



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**“MEMBRANAS DE QUITOSANO-POLI (ALCOHOL VINILICO)
OBTENIDAS POR ELECTROHILADO, PARA LA REMOCIÓN DE
LOS IONES METÁLICOS PLOMO, CROMO Y CADMIO
PRESENTES EN UN EFLUENTE ACUOSO”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

Andrés Noriega Usi



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Jaime Pio Noriega Bernechea**

VOCAL: **Profesor: Ma. Guadalupe Lemus Barajas**

SECRETARIO: **Profesor: Alfredo Maciel Cerda**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Francisco López Serrano Ramos**

2° SUPLENTE: **Profesor: Federico Daniel Sandoval Ibarra**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, INSTITUTO MEXICANO DEL
PETRÓLEO**

ASESOR DEL TEMA:

Alfredo Maciel Cerda

SUPERVISOR TÉCNICO:

Javier Guzmán Pantoja

SUSTENTANTE:

Andrés Noriega Usi

Índice:

1	Introducción	6
1.1	Resumen	6
1.2	Estado del arte.	6
1.3	Problemática actual	7
1.4	Objetivo general	7
1.5	Objetivos particulares	8
1.6	Hipótesis.....	8
1.7	Polímeros	9
1.8	Quitina y quitosano.....	10
1.8.5	Solubilidad.....	12
1.9	Poli(alcohol vinílico).....	13
1.10	Membranas	15
1.11	Electrohilado.....	16
1.12	Métodos de análisis.....	21
1.13	Absorción, Sorción y Adsorción	23
2	Desarrollo experimental.....	24
2.1	Materiales.....	24
2.2	Equipo	24
2.3	Preparación de soluciones.....	25
2.4	Preparación de microfibras por electrohilado.....	26
2.5	Preparación de muestras para microscopia electrónica de barrido	27
2.6	Efecto de la humedad.....	28
2.7	Desprendimiento de las membranas del soporte	29
2.8	Porcentaje de hinchamiento	29
2.9	Adsorción y cinética de adsorción.....	29
3	Resultados experimentales.....	30
3.1	Parámetros de electrohilado	30
3.2	Efecto de la solución.....	31
3.3	Envejecimiento de la solución.....	34
3.4	Efecto de la humedad en el voltaje de electrohilado	37
3.5	Desprendimiento de la membrana	42
3.6	Porcentaje de hinchamiento.	44

3.7	Cinética de adsorción	44
3.8	Capacidad de adsorción	47
3.9	Ajuste al modelo de isoterma de Freundlich.	49
4	Conclusiones	51
5	Apéndice A	53
6	Apéndice B	54
7	Referencias	55

Porque no fue fácil llegar aquí, y no lo hubiera podido hacer solo.

A mi familia por su paciencia no perder la fe.

A mis amigos por compartir conmigo parte de sus vidas.

A mis tutores y maestros, porque no se las puse fácil.

A todas las personas que cruzaron su camino con el mío, por mucho o poco tiempo.

Por todos los consejos y todas las aventuras. Por todas las llamadas y los regaños, las risas y las lágrimas.

De todo corazón, gracias.

Y me quedo con esos viernes interminables de basquetbol y los 5 campeonatos,
o de mucha espera con los departamentales.

Las mañanas heladas esperando clase de álgebra y
las excursiones en bicicleta a ciencias antes de laboratorio de química 2.

Los juegos de cartas y de dominó entre clases, o durante ellas.

Me quedo con las tres ocasiones que casi se incendia el laboratorio
y con la probeta que rompí el primer día.

Me quedo con mi primera borrachera y con los hot dogs del carrito de hamburguesas.

Con mi primer empleo y con los mejores camarones que hay en Minatitlán.

Me quedo con las batas agujeradas, los jueves de helado al 2x1
y uno que otro toque eléctrico que por meter la mano sin apagar la fuente de poder.

Con la noches de frustración, las llamadas perdidas, los regaños, el tráfico, los intersemestres.

Pero sobre todo me quedo con el alma llena de todas las personas que compartieron estos momentos
durante mi vida como **universitario**.

1 Introducción

1.1 Resumen

Se prepararon una serie de soluciones acuosas de quitosano, PVA y ácido acético para sintetizar una membrana electrohilada, se varió el de voltaje, la distancia de la jeringa al colector y rapidez de inyección, capaz de adsorber metales pesados. Se encontró que las solución de 2% p/p de quitosano, 8% p/p de PVA y 2 % p/p de ácido acético envejecida por 7 semanas formó membranas electrohiladas. Se estudió el efecto de la humedad relativa en la morfología de las nanofibras a través de microscopia electrónica de barrido. Para conocer su cinética de adsorción y su capacidad de adsorción se preparó una solución de metales rica en Pb, Cd y Cr a partir de un efluente acuoso de la mina “El edén” y sales de estos metales. Las membranas, después de ser separadas del soporte metálico con una solución de hidróxido de sodio en etanol y secadas, fueron puestas en contacto con la solución minera. Para determinar su cinética de adsorción, se midió la concentración de los metales en intervalos crecientes de tiempo, y se encontró un porcentaje de remoción de 95.2% para el plomo, 88.4% para el cadmio y 71.0% para el cromo a las 28 hrs. Para determinar su capacidad de adsorción se prepararon varias disoluciones de la solución rica en metales pesados y se determinó la concentración al equilibrio después de 28 horas de contacto con la membrana. De los metales estudiados el comportamiento de adsorción es: Cd > Cr >> Pb. La concentración de todas las muestras se midieron por espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo.

1.2 Estado del arte.

EL proceso de electrohilado es un proceso físico que utiliza fuerzas electroestáticas para hacer un hilado de una solución polimérica o un polímero fundido, y aunque este proceso se ha vuelto muy popular recientemente como un método de manufactura de fibras continuas a escala nanométrica, los fundamentos de esta tecnología datan del siglo 17, ya que fue William Gilbert, a principios de ese siglo en Inglaterra, quien observó por primera vez la atracción electroestática de un líquido. Pero no fue hasta principios de 1990 donde se demostró que muchos polímeros pueden procesarse por electrohilado. Desde entonces, el número de publicaciones ha aumentado rápidamente con el paso de los años (1).

Debido al tamaño de fibras y a la cantidad de polímeros que se pueden emplear, el proceso de electrohilado genera membranas con una gran cantidad de usos. Para el caso de las membranas electrohiladas de quitosano, sus usos más comunes son aquellos referentes a la ingeniería de tejidos, gracias a su biocompatibilidad ⁽²⁾, y al tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales disueltos ⁽³⁾, caso hacia el cual este trabajo está dirigido.

Por mencionar algunos trabajos realizados con nanofibras de quitosano, Nesrin Horzum y colaboradores midieron la eficiencia de sorción de Hierro, Cobre, Plata y Cadmio en

nanofibras de quitosano, y observaron una gran selectividad hacia la sorción del Cobre ⁽⁴⁾. Sajjad Haider y colaboradores hicieron estudios de remoción de plomo y cobre en nanofibras electrohiladas libres de bulbos y con bulbos y encontraron una gran eficiencia en la remoción de estos metales ⁽⁵⁾.

Sin embargo, el quitosano por sí mismo es un polímero muy difícil de electrohilar debido a su alta viscosidad que forma membranas quebradizas con propiedades mecánicas pobres. Para resolver estos problemas se le añaden otros polímeros para formar soluciones que faciliten el electrohilado y mejoren las propiedades mecánicas de las membranas.

Muchos ejemplos de estas soluciones se pueden encontrar en la literatura, Bin Duan y colaboradores midieron las propiedades mecánicas, y el grado de hinchamiento de membranas electrohiladas con PLGA y quitosano ⁽⁶⁾.

Uno de los polímeros más utilizados en las soluciones de quitosano es el PVA, ya que la interacción entre estos polímeros facilita de manera significativa el electrohilado, además aumenta la cantidad de agua que pueden absorber las membranas ⁽⁷⁾.

Las membranas obtenidas con la mezcla quitosano/PVA existen diversos trabajos dirigidos al tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados. Sin embargo estos se enfocan en efluentes con mezclas de metales específicos, tal es el caso de Xiaoli Li y colaboradores que fabricaron una espuma de quitosano/PVA para la remoción de Cu^{2+} y el colorante verde malaquita ⁽⁸⁾. En el caso de nanofibras electrohiladas se han reportado trabajos de adsorción para metales tales como el níquel y el cobalto ⁽⁹⁾. Así también se pueden encontrar trabajos para la adsorción de arsénico ⁽¹⁰⁾, entre otros.

En el presente trabajo se utilizará una mezcla de quitosano-PVA para obtener una membrana electrohilada con la cual se tratará un efluente de un agua contaminada (tipo minero) con los iones Plomo, Cadmio y Cromo.

1.3 Problemática actual

El estado de Zacatecas es conocido por su actividad minera, pero hoy en día algunas minas que fueron explotadas se utilizan como centros recreativos o turísticos, tal es el caso de “El Eden”. Ésta utiliza los mantos freáticos para sus servicios de agua, que se va filtrando en la mina disolviendo varios metales los cuales, dependiendo de la temporada del año, pueden llegar a tener una concentración mayor a la permitida en la normatividad vigente.

1.4 Objetivo general

Obtener una membrana de quitosano-poli(alcohol vinílico) por electrohilado que tenga la capacidad de adsorber los iones Pb, Cr y Cd de un efluente acuoso tipo minero.

1.5 Objetivos particulares

- 1) Encontrar la concentración y las condiciones de electrohilado óptimas para obtener membranas, por electrohilado, de quitosano con poli(alcohol vinílico) .
- 2) Determinar el efecto de la humedad relativa en la morfología de las fibras electrohiladas.
- 4) Observar el efecto del tiempo de reposo en el electrohilado de las soluciones de quitosano-poli (alcohol vinílico) debido a la degradación del quitosano por el ácido acético.
- 5) Determinar la capacidad de adsorción de los iones Pb, Cd y Cr en las membranas de quitosano-poli(alcohol vinílico).
- 6) Conocer la cinética de adsorción de cada ion metálico en una solución de un efluente acuoso contaminado.

1.6 Hipótesis

- 1)La formación de una solución de quitosano con PVA, para la obtención de membranas por electrohilado, permitirá la adsorción de iones metálicos disueltos en el agua.
- 2)Para una solución de quitosano con PVA de una concentración conocida, habrá al menos una combinación de voltaje y humedad relativa a las cuales será posible obtener fibras de quitosano con poli(alcohol vinílico).
- 3)El variar la humedad relativa dentro del equipo de electrohilado en todo el intervalo posible en el equipo, desde 15 hasta 68%, modificará la morfología de las fibras de las membranas.
- 4)Es necesaria la modificación de propiedades tales como la viscosidad, con ácido acético, en las soluciones de quitosano-poli(alcohol vinílico) para que el proceso de electrohilado forme membranas .
- 5)Las membranas de quitosano-poli(alcohol vinílico) tendrán la capacidad de adsorción de los iones Pb, Cd y Cr.
- 6)La concentración de los iones Pb, Cd y Cr en un efluente contaminado disminuirá con el tiempo de manera selectiva para cada metal.

1.7 Polímeros

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades estructurales simples. Estas repeticiones pueden ser de forma lineal, ramificada o reticulada. El monómero es la unidad estructural del polímero o el material de partida del que se forman los polímeros.

La longitud del polímero está especificada por el número de unidades estructurales. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular del monómero o monómeros por el grado de polimerización (número de unidades estructurales) ⁽¹¹⁾

1.7.1 Peso molecular

El largo de las cadenas de un polímero es un proceso

aleatorio que depende del tipo de reacción por el cual se sintetiza. En cualquier caso el producto de estas reacciones contienen cadenas moleculares de distintas longitudes.

Esto se conoce como distribución de peso molecular.

La distribución de peso molecular de un polímero es uno de los parámetros de mayor importancia tanto en la síntesis como en la aplicación de un polímero, ya que propiedades tales como las mecánicas, viscosidad, entre otras, dependen de esta distribución.

Varias técnicas se utilizan para determinar la distribución de pesos moleculares, sin embargo, no todos los métodos nos dan la misma distribución. Se obtienen distintas distribuciones ya que las propiedades que se miden se basan en distintos tamaños de las cadenas de las moléculas. Se miden principalmente 3 distribuciones de pesos moleculares.

1.7.2 Peso molecular numérico promedio (M_n)

Se determina experimentalmente contando el número de moléculas en una muestra y se mide principalmente a través de propiedades coligativas (disminución de la presión de vapor, aumento de la temperatura de ebullición, disminución de la temperatura de congelación y presión osmótica), ya que las propiedades coligativas de moléculas pequeñas son iguales que las propiedades coligativas de las moléculas más largas en soluciones a las mismas concentraciones.

M_n se define como el peso total de todas las moléculas en una muestra dividido por el número de moles presentes.

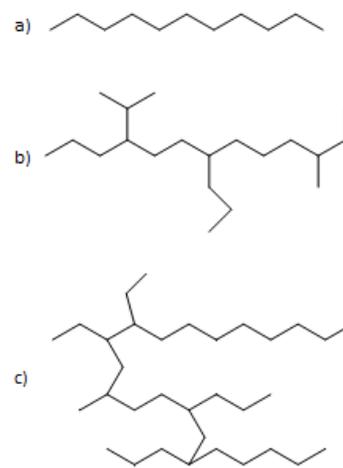


Figura 1: a) polímero lineal b) polímero ramificado c) polímero reticulado

$$Mn = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x * M_x}{\sum N_x} \quad \dots (1)$$

Donde la sumatoria toma en cuenta todos los tamaños de las moléculas y va desde $x = 1$ hasta $X = \infty$

1.7.3 *Peso molecular promedio en peso (Mw)*

Se determina por difracción de luz, ya que a diferencia de las propiedades coligativas, las cadenas más largas difractan más la luz que las cadenas cortas. El peso molecular promedio en peso obtenido por esta técnica se define como

$$Mw = \sum w_x M_x \quad \dots (2)$$

Donde w_x es la fracción en peso de las moléculas cuya masa es M_x . Mw también puede definirse como

$$Mw = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad \dots (3)$$

Donde c_x es la concentración en peso de las moléculas M_x , y c es la concentración total de todas las moléculas.

1.7.4 *Peso molecular promedio en viscosidad (Mv)*

La viscosidad en solución de un polímero es un buen parámetro para determinar el peso molecular. La viscosidad de una solución también aumenta con moléculas más grandes, así como difracción de luz, pero no siguen la misma relación por lo que no toman el mismo valor. El peso molecular promedio en viscosidad se define como

$$Mv = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a} \quad \dots (4)$$

Donde a es una constante. Si esta constante es igual a la unidad, entonces $Mv = Mw$. Generalmente Mv es menor que Mw ya que los valores usuales para a de varios polímeros son alrededor de 0.5 a 0.9. El valor de a es función del volumen hidrodinámico del polímero y del volumen efectivo de la molécula solvatada. ⁽¹²⁾

1.8 *Quitina y quitosano*

La quitina es el segundo mayor recurso orgánico del mundo, solo superado por la celulosa. La quitina proviene de invertebrados marinos, insectos, hongos y levaduras principalmente. La quitina, cuando tiene un porcentaje mayor al 50% de desacetilación, se considera quitosano, aunque no hay una regla para diferenciar la nomenclatura de la quitina del quitosano. El quitosano es soluble en ácidos orgánicos diluidos.

Sus principales usos provienen de su estabilidad como polielectrolito catiónico, biocompatibilidad y bioestabilidad, agente espesante y quelación selectiva. El quitosano se puede procesar de muchas maneras como fibras, películas, recubrimientos, perlas, polvo, solución y membranas.

Las aplicaciones más comunes son:

- Farmacia: como biomaterial para tratar heridas y quemaduras o como una matriz para la liberación controlada de fármacos.
- Agricultura: protección de plantas contra plagas o enfermedades y favorecer el crecimiento de microorganismos
- Cosméticos: por su interacción con superficies biológicas con cargas negativas como la piel y el cabello.
- Tratamiento de agua: como agente floculante y para adsorber materiales con cargas.

1.8.1 Estructura

La quitina es un homopolímero cuya unidad estructural predominante es la 2-acetamido-2-desoxi-d- glucosa (marcada como Y en la Figura 2) mientras que el quitosano es un homopolímero cuya unidad estructural predominante es la 2-amino-2-desoxi-d-glucopiranososa (marcada como x en la Figura 2).La quitina rara vez se encuentra completamente acetilada, así como el quitosano no se encuentra completamente desacetilado excepto en condiciones muy estrictas. En la naturaleza se encuentran ambas unidades estructurales.

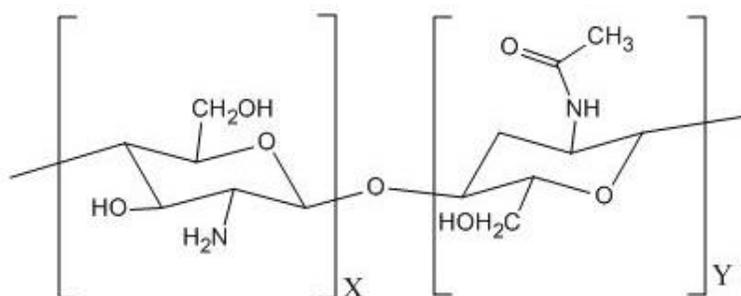


Figura 2 x) unidad estructural del quitosano.
Y) unidad estructural de la quitina.

1.8.2 Grado de N-acetilación

Un parámetro importante en la caracterización del quitosano es el grado de acetilación, que es la proporción de la unidad estructural 2-acetamido-2 desoxi-d- glucosa (marcada como Y en la Figura 2) con la unidad estructural 2-amino-2-desoxi-d-glucopiranososa (marcada como X en la

Figura 2). Esta proporción altera de manera drástica las propiedades de la mezcla quitina/quitosano. Por ejemplo, la solubilidad y la viscosidad.

El grado de acetilación depende de la fuente biológica de donde se obtiene la quitina y del método de obtención.

La distribución de estas unidades estructurales no es homogénea a lo largo de la cadena. ⁽¹³⁾

1.8.3 *Producción de quitosano*

Generalmente la quitina se obtiene de las sobras de las cáscaras de crustáceos y para producir a través de una serie de tratamientos el quitosano. Aunque existen varios procesos para formar quitosano a partir de quitina, todos tienen 3 etapas principales. ⁽¹⁴⁾

1. Desmineralización con ácidos inorgánicos diluidos
2. Desintegración de proteínas a través de una base diluida y calor
3. Hidrólisis de la quitina a quitosano con una base concentrada y calor

1.8.4 *Peso molecular y viscosidad*

El peso molecular se mide a través de una cromatografía de permeación de gel. El peso molecular de las muestras comerciales varía entre 0.1 y 4×10^6 g/mol.

Para calcular el peso molecular a partir de mediciones de la viscosidad utilizando se utiliza la ecuación de Mark-Houwink: $\eta = kM^a$. Donde **k** y **a** están en función del grado de desacetilación (%DD). Muchos valores pueden encontrarse en la literatura.

Wang y colaboradores ⁽¹⁵⁾ reportaron los siguientes valores para las constantes **K** y **a**:

$$K = 1.64 \times 10^{-30} (\%DD)^{14} \quad \dots (5)$$

$$a = -1.02 \times 10^{-2} (\%DD) + 1.82 \quad \dots (6)$$

1.8.5 *Solubilidad*

En términos generales, el quitosano es un término para una serie de quitinas N-desacetiladas solubles en soluciones acuosas ácidas diluidas. El grado de desacetilación afecta la solubilidad, debido a las propiedades hidrofílicas del grupo amino. Generalmente está representado por el equilibrio ácido base entre las aminas libres y el grupo amonio. Este equilibrio depende del pka. Los valores de pka que se encuentran en la literatura varían de 6.3 a 7. ⁽¹³⁾

1.9 Poli(alcohol vinílico)

El poli(alcohol vinílico), en adelante PVA, es el polímero sintético soluble en agua de mayor producción. Sus excelentes propiedades físicas y químicas lo hacen muy útil industrialmente, donde unos de sus usos más comunes son:

- Adhesivos: debido a su resistencia a solventes, aceites y grasas
- Películas: por su alta resistencia mecánica (resistencia a la abrasión y a la tensión) y a su poca permeabilidad al oxígeno
- Emulsificante: gracias a su baja tensión superficial.

1.9.1 Estructura

El poli(alcohol vinílico) proviene de la hidrólisis del poli(acetato de vinilo), por lo que éste puede estar completa o parcialmente hidrolizado. La distribución de los grupos hidrolizados del poli(acetato de vinilo) se conoce como “blockiness” del PVA. En la Figura 3 se muestra la estructura del poli(acetato de vinilo) y del poli(alcohol vinílico).

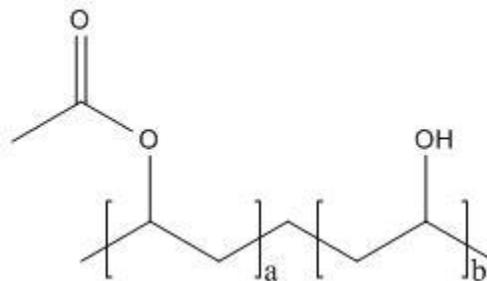


Figura 3 a) unidad estructural del poli(acetato de vinilo)
b) unidad estructural del poli(alcohol vinílico)

1.9.2 Producción

Existen varios métodos de producción pero todos se basan en la hidrólisis del poli(acetato de vinilo). En general, la fabricación del PVA se efectúa en 2 procesos principales, el primero es la síntesis de poli(acetato de vinilo) y el segundo como la hidrólisis de este.

1.9.2.1 Producción de poli(acetato de vinilo)

El acetato de vinilo se polimeriza en metanol mediante una reacción de polimerización por radicales libres. Los peróxidos orgánicos son los iniciadores más utilizados. La propagación de la cadena se da casi exclusivamente en forma de cabeza-cola y solo una pequeña fracción en forma de cabeza-cabeza. La reacción termina cuando 2 radicales libres reaccionan entre sí.

Proceso comercial en continuo: el acetato de vinilo se carga en un primer reactor con un gas inerte (generalmente nitrógeno) y se mezcla con una corriente de metanol e iniciador. Una corriente de la mezcla polimerizada es constantemente sacada del reactor y es llevada a un reactor subsecuente. Se puede agregar más iniciador para aumentar la conversión.

1.9.2.2 Producción de PVA

La producción de PVA se realiza generalmente por la transesterificación del poli(acetato de vinilo), donde se agrega una pequeña porción de catalizador ácido o básico para promover la ruptura del éster.

Entre más alta la concentración de acetato de metilo en la corriente, mayor es el bloqueamiento.

Unos de los pasos más complicados del proceso en continuo es el drástico cambio de la viscosidad de la solución, ya que mientras que el poli(acetato de vinilo) es soluble en el metanol, el poli(alcohol vinilo) es muy poco soluble.

Proceso en continuo: La mezcla se poli(acetato de vinilo) con catalizadores ácidos o básicos se hacen pasar a 2 reactores tipo *slurry*, en el primer reactor se alcanza un 90% de conversión, mientras que en el segundo reactor se alcanza el 100% de conversión. El acetato y los alcoholes son removidos de la mezcla reaccionante para modificar el equilibrio de la reacción.

Con este método es imposible obtener PVA con una menor conversión, sin embargo existen tecnologías que permiten controlar el grado de cristalinidad.

1.9.3 Solubilidad

El PVA es soluble en solventes muy polares tales como el agua, dimetilsulfoxido, acetamida, glicoles y dimetilformamida. La solubilidad en agua está en función del grado de hidrólisis. Mientras que el PVA completamente hidrolizado es solo soluble en agua caliente en ebullición, el PVA con un porcentaje de 70% a 80% son solubles en agua en condiciones ambientales.

Mientras que los alcoholes forman puentes de hidrógeno muy estables, los grupos acetatos restantes en la cadena disminuyen esta estabilidad, por lo que aumenta su solubilidad en agua. Tratamientos térmicos en el PVA seco han demostrado un aumento en la cristalinidad del polímero, lo cual disminuye drásticamente su solubilidad. ⁽¹⁶⁾

1.10 Membranas

Una membrana puede definirse como una barrera que separa 2 fases e impide selectivamente el paso de uno o varios componentes. Puede o no ser homogénea, simétrica, sólida y puede o no tener carga positiva o negativa. El transporte a través de una membrana puede ser difusional o por convección, o puede ser inducido por un campo eléctrico, por un gradiente de concentración o temperatura. Su espesor puede variar entre unos cuantos micrómetros hasta varios milímetros.

Un sistema de separación por membrana separa una corriente en 2 efluentes conocidos como efluente permeable y efluente concentrado. El efluente permeable se considera como la corriente que pasó a través de la membrana, mientras que el efluente concentrado es la corriente que rechazó la membrana ⁽¹⁷⁾.

Para este caso utilizaremos membranas hechas por nanofibras. Por nanofibra se refiere a un objeto delgado, elongado, en forma de hilo que se encuentra en escala nanométrica (10^{-9} m).

Las nanofibras son un tipo de membranas que se pueden procesar a través de 5 procesos principales. Estos procesos son:

1. Dibujado
2. Síntesis con plantilla
3. Separación de fases
4. Auto-ensamblaje
5. Electrohilado

En la Tabla 1 se muestra una comparación entre estas técnicas. En la

Tabla 2 se hace una comparación entre las ventajas y desventajas.

Tabla 1: Comparación de tecnologías para la fabricación de membranas de nanofibras.

Proceso	Tecnología requerida	Escalamiento	Repetitividad	Control de dimensiones
Dibujado	Laboratorio	No	Si	No
Síntesis con plantilla	Laboratorio	No	Si	Si
Separación de fases	Laboratorio	No	Si	No
Auto-ensamblaje	Laboratorio	No	Si	No
Electrohilado	Laboratorio (posibilidad de proceso industrial)	Si	Si	Si

Tabla 2: Ventajas y desventajas de los procesos para la fabricación de membranas de nanofibras.

Proceso	Ventajas	Desventajas
Dibujado	Mínimo equipo requerido	Proceso discontinuo
Síntesis con plantilla	Diferentes plantillas generan diferentes diámetros de fibras	Proceso complejo
Separación de fases	Mínimo equipo requerido. Fabricación directa de matrices	Limitado a unos pocos polímeros
Auto-ensamblaje	Diámetros pequeños	Proceso complejo
Electrohilado	Costeable. Fibras largas y continuas	Inestabilidad del chorro

1.11 Electrohilado

El electrohilado es un proceso que utiliza fuerza electroestática para jalar una fibra de una solución polimérica o un polímero fundido. El proceso es completamente físico, ya sea por la pérdida del solvente durante el recorrido de la fibra o por la congelación del polímero fundido. Este proceso se ha vuelto muy utilizado en laboratorios como un método de fabricación de fibras continuas de escala nanométrica aunque también se utiliza en la industria para crear filtros de alta efectividad.

El proceso consiste, en su forma más simple, en un recipiente que contenga la solución polimérica, 2 electrodos (el primero conectado al contenedor de la solución y el segundo conectado al colector), una fuente de poder y un colector. La solución es arrastrada por el alto voltaje desde el contenedor formando un jet o chorro eléctricamente cargado que es atraído por el colector. Durante el trayecto el diámetro de las fibras disminuye y forma un enmarañado a partir de una fibra continua.

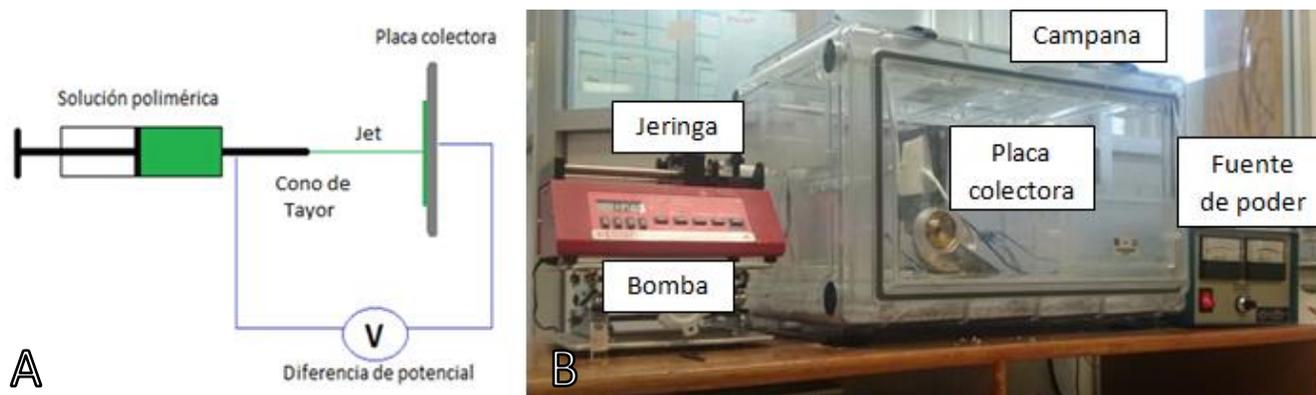


Figura 4: Esquema del equipo de electrohilado. A) Diagrama del funcionamiento de un equipo de electrohilado. B) Equipo de electrohilado utilizado en el laboratorio.

Algunas características importantes para el electrohilado son:

- Tener un solvente que disuelva por completo el polímero.
- La presión de vapor del solvente debe ser tal que se evapore completamente antes de que la fibra llegue al colector pero tarde lo suficiente para reducir el tamaño de la fibra a una escala nanométrica.
- La viscosidad y la tensión superficial deben ser bajas para que el campo eléctrico pueda deformar la solución, pero lo suficientemente altas para evitar que la solución se derrame del contenedor.
- La fuente de poder debe de generar un campo electromagnético lo suficientemente fuerte para vencer la tensión superficial y la viscosidad de la solución.
- La distancia entre la jeringa y el colector no debe ser tan pequeño como para formar un arco eléctrico o una chispa pero lo suficientemente grande para que todo el solvente se evapore en el trayecto.

Para revisar estos conceptos más a fondo los separaremos en 2 grupos, el primero grupo perteneciente a la naturaleza de la solución polimérica, y el segundo grupo con los factores del proceso de electrohilado per se.

1.11.1 *Parámetros de las soluciones poliméricas.*

Las propiedades tales como la viscosidad, tensión superficial y la conductividad iónica de las soluciones poliméricas tienen una mayor influencia comparada con los factores externos en el proceso de electrohilado y en la morfología de las nanofibras. Ya sea para la formación de nanofibras largas y delgadas o la formación de bulbos a lo largo de las cadenas.

1.11.1.1 *Peso molecular y viscosidad de la solución*

La viscosidad de una solución polimérica depende de su peso molecular. Una propiedad necesaria para el proceso de electrohilado es que la solución cuente con la suficiente viscosidad para que, al salir de la punta de la jeringa, esta estire mientras viaja al colector. Durante el estiramiento de la solución, es el enmarañado de las cadenas del polímero el que previene que el chorro se rompa por la presencia del campo eléctrico. Como resultado, polímeros de muy bajo peso molecular o monómeros no se pueden electrohilar.

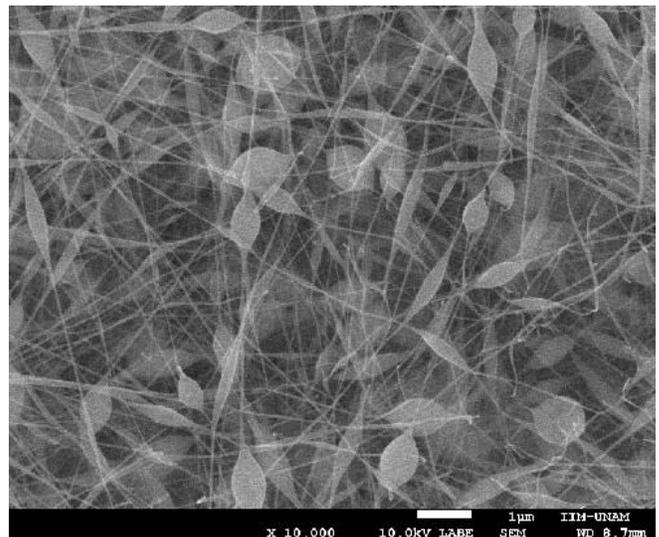


Figura 5: Formación de bulbos en una membrana electrohilada quitosano con poli(alcohol vinílico) en ácido acético

Soluciones con baja viscosidad generalmente forman un proceso distinto llamado electroespreado, el cual a diferencia del electrohilado, forma membranas con gotas de polímero en vez de una fibra continua. También se ha observado la formación de bulbos en soluciones poco viscosas.

Sin embargo, si la solución resulta ser muy viscosa se tendrán problemas para bombear la solución a través de la aguja de la jeringa. Más importante, si la viscosidad es muy alta la solución puede secarse en la punta de la jeringa, ocasionando que se tape y no permita continuar con el proceso.

La interacción debida a la fuerza de cohesión entre las moléculas le brinda estabilidad al chorro y determina su diámetro. Sin embargo, en ocasiones se puede observar una variación en el diámetro de las fibras, esto debido a que pueden existir uno o varios chorros secundarios. A medida que la viscosidad aumenta, este fenómeno se observa en menor proporción.

1.11.1.2 Tensión superficial

El inicio del electrohilado requiere que la solución eléctricamente cargada venza la tensión superficial. Sin embargo mientras el chorro viaja hacia la placa colectora, la tensión superficial favorece la formación de bulbos a lo largo de la nanofibra. Cuando hay una gran concentración de solvente, hay una gran tendencia de las moléculas del solvente de agruparse formando así bulbos de forma esférica.

1.11.1.3 Conductividad de la solución

El electrohilado involucra un estiramiento de una solución ocasionada por una repulsión de cargas en su superficie, por lo que si la conductividad de una solución aumenta, más carga puede ser llevada por el chorro. La conductividad de una solución puede aumentarse agregando iones.

Como se mencionó antes, la formación de bulbos puede formarse cuando la solución no se estira lo suficiente, por lo que, al incrementar la conductividad iónica se puede observar la formación de nanofibras mas uniformes. Esto también favorece una reducción en el diámetro. Sin embargo se presenta un efecto viscoelástico que va en contra de la fuerza de atracción electroestática que limita la reducción del diámetro de las nanofibras.

1.11.1.4 Efecto dieléctrico del solvente

La constante dieléctrica de un solvente es crucial para le formación de nanofibras sin bulbos. Mientras mayor sea la constante dieléctrica de un solvente, mejor es la estabilidad del jet lo que evita la formación de bulbos.

Es común adicionar a la solución polimérica un solvente con una alta constante dieléctrica para facilitar el proceso. Sin embargo, esto puede traer problemas en la solución debido a las interacciones del nuevo solvente con el polímero.

1.11.2 *Parámetros del proceso de electrohilado.*

Los parámetros inherentes al proceso de electrohilado son todos los factores externos a la formación del chorro y su estabilidad. Esto incluye la diferencia de potencial suministrada, la distancia entre la jeringa y el colector, la rapidez de inyección, la temperatura de la solución, el diámetro de la aguja. Si bien estos parámetros afectan la morfología de las nanofibras, son menos importantes que los parámetros de la solución.

1.11.2.1 Voltaje

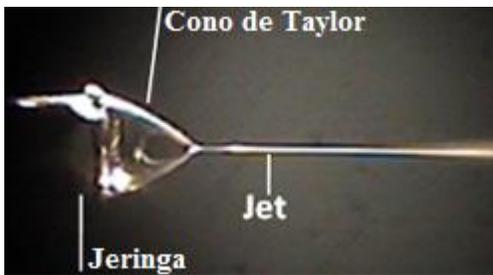


Figura 6 Imagen de la formación de un cono de Taylor ⁽²⁹⁾

El elemento crucial de la técnica de electrohilado es la aplicación de un voltaje a la solución. Este voltaje o diferencia de potencial induce las cargas necesarias en la solución y junto con el campo eléctrico dan inicio al proceso de electrohilado cuando las fuerzas electroestáticas superen la tensión superficial de la solución. Generalmente se requiere un voltaje mínimo de 6 000 Volts para lograr que una gota de la solución se deforme a lo que se conoce como cono de Taylor. En este momento las repulsiones electroestáticas empiezan

a estirar la solución. Si el voltaje es mayor, la cantidad de carga acelerará la solución y más volumen de solución será expulsado de la jeringa, resultando en un cono de Taylor más pequeño e inestable.

Entre mayor sea la carga y el campo eléctrico, mayor es la velocidad que adquiere el chorro. Esto tiene 2 consecuencias notorias, la primera es la disminución del diámetro de las fibras. También se observa un aumento en la cristalinidad del polímero ya que el campo electroestático favorece un arreglo más ordenado de las moléculas. Sin embargo, después de cierto voltaje la cristalinidad del polímero desciende, esto debido a que al aumentar el voltaje disminuye el tiempo en que se colectan las nanofibras y ya que el ordenamiento de las moléculas toma tiempo, el tiempo que tarda la fibra en llegar a la placa colectora no es suficiente.

1.11.2.2 Rapidez de inyección

La rapidez de inyección determina la cantidad de solución disponible para el electrohilado. En principio, para cada rapidez de inyección hay un voltaje en el cual se forma un cono de Taylor estable. Si este parámetro aumenta, el diámetro de las nanofibras y el de los bulbos aumenta.

Este fenómeno tiene un límite ya que si la rapidez aumenta demasiado existe la posibilidad que el voltaje ya no sea suficiente.

Es importante resaltar que entre mas solución se alimente a la aguja de la jeringa, mayor será la cantidad de solvente y es posible que no se alcance a evaporar todo el solvente al llegar a la placa colectora causando que se presente cierto grado de coalescencia. Es recomendable una rapidez de inyección baja para tener mayor tiempo para que se evapore todo el solvente.

1.11.2.3 Distancia entre la jeringa y el colector

En muchos casos, el tiempo de vuelo y la fuerza del campo eléctrico afectan el proceso de electrohilado y la morfología de las nanofibras. Al variar la distancia entre la placa colectora y la aguja se modifican tanto el tiempo de vuelo como la fuerza del campo. Para que una fibra independiente se forme es necesario que se evapore el solvente al llegar a la placa colectora, si no es el caso una nanofibra puede unirse con otras. Así mismo al aumentar la distancia disminuye la fuerza del campo, lo cual aumenta la velocidad del chorro disminuyendo así el tiempo de vuelo de la nanofibra.

1.11.2.4 Tipo de colector

Tiene que existir un campo eléctrico entre la jeringa y el colector para que el electrohilado comience. En casi todos los equipos de electrohilado se utilizan placas metálicas como colector, por ejemplo hojas de aluminio, para a través de ellas generar una diferencia de potencial estable. Sin embargo también se pueden utilizar colectores hechos de un material no conductor, lo que hace que se acumule una gran cantidad de carga en el chorro y disminuye la cantidad de nanofibras depositadas. Las nanofibras depositadas en colectores no conductores generalmente tiene una densidad empacada menor debido a la acumulación de carga en las nanofibras y la repulsión que esto genera mientras que con un colector que sea buen conductor eléctrico, las cargas son rápidamente dispersadas.

1.11.3 Humedad relativa

La humedad del medio ambiente tiene una gran influencia en la morfología de las nanofibras así como en la membrana a nivel macroscópico.

Entre más alta sea la humedad es más factible que el agua condense en la superficie de la nanofibra. Como consecuencia se afecta de manera significativa el proceso de evaporación del solvente especialmente con solventes orgánicos.⁽¹⁸⁾ A mayor humedad se obtienen superficies más porosas o rugosas.

Al aumentar la humedad en el proceso de electrohilado también causará poros circulares en la superficie de la membrana. Estos poros son proporcionales a la humedad en la cual se llevó a cabo el electrohilado.

La humedad del ambiente también impacta la rapidez en que los solventes se evaporan. Con una humedad relativa baja el solvente puede evaporarse más rápidamente. Sin embargo, si la

humedad es muy baja, es posible que el solvente se evapore tan rápido que en la punta de la jeringa el polímero se solidifique y esta se tape.

1.12 Métodos de análisis

Se utilizaron 2 técnicas de análisis para determinar propiedades de la membrana electrohilada así como la concentración de los metales plomo, cadmio y cromo en solución. Las técnicas utilizadas se enlistan a continuación, seguidas de la razón por la cual estas técnicas fueron utilizadas.

- SEM (scanning electron microscopy): se utilizó para ver la morfología de las microfibras en la membrana.
- ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry): se utilizó para medir la concentración de los metales plomo, cadmio y cromo en solución acuosa.

A continuación se explican brevemente.

1.12.1 SEM

En español, la microscopía electrónica de barrido se basa en irradiar una muestra con una partícula pequeña. La muestra se mueve transversalmente para hacer un barrido a toda la superficie. La magnitud con la que el haz de electrones o luz se mide con un sensor y se amplifica.

En un microscopio electrónico de barrido una pistola de electrones genera una fuente de electrones. Una serie de bobinas electromagnéticas desvían los electrones hasta formar un haz de electrones para asegurar que todos los electrones pasen por la abertura del lente. De esta manera todos los electrones colisionan uno a la vez en varios puntos. La bobina y los sensores (tubos catódicos) son alimentados por el mismo generador. Los tubos catódicos reciben varias señales, tales como electrones de alta y baja energía, rayos x, radiación UV, luz visible e infrarroja.

En la Figura 7 se muestra de forma esquemática el funcionamiento de un microscopio por barrido de electrones.

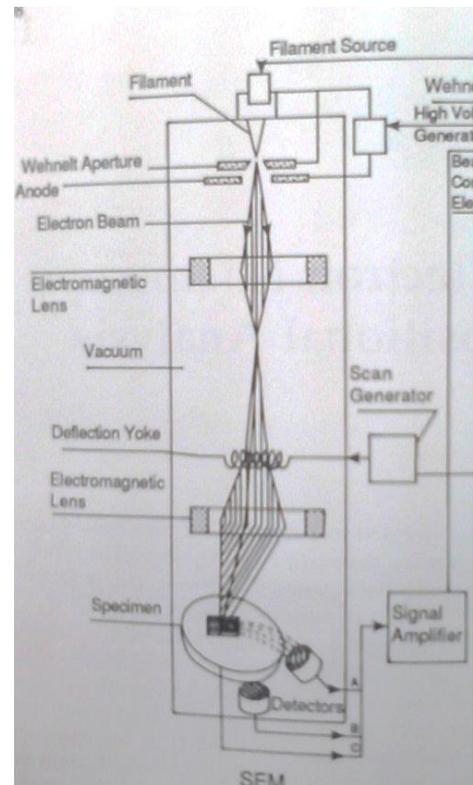


Figura 7: esquema del funcionamiento de un SEM ⁽²³⁾

Debido al continuo flujo de electrones, es recomendable poner muestras que sean conductoras, o recubrir las muestras no conductoras con una fina capa de algún material

conductor como el oro o grafito. Una técnica común para recubrir las muestras es el “sputtering” o pulverización catódica asistida por plasma. Para analizar muestras no conductoras o muestras líquidas, se utilizan diferentes regímenes de vacío.

1.12.1.1 Sputtering (pulverización catódica asistida).

La pulverización catódica asistida es la técnica más común para recubrir muestras no conductoras para SEM. Consiste en colocar un metal junto con las muestras en una cámara de vacío a una presión de aproximadamente 1 Pa para remover el oxígeno y el agua de la cámara para evitar que dañen la muestra. La cámara se llena con un gas inerte como el Ar hasta una presión de 4 ó 5 Pa y se aplica una corriente de 1 a 3 kV en el área de la muestra. Este voltaje ioniza el gas inerte de Ar a Ar⁺ y electrones. El metal cargado negativamente es atacado por los iones bruscamente de modo que algunos átomos del metal son desprendidos. Estos átomos chocan con la muestra y la recubren lentamente de una capa del metal. Los átomos se desprenden aleatoriamente, lo cual favorece que choquen en varios lugares y en distintos ángulos para formar una capa uniforme.

1.12.2 ICP-MS

La espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo es un método utilizado para detectar elementos. Esto se logra al acoplar 2 sistemas, el primero es un equipo de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para ionizar la muestra y así separar los iones, y un equipo de espectroscopia de masas (MS) para cuantificar estos iones.

1.12.2.1 Plasma de Acoplamiento Inductivo

El plasma de acoplamiento inductivo o IPC que se utiliza en espectroscopias cuenta con una antorcha la cual está envuelta en una bobina que genera una corriente eléctrica. Un flujo de argón es alimentado a la antorcha y se genera una chispa con el fin de introducir electrones a la corriente de argón. Estos electrones interactúan con el campo electromagnético que genera la bobina acelerándolos, lo que genera colisiones con las moléculas del gas. Estas colisiones rompen las moléculas de argón y generan más electrones hasta formar un plasma.

Las muestras líquidas se alimentan a esta corriente en forma de vapor con la ayuda de un nebulizador. Para las muestras sólidas se utiliza la ablación laser. La muestra que entra al ICP se evapora, las moléculas se rompen y los átomos se ionizan por las altas temperaturas.

1.12.2.2 Espectroscopia de masas

Los iones extraídos del ICP son detectados por su relación masa-carga lo que emite una señal proporcional a su concentración. Para determinar la concentración de una muestra, el equipo se debe calibrar con una solución de estándar, esta solución puede contener uno o varios elementos ⁽¹⁹⁾.

1.13 Absorción, Sorción y Adsorción

La absorción es un proceso físico en el cual un componente (absorbato) se encuentra retenido en el seno de otro compuesto (absorbente).

Se denomina sorción cuando un componente (adsorbato) se encuentra en mayor proporción en la interface de una segunda fase continua (adsorbente) que en su misma fase. Los componentes para que se lleve a cabo la sorción se definen a continuación.

- Adsorbente: material utilizado para capturar un soluto presente en una matriz minoritaria y generalmente en otra fase
- Adsorbato: molécula gaseosa, sustancia disuelta o líquido adherido en una capa delgada de la superficie del adsorbente.

Si la molécula sorbida no puede penetrar en la segunda fase continua, tenemos un caso particular de sorción denominado adsorción ⁽²⁰⁾.

La adsorción es un incremento en la concentración de una sustancia disuelta condensada en la interface debido a fuerzas superficiales. La adsorción también puede darse en la interface de un condensado o de un gas. ⁽²¹⁾

1.13.1 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es una representación gráfica de la concentración del adsorbato en el adsorbente trazado contra la concentración de la misma especie en el seno de una fase, a temperatura constante.

La adsorción puede clasificarse en 2 tipos: adsorción física y adsorción química.

1.13.2 Adsorción física

También denominada como fisisorción. Es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido al adsorbato son generalmente débiles, con un desprendimiento de calor del mismo orden de magnitud que el calor de condensación. El equilibrio entre el adsorbato y adsorbente se alcanza con rapidez, por lo que es altamente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños. La cantidad de adsorbato no se limita a una monocapa en la superficie del adsorbente.

1.13.3 Adsorción química

También denominada quimisorción, se caracteriza por tener interacciones fuertes, comparables con los enlaces químicos. Es un proceso irreversible que se genera en sitios activos que forman una

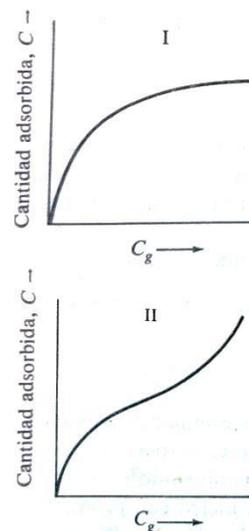


Figura 8
I: Isoterma monocapa
II: Isoterma multicapa ⁽³⁰⁾

monocapa.

2 Desarrollo experimental

2.1 *Materiales*

Para la serie de experimentos se utilizaron los siguientes reactivos:

- Agua desionizada
- Ácido acético glacial (99.8% de pureza) marca Baker Analyzed
- PVA de mediana viscosidad
- Quitosano de la marca Sigma Aldrich con un porcentaje mínimo de desacetilación del 85%.
- Etanol al 96% de pureza
- Hidróxido de sodio
- Sulfato de cromo III monohidratado marca Sigma Aldrich
- Sulfato de plomo marca Analytyka
- Sulfato de cadmio octahidratado

2.2 *Equipo*

Para preparar las soluciones se utilizó el equipo siguiente:

1. Agitador mecánico marca Troemner modelo Talboys
2. Balanza analítica marca OHAUS modelo EP64
3. Filtro a presión
4. Baño de ultra sonido marca Branson modelo 2510

Para el electrohilado se utilizó el equipo que se enlista a continuación:

1. Bomba para inyección por jeringa marca New Era Pump System Inc. modelo NE-1600
2. Fuente de poder marca Glassman High Voltage Inc. Modelo EH
3. Higrómetro marca Thomas Scientific
4. Caja de acrílico con desecante Drierite de la marca Sigma-Aldrich (sulfato de calcio)

Par obtener el porcentaje de hinchamiento se utilizó:

1. Balanza analítica marca OHAUS modelo EP64

Para secar las muestras se utilizó:

1. Filtro fluoropore con un tamaño de poro de 3.0 micras marca Millipore.

2.3 Preparación de soluciones

Se busca encontrar las concentraciones de PVA y quitosano adecuadas para el proceso de electrohilado. Se varió la concentración de las soluciones poliméricas para cambiar la viscosidad de la soluciones así como su conductividad y su tensión superficial. Se prepararon 4 soluciones distintas con ácido acético diluido. Las concentraciones se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Concentración de soluciones

Número de solución	% (m/m) de quitosano	% (m/m) de PVA	% (v/v) de ácido acético
1	0.5	0	2
2	1	0	2
3	2	0	2
4	4	0	2
5	2	4	2
6	2	8	2
7	2	16	2

2.3.1 Preparación de soluciones

Para preparar la solución de ácido acético al 2% *v/v* se midieron 2 ml de ácido acético glacial en una probeta de 10 ml, se vertió en una probeta de 100 ml y se llevó con agua desionizada hasta un volumen de 100 ml.

Para preparar las soluciones poliméricas se decidió utilizar concentraciones de *m/m* para facilitar su manejo, ya que tienen una alta viscosidad.

Para las soluciones de quitosano al 4% se pesaron 4g de quitosano en un vaso de precipitados y se vertieron 96 g de la solución de ácido acético. Se colocó en una parrilla de calentamiento con agitación mecánica hasta que se disolviera por completo el quitosano. Se filtró la solución a presión con un medio filtrante con presión de aire. La solución se metió a un baño de ultrasonido por 20 minutos para eliminar las burbujas formadas por la agitación. Para las soluciones al 2%, 1% y 0.5% de quitosano se realizó el mismo procedimiento.

La solución de 2% de quitosano y 4% de PVA se preparó con 4 g de quitosano en un vaso de precipitado y se añadieron 98 g de solución de ácido acético, se puso en una parrilla de calentamiento con agitación mecánica hasta que se disolvió el polímero. Se filtró la solución en un filtro a presión con un medio filtrante con presión de aire. En otro vaso de precipitado se

pesaron 8 g de PVA y se le adicionaron 92 g de solución de ácido acético, se puso en una parrilla de calentamiento con agitación magnética hasta que se disolvió todo el polímero. Se mezclaron ambas soluciones y se agitó la solución resultante por 10 minutos. La solución se puso un baño de ultrasonido por 20 minutos para eliminar las burbujas.

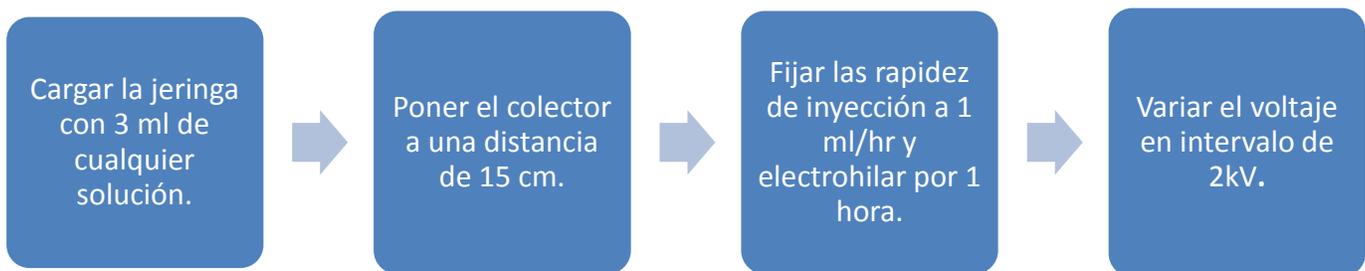
2.4 Preparación de microfibras por electrohilado.

La campana de electrohilado tiene una cama de sulfato de calcio como desecante que ayuda al control de humedad. Los valores de humedad están en un promedio de 30%. En esta campana se realizaron experimentos “Efecto de la humedad” (sección 8.7) y se obtuvieron las membranas que se utilizaron para las pruebas de adsorción y cinética de adsorción.

2.4.1 Preparación de las membranas por electrohilado

Las variables de electrohilado que se variaron fueron: la distancia de la aguja al colector de aluminio, la rapidez de inyección de la solución y la diferencia de potencial generada entre los electrodos. Los pasos a seguir fueron los siguientes.

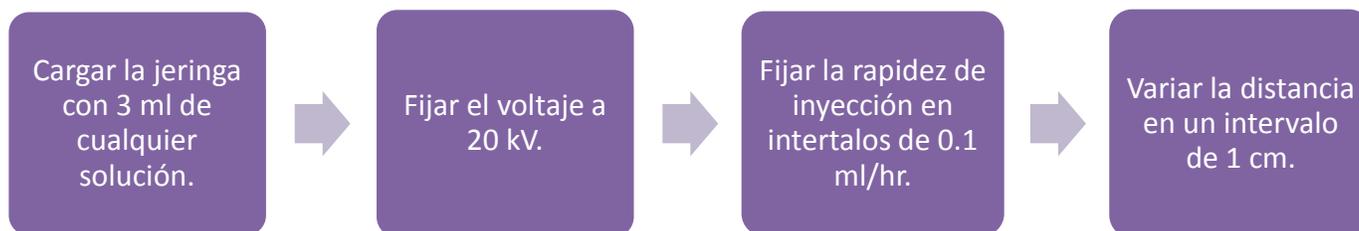
Paso 1. El voltaje se varió desde los 10kV hasta los 25kV:



Paso 2. Una vez encontrado el voltaje se buscó la rapidez de inyección óptima para cada solución como se describe en los pasos siguientes. La rapidez de inyección se varió desde 0.1 ml/hr hasta 2 ml/hr:



Paso 3. Con el voltaje y la rapidez de inyección, se buscó la distancia óptima para el electrohilado. El proceso se describe a continuación. La distancia se varió desde los 5 cm hasta los 30 cm:



Paso 4. Con estos parámetros preliminares como base, se afinaron los parámetros al repetir los pasos 1 y 2.

2.5 Preparación de muestras para microscopia electrónica de barrido

Todas las muestras se llevaron a un microscopio electrónico de barrido para ver su morfología. Primero se cortaron las membranas en cuadros de aproximadamente 3mm por lado y se colocaron con cinta de carbón en los porta muestras del microscopio.

Debido a que las membranas no son conductoras, se recubrieron de una capa de un material conductor por la técnica de pulverización catódica asistida por plasma. Esto se debe a que los materiales no conductores, como el PVA y el quitosano no permiten un flujo constante de electrones, por lo que los electrones se quedan estancados en la capa superior de la muestra y cargan la muestra negativamente, lo que repele los nuevos electrones e impide la formación de una imagen clara.

2.5.1 Pulverización catódica asistida por plasma

Se colocaron las muestras en un anillo en forma equidistante alrededor la placa de metal y se cerró la cámara. Se hizo vacío, y cuando la presión llegó a $0.1 Pa$, se aplicó un voltaje de $12 mV$ durante 2 minutos. Se liberó el vacío de la cámara. El arreglo de las muestras se puede observar en la Figura 9.

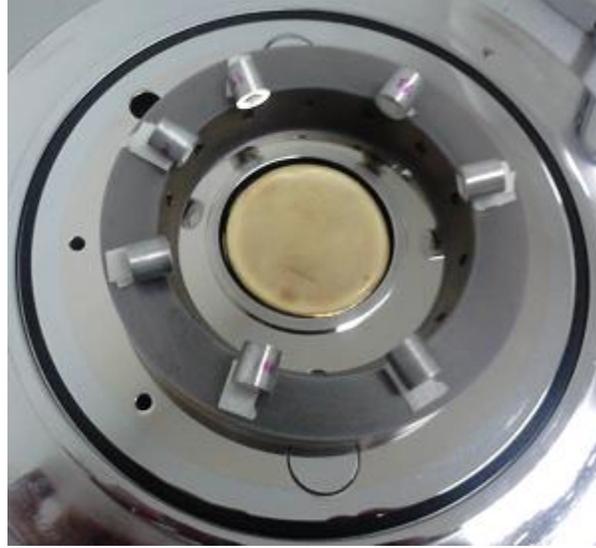


Figura 9: arreglo de las muestras para la pulverización asistida

2.5.2 *Microscopía electrónica de barrido*

Las imágenes del microscopio se tomaron a 50,000, 25,000, 10,000 y 5,000, aumentos para conocer la morfología de las membranas. Se analizaron las muestras en búsqueda de defectos como son bulbos, coalescencias, ruptura de las fibras o fibras no homogéneas (de distintos diámetros).

2.5.3 *Análisis de microscopías electrónicas de barrido*

Las micrográficas obtenidas por microscopías electrónicas de barrido se analizaron con el software de licencia libre **ImageJ**. Con este software se midió el diámetro de las fibras y la relación ancho/largo (aspect ratio) de los bulbos encontrados. Para obtener datos representativos de toda la microscopía, se dividió la imagen en 4 cuadrantes y se midió el diámetro de 10 fibras y/o bulbos en cada cuadrante. Con los valores de todos los cuadrantes se calculó el promedio, desviación estándar, máximo y mínimo de las fibras representativas de cada microscopía.

2.6 *Efecto de la humedad*

Se dejaron fijas la rapidez de inyección en un valor de 0.12 ml/hr y la distancia entre la jeringa y el colector en 20 cm . Para variar la humedad se colocaron pozos con agua dentro de la caja de electrohilado y se esperó hasta que el medidor de humedad se mantuviera constante. Los valores de humedad fueron 35%, 46%, 50%, 60% y 68%. Después se varió el voltaje desde un valor mínimo de 14 kV hasta un valor máximo de 25 kV hasta obtener un cono de Taylor estable. Las membranas resultantes se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.7 Desprendimiento de las membranas del soporte

Las membranas de quitosano estaban fuertemente adheridas al soporte de aluminio, por lo que resultó imposible desprenderlas de forma mecánica. Se procedió a ponerlas en un baño con una solución 2M de hidróxido de sodio en etanol por 20 minutos y se aprovechó el desprendimiento de hidrógeno (resultado de la reacción entre el hidróxido de sodio y el aluminio del soporte) para que la membrana se separara de manera natural.

Se dejaron reposar 24 horas para eliminar la mayor cantidad de las burbujas en la membrana. Se pasaron por otros 3 baños de etanol para eliminar el exceso de hidróxido de sodio. Se cortaron las membranas en pedazos de aproximadamente 3x3 cm, se colocaron sobre papel filtro fluoropore y se secaron en la campana por 30 minutos. Se dio un último lavado con agua para asegurar que no quedaran trazas de hidróxido de sodio.

2.8 Porcentaje de hinchamiento

Para obtener el porcentaje de hinchamiento de las membranas se registró el peso en seco y en húmedo. Para pesar las muestras en húmedo se retiraron las muestras del agua, se quitó el excedente con papel absorbente y se pesaron.

2.9 Adsorción y cinética de adsorción

2.9.1 Preparación de solución de metales pesados.

Se tomó una muestra de 600 ml del agua de la mina “El edén” y se adicionó la cantidad necesaria de sales metálicas para tener una solución con una concentración de 100 ppm de Cr, Cd y Pb para asegurar una concentración mayor a la permitida en la NOM-002-SEMARNAT-1996, ya que la concentración del efluente varía conforme a la estación del año en que se realice el muestreo. Se llevó la solución a pH de 5 con una solución 1M de hidróxido de sodio. Se filtró el precipitado con papel filtro. Los pesos y las sales ocupadas se enlistan en la Tabla 4.

Tabla 4: Concentración de las sales

Sales	Peso (g)
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.197
$\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.156
PbSO_4	0.146

2.9.2 Cinética

Para la cinética de sorción se utilizó un volumen de 400 ml del efluente ajustado en concentración de metales y pH, el peso del adsorbente fue de 37.8 mg (base seca), la agitación se ajustó en 100 rpm, la

temperatura fue de 20°C y se mantuvo el pH=5 con la adición de microvolúmenes de hidróxido de sodio 0.1 M.

Se tomaron 9 alícuotas de 10ml en 28 horas. El tiempo de muestreo se presenta en la Tabla 5

Número de muestra	Tiempo (minutos)
1	0
2	10
3	40
4	60
5	120
6	240
7	480
8	1440
9	1680

Tabla 5: tiempo de muestreo para la cinética de adsorción

2.9.3 *Isoterma de adsorción.*

Para realizar la isoterma de adsorción, se prepararon 5 diluciones de la disolución original para obtener en total 6 muestras con un volumen de cada una de ellas de 30 mL. A cada una se le agregó una cantidad de membrana de 7.5 mg, se mantuvieron en agitación a 100 rpm por 28 horas, 20°C y pH de 5.

3 Resultados experimentales

3.1 *Parámetros de electrohilado*

Las condiciones óptimas de distancia, rapidez de inyección, voltaje y humedad relativa se reportan en la Tabla 6. Estas condiciones fueron seleccionadas después de analizar las imágenes de la morfología de las membranas obtenidas por SEM. Las nanofibras seleccionadas no presentaron defectos y mostraron un diámetro homogéneo.

Tabla 6: Parámetros óptimos de electrohilado

Distancia <i>cm</i>	Rapidez de inyección <i>ml/hr</i>	Voltaje <i>kV</i>	Humedad relativa %
20	0.12	16	60

3.2 Efecto de la solución

Ninguna de las soluciones de quitosano sin poli(alcohol vinílico) se pudo electrohilar. Por su parte, el grupo de soluciones de quitosano-PVA mostraron comportamientos distintos. En la Tabla 7 se muestra un resumen de los resultados macroscópicos.

Tabla 7: Efecto de la concentración en la solución de quitosano y poli(alcohol vinílico) para la formación de membranas en el proceso de electrohilado

Concentración Ch:PVA (%p/p)	Formación de membrana	Observaciones
0.5:0	NO	No se formó chorro. La solución colectada escurría
1:0	NO	No se formó chorro. La solución colectada escurría
2:0	NO	No se formó chorro. No se observó polímero en el soporte
4 : 0	NO	No se formó chorro. No se observó polímero en el soporte
2 : 4	SI	Se colectó una membrana blanca Irregular
2 : 8	SI	Se colectó una membrana blanca homogénea
2 : 16	SI	Se colectó una membrana blanca homogénea

3.2.1 Análisis por SEM de la morfología de las fibras electrohiladas

Todas las placas de aluminio donde se formó una capa blanquecina durante el electrohilado se analizaron por SEM para determinar si se formó una membrana electrohilada y para conocer su morfología. A continuación se describe con mayor detalle algunas de las morfologías obtenidas.

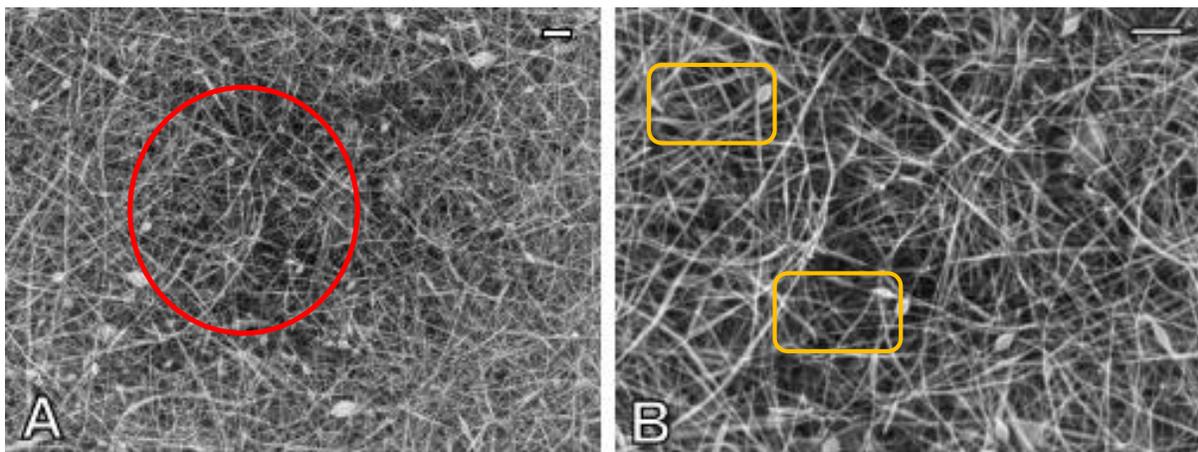


Figura 10: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a partir de una solución de 2% quitosano, 4% PVA. Las condiciones de síntesis fueron: 20kV, 20cm y 0.1ml/hr. La barra de escala equivale a 1 micra. A): 5,000x. B): 10,000x.

En la Figura 10 A se observan zonas con menor cantidad de fibras (círculo rojo), lo cual formó una membrana con una porosidad no homogénea. En la Figura 10 B observamos que los diámetros de las fibras no son homogéneos, con un diámetro promedio de 89 nm y una desviación estándar de 34 nm, lo que representa una variación del 38%, se pueden ver ramificaciones en algunas fibras así como la presencia de bulbos, los cuales tienen una relación ancho/largo promedio (aspect ratio o relación de aspecto) de 0.579 con una desviación estándar de 0.114.

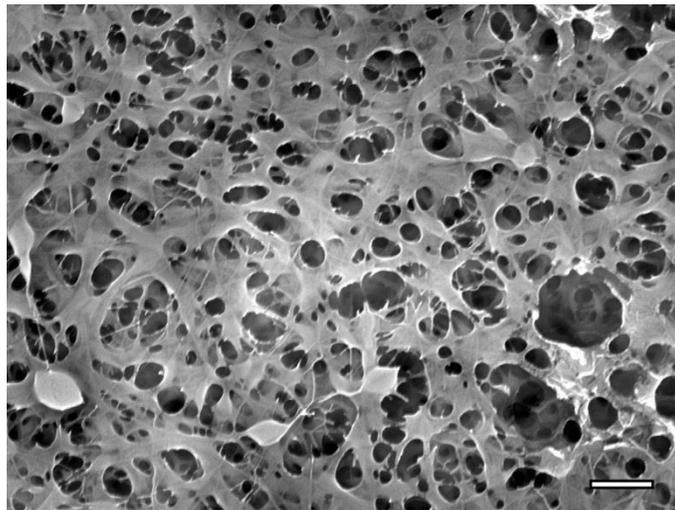


Figura 11: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a 10,000x a partir de una solución de 2% quitosano, 4% PVA. Las condiciones de síntesis fueron: 20kV, 20cm y 0.3ml/hr. La barra de escala equivale a 1 micra.

La Figura 11 no presenta fibras, sin embargo su distribución parece homogénea. El polímero forma una membrana porosa. Esta membrana se descartó por dos razones; la primera fue que no formó nanofibras. La segunda razón fue por una gran variedad en el tamaño de poro. La relación de aspecto los poros es en promedio 0.750, con una desviación estándar del 30% (0.224).

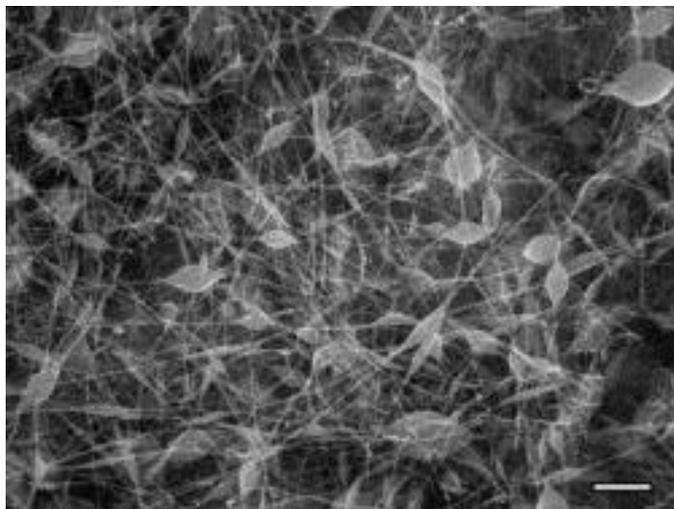


Figura 12: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a 10,000x a partir de una solución de 2% quitosano, 8% PVA. Las condiciones de síntesis fueron: 20kV, 20cm y 0.1ml/hr. La barra de escala equivale a 1 micra.

La Figura 12 presenta fibras muy delgadas con bulbos a lo largo de las fibras. Los bulbos no son uniformes y tienen una relación de aspecto promedio de 0.570 con una desviación estándar de 0.121 (21%), aunque su distribución parece más homogénea. Estos bulbos no son deseables en una membrana ya que pueden contener residuos de solvente y ocasionar problemas en la elasticidad de la membrana en ese punto.

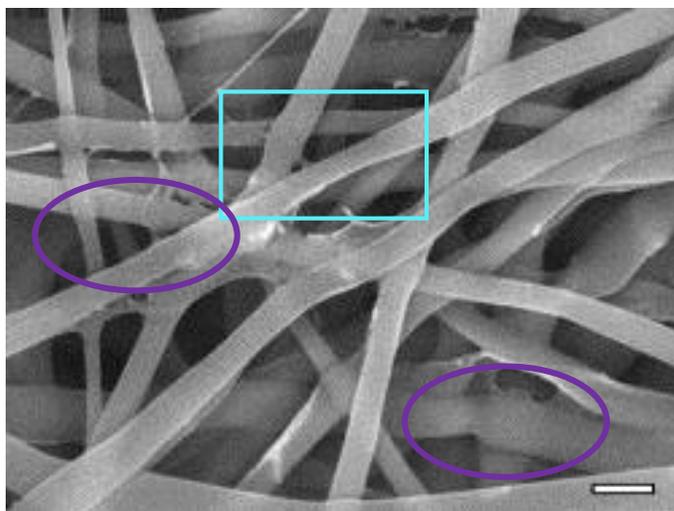


Figura 13: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a 10,000x a partir de una solución de 2% quitosano, 16% PVA. Las condiciones de síntesis fueron: 20kV, 20cm y 0.3ml/hr. La barra de escala equivale a 1 micra.

Se observan, en la Figura 13; fibras bien definidas pero sin un diámetro homogéneo (cuadro azul). El diámetro promedio es de 578 nm. El diámetro de las fibras entre sí no es homogéneo

y tiene una desviación de 227 nm lo cual representa el 39%. También vemos que las fibras tienden a ramificarse (ovalo morados).

3.3 Envejecimiento de la solución

Se notó un decremento en la viscosidad de las soluciones conforme pasó el tiempo por lo que se intentó electrohilar esta solución después de 2 meses de su preparación. Las soluciones recién hechas no formaron ninguna membrana, sin embargo tras electrohilar las muestras envejecidas se formó una membrana sobre el soporte de aluminio.

El efecto de la disminución de la viscosidad de las soluciones de quitosano en soluciones de ácidos orgánicos ha sido ampliamente estudiado; ya que el ácido acético uno de los solventes que más rápidamente degrada el quitosano. ⁽²²⁾

3.3.1 Morfología de las membranas por SEM

La morfología de las fibras se muestra en la Figura 14, Figura 15, Figura 16 y Figura 17. Las Figuras 14 y 15 muestran el efecto del tiempo de reposo (envejecimiento) de una solución de quitosano-PVA (2%, 16% respectivamente) en la morfología de las membranas electrohiladas a las mismas condiciones. Se observa, en la Figura 15, que hay una disminución en la cantidad de fibras continuas así como de polímero electrohilado en comparación con la Figura 14, aun cuando ambas membranas se electro hilaron durante el mismo tiempo.

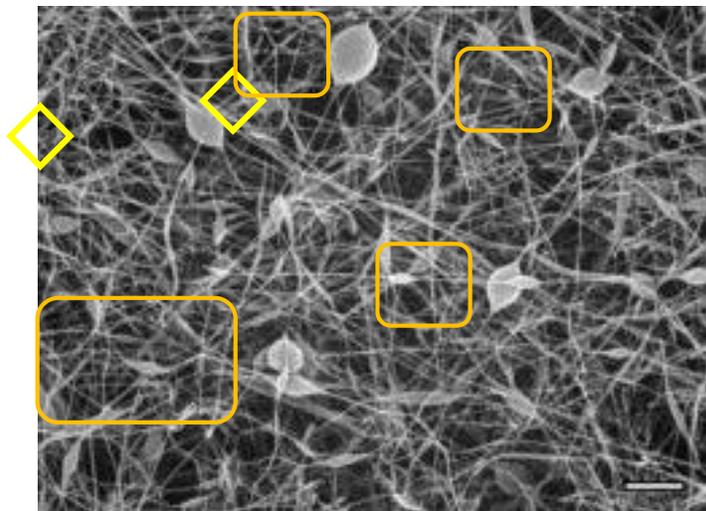


Figura 14: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a 10,000x a partir de una solución de 2% quitosano, 16% PVA. Las condiciones de síntesis fueron: 20kV, 20cm y 0.1ml/hr. La solución tiene 5 semanas de envejecimiento. La barra de escala equivale a 1 micra.

Podemos observar en la Figura 14 la formación de bulbos a todo lo largo de las fibras (rectángulos amarillos). Los bulbos tienen diferentes tamaños y presentan una relación de aspecto de 0.542 con una desviación estándar de 0.302 (56%). Las fibras presentan

diámetros muy delgados de apenas 37 nm con una desviación de 9 nm. Se pueden ver zonas con mayor porosidad, esto es, mayor espacio entre las fibras (rombos amarillos).

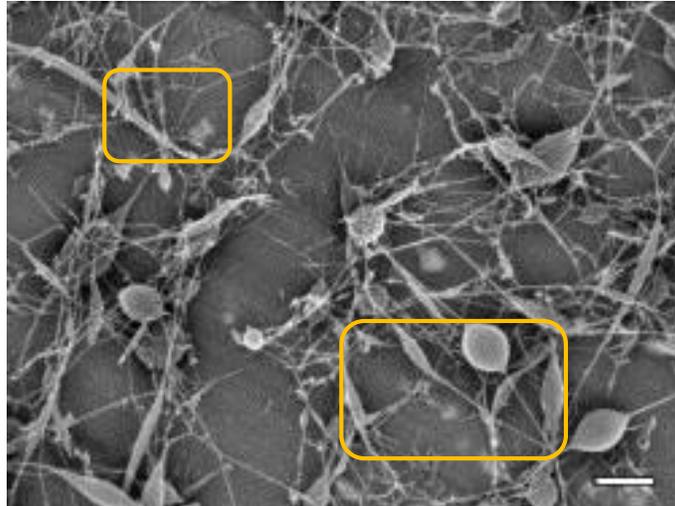


Figura 15: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a 10,000x a partir de una solución de 2% quitosano, 16% PVA. Las condiciones de síntesis fueron: 20kV, 20cm y 0.1ml/hr. La solución tiene 7 semanas de envejecimiento. La barra de escala equivale a 1 micra.

En los electrohilados de la solución al 2% de quitosano y 16% de PVA casi no se encuentran fibras definidas, Figura 15. En su lugar podemos ver bulbos. La relación de aspecto de los bulbos promedio es de 0.577 con una desviación estándar de 0.503 (87%) lo que nos indica que existen bulbos desde muy redondo hasta bulbos casi planos (cuadro amarillo). En esta micrografía de $108 \mu\text{m}^2$ no se observa continuidad en las fibras y hay espacios sin fibras, aun cuando se dejó el mismo tiempo de electrohilado que las demás muestras.

Las Figuras 16 y 17 muestran el efecto del tiempo de reposo (envejecimiento) de una solución de quitosano/PVA (2%, 8% respectivamente) en la morfología de las membranas electrohiladas a las mismas condiciones durante el mismo tiempo.

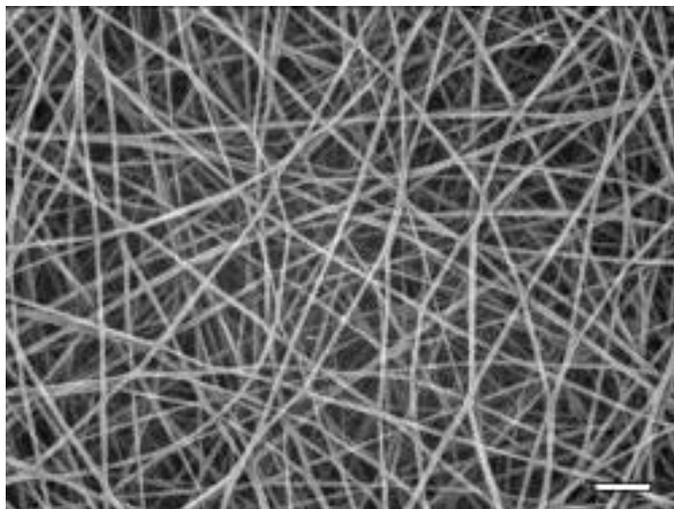


Figura 16: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a 10,000x a partir de una solución de 2% quitosano y 8% PVA. Las condiciones de síntesis fueron: 20kV, 20cm y 0.1ml/hr. La solución tiene 5 semanas de envejecimiento. La barra de escala equivale a 1 micra.

En la Figura 16 observamos fibras bien definidas, homogéneas y sin defectos, con diámetros de 39 nm +/- 11 nm. La porosidad también es homogénea.

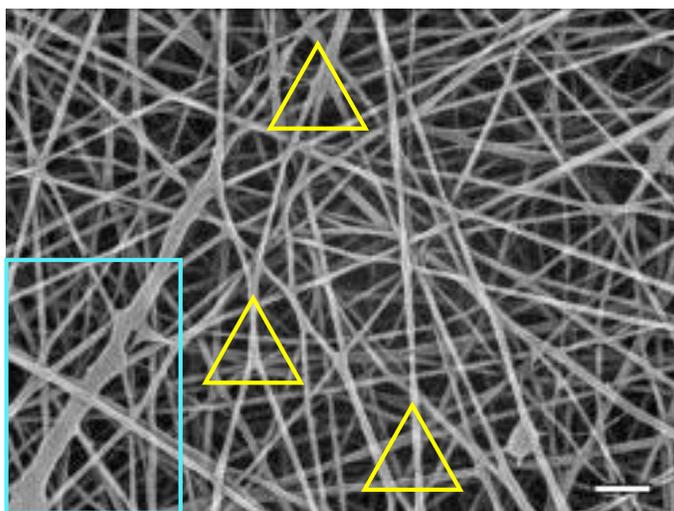


Figura 17: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a 10,000x a partir de una solución de 2% quitosano, 8% PVA. Las condiciones de síntesis fueron: 20kV, 20cm y 0.1ml/hr. La solución tiene 7 semanas de envejecimiento. La barra de escala equivale a 1 micra.

Se pueden ver, en la Figura 17, fibras de diferentes diámetros, con un promedio de 185 nm y una desviación estándar de 101nm y diámetros de fibra no homogéneas (cuadro azul) que van desde los 550 nm en la parte más ancha hasta los 220 nm en su parte más delgada. También podemos observar que las fibras se dividen en otras fibras (triángulos amarillos).

3.4 Efecto de la humedad en el voltaje de electrohilado

3.4.1 Obtención de membranas

Los voltajes con los que se obtuvieron membranas con nanofibras regulares se reportan en la Tabla 8 y en la Figura 18.

Tabla 8: Relación entre voltaje y humedad relativa.

Humedad (%)	Voltaje (kV)
35	18
46	19
50	20
60	21
68	21

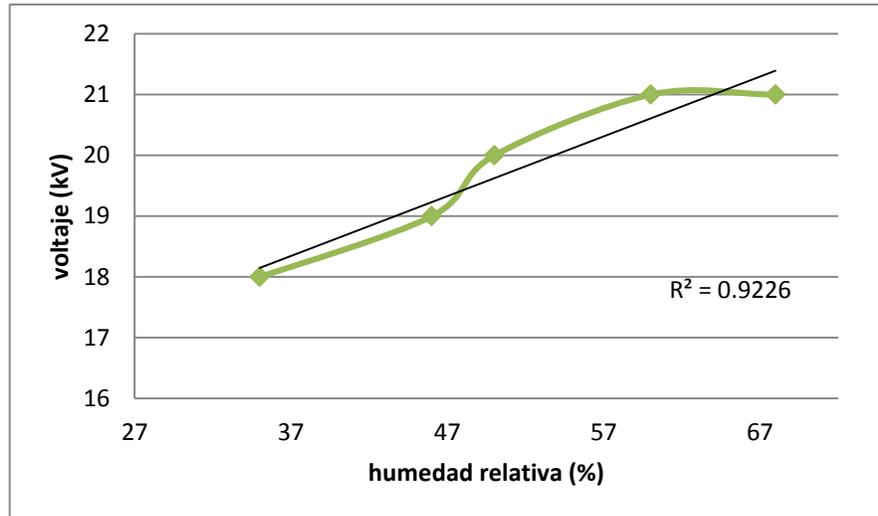


Figura 18: relación entre voltaje y humedad relativa.

Se realizó una regresión lineal con la intención de obtener una función que nos permita electrohilar las soluciones de quitosano-poli(alcohol vinílico) a cualquier humedad. Se obtuvo una tendencia lineal con un valor de $R^2 = 0.9226$. Esto permite encontrar la humedad a la cual se obtiene un mínimo en el diámetro de las fibras.

La ecuación que representa este fenómeno es:

$$y = 0.0983x + 14.706$$

Donde X es la humedad relativa y Y es el voltaje necesario para electrohilar a dicha humedad.

3.4.2 Evaluación macroscópica

En la Figura 19 podemos observar una fotografía de una membrana electrohilada a 60% de humedad relativa con macrodefectos, los cuales son tan grandes que dejan ver el colector de aluminio que y miden desde 0.5mm hasta 1.2 mm

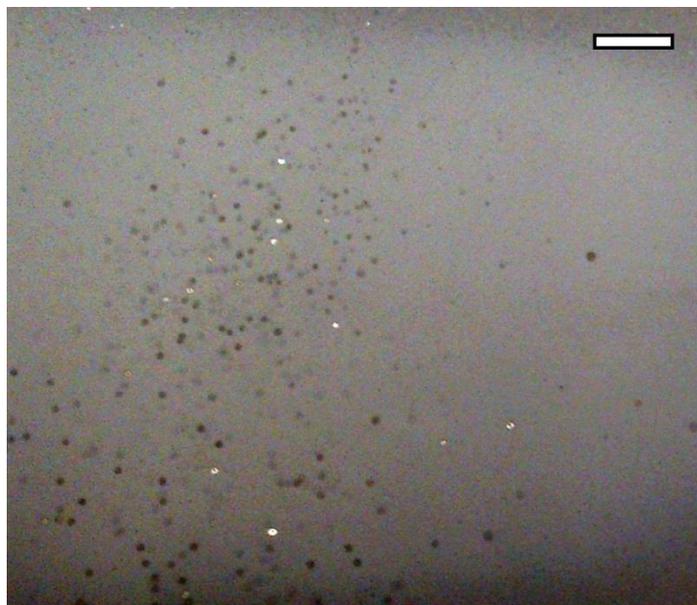


Figura 19: Membrana electrohilada a 21 kV, 20 cm, 0.1 ml/hr y 60% de humedad relativa. La solución tiene 7 semanas de envejecimiento. La barra de escala equivale a 1 cm. Fotografía tomada a 1x

En la Figura 20 se muestra una comparación entre una membrana electrohilada con 50% de humedad relativa contra una membrana electrohilada con 40% de humedad relativa, ambas a 20 cm, 1.2 ml/hr y 16kV.

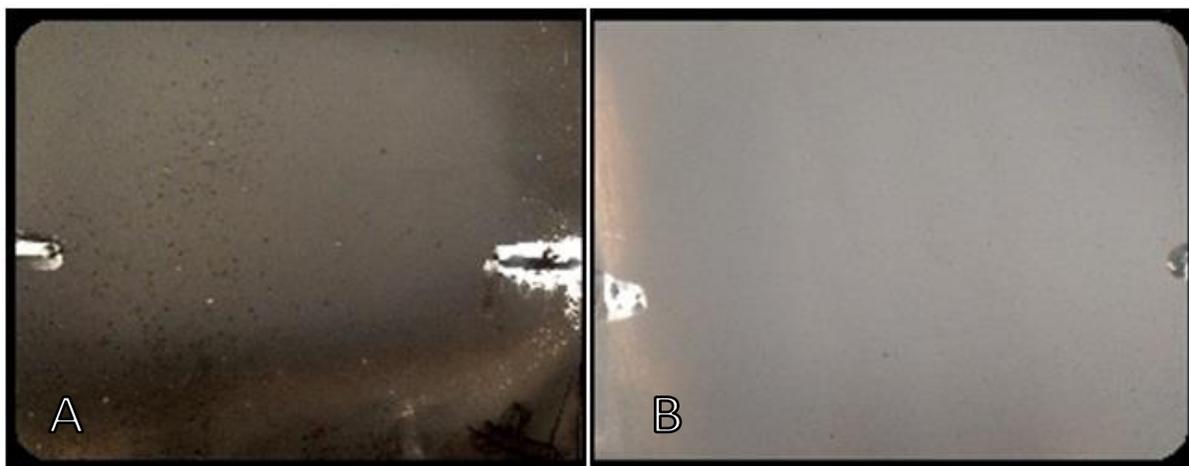


Figura 20: Comparación entre las fotografías de una membrana con huecos y una membrana lisa. Se utilizó la misma solución en ambos casos. A) Membrana electrohilada a 20 kV, 20 cm, 0.1 ml/hr y 50% de humedad b) Membrana electrohilada a 19 kV, 20 cm, 0.1 ml/hr y 46% de humedad

3.4.3 Morfología de las membranas por SEM

Se analizaron las membranas utilizando microscopía electrónica de barrido. Los resultados se muestran desde la Figura 21 hasta la Figura 25.

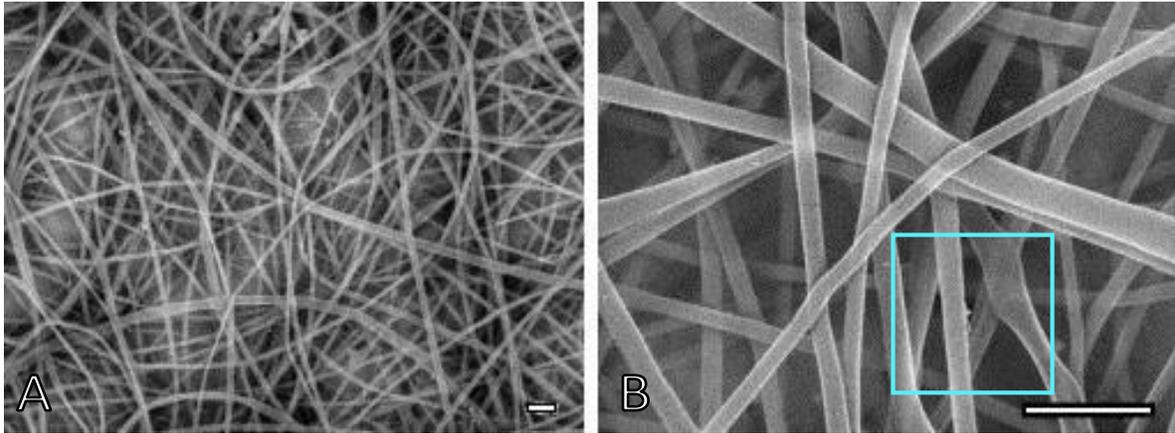


Figura 21: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a partir de una solución con 2% quitosano, 8% PVA. Las condiciones de electrohilado fueron: 18kV, 20cm y 0.12 ml/hr y una humedad relativa del 35%. La barra de escala equivale a 1 micra. A): 5,000x. B): 25,000x.

El arreglo de las nanofibras electrohiladas que se observa en la Figura 21 A fue al arreglo al azar, con fibras bien definidas con diámetros promedio de $254 \text{ nm} \pm 96 \text{ nm}$. En la Figura 20 B se observa que las fibras son independientes y no se pegan unas con otras, también se observa que las fibras tienen variaciones en su diámetro (cuadro azul). La porosidad parece homogénea en la membrana.

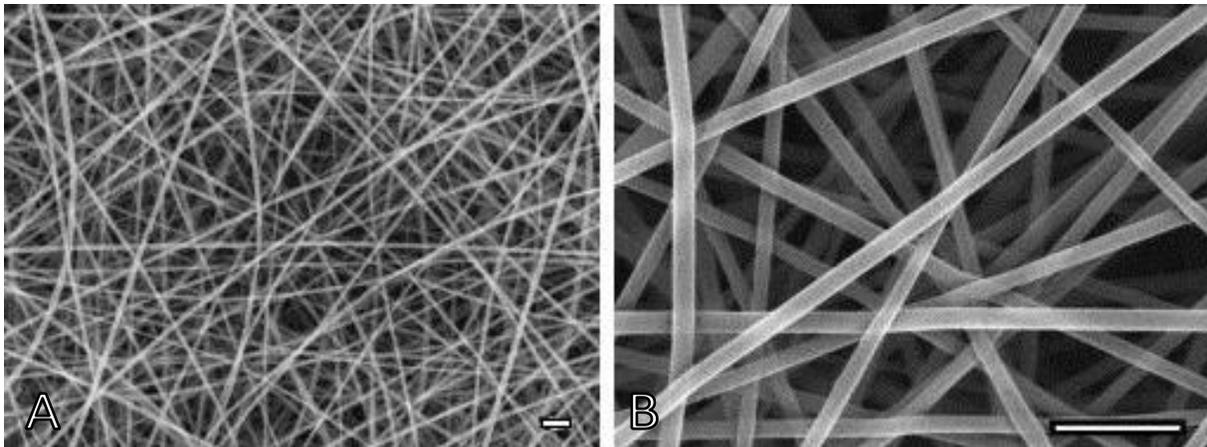


Figura 22: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a partir de una solución con 2% quitosano, 8% PVA. Las condiciones de electrohilado fueron: 19kV, 20cm, 0.12ml/hr y una humedad relativa de 46%. La barra de escala equivale a 1 micra. A): 5,000x. B): 25,000x.

La mayoría de las fibras de la Figura 22 A están bien definidas con diámetros homogéneos de $184 \text{ nm} \pm 47 \text{ nm}$, no se ven defectos en la superficie, están en un arreglo al azar y tienen

una porosidad homogénea. En la Figura 22 B se observa que las nanofibras tienen una superficie regular, las fibras no se pegan entre si y su diámetro no varía a lo largo de cada fibra. Las fibras en estas condiciones también son de menor diámetro que las fibras electrohiladas con 35% de humedad relativa.

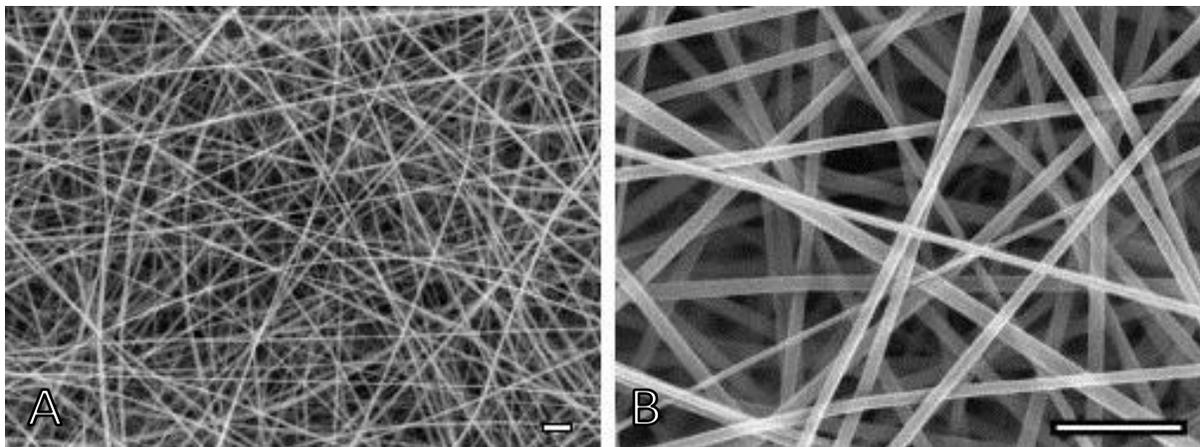


Figura 23: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a partir de una solución con 2% quitosano, 8% PVA. Las condiciones de electrohilado fueron: 20kV, 20cm y 0.12ml/hr y una humedad relativa del 50%. La barra de escala equivale a 1 micra. A): 5,000x. B): 25,000x.

En la Figura 23 A se observan fibras muy delgadas pero con diámetros homogéneos de 142 ± 33 nm, el arreglo es menos orientado que la Figura 22 A y se puede observar una porosidad homogénea en la membrana. En la Figura 23 B se observa que las fibras no presentan ningún tipo de defecto. En estas condiciones de humedad también se nota un decremento en el diámetro de las fibras, comparadas con las fibras electrohiladas a 46% de humedad.

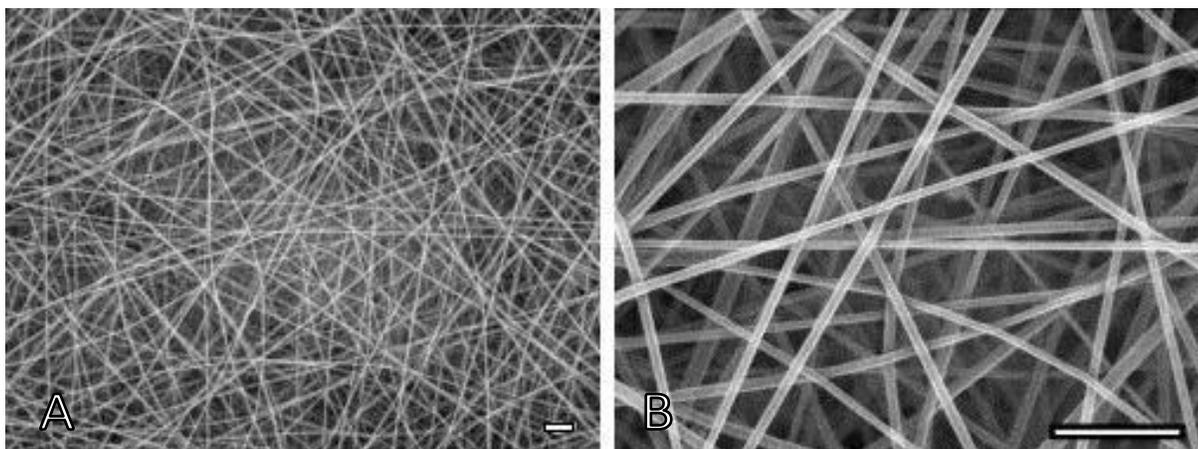


Figura 24: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a partir de una solución con 2% quitosano, 8% PVA. Las condiciones de electrohilado fueron: 21kV, 20cm y 0.1ml/hr y una humedad relativa del 60%. La barra de escala equivale a 1 micra. A): 5,000x. B): 25,000x.

Se observa, en la Figura 24 A, fibras más delgadas que las fibras de la Figura 23 con diámetros homogéneos de 95 ± 24 nm en promedio. Presenta una porosidad homogénea a lo largo de la membrana y un arreglo al azar. En la Figura 24 B observamos que las nanofibras no presentan ningún tipo de defecto.

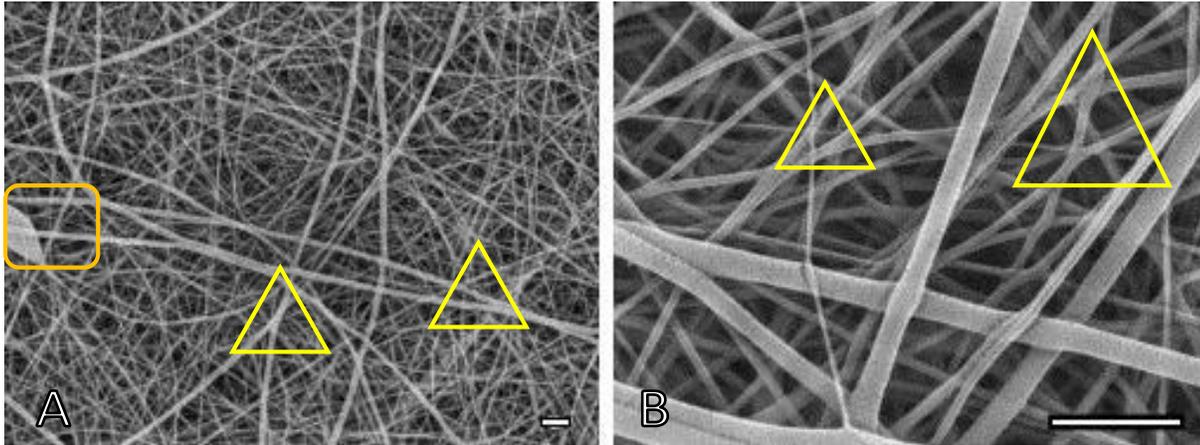


Figura 25: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a partir de una solución de 2% quitosano, 8% PVA. Las condiciones de electrohilado fueron: 21kV, 20cm y 0.1ml/hr y una humedad relativa del 68%. La barra de escala equivale a 1 micra. A): 5,000x. B): 25,000x.

En la Figura 25 A se observan fibras con diámetros irregulares de 139 ± 65 nm en promedio de las fibras así como la presencia de un bulbo (cuadro amarillo). También se puede ver que las fibras tienen bifurcaciones (rectángulos amarillos). Como consecuencia de estas diferencias de diámetros de las nanofibras su porosidad no parece homogénea. En la Figura 25 B se observa que las fibras se pegan entre sí y presentan bifurcaciones. A estas condiciones de humedad se observa que el diámetro de las fibras es mayor que la muestra anterior.

En la Tabla 9 se presenta un resumen de los diámetros de las nanofibras en función de la humedad relativa de esta sección

Tabla 9 Diámetro de las nanofibras en función de la humedad

2% ácido acético, 2% quitosano 8% PVA 20kV, 20cm, 0.1ml/hr.
--

Humedad relativa (%)	35	46	50	60	68
Diámetro promedio (nm)	254	184	142	95	139
Desviación estándar(nm)	96	47	33	24	65
Mínimo (nm)	130	74	83	52	28
Máximo (nm)	530	293	213	155	301

Debido a los macrodefectos de las membranas electrohiladas con una humedad relativa del 50% o mayor, se decidió utilizar las membranas electrohiladas a 46% de humedad relativa, 19 kV, 20 cm y 0.12 ml/hr.

3.5 Desprendimiento de la membrana

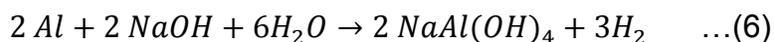
Al intentar desprender la membrana del colector de aluminio con pinzas no se desprendía completamente del soporte y se rompía fácilmente, además al poner la membrana en agua se disolvió inmediatamente. La solubilidad de la membrana se debió a que en el proceso de electrohilado se evaporó el agua pero no el ácido acético, el cual al entrar en contacto con el agua forma de nuevo el medio de disolución del quitosano.



Figura 26: Membrana de quitosano/PVA electrohilada, 20 kV, 20 cm y 0.1 ml/hr en una solución acuosa de NaOH 2M

3.5.1 Desprendimiento con una solución acuosa de Sosa 2M

Para retirar la película del soporte de aluminio se introduce en una solución 2M de hidróxido de sodio, para neutralizar todo el ácido presente en la red de fibras. Se observó la formación de burbujas debido a la producción de hidrógeno proveniente de la reacción entre el aluminio del soporte y el hidróxido de sodio como se presenta en la Ecuación 6. La reacción puede ser tan violenta que llegó a romper la membrana. En la Figura 26 se puede observar la muestra sometida a esta solución. La reacción de formación de hidrógeno en medio básico es:



3.5.2 *Desprendimiento con una solución de Sosa 2 M en etanol*



Figura 27: Membrana de quitosano/PVA electrohilada, 20 kV, 20 cm y 0.1 ml/hr recién separada del soporte con burbujas de hidrógeno

Se utilizó una solución 2M de hidróxido de sodio en etanol al 96%. El 4% de agua presente en el alcohol reaccionó con el aluminio y formó burbujas pequeñas con lo que el desprendimiento de la membrana de la placa de aluminio es menos violento. La membrana se separó con facilidad pero se formaron burbujas de hidrógeno dentro de la red de nanofibras. Las membranas se dejaron en la solución de hidróxido de sodio 2M en etanol por 24 horas, para eliminar las burbujas y garantizar que toda la membrana fuera neutralizada. En la Figura 27 se observan las burbujas de hidrógeno atrapadas en la membrana.

3.5.3 *Morfología de las membranas por SEM*

Después de 24 horas de que la membrana estuvo hidratada en la solución de sosa en etanol, se analizó por SEM para verificar los cambios la estructura interna de la membrana. En la Figura 288 podemos observar fibras no uniformes, pegadas entre sí y con una menor porosidad comparada con la membrana recién electrohilada.

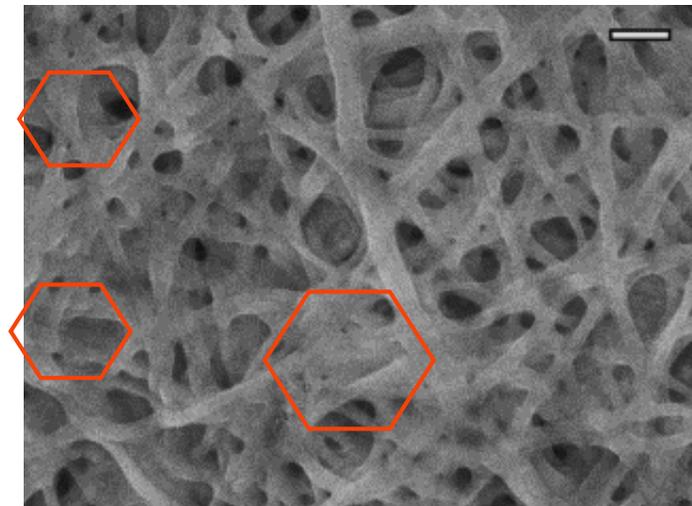


Figura 28: Microscopía electrónica de barrido de las fibras electrohiladas a partir de una solución de 2% quitosano, 8% PVA después del tratamiento de hidróxido de sodio en etanol. Las condiciones de síntesis fueron: 20kV, 20cm y 0.1ml/hr y una humedad relativa del 60%.

En la Figura 28 se observa que las fibras se pegaron entre sí (hexágonos naranjas), disminuyendo la porosidad de la membrana.

3.6 Porcentaje de hinchamiento.

Se pesaron las muestras en seco y después de 2 horas de hidratación después se pesaron las muestras en húmedo. Los resultados de los pesos así como el porcentaje de hinchamiento se muestran en la Tabla 10. Para calcular el porcentaje de hinchamiento se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ hinchamiento} = \frac{\text{Peso húmedo} - \text{Peso seco}}{\text{Peso seco}} \times 100 \quad \dots (7)$$

Tabla 10: Porcentaje de hinchamiento de las membranas

	Peso seco (mg)	Peso húmedo (mg)	Hinchamiento (%)
1	4.0	84.2	2005
2	3.9	66.6	1608
3	1.7	54.8	3124
4	4.7	80.7	1617
5	3.7	76.2	1959
6	6.5	75.5	1062
7	1.1	20.7	1782
8	7.1	171.1	2310
9	4.8	88.8	1750

Para las muestras se obtuvo un promedio de hinchamiento del 1913% con una desviación estándar de 535.

3.7 Cinética de adsorción

Para el experimento de cinética y de adsorción se utilizó una membrana electrohilada durante 13 horas en las condiciones de 19kV, 0.1ml/hr, 20 cm y 46% de humedad relativa. Las 10 alícuotas tomadas de la solución se analizaron por ICP-MS para determinar la concentración de metales pesados. En la Tabla 11 y en la Figura 29, Figura 30 y Figura 31 se muestran los resultados del cambio de la concentración con el tiempo.

Tabla 11: Concentración de los metales a distintos tiempos de contacto con la membrana

Número de muestra	Tiempo (min)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)
1	0	8.96	98.68	67.55
2	5	7.69	90.28	65.39

3	10	6.54	83.67	58.63
4	40	6.14	69.4	50.26
5	60	4.81	58.93	48.93
6	120	4.11	57.86	46.73
7	240	3.29	43.21	39.15
8	480	2.36	36.46	32.87
9	1440	1.61	24.71	26.31
10	1680	0.43	11.43	19.58

El porcentaje de remoción de los metales en un tiempo de 28 horas fue de 95.2% para el Plomo, 88.4% para el Cadmio y 71.0% para el Cromo.

Para los 3 metales se observa que en los primeros 480 minutos una mayor rapidez en la adsorción de los metales. A partir de este tiempo, la rapidez de adsorción disminuye ligeramente hasta el último punto donde cae la concentración de una forma brusca. Este cambio puede deberse al ajuste de pH, ya que no se pudo ajustar el pH entre las muestras tomadas entre los 480 y los 1440 minutos, sin embargo una vez tomada la muestra a los 1440 minutos se ajustó el pH de nuevo a 5. Ya que la cantidad de metal adsorbido depende del pH.

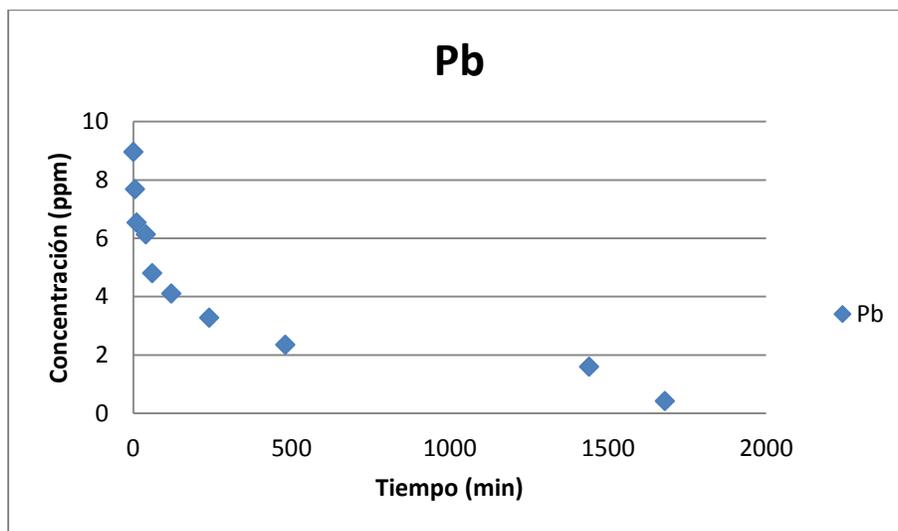


Figura 29: Cinética de adsorción de plomo en una solución tipo minero utilizando una membrana electrohilada de quitosano-PVA. El peso seco de la muestra de membrana fue de 7.5 mg

En la Figura 29 se observa el cambio de la concentración del plomo en el tiempo. Se observa que durante de los primeros 480 minutos la concentración disminuyó drásticamente.

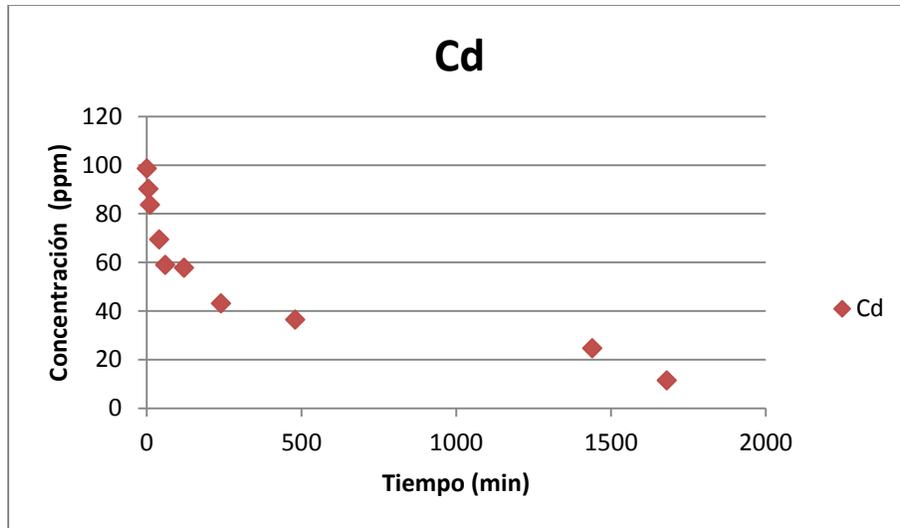


Figura 30: Cinética de adsorción de cadmio en una solución tipo minero utilizando una membrana electrohilada de quitosano-PVA. El peso seco de la muestra de membrana fue de 7.5 mg

En la Figura 30 se observa el cambio de la concentración del cadmio en el tiempo. Se observa que durante de los primeros 480 minutos la concentración disminuyo drásticamente.

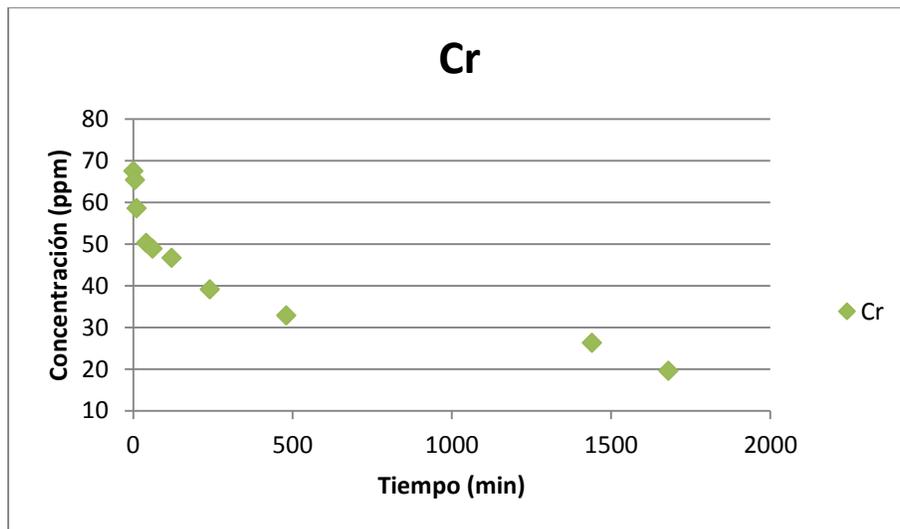


Figura 31: Cinética de adsorción de cromo en una solución tipo minero utilizando una membrana electrohilada de quitosano-PVA. El peso seco de la muestra de membrana fue de 7.5 mg

En la Figura 31 se observa el cambio de la concentración del cromo en el tiempo. Se observa que durante de los primeros 480 minutos la concentración disminuyo drásticamente.

3.8 Capacidad de adsorción

Las 6 muestras fueron analizadas por ICP-MS para conocer la concentración de los 3 metales después de 28 horas de agitación hasta llegar a la concentración de equilibrio. También se determinó la concentración inicial de la solución en cada disolución. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12: Concentración inicial de la solución de Pb, Cd y Cr, alícuota tomada para cada disolución y concentración al equilibrio de Pb, Cd y Cr después de 28 horas de contacto con la membrana.

Clave de la muestra	Concentración inicial			Concentración al equilibrio		
	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)
A0	10.19	103.65	68.92	6.14	65.19	39.64
A1	8.49	86.38	57.43	5.87	48.31	32.49
A2	6.11	62.19	41.35	4.98	35.62	24.38
A3	4.58	46.64	31.01	3.48	26.15	19.73
A4	3.06	31.09	20.68	2.86	17.13	11.47
A5	1.53	15.54	10.34	0.66	8.44	4.13

Para conocer la capacidad de adsorción de cada muestra se utilizó la ecuación siguiente:

$$q = \frac{v}{m} (C_i - C) \quad \dots (8)$$

De donde q es la capacidad de adsorción en miligramos de metal / gramo de adsorbente, v es el volumen de la muestra en litros, m es la masa del adsorbente en gramos, C_i es la concentración inicial de la solución en miligramos/litro y C es la concentración al equilibrio de la solución en miligramos/litro.

En la Tabla 13 se muestran los resultados de la capacidad de adsorción de cada metal así como la suma del peso de los metales. En la Figura 32, Figura 33 y Figura 34 se muestran los comportamientos de la adsorción

Tabla 13: Capacidad de adsorción de la membrana

Clave de la muestra	Pb (mg/g)	Cd (mg/g)	Cr (mg/g)	Capacidad total de adsorción (mg/g)
A0	16.20	153.84	117.12	287.16
A1	10.49	152.26	99.77	262.52
A2	4.54	106.28	67.89	178.70
A3	4.42	81.97	45.14	131.53
A4	0.79	55.86	36.82	93.47
A5	3.47	28.43	24.83	56.74

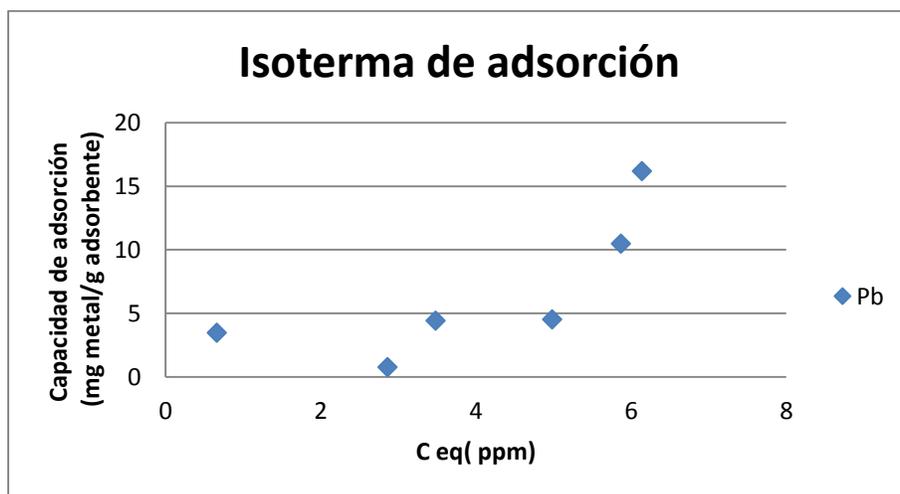


Figura 32: Isoterma de adsorción del plomo.

En la Figura 32 se observa un comportamiento caótico a concentraciones bajas. Esto puede atribuirse a la incertidumbre del equipo, ya que son valores de concentración muy cercanos. No se alcanza la zona de saturación.

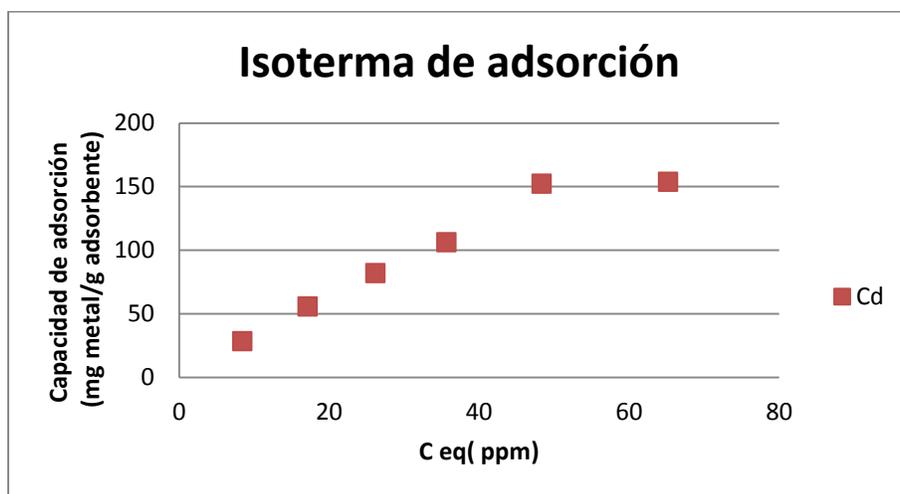


Figura 33: Isoterma de adsorción del cadmio.

En la Figura 33 se observa una tendencia lineal en valores bajos de concentración hasta que se llegó a la concentración máxima de saturación con 152 g de cadmio.

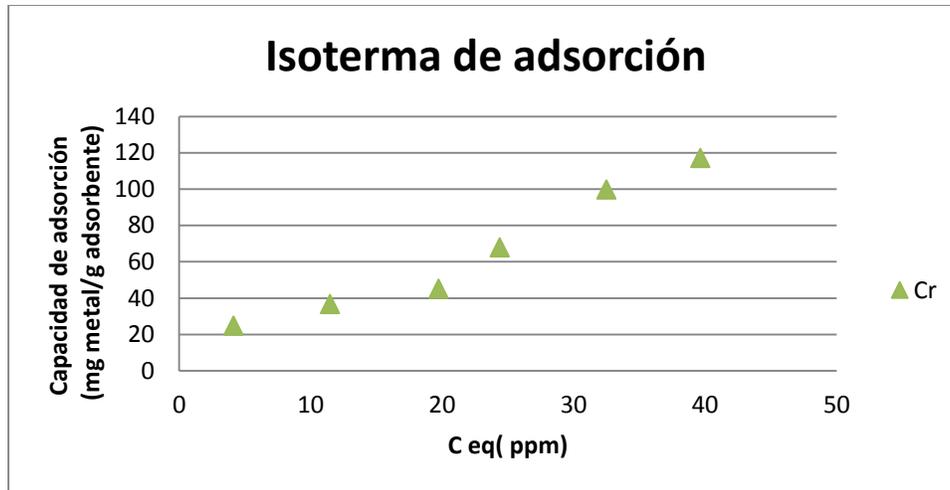


Figura 34: Isoterma de adsorción del cromo

En la Figura 34 se observa un aumento proporcional de la cantidad de cromo adsorbido con respecto a la concentración al equilibrio. Sin embargo no se llegó a la zona de saturación para el cromo en la membrana.

3.9 Ajuste al modelo de isoterma de Freundlich.

Se ajustaron los datos al modelo de isoterma de adsorción de Freundlich. El modelo se presenta a continuación:

$$q = mC^n \quad \dots (9)$$

Donde q es la capacidad de adsorción en mg de metal /gramo de adsorbente, m es una constante que indica la afinidad del adsorbato con el adsorbente, C es la concentración al equilibrio y n es una constante que representa la rapidez de saturación del adsorbente.

Linearizando esta ecuación se obtiene

$$\log q = \log m + n \log C \quad \dots (10)$$

En la Tabla 14 se muestran los resultados para la forma lineal del modelo de adsorción de Freundlich. En la Figura 35, Figura 36 y Figura 76 se muestra el comportamiento del modelo en su forma lineal.

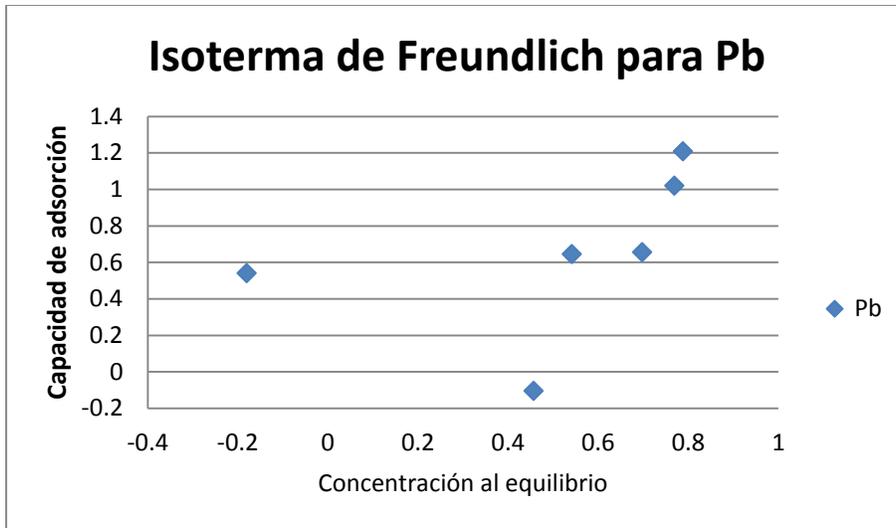


Figura 35: Ajuste al modelo de adsorción de Freundlich para pb proveniente de un efluente tipo minero adsorbido en una membrana de quitosano/PVA

El comportamiento de adsorción para el plomo no ajusta en este modelo de adsorción de Freundlich.

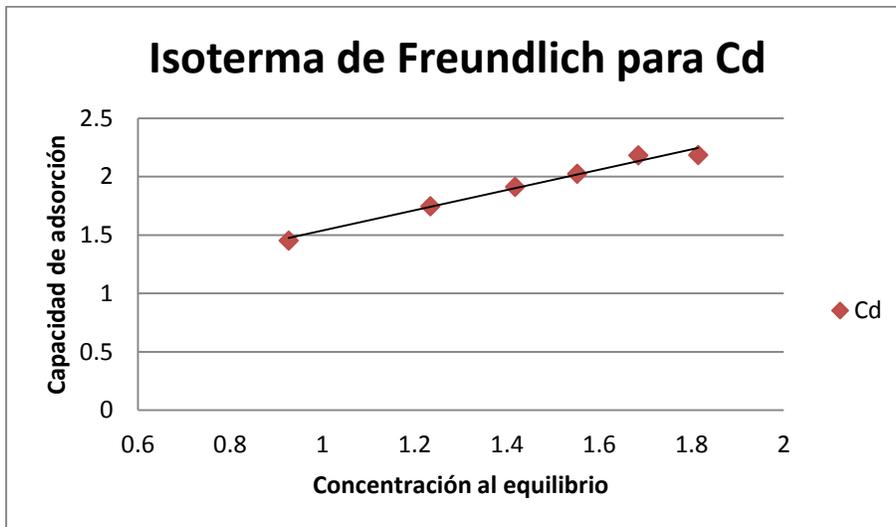


Figura 36: Ajuste al modelo de adsorción de Freundlich para cd proveniente de un efluente tipo minero adsorbido en una membrana de quitosano/PVA

El modelo de isoterma de Freundlich ajusta bien en la adsorción del cadmio, con un valor de $R^2 = 0.9834$, un valor de $m = 2.39$ y un valor de $n = 0.8695$

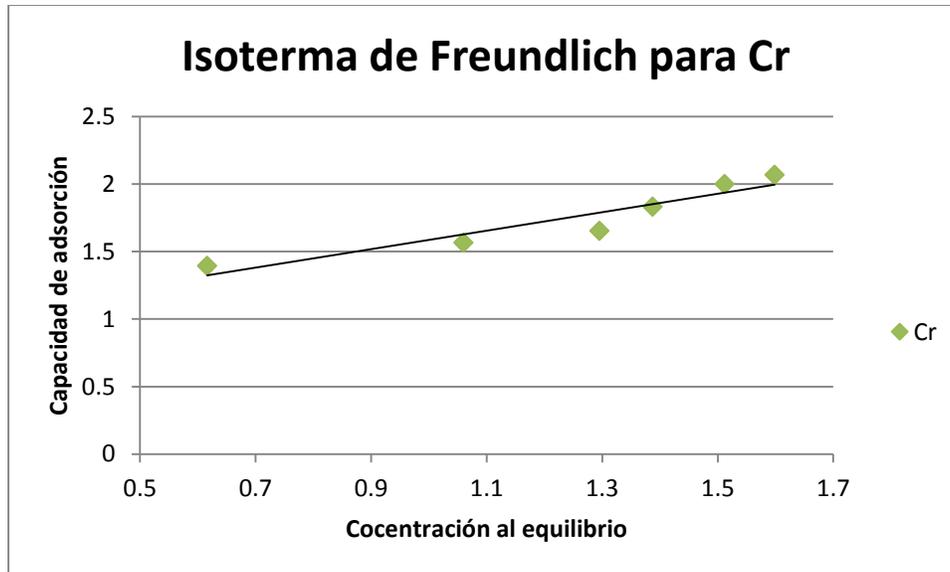


Figura 37: Ajuste al modelo de adsorción de Freundlich para cr proveniente de un efluente tipo minero adsorbido en una membrana de quitosano/PVA

El ajuste para el modelo de adsorción lineal de Freundlich para el cromo tiene un valor de $R^2=0.8929$ y un valor de $m=2.46$ y un valor de $n=0.6833$.

4 Conclusiones

La membrana electrohilada con la morfología más uniforme, sin macroporos, se obtuvo a partir de una solución al 2% p/p de quitosano, 8% p/p de PVA y 2 % p/p de ácido acético con la cual se adsorbió un total de 287 mg de metales pesados por gramo de membrana (16.20 mg/g de plomo, 153.84 mg/g de cadmio y 117.13 mg/g de cromo) de un efluente acuoso tipo minero.

Las mejores condiciones para obtener una membrana electrohilada de quitosano/PVA, con el menor diámetro y sin macroporos, fueron 20 cm, 19 kV y 0.1 ml/hr, a una humedad relativa del 46%, aunque el diámetro de fibras más pequeño, de 95 nm, se logró a una humedad relativa de 60%.

La solución de quitosano/PVA envejecida por 7 semanas formó las membranas electrohiladas con la morfología más uniforme y sin defectos.

El comportamiento de adsorción de iones metálicos pesados por las membranas de quitosano/PVA electrohiladas a 20 cm, 19 kV y 0.1 ml/hr y una humedad relativa de 60% siguió el orden: $Cd > Cr > Pb$.

El porcentaje de remoción de iones metálicos presentó el siguiente orden: 95.2% para el plomo, 88.4% para el cadmio y 71.0% para el cromo. El mayor porcentaje de adsorción se llevó a cabo dentro de las primeras 6 horas de contacto con las membranas.

5 Apéndice A

A continuación se muestran los resultados de los análisis de metales pesados y microbiológicos obtenidos en un trabajo experimental previo⁽³¹⁾, comparados con los límites permisibles de las normas de calidad. Se determinó si la concentración de cada metal y si su calidad bacteriológica es aceptable o no aceptable.

Tabla 14: Análisis de metales pesados realizado con las muestras de la mina el Edén

	Resultado de laboratorio (ppm)	Límite permisible según la norma *	Es Aceptable o No Aceptable
Zinc	0.17	5.00	Aceptable
Aluminio	0	0.20	Aceptable
Arsénico	0.05	0.01	No Aceptable
Cadmio	0.02	0.005	No Aceptable
Cobre	0.02	2.00	Aceptable
Cromo	0.23	0.05	No Aceptable
Fierro	0.09	0.30	Aceptable
Manganeso	0	0.15	Aceptable
Mercurio	0	0.001	Aceptable
Plomo	0.25	0.01	No Aceptable
Sodio	1.2	200	Aceptable
Níquel	0.01	100	Aceptable
Calcio	1.62	250	Aceptable

Tabla 15: Análisis microbiológicos realizados con las muestras de la mina el Edén

	Resultado de laboratorio (ppm)	Límite permisible según la norma (ppm)*	Es Aceptable o No Aceptable
Organismos Coliformes Totales	No detectables	2 UFC/100 ml	Aceptable
Organismos Coliformes Fecales	No detectables	0 UFC/100 ml	Aceptable

* NOM-002-SEMARNAT-1996

6 Apéndice B

A continuación se muestran algunos de los comportamientos del quitosano en función del pH. En la Figura 38 se muestra el equilibrio entre la amina protonada y la amina libre en función del pH⁽³²⁾. En la Figura 39 se muestra la capacidad de sorción máxima en función del pH para una serie de experimentos de sorción de cobre con iones citrato ⁽³³⁾.

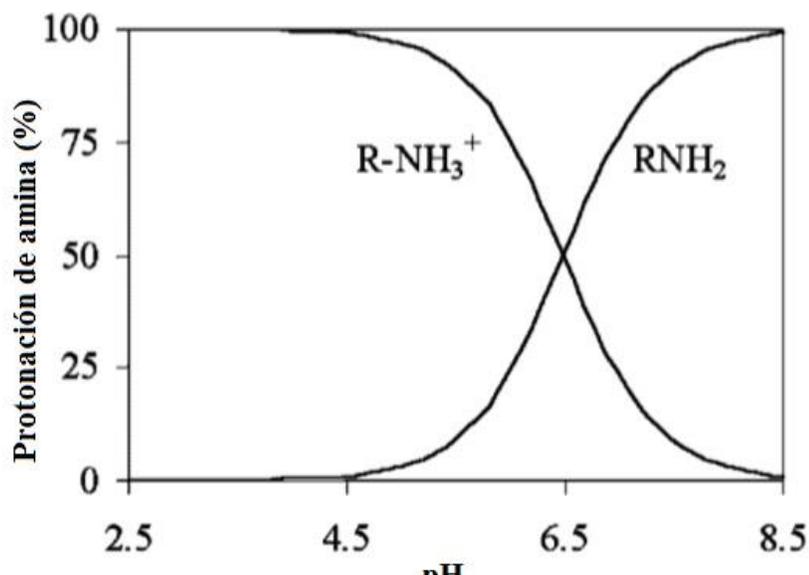


Figura 39: Protonación del grupo amino del quitosano en función del pH

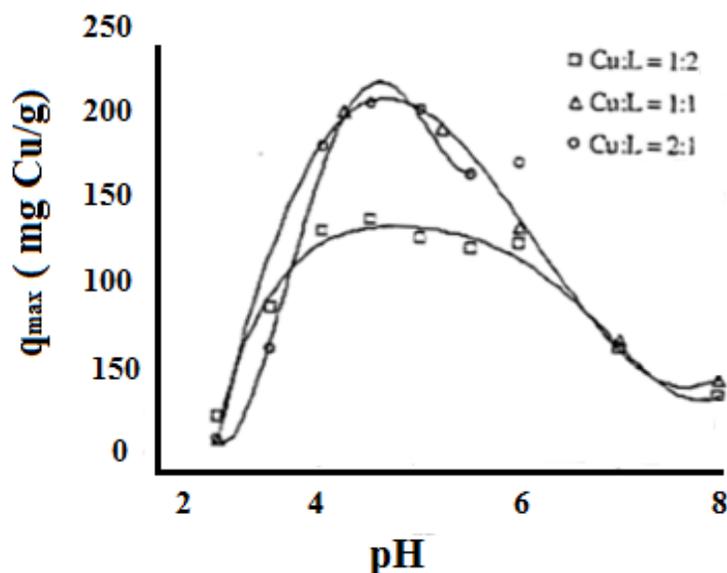


Figura 38: Sorción del cobre en presencia de citratos. Influencia de la relación cobre/ligante y pH en la capacidad máxima de sorción

7 Referencias

1. *The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995*. **Nick Tucker, Jonathan J. Stanger, Mark P. Staiger, Hussam Razzaq, Kathleen Hofman**. Journal of engineered of fibers and fabrics, 2012; 7: 63-73
2. *Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers*. **Lei Li, You-Lo Hsieh**. Elsevier, 2005; 341: 374-381
3. *Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid*. **Kolodynska, Dorota**. Chemical Engineering Journal, 2011; 173: 520-529
4. *Sorption efficiency of chitosan nanofibres toward metal ions at low concentration*. **Nesrin Horzum, Ezel Boyaci, Ahmet e. Eroglu, Talal Shahwan, Mustafa M. Demir**. Biomacromolecules, 2010; 11: 520-529.
5. *Removing heavy metals from water*. **Sajad Haider, Nausheen Bukhari, Waheed A.Al-Masry, Adnan Haider**. Society of Plastics Engineers Online, 2010.
6. *Hybrid nanofibrous membranes of PLGA/Chitosan fabricated via an electrospinning array*. **Bin Duan, Lili Wu, Xiaoyan Yuan, Zhen Hu, Xiulan Li, Yang Zhang, Kangde Yao, Min Wang**. Journal of Biomedical Materials Research, 2007; 83A: 868-878.
7. *Preparation of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes*. **Yuanyuan Zhang, Xiaobo Huang, Bin Duan, Lili Wu & Shuo Li, Xiaoyan Yuan**. Colloid and polymer science, 2007; 285: 855-863 .
8. . *Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly(vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution*. . **Xiaoli Li, Yanfeng Li, Sidi Zhanga, Zhengfang Ye**. Chemical Engineering Journal, 2011; 183: 88-97.
9. *A novel fixed-bed reactor design incorporating an electrospun PVA/chitosan nanofiber membrane*. . **Akbar Esmaeili, Ali Aghababai Beni**. Chemical Journal Engineering, 2014; 280: 788-796.
10. *Electrospun chitosan–polyvinyl alcohol composite nanofibers loaded with cerium for efficient removal of arsenic from contaminated water*. **Reena Sharma, Nahar Singh, Ashish Gupta, Sangeeta Tiwari, Sandeep Kumar Tiwaric, Sanjay R. Dhakate**. Journal of Materials Chemistry, 2014; 39: 16669-16677.
11. *Ciencia de los polímeros* **Fred W. Billmeyer, Jr.**. España : Revetré S.A.2004. 1ª edición.
12. *Principles of polymerization* **Odian, George**.. Estados Unidos : Wiley-Interscience , 1991. 2ªedición.
13. *Biopolymers from Renewable Resources* **D.L., Kaplan**. Springer, 1998. 1ª edición.

14. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. **N.B., Mohamed**. Elsevier, 2008. 1ª edición.
15. *Viscosity and flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degrees of deacetylation* **Wang W, Bo S, Li S, Qin W**. *International Journal Biological Macromolecul*e, 1994; 16: 149-152.
16. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* **Sons, Wiley J. &.** New Jersey : Jonh Wiley & Sons Inc., 2007. 3ª edición.
17. *Handbook of membrane separations* **Pabby A, Rizvi S, Sastre A.** : CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. 3ª edición.
18. *Micro and nanostructured surface morphology on electropun polymer fibers*. **Magelski, S. Stephens, J**. *Macromolecules*,2002;35: 8456-8466
19. *Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. **Mahesh Batsala, Baburao Chandu, Bhargavi Sakala, Sreekanth Nama, Sreenu Domatoti**. *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*, 2012; 3: 671-680
20. *On Physical adsorption*. **Ross, Sydney**. New York : Interscience Publishers, 1964. 1ª edición .
21. Goldbook **IUPAC**.. [Online] <http://goldbook.iupac.org/A00153.html>.
22. *Effect of time/temperature treatment parameters on depolymerization of chitosan*. **Hong Kyoon No, Jae Woon Nah, Samuel P. Meyers**. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003; 87: 1890–1894.
23. *Introduction to microscopy by means of light, electrons, x-rays, or acoustics*. **Rochow, Theodore George**. North Carolina : Plenum press, 1994.
24. *Science of microscopy*. **Hawkes, Peter W. John C.H. Spence Peter W. Hawkes**. New York : Springer, 2007. 2ª edición .
25. *Organic Spectroscopy. Principles and aplicaciones* **Mohan, Jag**.. India : CRC Press LLC, 2000. 1ª edición.
26. Universidad Politécnica de Cartagena **Martínez, Jose Luis Serrano**.. [Online] http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf.
27. *Preparation and characterization of chitosan-g-poly (vinyl alcohol)/poly(vinyl alcohol) blends used for the evaluation of blood-contacting compatibility*. **Trong-Ming Dona, Chia-Fong Kingb, Wen-Yen Chiub, Ching-An Pengc**. *Carbohydrate Polymers*,2006; 63: 331-339.
28. *Thermal degradation behavior of polyvinyl alcohol/starch/carboxymethyl cellulose/ clay nanocomposites*. **Mohammad Taghi Taghizadeh, Narges Sabouri**. *Universal Journal of Chemistry*, 2013;2: 21-29.
29. **sientific, Craftword**. ChromAcademy. [Online] http://www.chromacademy.com/Electrospray-Ionization-ESI-for-LC-MS.html?tpm=1_1.

30. *Ingeniería de la cinética química*. **Smith, J.M.** California : Mc Graw Hill, 1986 1ª edición.
31. *Estudio técnico de la factibilidad del agua de la mina "El Eden", para uso industrial o doméstico en el estado de Zacatecas*. **Ricardo Conejo Flores**, Tesis de licenciatura; Universidad Autónoma de Zacatecas, 2012
32. *Recovery of metal ions by Chitosan: Sorption mechanisms and influence el metal speciation*. **Ricardo Navarro, Javier Guzmán, Imelda Saucedo, Javier Revilla, Eric Guibal**. *Macromolecules*, 2003;3: 552-561
33. *Copper Sorption by chitosan in the presence of citrate ions: influence of metal speciation on sorption mechanism and uptake capacity*. **J. guzmán, I. Saucedo, J. Revilla, R. Navarro, E. Guibal**. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2003;3: 57-65