47
3.4 Remoción de ZnSO ₄ con los hidrogeles.....	48
3.3 Cinética de adsorción de ZnSO ₄ en solución acuosa.....	51
3.4 Caracterización de hidrogeles: interpretación de infrarrojos.....	53
Conclusiones.....	52
BIBLIOGRAFÍA	54

Resumen

Se sintetizaron una serie de hidrogeles a base de acrilamida, reticulados con metilen bisacrilamida (AM) como, mediante polimerización por radicales libres. Los hidrogeles se caracterizaron por técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas con la finalidad de determinar sus características estructurales, físicas y químicas.

Los hidrogeles se evaluaron como materiales adsorbentes de $ZnSO_4$ en medio acuoso, usando un sistema por lotes a temperatura constante. Se determinó la cinética de hinchamiento y se correlacionó con la capacidad de adsorción de los hidrogeles.

Los resultados muestran que los hidrogeles pueden ser usados en la remoción de metales como Zn de medios acuosos, con altas eficiencias de remoción.

Planteamiento del problema

Los iones metálicos se encuentran frecuentemente en las descargas de aguas industriales. Se originan en las aguas de lavado de los productos procesados de diversas industrias, como la textil, la de aceros, de electrodeósitos, entre otras. Los metales disueltos en efluentes industriales se encuentran a altas concentraciones, lo cual representa una problemática ambiental. Los metales no pueden ser detectados directamente, pero su presencia es dañina para los cultivos agrícolas y para el consumo humano, dado que se integran fácilmente a la cadena trófica. Las normas ambientales establecen los límites máximos permisibles para cada uno de los metales comúnmente encontrados en aguas residuales. No obstante, la remoción de estos, implica el diseño de procesos adecuados que permitan el tratamiento correcto de los efluentes.

Los materiales adsorbentes pueden ser utilizados en la remoción de grandes cantidades de solutos metálicos, dada su área superficial disponible para el proceso de adsorción. Los adsorbentes pueden ser de tipo orgánico como las resinas o inorgánicos como las zeolitas. No obstante el tipo de adsorbente, es necesario determinar su capacidad de adsorción, previo a su uso en la remoción de un adsorbato o grupo de adsorbatos en específico.

Objetivos

Objetivo general

Determinar el efecto del grado de reticulación de los hidrogeles a base de acrilamida en la adsorción de zinc disuelto en medio acuoso.

Objetivos particulares

- Realizar la síntesis de los hidrogeles haciendo un barrido en el grado de reticulación.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de los hidrogeles secos y húmedos mediante densidad, factor de hinchamiento.
- Evaluar la capacidad de adsorción de zinc en medios acuosos a temperatura constante de los hidrogeles sintetizados a diferentes grados de reticulación.
- Determinar los posibles cambios estructurales del polímero mediante el seguimiento en los grupos funcionales en espectroscopia de Infrarrojo FTIR-ATR.
- Analizar los resultados de concentración obtenidos y ajustar los datos a un modelo cinético.

Hipótesis

La remoción de zinc en medio acuoso con hidrogeles de acrilamida reticulados con metilen bisacrilamida es posible, dada la interacción de los grupos funcionales del hidrogel con los iones en solución.

Justificación

El desarrollo de nuevos materiales adsorbentes para su implementación en la remoción de diferentes solutos es un tema de actualidad, dado el bajo impacto ambiental del proceso de adsorción. En efecto, los requerimientos de energía de estos procesos son mínimos, y los materiales adsorbentes usados durante el proceso pueden ser regenerados mediante procesos sencillos. En particular, los materiales poliméricos presentan grandes ventajas frente a los materiales inorgánicos tradicionales, dado que los polímeros pueden sintetizarse o modificarse en etapas posteriores a la síntesis en función de la aplicación deseada.

Sin embargo, es necesario establecer la relación que existe entre las propiedades de los materiales compuestos con los efectos observados durante su aplicación. Por ello, las caracterizaciones químicas deben correlacionarse con el desempeño de los materiales durante el proceso de adsorción.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Contaminación del agua

La contaminación de cuerpos de agua de ríos, lagos, océanos y mantos freáticos sucede cuando los contaminantes son depositados directa o indirectamente sin un debido tratamiento. La contaminación del agua afecta plantas y organismos que viven en estos, y en la mayoría de los casos daña no solamente a las especies individuales sino también a las comunidades biológicas.

Los metales son introducidos de forma natural a los sistemas acuáticos como resultado de la lixiviación de suelos, rocas y erupciones volcánicas. También pueden provenir de las actividades antropogénicas como son agrícolas (uso de fertilizante), domésticas (uso de productos de limpieza), industriales (uso de catalizadores) y mineras. De manera particular la actividad minera-metalúrgica a través del procesamiento de minerales y fundición, causa la dispersión y depósito de grandes cantidades de metales en el medio ambiente [1].

Dentro de los efluentes líquidos industriales los metales pesados están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a que no son degradables, su alta toxicidad y su capacidad de acumularse en diversos organismos. La Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) considera que el Berilio y el Mercurio son los dos elementos más peligrosos, debido a esto su uso en el sector industrial a nivel mundial ha disminuido. Otros metales que han sido definidos como elementos peligrosos son: el Cadmio, Plomo, Cromo, Cobre, Magnesio, Níquel, Zinc, Cobalto y el Estaño [2].

Estos metales, en cantidades mínimas o traza, ejercen efectos positivos sobre los seres vivos. No obstante, pequeñas variaciones en sus concentraciones pueden producir efectos nocivos, crónicos e incluso letales. Su grado de toxicidad depende en primer lugar de la propia naturaleza del metal y de su disponibilidad en el medio ambiente. En la Tabla 1 están recopilados los

procesos industriales más representativos como fuentes emisoras de contaminantes de metales. En la Tabla 2 se muestran las concentraciones de diversos metales en las aguas residuales de algunas industrias de tipo no metálico [3].

Tabla 1. Principales procesos industriales emisores de metales pesados [3].

Origen	Sb	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Baterías eléctricas			*	*			*	*	
Cementos y asbesto					*				
Chapados metálicos					*				
Eléctrica y electrónica			*		*		*	*	*
Farmacéutica		*		*	*				*
Fertilizantes		*	*	*	*	*	*	*	*
Fotografía			*	*	*			*	
Fundiciones		*	*	*	*		*	*	*
Galvanizados, electrochapados			*	*	*		*	*	*
Minería	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Municiones y explosivos				*	*			*	
Papeleras y similares				*	*		*	*	*
Pesticidas		*		*	*	*		*	*
Pigmentos, tintes, tintas, pinturas	*		*	*	*		*	*	*
Plásticos	*		*	*	*				*
Químicas, petroquímicas	*	*	*		*	*	*	*	*
Textiles	*			*	*				*
Vitrocerámica	*		*	*	*		*	*	

Tabla 2. Concentración de algunos metales en aguas residuales de industrias no metálicas [3].

Industria	Concentraciones (mg·L ⁻¹)				
	Cd	Cu	Cr	Ni	Zn
Alimentos diversos	6	350	150	110	1100
Bebidas no alcohólicas y condimentos	3	2040	180	220	2990
Cerveceras	5	410	60	40	470
Helados	81	2700	50	110	780
Lavanderías	134	1700	1220	100	1750
Licuación de grasas	6	220	210	280	3890
Limpieza de automóviles	18	180	140	190	920
Procesado de carnes	11	150	150	70	460
Procesado de pescados	14	240	230	140	1590
Ropas y curtidos de pieles	115	7040	20140	740	1730
Sustancias químicas diversas	27	160	280	100	800
Tintes y textiles	30	37	820	250	500

1.1.1 Tratamientos para efluentes líquidos

Para el tratamiento de los efluentes líquidos que contienen metales pesados existen diferentes métodos fisicoquímicos, a continuación se mencionan algunas desventajas de los métodos más utilizados.

1.- Precipitación química

- Uso de catalizadores tóxicos y costosos.
- Contaminación de precipitados y formación de mezclas sólidas.

2.- Intercambio Iónico

- Diferencia de afinidad entre los iones de solución y el ion de la resina.
- Se requiere mucho tiempo entre horas a meses.
- Mantenimiento o cambio de filtros y resinas.

3.- Osmosis inversa

- Los tratamientos de ósmosis inversa requieren una enorme cantidad de agua. Tales sistemas típicamente devuelven tan solo entre el 5 y el 15 por ciento del agua empujada a través del mismo, lo que significa que también tarda mucho tiempo para tratarla apropiadamente.
- El agua que entra al sistema de ósmosis inversa también debe estar libre de bacterias. Aunque dichos sistemas quitan casi todos los microorganismos, el riesgo de contaminación por pequeñas fugas o partes de deterioradas impiden que se los utilice para eliminar las bacterias.
- Existe polarización por concentración y ensuciamiento de la membrana.
- Baja selectividad o bajo flujo.

4.- Electroquímicos

- Es necesario reponer los electrodos utilizados.
- Es un tratamiento costoso por el uso de la energía eléctrica.
- El óxido formado en el ánodo puede, en muchos casos, formar una capa que impide el paso de la corriente eléctrica, disminuyendo de esta forma la eficiencia del proceso.

5.- Fitoremediación

- En especies como los árboles o arbustos, la fitorremediación es un proceso relativamente lento.
- El crecimiento de las plantas está limitado por concentraciones tóxicas de contaminantes, por lo tanto, es aplicable a ambientes con concentraciones bajas de contaminantes.
- En el caso de la fitovolatilización, los contaminantes acumulados en las hojas pueden ser liberados nuevamente al ambiente.
- No todas las plantas son tolerantes o acumuladoras.
- Se requieren áreas relativamente grandes.

6.- Tecnología de membranas

- Incompatibilidad de la membrana y el contaminante.

- Suciedad de la membrana, necesita de otras sustancias para limpieza, teniendo ciclos de parada para limpieza.
- Ajuste de pH.

Las principales ventajas y desventajas de las tecnologías de purificación del agua, clasificadas de acuerdo al tipo de tratamiento se muestran en la Tabla 3 [2].

Tabla 3. Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación, clasificadas de acuerdo al tipo de tratamiento.

	Ventajas	Desventajas
<i>Tratamientos Biológicos</i>	<p>Son efectivos en cuanto a costos.</p> <p>Son tecnologías más benéficas para el ambiente.</p> <p>Los contaminantes generalmente son destruidos.</p> <p>Se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior.</p>	<p>Requieren mayores tiempos de tratamiento.</p> <p>Es necesario verificar la toxicidad de los intermediarios y/o productos.</p>
<i>Tratamientos fisicoquímicos</i>	<p>Son efectivos en cuanto a costos.</p> <p>Pueden realizarse en periodos cortos.</p> <p>El equipo es accesible y no se necesita de mucha energía.</p>	<p>Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse: aumento en costos.</p> <p>Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación.</p>
<i>Tratamientos térmicos</i>	<p>Permite tiempos rápidos de limpieza.</p>	<p>Es el grupo de tratamientos más costoso.</p> <p>Los costos aumentan en función del empleo de energía y equipo.</p>

1.2 El Zinc

El Zinc es un elemento que está ampliamente distribuido en la naturaleza, pero no es abundante, ya que representa sólo el 0.012% de la corteza terrestre. En los suelos se encuentra en una concentración total de 10-300ppm Zn^{2+} (promedio 50 ppm).

En la actualidad la mayor parte de Zinc producido se emplea en la galvanización del hierro y acero, así como en la manufactura del latón. También se hace uso de grandes cantidades de Zinc en la producción de aleaciones.

Es uno de los elementos más abundantes en el cuerpo humano encontrándose en su mayoría en el citosol por ser un ion intracelular. Su contenido en el hombre adulto está entre 1 y 2.5 ppm, encontrándose las concentraciones más altas en el hígado, páncreas, riñones, huesos y músculos voluntarios. Las funciones fisiológicas del zinc son las siguientes:

- Función cerebral.
- Neuromodulador en la sinapsis.
- Respuesta frente al estrés.
- Crecimiento e integridad celular.
- Mantiene la homeostasis celular.
- Citoprotector.
- Metabolismo del hueso.
- Fertilidad y reproducción.
- Mantenimiento de la función ocular normal.
- Visión nocturna.
- Agente inmunoregulador y regulador en diferentes mediadores de la inmunidad como enzimas y citoquinas.
- Sentido del gusto y apetito.

En los alimentos el zinc se encuentra asociado principalmente a las proteínas lo cual condiciona su disponibilidad. El zinc proveniente de vegetales es de

menor biodisponibilidad debido a la presencia de ácido fítico que forma complejos insolubles poco absorbibles.

1.2.1 Toxicidad del Zinc

Aunque el zinc es el menos tóxico de todos los oligoelementos, y aunque la diferencia entre la dosis tóxica y la dosis recomendada es muy extensa es importante evaluar su toxicidad. Esto se puede realizar mediante el estudio de la Tolerable Upper Intake Level (UL), que está definido como el nivel más alto de la ingesta diaria de un nutriente que no presenta un riesgo o efectos adversos sobre la salud de casi todos los individuos. Este parámetro es calculado a partir de la ingesta total. Para el Zn de los alimentos, del agua y de suplementos el UL es de 40 mg/día [3].

En la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a los que debe someterse el agua para su potabilización, se establece el límite máximo permisible de zinc en aguas de abastecimiento doméstico el cual es de 5 ppm. [4]

1.2.2. Efectos graves sobre la salud

Los efectos agudos del zinc son frecuentemente el resultado de la exposición a altas concentraciones y depende en gran medida al punto de contacto. Los efectos somáticos crónicos están asociados con la exposición a dosis bajas durante un periodo prolongado de tiempo. En la Tabla 4 se muestran los diferentes tipos de intoxicación por zinc y sus efectos sobre la salud [5].

Tabla 4. Tipos de intoxicación por Zinc.

Modo de intoxicación	Efectos sobre la salud
<i>Inhalación</i>	Deterioro de la función pulmonar, fiebre, escalofríos, gastroenteritis, dolor en el pecho y tos.
<i>Dérmico</i>	Efectos corrosivos severos tales como quemaduras y úlceras en la piel.
<i>Ocular</i>	Dolor y eritema con posible complicación por ulceración en la córnea, edema y quemaduras, iritis, hiperemia, hemorragia, glaucoma y formación de cataratas, manchas grises discretas en la lente, ojos llorosos, reducción significativa en la agudeza visual con hemorragia conjuntiva e inflamación.
<i>Toxicidad gastrointestinal</i>	Lesiones severas en la boca, tráquea y estómago. Los síntomas incluyen ardor en la boca y faringe con vómitos y acompañado de faringitis erosiva, esofagitis y gastritis. Las complicaciones pueden incluir hemorragia gastrointestinal y pancreatitis aguda.
<i>Toxicidad cardiovascular</i>	Latidos auriculares prematuros, volumen intravascular, shock hipovolémico (pulsaciones arriba de 120 latidos por minuto) e hipertensión.
<i>Neurotoxicidad</i>	Mareos, debilidad, dificultad en la claridad para escribir, ansiedad, depresión, somnolencia y estado de coma.
<i>Toxicidad crónica y subcrónica</i>	Efectos crónicos en el sistema gastrointestinal, hematológico y respiratorio solo con alteraciones en los sistemas cardiovascular y neurológico en humanos.

1.3 Hidrogeles

Los hidrogeles son estructuras poliméricas tridimensionales que poseen alta capacidad de absorber agua [6]. La hidrofilia de estos geles es debido a grupos como: -OH, -COOH, -CONH₂ y -SO₃H. Estos hidrogeles se obtienen mediante polimerización y entrecruzamiento simultáneo de uno o varios monómeros, mono o polifuncionales. Las características de estos monómeros (tipo de grupos que lo forman) y el grado de entrecruzamiento determina las propiedades de hinchamiento del xerogel (hidrogel seco) y por tanto su aplicación [7].

1.3.1 Características de los hidrogeles

Las características principales de los hidrogeles son:

- Carácter hidrófilo: debido a la presencia en la estructura de grupos funcionales hidrófilos.
- Insolubles en agua: debido a la existencia de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas.
- Elasticidad, la cual está determinada la densidad de reticulación del polímero.
- Se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio químico-físico, pero sin perder su forma. La forma no hidratada se denomina xerogel.

En los hidrogeles existen, además, otros tipos de interacciones entre el polímero y el disolvente, como son las fuerzas electrostáticas, tanto atractivas como repulsivas, uniones intermoleculares de componentes hidrófobos e interacciones iónicas [8].

Los materiales poliméricos entrecruzados que contienen diversos grupos funcionales (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, SO₃H) pueden ser usados como agentes complejantes para la eliminación de iones metálicos a partir de soluciones acuosas, a veces en forma selectiva y con la posibilidad de recuperación de los mismos, presentando ventajas frente a otras técnicas de

eliminación, por mencionar algunas: osmosis inversa, intercambio iónico, entre otras [9].

1.3.2 Monómeros para la síntesis de hidrogeles

Los monómeros más utilizados para preparar hidrogeles pueden dividirse estructuralmente en tres categorías:

- Monómeros con sustituyentes laterales no ionizables. En esta categoría pueden ser incluidos la N-vinil-2-pirrolidona y el metacrilato de 2-hidroxietilo.
- Monómeros con grupos funcionales ionizables, tales como los ácidos acrílicos, metacrílicos, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, ácido vinil-sulfónico, acrilamida.
- Monómeros cuyo grupo lateral consiste en dos grupos cargados unidos a la cadena principal (monómeros zwitteriónicos) [10].

1.3.3 Los hidrogeles: reacción de polimerización por radicales libres

Los polímeros sintetizados pueden ser obtenidos por polimerización de monómeros con diferentes grupos funcionales o por post-modificación de productos formados en reacciones de polimerización por radicales libres [11].

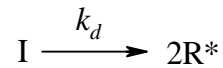
La polimerización por radicales libres también conocida como una reacción en cadena es uno de los métodos de síntesis que más se utiliza en la industria para la polimerización de una gran diversidad de materiales poliméricos (plásticos, caucho, fibras textiles, etc.), debido a la gran variedad de monómeros con dobles enlaces $-C=C-$ que pueden ser polimerizados, así como condiciones de reacción moderadas (ausencia de oxígeno y temperaturas entre 0-100°C). Además permite la tolerancia de impurezas como es la humedad.

El mecanismo de la reacción de polimerización vía radicales libres, consta de las etapas de iniciación, propagación y terminación.

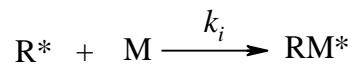
a) Iniciación

La etapa de iniciación comprende dos reacciones:

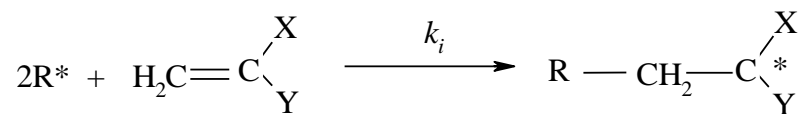
1. La generación de radicales primarios (R^*), a partir de las moléculas de iniciador (I), donde k_d es la constante de velocidad de la disociación homolítica.



2. El radical R^* se adiciona al doble enlace $-C=C-$ del monómero (M) para formar los correspondientes radicales iniciales (RM^*), donde k_i es la constante de velocidad del paso de iniciación.



Ejemplo



La velocidad de reacción de los radicales primarios producidos por la homólisis del iniciador, está dada por la Ecuación 1:

$$R_i = 2 f k_d [I] \quad \text{Ecuación 1}$$

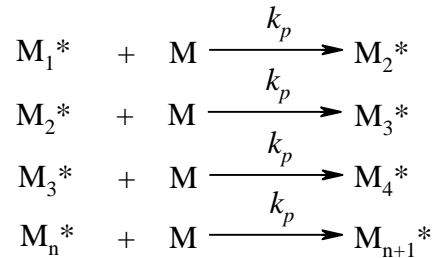
Donde:

[I]: es la concentración del iniciador,

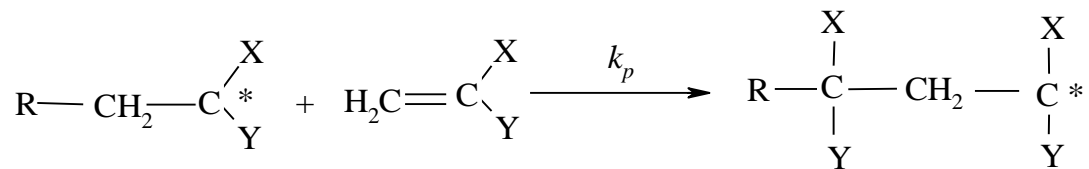
f : es el factor de eficiencia del iniciador que se define como la fracción de radicales producidos en la reacción de homólisis que inicia las cadenas del polímero.

b) Propagación

La polimerización ocurre por la propagación de los centros reactivos de RM^* con la adición de moléculas de monómero; cada molécula de monómero que se adiciona a un centro reactivo regenera el centro reactivo, formándose un nuevo radical de diferente tamaño, donde k_p es la constante de propagación.



Ejemplo



Todos los pasos de propagación tienen la misma velocidad de propagación (R_p), la cual se encuentra definida como:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad \text{Ecuación 2}$$

$$R_p = k_p [M][M^*] \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

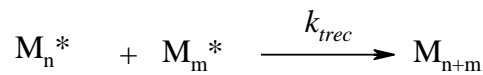
[M]: es la concentración del monómero,

[M*]: es la concentración total de todas las cadenas crecientes.

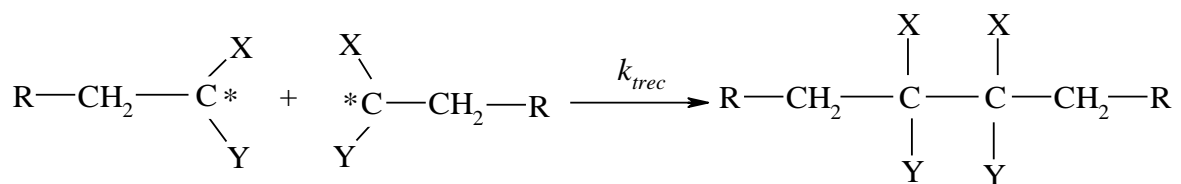
c) Terminación

La terminación ocurre por la destrucción de los centros radicales por diferentes vías:

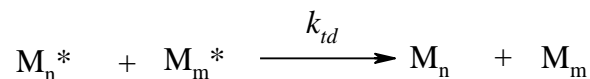
- i. Recombinación: Al combinarse dos macrorradicales para formar una macromolécula, donde k_{trec} es la constante de terminación por recombinación.



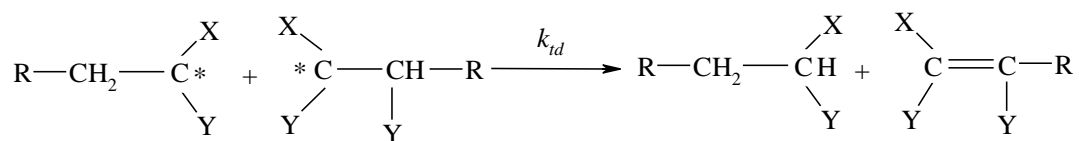
Ejemplo



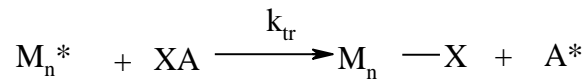
Desproporción: Cuando un átomo de hidrógeno en posición beta al centro radical es transferido a otro centro radical dando como resultado la formación de dos moléculas de polímero, una insaturada y la otra saturada, donde k_{td} es la constante de terminación por desproporción.



Ejemplo



Transferencia de cadena: Se lleva a cabo cuando se transfiere un átomo relativamente lábil de algún compuesto presente en el sistema (disolvente (D), monómero (M) e iniciador (I) o cualquier otro componente de la solución) al radical polimérico de modo que se desactiva el macrorradical formándose un nuevo radical A*.



Donde:

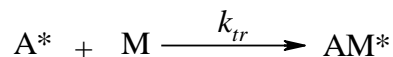
XA: puede ser el monómero, iniciador, disolvente u otra sustancia,

X: es el átomo o la especie transferida.

La velocidad de las reacciones de transferencia de cadena está dada por la Ecuación 4, donde k_{tr} es la constante de velocidad de la reacción de transferencia de la cadena.

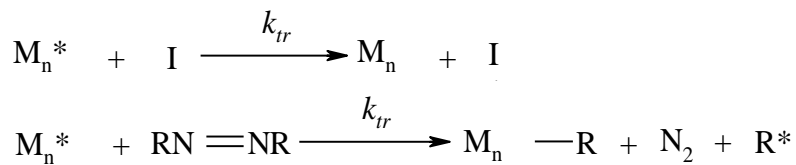
$$R_{tr} = k_{tr} [M_n^*][XA] \quad \text{Ecuación 4}$$

El nuevo radical A^* puede reiniciar nuevamente la reacción de polimerización.

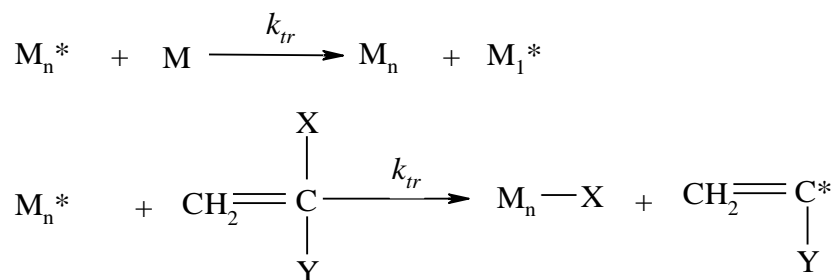


Ejemplos de transferencia de átomo.

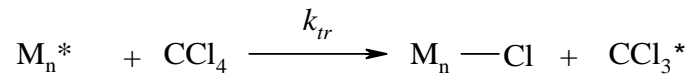
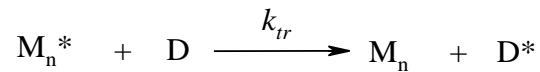
Molécula de iniciador



Molécula de monómero



Molécula de disolvente



1.3.4 Clasificación de los hidrogeles

Los hidrogeles pueden clasificarse de varias formas dependiendo de qué características y propiedades particulares se tomen como referencia.

1. En base a la naturaleza de los grupos laterales:
 - Neutros.
 - Iónicos (aniónicos, catiónicos, anfóteros).
2. De acuerdo a sus características mecánicas y estructurales:
 - En redes afines.
 - Redes fantasma.
3. Dependiendo del método de preparación:
 - Red homopolimérica, copolimérica y multipolimérica.
 - Red polimérica interpenetrada.
4. En base a la estructura física de la red:
 - Amorfos.
 - Semicristalinos.
 - Estructuras por enlaces de hidrógeno.
 - Agregados hidrocoloidales.

Los hidrogeles también pueden presentar un comportamiento de hinchamiento dependiente del medio externo, se dice entonces que son hidrogeles físicamente sensibles. Algunos de los factores que afectan al hinchamiento de este tipo de hidrogeles incluyen el pH, temperatura, fuerza iónica y radiación electromagnética [8].

1.4 Trabajos previos relacionados con hidrogeles

Peñaranda y colaboradores [6] sintetizaron hidrogeles a base de acrilamida incorporando almidón (polisacárido natural) y lignina en las formulaciones. Ambos polímeros poseen diversos grupos funcionales (fenólico, hidroxil, carboxil, benzil, metoxil, grupos aldehídos, etc.) haciéndolos potencialmente útiles como absorbentes para la remoción de metales pesados. Evaluaron la capacidad de adsorción de Cu^{2+} y Ni^{2+} usando la técnica de cromatografía. Se obtuvieron hidrogeles de tipo red polimérica interpenetrada (RPI), presentando niveles de hinchamiento entre 300-700%, con comportamiento Fickiano y adsorción de Ni^{2+} preferencial a los iones Cu^{2+} (a 12 h). La presencia de almidón y lignina como fases dispersas parecen favorecer la degradación enzimática, siendo más evidente en los hidrogeles que contienen almidón.

Manzano y colaboradores [9] prepararon hidrogeles de N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida (DMAPMA) con diferentes concentraciones de agente reticulante N,N'-metilenbisacrilamida (BIS), para determinar la adsorción de Cu^{2+} y Pb^{2+} a partir de soluciones de 39, 213, 335 y 546 ppm de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y 32, 173, 236 y 254 ppm de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Colocaron en contacto 50 mg de cada matriz polimérica con 10 mL de soluciones acuosas de dichas sales, por 96 horas a temperatura ambiente con agitación. Los resultados indicaron, que los datos experimentales se ajustan al modelo de Langmuir y se obtuvieron porcentajes de retención cercanos al 100%.

Saraydin [12], Karadag [13], Ortiz Lucio [14], desde el año 1995, han estado trabajando en la síntesis de hidrogeles, orientados en la adsorción de iones metálicos (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}). Los trabajos realizados se enfocan a la síntesis de materiales adsorbentes a partir de acrilamida y metilcelulosa. En todos los casos se logra remover hasta el 70% de los iones en solución acuosa.

Díaz de Apodaca y colaboradores [15] sintetizaron distintos absorbentes basados en polímeros de origen natural, como el alginato sódico y el quitosano. Determinaron la capacidad de adsorción de diferentes iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , y reportaron que la adsorción de los iones es selectiva, optimizándose un polímero específico en cada caso. La cinética de adsorción

ajusta satisfactoriamente al modelo cinético de pseudo segundo orden, por lo que la etapa limitante del proceso de sorción es la adsorción química.

Rojas de Gascue y colaboradores [16] reportan la síntesis de hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos, derivados de acrilamida, ácido acrílico, poli (ácido acrílico – co – ácido itacónico), entre otros. Investigaron la adsorción de distintos cationes metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}). Realizaron estudios de adsorción de agua pura y en soluciones acuosas de sales metálicas, observándose un mayor grado de hidratación (hinchamiento) al aumentar la concentración de acrilamida. Los hidrogeles presentaron los mayores niveles de adsorción, tanto en agua como en soluciones metálicas (Mg^{2+} , Cu^{2+}). Los parámetros cinéticos arrojaron que la acrilamida favorece la rapidez de adsorción. Los hidrogeles de AAm/PAAC se sumergieron en muestras de aguas tomadas de una empresa automotriz, ubicada en la ciudad de Cumaná (estado Sucre, Venezuela). Los resultados obtenidos arrojaron evidencias de una eficiente captación de iones metálicos por parte de los polímeros, en especial de Mg^{2+} .

García-Rivas y colaboradores [17] sintetizaron perlas de hidrogel a base de quitosano (Q) y polivinil alcohol (PVA), reticuladas con el etilenglicol diglicidil éter (EGDE). Las perlas obtenidas fueron capaces de adsorber un colorante rojo a un pH entre 2 y 3. El alto porcentaje de agua retenida por el hidrogel sintetizado favorece la capacidad de adsorción del colorante. Mediante FTIR se identificaron los principales grupos funcionales de cada uno de los polímeros. El hidrogel es un material poroso con un área superficial de 65.85 m^2 . De acuerdo con los resultados obtenidos el mayor porcentaje de eliminación del colorante fue del 66.23%.

1.5 Técnicas de caracterización

1.5.1 Densidad

La densidad, (ρ), de un cuerpo se define como la masa por unidad de volumen. [18]. Para conocer la densidad de los sólidos, inicialmente se determina la masa de una muestra. Posteriormente, a esa misma muestra se le determina

su volumen. Cuando se trata de un sólido de formas irregulares, éste se sumerge en un líquido para determinar el volumen de agua desplazada [19].

1.5.2 Factor de hinchamiento

Los hidrogeles son materiales que incrementan su volumen cuando se depositan en un buen disolvente, hasta alcanzar un estado de equilibrio. El hinchamiento depende de diferentes tipos de estímulos como la luz, fuerza iónica, temperatura, pH, campo eléctrico o concentración del disolvente [20]. El factor de hinchamiento está expresado por la Ecuación 5:

$$\text{Factor de Hinchamiento} = \frac{\text{peso humedo} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} \quad \text{Ecuación 5}$$

1.5.3 Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción permite determinar, para un sistema soluto-adsorbente dado, el mecanismo mediante el cual el adsorbato se adsorbe en el adsorbente. La velocidad efectiva de la adsorción depende tanto de las condiciones de operación (flujo, temperatura, composición y presión), como de la configuración del sistema (intermitente, columna, etc.) [21].

a) Modelo cinético de pseudo primer orden

La ecuación de pseudo primer orden de Lagergren se encuentra expresada por la Ecuación 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

q_e y q_t son la capacidad de adsorción en el equilibrio en el tiempo t , expresadas en (mg.g^{-1}).

k_1 es la constante de adsorción de pseudo primer orden (L.min^{-1}).

Al integrar la ecuación 6 con respecto a las condiciones límite $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$, el resultado es la Ecuación 7:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Ecuación 7}$$

b) Modelo cinético de pseudo segundo orden.

La ecuación del modelo de pseudo segundo orden se expresa de acuerdo a la Ecuación 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y t el tiempo, respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

k es la constante de adsorción de pseudo segundo orden ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Integrando la ecuación anterior con respecto a las condiciones límite $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$, se obtiene la Ecuación 9:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad \text{Ecuación 9}$$

La Ecuación 9 se puede reordenar para obtener:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad \text{Ecuación 10}$$

Expresada en una forma lineal:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 11}$$

La constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden se emplea para calcular la velocidad de adsorción inicial, h ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

$$h = kq_e^2$$

Ecuación 12

Donde:

q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio

k es determinado experimentalmente de la pendiente y de la ordenada en el origen de la gráfica t/q en función de t .

1.5.4 Espectrofotometría de absorción atómica

El principio en el cual se basa la espectroscopia de absorción atómica (AAT) es el siguiente: la muestra es aspirada y atomizada; mediante un monocromador se dirige un rayo de luz a través de la llama y sobre un detector se mide la cantidad de luz absorbida. La atomización de la solución sobre la llama permite eliminar sustancias interferentes que podrían acompañar a los iones que se quieren analizar. La fuente de luz facilita la irradiación de los átomos con luz de longitud de onda igual a la requerida para excitarlos y de esta manera la luz absorbida es proporcional a la concentración del metal [22].

1.5.5 Espectrofotometría de Infrarrojo FTIR-ATR

Un espectro IR se obtiene al pasar luz infrarroja a través de una muestra y determinar qué fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro de IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la identificación de las bandas de vibración características. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $10\text{-}12,800\text{ cm}^{-1}$. Desde el punto de vista de las aplicaciones como de medición en los aparatos, se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR): $4000\text{-}12,800\text{ cm}^{-1}$, IR medio: $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$; IR lejano: $10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, siendo en el IR medio donde se encuentran la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales. El

NIR requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo sin consumir o destruir la muestra. Con frecuencia se combina con un espectrofotómetro Visible-Ultravioleta y dispositivos de fibra óptica para análisis remoto. Por su parte el IR lejano requiere el uso de fuentes y materiales ópticos especiales. Es utilizado para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que contengan átomos pesados (masa atómica superior a 19) y proporciona información útil en estudios estructurales. Por lo que respecta al IR medio, existen espectrofotómetros comerciales desde los años de 1940, aunque los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FT-IR), que mejoraron la calidad de los espectros y minimizaron el tiempo requerido para la obtención de datos [23].

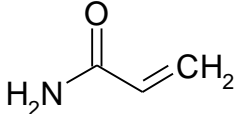
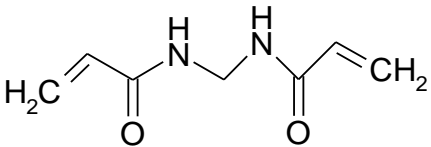
CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

2.1 Reactivos

En la Tabla 5 se muestran algunas características de los reactivos empleados para la síntesis de los hidrogeles a base de acrilamida (AM).

Tabla 5. Reactivos utilizados en la síntesis de los hidrogeles.

Reactivos	Pureza/CAS	Estructura
Acrilamida (AM)	99%, 79-06-1	
N,N'-Metilén bisacrilamida (MBA)	99.6%, 110-26-9	
Persulfato de amonio (PSA)	Reactivo analítico, 7727-54-0	$\text{NH}_4\text{—O=S=O—NH}_4$

2.2 Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles se sintetizaron mediante polimerización por radicales libres. Los reactivos fueron vertidos en solución acuosa en tubos de ensaye donde se llevó a cabo la polimerización. Los hidrogeles se sintetizaron a una concentración de 1 mol.L⁻¹ de monómeros totales. Se usó MBA como agente reticulante, variando la concentración en la composición del polímero de acuerdo a lo indicado en la Tabla 6. La concentración de iniciador fue del 1% molar en relación a la concentración total de monómeros en todos los casos. Se prepararon los hidrogeles a los diferentes grados de reticulación por triplicado, con objeto de eliminar el error experimental.

Los pasos que se siguieron para la síntesis de los hidrogeles fueron los siguientes:

1. Se etiquetaron cada uno de los tubos de ensaye de forma correcta, dado que se hicieron tres muestras de cada composición.
2. Se midió el volumen de la solución madre de cada reactivo para el grado de reticulación deseado.
3. Se agitó la mezcla en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos para homogenizar y desgasificar la solución.
4. Se sellaron debidamente los tubos de ensaye con polystretch.
5. Se calentaron los tubos de ensaye en baño María a una temperatura de 70°C por un tiempo o de 2 horas.

Tabla 6. Composición nominal de los hidrogeles sintetizados, $V_T = 5$ mL.

Hidrogel	[MBA] / [AM] %	[MBA] $\times 10^2$, mmol	[AM], mmol
H1	1	5	5
H2	2	10	5
H3	3	15	5
H4	4	20	5
H5	5	25	5

[PSA]= 5×10^{-3} mmol en todas las muestras.

2.3 Caracterización de hidrogeles

2.3.1 Densidad

La densidad se determinó mediante picnometría usando la Ecuación 13:

$$\rho = \frac{\text{masa de la muestra} (\rho \text{ del disolvente})}{\text{masa de la muestra} - (m1 - m2)} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde:

ρ es la densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

$m1$ es la masa del picnómetro con el disolvente más la muestra (g)

$m2$ es la masa del picnómetro y el disolvente (g)

El procedimiento para determinar la densidad fue el siguiente:

1. Se pesó el picnómetro solo.
2. Se pesaron los hidrogeles de forma independiente.
3. Se llenó el picnómetro con el disolvente, en este caso hexano, y se determinó el peso del conjunto.
4. Se introdujo la muestra en el picnómetro, se llenó con el disolvente y se pesó inmediatamente.

Las mediciones se hicieron por triplicado para asegurar la medición. Se usaron dos picnómetros, uno calibrado a 9.974 mL el cual se usó para los hidrogeles a un volumen total de 2 mL y otro calibrado a 9.760 mL que se usó para los hidrogeles a un volumen total de 5 mL.

2.3.2 Factor de hinchamiento

Los hidrogeles fueron sumergidos en una solución de sulfato de zinc ($ZnSO_4$) para determinar la cinética de hinchamiento. El experimento se realizó a diferentes concentraciones de $ZnSO_4$, las cuales fueron: 20, 40, 60, 80 y 100 ppm. Cada polímero se dividió en 5 fracciones, las cuales se identificaron con una clave, y se pesaron antes del experimento. Los experimentos se realizaron en un reactor por lotes, al cual se agregaron 10 mililitros de la solución de $ZnSO_4$. Una imagen del sistema usado para determinar la cinética de hinchamiento se muestra en la Ilustración 1.



Ilustración 1. Reactores tipo Bach.

Los experimentos se realizaron a temperatura de 20 y 30°C, con agitación magnética constante. Los tiempos analizados fueron: 10, 20, 45, 90 y 180 minutos. Al final de cada experimento, se anotó el peso del hidrogel hinchado.

Con los datos experimentales, se calculó el factor de hinchamiento mediante la Ecuación 14:

$$H = \frac{(\text{peso húmedo} - \text{peso seco})}{\text{peso seco}} \quad \text{Ecuación 14}$$

Los datos cinéticos de hinchamiento en función del tiempo se ajustaron a un modelo de primer orden, de acuerdo a la Ecuación 15:

$$t = \frac{1}{k_1} * \ln\left(\frac{H_e}{H}\right) \quad \text{Ecuación 15}$$

De igual manera, se usó un modelo cinético de segundo orden para el ajuste de los datos de hinchamiento, de acuerdo a la Ecuación 16:

$$\frac{t}{H} = \frac{1}{k_2 * (H_2^{calc})^2} + \frac{1}{(H_2^{calc})} t \quad \text{Ecuación 16}$$

2.3.3 Cinética de adsorción

Para el procedimiento experimental, el xerogel H3 y H5 fueron divididos en 5 fracciones, cada una de las cuales se colocaron en un reactor por lotes con un volumen de 10 mL de solución acuosa de ZnSO₄. El sistema permaneció bajo agitación magnética y temperatura constante de 30°C. Se analizaron las muestras a diferentes tiempos: 10, 20, 45, 90, 120 y 180 minutos, parando el experimento por completo al tiempo indicado. Los experimentos se repitieron a diferentes concentraciones iniciales: 20, 40, 60, 80 y 100 ppm, usando un hidrogel recién sintetizado en cada caso, con objeto de eliminar posibles errores por la degradación de la estructura del hidrogel.

Al detener la agitación en el reactor, se determinó el peso del hidrogel hinchado y se cuantificó la concentración de ZnSO₄ en la solución, mediante espectrofotometría de absorción atómica por atomización por flama, haciendo uso del equipo Perkin Elmer AAnalyst 400 ubicado en el laboratorio de análisis instrumental de la Facultad de Ingeniería química.

Para cuantificar la concentración de ZnSO₄ en solución, se realizó una curva de calibración con 5 puntos: 5, 10, 15, 20 y 25 ppm. Las soluciones de ZnSO₄ se prepararon a partir de una solución madre de 20 000 ppm marca BAKER. Se usó ácido nítrico al 5% para aforar las muestras. Es importante destacar que se cuidó que el factor de correlación de la curva de calibración, cumpliera con al menos tres cifras de precisión, para que la medición fuera confiable.

La carga de adsorbato en el hidrogel (q , mg·g⁻¹) se determinó mediante la Ecuación 17:

$$q = \frac{V}{m} * (C_0 - C_t) * H \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde:

V es el volumen de la solución en litros

m la masa de polímero en el reactor (g)

C_0 y C_t las concentraciones iniciales (mg·L) y al tiempo t respectivamente

H el factor de hinchamiento.

Con los datos experimentales de la concentración inicial y final, se calculó el porcentaje de remoción de acuerdo a la Ecuación 18:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad \text{Ecuación 18}$$

Los datos cinéticos de adsorción de ZnSO₄ en función del tiempo se ajustaron a un modelo de primer orden, de acuerdo a la Ecuación 7. De igual manera, se usó un modelo cinético de segundo orden para el ajuste de los datos de adsorción, de acuerdo a la Ecuación 11.

2.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

La caracterización de los grupos funcionales presentes en los hidrogeles sintetizados se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo FTIR, utilizando

un accesorio de reflexión total atenuada (ATR), equipo Perkin Elmer, Spectrum One que se encuentra en el laboratorio de análisis instrumental ubicado en la Facultad de Ingeniería Química. Las lecturas se hicieron en la región media que comprende de los $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Para el análisis de las muestras fue necesario triturarlas a polvos, haciendo uso de un mortero de ágata, para evitar errores en la medición.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Factor de hinchamiento en agua

Luego de llevar a cabo la reacción de polimerización en los tubos de ensaye, se obtuvieron hidrogeles semitransparentes. La transparencia del hidrogel varió con el grado de reticulación, siendo más transparentes los de bajo grado de reticulación. La polimerización se identificó por la formación de un sólido en el tubo con una ligera expulsión de agua hacia la superficie. Los hidrogeles fueron desmoldados mediante su inmersión en agua bidestilada durante 30 minutos y pesados cuidadosamente, para no dañar físicamente la muestra. Posteriormente, los hidrogeles se sometieron a hinchamiento en agua bidestilada y temperatura ambiente, por espacio de dos días. Durante ese tiempo, se cambió el agua de hinchamiento en repetidas ocasiones, cuidando de no romper el hidrogel, el cual tiene forma cilíndrica. Transcurrido este lapso, los hidrogeles se sacaron del medio de hinchamiento, se pesaron y se sometieron a secado a temperatura de 70°C durante 24 horas. Con los datos del hidrogel hinchado y seco, se calculó el factor de hinchamiento en agua. Los resultados se reportan en la Figura 1, donde puede observarse que el hinchamiento disminuye cuando el grado de reticulación aumenta, tal como se esperaba. El factor de hinchamiento de los hidrogeles a H1 y H2 es muy alto (62 y 46 g de agua por gramo de polímero), y los materiales hinchados son difíciles de manipular dado que se rompen con facilidad. Las muestras H3-H5 de 3 a 5 % de reticulación muestran una consistencia mayor, sin ser totalmente rígidos. Al no contar con cargas electrostáticas en el polímero, el hinchamiento se debe a la mayor presión osmótica al interior del hidrogel, la cual se contrarresta con el grado de reticulación. Cuando estas dos fuerzas opuestas se equilibran, cesa el hinchamiento del material [24, 25].

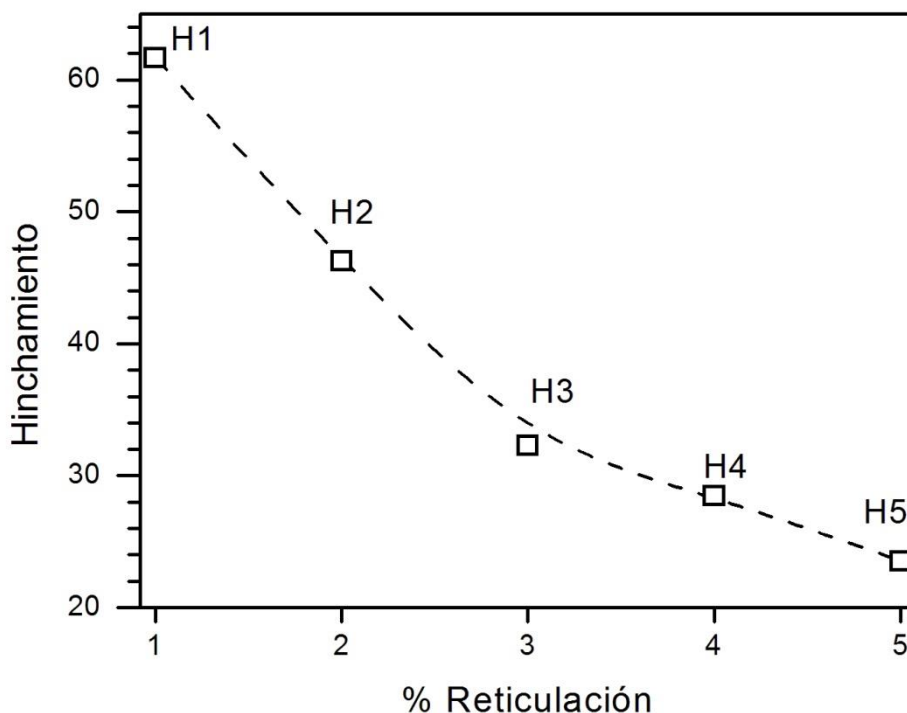


Figura 1. Hinchamiento de los hidrogeles en agua

3.2 Factor de hinchamiento en soluciones de $ZnSO_4$

Como la resistencia física de los hidrogeles de 1 y 2% de reticulación fue baja en su estado hinchado, el hinchamiento en las soluciones de $ZnSO_4$ se determinó con la muestra H3, a temperatura de 20 y 30°C.

El hidrogel seco se cortó en fracciones de tamaños similares, las cuales se usaron para determinar la cinética de hinchamiento en soluciones de $ZnSO_4$. Para ello, se preparó una solución madre de 500 ppm de $ZnSO_4$ a partir de un estándar de 20,000 ppm. Las concentraciones que usadas fueron de 20, 40, 60, 80 y 100 ppm de $ZnSO_4$.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2, donde el hidrogel inmerso en la solución de mayor concentración de $ZnSO_4$ muestra el mayor factor de hinchamiento. Los hidrogeles sintetizados no tienen cargas iónicas en su estructura, por lo que el factor de hinchamiento observado se asocia a la mayor retención de soluto atrapado en la red del polímero. El hinchamiento en las

soluciones de $ZnSO_4$ disminuye fuertemente en relación a los valores de la Figura 1, donde se reporta un factor de hinchamiento alrededor de 32 g/g para el polímero a 3% de reticulación. La solución del $ZnSO_4$ impone su presión osmótica al hidrogel, limitando su hinchamiento. No obstante, se espera que cuando la concentración de $ZnSO_4$ en el medio aumente, el factor de hinchamiento disminuya debido a la mayor presión osmótica del medio. Esto sería cierto en caso de que el $ZnSO_4$ no se adsorbiera sobre el polímero. Ante ello, es necesario analizar la cinética de adsorción, la cual se discutirá más adelante en el texto.

Por otra parte, el factor de hinchamiento es menor a 20°C que en la solución a temperatura de 30°C. Más aún, cuando el hinchamiento se realiza a 20°C parece alcanzar una asíntota, en tanto que los experimentos realizados a 30°C muestran una tendencia creciente en el intervalo de tiempo estudiado. Este comportamiento está asociado al incremento de la difusión del agua hacia el interior de la red polimérica, cuando la temperatura aumenta.

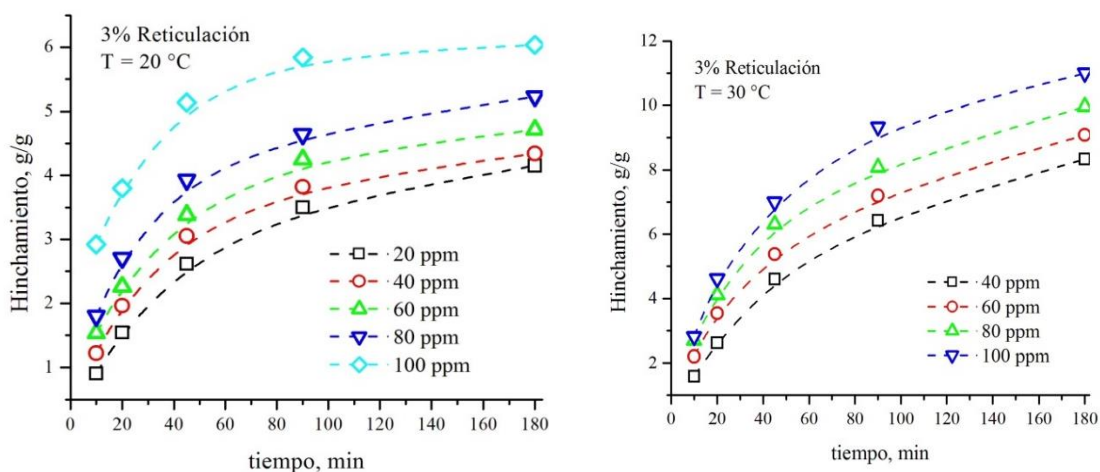


Figura 2. Factor de hinchamiento de la muestra H3 en soluciones de $ZnSO_4$ de diferentes concentraciones iniciales: a) 20°C y b) 30°C.

Adicionalmente, determinamos el factor de hinchamiento de la muestra H5 en soluciones de $ZnSO_4$. La Figura 3 muestra los datos al equilibrio, donde de igual manera, el hinchamiento es menor que el reportado en agua ($H_{agua} =$

23 g/g), y aumenta cuando aumenta la temperatura. Es importante notar que el hinchamiento disminuye cuando aumenta la concentración de ZnSO_4 en el medio, contrario a lo obtenido con la muestra H3. Este resultado indica que al aumentar el grado de reticulación, los espacios entre cadenas que forman el hidrogel son menores y la difusión del soluto al interior del hidrogel es menos posible. Ante ello, es necesario analizar el factor de hinchamiento en conjunto con los datos cinéticos de adsorción. No obstante, es importante resaltar que éste experimento es complicado, dado que se conjunta el incremento de volumen de la red del polímero por el hinchamiento, con la variación de la concentración del adsorbato en el medio, por la adsorción sobre el hidrogel, por lo que el estudio se realizó por partes.

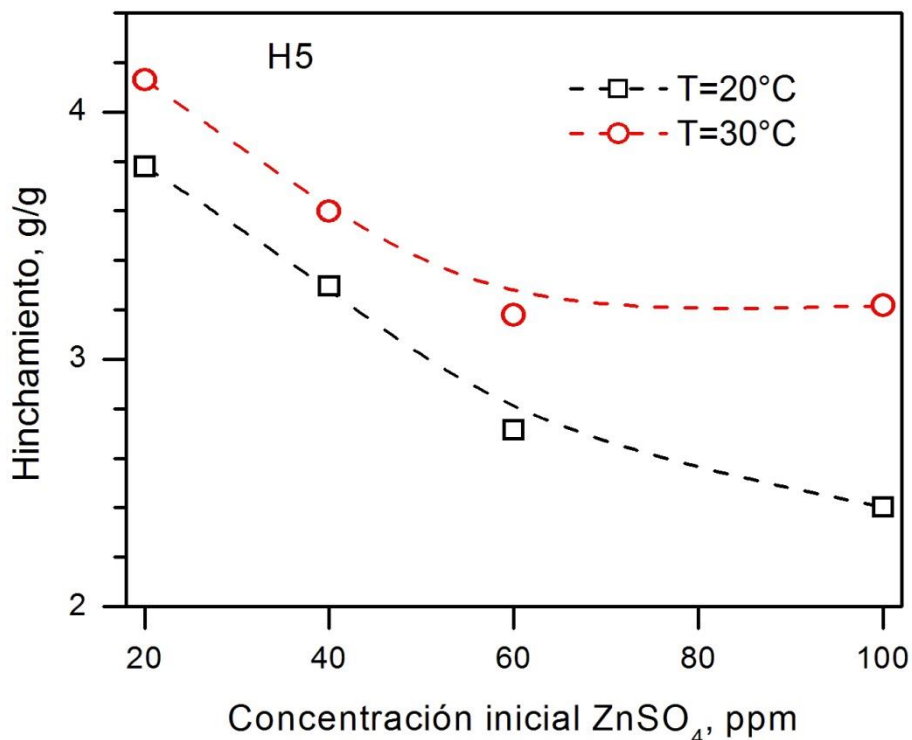
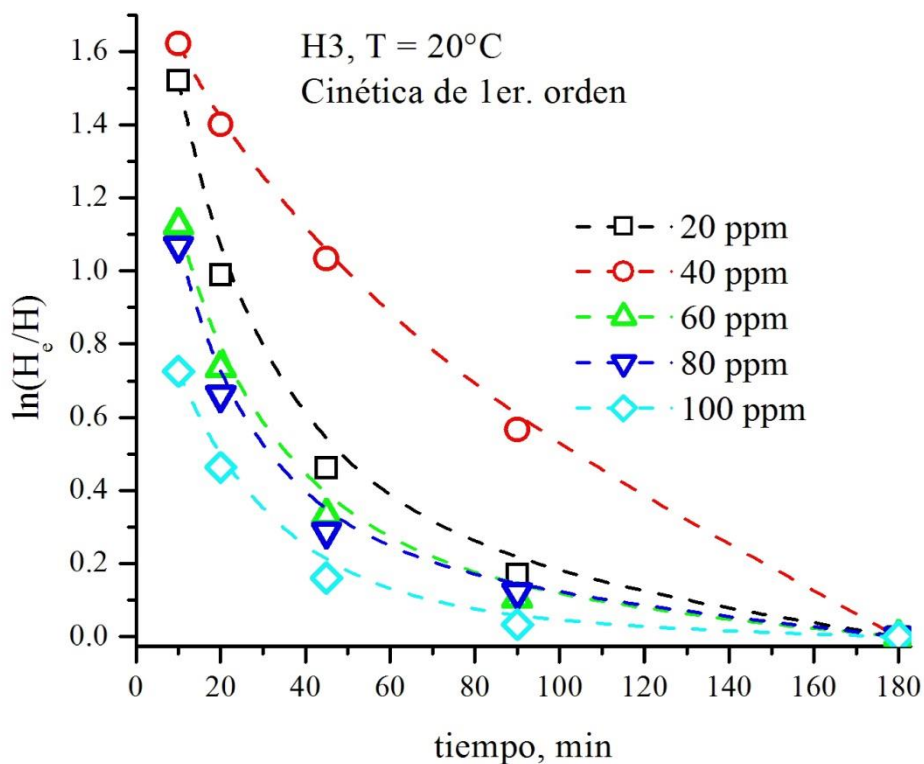


Figura 3. Hinchamiento de la muestra H5 en soluciones de ZnSO_4 a 20 y 30°C

3.2.1 Cinética de hinchamiento en soluciones de ZnSO₄

Con objeto de profundizar en el análisis de los datos de hinchamiento, los datos fueron ajustados usando un modelo cinético de primer orden. La Figura 4 muestra el gráfico de la variación del $\ln\left(\frac{H_e}{H}\right)$ en función del tiempo a temperatura de 20 y 30°C, para todas las concentraciones iniciales de ZnSO₄. En ninguno de los casos, con ambas temperaturas, los datos ajustan a una recta, como lo muestra el factor de correlación reportado en la Tabla 7, donde se resumen igualmente los valores de las constantes calculadas. Basados en el coeficiente de correlación el modelo de primer orden no reproduce los valores experimentales con ambas temperaturas.



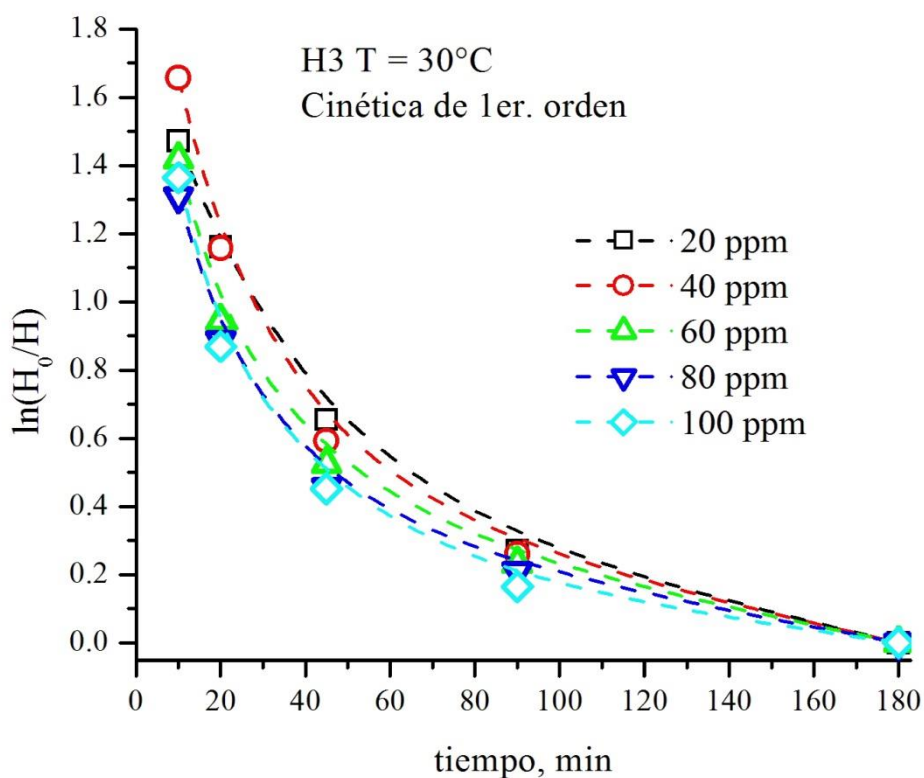
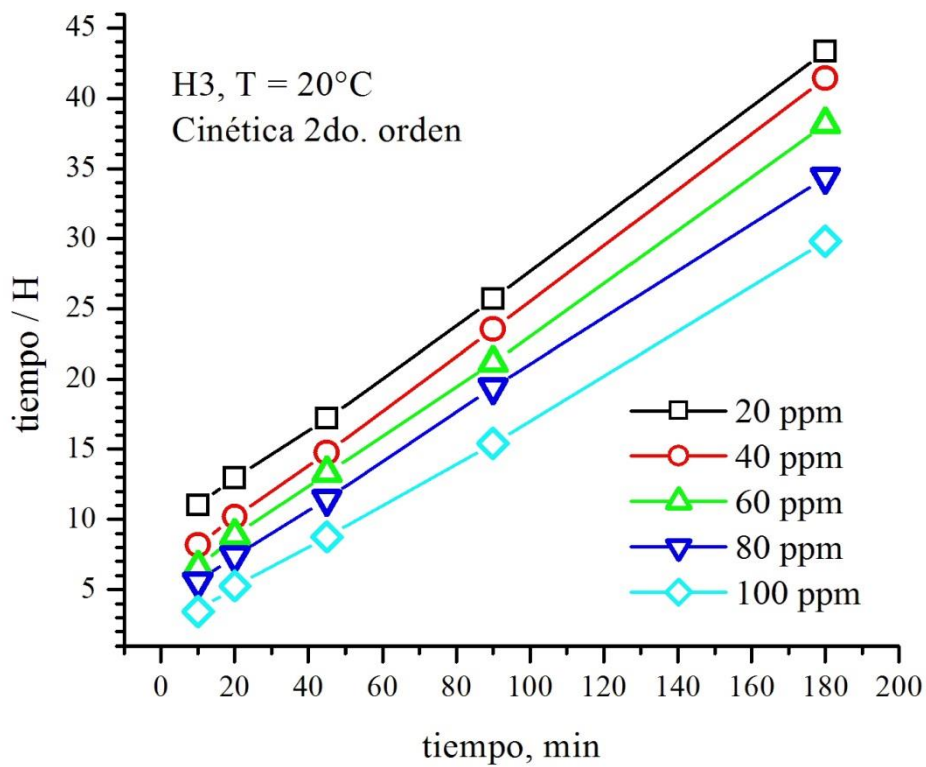


Figura 4. Ajuste de los datos de hinchamiento al modelo de primer orden, para la muestra H3 a diferentes concentraciones iniciales y temperatura de 20 o 30°C.

Tabla 7. Constantes cinéticas del hinchamiento de H3 a 20 y 30°C.

Concentración ZnSO ₄ , ppm	T = 20°C		T = 30°C	
	k_1	R_1^2	k_1	R_1^2
40	0.00922	0.956	0.0084	0.764
60	0.00563	0.697	0.0071	0.766
80	0.00519	0.679	0.0066	0.756
100	0.00357	0.635	0.0067	0.723

Los datos experimentales se ajustaron a un modelo de segundo orden, graficando el producto t/H en función del tiempo. La Figura 5 muestra que los datos experimentales con el modelo de segundo orden se ajustan a una línea recta. El coeficiente de correlación así como las constantes del modelo se reportan en la Tabla 8, donde el coeficiente de correlación es cercano a la unidad con todas las muestras y las dos temperaturas estudiadas. El ajuste de los datos experimentales a un modelo de segundo orden indica que el proceso de hinchamiento requiere de una fuerza motriz grande, en este caso la diferencia de hinchamiento entre el hidrogel seco y el hidrogel hinchado al equilibrio.



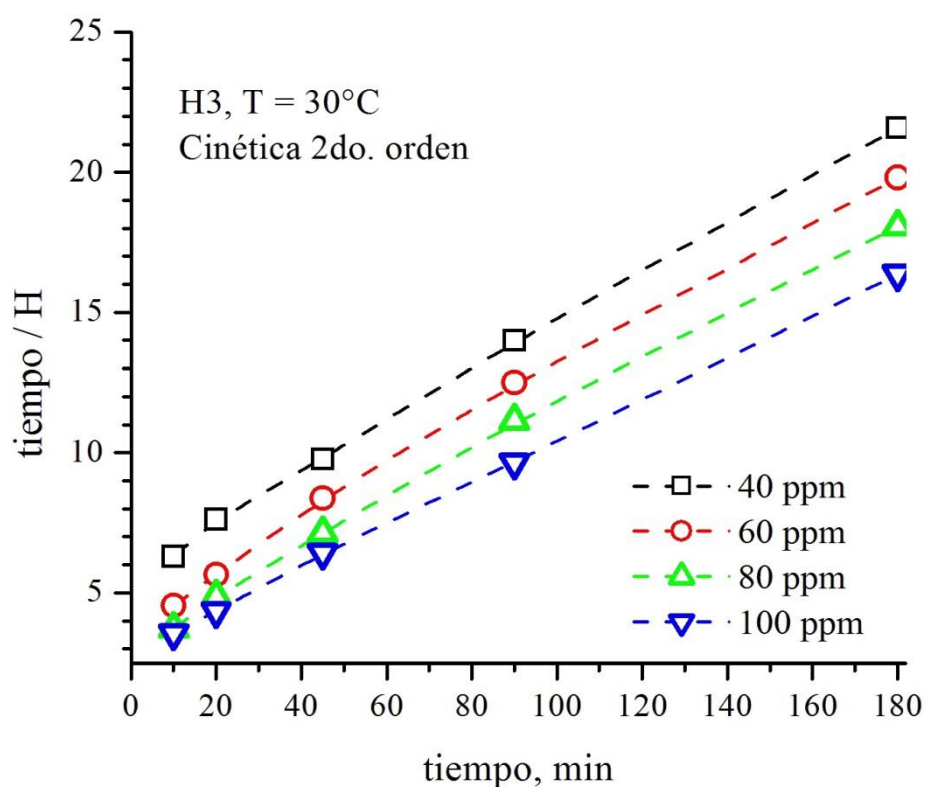


Figura 5. Ajuste de los datos de hinchamiento a una cinética de segundo orden con la muestra H3: a) T=20°C y b) T=30°C.

Tabla 8. Constantes de hinchamiento de la muestra H3, a 20 y 30°C.

Concentración ZnSO ₄ ppm	T = 20°C			T = 30°C		
	k_2	H_2^{calc}	R_2^2	k_2	H_2^{calc}	R_2^2
40	0.00622	5.11	0.999	0.00138	11.23	0.998
60	0.00696	5.42	0.999	0.00198	11.20	0.996
80	0.00728	5.90	0.999	0.00219	11.93	0.997
100	0.01252	6.48	0.999	0.00195	13.32	0.999

3.3 Efecto del grado de reticulación en el hinchamiento de los hidrogeles

El efecto del grado de reticulación sobre el factor de hinchamiento se muestra en la Figura 6, con las muestras H2 y H4. El hinchamiento se realizó a temperatura de 30°C y concentración de 20 ppm de ZnSO₄. Los resultados muestran que el hinchamiento aumenta cuando el grado de reticulación disminuye. Este resultado concuerda con la teoría de hinchamiento de redes reticuladas de Flory [25], y se asocia a la pérdida de la elasticidad de la red del hidrogel por el aumento de los nudos de interconexión entre las cadenas poliméricas. Al comparar con los valores de hinchamiento en agua se observa de igual manera, que el hinchamiento en la solución de ZnSO₄ es menor que lo reportado en agua (H2=46 y H4=28 g/g).

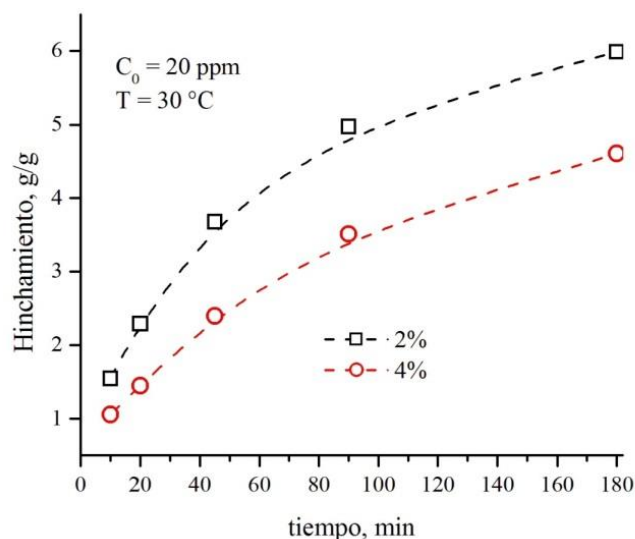


Figura 6. Factor de hinchamiento de las muestras H2 y H4 en solución de 20 ppm de ZnSO₄ a T=30°C.

En la **Figura 7** se muestra el ajuste de los datos de hinchamiento en función del tiempo ajustados a una cinética de primer y de segundo orden, para los hidrogeles H2 y H4. El factor de correlación reportado en la Tabla 9 muestra que de nueva cuenta, el mejor ajuste se logra con el modelo de segundo orden.

Los datos generados con los hidrogeles a diferentes grados de reticulación, al igual que la cinética de hinchamiento de los hidrogeles en soluciones acuosas

de diferente concentración inicial de $ZnSO_4$, a temperaturas de 20 y 30°C, obedece a un segundo orden.

Tabla 9. Constantes de hinchamiento de H2 y H4 en solución $ZnSO_4$ de 20 ppm y $T=30^\circ C$.

% Reticulación	k_1	R_1^2	k_2	H_2^{calc}	R_2^2
2	0.00701	0.760	0.00322	7.35	0.998
4	0.00800	0.829	0.00276	6.03	

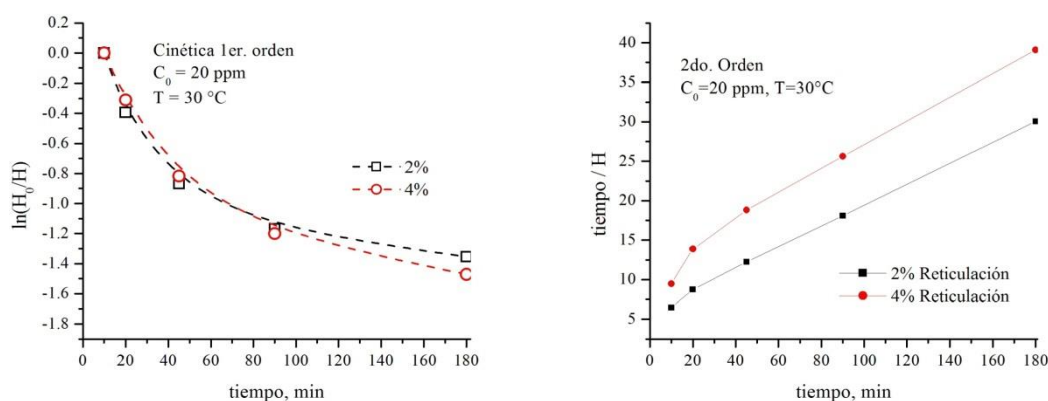


Figura 7. Ajuste cinético para H2 y H4 hinchados en solución de 20 ppm de $ZnSO_4$: a) 1er orden y b) 2do orden.

3.4 Remoción de $ZnSO_4$ con los hidrogeles

Se realizaron los estudios de adsorción de $ZnSO_4$ con las muestras H3 y H5 a temperatura de 20°C. Para llevar a cabo el estudio cinético, se introdujo una masa conocida del hidrogel seco en el reactor por lotes. El experimento se detuvo al tiempo de muestreo y se sacó el hidrogel, con objeto de determinar la concentración de la solución y el grado de hinchamiento del hidrogel. La Figura 8a) muestra la variación de la concentración de $ZnSO_4$ en solución en función del tiempo con la muestra H3 a las diferentes concentraciones iniciales del

adsorbato. Por su parte, la Figura 9a) muestra los resultados para los hidrogeles H5.

La disminución de la concentración de $ZnSO_4$ en la solución no muestra una tendencia clara con el tiempo de inmersión del hidrogel. No obstante, al momento de calcular la carga de adsorbato sobre el adsorbente considerando el factor de hinchamiento del hidrogel, como lo indica la Ecuación 17, las curvas muestran un incremento sistemático de la carga de adsorbato sobre el hidrogel, como se muestra en la Figura 8b) y en la Figura 9b). El factor de hinchamiento permitió corregir los datos de adsorción considerando los efectos de la masa del hidrogel, asociados al hinchamiento, y de la superficie del mismo, asociados a la adsorción del $ZnSO_4$. Este resultado es importante, dado que en el caso de los hidrogeles, se presentan los dos fenómenos antes mencionados de manera simultánea, por lo que deben considerarse en el balance de masa.

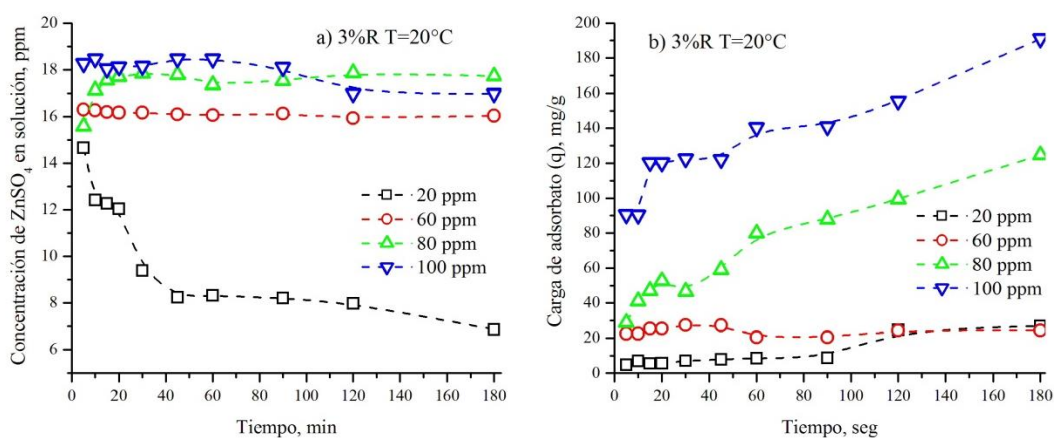


Figura 8. Variación de la concentración con H3 a T=20°C: a) concentración de la solución y b) carga del adsorbato sobre el hidrogel.

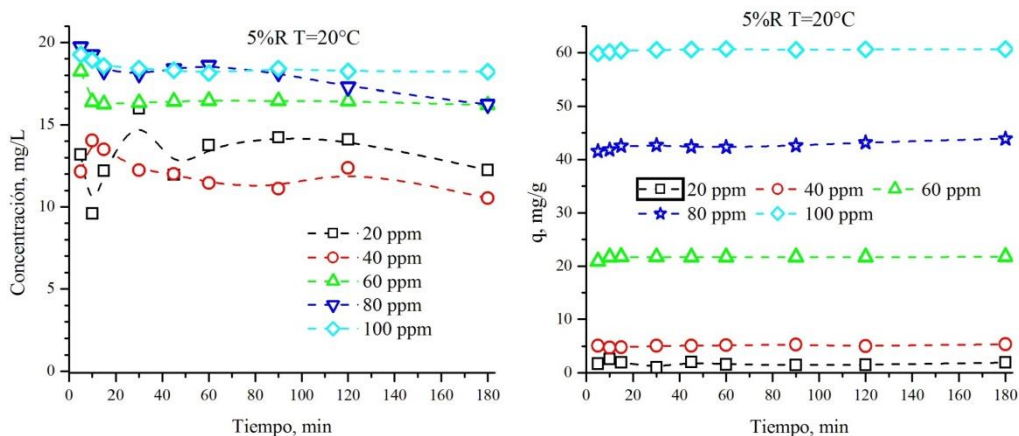


Figura 9. Concentración de $ZnSO_4$ en la solución con H5 a $20^\circ C$: a) Concentración de la solución, b) carga de adsorbato en el polímero (q).

La carga de adsorbato sobre el adsorbente aumenta conforme aumenta el tiempo de contacto, como se esperaba. Con los datos de la concentración inicial y final en la solución, se calculó el porcentaje de remoción de $ZnSO_4$, de acuerdo a la Ecuación 18, los resultados se muestran en la Figura 10. Después de 60 ppm, el porcentaje de remoción es similar con H3 y H5. Sólo a la concentración más baja de adsorbato (20 ppm), las diferencias son notables entre las dos muestras. Cuando la concentración de adsorbato es baja, el hidrogel, este puede hincharse más a bajo grado de reticulación, debido a que el adsorbato impone una baja presión osmótica en el medio. De esta manera, la estructura de la muestra H3 se hincha y permite la difusión del $ZnSO_4$ incrementando la capacidad de remoción. Cuando la concentración del adsorbato es alta (>60 ppm) la solución impone su presión osmótica al hidrogel, impidiendo su hinchamiento, y por lo tanto, el $ZnSO_4$ no puede difundirse al interior del hidrogel reduciendo su capacidad de adsorción.

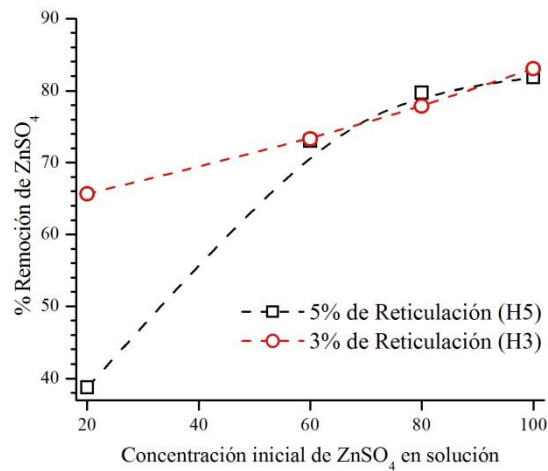


Figura 10. Porcentaje de remoción de ZnSO₄ con H3 y H5.

3.3 Cinética de adsorción de ZnSO₄ en solución acuosa

Los datos experimentales de la carga en función del tiempo se ajustaron a un modelo de primer orden para los hidrogeles a 3% y 5% de reticulación a 20°C, como se muestra en la **Figura 11** y en la **Figura 12**.

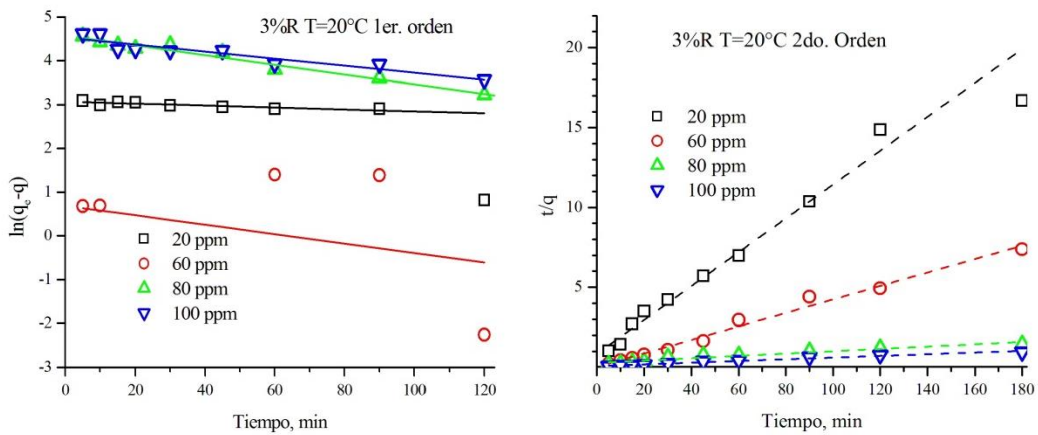


Figura 11. Ajuste cinético de los datos de adsorción con los hidrogeles a 3% de reticulación: a) primer orden, b) segundo orden.

Las constantes cinéticas se reportan en la Tabla 10 para el caso de los hidrogeles a 3% y en la Tabla 11 para los hidrogeles a 5% de reticulación. El coeficiente de correlación en ambos casos es bajo, indicando que el modelo no puede reproducir los datos del fenómeno de adsorción. El ajuste realizado con el modelo de segundo orden, reporta un coeficiente de correlación cercano a la unidad. Por lo que las constantes reportadas pueden asociarse a la velocidad intrínseca del proceso de adsorción. Asimismo, la carga calculada con el modelo, corresponde a la cantidad de adsorbato por gramo de polímero en condiciones iniciales del proceso de adsorción.

Tabla 10. Constantes cinéticas de H3 a 20°C para el modelo de primer y segundo orden.

Concentración ZnSO ₄ , ppm	k_1	q_1^{calc}	R_1^2	k_2	q_2^{calc}	R_2^2
20	0.00217	29.38	0.774	0.00034	31.56	0.988
60	0.01082	1.98	0.154	0.06487	23.78	0.987
80	0.01109	97.00	0.968	0.00019	137.48	0.929
100	0.00796	92.52	0.877	0.00035	188.43	0.969

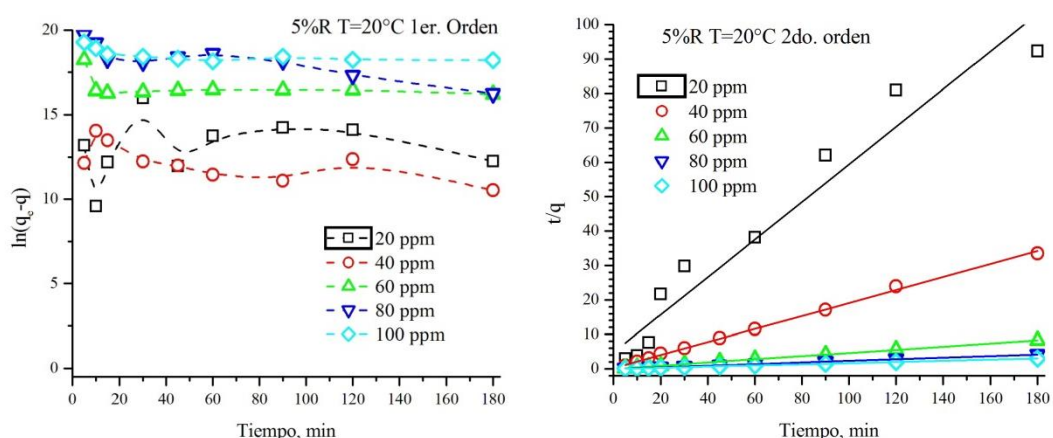


Figura 12. Ajuste de los datos cinéticos de adsorción de ZnSO₄ con H5 a 20°C, a diferentes concentraciones iniciales: a) primer orden y b) segundo orden.

Tabla 11. Constantes cinéticas de adsorción con H5 a T=20°C.

Concentración ZnSO ₄ ppm	k_1	q_1^{calc}	R_1^2	k_2	q_2^{calc}	R_2^2
20	0.00092	0.550	0.0054	0.06286	1.830	0.941
40	0.03222	0.489	0.8539	0.09987	5.327	0.958
60	0.00372	0.063	0.0114	0.36959	21.719	1.000
80	0.00722	2.063	0.6799	0.02267	43.809	0.999
100	0.02508	0.487	0.7344	0.21314	60.676	1.000

Es importante notar, que conforme aumenta la concentración de adsorbato en el medio de adsorción, aumenta la velocidad intrínseca de la adsorción. No obstante, a 60 ppm de ZnSO₄ se presenta un máximo en la velocidad intrínseca, con ambos hidrogeles. El proceso de adsorción no sólo está influenciado por el hinchamiento del material, sino que la composición química del hidrogel.

3.4 Caracterización de hidrogeles: interpretación de infrarrojos

Después de haber realizado todos los experimentos pertinentes se pasó a la caracterización de los hidrogeles, la cual consistió en triturar cada uno de los hidrogeles hasta llevarlos a polvo para así poder utilizar espectroscopia de infrarrojo.

En la Figura 13 se muestran los espectros del hidrogel al 3% de reticulación (espectros A-F), en donde se observan los diferentes grupos funcionales característicos de la estructura. La banda en 3329.36 cm⁻¹ y 1603.40 cm⁻¹ se asignan al estiramiento y flexión de NH₂ respectivamente, la banda 3186.87 cm⁻¹ es característica de la vibración CH, la banda en 2956.42 cm⁻¹ asignada a CH₂, la banda en 1645.05 cm⁻¹ se presenta el grupo funcional carbonilo (C=O). Se puede observar el aumento de la intensidad de la banda característica del ión sulfato SO₄²⁻ la cual aparece en 1050 cm⁻¹. Aplicando la técnica de la línea

base tangente con el uso del software Spectrum One-Perkin Elmer, se calculó el área de la banda del SO_4^{2-} obteniéndose los siguientes valores para los espectros A (132.94 %T·cm⁻¹, 30 min), B (228 %T·cm⁻¹, 45 min), C (289%T·cm⁻¹, 60 min), D (305 %T·cm⁻¹, 90 min), E (367%T·cm⁻¹, 120 min), y F (429%T·cm⁻¹, 180 min), estos resultados nos indican la adsorción del ión sulfato al hidrogel.

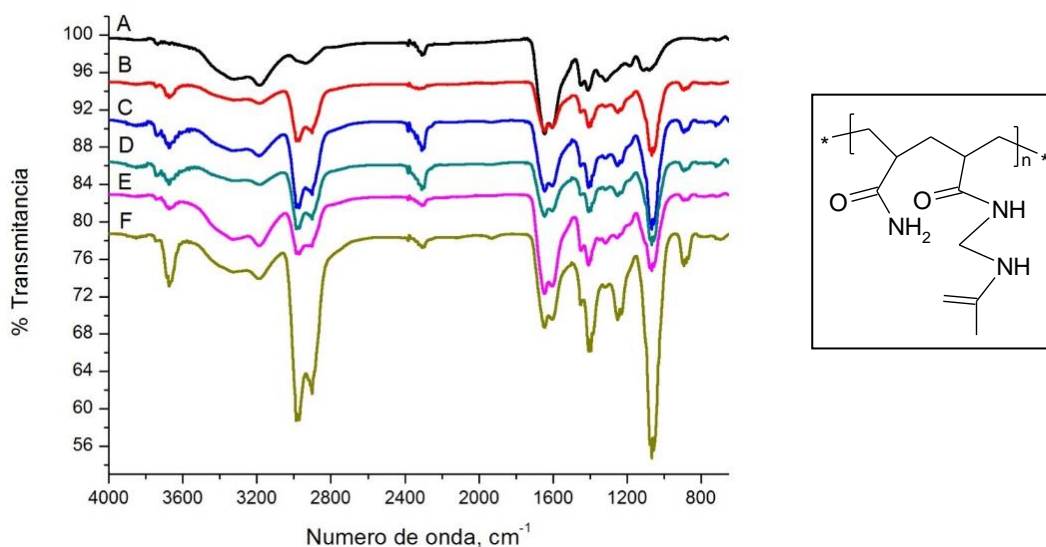


Figura 13. Espectros de infrarrojo del hidrogel reticulado al 3% a un volumen total de polímero sintetizado de: a) 2mL y b) 5mL.

Conclusiones

Se realizó la síntesis de una serie de hidrogeles a base de AM a diferentes grados de reticulación, establecida por la concentración de MBA.

Se determinó el factor de hinchamiento de los hidrogeles en agua y en soluciones acuosas de ZnSO_4 , a diferentes concentraciones. Se observó que el hinchamiento varía en función del grado de reticulación y en función de la concentración de ZnSO_4 en el medio de hinchamiento. Las muestras a bajo grado de reticulación, en particular a 1 y 2%, muestran un alto hinchamiento y su manipulación es difícil, por lo que no se recomienda su uso como adsorbentes para este tipo de aplicaciones.

La cinética de hinchamiento de los hidrogeles en soluciones acuosas de ZnSO_4 , es de segundo orden, para todas las muestras sintetizadas a diferentes grados de reticulación y en soluciones de diferente concentración inicial de ZnSO_4 . Asimismo, el hinchamiento de los hidrogeles en soluciones de ZnSO_4 es siempre inferior al calculado en agua, lo cual indica que el adsorbato impide la solvatación de los grupos hidrófilos del hidrogel.

Para cuantificar la remoción de ZnSO_4 del medio acuoso, se determinó la concentración del adsorbato en solución, y se calculó la carga en el hidrogel, considerando el factor de hinchamiento de las muestras. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante absorción atómica, la remoción de ZnSO_4 es similar en las muestras H5 y H3 a partir de 60 ppm en la solución. Esto indica que en el proceso de remoción, el grado de reticulación sólo influye a bajas concentraciones de adsorbato, en este caso, a 20 ppm.

La cinética de adsorción de ZnSO_4 es de segundo orden para las muestras H3 y H5. Esto indica, que el proceso de adsorción requiere de una alta energía para retener el adsorbato.

Se identificaron las modificaciones estructurales de la muestra H3 mediante FTIR. Se integró el área bajo la curva de la banda característica del ion sulfato en 1650 cm^{-1} . De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa el incremento del área del pico, asociada al incremento de la adsorción del ion sulfato con respecto al tiempo.

BIBLIOGRAFÍA

1 Jiménez Verdesoto D. (2012). Tesis de licenciatura: Cuantificación de metales pesados (Cadmio, Cromo, Níquel y Plomo) en agua superficial, sedimentos y organismos (*Crassostrea columbiensi*) ostión de mangle en el Portete del estero salado (Guayaquil). Universidad de Guayaquil. Facultad de Ciencias Naturales. Escuela de Biología. 1-11.

2 Reyes Toriz E. D, Cerino Cordova F. de J., Suárez Herrera M. A. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*. 31(9), 60.

3 Rubio C., González D., Weller, R. E., Martín-Izquierdo, C., Revert, I. Rodríguez, A. Hardisson (2007). El zinc: oligoelemento esencial. *Nutricion hospitalaria*. 22(1), 101-105.

4 Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano, límites permisibles de calidad y tratamientos a los que debe someterse el agua para su potabilización.

5 Jerome Nriagu (2007). Zinc Toxicity in Humans. *School of Public Health*, University of Michigan. 1-6.

6 Peñaranda J. E. A, Pedro López, Marcos A. Sabino (2009). Obtención de hidrogeles acrilamida/almidón/lignina para la absorción de metales pesados Cu^{2+} y Ni^{2+} . *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, S2 (1), 107-108.

7 Escobar J. L., García D.M, Zaldivar D., Issa Katime (2002). Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3(3), 1-2.

8 Zuluaga Corrales F., Elena Valderruten Nora., Muñoz Franklyn A. (2006). Síntesis y estudio de hidrogeles de acrilamida/ácido metacrílico y su aplicación en la liberación de fármacos. *El Hombre y la Máquina*. 27. 100-107.

9 García Manzano M. F., Alvarez Igarzabal C. I. (2010). Síntesis de hidrogeles de N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida para la retención de metales. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 11(7), 428-441.

10 Escobar J. L., García D.M, Zaldivar D., Issa Katime (2002, julio). Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3(3), 1-2.

11 García Manzano M. F., Alvarez Igarzabal C. I. (2010). Síntesis de hidrogeles de N-[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida para la retención de metales. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 11(7), 428-441.

12 Saraydin D, Karadag E. (2000). In vivo biocompatibility of radiation induced acrylamide and acrylamide/maleic acid hydrogels. *Polymer Bulletin*. 44, 501–508.

13 Karadag E, Saraydin D, Güven O. (1995). Swelling studies of copolymeric acrylamide/crotonic acid hydrogels as carriers for agricultural uses. *Polymers for Advanced Technologies*. 30, 3747-3760.

14 Ortiz Lucio E, Antonio Cruz R., Cruz Gómez J., Mendoza Martínez A. M., Morales Cepeda A. B. (2006). Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 7(4). 247-253.

15 Díaz De Apodaca E, Villarán Velasco Ma. C., Río Pérez F., Ramírez López C. A., Lorenzo Ibarreta L. Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} . *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2007, 8(1):20-37.

16 Rojas de Gáscue B., Marvelis Ramírez A., Luis Prin J., Torres C, Bejarano L, Villarroel H., Rojas L., Murillo M., Katime I. (2010). Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli (ácido acrílico): estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30(1), 29.

17 García Rivas L., García Gaitán B., Antonio-Cruz R C., Zavala Arce R. E., Granados García M., Dadó Lujano I. I., Reyes Gómez, J. Luna Bárcenas G. (2010). Síntesis y caracterización de esferas de quitosano-edge.pva para adsorción de Cu (II). *Revista Iberoamericana de polímeros*, 1.

18 Red creativa de ciencia (2002). Masas y densidades. Recuperado el 21 de noviembre de 2014 de: <http://www.cienciaredcreativa.org/guias/densidad.pdf>

19 Velázquez Márquez A. Determinación de la densidad de un líquido. Universidad Autónoma de México. Facultad de ingeniería. Recuperado de <http://www.ptolomeo.unam.mx>

20 Pinzón N., Espinosa A., Perilla J, Hernández E., Katime I. (2002, mayo). Modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3(2), 1.

21 Raymond Chang. Química general (Séptima Edición). *Mc Graw Hill*. 509.

22 Mauricio Gómez H. D. (2011). Validación de la metodología por el método estándar 3111a–Absorción Atómica para análisis de metales pesados en muestras de aguas y aguas residuales. Convenio Carder- UTP. Escuela de Tecnología Química. 12-13.

23 Serrano Martínez J. L. Instrumentación y métodos de análisis químico: espectroscopia infrarroja. 2-10. Recuperado de http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf

24 Shukla N.B., Madras G., Reversible Swelling/Deswelling Characteristics of Ethylene Glycol Dimethacrylate Cross-Linked Poly(acrylic acid-co-sodium acrylate-co – acrylamide) Superabsorbents, Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 10918–10927.

25 Flory P., en Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953