



FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis del injerto binario de N-vinilcaprolactama,
N,N dimetilacrilamida en quitosano para la
retención de cromatos en aguas contaminados**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIÍMICO

PRESENTA

ZAIRA ALEJANDRA PATIÑO GARZA



MEXICO, CDMX

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor: JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO

VOCAL: Profesor: SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SECRETARIO: Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

1er. SUPLENTE: Profesor: EDUARDO VIVALDO LIMA

2do. SUPLENTE: Profesor: EMILIO BUCIO CARRILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE QUÍMICA DE RADIACIONES EN MACROMOLÉCULAS,
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

SUSTENTANTE:

ZAIRA ALEJANDRA PATIÑO GARZA

Glosario de términos

Co-60	Isótopo radiactivo de Cobalto
CS	quitosano
(CS-g-(NVCL/DMAAm))	Injerto binario de N-vinilcaprolactama y N-dimetilacrilamida en quitosano
DMAAm	N-Dimetilacrilamida
Gy	Gray- Unidad de dosis de radiación absorbida
LCST	Temperatura crítica inferior de la disolución
Net-CS	Gel de quitosano
NVCL	N-vinilcaprolactama
pH	Es una medida de la acidez o alcalinidad en la solución. Representa el $-\log$ aritmo de la concentración de hidrógenos en solución
pka	Representa el $-\log$ aritmo de la constante de disociación de los ácidos débiles
TGA	Análisis termogravimétrico
UCST	Temperatura crítica superior de la solución

INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
I. Objetivos.....	2
II Hipótesis.....	2
2. Generalidades.....	3
2.1 Aspectos generales de los polímeros.....	3
2.1.1 Método de síntesis.....	3
2.1.2 Estructura de los polímeros.....	6
2.1.3 Propiedades de los Polímero.....	7
2.2 Polímeros inteligentes.....	9
2.2.1 Polímeros sensibles a la temperatura.....	10
2.2.2 Polímeros sensibles al pH.....	10
2.3 Quitina y Quitosano.....	12
2.3.1 Propiedades Fisicoquímicas.....	14
2.3.2 Geles de quitosano.....	16
2.4 N- vinilcaprolactama (NVCL).....	18
2.4.1 Copolimerización del la Poli (N- vinilcaprolactama).....	19
2.4.1.1 Copolímeros de injerto.....	20
2.5 Efecto de la radiación ionizante con la materia.....	21
2.5.1 Química de Radiaciones.....	21
2.5.1.1 Tipos de Radiación.....	21
2.5.2 Interacción de la radiación con la materia.....	24

2.5.3 Definición de unidades de radiación.....	27
2.6 Efecto de la radiación en polímeros (Reticulación y Degradación).....	28
3.6.1 Reticulación de polímeros.....	29
2.6.2 Degradación de polímeros.....	30
2.6.3 Copolímeros de injerto.....	31
2.6.4 Efecto de la radiación en el quitosano.....	35
2.7 Modelo de Adsorción.....	35
2.7.1 Dinámica de los polímeros de interfase.....	35
2.7.1.1 Adsorción física.....	36
2.7.1.2 Adsorción química.....	37
2.7.1.3 Consideraciones energéticas de la adsorción.....	37
2.8 Isotermas de adsorción.....	38
2.8.1 Isotermas de Langmuir.....	38
2.8.2 Isotermas de Freundlich.....	39
2.9 Adsorción de metales pesados.....	40
2.9.1 Problemática de la contaminación de metales pesados en el medio ambiente.....	40
2.9.2 Métodos de Adsorción.....	41
2.9.2.1 El carbón activado como adsorbente.....	41
2.9.2.2 Polímeros naturales como adsorbentes.....	41
2.9.2.2.1 El quitosano para el tratamiento de aguas residuales.....	42
2.9.3 Efecto del pH en la adsorción del Cr (VI).....	47
2.10 Determinación del porcentaje de injerto.....	47
2.11 Determinación del porcentaje de gel.....	47
2.12 Caracterización.....	48
2.12.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).....	48
2.12.2 Termogravimetría (TGA).....	49

3. Procedimiento Experimental.....	50
3.1 Materiales y Equipo.....	50
3.2 Diseño de Experimentos.....	51
3.3 Destilación de monómeros.....	52
3.3.1 Destilación de la N,N Dimetilacrilamida (DMAAm).....	52
3.3.2 Destilación de la N-vinilcaprolactama.....	52
3.4 Preparación de las películas de quitosano CS 1%.....	52
3.5 Reticulación del quitosano con formaldehído 10%(v/v).....	52
3.6 Preparación del injerto NVCL (15%) y DMAAm (5%) en CS 1% por el método de irradiación directa.....	53
3.7 Injerto binario por irradiación directa en el gel de quitosano 3% (<i>net</i> -CS 3%).....	54
3.8 Caracterización.....	55
3.8.1 FTIR-ATR.....	55
3.8.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	55
3.9 Determinación espectrofotométrica de la adsorción de cromatos en películas de CS 1%, <i>net</i> -CS 3%, CS-g-(NVCL/DMAAm) y (<i>net</i> -CS)-g-(NVCL/DMAAm).....	55
3.9.2 Isotermas de Adsorción.....	56
4. Resultados.....	57
4.1 Porcentaje de reticulación del gel de CS.....	57
4.2 Injerto binario CS-g-(NVCL/DMAAm).....	57
4.3 Injerto binario (<i>net</i> -CS)-g-(NVCL/DMAAm).....	58
4.4 Tiempo de máxima retención de cromatos.....	59
4.4.1 Curva de calibración.....	59
4.4.2 Estudio del tiempo máximo retención de cromatos.....	60
4.4.2.1 Determinación del máximo tiempo de retención de cromatos en CS-g-(NVCL/DMAAm).....	62

4.5 Porcentaje de máxima retención de cromatos al tiempo de máxima retención en las soluciones de K_2CrO_4	64
4.5.1 Porcentaje de retención de cromatos en función de la concentración inicial.....	64
4.5.2 Porcentaje de retención de cromatos en función de la máxima retención.....	66
4.6 Isotermas de adsorción.....	72
4.6.1 Isotermas de adsorción de Freundlich para los sistemas: <i>net-CS</i> 1%, <i>net-CS</i> 3%, (<i>net-CS</i> 3%)-g-(NVCL/DMAAm) y CS-g.(NVCL/DMAAm).....	72
4.6.2 Isotermas de adsorción para los sistemas	77
4.7 Caracterización.....	82
4.7.1 FTIR.....	82
4.7.2 TGA (Termogravimetría).....	84
5 Conclusiones.....	85
6 Bibliografía.....	86

INTRODUCCIÓN

Los polímeros son macromoléculas que se preparan por la unión de monómeros, alcanzando con ello elevados pesos moleculares. Presentan diversas propiedades en su estructura como la dureza, la maleabilidad las cuales pueden ser modificadas por efectos de la radiación gamma con Co-60. Esto debido a su poder de penetración en la materia y por su reproducibilidad para la síntesis de copolímeros.

Dentro de la familia de los polímeros se encuentran lo que se llaman polímeros inteligentes que presentan como característica principal la capacidad para responder a su entorno, los desencadenantes de estas respuestas son el pH, la temperatura, la fuerza iónica, entre otros; y se manifiestan por cambios en su estructura y en su solubilidad. La importancia de estos compuestos radica en el hecho de que tienen gran utilidad en el ámbito de la química, medicina y biotecnología.

El quitosano como biopolímero inteligente presenta en su estructura grupos amino e hidroxilo que constituyen quelatos con las especies de cromo cargadas negativamente (cromatos), siendo por tanto un polímero catiónico. Como la quitina es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza, entonces su producción resulta ser muy económica. Por lo que resulta una opción muy viable para el tratamiento de aguas residuales que contienen cromatos. Las actividades industriales generan gran cantidad de metales pesados que se acumulan en el agua, afectando con ello a la salud. El problema principal con el cromo radica en la dificultad para ser eliminado. Por eso ha sido muy necesario desarrollar diversos procesos con un costo elevado; pero la técnica más utilizada a un costo relativamente bajo ha sido el uso de materiales adsorbentes.

En este proyecto se estudia la eliminación de cromo en aguas contaminadas para esto se estudió la obtención de injertos de N-vinilcaprolactama con N-dimetilacrilamida en quitosano y gel de quitosano, para probar su efecto adsorbente en soluciones acuosas de cromatos por la técnica de espectroscopía UV-visible. Con base a lo anterior se establecieron los siguientes objetivos.

I Objetivos

Síntesis y caracterización de los sistemas: N-vinilcaprolactama, N-dimetilacrilamida en quitosano y N-vinilcaprolactama, N-dimetilacrilamida en hidrogel de quitosano; mediante radiación gamma por método directo que podrán ser utilizados en la retención de iones cromato. Con base a esto se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis de los copolímeros de injerto (CS-g- NVCL/DMAAm y ((net-CS)-g- NVCL/DMAAm
- Análisis del efecto de la dosis de radiación en el porcentaje de injerto (%)
- Caracterización de los copolímeros de injerto por técnicas de espectroscopía IR y análisis termogravimétrico (TGA)
- Determinar la curva de calibración por espectroscopía UV-visible de las diferentes concentraciones de cromato, para análisis posteriores
- Determinar el tiempo de máxima retención de los sistemas sintetizados y compararlos con el sistema net-CS
- Determinar la eficiencia de los sistemas. A partir del análisis porcentual de la máxima retención de cromatos al tiempo de máxima retención; a diferente concentración de cromatos
- Determinar las isothermas de Freundlich y Langmuir para los sistemas
- Identificar el sistema óptimo para la eliminación de cromatos en aguas contaminadas.

II Hipótesis

Se sintetizarán mediante radiación gamma dos sistemas de injerto binario, que tienen como base al quitosano e hidrogel de quitosano; con los monómeros de N-vinilcaprolactama y N-dimetilacrilamida. Los cuales podrán ser utilizados en mejorar las propiedades de adsorción del quitosano, para la retención de iones cromato.

CAPITULO 2. Generalidades

2.1 Aspectos generales de los polímeros

El término polímero se deriva de la raíz griega poly (muchos) y meros (partes). La palabra significa muchas partes y se denomina a la molécula que se constituye por la repetición de alguna unidad más simple o mero. Los polímeros pueden contener desde miles a millones de átomos en una molécula larga, es por eso que también reciben el nombre de macromoléculas. Se preparan por la unión de un gran número de moléculas más cortas que reciben el nombre de monómeros, alcanzando con ello altos pesos moleculares en su estructura. Es por esta razón que es importante el término “grado de polimerización” porque es directamente proporcional al peso molecular de la molécula resultante.

Existen muchas formas de clasificar los polímeros. Pero básicamente se pueden englobar en los siguientes aspectos:

-Método de síntesis

-Estructura

-Propiedades

2.1.1 Método de síntesis

La polimerización es el proceso de adición sucesiva de monómeros para constituir una macromolécula. Este proceso ocurre si los monómeros involucrados tienen funcionalidades adecuadas. La funcionalidad de una molécula se define como el número de espacios que contiene para unirse con otras moléculas bajo las condiciones de reacción de polimerización. Por tanto un monómero bifuncional se define como un monómero de funcionalidad dos y por consiguiente un monómero polifuncional puede reaccionar con más de dos moléculas. Esto conlleva a decir que existen dos mecanismos de polimerización, que son:

a) Polimerización por adición o poliadición

b) Polimerización por condensación o policondensación

Para la polimerización por adición se utilizan un enlace doble que al ser tratado, se abre uniéndose a otras moléculas para constituir la cadena polimérica a través de los siguientes mecanismos:

polimerización por radicales

polimerización catiónica

polimerización aniónica

Cada mecanismo de reacción, en este caso, se lleva a cabo en tres etapas diferentes que son: iniciación, propagación y terminación

Polimerización por radicales

Para que ocurra este mecanismo resulta indispensable añadir un iniciador para la obtención de radicales. El iniciador se fragmenta homolíticamente formando con ello los radicales, que al unirse con otros monómeros constituyen nuevos radicales que dan lugar a la etapa de propagación. Esta consiste básicamente en la generación de nuevos eslabones en la cadena polimérica a partir del sitio de propagación del primer eslabón. La reacción en cadena concluye finalmente con la destrucción del sitio de propagación a través de los siguientes procesos:

-Combinación de cadenas.- Consiste en la destrucción del sitio de propagación a través de la unión de dos cadenas

-Dismutación.-Consiste en la oxidación de la cadena, formando un alcano; mientras que la otra se reduce formando un alqueno; como producto de la transferencia de un átomo de hidrógeno.

- Reacción con una impureza.- Es la eliminación del sitio de propagación como producto de la reacción del polímero con una impureza, que se añade al polímero.

Polimerización catiónica

Aquí el iniciador es un electrófilo, que por lo general es un protón que se agrega al alqueno del monómero, transformándolo en un catión. El iniciador que más se emplea es un ácido de Lewis como el BF_3 y una base de Lewis donadora de protones. El catión resultante reacciona con otro monómero para constituir otro catión que genera el sitio de propagación que permite la adición sucesiva de monómeros hasta su destrucción. Esta polimerización termina a través de los siguientes mecanismos: La pérdida de un protón, la reacción con un nucleófilo y por la reacción de transferencia con el disolvente.

Polimerización aniónica

Aquí el iniciador es un nucleófilo, en general se emplea una base fuerte que reacciona con el enlace débil del monómero y con ello constituir el anión que funciona como el sitio de propagación, los iniciadores que se emplean por lo general son el amiduro de sodio, o n-butil litio y un alqueno con un sustituyente atractor de electrones para disminuir su densidad electrónica. La terminación puede ocurrir por la reacción de transferencia de cadena con el disolvente o por la reacción de una impureza en la mezcla de reacción.

Polimerización por condensación

Los polímeros de condensación se constituyen a partir de reacciones con moléculas bifuncionales y cada enlace en el polímero se forma independientemente de los otros. Al reaccionar los grupos funcionales, en la mayoría de los casos se pierde una molécula de bajo peso molecular, como agua, alcohol, ácido clorhídrico, etc.

Existen dos tipos de polímeros por condensación. Uno se constituye por la reacción de un solo compuesto que contiene dos grupos funcionales diferentes representados por A y B. El grupo funcional A del compuesto reacciona con el grupo funcional B para constituir monómero que se polimeriza.



Representación de la condensación de polímeros

El otro tipo de polímero de condensación se constituye a partir de la reacción de dos compuestos bifuncionales



Representación de la condensación de polímeros por dos compuestos bifuncionales

El avance de una polimerización por condensación determina el número de enlaces constituidos entre los diferentes monómeros. Por tanto si se desean cadenas largas se requieren de rendimientos muy altos en la reacción

2.1.2 Estructura de los polímeros

De acuerdo a su esqueleto las moléculas poliméricas se clasifican en:

Lineales.- Los polímeros tienen unidades repetidas en una longitud continua, estas están sujetas a cambios conformacionales

Ramificadas.- Tienen ramas que se extienden desde la cadena polimérica

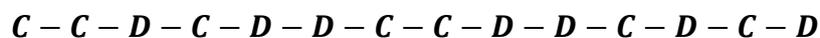
Entrecruzados o reticulados.- Son aquellos que se conectan con otras unidades de unión, que pueden ser cortas o largas y pueden estar constituidas de las mismas unidades tal como la cadena principal o de otras diferentes.

De acuerdo a su composición molecular se clasifican en:

Homopolímeros.- Son polímeros constituidos a partir de unidades idénticas

Copolímeros.- Son aquellos que resultan de la polimerización de dos o más diferentes monómeros. Estos a su vez se clasifican en:

Copolímero aleatorio.- No presentan un patrón de distribución en sus unidades monoméricas.



Representación de un copolímero aleatorio

Copolímero de bloque.- La cadena principal contiene bloques o secciones de unidades de repetición de diferentes monómeros, por ejemplo:



Representación de un copolímero de bloque

Copolímero de injerto.- Contienen ramificaciones que provienen de un monómero injertados en un esqueleto que surgen de otro monómero. (Bruice, 2008)

2.1.3 Propiedades de los polímeros

Fuerzas intermoleculares en Polímeros

La principal unión de las cadenas poliméricas es en general a través de enlaces covalentes entre los átomos de unidades de cadenas repetitivas. Los enlaces covalentes son tan fuertes que pueden alcanzar valores de energía que van de 50 a 100 kCal. La formación de estos ocurre entre átomos que presentan una electronegatividad parecida y que por tanto pueden compartir electrones. Las fuerzas secundarias que operan a la distancia de 3-4 Amstrongs son: los puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo y fuerzas de Van der Waals. (Chandas, 2006).

*Cristalinidad

Las fuerzas de Van der Waals que experimentan los polímeros son sustancialmente mayores a las que experimentan las moléculas orgánicas de menor peso molecular.

Esto da a lugar a que las cadenas presenten ordenamientos en forma de zig-zag dándole cierta cristalinidad a la molécula por la aparición de ciertas regiones cristalinas denominadas cristalitas. Si el polímero se empaqueta estrechamente en redes cristalinas, entonces sería altamente cristalino y por tanto estaría más denso, duro y tendría una elevada resistencia al calor.

Si las cadenas poliméricas presentan una distribución aleatoria o contienen ramificaciones que impiden el empaquetamiento del polímero, entonces será

un polímero amorfo con densidad reducida. Para realizar la distinción de un polímero amorfo de un cristalino se observan las siguientes propiedades físicas en cada tipo de sistema que son:

Temperatura de transición vítrea, T_g

Es la temperatura a la cual un polímero duro se hace flexible y moldeable, este efecto sucede si se trata de un polímero amorfo.

Temperatura de fusión, T_m

Una vez que el polímero cristalino pasa por la T_g , si se sigue calentando llega un punto en que los cristales se funden, En el caso del polímero amorfo, no ocurre, sino que se transforma en un líquido viscoso sin punto de fusión definido.

De acuerdo a su comportamiento físico podemos dividir a los polímeros en:

-Termoplásticos: son los polímeros más comunes con elevada T_g , por lo que a temperatura ambiente son duros; pero por calentamiento por encima de su T_g se hacen blandos, viscoso y por tanto maleables. Esto se debe a que tienen un entrecruzamiento casi nulo, que permite que las cadenas se deslicen entre sí, una vez que se funden.

-Fibras.-Son hilos delgados generados por extrusión de un polímero por medio de una matriz con orificios pequeños. Estas al extraerse y enfriarse orientan las regiones cristalinas a lo largo del eje, aumentando con ello la resistencia a la tensión.

-Elastómeros.-Son polímeros amorfos y flexibles que al estirarse pueden recuperar su forma original. Estos tienen valores de T_g bajos y algunas cadenas entrecruzadas que impiden que se deslicen unas sobre otras entre sí. Al estirar el polímero las cadenas se extienden hacia el sentido de la fuerza aplicada, pero como las fuerzas de Van der Waals son muy débiles para mantener esta orientación; entonces al liberar la fuerza aplicada se comprime.

Resinas termofijas.- Son polímeros que por calentamiento se vuelven duros e insolubles sin posibilidad de fundirse debido a que sus moléculas presentan entrecruzamientos de tipo covalente(Bruice 2008; Carey,2011;Wade, 2004; McMurry, 2005).

2.2 Polímeros Inteligentes

Como los sistemas responden naturalmente al entorno adaptando su estructura y funcionalidad para enfrentar los cambios. Entonces mucho trabajo se ha producido en las últimas tres décadas en el campo de los polímeros inteligentes para ser aplicados en el área biomédica y biotecnológica como: cicatrización de tejidos, inmovilización de proteínas por modificación de superficie, adhesión celular, desarrollo de nuevos equipos médicos que responden al entorno de los tejidos.

A estos polímeros se le han adoptado diferentes nombres de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas, como puede ser polímeros estímulo sensibles. El rasgo característico que los hace realmente inteligente es su habilidad para responder a ligeros cambios en el entorno circundante. La singularidad de estos materiales no sólo radica en los cambios macroscópicos rápidos que ocurren en su estructura sino también en que estas transiciones son reversibles. Las respuestas se manifiestan como cambios en una o más de las siguientes formas: características de la superficie, la solubilidad, la formación de un ensamble molecular complejo, entre otros. El desencadenante ambiental detrás de estas transiciones puede ser el cambio en la temperatura, cambio de pH, aumento de la fuerza iónica, la presencia de un polímero con carga opuesta, la formación de un complejo polianión-polianión. Más recientemente, los cambios en las fuerzas de campo, la tensión mecánica, la radiación electromagnética afectan las interacciones moleculares en los puntos críticos de inicio, de forma que se vuelven rápidos los cambios en su microestructura de un estado hidrofílico a hidrofóbico.

2.2.1 Polímeros sensibles a la temperatura

Las tres clases principales de polímeros sensibles a la temperatura son:

- a) Elastómeros-termoplásticos.- Son materiales con memoria estructural que presentan una fase dura con una temperatura de transición vítrea (T_g) y una segunda fase de conmutación (T_m) que puede denominarse temperatura de fusión. Estos materiales por calentamiento a su más alto T_g se deforman adquiriendo su estructura permanente. Cuando se vuelven a deformar por enfriamiento entre las dos temperaturas de transición se induce la formación de una estructura temporal que puede ser “congelada” al enfriarla hasta por debajo de su temperatura de fusión.
- b) Cristales líquidos.- Son polímeros cristalinos que presentan una fase líquida cristalina, el estado vítreo y la fase elástica isotrópico. Presenta la transición reversible de la cadena principal nemática alargada a su fase de espiral isotrópica por calentamiento.
- c) Solución de polímeros sensibles.- Son polímeros que muestran un comportamiento crítico a una temperatura ligeramente inferior al instante en que ocurre la separación de fases por efecto de la temperatura. Los polímeros de este tipo se someten a una transición inducida térmicamente reversible, los cuales son solubles en un disolvente (agua) a temperaturas más bajas, pero se vuelven insolubles al aumentar la temperatura por encima de la LCST, que corresponde a la región en el que la contribución entálpica de la unión hidrógeno del agua al polímero se hace menor que la ganancia entrópica del sistema en su conjunto.

De modo que en gran medida depende de la de las unidades de monómeros para formar enlaces de hidrógeno. Los polímeros termosensibles se pueden clasificar en diferentes grupos en función del mecanismo y la química del grupo, estos son: a) –poli (N-alquil acrilamidas sustituidas), por ejemplo la N-isopropilacrilamida con LCST 32 °C y la poli (N-vinilalquilamidas), como la poli (N-vinilcaprolactama) con un intervalo de LCST que va de 32-35 °C.

2.2.2 Polímeros sensibles al pH

Los polímeros sensibles al pH se pueden definir como polielectrolitos que incluyen en su estructura grupos débiles de ácidos o bases que aceptan o liberan protones en respuesta a un cambio en el pH del medio ambiente. El

ácido o la base de estos polielectrolitos se ionizan parcialmente, debido a las interacciones electrostáticas que generan otros grupos adyacentes susceptibles a ser ionizados.

Los eventos de protonación y desprotonación ocurren por la adición de cargas a la molécula de grupos carboxilo o amino, en función del pH. La transición de fase inducida por el pH del polímero sensible tiende a ser muy drástica y generalmente cambia dentro de 0.2 a 0.3 unidades de pH y se observa a través de las siguientes propiedades físicas: cambios en la conformación de cadena, el volumen y la solubilidad; que ocurren como resultado de las fuerzas electrostáticas de repulsión que producen un incremento en el volumen hidrodinámico del polímero. De forma que el cambio de un estado colapsado a otro expandido se ve influenciado por cualquier condición que modifique la repulsión electrostática del medio; que se explica por cambios en la presión osmótica ejercida por los contraiones que neutralizan las cargas de la red.

Hidrogeles

Dentro de los polímeros inteligentes se pueden considerar algunos hidrogeles que exhiben un alto nivel de hidratación, si son inteligentes pueden responder reversiblemente a los estímulos externos. Algunos co-monómeros con respuesta a los estímulos en la red principal o en los grupos colgantes con lleva a que posean características reversibles en su estructura.

Hidrogeles con respuesta a la temperatura

Son aquellos que modifican sus propiedades estructurales como respuesta a la temperatura de su entorno. De forma que se clasifican de la siguiente forma:

- a) Hidrogeles con LCST, son hidrogeles que se expanden en solución a una temperatura por debajo de su temperatura crítica
- b) hidrogeles con UCST, son hidrogeles que se expanden en solución por encima de su temperatura crítica

Los hidrogeles dependientes de la temperatura presentan cadenas que poseen moderadamente grupos hidrofóbicos o una mezcla de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. En los casos donde las cadenas poliméricas presentan grupos

hidrofóbicos, la disolución en agua sería prácticamente imposible, pero si en su estructura existen grupos hidrofílicos, entonces estos formarían puentes de hidrógeno con el agua, facilitando su disolución en este medio. Con el aumento de la temperatura, las interacciones entre las partes hidrofóbicas ganan importancia, mientras que la formación de puentes de hidrógeno disminuyen como resultado, el hidrogel se reduce debido a las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas del interpolímero, de forma que al aumentar los grupos hidrofóbicos en la cadena principal, la LCST disminuye y aquí se tienen:

*Los hidrogeles sensibles al pH.- Se sintetizan a partir de polímeros sensibles al pH que poseen grupos funcionales ionizables que aceptan o liberan protones en respuesta a cambios en el pH del medio ambiente.

Las propiedades estructurales de estos tipos de hidrogel se alteran drásticamente por encima y por debajo de un pH determinado, que se ve reflejado en su carga neta del grupo o en la totalidad del compuesto, que se ve evidente por la alternancia hidrodinámica del volumen o de la conformación de las cadenas poliméricas.

La presencia de grupos ionizables en las cadenas del polímero generan un aumento del hinchamiento de los hidrogeles de polielectrolitos debido a la repulsión electrostática producida por la cadena principal del polímero, el grado de hinchamiento está influenciado por factores que disminuyen las repulsiones electrostáticas tales como el pH, la fuerza iónica y los contraiones presentes.

La naturaleza sensible al pH de los hidrogeles se puede aplicar para la liberación de biomoléculas en diferentes medios. El quitosano posee grupos funcionales básicos que incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias que se protonan conforme el pH disminuye por lo que es un polímero sensible al pH.

2.3 Quitina y quitosano

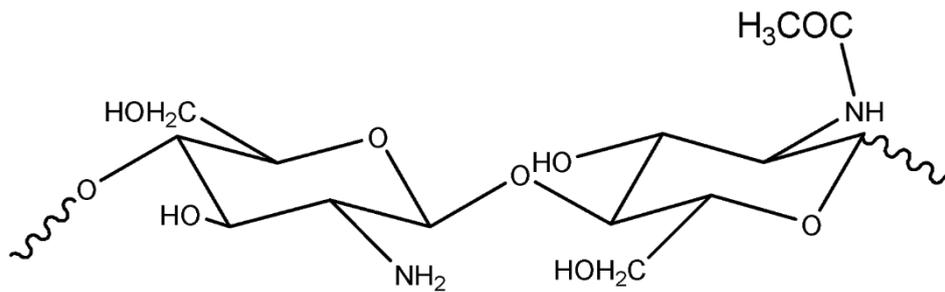
La quitina es el segundo biopolímero natural más abundante derivado de exoesqueletos de los crustáceos y también de las paredes celulares de los hongos e insectos. El peso molecular de este polisacárido puede ser de 1-2.5

$\times 10^6$ Da. EL quitosano es un producto derivado de la desacetilación de la quitina en presencia de un álcali caliente, presenta un intervalo de desacetilación del orden del 40% al 98% y abarca un peso molecular que va de 5×10^4 Da a 2×10^6 Da.

El grado de desacetilación y el grado de polimerización determinan el uso del quitosano para diversas aplicaciones. Las condiciones de hidrólisis al que se somete la quitina determina la proporción de unidades de la mezcla de cadenas resultantes.

Para obtener el máximo potencial de estas macromoléculas, ha sido necesario realizar modificaciones a su estructura. Las modificaciones de la quitina son más difíciles de lograr, debido que es poco soluble y las reacciones en condiciones heterogéneas están acompañadas de diversos problemas, tales como la escasa extensión de la reacción, la dificultad en sustituciones selectivas, la ambigüedad estructural de los productos y la degradación parcial debido a condiciones de reacción extremas. Por lo tanto, con respecto al desarrollo de las funciones avanzadas se ha prestado más atención al quitosano que a la quitina.

El quitosano es considerado un polímero heterogéneo de unidades D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina. El quitosano es un material muy variable en sus características, y eso genera discrepancias entre los diferentes estudios respectivos a la sorción de metales. Estas diferencias se pueden explicar por el origen del material, ya que la materia prima puede ser extraída de diferentes fuentes biológicas, que dan origen a variaciones en la estructura de la quitina y estas se definen en relación con la orientación de sus cadenas, que pueden ser antiparalelas, recibiendo el nombre de α -quitina, su forma más estable y abundante (generalmente se puede obtener de los exoesqueletos de cangrejos, camarones y cutícula de artrópodos).



Esquema 1. Estructura del quitosano (Adaptación de E.V Espinoza , 2007)

Del esqueleto del calamar se pueden obtener la β -quitina, que presenta un arreglo paralelo de cadena; y la γ -quitina que presenta una mezcla de arreglo, dos paralelos y uno antiparalelo. Otra situación que afectan las características del material son las condiciones experimentales a las que se sometió la quitina y el quitosano, debido a que afecta principalmente al porcentaje de desacetilación, la cristalinidad y la masa molecular (Maza,2007).

2.3.1 Propiedades Fisicoquímicas

Puentes de Hidrógeno

Las funciones presentes del alcohol, la amina, la amida, y el éter presentes en la estructura del quitosano pueden estar involucrados en la formación de puentes de hidrógeno intra o intermoleculares con otros sustratos. El sustrato más importante en la formación de este tipo de interacción es el agua, pues los puentes de hidrógeno son los responsables de la solubilidad del quitosano, también juegan un papel importante en el proceso de gelificación del quitosano. En el estado sólido la unión hidrógeno es el responsable de la estabilidad de las estructuras ordenadas en los dominios cristalinos y de las interacciones entre las cadenas que refuerzan la estabilidad de estos dominios. Estas interacciones pueden ser:

Interacciones Electroestáticas

Este tipo de interacciones se deben principalmente a la presencia de los residuos de glucosamina que contienen grupos amino que actúan como sitios de iónicos para interactuar con iones metálicos del cromo. (P. Baroni, 2008; Li, 2005). El valor bajo de pka de 6.5 (Krajewska, 2001) ofrece en el quitosano propiedades interesantes cuando está en forma de sal. Este comportamiento

se ilustra especialmente cuando se aísla en estado sólido. En el caso del acetato, el ácido débil se disuelve ligeramente en agua y presenta un punto de ebullición más bajo que otros ácidos. La consecuencia es que si preparamos una película a partir de una solución de quitosano en ácido acético, el sólido que se obtiene después de la evaporación, está constituido parcialmente de acetato, y si la dejamos secar en condiciones ambientales los grupos amino se regeneran por completo.

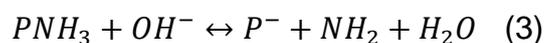
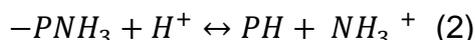
Complejos Polielectrolíticos

Son otro tipo de interacciones electrostáticas donde el quitosano está involucrado, implica la formación de complejos polielectrolitos con polianiones. Esta interacción juega un papel muy importante en los seres vivos. La formación de estos, dependen esencialmente de la densidad de carga de cada tipo de polímero y del pka de los diversos sitios iónicos. Si representamos los sitios de aminas de los residuos de glucosamina por $-NH_3$, las condiciones óptimas para la formación de tales complejos se resumen a través de la siguiente reacción.



La formación de polielectrolitos en el quitosano, donde P, A^+ y B^- son contraiones del polianión y policación respectivamente.

También se deben considerar las siguientes reacciones ácido base en el quitosanoprotonado.



A partir de estas relaciones, se deduce que la formación del complejo ocurre cuando las máximas densidades de carga para cada polímero y el estado de ionización es máximo. En estas condiciones la formación completa del complejo se logra cuando el total de cargas negativas es exactamente neutralizado por la misma cantidad de iones amonio. En este punto, el medio solamente contiene el complejo formado neutro e insoluble en agua. De forma

que la estabilidad del complejo depende de su pKa de los sitios catiónicos y aniónicos. Así que, cuando el sitio iónico corresponde a un ácido carboxílico, el complejo es fácilmente destruido conforme disminuye el pH. Este comportamiento explica porque el complejo solo se constituye al agregar quitosano en forma de sal a una solución ácida de un polianión débil.

Cuando los espacios aniónicos corresponden a ácidos fuertes, independientemente del pH, estos se protonan constituyendo un complejo estable, incluso a bajos pH. Además se observa una disminución continua del pH durante su formación. Cuando el pKa de los sitios aniónicos aumentan, dependiendo de la concentración de los polímeros se puede observar una situación intermedia donde sólo una parte de los sitios carboxílicos que inicialmente estaban en forma ácida se desprotonan.

Interacciones hidrofóbicas de Van der Waals.

Este tipo de interacciones comúnmente se utilizan para interpretar algunos resultados sobre todo en estos casos de los polímeros anfifílicos, tales como los biopolímeros, si tenemos en cuenta la estructura del quitosano, los grupos son hidrófobos y la conformación del quitosano en solución está contraído. De manera que la desprotonación de los grupos aminos, la temperatura, el grado de acetilación y la constante dieléctrica influyen en gran medida en este tipo de interacciones. De forma que con el aumento de la temperatura la solubilidad del quitosano disminuye por la interrupción de los puentes de hidrógeno que favorece las interacciones hidrofóbicas.

2.3.2 Geles de quitosano

El quitosano se ha empleado para el desarrollo de geles inteligentes a través de redes o por formación de complejos, debido a sus diversas propiedades que dependen de las variables ambientales tales como: el pH, fuerza iónica y eléctrica; de forma que tienen un potencial campo de aplicación tal como: biomateriales, membranas de separación, etc.

Para que los geles a base de quitosano sean inteligentes es necesario que existan interacciones supramoleculares especiales que por lo general se introducen a la red para que presenten la capacidad de respuesta

reversible a los estímulos ambientales. Por lo tanto, diferentes complejos de interpolímero se forman dentro de las redes basadas de quitosano. Estos complejos se pueden formar o disociarse en respuesta a los cambios de su entorno y se pueden dividir en diferentes categorías diferentes dependiendo de la interacción predominante que presenten.

La presencia del grupo amino con $pK_a=6.5$ resulta ser un compuesto sensible al pH y con respuesta a los cambios de temperatura.

Los esfuerzos se han dirigido en adaptar las propiedades del quitosano a través de la reticulación, para funcionalizar el copolímero y adaptarlo a los requisitos necesarios.

Complejos de enlace hidrógeno

Consiste en la preparación del hidrogel a través de un agente entrecruzante con un disolvente apropiado, tal como puede ser el grupo del residuo de la glucosamina con el quitosano, por ejemplo, reaccionando con el glutaraldehídocarbodiimida o genipina para formar una imina que entrecruce la cadena lineal del quitosano que conlleve a la formación del gel.

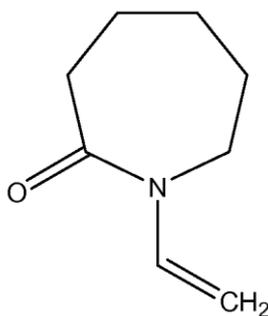
Injertos y bloques de red

Muchos polímeros se han injertado en el quitosano con el fin de obtener algún tipo de aplicación especial.

Estos copolímeros presentan una estructura más resistente que el quitosano, y por tanto su comportamiento de hinchamiento se ve influenciado por el pH. En entornos ácidos el hinchamiento se puede deber al aumento de la presión osmótica y la repulsión de carga. Mientras que a intervalos de pH más altos el grado de ionización disminuye debido a la desprotonación de aminas, generando una disminución en el hinchamiento de las muestras.

Al agregar grupos hidrofóbicos al quitosano, la estructura se hace más dura, disminuyendo con ello su capacidad de hinchamiento (Schwartz, 2009).

2.4 N-vinilcaprolactama (NVCL)



Esquema 2. Estructura del N-vinilcaprolactama (NVCL)

En su estructura contiene seis carbonos y el séptimo miembro del ciclo contiene un grupo amida que se conecta al enlace doble dando por lo general como resultado una conformación de silla. Presenta una particular cinética de polimerización con otros polímeros haciendo que sea difícil de controlar, más sin embargo a través de las técnicas de polimerización por radicales libres ha funcionado para hacerlo útil en diversas aplicaciones biomédicas y ambientales.

Es un monómero con carácter anfifílico que posee un grupo carboxílico hidrofílico y una amida que se conecta con el grupo hidrofóbico del grupo vinílico, de forma que el NVCL es un monómero que pertenece a la familia de las vinilamidas. La polimerización ocurre a través del grupo vinílico y es rápida por radicales libres. Sin embargo el radical que resulta de su copolimerización no es estable, y por tanto si el segundo comonómero resulta ser más estable que el primero entonces el NVCL se polimerizará más lentamente favoreciendo la incorporación de especies de metacrilato a la estructura.

Este compuesto se disuelve en sustancias orgánicas y no orgánicas, pero tiene pobre solubilidad en sustancias acuosas. (Cheng,, 2002}

La poly (N-vinilcaprolactama)(PNVCL) se ha logrado sintetizar a través de la polimerización por radicales libres. La copolimerización de PNVCL ha sido de gran utilidad para funcionalizar el polímero, es decir introducirle nuevas propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas a las cadenas del polímero, además de

las que ya presenta (termosensibilidad y biocompatibilidad). Es por eso que las condiciones de su síntesis influyen en gran medida en el peso molecular y en la polidispersidad, mismas propiedades que se relacionan directamente con su respuesta a la temperatura.

PNVCL es muy estable frente a la hidrólisis, se ha encontrado que el calentamiento de este polímero en solución acuosa con HCl (1N) a 100° C durante 60 h genera una insignificante hidrólisis de alrededor de 1.5% de sus unidades.

Presenta una LCST de alrededor de 30 a 35° C, de forma que en sus primeros estudios se había observado que precipitaba a una temperatura por encima de 35° C, pero tal temperatura de precipitación es directamente proporcional al peso molecular del polímero.

Su biocompatibilidad radica en la presencia de un grupo amido que le provee un comportamiento hidrofílico., estos es porque en su unidad de repetición se tiene una amida cíclica que se encuentra directamente unida a la cadena principal del polímero hidrofóbico; por tanto este polímero no genera por hidrólisis derivados de cadena más corta.

Es bien conocido que la biocompatibilidad de los polímeros sintéticos se ha mejorado por copolímeros de injerto, debido a que los compuestos injertados generan repulsión en contra de la proteína que la absorbe. Se han encontrado resultados que muestran que el PNVCL no es citotóxico en contra de las células endoteliales en la concentración que abarca un intervalo que va de 0-400 µg/ml. De forma que el PNVCL es principalmente biocompatible, de forma que puede ser utilizado con propósitos biomédicos.

2.4.1 Copolimerización de la Poli (N,Nvinilcaprolactama)

Se han desarrollado copolímeros dela PNVCL con la finalidad de funcionalizar el polímero a través de la introducción de nuevas propiedades al compuesto a través de la incorporación de grupos funcionales hidrofóbicos e hidrofílicos a la estructura.

La adición de un segundo monómero hidrofílico resulta en un aumento de la temperatura de separación de fases en una solución acuosa del copolímero y se observa un incremento en el LCST, el cual aumenta conforme aumenta el porcentaje de copolimerización

2.4.1.1 Copolímeros de injerto

Los copolímeros de injerto ofrecen propiedades de los copolímeros de bloque, pero con la diferencia de que son más fáciles de sintetizar. El método de injerto a través de la copolimerización del macromonómero se puede lograr a partir de la síntesis de especies poliméricas con la insaturación polimerizable del macromonómero en cuestión. Estos macromonómeros en general se han empleado como emulsificantes o dispersantes en las polimerizaciones para sustituir a los surfactantes tradicionales.

LCST de los copolímeros del PNVCL

La adición de un segundo monómero más hidrofílico resulta en un aumento en la temperatura de separación de fase en la solución acuosa del copolímero, con un ligero aumento de la temperatura en la fase inicial, después de agregar el 40-50% del otro monómero, hay una aceleración comparativamente drástica en la LCST.

Injerto del quitosano (CS) como CS-g-NVCL

Este sistema se ha sintetizado a través de los siguientes métodos:

Método de injerto a través de polimerización por radicales libres del NVCL en presencia de quitosano con ayuda de persulfato de sodio y la reacción de un carboxilo terminal con el NVCL.(PNVCL-COOH). El injerto es el producto que finalmente se obtiene a través de la reacción química del PNVCL-COOH con los grupos amino del quitosano utilizando (DCC/NHS) como catalizador. (Cortez Lemus, 2016). Por otra parte se ha sintetizado este mismo empleando 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida (NHS) como agentes reticulantes al carboxilo terminal del (PNVCL-COOH) de las cadenas en la estructura del quitosano. (Prabaharan, 2008)

Por irradiación con Co^{60} de una fuente de rayos gamma, previamente se burbujeó Argón para eliminar el oxígeno de la solución de CS en ácido acético y NVCL y se sellaron (Montes, 2015).

En términos generales se ha encontrado que los injertos de N-vinilcaprolactama en una macromolécula de quitosano genera un incremento en la flexibilidad de la cadena y las interacciones intermoleculares. Así como mayor hinchamiento a pH ácido, debido a los grupos hidrofílicos aminos del quitosano. Mismo que han sido utilizados como acarreadores para liberar fármacos

2.5 Efecto de la radiación ionizante con la materia

2.5.1 Química de Radiaciones

Se define como el estudio de los efectos químicos generados por el paso de la radiación ionizante a través de la materia, proveniente de transformaciones nucleares, tales como rayos alfa, beta y gamma de núcleos radiactivos, partículas cargadas aceleradas como protones, deuterones y rayos-X. Cada partícula o radiación emitida produce un gran número de moléculas ionizadas y excitadas a lo largo de su trayectoria. Este tipo de radiación no es selectiva e interactúa con cualquier molécula llevándolo a un estado ionizado o excitado. La falta de homogeneidad de este tipo de reacción se enfatiza en la fase líquida o sólida de un sistema, donde se observa una mayor tendencia que las especies excitadas permanezcan cerca del nivel donde originalmente se formaron.

2.5.1.1 Tipos de Radiación

Los principales tipos de radiación ionizante que se han empleado para iniciar reacciones son:

Rayos alfa.

Consisten de átomos de helio que han perdido sus electrones dando como resultado una doble carga positiva He^{+2} . Estas partículas son emitidas por ciertos núcleos radiactivos y dependen de las especies radiactivas; o de aceleradores en donde alcanzan valores que van hasta aproximadamente de 10 MeV. Cuando las partículas- α pasan a través de los materiales, pierden energía principalmente por la interacción con los electrones. Esto da como resultado la disociación de las moléculas por ionización y excitación de los átomos o moléculas del medio de absorción

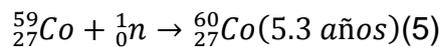
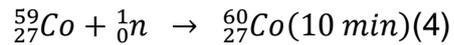
Rayos Beta

Son partículas con una masa muy pequeña que se aproximan a un valor del orden de 5×10^{-4} . La partícula β^- al ser emitido por el núcleo aumenta en una unidad el número atómico y la carga positiva por efecto de la conversión del neutrón en protón. La partícula β^+ o positrón se emite por reacciones de decaimiento radiactivo, donde el protón se transforma en neutrón y una partícula con carga positiva que presenta la misma masa que el electrón; generando una disminución unitaria en el número atómico. Cuando un positrón se detiene, interacciona con un electrón y la energía de la masa de las dos partículas se transforma en dos fotones que viajan en direcciones opuestas. A diferencia de las partículas α , las partículas β de un isótopo en particular no emiten la misma energía, pero varían en un orden que va desde 0 hasta la máxima energía emitida por los rayos β . La energía liberada del decaimiento β ocurre en parte por las partículas β y por los antineutrinos, que no interactúan significativamente con la materia, pero por efectos de conservación de la energía se postularon.

Rayos Gamma

Los rayos gamma son ondas electromagnéticas de la misma naturaleza que la luz visible o ultravioleta pero con una longitud de onda mucha más corta, por lo general presentan un amplio espectro de energía. Son emitidos por el núcleo de isótopos radiactivos, tal como ocurre con el Cobalto-60, este tiene una

importancia práctica en parte porque es de fácil preparación, es de vida mediana y el haz de rayos gamma tiene buen poder de penetración (Chapiro,1962). La reacción que se lleva a cabo en la formación de Co-60 es una captura de neutrones por Co-59



Alrededor del 99% del isómero 10-min es transformada por transición isomérica al isómero de 5.3años. La tasa de producción del isómero de 5.3años en cualquier instante es igual a la tasa de captura de neutrones por Co-59 para formar directamente este isómero, además de la velocidad de desintegración del isómero 10-min para constituir el isómero 5.3-años ya presente y la velocidad a la que este isómero interactúa con neutrones para convertirse Co-61.

Si se supone que en el tiempo cero se tiene un 100% de Co-59, el cálculo anterior indica que 9.52% de Co-60 se constituye después de 1 año, en un flujo de neutrones 10 n/cm/seg. (Wilson, 1974)

Los efectos principales de la radiación gamma al interaccionar con la materia son principalmente:

El efecto fotoeléctrico

En este proceso, toda la energía cargada por el fotón incidente es transferida al electrón de la sustancia irradiada. Este electrón se pone en movimiento con la energía que es igual a

$$h\nu=Q \quad (6)$$

Q es la energía de unión del electrón a su orbital. En el caso de la radiación ionizante $h\nu$ es por lo general mucho más alta que Q, por lo tanto el electrón adquiere una energía excesiva como resultado de la energía de enlace que es capaz de liberar muchos electrones de la molécula a lo largo de la trayectoria, que por tanto disipen la mayor parte de la energía en el medio irradiado

Efecto Compton

Una gran proporción de la energía gamma es disipada a través del retroceso de electrones Compton. En este proceso, sólo una fracción de la energía fotónica se transfiere al electrón y un fotón de longitud de onda modificada algo más larga surge de la colisión en una dirección diferente por un ángulo determinado de la del fotón original. De forma que la energía transferida por absorción de Compton en cualquier volumen es directamente proporcional al número total de electrones en ese volumen del elemento.

Producción de pares

Para la radiación electromagnética que tiene energía cuántica por encima de $2mc^2$ (1.02MeV) una fracción de la energía es absorbida por la producción de un par electrónico. En este proceso el fotón es intercambiado por negatrón y un positrón que comparte equitativamente la misma energía cinética ($h\nu - 2mc^2$). El coeficiente de absorción por la producción del par es proporcional a Z^2 e incrementa directamente proporcional a la energía del fotón. Esto quiere decir que cuando la radiación electromagnética atraviesa la materia, los fotones absorbidos son rápidamente transformados en electrones en movimiento. Estos electrones producen la mayoría de las ionizaciones y por tanto es el casi responsable de los cambio químicos que le ocurren a la materia (Chapiro,1962)

2.5.2 Interacción de la radiación con la materia

Cuando la radiación ionizante atraviesa la materia, la energía es transferida a las moléculas del medio absorbente por medio de los procesos de excitación y formación de iones. Estos iones producidos se someten a diversas reacciones

secundarias como: la captura de electrones, neutralización de carga, procesos inter e intramoleculares de transferencia de energía y la disociación molecular

. Captura de electrones.- Todos los electrones que son expulsados de las moléculas y del medio irradiado pierden su energía cinética por ionización y excitación de otras moléculas a lo largo o cerca de su trayectoria. Como se ilustra en el siguiente esquema



Hay dos procesos principales por el cual los electrones pierden su libertad que son: por la combinación con un ión positivo o por la unión a una molécula neutra. Estos dos procesos compiten entre sí, se determinan en gran medida por la naturaleza química del sistema irradiado.

Neutralización de carga

En un sistema bajo irradiación constante, los iones positivos continuamente son generados a través del proceso de ionización primaria, como las cargas necesariamente se crean en pares de signos opuestos, un número equivalente de cargas negativas se acumula en el sistema y la neutralización de la carga se produce por recombinaciones entre especies cargadas positiva y negativamente.

Transferencia de Energía

Cuando una mezcla de componentes C y E, se somete a radiaciones de ionización de iones y moléculas, se producen cuatro especies activas en la mezcla, que pueden someterse a otros procesos.

La proporción respectiva de los productos finales de la reacción A/B, depende de la composición original de la mezcla y de los procesos de transferencia de energía que pueden ocurrir en la mezcla. Existen dos tipos de procesos de transferencia de energía a considerar: la transferencia de carga y transferencia de excitación

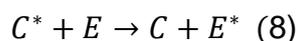
Transferencia de carga: Desde el punto de vista puramente teórico, es posible considerar al menos dos reacciones diferentes que implican transferencia de carga:

- a) La transferencia de carga por resonancia.- Es el proceso más simple por el cual una carga puede ser transferida. Se tratan de moléculas similares que no sufren un cambio químico.
- b) La transferencia de carga en general.- Reacciones de este tipo son bien conocidos en la química de radiación. Consiste en la transferencia de carga de una especie a otra.

Transferencia de energía por excitación

Los procesos de transferencia de energía por excitación se producen en numerosas reacciones fotoquímicas, por eso se debe de tomar muy en cuenta como el principal modo de transferencia de energía involucrada en la química de radiación. La posición actual de la teoría implica que la transferencia por excitación procede a través de la emisión de fotones, por moléculas excitadas y la absorción de la luz en el medio circundante o bien a través de la fluorescencia sensibilizada.

Una reacción típica de transferencia de carga por excitación se puede escribir como sigue:



En este proceso la molécula E debe tener por lo menos un estado excitado por debajo del nivel de energía C^* para que sea exotérmica. El exceso de energía puede ser emitida ya sea como una luminiscencia cuántica o también como una degradación por el calor. La probabilidad de la reacción es particularmente alta si los niveles de energía de los estados excitados C^* y E^* se sitúan juntos.

Cuando una solución diluida del compuesto B es irradiada y se disuelve en el componente C, ocurre que en gran medida la energía es absorbida por el componente C, pero el cambio químico usualmente lo sufre el componente E.

Como este hecho fue reconocido hace mucho tiempo por los radioquímicos que estudiaron soluciones diluidas, establecieron los siguientes conceptos.

Acción directa o efecto directo de la radiación.- Surge cuando la sustancia de interés reacciona después de ser activado por la interacción directa con la radiación

Acción indirecta o efecto indirecto de la radiación.- Surge cuando la radiación es absorbida en un solvente "inerte" y conduce posteriormente a los cambios químicos en la sustancia de interés. De ello se desprende que los llamados "efectos indirectos" pueden ser iniciados por uno de los siguientes procesos elementales: transferencia de carga, transferencia por excitación, reacciones de radicales libres, reacciones de iones de moléculas, procesos de captura de electrones y excitación por "subexcitación" de electrones. (Chapiro1962)

2.5.3 Definición de unidades de radiación

Con la finalidad de realizar estudios cuantitativos de la química de radiación en las reacciones, es necesario conocer que la cantidad de radiación absorbida por el reactivo recibe el nombre de dosis. La medición del monto de dosis de radiación recibe el nombre de dosimetría.

Se debe hacer una importante distinción entre exposición y dosis de absorción. La exposición de dosis es un parámetro utilizado para determinar la cantidad de radiación que incide en el substrato, mientras que la dosis de absorción es un parámetro que representa la dosis absorbida por el substrato.

La unidad de absorción de dosis recomendada por el ICRU rad, la cual está definida por 100 ergs/ g, en ocasiones está dada en unidades de electron volts por gramo, de forma que un radio es igual a 6.24×10^{13} eV/g. Esta unidad no depende de tipo de radiación ni de la composición del medio de absorción.

El rad es la unidad de la integral de dosis de absorción y es igual a 6.24×10^{13} eV por 100 ergs. Por otra parte el Gray (Gy) es igual a 1 Joule/kg de materia.

La dosis de absorción por unidad de tiempo se le denomina razón de dosis o intensidad y se expresa por rads por unidad de tiempo o electron volts por gramo por unidad de tiempo o en Gray/ unidad de tiempo.

La exposición de dosis se mide en roentgen y se representa como R. La ICRU define el Roentgen como un valor de radiación-x y radiación-gamma, asociándolo a la masa de 1 cm^3 de aire seco a 0°C y 760 mm Hg, generado por la emisión corpuscular de 0.001293g de aire.

La dosis de exposición por unidad de tiempo recibe el nombre de razón de dosis expuesta y está dada en unidades roentgens por unidad de tiempo.

La radioactividad del radioisótopo es medida por el número de transformaciones nucleares (desintegraciones) que se dan por unidad de tiempo. La unidad es el Curie (símbolo Ci), corresponde exactamente a 3.7×10^{10} transformaciones por segundo. Es igual a la razón de decaimiento de 1.01 g de ^{226}Ra .

La intensidad de la radiación se define una unidad de superficie normal a la dirección el haz de radiación por unidad de tiempo. Las unidades son ergios por centímetro cuadrado por segundo o watts/ cm^2 .

El flujo de energía se define como la integral del tiempo de la intensidad y se expresa en ergios/ cm^2 . (Wilson, 1974)

2.6 Efecto de la radiación en polímeros (reticulación y degradación)

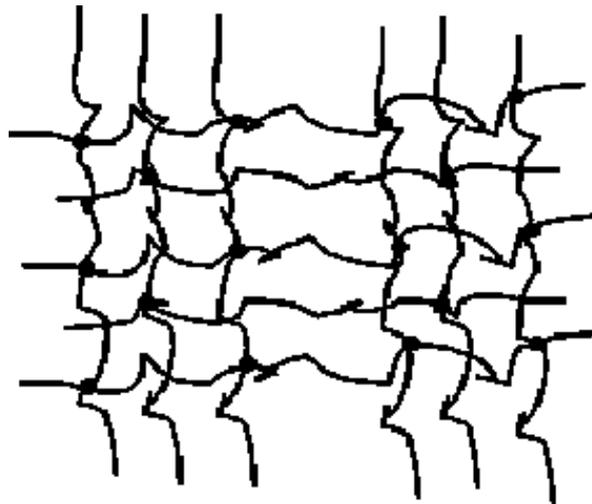
Después de la primera reacción nuclear, pronto se descubrió que los efectos de la radiación no son siempre perjudiciales. Pues encontraron que a dosis moderadas los plásticos se endurecían y se volvían infusibles, de manera que podían generar importantes cambios en las propiedades de los polímeros.

Los principales cambios que se llevan a cabo en los polímeros debidos a la radiación ionizante son la reticulación y la degradación.

2.6.1 Reticulación de polímeros

La reticulación de polímeros es el resultado neto que produce un aumento en el peso molecular de la estructura conforme aumenta la dosis, hasta alcanzar una conformación de red tridimensional constituida por la unión de las cadenas poliméricas.

La eficacia de la radiación en la modificación de la estructura polimérica está influenciada por la presencia de oxígeno o de otros aditivos tales como puede ser el tipo de radiación, el grado de cristalinidad del polímero y la presencia del disolvente, pero principalmente por la estructura química del polímero. El resultado neto de la reticulación se observa cuando aumenta el peso del polímero con la dosis aplicada. Esto va a producir una red tridimensional que se constituye cuando se unen las cadenas poliméricas (Wilson, 1974) como se observa en la siguiente ilustración



Esquema 3. Representación de un polímero reticulado

La estructura final representa un polímero con ciertas propiedades diferentes al compuesto irradiado, esto quiere decir con enlaces químicos permanentes entre las moléculas que originalmente estaban separadas. Pueden ocurrir directamente desde una cadena polimérica a otra por enlaces de carbono, o indirectamente a través de la unión de una cadena corta con otra larga. Tales uniones se ven influenciadas por su estructura química de los enlaces

individuales, su estructura química, su movilidad molecular, su morfología y por la distribución de sus uniones entrecruzadas.

El mecanismo de entrecruzamiento involucra la producción de radicales poliméricos del polímero en los sitios vecinos de las cadenas adyacentes, acompañados de la pérdida de hidrógeno, así como se ilustra

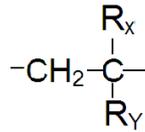
Los polímeros reticulados presentan propiedades que difieren del original, tales como: disolución parcial en uno de sus disolventes habituales; de forma que al disolver el producto, ocurriría lo siguiente una fracción quedaría en forma de gel hinchado y otra proporción se disuelve.

Esto es porque el efecto del entrecruzamiento químico es ligero cuando pocas moléculas están implicadas, pero a medida que aumenta la densidad de reticulación se alcanza el punto de gelificación que ocurre a partir de la formación de la primera red tridimensional en la estructura que se extiende hacia todo el sistema. Por otra parte, la elasticidad y el hinchamiento dependen del comportamiento termodinámico de la flexibilidad de las cadenas restringidas en ambos extremos de los entrecruzamientos, de manera que varían sus propiedades de su estructura original tanto físicas como químicas (Wilson, 1974, O. Güven 1990).

2.6.2 Degradación de polímeros

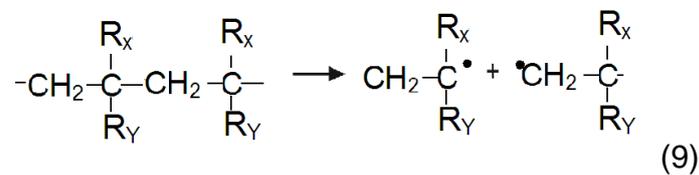
El término de degradación es utilizado para enfatizar los cambios en las propiedades físicas ocasionadas por reacciones químicas que involucran un rompimiento o escisión del enlace en el esqueleto de la macromolécula. En los polímeros lineales estas reacciones químicas conllevan a una reducción del peso molecular, por disminución en la cadena.

Varias teorías han sido propuestas para explicar las razones de que en algunos polímeros predominan la escisión y en otros el entrecruzamiento. Se ha observado que los polímeros en los que predomina la escisión presentan la siguiente estructura



Esquema 4

Esto es porque R_x y R_y producen una tensión estérica que debilita las uniones de la cadena principal, de forma que presentan bajos calores de polimerización que se correlaciona con la tendencia de formar monómeros en pirolisis por efectos de la irradiación, así como se ilustra



Pero la extensión de la escisión puede estar influenciada por el comportamiento de los radicales libres producidos, que se pueden recombinar o ser inactivados por abstracción de hidrógeno de otra molécula, que se recombinen en pareja. De forma que la recombinación se favorece en polímeros sólidos donde los radicales permanecen cerca uno del otro.

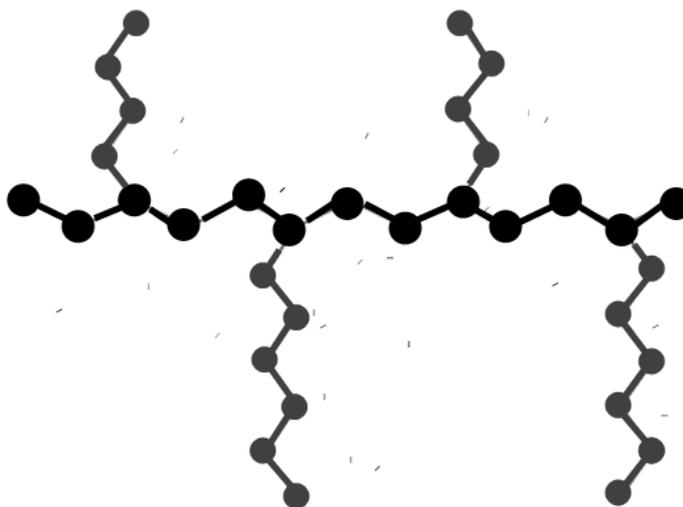
Si la escisión de la cadena se lleva a cabo simultáneamente con la reticulación, la dosis requerida para alcanzar el punto de gel incrementa, de forma que la proporción de gel se expresa como una fracción del peso total que no aumenta si la dosis rebasa el punto de gel.

Cuando se habla de biopolímeros, la definición de la degradación del polímero se extiende incluso a propiedades físicas generadas tanto por cambios químicos, como por modificaciones que involucran incluso rupturas de estructuras de mayor orden. En éste caso el término de degradación del polímero involucra un deterioro en su funcionalidad, denominándose desnaturalización (Chapiro 1962, Wilson 1974).

2.6.3 Copolímeros de injerto

Un copolímero de injerto se compone de cadenas que contienen al menos dos tipos de unidades monoméricas químicamente diferentes. Un copolímero de

injerto, en el sentido más generalmente aceptado está compuesto enteramente del monómero X, unida a una o más cadenas laterales compuestas del monómero Y, como se muestra esquemáticamente en el siguiente ejemplo en el que el monómero X queda representado por la cadena principal de círculos negros y las cadenas Y por los círculos grises.



Esquema 5. Representación de un copolímero de injerto

Una de las razones por el cual los copolímeros de injerto son de interés para el químico, es por el mejoramiento de las propiedades físicas o químicas de X al agregar el monómero Y, tales como: la repelencia de la superficie al agua, la resistencia a los disolventes, resistencia al ataque biológico, etc.

La síntesis de copolímeros de injerto se basa en la producción de sitios activos en la cadena principal del polímero inicial X, para añadirle el polímero Y. De forma que se producen largas cadenas Y que se extienden al exterior del esqueleto. El sitio activo es más comúnmente el locus donde existe un electrón desapareado en un radical libre, donde se añaden Y a través de mecanismos de adición para genera una cadena lateral de unidades Y.

Los métodos mediante radiación ionizante para producir copolímeros de injerto son más fáciles de emplear que los métodos químicos convencionales. El problema resulta en el hecho de que la absorción en la materia no es selectiva,

es decir puede afectar cualquier monómero o polímero. La reacción de injerto se puede producir en la superficie del polímero o en toda la masa del polímero.

Existen 2 métodos principales en el injerto por radiación: el método directo y el método indirecto de preirradiación oxidativa.

La irradiación por el método directo en el polímero en presencia de un monómero es quizás el método más eficiente de injerto, debido a que los radicales libres se emplean para el comonómero tan rápido como se producen, de forma que resulta ser la técnica más simple y consiste en un solo paso.

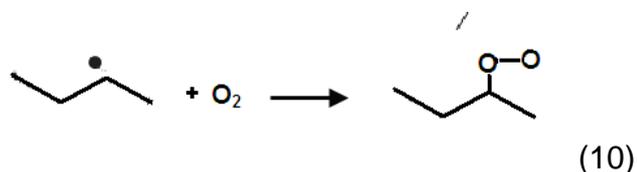
La desventaja es el hecho de que algunos homopolímeros del comonómero se generan una vez formados los radicales libres por irradiación del monómero, esto ocurre en casos en que el comonómero está presente en exceso.

En el método indirecto, el polímero es irradiado en presencia de oxígeno para producir radicales eróxidos o hidroperóxidos a través del proceso de oxidación. Los peróxidos pueden permanecer en el polímero en condiciones apropiadas para más tarde iniciar el injerto de cadenas laterales del monómero, por medio de la formación de radicales peroxi al ser calentados. Un defecto de este tipo de irradiación consiste en la generación de cambios oxidativos indeseables en las propiedades del polímero. Este método es técnicamente más difícil, consumen mucho tiempo, ya que se lleva a cabo en dos pasos. Una posible ventaja consiste en que el polímero peroxidado puede ser guardado y posteriormente calentado para producir el injerto.

Existen fenómenos particularmente importantes para la generación y conservación de los radicales libres en el sustrato del polímero, los cuales son:

a) Conservación de radicales libres.- Consiste en poner en contacto un monómero con un polímero previamente irradiado hasta alcanzar los sitios de captura de radicales libres. Esta reacción se supone que conduce casi exclusivamente para injertar el copolímero y muy poco homopolímero, ya que como se llevan a cabo a bajas temperaturas, se minimizan los procesos de iniciación de transferencia térmica

b) Efecto del oxígeno en la generación de radicales.- La irradiación de un polímero en presencia de oxígeno resulta en la producción de un polímero peroxidado.



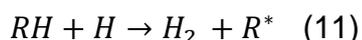
Un radical peróxido puede desaparecer a través de la abstracción del hidrógeno o a por medio de la recombinación de dos radicales que se acompaña con la pérdida de oxígeno; de forma que ambos mecanismos quedan en competencia. Al predominar la abstracción de hidrógeno el producto principal que resulta son los hidroperóxidos. Los peróxidos resultan principalmente si la reacción de recombinación es la representativa en el sistema. Las diferencias importantes entre los polímeros que contienen peróxidos o hidroperóxidos se hacen evidentes al utilizar los polímeros para iniciar las copolimerizaciones de injerto. La descomposición térmica del peróxido polimérico genera dos radicales poliméricos RO, que en presencia de un monómero conduce a la producción de dos ramificaciones injertadas. Bajo un ligero calentamiento los hidroperóxidos poliméricos se constituye una ramificación injertada y una molécula del homopolímero inicializado por el radical OH.

3) Efecto de la razón de dosis.- La razón de dosis afecta significativamente en el rendimiento del injerto; esto se deduce del hecho de que la tasa de homopolimerización obedece por lo general a la relación de la raíz cuadrada clásica, mientras que le exponente de la razón de dosis en copolimerizaciones de injerto por lo general excede en un orden de 0.5 unidades, esto es debido a la significativa viscosidad del medio de reacción que favorece a la aparición del efecto-gel. Como consecuencia de esto un aumento en la razón de dosis favorece el proceso de injerto con respecto a la homopolimerización, mejorando con ello el rendimiento del injerto (Wilson 1974, Chapiro 1962)

2.6.4 Efecto de la radiación en el quitosano

La interacción de la irradiación con el polímero conlleva a una degradación del polisacárido en solución. La degradación del quitosano produce glucanos con una longitud en su cadena que van de pocos hasta diez anillos. Estos compuestos son utilizados para diferentes propósitos como membranas para la separación de metales pesados. La irradiación produce la degradación del quitosano, por tanto su peso molecular disminuye. Este proceso continúa después de la irradiación por bastante tiempo pero en menor medida sustancialmente. Es probable que la destrucción post- irradiación ocurre por un proceso oxidativo de degradación de la cadena del polímero en el sitio de localización de grupos carbonilo fácilmente reducibles.

Principalmente los N-H, C-H, C-N y los enlaces glucósidos se fragmentan como resultado de la irradiación. Los dos tipos de rompimientos llevan a la subsecuente formación del hidrógeno, vía reacciones de abstracción.



Los rompimientos en CN son responsables de la formación de amoníaco. Por otra parte el rompimiento del enlace C-NH₂ es compensado por la separación del grupo acetilo. El proceso consecutivo lleva a la formación del ácido acético (Zelinska K, 2008)

2.7 Modelo de Adsorción

2.7.1 Dinámica de los polímeros en la interfase

La estructura y características de los polímeros dependen del tiempo y del entorno. Esto es debido a que los polímeros están constituidas de moléculas largas, muy anisotrópicas y por tanto con gran polidispersidad.

Para el estudio general de sus propiedades se ha establecido la siguiente clasificación, relajación y transición (Myers, 1990)

La relajación es una variable dependiente del tiempo y entorno de un polímero en un sistema dinámico, donde las moléculas regresan a su estado de equilibrio del cual habían sido desplazados por acción de una fuerza externa

La transición es el proceso dependiente del tiempo y temperatura, donde el polímero sufre un cambio drástico en su estructura por cambios en la temperatura.

Al poner en contacto dos fases condensadas, estos procesos son importantes, pues los polímeros con cadenas hidrofílicas experimentan una reorientación molecular en la superficie debido a la interacción del agua., de forma que la región interfacial se plastifica (se ablanda), liberando así las cadenas y aumentando la movilidad de los mismos en el entorno. El punto importante de estas interacciones radica en el hecho de que al modificar drásticamente la interfaz, puede ser de gran utilidad para diversas aplicaciones como puede ser, por ejemplo en el implante de un dispositivo en el cual el polímero entre en contacto con la sangre y los fluidos del cuerpo.

En un líquido parte de ese exceso de energía se disipa reduciendo espontáneamente el área interfacial, un sólido no presenta esa opción, de modo que las superficies sólidas adsorben materiales que no se adsorberían en las interfaces líquidas.

La adsorción es un proceso que reduce el desequilibrio de fuerzas que actúan sobre las moléculas de la superficie del sólido o líquido, creando con ello en la interfaz sólido-líquido una región de transición que en esencia modifica el sistema. Estas fuerzas implicadas son en esencia las mismas que las que se encuentran en cualquier otro proceso interfacial por eso todos los fenómenos involucrados a la adsorción, presentan las interacciones que incluyen fuerzas no específicas, las cuales se asocian con la adsorción física como son, de Van der Waals, fuerzas iónicas o electrostáticas, y las fuerzas de corto alcance que implican la formación de enlaces químicos se vinculan con la quimisorción. La adsorción física se asocia con interacciones que presentan órdenes de magnitud más bajos que las asociadas con la quimisorción.

2.7.1.1 Adsorción física

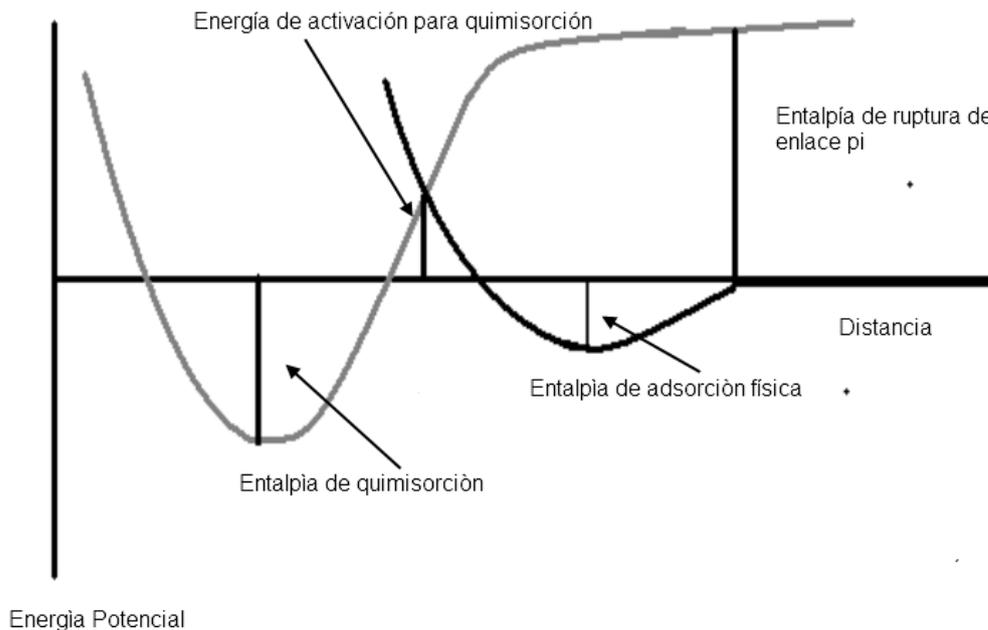
Este proceso no tiene asociada alguna energía de activación, solamente ocurre por la difusión que se produce en función de la velocidad en que las moléculas del adsorbato llegan al adsorbente. El proceso es reversible y el equilibrio se

alcanza rápidamente. La cantidad de adsorbato no se ve limitada por el área superficial del adsorbente, es decir, las moléculas se pueden apilar hasta en varios espesores moleculares en un conjunto pseudolíquido.

2.7.1.2 Adsorción química

Este tipo de adsorción está limitada por la formación de una capa monomolecular de adsorción, de manera que los procesos de quimisorción se ven limitados por cierta energía de activación. Siendo por tanto más lentos, y presentando por lo general irreversibilidad,

2.7.1.3 Consideraciones energéticas en la adsorción física y la quimisorción



Esquema 6. Ilustración esquemática de las diferencias energéticas entre la adsorción física y la quimisorción (adaptación de Myers, 1990)

En esta figura representamos el diagrama energético de los dos tipos de adsorciones mencionadas con anterioridad. En la curva negra se observa la entalpía de adsorción física que ocurre principalmente por las interacciones electrostática entre el adsorbente y adsorbato, a medida que este se aproxima. La curva 2 representa el proceso de quimisorción, las interacciones específicas

en la interfaz implica un cambio específico en sus respectivas estructuras. Por ejemplo, para una quimisorción que implica ruptura de un enlace π entre los átomos. El punto de referencia para el proceso aislado, comienza con la energía de ruptura de enlace, que a su vez representa la energía de activación del proceso.

Si los dos procesos de adsorción fueran mutuamente excluyentes, la energía de activación de la quimisorción sería tan alta que se produciría en condiciones vigorosas. Sin embargo, si los dos se ven como un componente importante del proceso de quimisorción. La molécula de referencia al aproximarse al adsorbente, llega un punto donde activa la quimisorción. Este punto se determina como la diferencia de las dos entalpías de adsorción, indicada por la intersección de las dos curvas (Myers, 1990)

2.8 Isotermas de adsorción

Es una relación empírica que se utiliza para predecir la cantidad de soluto que puede ser adsorbido, esta se define por una representación gráfica que muestra la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de peso del adsorbente y la cantidad adsorbida al equilibrio en un medio de ensayo. De esta forma puede ser útil para observar la distribución de las fases líquida y sólida a diferentes concentraciones de equilibrio. Es por esta razón que la distribución de los iones en un sistema adsorbente-adsorbato puede ser descrito por diversos modelos isotérmicos como el de Langmuir y Freundlich.

2.8.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir asume que la adsorción de monocapa sobre la superficie ocurre a través de la migración uniforme de los iones de la solución a la superficie plana del adsorbente hasta el punto de saturación o de adsorción máxima. La isoterma está representada por:

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{N} + \frac{1}{k_{eq}NC_i} \quad (12)$$

En donde C_i es la concentración inicial y Q_0 representa la máxima adsorción del sistema al equilibrio.

Si la gráfica de $1/Q_0$ en contra de la concentración de equilibrio C_i muestra una tendencia lineal entonces obedece al modelo Langmuir. La constante b y la Q_{\max} se relacionan con la energía de adsorción y máxima capacidad de adsorción.

Las características esenciales del parámetro isoterma de adsorción de Langmuir se pueden usar para predecir la afinidad entre los iones y el adsorbente empleado, se representa a través de una constante adimensional denominado factor de separación o el parámetro de equilibrio (R_L) que se expresa a través de la siguiente relación

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{eq} C_i} \quad (13)$$

Donde K_{eq} es la constante de Langmuir y C_i es la concentración inicial. El valor de R_L indica el tipo de isoterma de Langmuir con la que se trabaja:

- a. Si $R_L = 0$, entonces es irreversible
- b. Si $R_L = 1$ la isoterma es lineal
- c. Si $R_L > 1$ es desfavorable
- d. Si $R < 1$ es favorable la isoterma.

2.8.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich se introduce como un modelo empírico en el cual Q_0 representa la cantidad adsorbida por la cantidad de adsorbente al equilibrio (mg/g), C_i representa la concentración del adsorbato inicial (mg/L), y K_F y n son los parámetros que definen el sistema adsorbato y adsorbente

$$Q_0 = k_f C_i^{1/n} \quad (14)$$

Al aplicarle al sistema anterior logaritmo natural se puede linealizar la ecuación en función de la temperatura.

$$\ln Q_0 = \ln k_f - \frac{1}{n} \ln C_i \quad (16)$$

Donde K_f y n representan las constantes de Freundlich, correspondientes a la capacidad de adsorción y a la intensidad de la misma. Las constantes de

equilibrio son determinados a partir de la gráfica de $\log Q_0$ contra $\log C_i$, basándonos en la forma lineal de la ecuación, encontramos que el valor de n representa el grado de la no linealidad entre la concentración y la adsorción. Si $n=1$ es lineal la adsorción, si $n<1$ la adsorción se realiza a través de un proceso químico, si $n>1$ la adsorción se lleva a cabo a través de un proceso físico.

la situación donde $n>1$ es el caso más común y puede ser debido a los sitios o cualquier factor que produce una disminución en la interacción adsorbente-adsorbato con el aumento de la densidad superficial. Los valores de n en el intervalo de 1-10 representan una buena adsorción superficial

2.9 Adsorción de Metales Pesados

2.9.1 Problemática de la Contaminación de Metales Pesados en el medio ambiente

La gran cantidad de residuos que generan las actividades industriales, tales como la minería, el galvanizado, y la fundición son responsables de la degradación ambiental generada por la actividad humana; esto es porque los contaminantes ocasionados por metales pesados se acumulan en el suelo y en el agua, ocasionando que los ambientes acuáticos presenten una cantidad de metales muy por encima de los criterios de calidad del agua. Esto afecta finalmente la cadena alimentaria conlleva a serios problemas a la salud. Entre los metales que se pueden citar son el plomo, el cobre, níquel, zinc, cadmio y Cromo, estos se vierten a los ríos o mares en su forma iónica de forma que el problema con la contaminación, radica en el hecho de que son difíciles de eliminar, por eso ha sido necesario desarrollar procesos tales como: la precipitación química, oxidación, reducción, filtración, intercambio iónico, separación de membrana, y adsorción. Los intercambiadores iónicos y la separación de membrana tienen un costo relativamente alto. La adsorción es la técnica más frecuentemente utilizada debido a que hay una gran variedad de materiales adsorbentes con alta eficiencia a un costo relativamente bajo, en general. (Viviane A. Spinelli, 2004; Burillo, 2013; W.S WanNgah, et al, 2006; S. Benarmer, et al, 2011.)

2.9.2 Métodos de Adsorción

Generalmente, un adsorbente adecuado para el proceso de adsorción de contaminantes debe cumplir varios requisitos, tales como:

- a) Eficiente para la eliminar una amplia gama de contaminantes
- c) Alta capacidad y velocidad de adsorción
- d) Significativa selectividad para diferentes concentraciones
- e) Con buena superficie tipo granular
- f) Elevada fuerza física
- g) Capacidad de ser regenerado, si es necesario
- h) Tolerante para un amplio intervalo de parámetros de aguas residuales
- i) Bajo Costo

2.9.2.1 El carbón activado como adsorbente

El carbón activado es uno de los adsorbentes más comunes para remover iones metálicos, pero es muy caro. Esta capacidad se debe principalmente a sus características estructurales y la textura porosa lo que le dan una gran área superficial. Su naturaleza química, permite ser modificado con facilidad por tratamiento químico con el fin de mejorar sus propiedades. Sin embargo el carbón activado presenta muchas desventajas; no es selectiva, la regeneración de carbón activado saturado por medios térmicos y químicos son muy caros y resulta en la pérdida del adsorbente

2.9.2.2 Polímeros naturales como adsorbentes

Recientemente se han estudiado numerosos enfoques para el desarrollo de adsorbentes más baratos y eficaces que contienen polímeros naturales. La eliminación de los metales, los compuestos y las partículas de la solución

de material biológico se reconoce como una extensión a la adsorción y recibe el nombre de biosorción (Hemlatha, 2013).

Ventaja de los biopolímeros

Los sorbentes son materiales de bajo costo obtenidos a partir de recursos naturales en crudo. Los materiales son versátiles en propiedades con respectivos grupos funcionales. Los biopolímeros proporcionan excelente efecto quelante y complejante para una amplia variedad de contaminantes incluyendo; colorantes, metales pesados y compuestos aromáticos

-EL proceso de regeneración es fácil

- La biosorción, en especial el quitosano, surge de una tecnología que intenta vencer las desventajas selectivas del proceso de adsorción

2.9.2.2.1 El Quitosano para el tratamiento de aguas residuales

El quitosano ha tenido muchas aplicaciones debido a la presencia del grupo reactivo $-NH_2$ en la posición 2 y 2 grupos hidroxilo en la posición 3 y 6, respectivamente del 2-deoxi-D-Glucosa residual. Debido a la presencia del grupo amino en la posición 2 y un grupo hidroxilo en la posición 3, el quitosano puede formar quelatos con la mayoría de los iones metálicos. Además siendo un polímero catiónico, puede adsorber muchas especies cargadas negativamente que provienen del medio acuoso. Además de su capacidad de enlace debido que contiene muchos grupos funcionales; es muy barata su producción, debido a que la quitina es el segundo biopolímero más abundante después de la celulosa; como material funcional ofrece un conjunto único de características tales como: la naturaleza hidrofílica, biocompatibilidad, biodegradabilidad, propiedades antibacterianas y una importante afinidad a las proteínas. Es biológicamente inerte, seguro para los seres humanos y para el medio ambiente. Los grupos amino que presenta el quitosano son fuertemente reactivos con iones metálicos. En efecto, los átomos de nitrógeno tienen dobletes de electrones libres que pueden reaccionar con cationes metálicos. De forma que los grupos amino son, por tanto responsables de la aceptación de cationes metálicos. Sin embargo los grupos amino son fácilmente protonados en soluciones ácidas, por tanto es posible la atracción

electrostática de aniones metálicos. De forma que entonces se propone que la adsorción de iones pesados al quitosano es posible por:

- a) La coordinación en el grupo amino en un diseño colgante o en combinación con grupo vecino hidroxilo (quelación)
- b) Atracción electrostática
- c) Intercambio de iones con un grupo amino protonado a través del intercambio de protón o anión

Es por esa razón que el quitosano es útil para el tratamiento de aguas residuales. Se ha observado que el quitosano tiene una elevada capacidad de unión al metal, por lo que se ha encontrado que es buen adsorbente para iones metálicos. El uranio presenta la mejor adsorción al quitosano frente a los otros iones metálicos. Por otra parte se ha estudiado la biosorción de la plata bajo diferentes condiciones experimentales, la adsorción de los aniones molibdatos a través de la presencia de un exceso de iones cloruro o nitrato, con una selectividad al quitosano en la presencia de Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , con coeficientes de selectividad que abarcan un intervalo de 10-10000. Se ha utilizado el quitosano para eliminar el mercurio de las soluciones, indicando que depende de tiempo de tratamiento y del tamaño de la partícula.

Se ha estudiado la adsorción del Cd^{+2} en el polvo de quitosano sobre el intervalo de concentración que va de 1-10 ppm empleando diferentes tamaños de partículas que adoptan un procedimiento similar para remover el mercurio. (Hemlatha, 2013).

Modificaciones del quitosano

Los cambios en el quitosano introducen propiedades especiales al interior de los biopolímeros que amplían su campo potencial de aplicaciones

Modificaciones físicas

Una de las ventajas más interesante es su versatilidad. El material puede ser fácilmente modificado y por tanto adquirir diferentes formas tales como: polvo, nanopartículas, fibras, membranas, perlas de gel, panales.

Perlas de Quitosano

El quitosano tiene muy baja área específica que oscila entre 2 y 30 m²g⁻¹. Pero al entrecruzarlo con glutaraldehído se constituyen las cuencas o poros de quitosano, estas presentan un área específica que va de 180-250 m²g⁻¹. Esto modifica significativamente sus características porosas y por tanto sus propiedades de adsorción (Guibal,1998). Los poros de quitosano reticulado han mostrado tener capacidades muy altas de adsorción para eliminar colorantes aniónicos, cuya máxima monocapa de adsorción varía de 1.911 y 2.498 g/kg a los 30°C, teniendo esta forma una mayor capacidad de adsorción que la quitina. Se ha observado que el sitio más importante del quitosano se ubica en el grupo amina, que es susceptible a ser fácilmente protonado en soluciones ácidas formando $-NH_3^+$. La fuerte atracción electrostática entre el $-NH_3^+$ del quitosano y la tinta aniónica puede ser utilizado para explicar su elevada capacidad de adsorción. Se ha mostrado que las perlas de quitosano reticulado resultan ser un buen adsorbente para eliminar el rojo Congo en soluciones acuosas, dando un resultado de adsorción de 93mg/g de quitosano a pH 6 (Chaterjee S., 2007).

Membranas

A nivel industrial, las membranas se utilizan a gran escala para producir agua potable en el mar y purificar el agua salobre y con ello para limpiar las afluentes industriales. Se han preparado membranas de gel de quitosano que fueron ampliamente caracterizados en sus propiedades de difusión (Krajewska,2001) encontrando un orden diferente de permeabilidad a través de los diferentes metales iónicos: Cobre, níquel, zinc, manganeso, plomo, cobalto, cadmio y plata.

El entrecruzamiento de las membranas del quitosano con epiclorhidrina ha sido propuesto para mejorar propiedades tales como su porosidad, distribución, resistencia mecánica, estabilidad química y, por tanto sus propiedades de adsorción; de forma que el Cr ha mostrado una máxima capacidad de adsorción a pH 6 (Baroni, 2007).

Hojuelas

Se ha estudiado la estructura en forma de hojuelas para la adsorción de Cr (VI), mostrando un máximo de 92.9% Cr (VI) a pH 3 con 13 g/l (Ramnani,2006) hojuela de quitosano que proviene con una concentración inicial de 30 mg/l Aydin Y.A., 2009) con hojuelas de quitosano de 0.4-4 mm, observó la eliminación de Cr(III) de aguas residuales. La estructura de hojuelas, se ha logrado a partir de la modificación química, donde se introduce el grupo xantato en su esqueleto, utilizando CS₂ bajo condiciones alcalinas. Las hojuelas de quitosano modificados químicamente se utilizó como un adsorbente para la eliminación de iones de cadmio de galvanoplastia efluente residual en condiciones de laboratorio. El consumo de Cd se encontró que era de 357.14 mg/g a pH óptimo de 8 (Chahuahuan D.,2008).

Modificaciones Químicas

Para mejorar la solubilidad del quitosano, se ha modificado químicamente a través de los siguientes métodos: nitración, fosforilación, sulfonación, xantación, acilación, hidroalquilación, formación de la base de Schiff y alquilación. Estas técnicas de modificación permiten que puedan ser aplicados en diversos campos tales como: la medicina, agricultura, tratamiento de aguas adsorción de cationes (Hemlatha,2013).

Los derivados del quitosano

Las elevadas capacidades de sorción del quitosano modificado para los iones del metal pueden ser de gran utilidad para la recuperación de metales valiosos o el tratamiento de efluentes contaminados. Un gran número de los derivados se han obtenido con el objetivo de mejorar la adsorción de iones metálicos a través de la introducción de nuevos grupos funcionales que se incorporan a la cadena principal del quitosano, esto con la finalidad de aumentar la densidad de los sitios de sorción a través de diferentes intervalos de pH con el fin de mejorar la selectividad de adsorción del metal que se desea obtener (Alves y Mano, 2008).

Reticulación del quitosano

Este tipo de modificación se ha logrado con los siguientes reactivos como: formaldehído, glutaraldehído, etilenglicol, etc.. Se ha logrado la adsorción del paladio cerca de pH 2 (Ruiz, 2000). Con el éter corona unido al quitosano se ha observado una gran capacidad de adsorción de metales tales como el Pb^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} (Tang, 2002).

Injertos de quitosano

El injerto del quitosano permite la formación de grupos funcionales derivados del enlace covalente sobre la cadena principal del quitosano. El quitosano tiene dos grupos funcionales susceptibles a ser injertados, que son:

- a) Los grupos amina en unidades acetilados
- b) Los grupos hidroxilo en el carbono en unidades desacetiladas o acetiladas.

También el tipo de injertos que se pueden considerar son:

- a) El injerto con un monómero
- b) El injerto con dos monómeros (Hemlatha, 2013)

Se ha encontrado que el éter azacorona con quitosano y la diaminamesocíclica injertado con el éter corona muestra una elevada selectividad hacia el Cu^{+2} en presencia del Pb^{+2} . (Yang, et. al, 1999)

En el caso del injerto por radiación el quitosano sufre cambios irreversibles en su estructura como consecuencia de las reacciones químicas de las especies primarias que ocurren en la estructura del quitosano irradiado, que generan radicales libres como resultado de la inestabilidad térmica de los grupos del C1, C4 y C5 del anillo piranosa. Estas especies experimentan escisión β con radicales de apertura de anillo en C5 y radicales de división de la cadena C1 y C4 que proporcionan radicales reactivos secundarios y carbonilos que llevan enlaces carbono hidrógeno activados (Gryczka, 2009), que funcionan como microiniciadores para el monómero vinílico o acrílico, los cuales facilitan la formación de cadenas de injerto del copolímero irradiado (Moruya, 2008).

3.9.3 Efecto del pH en la adsorción del Cr (VI)

En el caso del Cr (VI) que existe en medio acuoso como CrO_4^{-2} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ su adsorción al quitosano tiene lugar bajo el mecanismo de intercambio iónico, involucrando al grupo amino cargado positivamente y el grupo CrO_4^{-2} cargado negativamente. El quitosano presenta un $\text{pKa} = 6.3 - 7$, por tanto puede existir protonado a un $\text{pH} < 5$ y en su forma neutra a $\text{pH} > 8$.

La adsorción del Cr (VI) en quitosano ocurre por interacción iónica, a $\text{pH} = 7$ el quitosano existe en su estado neutro. Por debajo de $\text{pH} = 3$ disminuye la cantidad de Cr (IV). Por debajo de $\text{pH} = 2$ Cr(IV) existe como H_2CrO_4 y por tanto en estas condiciones la interacción es nula con el quitosano. (S.P. Ramani S. Saharwal, 2006).

3.10 Determinación del porcentaje de injerto

El rendimiento del injerto se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$Yg (\%) = 100[(Wg - Wo) / Wo] \quad (17)$$

Donde Wo representa el peso inicial de la muestra a injertar y Wg el peso de las películas injertadas.

3.11 Determinación del porcentaje de gel

De acuerdo a la Norma ASTM D2765-95 se determina la cantidad de material insoluble o contenido de gel con la siguiente expresión:

$$\%Gel = 100(\text{Peso del gel} / \text{Peso inicial de la muestra}) \quad (18)$$

3.12 Caracterización

3.12.1. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La región del infrarrojo del espectro se ubica en el intervalo de longitud de onda que va de 0.78 a 1.000 μm . Para su estudio es conveniente dividir el espectro en tres partes, que son cercano, medio y lejano. El principio está basado en el resultado de diferentes cambios energéticos como producto de las transiciones moleculares, las cuales se representan en una representación gráfica denominada espectrómetro, donde se observa la transmitancia en función del número de onda en unidades de cm^{-1}

Para identificar un compuesto orgánico de manera cualitativa, se requieren dos etapas. La primera consiste en determinar los grupos funcionales que se ubican en la región que va de 3600 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , la segunda consiste en comparar el espectro del compuesto a estudiar con los espectros de compuestos puros que contienen los grupos funcionales de la primera fase. En ciertos casos puede ser útil ubicar la huella dactilar que se puede ubicar en el intervalo de 1200 cm^{-1} y 600 cm^{-1} . Esto es porque ligeros cambios en la estructura y constitución de la molécula, generan cambios importantes en la forma y la distribución de picos en esta zona. (Principio des Análisis Instrumental, (Douglas Skoog, 2001).

3.12.2 Termogravimetría (TGA)

Es una técnica que sirve para monitorear el cambio de la masa de cualquier compuesto o polímeros en función del tiempo y de la temperatura a través de un analizador termogravimétrico o termobalanza. Es muy popular en la investigación de los polímeros, en particular para estudiar la estabilidad térmica de los sistemas poliméricos en condiciones de aplicación.

Un análisis rápido para estudiar la estabilidad térmica de polímeros se obtiene mediante la medición de la pérdida de su masa en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante. Un polímero es térmicamente estable, hasta el comienzo de su descomposición, que puede ocurrir a partir de dos formas:

Por despolimerización de la cadena, que consiste en la liberación de unidades monoméricas al extremo de la cadena.

Por degradación aleatoria que consiste en la ruptura de la cadena en puntos aleatorios a lo largo de la cadena, dando una mezcla dispersa de fragmentos.

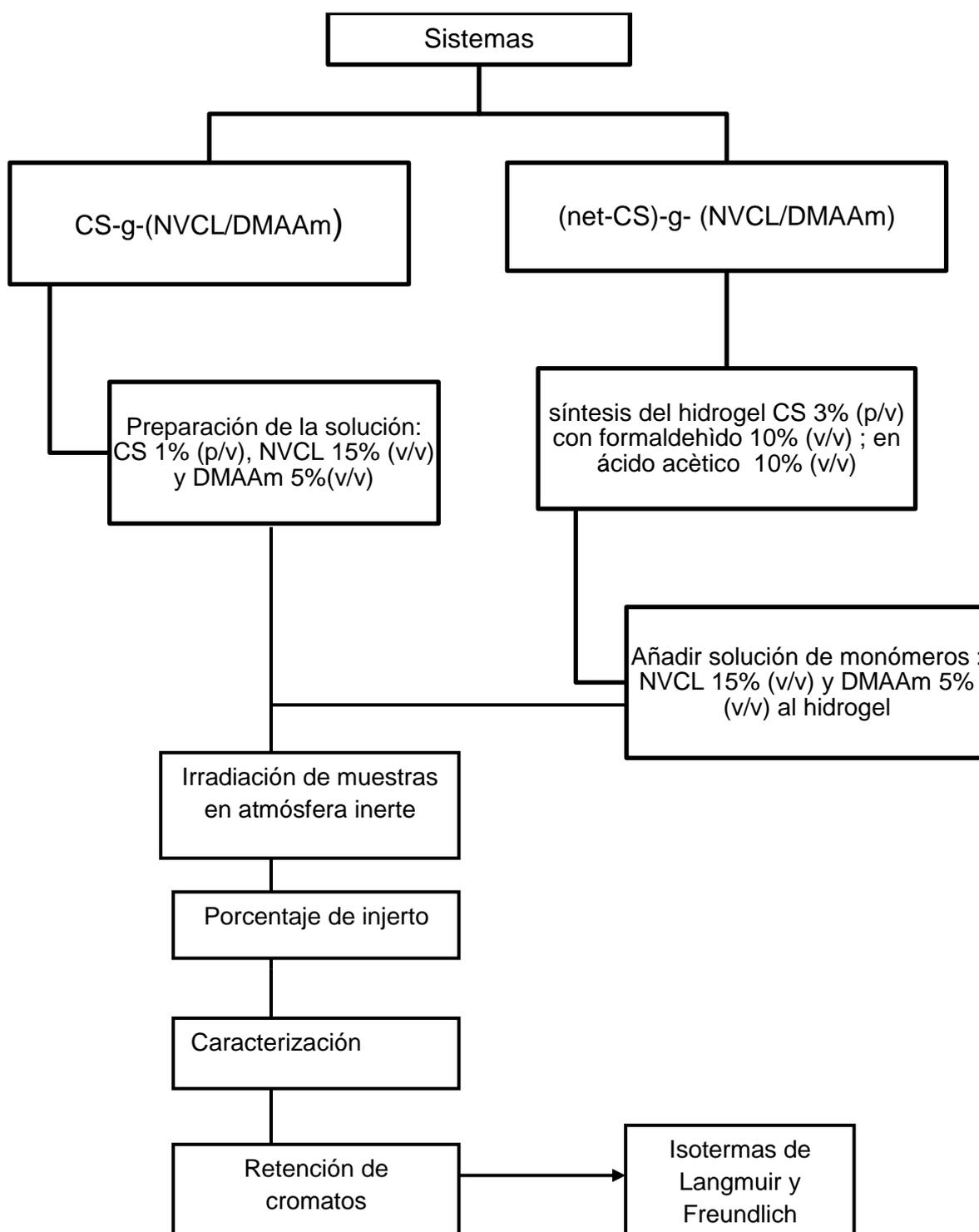
Estos dos procesos pueden ocurrir por separado o juntos; el último caso es más común, pero ambos pueden ser medidos con el TGA.

Procedimiento Experimental

3.1 Materiales y Equipo

Equipo	Reactivo
*Fuente de radiación Co-60 (Gamma beam 651 PT, Nordion International)	Quitosano de bajo peso molecular de Sigma Aldrich (se empleó como se recibió del envase)
*Espectrofotómetro UV/Vis modelo Specord 200 Plus de la marca Analytik Jena	*N-Dimetilacrilamida (DMAA) y N-vinilcaprolactama (NVCL); de Sigma Aldrich. Se destilaron a presión reducida
*Equipo TGA Q50 (TA, instruments, New Castle)	*Formaldehído, metanol, acetona de Sigma Aldrich, se utilizaron como se recibieron)
*Espectrómetro FTIR infrarrojo con transformada	
	*Cromato de potasio de Sigma Aldrich, para realizar disoluciones de retención

3.2 Diseño de experimentos



Esquema 8

3.3 Destilación de los monómeros

3.3.1 Destilación de la N,N-Dimetilacrilamida (DMAAm)

Se monta una torre de destilación al vacío, que incluye una trampa de vacío de nitrógeno líquido para que no se contamine la bomba, con la finalidad de evitar la homopolimerización del monómero

3.3.2 Destilación de la N-vinilcaprolactama (NVCL)

Se purifica mediante destilación al vacío, en forma similar a la DMAAm, con una trampa de nitrógeno líquido. Esto es para evitar la homopolimerización del compuesto a temperaturas elevadas.

3.4 Preparación de películas de quitosano al 1%

Se pesa una cantidad aproximada de 1.0 gramo de quitosano y se agrega mediante agitación, poco a poco, a una solución de ácido acético al 10% (v/v). Se deja en agitación constante hasta la completa disolución del quitosano en el disolvente, y se lleva al aforo en un matraz volumétrico de 100 ml.

A una caja petri de 15 ml se le agregan 30 ml de la solución. Primero se empieza con 15 ml y conforme se evapora el disolvente en la campana se le continúa agregando hasta llegar a los 30 ml. Posteriormente la muestra se seca a peso constante en una estufa de vacío.

3.5 Reticulación de la solución del quitosano con formaldehído al 10% (v/v)

Se prepara la solución de quitosano como en el apartado 3.2. Se agrega una proporción del 10% de formaldehído. Se agita manualmente la solución por 5 minutos, se tapa por 24 horas. Se añaden a las cajas petri de 15 ml para formar las películas (poco a poco, conforme se evaporan hasta haber añadido el total de la solución preparada). Se terminan de secar al vacío hasta peso constante. Se agrega un exceso de ácido acético por 24 horas, en agitación constante, para eliminar el homopolímero de CS no reticulado. Se realiza el tratamiento con sosa 0.1 M mediante agitación, para eliminar el ácido acético residual. Se lava y decanta hasta que la solución alcance el pH=7. Se pone a secar a peso constante. Para determinar el porcentaje de reticulación se utiliza la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Reticulación} = \frac{100 \times \text{Peso de la muestra}_{\text{final}}}{\text{Peso de la muestra}_{\text{inicial}}} \quad (19)$$

3.6 Preparación del injerto binario NVCL (15%), DMAAm (5%) en quitosano 1% (CS-g-(NVCL/DMAAm)) , por el método de irradiación directa .

Se pesa 1.0 g de quitosano y se agrega poco a poco, en agitación constante a 50 ml de ácido acético al 10%. Se le agrega 15 ml de vinilcaprolactama (indispensable realizar el calentamiento a una temperatura de aproximadamente 50 grados centígrados, así como el material para trasvasarlo; esto para evitar precipitación por enfriamiento del polímero). Se añaden 5 ml de N, N dimetilacrilamida. Se afora a 100 ml con ácido acético al 10%..

A las ampollitas a irradiar, en primer lugar se determina el peso de las muestras, se agregan a las ampollitas sin disolvente. Se les añade 7 ml de la solución de monómeros preparada a temperatura ambiente.

Para determinar el volumen inicial del quitosano añadido que es muy difícil de calcular debido a su viscosidad y adhesión a los recipientes. En primer lugar se determina la siguiente relación, 10 ml de una solución de CS al 1% (p/v) pesan 9.8046gramos.Y de esta forma se determina la siguiente ecuación

$$Volumen_{inicial} = \frac{Peso\ de\ la\ muestra\ inicial \times 10\ mL\ de\ CS\ 1\%}{9.8046\ g\ de\ CS\ 1\%} \quad (20)$$

Se burbujea argón en las ampollitas con las muestras y la solución de monómeros, para eliminar la presencia de oxígeno, durante al menos de 20 minutos. Se sella la ampollita.Se irradian las muestras a una intensidad de 9.495 kGy/ h. a un intervalo de dosis que va de 2.5 a 15 kGy.Se vierte la solución de la ampollita en al menos 400 ml de acetona, agregándola poco a poco con agitación manual constante, para la precipitación del copolímero de injerto.El precipitado se pone en agitación magnética por 24 horas. Se filtra las muestra al vacío y se secan a peso constante. Se calcula el injerto porcentual mediante la siguiente relación

$$\% \ de \ injerto = \frac{Peso \ final \ del \ copolímero \ de \ injerto - Peso \ inicial \ del \ CS}{Peso \ inicial \ del \ CS} \quad (21)$$

Para determinar la intensidad de radiación o razón de dosis empleada del Co-60, la cual cambia constantemente de acuerdo a su decaimiento radiactivo con una vida media de 5.2 años, se realizan cálculos mediante la siguiente ecuación:

$$A_T = A_0 e^{-\beta t} \quad (22)$$

$$\text{Donde } \beta = \frac{0.693}{(5.2 \text{ años}) \times (365 \text{ días})} \quad (22)$$

En donde λ es la constante de decaimiento del Co-60, t es el tiempo transcurrido, A_0 es la actividad inicial del Co-60 y A_T es la actividad remanente después del tiempo transcurrido T .

Estos datos están en función de que la vida media del Co⁶⁰ es de 5.2 años, de que un año equivale a 365 días y de que han transcurrido 90 días desde la actividad que se tenía al inicio, representada por A_0 . Por tanto el factor de correlación de decaimiento estaría determinado por la siguiente expresión.

$$F = e^{-\frac{(0.693 \times 90)}{(5.2 \times 365)}} \quad (23)$$

Y este resultado se sustituye en la ecuación (4) y se obtiene una nueva actividad y/o razón de dosis, tomando en cuenta que A_0 es igual a 9.81 kGy/h. Para calcular el tiempo a la cual se irradian las muestras, se tiene la siguiente ecuación:

$$\text{Tirradiación (min)} = \frac{60 \text{ min} \times D}{\text{Razón de dosis}} \quad (24)$$

Donde D representa la dosis de irradiación. Esta ecuación se utiliza esta para determinaciones sucesivas

3.7 Injerto binario por método de irradiación directa en gel de quitosano 3% (net-CS 3%)

Se pesa en una ampollita 0.1 g de la muestra del gel C S3% y se le agrega 7 ml de la solución NVCL (15% v/v) y DMAAm (5% v/v) en metanol durante 24 horas, para que la muestra llegue a su hinchamiento máximo, transcurrido ese tiempo, se elimina el exceso de disolvente por decantación. Con el fin de eliminar el oxígeno presente, se burbujan las ampollitas con argón durante 20 min; se sellan y se irradian en un intervalo de dosis de 2.5-15 kGy con una intensidad de 10 kGy/h. Posteriormente se

abren, se añade ácido acético al 1% se dejan reposar por 24 horas, se trasvasa y se extrae el gel con agua durante 24 horas, esto para eliminar los monómeros o el copolímero de los mismos que no se injertó en el CS. Para determinar el porcentaje de injerto se utiliza la ecuación 3

3.8 Caracterización

3.8.1 FTIR-ATR

La caracterización de los compuestos se realizó en el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk CT) con el accesorio de reflectancia atenuada (ATR) con punta de diamante; en un intervalo de número de onda que va de 4000 a 600 cm^{-1} .

3.8.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para realizar la evaluación de la estabilidad térmica se usó un equipo de termogravimetría, modelo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle). Se colocó una muestra con un peso aproximado que va de 10 a 15 mg.. Se sometió a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera de nitrógeno, empezando desde temperatura ambiente hasta 800 $^{\circ}\text{C}$.

3.9 .Determinación espectrofotométrica de la adsorción de Cromatos en películas de quitosano y del injerto binario de quitosano con N-vinilcaprolactama y N,N, dimetilacrilamida.

Se prepara la solución de K_2CrO_4 a una concentración de 1×10^{-3} molar (M). Para conocer la óptima longitud de onda de la muestra de K_2CrO_4 . Se corre la muestra en el espectrofotómetro en un rango de 190-800nm, con ello se determina que la máxima absorbancia de la muestra es de una longitud de onda de 375 nm. Para determinar la curva de calibración, se determina el valor de las absorbancias a diferentes concentraciones de K_2CrO_4 . Los valores utilizados fueron: $4 \times 10^{-4}\text{M}$, $2 \times 10^{-4}\text{M}$, $6 \times 10^{-4}\text{M}$, $1 \times 10^{-4}\text{M}$, $5 \times 10^{-5}\text{M}$, $8 \times 10^{-5}\text{M}$. Se pesan aproximadamente 0.10 g de la muestra y se agregan 50 ml de una solución de $6 \times 10^{-4}\text{M}$ de CrO_4^{2-} y con esto se realiza el estudio de retención de cromatos a diferentes tiempos, para determinar el tiempo de máxima retención para los sistemas.

3.9.1 Determinación del porcentaje de máxima retención al tiempo de máxima retención

Se realiza la determinación de la retención máxima al tiempo de retención máxima para cada sistema, a diferentes concentraciones que abarcan un intervalo que va de $6 \times 10^{-5} \text{M}$ a $5 \times 10^{-4} \text{M}$. Y con la siguiente ecuación se determina el porcentaje de máxima retención a diferentes concentraciones.

$$\% = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (25)$$

En donde C_f es la concentración final, después de la retención y C_i es la concentración inicial de la solución de cromatos en mg/ml.

3.9.2 Isotermas de adsorción (Langmuir y Freundlich)

A partir del tiempo de máxima retención de cada sistema, se determina el valor de máxima retención de cromatos por gramo de muestra, expresada por Q_o (mg/g). Se repite el procedimiento anterior pero sólo se mide la absorbancia al tiempo de máxima retención a diferentes concentraciones que abarcan un intervalo del orden de $6 \times 10^{-5} \text{M}$ a $5 \times 10^{-4} \text{M}$. Los resultados de la retención máxima o Q_o y la concentración de cromatos se utilizan para tabular las siguientes ecuaciones, y con ello determinar las isotermas de Freundlich y Langmuir

(

$$\log Q_o = \frac{1}{n} \log C_i + \log K_F \quad (26)$$

Q_o representa la máxima retención (mg/g), C_i es la concentración de K_2CrO_4 en agua (mg/l) y K_F representa la constante de Freundlich

$$\frac{1}{Q_o} = \frac{1}{N} + \frac{1}{K_{eq} N C_i} \quad (27)$$

donde K_{eq} representa la constante de Langmuir y N el número de sitios intersticiales del adsorbente

Capítulo 4. Resultados

4.1 Porcentaje de reticulación del gel CS

Se encontró que la preparación de (*net*-CS) 1% presentó una reticulación del 88% y del (*net*-CS) 3% del 90.7%. Esto quiere decir que la mayoría de las cadenas del quitosano se entrecruzan con otras, mientras que alrededor del 10% quedan sin interconectarse con otra.

4.2 Injerto binario en un paso, en el polímero CS-g- (NVCL/DMAAm)

La síntesis se realizó por irradiación directa de los monómeros NVCL y DMAAm en una relación 15/5 a una concentración de CS 1% en ácidoacético, obteniendo los siguientes resultados

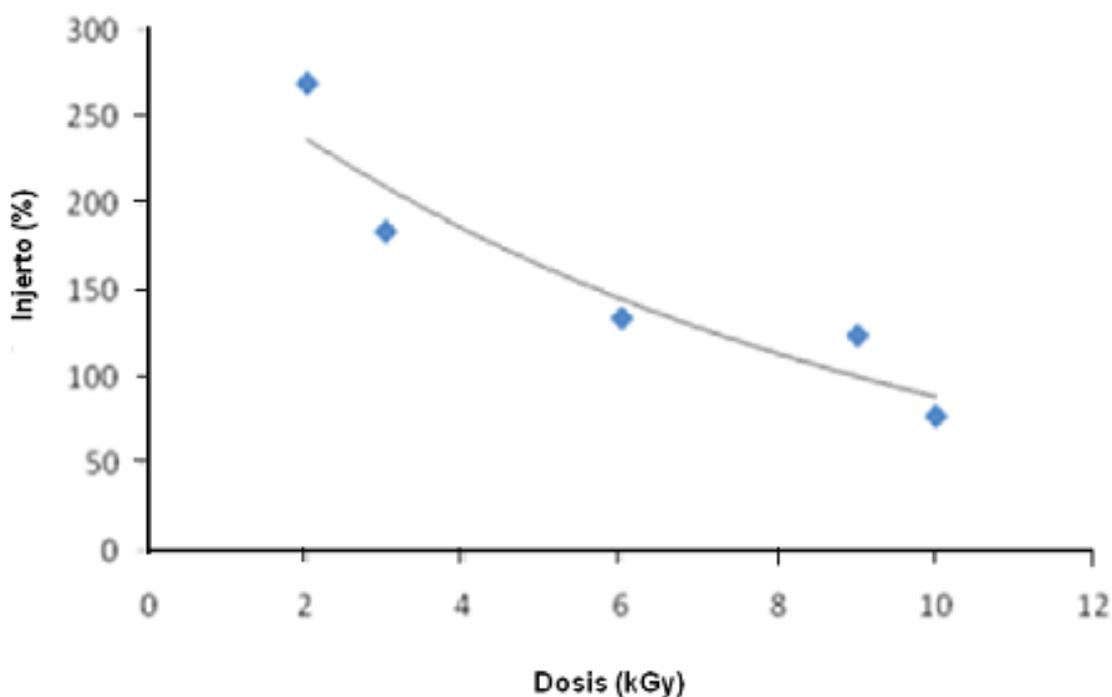


Figura 1. Efecto de la dosis de radiación en el porcentaje de injerto binario en CS 1%.

Se observa que a bajas dosis se tienen resultados con altos porcentajes de injerto, esto es porque el DMAAm se injerta con gran facilidad a la matriz polimérica por no presentar impedimento estérico con respecto a los demás monómeros. A dosis más altas el DMAAm se polimeriza y el quitosano se descompone por apertura de anillo o escisión de cadena. Por otra parte el

NVCL a través del nitrógeno de su estructura se une a cualquiera de los radicales formando un copolímero injertado monómeros, a dosis de 10 kGy no genera resultados por debajo del 50% de injerto, porque el NVCL se injerta efectivamente a la matriz polimérica.

4.3 Injerto binario en un paso en el gel CS (*net-CS*)-g- (NVCL/DMAAm)

A la matriz del gel de quitosano reticulado (*net-CS*) 3% se le agregó una solución de los monómeros en metanol y se realizó la irradiación directa, obteniendo lo siguiente:

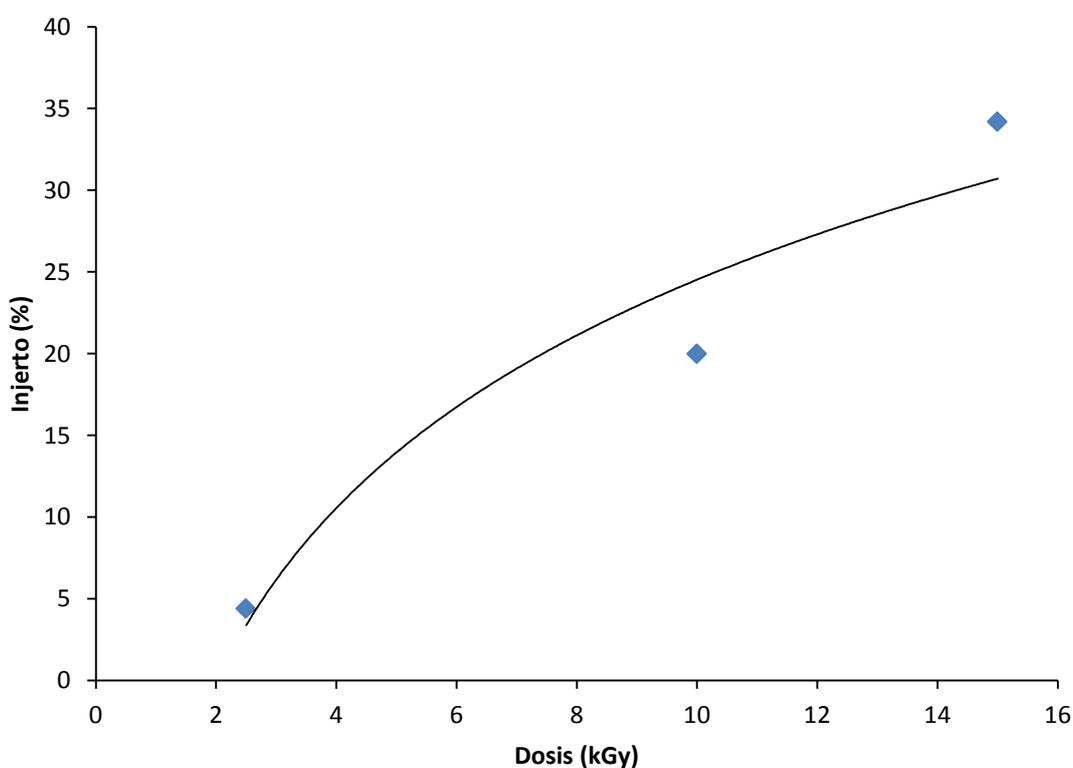


Figura 2. Efecto de la dosis de radiación en el porcentaje de injerto binario en un paso sobre el gel de CS.

En el gel de quitosano el porcentaje de injerto aumenta conforme incrementa la dosis hasta cierto intervalo, por debajo de 20 KGy. Los porcentajes de inserción no generan valores tan altos como en el caso anterior. Esto es porque la red de CS está muy reticulada es decir alrededor del 90% de la cadena del quitosano

está conectado con otra, esto dificulta la difusión del monómero; por eso conforme aumenta la dosis el injerto se lleva a cabo principalmente en la superficie, pero no de una manera tan significativa como ocurre en el injerto sin previa reticulación del quitosano. El valor máximo de injerto que puede alcanzar el sistema es de alrededor del 34 %. Comparativamente muy bajo con el 270% que incluso pudo alcanzar el primer sistema.

4.4. Tiempo de máxima retención de Cromatos

4.4.1 Curva de calibración

Se llevó a cabo la curva de calibración a diferentes concentraciones de K_2CrO_4 en agua. Se midió la absorbancia de cada concentración cromato de potasio en agua en un intervalo que va desde 6×10^{-4} hasta 5×10^{-5} Molar (M) y con ello se obtuvo la siguiente gráfica que sirve para determinar la retención de cromatos en los diferentes sistemas.

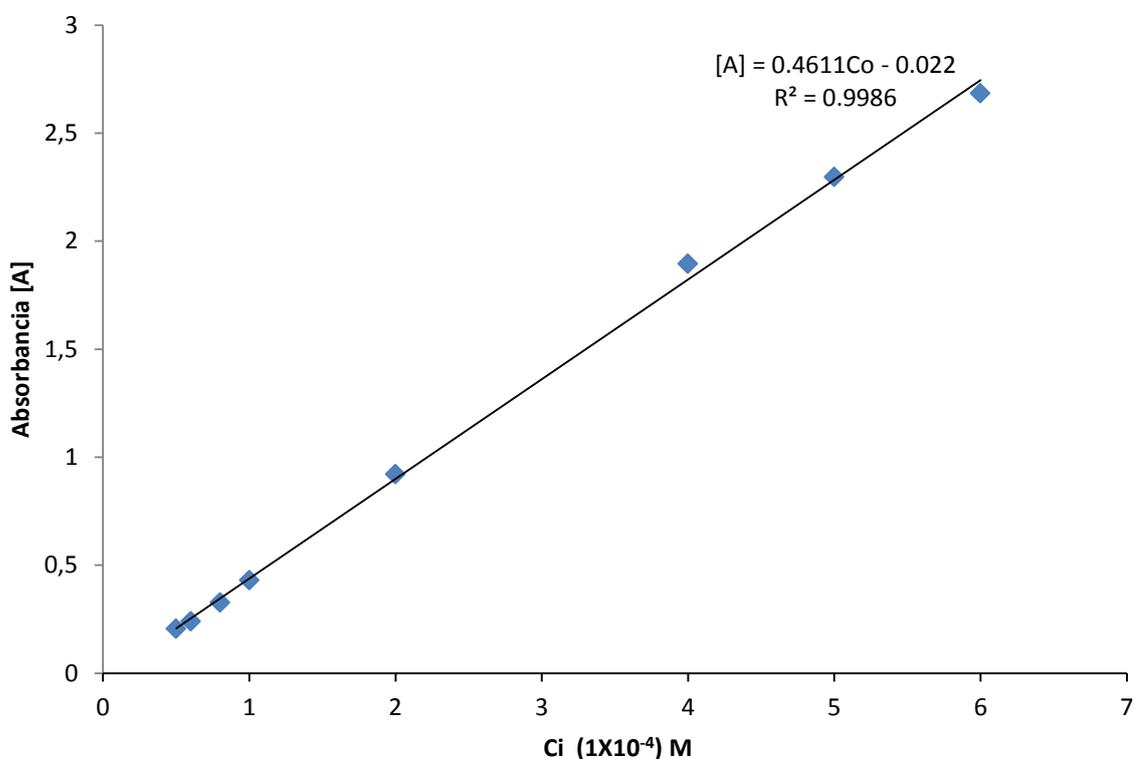


Figura 3. Curva de Calibración de soluciones de K_2CrO_4 en agua, obtenida por espectroscopía UV-visible. Donde M representa la concentración Molar de la solución

4.4.2 Estudio del tiempo máximo tiempo de retención de cromatos

Se utilizó la concentración de $6 \times 10^{-4} \text{M}$ porque presenta la mayor absorbancia registrada en la curva de calibración, por tanto serviría de parámetro para conocer el máximo tiempo de retención de los sistemas poliméricos.

4.4.2.1 Determinación del máximo tiempo de retención de cromatos (mg/g ads) en (*net*-CS 1%)

Al principio se intentó realizar la adsorción en la película de quitosano formada pero sin tratamiento previo con formaldehído para formar el gel, como se deshizo por disolución conforme se realizaban las lecturas de absorbancia. Entonces se optó por formar (*net*-CS 1%) para que no se disolviera. Finalmente se obtuvieron los siguientes resultados, representados en la siguiente gráfica.

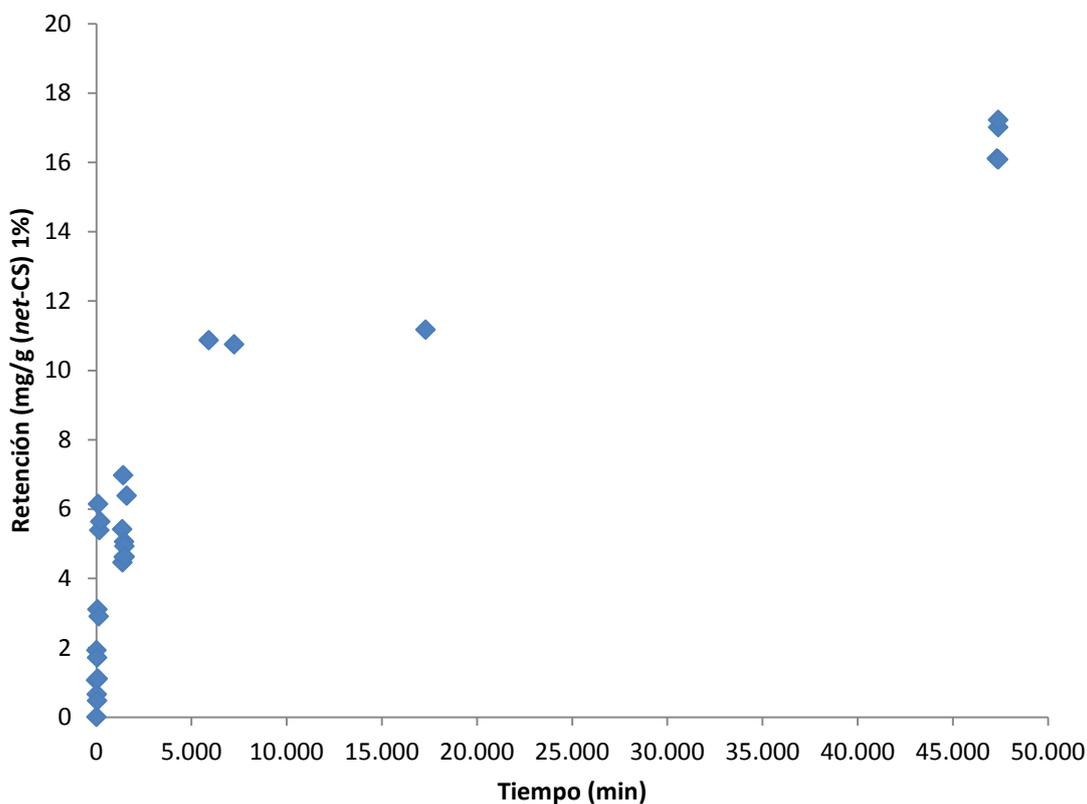


Figura 4. Gráfico que representa el Tiempo de máxima de retención máxima de cromatos $6 \times 10^{-4} \text{M}$ en la matriz (*net*-CS 1%).

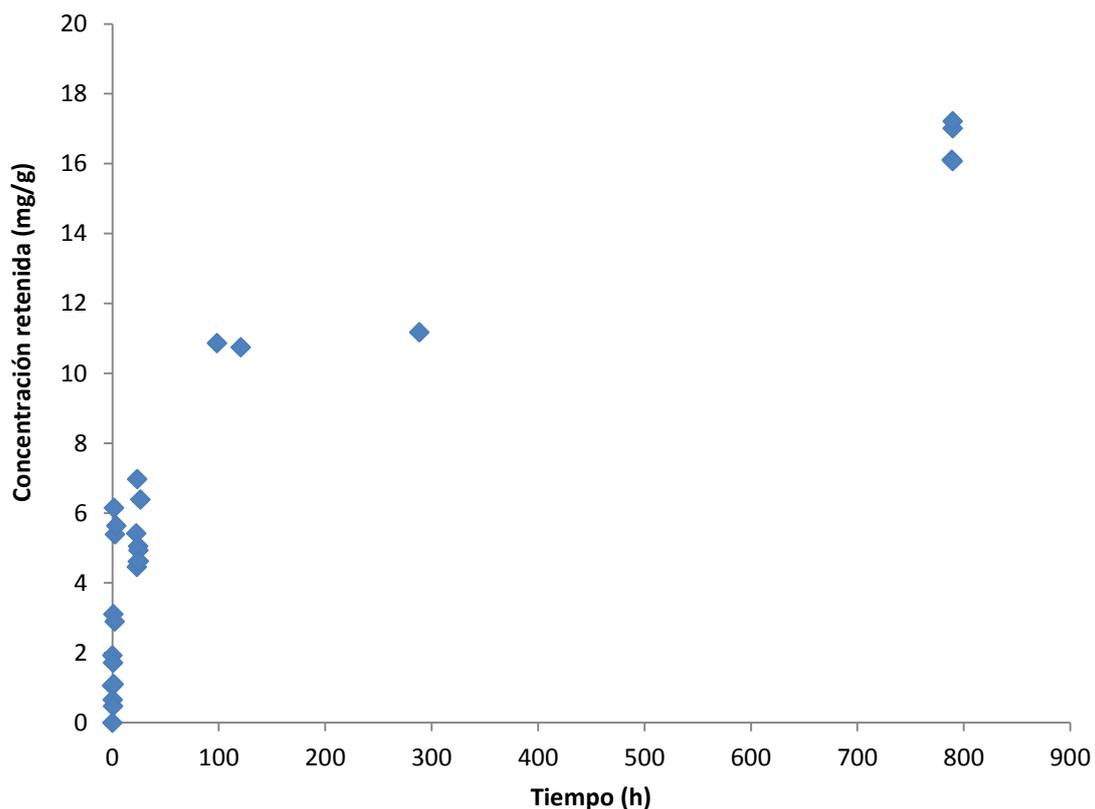


Figura 5. Gráfico que representa el tiempo de máxima de retención máxima de cromatos 6×10^{-4} M en la matriz (*net-CS* 1%).

Después de aproximadamente 800 horas se logra la máxima retención de cromo, en el gel de quitosano, esto es debido a que es baja la concentración en porcentaje del adsorbente, dificultando con ello el proceso de adsorción de una solución acuosa de K_2CrO_4 a 6×10^{-4} M, logrando así un valor máximo de adsorción de 17.27 mg/g (*net-CS* 3%).

4.4.2.2 Determinación del tiempo máximo de retención de Cromatos en CS-g-(NVCL/DMAAm) (15/5).

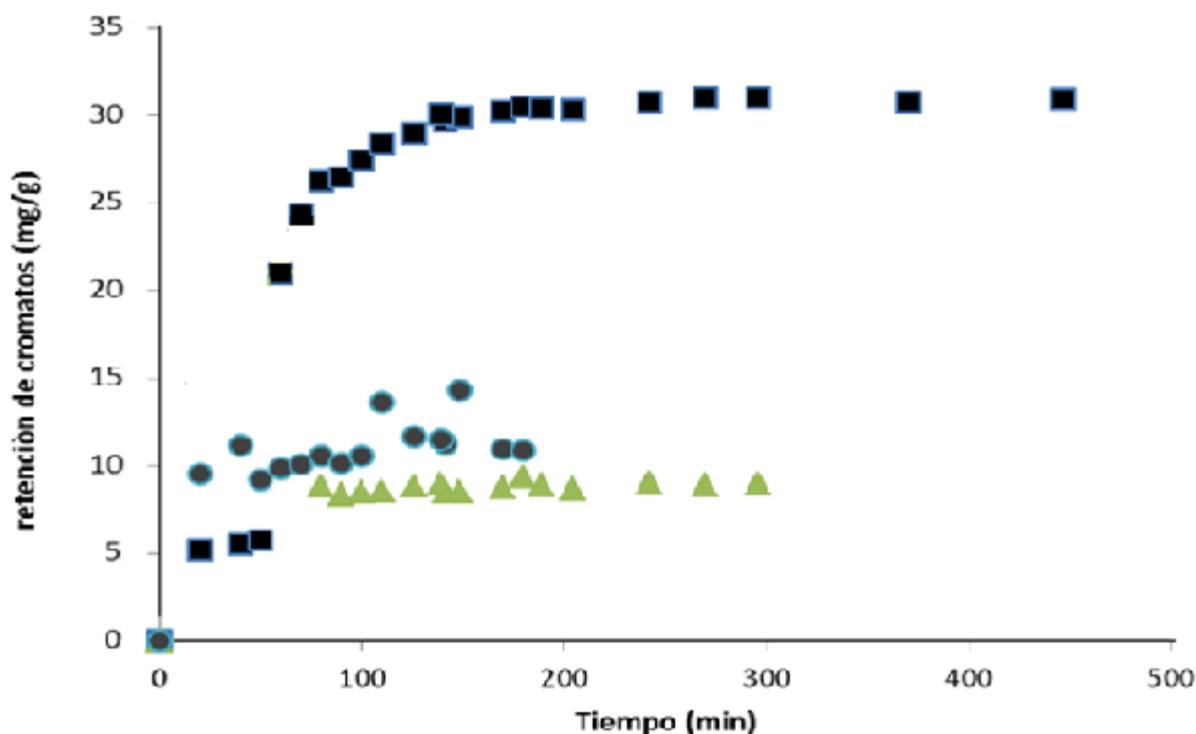


Figura 6. Tiempo de máxima retención de cromatos (mg/g) de CS-g-(NVCL/DMAAm), en una solución del 6×10^{-4} M de K_2CrO_4 . ■ CS-g-(NVCL/DMAAm) injerto 200%. • CS-g-(NVCL/DMAAm) injerto 270%, ▲ CS-g-(NVCL/DMAAm) injerto 184%

El tiempo de máxima retención es de alrededor de 150 min (2.5 h) en los tres casos, a porcentajes mayores o menores del 200% disminuye significativamente. Se observa una óptima retención de cromato a un porcentaje de injerto del 200%, esto es debido a que mejora sus propiedades de hinchamiento a la estructura del polímero al haberle añadido DMMAm, también dificulta la solubilidad del adsorbente por el NVCL confiriéndole a la estructura propiedades hidrofóbicas. Estos dos monómeros injertados en conjunto muestran un mejoramiento en las propiedades de adsorción del quitosano, pues además de que interacciona eficientemente con los cromatos de la solución, el NVCL por ser anfifílico y el DMAAm por ser hidrofílico; mejoran sus propiedades de hinchamiento para captar una mayor cantidad de cromatos de lo que podría el CS, por sí solo.

Con el siguiente gráfico se pretende explicar con más detalle la figura anterior

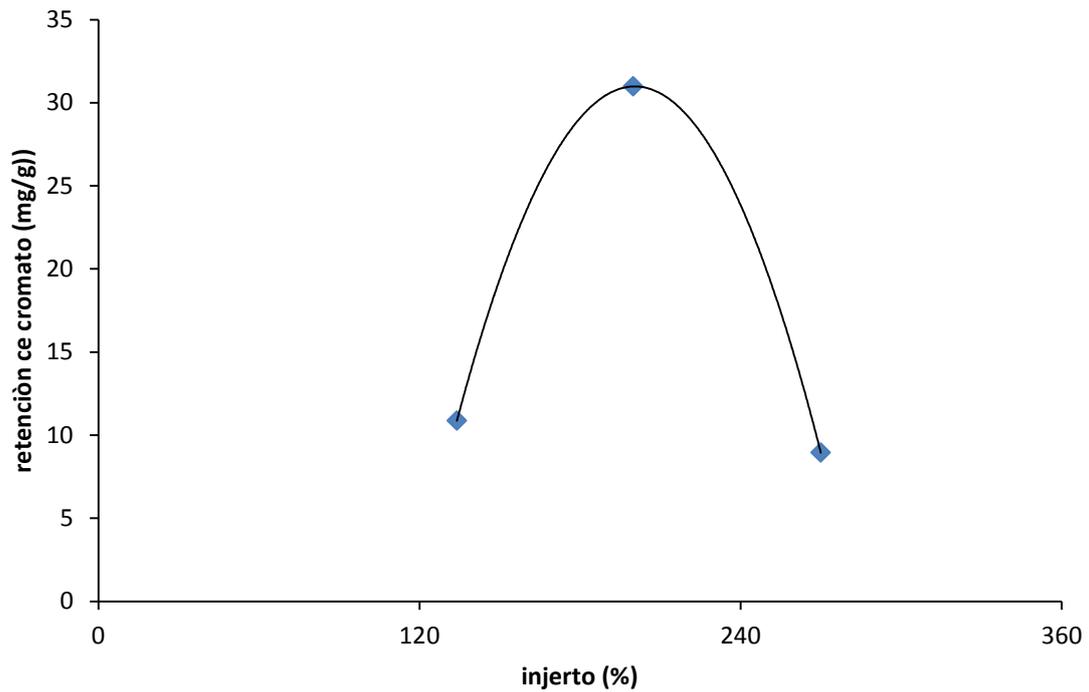


Figura 6 .efecto del porcentaje de injerto en la retención del cromato, en una solución de 6×10^{-4} M

Se observa que la máxima retención en el sistema se logra empleando muestras que se injertaron al 200% esto es porque la red tiene una importante cantidad de DMAAm que le confiere propiedades de hinchamiento a la estructura, pero a más altos porcentajes incrementa significativamente la cantidad de DMAAm y como retiene menos cromato que el CS, entonces se dificulta la difusión de los cromatos al polímero .La máxima retención lograda con el injerto al 200% fue de 30.98 mg/g CS-g-(NVCL/DMAAm).

4.5 Porcentaje de máxima retención de cromato en las soluciones de K_2CrO_4

4.5.1 Porcentaje de retención de cromatos en función de la concentración inicial.

Para estudiar esta parte, tomo en cuenta la curva de calibración previamente trazada y con ciertos cálculos consecutivos se llegó finalmente a las siguientes gráficas aquí representadas a continuación:

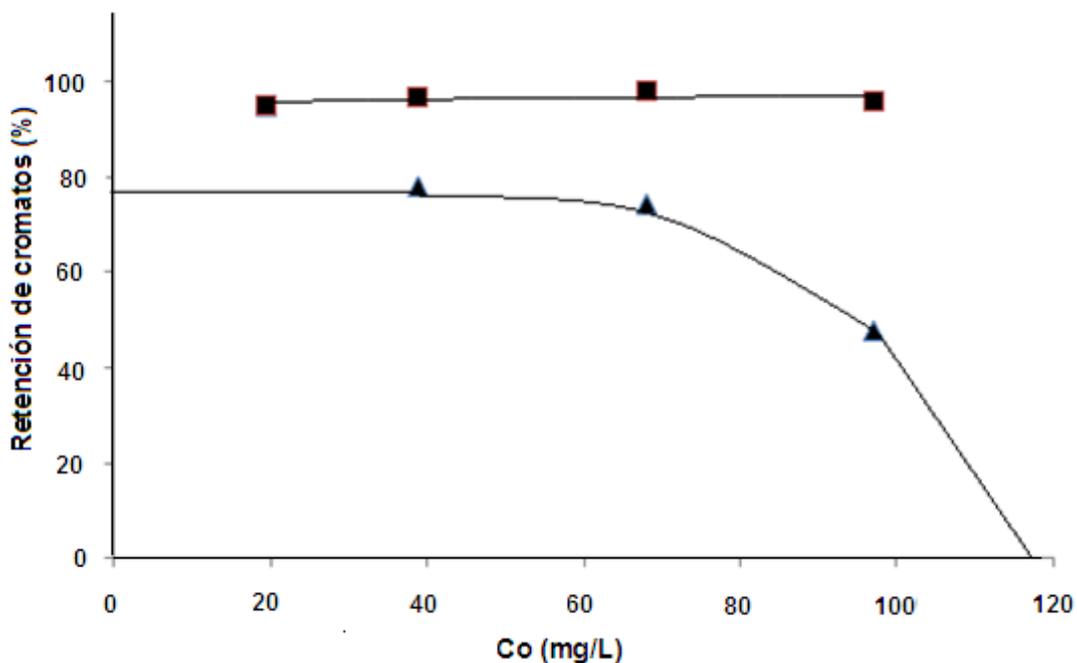


Figura 7 . Porcentaje de retención de cromatos en función de la concentración inicial del sistema ▲ (*net-CS* 3%) y sistema ■ (*net-CS* 1%) al tiempo de máxima retención

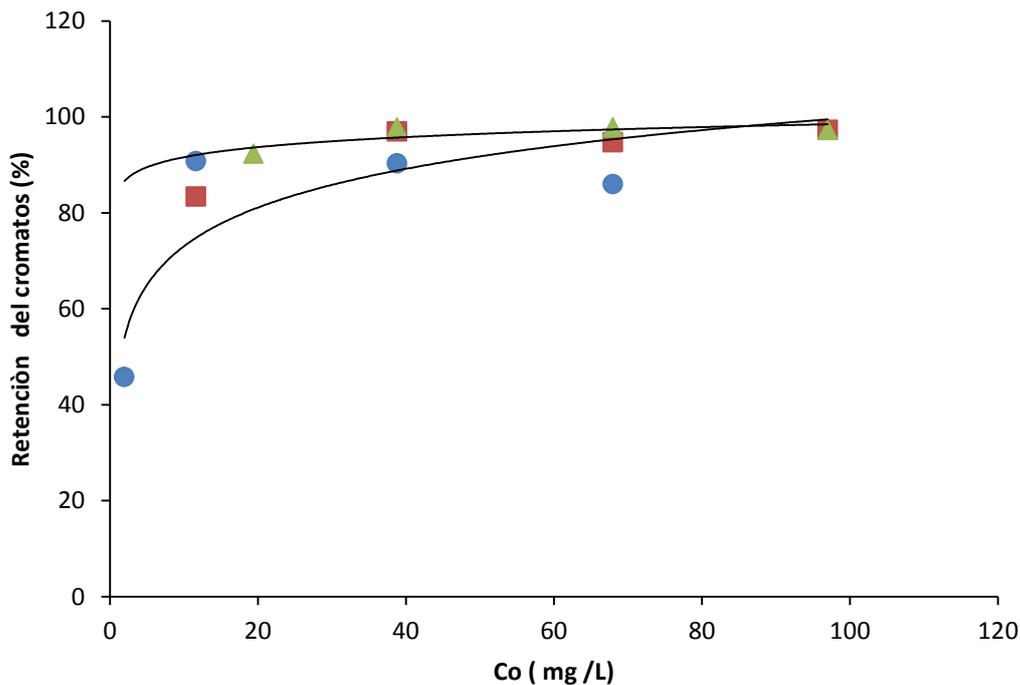


Figura 8. Porcentaje máxima retención de cromatos en diferentes sistemas: de injerto: ● CS-g-(NVCL/DMAAm) injerto 184%, ■ (*net*-CS)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 5%, ▲ (*net*-CS)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 21%.

En la figura 8 se puede observar que el mejor retención de cromatos lo presenta el sistema 21% de injerto (*net*-CS)-g-(NVCL/DMAAm) esto es debido a que el gel en su estructura al estar injertado con los monómeros NVCL y DMAA favorece la adsorción de los cromatos y se evita su eventual disolución, por el agente reticulante añadido que refuerza su estabilidad química en condiciones ácidas, estas variables en conjunto evitan la desorción del sistema y por tanto produce una buena interacción de los cromatos a la matriz del polímero. Por tanto a 68 mg/l de concentración de cromatos se observa un máximo porcentaje de retención del 97.8. No ocurre así con el sistema CS-g-(NVCL/DMAAm), esto es porque a pesar de las propiedades anfífilicas del NVCL e hidrofílicas del DMAAm, es un polímero que tiende a disolverse con el tiempo, porque la membrana reticulada permite que haya una interacción más limitada de los iones del medio, modificando la difusibilidad de los iones cromatos y por tanto su adsorción. es por eso que se un porcentaje máximo de retención del 86% a 68 mg/l. Por otra parte el sistema 5 % de injerto (*net*-CS)-g-(NVCL/DMAAm) presenta una máxima retención del 94.7 % a 68 mg/L.

4.5.2 Porcentaje de retención de cromato en los sistemas en función de la máxima retención (Qo)

Tabla 1. Influencia de la concentración inicial en la máxima retención de cromatos y en su porcentaje de remoción del sistema (*net-CS 1%*). En donde Qo es la máxima retención de cromatos

Co [M]	Qo (mg/g)	Retención (%)
1×10^{-4}	8.8	95.04
2×10^{-4}	14.6	78.2
5×10^{-4}	23.3	48

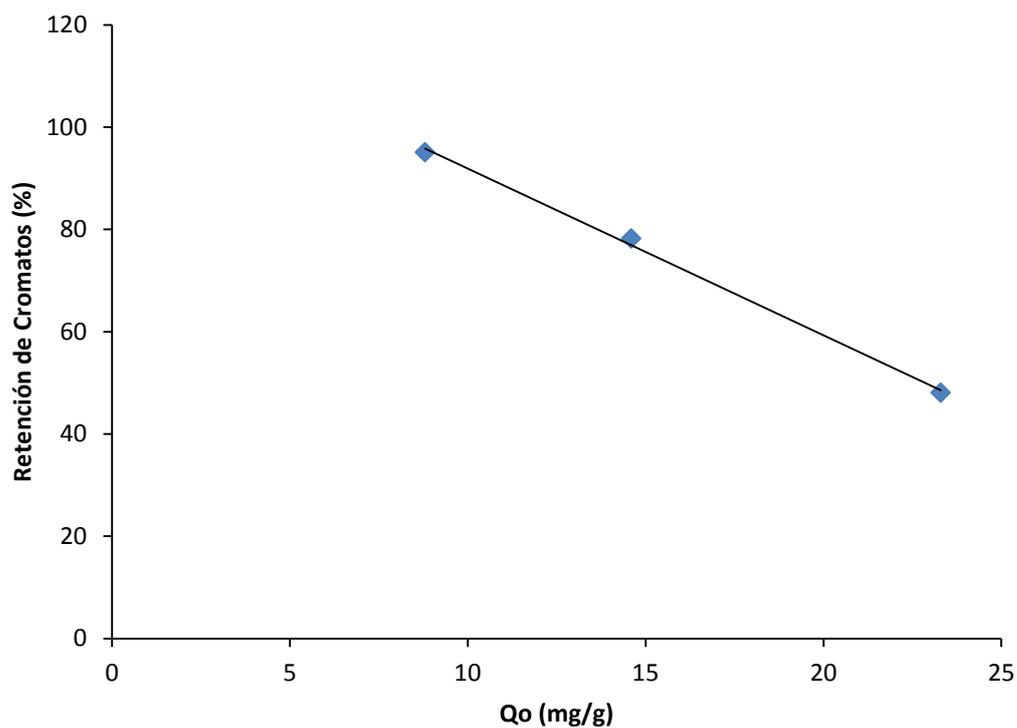


Figura 9. Porcentaje de retención de cromatos del sistema (*net-CS 1%*) en función de Qo

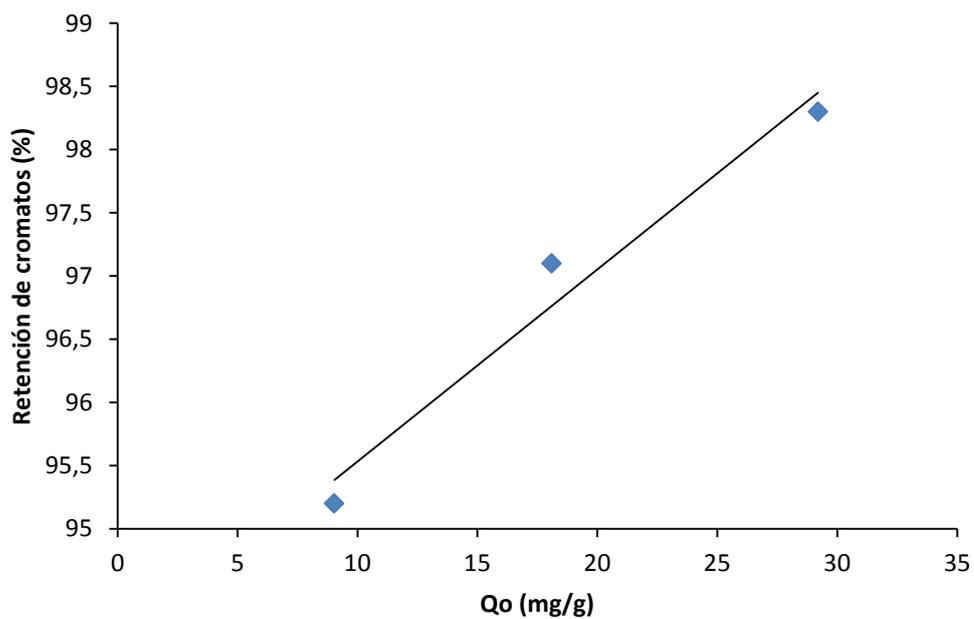


Figura 10. Porcentaje de retención de cromatos del sistema (*net*-CS 3%) en función de Qo

Tabla 2. Resultados de la influencia de la concentración inicial en la máxima retención de cromatos y en su porcentaje de retención cromatos en el sistema (*net*-CS 3%)

Co [M]	Qo (mg/g)	Retención (%)
1×10^{-4}	9.035	95.2
2×10^{-4}	18.1	97.1
3.5×10^{-4}	29.2	98.3
5×10^{-4}	30	96

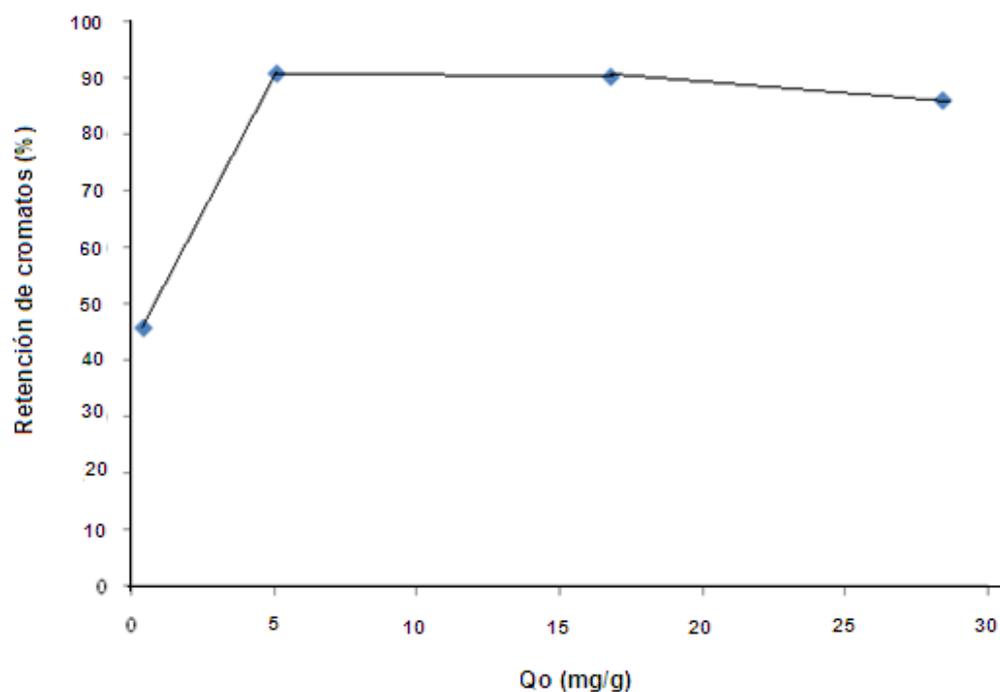


Figura 11. función del porcentaje de retención de cromatos en el sistema CS-g-(NVCL/DMAAm) injerto 184%, en función de Qo

Tabla 3. . Resultados de la influencia de la concentración inicial en la máxima retención de cromatos y en su porcentaje de retención cromatos en el sistema CS-g-(NVCL/DMAAm) injerto 184%

Co [M]	Qo (mg/g)	Retención (%)
1×10^{-5}	0.43	45.8
6×10^{-5}	5.097	90.82
2×10^{-4}	16.78	90.25
3.5×10^{-4}	28.4	86.07
5×10^{-4}	14.85	31.5

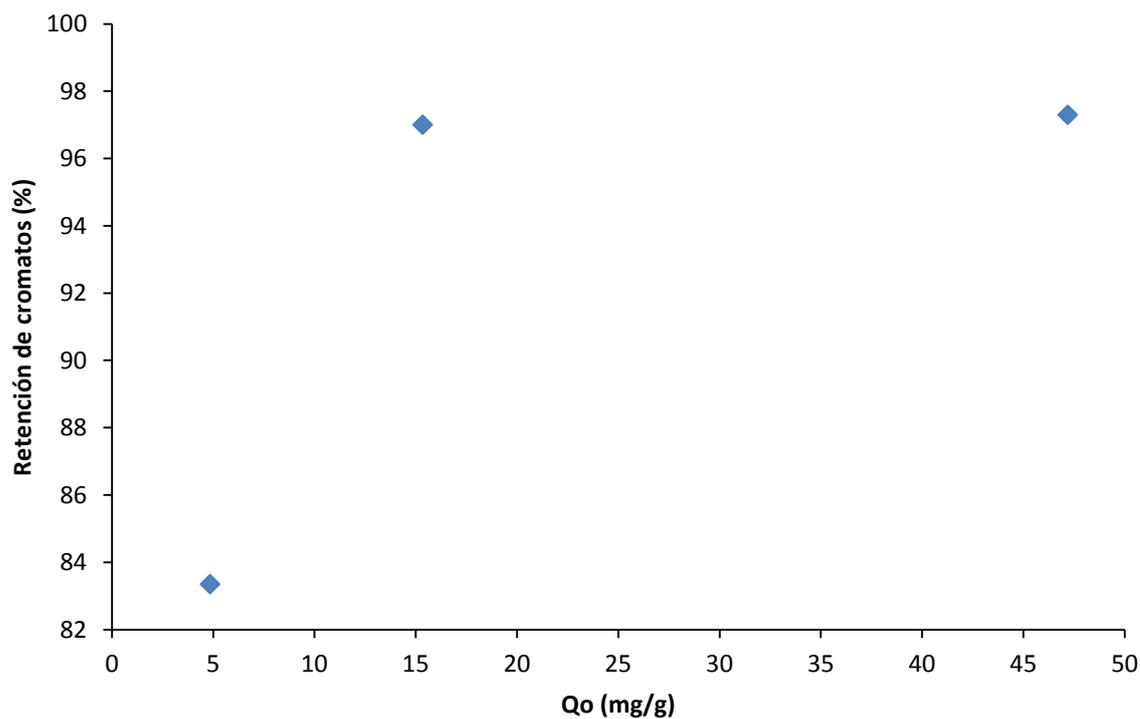


Figura 12. Influencia de la máxima retención de cromatos en el sistema (*net-CS*)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 5%.

Tabla 4. Resultados de la influencia de la concentración inicial en la máxima retención de cromatos y en el porcentaje de retención cromatos en el sistema (*net-CS*)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 5%.

Co [M]	Qo (mg/g)	Retención (%)
6×10^{-5}	4.855	83.35
2×10^{-4}	15.36	97
3.5×10^{-4}	32.8	94.7
5×10^{-4}	47.2	97.3

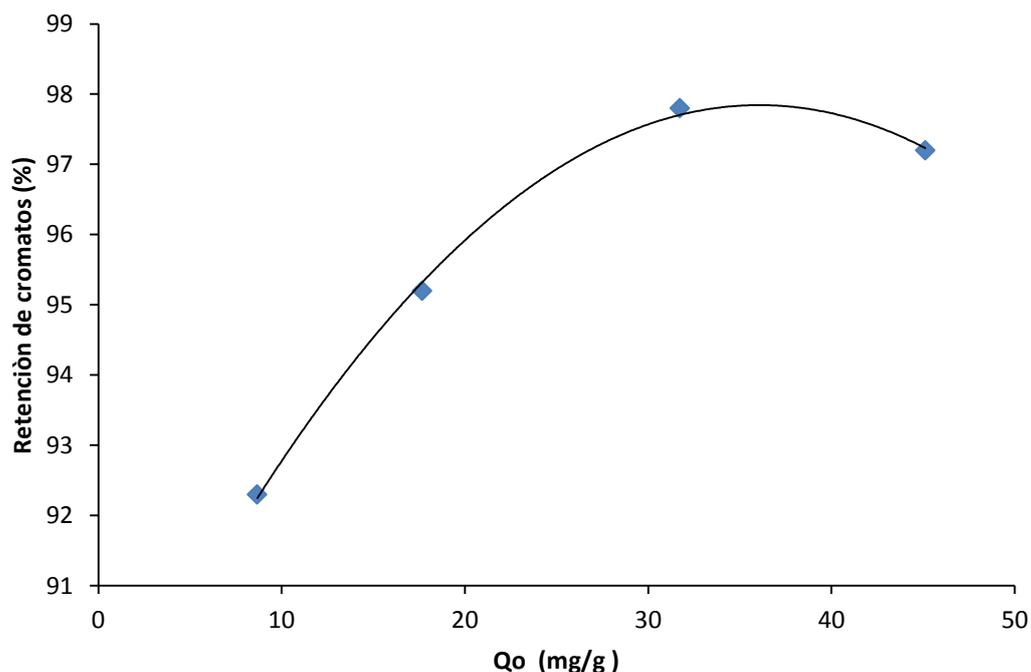


Figura 13. Porcentaje de retención de cromatos en función de Qo del sistema (*net-CS*)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 21%

Tabla 5. Resultados de la influencia de la concentración inicial en la máxima retención de cromatos y en el porcentaje de retención cromatos en el sistema (*net-CS*)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 21%

Co [M]	Qo (mg/g)	Retención (%)
1×10^{-4}	8.67	92.3
2×10^{-4}	17.67	95.2
3.5×10^{-4}	31.74	97.8
5×10^{-4}	45.12	97.2

. El (*net-CS* 1%) presenta en términos generales el menor porcentaje de remoción frente a los otros sistemas. Esto se observa porque el máximo porcentaje de remoción es del 95%, reteniendo una concentración máxima de 8.8 mg/g y ocurre a una concentración inicial de 1×10^{-4} M. Conforme aumenta la concentración de cromatos en la solución; la eficiencia del sistema decae progresivamente hasta llegar al 48%, cuando la concentración es de 5×10^{-4} M. Todo esto ocurre porque el adsorbente CS 1%, estaba con una densidad de reticulación muy baja para lograr una retención que fuera por encima del 90%

a diferentes concentraciones, llegando su máxima saturación a una concentración de 1×10^{-4} M.

El (*net*-CS 3%) presenta la mayor eficiencia de 98.3% con una retención máxima de 29.2 mg/g a una concentración inicial de 3.5×10^{-4} M. La mínima a una concentración de 1×10^{-4} M al 95.2%, con una máxima retención de 9.035 mg/g. Observándose una curva que va en orden ascendente. Esto es porque el (*net*-CS 3%) tiene una densidad de reticulación mayor, y por tanto mayor grado de hidratación de la membrana que por hinchamiento favorece una mayor entrada de soluto a la red y por tanto una mejor adsorción de cromatos a la misma. .

En el caso del CS-g-(NVCL/DMAAm) la mejor eficiencia lo presenta la concentración de 6×10^{-5} , logrando así una máxima retención de 5.01 mg/g a un 90.82%. Y la mínima es a una concentración de 5×10^{-4} M con una máxima retención de 14.85 mg/g al 31.5%. Al principio en la figura se observa una curva ascendente que presenta un cambio de pendiente. . Esto ocurre porque el injerto al presentar poly (nDMAAm) se favorece la absorción de agua al polímero, incrementando su hinchamiento y por tanto la retención de cromatos, observándose con ello retenciones que se encuentran del orden del 90%. Pero disminuye, porque la cantidad injertada en exceso del DMAAm dificulta la difusión del aniones a través de la matriz polimérica, observándose un decremento en la atracción de cromatos hacia al adsorbente.

En el sistema (*net*-CS)-g- (NVCL /DMAAm) al 5% de injerto se observa que la máxima eficiencia en la retención de cromatos se logra a una concentración de 5×10^{-4} M al 97.3% cuando ha alcanzado un valor de máxima retención de 47.2 mg/g, Y la mínima a una concentración de 6×10^{-5} M, con una máxima retención de 4.855 mg/g al 83.35%. Observándose una curva semejante al sistema anterior. Pero con la diferencia de que los porcentajes de remoción a diferentes concentraciones, se encuentran por alrededor de un porcentaje del 97%.

de manera similar ocurre con el sistema (*net*-CS)-g- (NVCL /DMAAm) al 21% de injerto, pero en este último la máxima eficiencia en la retención se logra a una concentración de 3.5×10^{-4} M cuando ha alcanzado una retención máxima de 31.74 mg/g , logrando así un porcentaje de remoción del 97.8%. Esto es

porque las propiedades del NVCL y DMAAm mejoran considerablemente sus propiedades adsorptivas al sistema, confiriéndole mayor hinchamiento que por sí solo el sistema (*net-CS* 3%).

4.6 Isotermas de adsorción

4.6.1 Isotermas de adsorción Freundlich para los sistemas: (*net-CS* 1%), (*net-CS* 3%), (*net-CS*)-g- (NVCL/DMAAm) y CS -g-(NVCL/DMAAm)

Tomando en cuenta la siguiente ecuación, se determina la constante de Freundlich a partir de la tabulación de los resultados experimentales

$$\log Q_o = \frac{1}{n} \log C_o + \log K_F$$

En donde: Q_o representa máxima retención (mg/g)

C_o representa la concentración inicial de cromatos (mg/L)

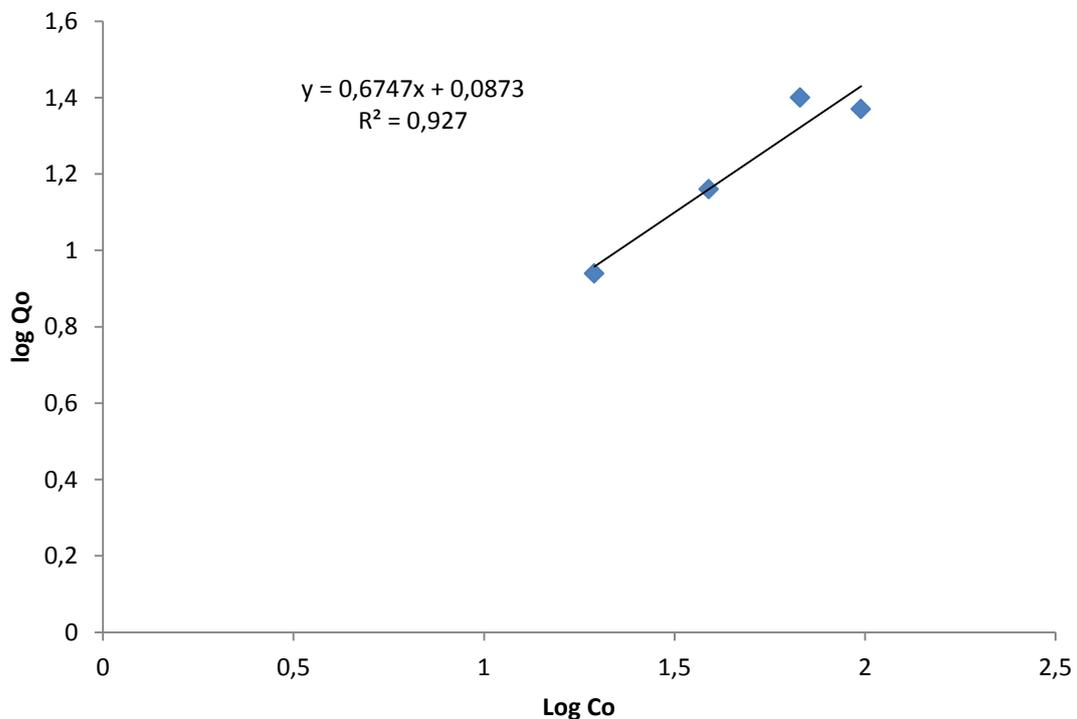


Figura 14. Isoterma de Freundlich para el sistema (*net-CS* 1%)

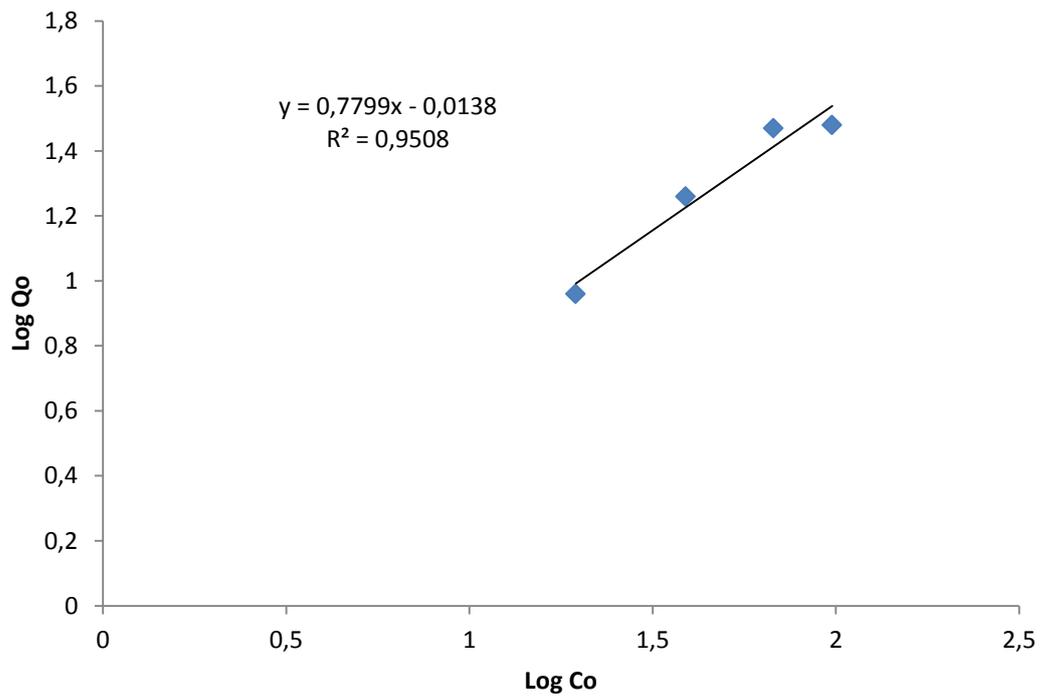


Figura 15 Isotherma de Freundlich para el sistema (net-CS 3%)

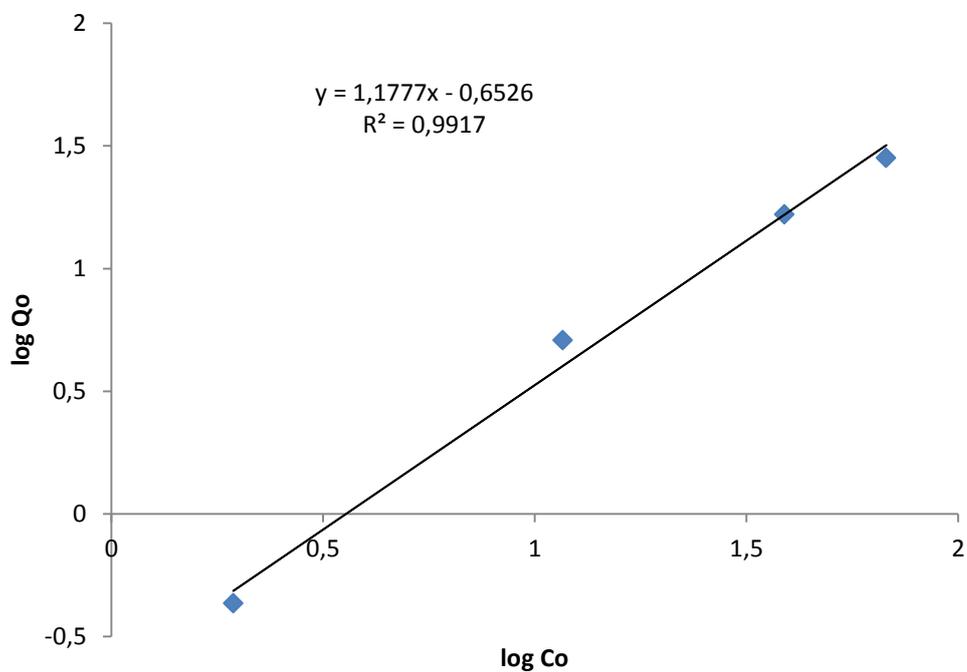


Figura 17 . Isotherma de Freundlich del sistema CS-g- (NVCL/DMAAm) injerto 184%

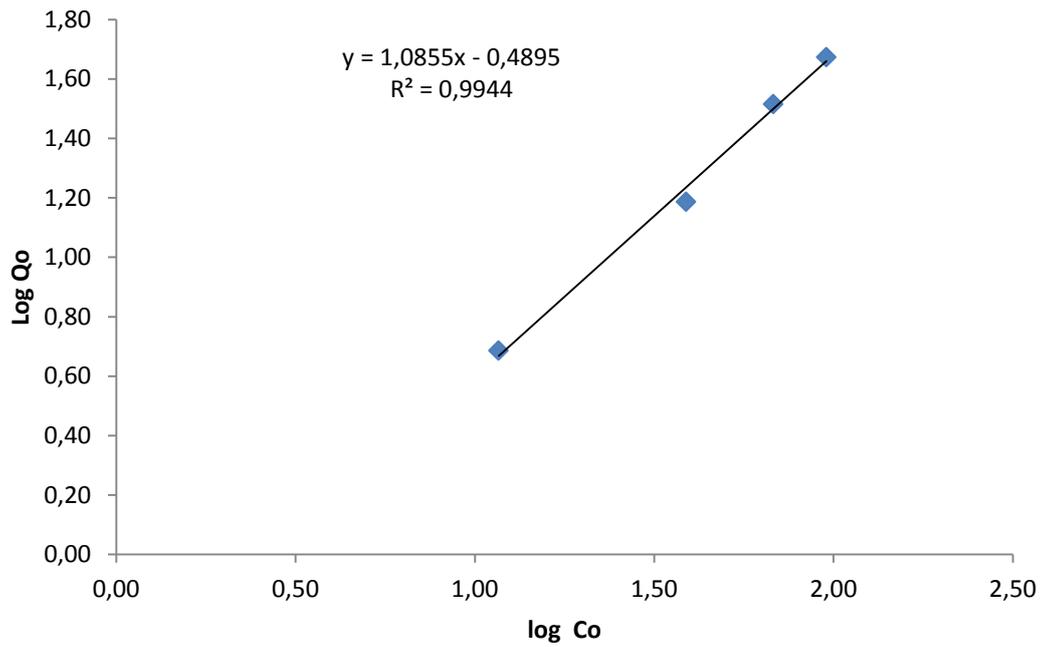


Figura 16 . Isoterma de Freundlich del sistema (*net-CS*)-g- (NVCL /DMAAm) injerto 5%

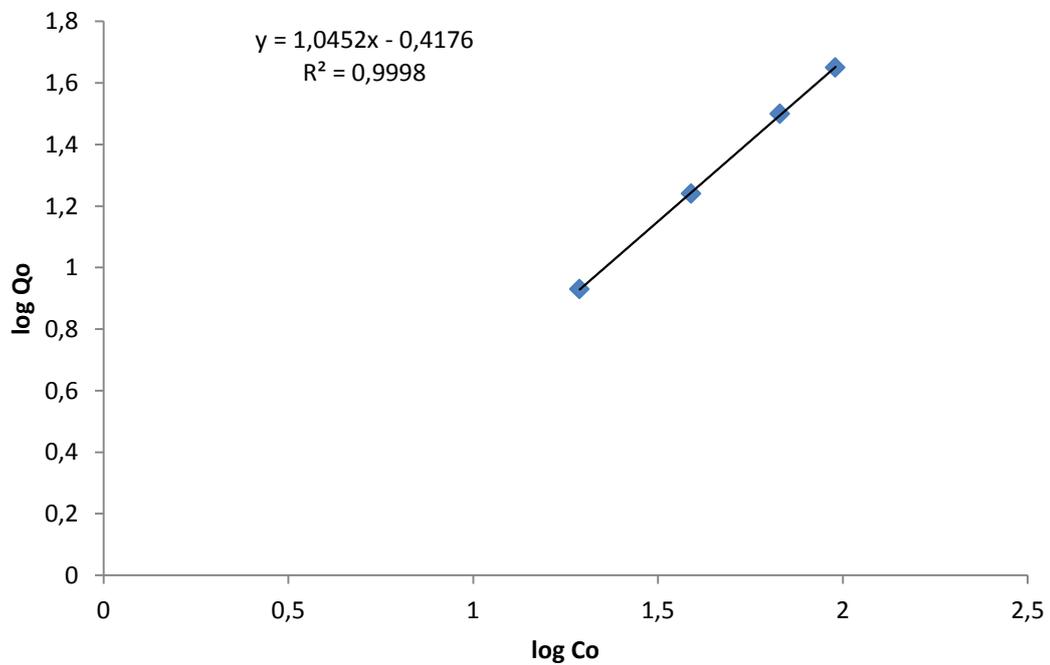


Figura 18 . Isoterma de Freundlich del sistema (*net CS*)-g- (NVCL /DMAAm) injerto 21%

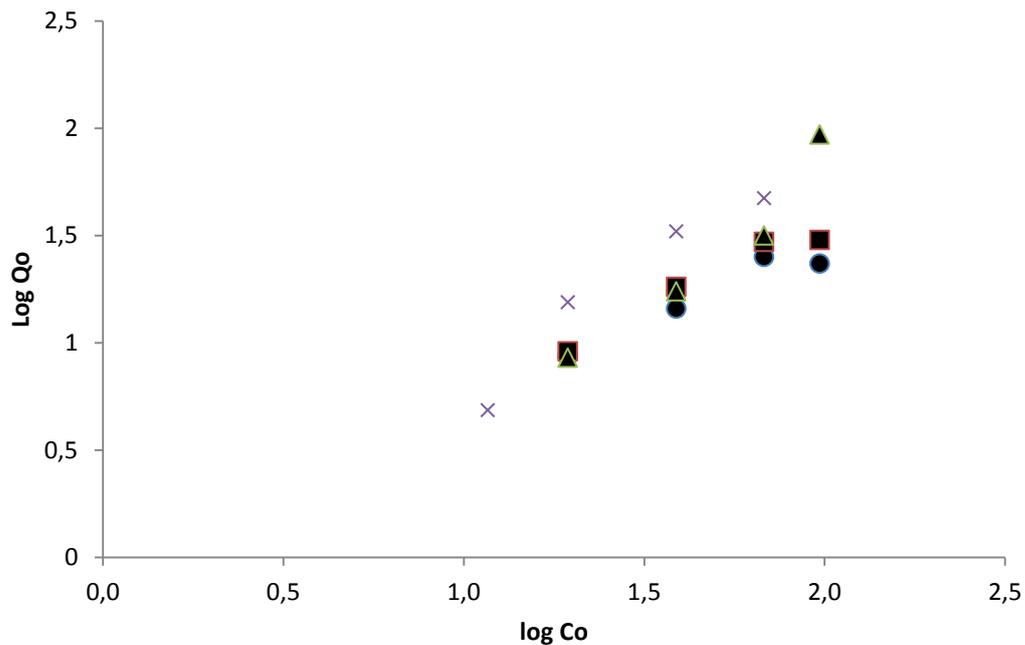
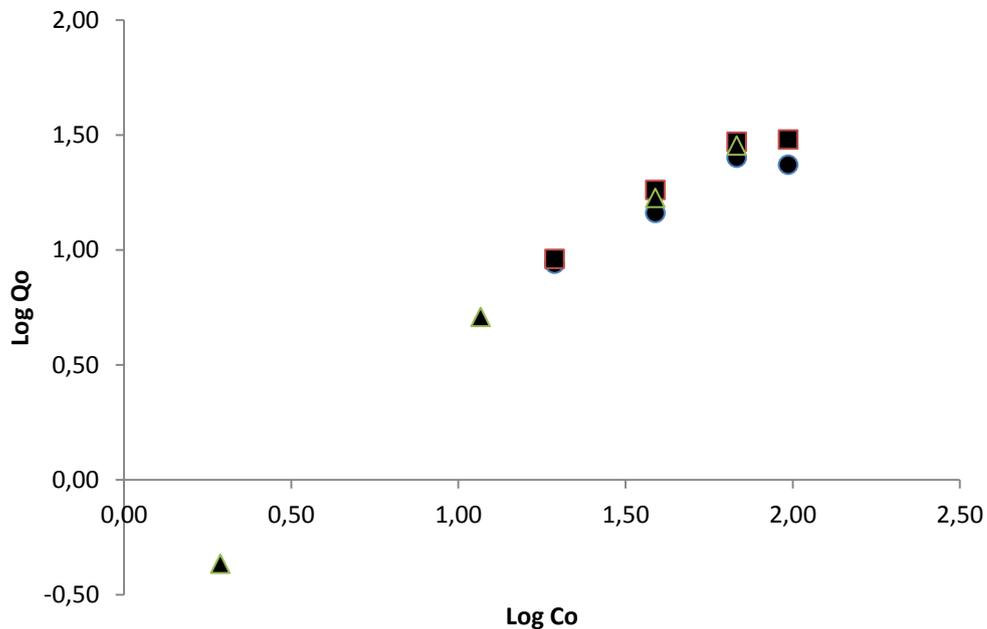


Figura19 . Isotermas de Freundlich de diferentes adsorbentes: ■(*net*-CS 3%),●(*net*-CS 1%)▲,(*net*-CS)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 21%, (*net*-CS)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 5%



s

Figura 20. Isotermas de Freundlich de diferentes adsorbentes:■ (*net*-CS 3%),●(*net*-CS 1%),▲ CS-g-(NVCL/DMAAm) injerto 184%

Tabla 6. Resumen de las isotermas de Freundlich

Sistema	K_f	n	R^2
(Net-CS 1%)	1.22	1.48	0.93
(Net-CS 3%)	0.96	1.28	0.95
CS-g-NVCL/DMAAm	0.22	0.85	0.9917
(net-CS)-g-(NVCL/DMAAm)injerto 5%	0.324	0.92	0.9944
(net-CS)-g-(NVCL/DMAAm)injerto 21%	0.38	0.95	0.9998

Se observa que en los sistema (*net-CS*) presentan un coeficiente de correlación de 0.93, una k_F de 1.22 y una n de 1.48 , siendo por tanto que la adsorción ocurre predominantemente a través del proceso físico de la interacción electrostática de las cargas iónicas del hidrógeno de la amina del CS y la carga aniónica de los cromatos, formando así un sistema multicapa o capa multimolecular que se constituye en la estructura del adsorbente por la unión entre sí de los iones cromato al polímero, y dándose por tanto el proceso de intercambio iónico o formación de complejos electrostáticos fuera de la esfera (Day, 1989; Sparks 2005). De manera similar ocurre en el sistema *net-CS* 3%, con los siguientes valores K_f de 0.96, n de 1.28 y un coeficiente de correlación de 0.95, pero al haber más quitosano reticulado la estructura se vuelve más rígida no favoreciendo adsorción por multicapa o fisisorción

En el caso del sistema CS-g- (NVCL/DMAAm) al 184% se observa una K_f de 0.22, una n de 0.85 y un coeficiente de correlación de 0.9917. En el (net-CS)-g-(NVCL/DMAAm) al 5% se tiene una K_f de 0.324, una n de 0.92 y un coeficiente de correlación 0.9944 y finalmente en el sistema (net-CS)-g-(NVCL/DMAAm)al 21% se tiene una K_f de 0.38, n de 0.95 y un coeficiente de correlación de 0.9998.

En los injertos sintetizados se observa una $n < 1$, esto implica que el proceso de adsorción más favorable es la quimisorción, esto es porque al estar injertado el

quitosano con el NVCL y DMAAm, se generan más sitios iónicos e incrementa la densidad de carga, y también el polímero se hincha más; favoreciendo en gran medida la formación de los complejos polielectrolíticos con los cromatos de la solución a través de la adsorción monocapa.. Como el valor de n es cercano a uno esto quiere decir que el proceso de adsorción comienza a través de un proceso lineal, es decir conforme aumenta la concentración de soluto. Se afirma que empieza a través de un proceso físico, continuado de la quimisorción debido a que los coeficientes de correlación de la curva son cercanos a 1, ajustándose bien al modelo de Freundlich

Entre todos los sistemas estudiados se observa que el (*net*-CS)-g-(NVCL/DMAAm) al 21% presenta el coeficiente de correlación más alto, por tanto es el que más se ajusta al modelo de Freundlich. .

4.6.1 Isotermas de adsorción de Langmuir para los sistemas: (*net*-CS 1%), (*net*-CS 3%), (*net* CS)-g- (NVCL/DMAAm) y CS-g-(NVCL/DMAAm)

Con la siguiente ecuación se determina la constante de Langmuir

$$\frac{1}{Q_o} = \frac{1}{N} + \frac{1}{K_{eq}N C_o}$$

Qo es la máxima retención (mg/g)

N es el número total de sitios intersticiales en el adsorbente

Co es la concentración inicial de cromatos en la solución

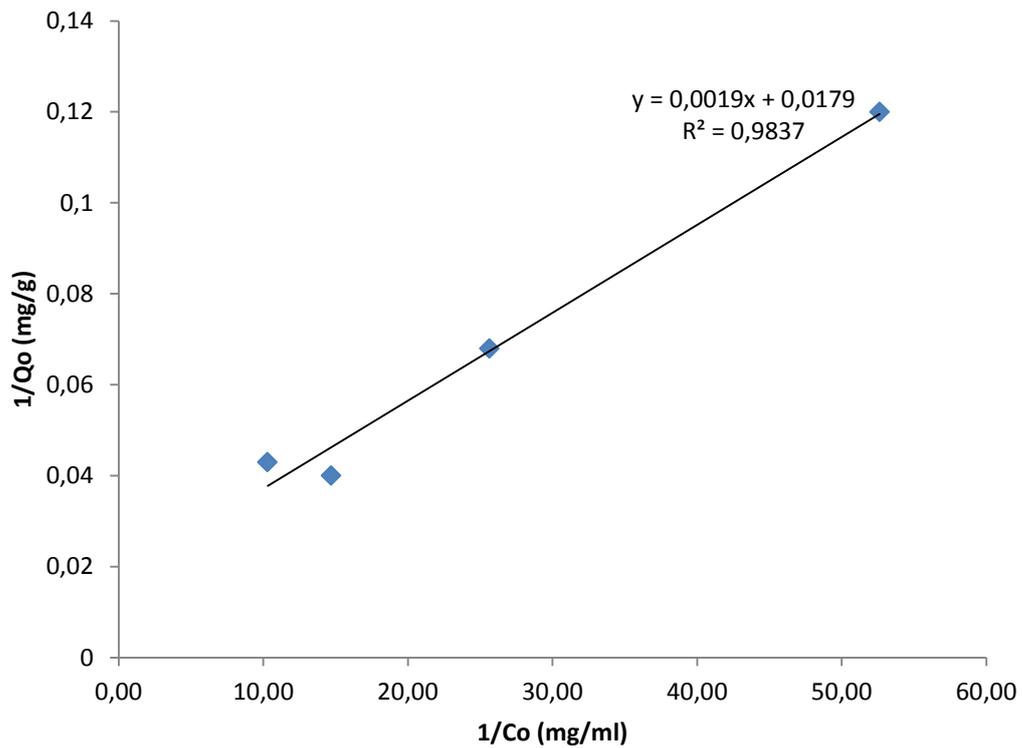


Figura 21. Isotermas de Langmuir del (net-CS 1%)

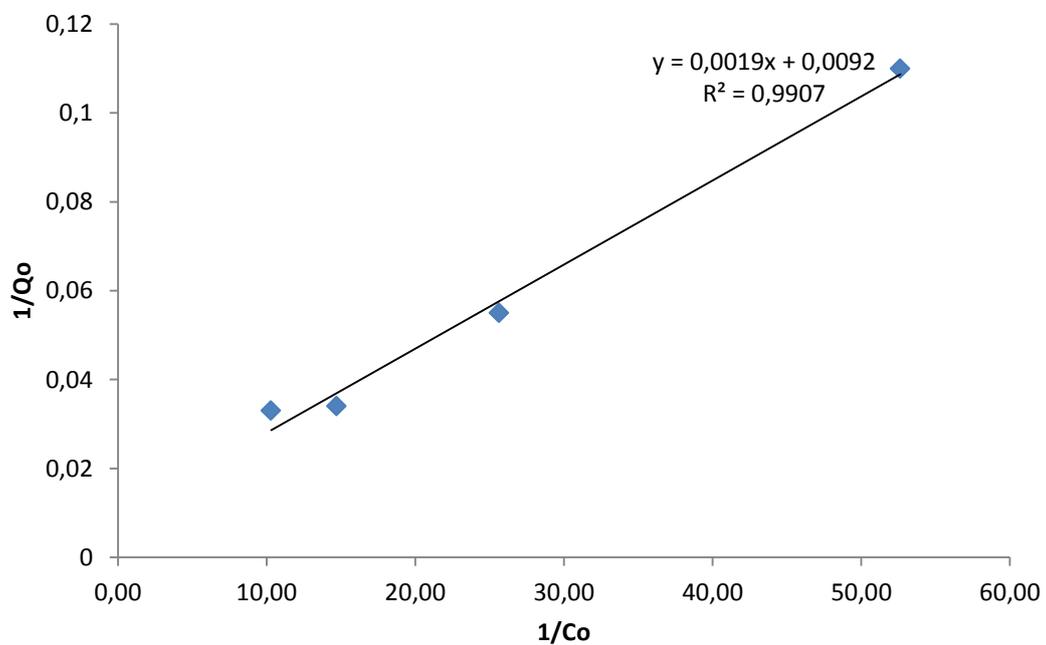


Figura 22. Isoterma de Langmuir del (net-CS 3%)

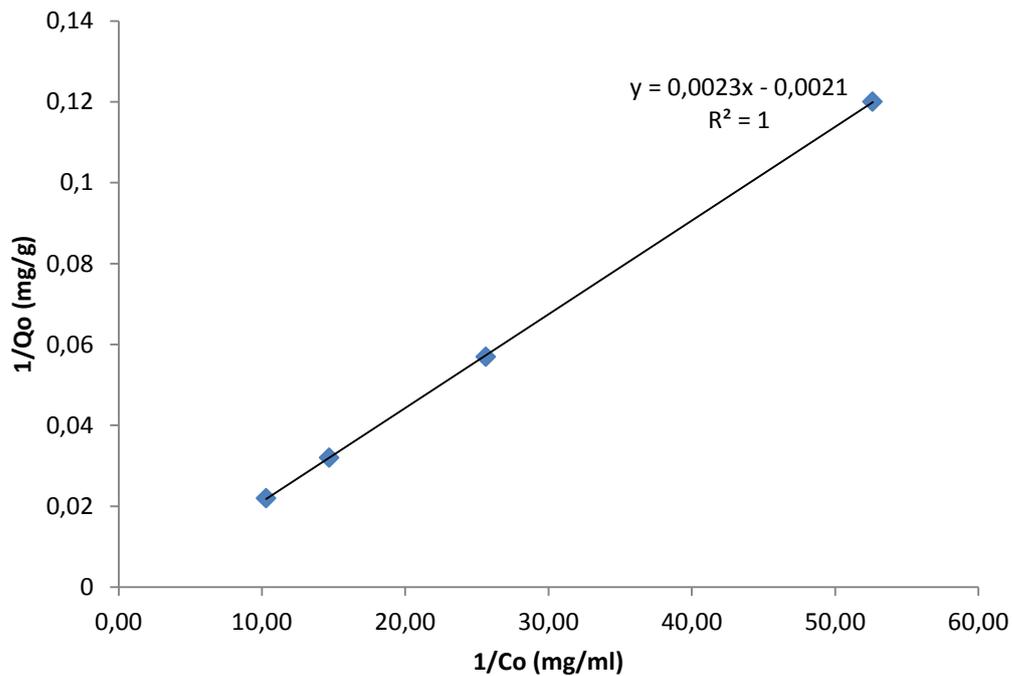


Figura 23. Isoterma de Langmuir del (net-CS)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 21%

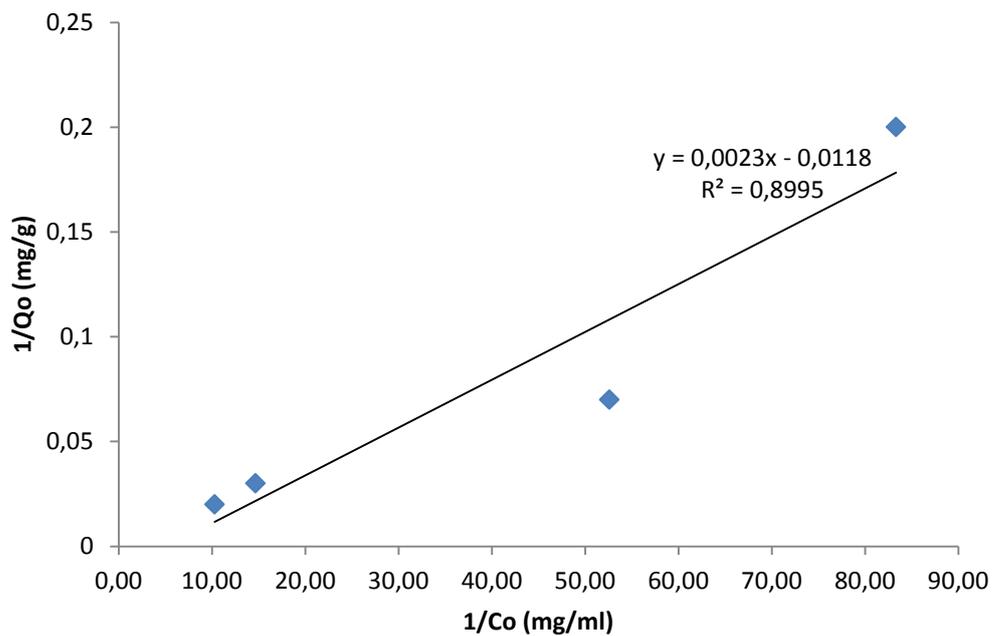


Figura 25. Isoterma de Langmuir del (net-CS)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 5%

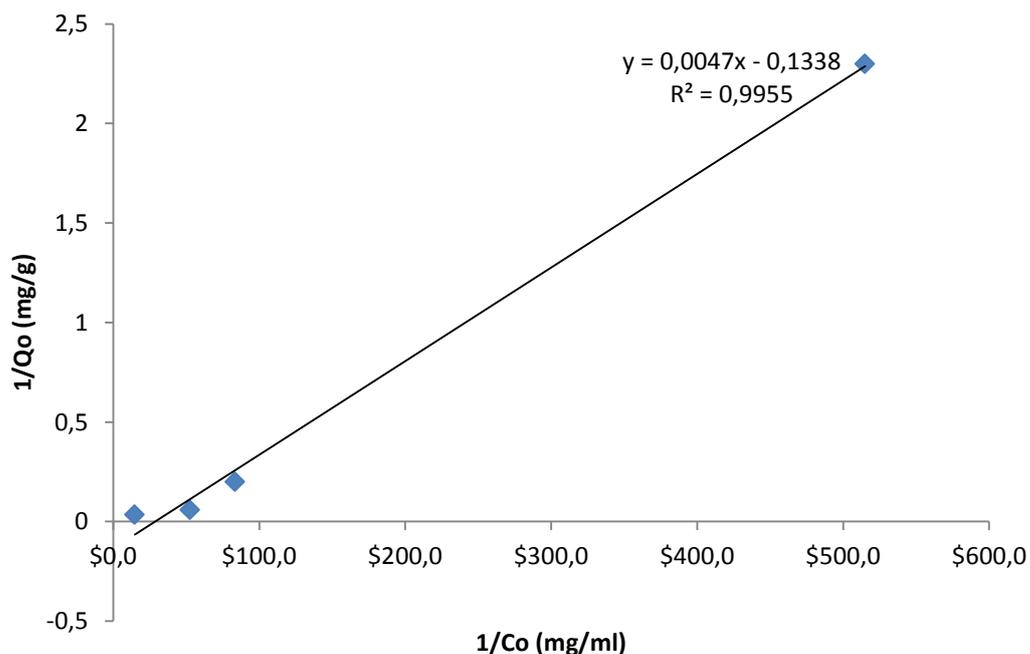


Figura 24. Isotherma de Langmuir del CS-g-(NVCL/DMAAm) injerto 184%

Tabla 7. Resumen de las Isothermas de Langmuir

Sistema	KeqN	R ²
(Net-CS 1%)	526	0.9837
(Net-CS 3%)	526	0.9907
CS-g-(NVCL/DMAAm)	212	0.996
(net-CS)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 5%	434	0.8995
(net-CS)-g-(NVCL/DMAAm) injerto 21%	434	1

Tomando en cuenta los resultados de las figuras se observa que el sistema que se ajusta más al modelo de Langmuir con un coeficiente de correlación igual a 1 es el (net-CS)-g-(NVCL/DMAAm) al 21%, esto es porque la cantidad de injertada de DMAAm al gel permite que haya un buen grado de hidratación que favorezca la difusión de cromatos al interior de la estructura del injerto para interactuar con los grupos catiónicos aminos del quitosano (Krajewska,2001).

En el caso del sistema (*net-CS* 1%) se observa un coeficiente de correlación de 0.9837 esto es porque no hay un suficiente grado de hinchamiento que facilite la quimisorción en la estructura, algo que se ve en menor medida en el (*net-CS* 3%) con un coeficiente de correlación de 0.996.

En el caso del sistema CS-g- (NVCL/DMAAm) al 184% es del 0.996, pero se observa una disminución en el sistema del gel del injerto al 5%.

Langmuir se ajusta a la mayoría de los sistemas debido a que en principio existe una afinidad entre el adsorbente y adsorbato, pues el cromato forma puentes de hidrógeno con el quitosano, esa interacción es más fuerte en el injerto de gel del 21% (*net-CS*)-g-(NVCL/DMAAm), pues se ajusta a la perfección al modelo de Langmuir. En términos generales en todos los sistemas se observa que el parámetro de Langmuir presenta valores menores a 1, lo que hace evidente que las isothermas de Langmuir se ajustan a nuestros resultados.

Tomando en cuenta los dos tipos de isothermas analizados, se deduce que ocurre el siguiente proceso de adsorción: los iones del cromato se difunden a la parte externa del adsorbente, posteriormente ocurre la quimisorción de iones al interior de la superficie. Esto es porque el modelo de Freundlich presentó una correlación alta en la mayoría de los sistemas, pero los resultados se ajustan más a Langmuir. Por tanto, el proceso comienza con una fisisorción multicapa,. Posteriormente ocurre la quimisorción que se ve reflejado por el cambio de coloración del injerto, tornándose café, cuando en un inicio era amarillo. Finalmente este último proceso se confirma con el IR realizado para los sistemas.

4.7 Caracterización

4.7.1 Espectroscopía IR

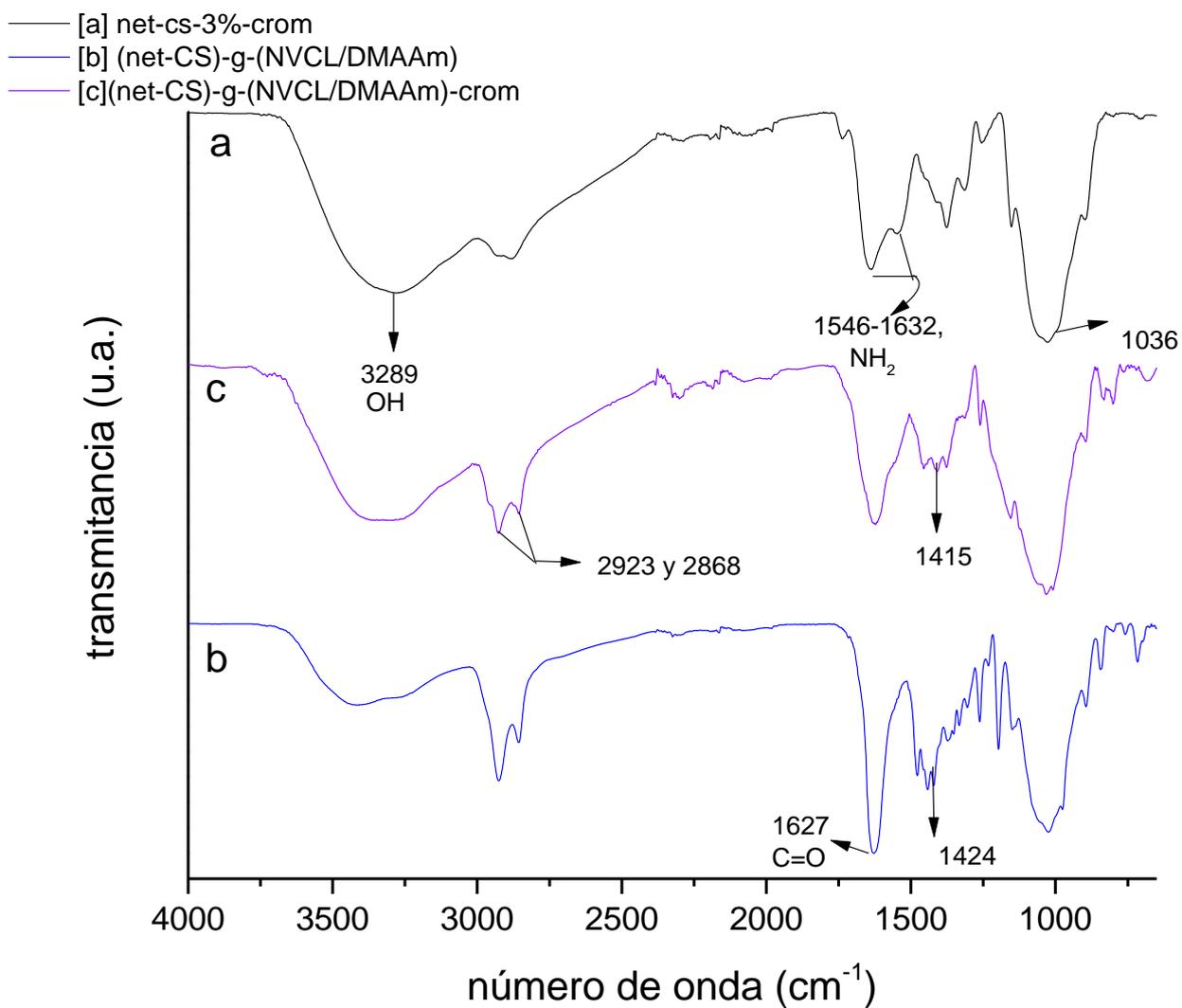


Figura 26. FTIR del: (a) (*net-CS* 3%) con adsorción de cromatos, (b) (*net-CS*)-g-(NVCL/DMAAm), (c) (*net-CS* 3%)-g-(NVCL/DMAAm) con adsorción de cromatos

Se puede observar en la figura (a) el espectro del **net-CS 3%**. Presenta una banda de 3289 cm^{-1} que corresponde al grupo hidroxilo del quitosano, por otra parte se observa unas señales a 2923 cm^{-1} y 2868 cm^{-1} que representan el estiramiento de los grupos alifáticos de la estructura. En el intervalo de 1546 cm^{-1} a 1632 cm^{-1} se observa la banda de la torsión de la amina primaria. Y la banda ubicada a 1036 cm^{-1} corresponde a la tensión del alcohol primario.

En la gráfica (b) del espectro **(net-CS)-g-(NVCL/DMAAm)** se observa una banda muy pronunciada a 1627 cm^{-1} , que indica la presencia de grupos carbonilos como resultado del injerto del DMAAm y NVCL al gel de quitosano. . El enlace C-N del grupo amida se ubica a 1424 cm^{-1} .

A diferencia de la figura (b) se puede observar en la figura (c) o **(net-CS)-g-(NVCL/DMAAm) con adsorción de cromatos**. Se observa un desplazamiento de las bandas de la amina primaria, traslapándose con el grupo carbonilo. Esto se hace evidente porque a 1630 cm^{-1} la señal se hace más corta y ancha. También se modifica la señal del enlace C-N del grupo amida, quedando una señal ancha con tres picos solamente. Estas observaciones indican que el cromato se encuentra adsorbido a la estructura por el grupo amino, formando puentes de hidrógeno con el oxígeno del cromato. Comparando lo que dice la literatura “El pico en el espectro de las microesferas de quitosano después de la adsorción de Cu (II) correspondiente a la vibración del NH_2 , se hace más ancha y se desplaza desde 1600 cm^{-1} a una frecuencia más baja, indicando que la amina está implicada en la complejación con el metal” (Wen Li, 2009). En este caso en particular, por ser el cromato un anión e interactuar con los hidrógenos de la amina del quitosano, la señal se ensancha y se desplaza a frecuencias más altas, de forma que se traslapa con la señal del carbonilo de los monómeros injertados.

4.7.2 T.G.A

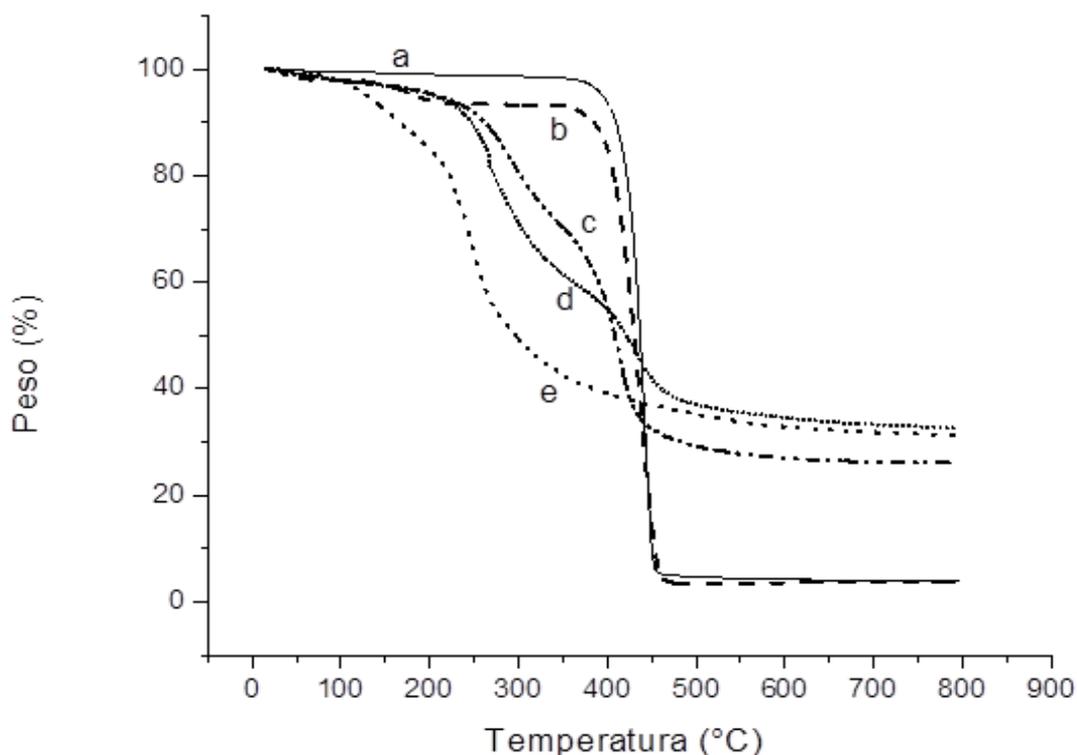


Figura 27. Termogramas de TGA: (a) DMAAm, (b) PNVCL, (c) (net-CS)-g-(NVCL/DMAAm) con retención de cromatos, (d) (net-CS)-g-(NVCL/DMAAm), (e) net-CS 3%

En la curva del gel de quitosano (net-CS 3%) se observa que presenta una temperatura de descomposición a 300° C, esta degradación ocurre por la ruptura de la cadena, deshidratación de la piranososa y apertura del anillo (Peréz Calixto, 2015); al final queda un residuo de 32.6% a 800° C La DMAAm presenta una temperatura de descomposición de 450° C, dejando un residuo del 4%. El PNVCL tiene una temperatura de descomposición de 470° C, dejando un residuo del 4 %. El injerto CS-g- (NVCL/DMAAm) presenta una temperatura de descomposición de 289° C y otra de 450° C con un residuo del 31.4% lo que indica que el injerto se logró porque presenta cierta similitud en las propiedades térmicas con sus monómeros respectivos por separado. Con la diferencia de que hay una disminución significativa en la velocidad de

degradación, frente al gel de quitosano sin injertar. El gel del injerto con el cromato retenido muestra una primera descomposición a 289° C, y otra a 500° C. dejando finalmente un residuo del 32.6%, muy cercano al gel del quitosano.

CONCLUSIONES

-Se sintetizó el copolímero de injerto CS-g- NVCL/DMAAm y el (*net*-CS)-g-NVCL/DMAAm por irradiación directa. Logrando porcentajes de injerto muy elevados en el primer caso, de alrededor del 200%

-Se determinó que el porcentaje de injerto en los sistemas CS-g-NVCL/DMAAm modifica la máxima retención de cromatos al equilibrio, logrando con la máxima cuando se sintetiza el injerto al 200% , pues alcanza un valor de 30.98 mg/g.

-Se determinó que el tiempo de máxima retención para los sistemas injertados fue de 2.5 horas, mientras que para los sistemas de quitosano reticulados son de 30 días, alcanzando un máxima retención de 17.27 mg/g a una concentración de 6×10^{-4} M

-La Caracterización de los sistemas injertados por espectroscopía de infrarrojo confirmaron la adsorción química, identificados con el análisis de las isothermas

-Las isothermas de Langmuir y Freundlich, mostraron que la adsorción de cromatos a los injertos ocurren por quimisorción, comenzando por una fisorción, siendo más evidente la quimisorción. El sistema (*net*-CS)-g-NVCL/DMAAm al 21% es el que más se ajusta a los dos modelos pues el coeficiente de correlación de Freundlich es de 0.99 y el de Langmuir de 1.

- Se encontró que el sistema más eficiente para la retención de cromatos es el (*net*-CS)-g-NVCL/DMAAm al 21%, pues presenta una retención del 97.8% una concentración inicial de 3.5×10^{-4} M, con una máxima retención de 31.74 mg/g

-El gel del injerto (*net*-CS)-g-NVCL/DMAAm al 21% resulta ser más viable para la óptima retención de cromatos, pero no a condiciones tan acidas porque se formaría el ácido de la sal que se pretende retener, quizá con otro tipo de estudios se podría adaptar el sistema para eliminar aguas contaminadas de cromatos en plantas industriales. Pero por ahora se identifica que es un

sistema viable para eliminar cromatos en aguas contaminadas en condiciones neutras en los laboratorios de química.

BIBLIOGRAFIA

Aguilar Rosa Ma. y San Román Julio, Smart Polymer and their Applications 2014 Ed. Woodhead Publishing

Alves N.M., Mano J.F., Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications, 2008, Int. J. Biol. Macromol., 43 (5):401-414

Aydin Y.A., Askoy N. D. Askoy, Adsorption of chromium chitosan, 2009, Chem. Eng. J. 151: 188-194

Babu B.V, Gupta S. Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves:kinetic studies, 2008, Adsorption 14: 85-92

Baroni P., Vieira R.S., Meneghetti M.G.C.da Silva, Beppu M.M., Evaluation of batch adsorption of chromium ion on natural crosslinked chitosan membranes, 2008, J. Hazard. Mater. 152: 1155-1163

Benamer S.M. , Mahlous M, Tahtat D. , Nacer-khojda A., Arabi. M., Lounici H., Mameri N., Radiation synthesis of chitosan beads grafted with acrylic acid for metal, 2011, Radiat. Phys. Chem. 80: 1391-1397

Beppu M.M, Vieira R.S, Aimoli C.G, Santana C.C, Crosslinking of chitosan membrane using glutaraldehyde Effect on ion permeability and water adsorption, 2007, J. Membr. Sci. 301: 126-130

Bruice Paula Yurkanis, Química Orgánica, 2007, Pearson Prentice Hall, California Santa Barbara, p. 1248, 1254-1256

Burillo G., Serrano-Gómez J., Martínez B., Adsorption of chromium (VI) on radiation grafted N,N dimethylaminoethylmethacrylate onto Polypropylen from aqueous solutions, 2013 , J. Mex. Chem. Soc. 57(2):80-84

Cao L, Hu Y., Zhang L. Ma. C., Wang X., Wang J. Synthesis of cross-linked poly (4-vinylpyridine) and the copolymer microgel using supercritical carbon dioxide: Application in the adsorption of copper (II),2011, J. supercrit. fluids 58: 233-238

Carey A. Francis y Giuliano Robert M. Organic Chemistry, 2011 Mc Graw Hill, Nueva York , E.U.A, p. 1221-1225,1237

Carreira A.S., Goncalves F.A.M.M., Mendonça P.V., Gil ,Coelho M.M., Temperature and Ph responsive polymers based on chitosan: Aplications and new graft copolymerization strategies based on living radical polymerization, 2010, Carbohydr. Polym. 80:618-630

Castillo Ortega, M.M, Santos Saucedo I., Enanas J.C, Rodríguez Félix D.E., del Castillo Castro I., Rodríguez Félix F., Valenzuela García J.L., Quiroz Castillo L.S, Herrera Franco P.J., Adsorption and desorption of a gold-Iodide complex onto cellulose acetate membrane coated with polyaniline or polypyrrole, 2011, J. Mater. Sci 46:7466-7474

Chahuahuan D, Sankararamakrishnan N. Highly enhanced adsorption for decontamination of lead ions from battery wastewaters using chitosan functionalized with xanthate, 2008, Bioresour. Technol. 99: 9021-9024

Chanda, Manas, Introduction to Polymer Science and Chemistry a Problem Solving Approach, CRC Taylor Francis group, 2006, p. 10-25

Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Nueva York, Interscience,1962, p. 596-621

Chatterje S., Chatterje S., Chatterje B.P., Guha A.K., Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads binding mechanism, equilibrium and kinetics, 2007, Colloids Surf. Eng. Aspects 299: 146-152

Cheng S.C., Feng W. Pashkin, I.I. Yuan L.M., Deng, H.C., Zhou Y., Radiation polymerization of thermosensitive poly (N-vinylcaprolactam) 2002, Radiat. Phys Chem 63:517-519

Chimielewski, A. G., Chitosan and radiation chemistry, 2010, Radiat. Phys Chem 79: 272-275

Cortez Lemus N., Licea Claverie A., Poly (N-vinylcaprolactam) a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular , 2016, Prog. Polym. Sci. 53:1-51

Day, R.A y Underwood A.L, Quimica Analítica Cuantitativa, 5a ed, 1989, Mexico, Ed. Pearson Educación, p. 636-642

Desta M.B., Batch sorption: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto Teff straw (*Eragrostis Teff*) Agricultural waste, J. Thermodynamics , 2013: 1-6

Du W.L., Niu S.S., Xu Z.R., Xu Y.L., Preparation, Characterization and Adsorption Properties of Chitosan Microspheres Crosslinked by Formaldehyde for Copper (II) from Aqueous Solution, 2009, J. Appl. Polym. Sci. 111: 2881-2885

Fernández Quiroz D., González Gómez A., Lizardi Mendoza J., Vázquez Lasa B., Goycoolea F.M., San Román J., Argüelles-Monal W., Effect of the molecular on the thermosensitive properties of chitosan-g- poly(N- architecture vinylcaprolactam), 2015, Carbohydr. Polym. -101-134:192

Guibal E., Milot C. y Tobin J. M. , Metal- Anion Sorption by Chitosan Beads. Equilibrium and kinetic Studies, 1998, Ind. Eng. Chem. Res. 37, p. 1454-1463

Gryczka U., Dondi D., Chimelewski A.G., Migdal W., Buttafava A., Faucitano A., The mechanism of chitosan degradation by gamma e- beam irradiation, 2009 Radiat. Phys. Chem. 78: 543-548

Güven O., Crosslinking and Scission in Polymers, 1990, NATO Scientific Affairs Division, Netherlands , p. 1-4

Hemlatha R, Shanmugaprya. A. y Sudha P.N., Chitosan based Materials in wastewater treatment recent developments in Natural Polymers, Biopolymers, Biomaterials, and their Composites, Blends and IPNs, Thomas S, Sebastian M, George A., Weimin Y., Ninan N., Mohan S., Francis E., Apple Academic Press Inc. , Toronto, .2013, p. 23-35

Jenkins D. W., Hudson Samuel M. Review of Vinyl graft Copolymerization Featuring Recent Advances toward Controlled Radical- Based Reactions and

illustrated with chitin/chitosan Trunk Polymers, 2001, Chem. Rev. 101(11):3245-3274

Katime I, Katime O., Katime D. Introducción a la Ciencia de los Materiales Polímeros: Síntesis y Caracterización. Universidad del País Vasco, España, 2010

Krajewska , B., Diffusional properties of chitosan hydrogel membranes, 2001, J. Chem. Technol. Biotechnol. 76:636-642

Kumar A., Srivastava A., Galaev I. Y., Mattiason B.. Smart Polymers: Physical forms and bioengineering applications, 2007, Prog. Polym. Sci. 32: 1205-1237

Lee J.W., Kim S.Y., Kim S.S., Lee Y.M., Lee K. H., Kim S.J., Synthesis and Characteristics of Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Composed of Chitosan and Poly(acrylic acid) 1999, J. Appl. Polym. Sci. 73: 113-120

Li N., Bai R., Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads, 2005, Sep. Purif. Technol. 42(3): 237-247

Malathi S., Cross Guevara K.D., Vaishavi S., Muthusamy S., Sengottuvelan B., Chitosan- Based Polymer Nanocomposites for heavy metal removal in Nanocomposite in Wastewater Treatment, Mishra Kumar A., Pan Stanford Publishing, U.S.A, 2015, p. 1-5

Maza Mejía I. y Hernández C. J., Caracterización fisicoquímica de Quitosano para su Aplicación como Biosorbente de Metales, 2007, Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI (1): 1-5

Mc Murry John, Química Orgánica, 2008, Cengage Learning, México, D.F, 7a ed. p. 1206-1217

Menczel Joseph and R. Bruce Prime, Thermal Analysis of Polymers, Fundamental and Applications, 2009, Wiley A. John Wiley and Sons Inc. Publication, p. 241-270

Xie M., Zeng L., Zhang Q. , Kang Y. , Xiao H., Peng Y., Chen X., Lao J. , Synthesis and adsorption behavior of magnetic microspheres based on

chitosan/organic rectorite for low-concentration heavy metal removal,2015, J. Alloys Cmpd. 647: 892-905

Medeiros Borsagli F. G.L, Mansur A.P.P., Chagas P., Oliveira L.C.A, Mansur H. S., O-carboxymethyl functionalized of chitosan: Complexation and adsorption of Cd (II) and Cr (VI) as heavy metal pollutant ions, 2015, React. Funct. Polym. 97: 37-47

Monier M. Adsorption Hg^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{2+} ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde Schiff's base, 2012, Int. J. Biol. Macromol. 50: 773-781

Montes J.A., Ortega A., Burillo G., Dual-stimuli, responsive copolymers based N-vinylcaprolactam/chitosan, 2015, J. Radiat. Anal. Nucl. Chem. 303 (21): 2143-2150

Montes Martínez José Ángel, Síntesis y caracterización del copolímero de injerto N-vinilcaprolactama en quitosano mediante radiación y con potencial aplicación en sistemas de liberación controlada de fármacos, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, México, D..F, 2014

Moruya V.K, N. Nazma N. Inamdar, Chitosan-modifications and applications: Oportunities galore,2008, React. Funct. Polym. 68 (6): 1013-1051

Myers Drew, Surfaces, Interfaces and colloids, Principles and applications, 1990, New York, Publishers Inc. p. 124-129

Navarrete Manuel y Cabrera Luis, Introducción al, 1979, Editorial Mexicana p. 14 y 15 estudio de los radioisótopos

Navarro R., Guzmán J., Saucedo I. Revilla J. Guibal E. Recovery Ions by chitosan: Sorption Mechanisms and Influence of Metal Speciation, 2003, Macromol. Biosci. 3: 552-561

Orduña Amado Giuliana Carolina, Análisis Termoluminscente y luminiscencia fotoestimulada de Cascarón de Huevo comercial irradiado con Co-60 y Cs-137, P. 38(Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, México D.F),

Owlad M., Aroua M.K., Daud W.A.W., Baroutian S., et. al, Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A. Review, 2009, Water, Air, Soil Pollut 200: 59-77

Pérez Calixto Mitzi Paulina, Síntesis de injerto binario de N-vinilcaprolactama (NVCL)/ dimetilacrilamida (DMAAm) en hidrogeles de quitosano, Tesis, UNAM, Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias química, México, D.F, 2015

Prahakaran M., Jamison J., Douglas G. Steebe A., Gong S., Stimuli-Responsive Chitosan-graft Poly (N-vinylcaprolactam) as a Promising Material for Controlled Hydrophobic Drug Delivery, 2008, Macromol. Biosci. : 843-851

Rammani S.P, Sabharwal S, Adsorption behavior of Cr (VI) on to radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of waste water containing Cr (VI), 2006, React. Funct. Polym. 66: 902-909

Ruiz M., Sastre A.M. y Guibal E., Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan, 2000, React. Funct. Polym., 45: 155-173

Sankararamakrishnan N. Dixit A. Iyengar L. Sanghi R., et. al. Removal of hexavalent chromium using a novel crosslinked xanthated chitosan, 2006, Bioresour. Technol. 97: 2377-2382

Shaker Medhat A. Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies chitosan-based solid phase nanoparticles as sorbent for lead (II) cations from aqueous solution, 2015, Mater. Chem. Phys: 1-12

Shwartz Mel, Smart Materials, 2009, CRC Press Taylor and Francis Group, p. 10-1-10-9

Shubo F., Shuyuan L. Cunfeng H., Erli Z., Xinliang T., Synthesis of N-vinylcaprolactam, 2009, Catal. Today 140:169-173

Skoog , Douglas, et. al, Principios de Análisis Instrumental, 2001, 5ª ed, Mc Graw Hill, p. 409-412

Snigh A, Narvi S.S., Dutta P.K., Pandey N.D., External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde, 2006, Bull. Mater. Sci 9 (3): 233-238

Sparks D.L, Toxic Metals in the Environment the Role of Surfaces, ,2005, Elements 1: 193-197

Spinelli . V. A., Laranjeira M.C.M, Favère V. T., Preparation and characterization of nary salt adsorption equilibrium of chromium (VI) ion, 2004,React. Funct. Pol. 61(3): 347-352

Tang X.H., Tan S.Y., Wang Y.T., Study of the synthesis of chitosan derivatives containing benzo-21-crown-7-and their adsorption properties for metal ions,2002, J. Appl. Polym. Sci. 83(9): 1886-1891

Tinoco Cortés Daniel Omar, Diferentes Arquitecturas de Hidrogeles Basados en Quitosano y Dimetilacrilamida, sintetizados vía radiación gamma,para la retención de iones cromato, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, México, CDMX, 2016

Tripathy J. Mishra D.K., Yadav M., Behari K.,, Synthesis characterization and applications of graf copolymer (Chitosan-g- N,N dimethylacrylamide), 2010, Carbohydr. Polym. 79: p40-46

Vila M, Sánchez-Salcedo S., Cicuéndez M., Izquierdo-Barba I., Vallet-Regi M. Novel biopolymer –coated hydroxypatite foams for removing heavy metals from polluted water,2011, J. Hazard. Mater. 192 : 71-77

Wan Ngh W.S, Kamari A, Fatinathan S, Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads, 2006, Adsorption 12: 247-249

Wade L.G., Química Orgánica, 2004, Prentice Hall, México, p. 1196-1198

Webster, A. Halling M.D, Grant D. M, Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative, 2007, Carbohydr. Res. 342 : 1189-1201

Wilson Joseph, Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics, 1974, Ed. Marcel Dekker inc. p. 7-19, 369-375

Yang Z., Wang Y.,Tang Y, Synthesis and Adsorption Properties for Metal Ions of Mesocyclic Diamine-Grafted Chitosan-Crown Ether, 1999,J. of Appl. Polym. Sci :1255-1260

Zelinska K, Shostenko A.G., Truslowski S.. Radiolysis of Chitosan, 2009, High Energ. Chem 43: 445-448

Zhu Y., Zhen Y., Wang W., Wang A., Highly efficient adsorption of Hg(II) and Pb(II) onto chitosan-based granular adsorbent containing thiourea groups, 2015, J. Water Process Eng. 7: 218-226