



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Fabricación de esponjas poliméricas a base de
PDMS/CS/PVA/GEN para la captura de contaminantes en
el agua

TESIS

Que para obtener el título de
INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A

LUIS GABRIEL RUIZ NIETO

DIRECTOR DE TESIS

DR. FRANCISCO MANUEL SÁNCHEZ ARÉVALO



Ciudad Universitaria, CDMX, 2022



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.

“Knowledge is the light that will illuminate our path”

Robert Fisher, The Knight in Rusty Armor

Esta tesis la quiero dedicar a mi abuela, madre y hermana por ser mi apoyo incondicional y motivación en la vida. Gracias por los sacrificios que hicieron para que yo tuviera una carrera universitaria y pudiera salir adelante en la vida. Sin su ayuda no hubiera sido posible cumplir este sueño.

Siempre estaré agradecido con ustedes, los amo.

Resumen

La contaminación ambiental, específicamente la contaminación del agua, es uno de los grandes problemas que se enfrentan a nivel mundial. Una de las consecuencias de la contaminación es la escasez y mala calidad del agua. En México el problema de la escasez de agua ha ido incrementado en los últimos años, donde en ciertas regiones es cada vez más frecuente y por periodos muy prolongados. Lo anterior pone como una prioridad principal el cuidado y uso consciente de este recurso natural tan importante para el ser humano. Por otro lado, surgen los retos para la Ciencia e Ingeniería de Materiales; particularmente, en el sentido de la necesidad de nuevos materiales que sean aptos para combatir, frenar o incluso inhibir la contaminación ambiental. En este trabajo se aborda, específicamente, la contaminación del agua. Actualmente, existen diferentes técnicas para el tratamiento de aguas contaminadas; una de ellas se centra en el uso de materiales poliméricos para la absorción, adsorción y/o filtración de pequeñas partículas contaminantes que se encuentran dispersas en agua. El objetivo del presente trabajo se enfocó en la fabricación de esponjas poliméricas basadas en una mezcla de polímeros sintéticos y naturales, la cual forma redes poliméricas semi-interpenetradas. Dentro de los polímeros sintéticos utilizados están el poli(dimetilsiloxano) y el poli(alcohol vinílico) (PDMS y PVA por sus siglas en inglés, respectivamente). Como polímero natural se tiene al quitosano (CS) y al genipin (GEN) como agente químico entrecruzante natural, para dar origen a la mezcla polimérica etiquetada en este trabajo como PDMS/CS/PVA/GEN. Con dicha mezcla se fabricaron las esponjas a utilizar en la captura de contaminantes disueltos en agua. Las esponjas resultantes, además de que mostraron tener una buena eficiencia de remoción de las partículas contaminantes, mostraron una buena estabilidad estructural y mecánica, aún al estar en condiciones de hidratación prolongada y agitación mecánica.

En este trabajo se utilizó como contaminante modelo al azul ácido 113, que es un colorante orgánico aniónico que se encuentra frecuentemente en los efluentes de aguas residuales de la industria textil. Es importante mencionar que en los experimentos de adsorción se lograron porcentajes de remoción de colorante entre el 85 y 100 %, dependiendo de la concentración inicial utilizada. Por último, cabe destacar que la mezcla polimérica de PDMS/CS/PVA/GEN en forma de esponja es una excelente alternativa para aplicar en la remediación ambiental del agua contaminada por colorantes orgánicos e incluso por algunos metales pesados.

Agradecimientos Institucionales

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado acceso a una formación profesional integral, humana y de gran calidad. Por darme la oportunidad de conocer otros idiomas y poder participar de cerca en las diversas actividades científicas y tecnológicas de esta institución. Por darme la oportunidad de pertenecer al equipo representativo de atletismo de la universidad. Y por hacerme parte de una comunidad universitaria sin igual.

A la Facultad de Ingeniería por esa formación, que no fue solamente académica, sino cultural y ética. Al mismo tiempo agradecer a las y los profesores que fueron parte de mi formación tanto académica como personal. Nunca terminaré de agradecerles su buena actitud y disposición para enseñar incluso en las situaciones más complicadas.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme la oportunidad de complementar mi formación académica dentro de sus espacios y laboratorios.

A la DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado a través del proyecto PAPIIT IN102421 con el cual se financió la investigación realizada en la presente tesis.

De manera muy especial a mi tutor, el Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo, por haberme permitido integrarme a su equipo de investigación. Por haberme compartido amable y pacientemente sus conocimientos. Por ser un guía más allá de lo académico. Por sus consejos y por la confianza que depositó en mí durante todo este trayecto.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por brindarme el acceso a su laboratorio y permitirme hacer uso de su equipo de UV-Vis. Por compartirme sus conocimientos y consejos para en la parte experimental.

Al Dr. Fernando Velázquez Villegas por brindarme sus conocimientos de la forma más extraordinaria posible en las materias de Mecánica de Sólidos y Análisis de Elemento Finito. Por darme más que una formación académica con las lecturas que realizábamos durante el semestre y por ser más que un profesor para mí.

Al Dr. Arturo Barba Pingarrón por haber sido parte de mi formación académica durante la materia de Ingeniería de Superficies. Por su comprensión y buena actitud durante tiempos difíciles.

A mis sinodales: el Dr. Arturo Barba Pingarrón, el Dr. Fernando Velázquez Villegas, la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, el M. Raúl Escalante Rosas y el Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo, por su comprensión, tiempo, paciencia, observaciones y consejos para mejorar este trabajo.

Agradecimientos Personales

En primer lugar le agradezco de la manera más especial a mi abuela, Antonia Concepción Jiménez González. Gracias por tu amor y apoyo incondicional, por ver siempre por mi bienestar, por hacerme tu prioridad y estar presente en cada momento importante de mi vida. Eres y serás siempre una de las personas más importantes en mi vida, siempre te recordaré como la mejor abuela del mundo. Siempre vas a estar en mis mejores recuerdos y en mi corazón. Te amo hija.

A mi mamá, Gabriela Nieto, por no rendirse y luchar por sacarnos adelante a mi hermana, mi hermano y a mí. Por mostrarme tu apoyo durante toda mi vida. Por tus consejos y amor. Gracias mamá, te amo.

A mi hermana, Valentina Chávez, por ser mi motivación para seguir adelante en los tiempos más difíciles. Por ser una niña tierna, cariñosa y amorosa. Todo mi esfuerzo es por ti y para ser un buen ejemplo para ti. Te amo bebé.

A mi mascota, Roslyn, por existir y darme alegría. Por ser mi compañerita leal y mostrarme tu cariño. Te amo babas.

A mi hermano, Leonardo Ruiz, por haber crecido conmigo y compartir alegrías y penas desde pequeños. Fuiste y serás mi compañero de vida junto con mis otros hermanos.

A mi papá, Luis Ruiz, por enseñarme que debo luchar por lo que quiero en la vida y por hacerme ver la realidad de la vida. Gracias.

A mis compañeros de laboratorio, en especial a Jorge Benítez, ya que sin su investigación y apoyo durante todos los experimentos no hubiera sido posible este trabajo. Gracias por tu paciencia, amabilidad y escucha durante esta etapa de mi vida. De igual manera, agradezco a Marisol Garnica, por su investigación que igualmente dio paso a este proyecto. Gracias por tu disponibilidad y buena actitud para explicarme y aclararme cada duda. De corazón, gracias a ambos por todo su apoyo.

A mis entrenadores de atletismo, Marco Monroy y Alberto Váldez, por apoyarme en mejorar en una de las actividades que más feliz me hacen, el atletismo. Gracias por el tiempo que me dedicaron y todas sus enseñanzas.

A todas las personas que hicieron de mi paso por la facultad un lugar más feliz y pleno. Siempre recordaré los buenos momentos que vivimos.

Introducción

El agua es un recurso indispensable para la vida en general, no únicamente para la de los seres humanos. Este recurso además de ser un sustento de la vida, permite el desarrollo económico y social de nuestra civilización. Con el paso del tiempo este recurso está siendo cada vez más escaso a nivel mundial y en ciertas regiones la escasez del agua se ha convertido en un problema cada vez más frecuente y por periodos de tiempo más prolongados. Una de las razones principales de la falta de agua es la contaminación ambiental. Hablando específicamente de la contaminación del agua, ésta se debe en gran parte a que se utilizan los mares y ríos para verter todo tipo de basura y desechos tóxicos. Las consecuencias de esto es la afectación directa a la flora y fauna perteneciente a los ecosistemas circundantes, además de graves daños a la salud de las personas que habitan en la zona.

Lo anterior establece la necesidad de buscar alternativas para tratar el agua contaminada y así reducir los efectos negativos que ésta conlleva. En la actualidad, existen diversas técnicas para lidiar con los problemas de agua contaminada. Algunas técnicas utilizadas son la coagulación, sedimentación, flotación, adsorción mediante carbono activado, procesos de oxidación avanzadas, entre otros. Uno de los métodos más prometedores es el uso de polímeros, tales como esponjas poliméricas, para la absorción, adsorción y/o filtración de pequeñas partículas dispersas en el agua. Es por esto que este trabajo se enfocó en la fabricación y caracterización de esponjas poliméricas a base de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), poli(alcohol vinílico) (PVA), quitosano (CS) y genipin (GEN) con la capacidad de capturar contaminantes en el agua; específicamente el colorante orgánico azul 113.

El trabajo consiste de tres capítulos. En el primer capítulo se presenta la problemática, la revisión de antecedentes del proyecto y el estado del arte. En el segundo capítulo se mencionan las principales técnicas experimentales utilizadas para la caracterización físico-química y mecánica de los materiales, así como el proceso y detalles para realizar los experimentos de adsorción. También se presenta la metodología completa para obtener las esponjas. En el tercer capítulo se presentan los materiales obtenidos y los resultados de la caracterización físico-química y mecánica, y de las pruebas de adsorción. Por último, se presentan las conclusiones del trabajo resaltando la funcionalidad de las esponjas en la adsorción de contaminantes presentes en el agua.

Índice general

Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xiii
1. Antecedentes	1
1.1. Contaminación ambiental	1
1.1.1. Contaminación del agua	2
1.2. Esponjas poliméricas	4
1.3. Materiales de interés	5
1.3.1. Poli(dimetilsiloxano)	5
1.3.2. Quitosano	6
1.3.3. Poli (alcohol vinílico)	7
1.3.4. Genipin	7
1.4. Estado del arte	9
1.4.1. Alternativas al PDMS	9
1.4.1.1. Hidrofilicidad	9
1.4.2. Técnicas de fabricación de esponjas	10
1.4.2.1. Lixiviación por molde	10
1.4.2.2. Separación de fases	11
1.4.2.3. Impresión 3D	12
1.4.2.4. Formación de espumas por gas	13
1.5. Objetivos	15
1.5.1. Objetivo general	15
1.5.2. Objetivos particulares	15
1.6. Hipótesis	16
2. Técnicas experimentales y metodología	17
2.1. Técnicas experimentales	17
2.1.1. Determinación del tamaño de partículas	17

ÍNDICE GENERAL

2.1.2.	Compresión uniaxial	19
2.1.2.1.	Modelo de Ogden	22
2.1.2.2.	Modelo Polinomial	23
2.1.3.	Correlación digital de imágenes	24
2.1.4.	Espectrofotometría UV-Vis	25
2.2.	Metodología	27
2.2.1.	Síntesis de la mezcla polimérica	27
2.2.1.1.	Mezcla PDMS/CS/PVA/GEN	28
2.2.1.2.	Disolución del CS (2.5 % masa/volumen)	28
2.2.1.3.	Disolución del PVA (10 % masa/volumen)	28
2.2.1.4.	Mezcla CS/PVA y entrecruzamiento químico	28
2.2.1.5.	PDMS mezclado con CS/PVA/GEN	29
2.2.2.	Tamaño de las partículas de azúcar	29
2.2.3.	Elaboración de las esponjas	29
2.2.4.	Porosidad	30
2.2.5.	Pruebas de hinchamiento	32
2.2.6.	Compresión uniaxial	32
2.2.7.	Correlación digital de imágenes	34
2.2.8.	Pruebas de adsorción	35
2.2.8.1.	Cinética de adsorción	37
3.	Resultados y discusión	39
3.1.	Plantillas de sacrificio	39
3.2.	Esponjas a base de PDMS/CS/PVA/GEN	41
3.3.	Porosidad de las esponjas	43
3.4.	Pruebas de hinchamiento	45
3.5.	Compresión uniaxial	47
3.6.	Correlación digital de imágenes	51
3.7.	Pruebas de adsorción	54
3.7.1.	Cinética de adsorción	58
4.	Conclusiones	65
	Bibliografía	67

Índice de figuras

1.1. Contaminación del agua. a) Proliferación de algas provocada por exceso de nitrógeno y fósforo en el agua [3]. b) Aguas residuales desechadas a mares y ríos [4]. c) Fauna afectada por derrames de petróleo en el Golfo de México [5]. d) Lagos contaminados con desechos y basura doméstica [6].	2
1.2. Tipos de esponjas poliméricas según su estructura porosa. a) Las esponjas de mar presentan una estructura abierta, la cual les permite alimentarse. b) Las esponjas de poliestireno expandido se fabrican con estructura cerrada, el EPS es un material ampliamente utilizado en la construcción.	4
1.3. Estructura química del poli (dimetilsiloxano) [23].	6
1.4. Estructura química del quitosano parcialmente desacetilado. A la izquierda se tiene la unidad de N-acetil-glucosamina y a la derecha la unidad de N-glucosamina. Esta última se encuentra en mayor proporción y su concentración dependerá del grado de desacetilación [32].	7
1.5. Estructura química del PVA. (a) Parcialmente hidrolizada. (b) Totalmente hidrolizada. Imagen recuperada y traducida de [33].	8
1.6. Estructura química del genipin [23].	8
1.7. Procedimiento para la fabricación de esponjas por Zhang et al. [44]. Inicialmente se produce una mezcla de prepolímero PDMS y una solución de p-xylene (PX) como agente curante. Posteriormente se añade el azúcar para llevar a cabo la polimerización. Finalmente se remueve el azúcar y el PX; obteniendo así una estructura porosa.	11
1.8. Esquema del proceso de formación de poros de una membrana mediante la técnica de separación de fases. Imagen adaptada y traducida al español de [21].	12

ÍNDICE DE FIGURAS

1.9. Impresión 3D de PDMS para formar esponjas poliméricas. En un inicio se tiene la mezcla líquida en un contenedor, después la mezcla es dirigida a la boquilla del extrusor para comenzar el depósito del material en la base de la impresora 3D. Previo a la impresión del material se realiza un modelo 3D en un software de diseño asistido por computadora (CAD, por sus siglas en inglés) el cual será hecho posteriormente mediante impresión 3D.	13
1.10. Esquema del procedimiento para la formación de espumas por gas, se parte de un polímero en gel-pasta, para posteriormente depositarlo en un molde y realizar la evaporación de las partículas sólidas	14
2.1. Representación del diámetro de Feret máximo y diámetro de Feret mínimo de una partícula irregular.	18
2.2. Probador de compresión uniaxial y de correlación digital de imágenes (DIC) desarrollado en el laboratorio de mecánica y micro-mecánica de sólidos.	21
2.3. Proceso iterativo de la determinación del campo de deformación hasta un número de paso i . Imagen tomada y adaptada al español de P. Vacher y A. Haddad [65].	25
2.4. Disminución en la intensidad de la luz al atravesar el analito contenido en un recipiente de dimensiones fijas (celda).	26
2.5. Espectrofotómetro Shimadzu uv-1800 utilizado para las pruebas de adsorción de colorantes. El monitor muestra los valores de absorbancia en cada longitud de onda dando como resultado una curva longitud de onda vs absorbancia.	27
2.6. Proceso de fabricación de las esponjas a base de PDMS/CS/PVA/GEN mediante la técnica de lixiviación de plantillas. Las plantillas utilizadas fueron granos de azúcar de tamaño mixto.	31
2.7. Dimensiones de las esponjas. Para determinar el área transversal es necesario restar el porcentaje de área perteneciente a los poros.	33
2.8. Experimento de correlación digital de imágenes). a) Preparación de las muestras, aplicación del patrón de puntos negros con las cerdas de un cepillo dental. b) Posicionamiento de la cámara y fuente de iluminación. Preparación de las muestras, aplicación del patrón de puntos negros. . .	35
2.9. Técnica de correlación digital de imágenes. a) Programa desarrollado en LabVIEW para realizar la técnica DIC. b) Patrón de puntos de la primera esponja. c) Patrón de puntos de la segunda esponja.	36

2.10. Arreglo experimental para las pruebas de absorción del colorante ácido azul 113. a) Se muestran los soportes que mantienen completamente sumergidas a las esponjas. b) Equipo utilizado para el experimento (potenciómetro y parrilla agitadora).	38
3.1. Plantillas utilizadas para la técnica de lixiviación por molde. a) Granos de azúcar de tamaño mixto. b) Fotografías de los granos de azúcar tomadas mediante microcopia óptica. c) Imagen binarizada en Vision Assistant. d)Histograma y su respectiva Función de probabilidad del tamaño de los granos de azúcar.	40
3.2. Diferentes etapas de la metodología para obtener las esponjas a base de PDMS/CS/PVA/GEN. a) El antes y el después de la mezcla a 2 1/2 horas de vacío. b) Molde de silicona utilizado para verter la mezcla con azúcar. c) Esponjas finales posterior al baño ultrasónico. d) Interior de las esponjas, las cuales presentan una estructura de celda abierta.	42
3.3. Procedimiento en ImageJ para determinar el porcentaje de porosidad de las esponjas. a) Imagen original. b) Imagen binarizada. c) Herramienta <i>threshold</i> . d) Tabla de los porcentajes de porosidad por lote y total.	44
3.4. Porcentaje de hinchamiento promedio de las esponjas a base de PDM-S/CS/PVA/GEN en función del tiempo.	46
3.5. Curva representativa del ajuste al modelo polinomial de la esponja 2. a) Compresión de la esponja al 10 % de deformación. b) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado seco. c) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado hidratado. d) Módulos de Young de cada esponja en ambos estados.	48
3.6. Campos de deformación en distintos puntos de las curvas esfuerzo-razón de elongación ($\lambda=1.025$, $\lambda=1.05$, $\lambda=1.075$ y $\lambda=1.09$) para la primer esponja. Las zonas concentradas de deformación están en la esquina inferior derecha.	51
3.7. Campos de deformación en distintos puntos de las curvas esfuerzo-razón de elongación ($\lambda=1.025$, $\lambda=1.05$, $\lambda=1.075$ y $\lambda=1.09$) para la segunda esponja. Las zonas concentradas están mas distribuidas en este caso particular.	52
3.8. Desplazamiento y deformaciones de las esponjas 1 y 2. a) Desplazamiento de la esponja 1. b) Deformación de la esponja 1. c) Desplazamiento de la esponja 2. d) Deformación de la esponja 2.	53

3.9.	Adsorción de las esponjas a la concentración de 10 ppm. a) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 1. b) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 2. c) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 3. d) Porcentaje de remoción de colorante Azul ácido 113 de cada esponja.	55
3.10.	Adsorción de las esponjas a la concentración de 5 ppm. a) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 4. b) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 5. c) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 6. d) Porcentaje de remoción de colorante Azul ácido 113 de cada esponja.	56
3.11.	Adsorción de las esponjas a la concentración de 2.5 ppm. a) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 7. b) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 8. c) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 9. d) Porcentaje de remoción de colorante Azul ácido 113 de cada esponja.	57
3.12.	Ajuste de modelos para la cinética de adsorción de las esponjas a 10 ppm. a) Modelos de pseudo-primer orden (PFO) y pseudo-segundo orden (PSO) de la esponja 1. b) PFO y PSO de esponja 2. c) PFO y PSO de esponja 3. d) Modelo de difusión intra-partícula (IPD) de las tres esponjas.	59
3.13.	Ajuste de modelos para la cinética de adsorción de las esponjas a 5 ppm. a) Modelos de pseudo-primer orden (PFO) y pseudo-segundo orden (PSO) de la esponja 4. b) PFO y PSO de esponja 5. c) PFO y PSO de esponja 6. d) Modelo de difusión intra-partícula (IPD) de las tres esponjas.	60
3.14.	Ajuste de modelos para la cinética de adsorción de las esponjas a 2.5 ppm. a) Modelos de pseudo-primer orden (PFO) y pseudo-segundo orden (PSO) de la esponja 7. b) PFO y PSO de esponja 8. c) PFO y PSO de esponja 9. d) Modelo de difusión intra-partícula (IPD) de las tres esponjas.	62
1.	Ajuste Polinomial de 5 parámetros de las esponjas 1 y 3. a) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado seco de la esponja 1. b) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado hidratado de la esponja 1. c) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado seco de la esponja 3. d) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado hidratado de la esponja 3.	76

Índice de tablas

3.1.	Tabla de parámetros del modelo Polinomial de 5 parámetros. Los parámetros fueron obtenidos mediante regresión no lineal. Aquí C_{ij} es la constante para el modelo Polinomial, E (kPa) es el módulo de elasticidad, G (kPa) es el módulo de corte, m (kPa) es la pendiente inicial y R_2 es el coeficiente de determinación.	49
3.2.	Tabla de parámetros del modelo de Ogden de tercer orden. Los parámetros fueron obtenidos mediante regresión no lineal. Aquí μ_p y α_p son constantes del material para el modelo de Ogden, E (kPa) es el módulo de elasticidad, G (kPa) es el módulo de corte, m (kPa) es la pendiente inicial y R_2 es el coeficiente de determinación.	50
3.3.	Tabla de parámetros de los modelos de pseudo primer orden (PFO) y pseudo segundo orden (PSO) para cada esponja y concentración. Los parámetros fueron obtenidos mediante regresión no lineal. Aquí $q_{e,E}$ (mg/g) es la capacidad de adsorción experimental al equilibrio, k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad del PFO, k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) es la constante de velocidad del PSO y R^2 representa el coeficiente de determinación.	63
3.4.	Tabla de parámetros del modelo de difusión intra-partícula (IPD) para cada esponja y concentración. Los parámetros fueron obtenidos mediante regresión no lineal. Aquí k_p ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$) representa la constante de velocidad del modelo IPD y C_1 (mg/g) es la constante relacionada con el espesor de la capa límite, mientras R^2 representa el coeficiente de determinación.	64

Antecedentes

1.1. Contaminación ambiental

A lo largo de los años se ha reconocido que la contaminación ambiental es un problema que amenaza la supervivencia de todas las especies existentes en el planeta Tierra, incluida la de los seres humanos. La contaminación ambiental, en sus diferentes formas, que es generada por la actividad de los seres humanos es la que ha incrementado fenómenos naturales como el calentamiento global y el cambio climático que ponen en riesgo el bienestar de todas las especies.

De acuerdo a Arellano y Gúzman [1], la contaminación ambiental se define como la presencia de sustancias, formas de energía u organismos que sean dañinos para los seres vivos que habiten en un determinado ambiente; provocando un desequilibrio ecológico. Cuando se habla de contaminación antropogénica se refiere a la generada por acción del hombre proveniente de las actividades industriales, mineras, agropecuarias, pesqueras, transporte, domésticas, entre otras. Este tipo de contaminación es la más grave y la que abarca la mayoría de contaminantes existentes en el planeta. Por esta razón, son muchas las personas que actualmente se dedican a concebir soluciones para lidiar con la contaminación ambiental en sus diferentes tipos, ya sea, del aire, del agua o del suelo. Específicamente hablando de la contaminación del agua, uno de los grandes problemas que esta conlleva es la escasez de agua dulce y de calidad para el consumo humano. En México este problema ha incrementado en los últimos años donde la escasez de agua es cada vez más frecuente y en ciertas regiones del país por periodos cada vez más prolongados.

1.1.1. Contaminación del agua

Es claro que el agua es un recurso imprescindible no sólo para la supervivencia de los seres vivos, sino para el desarrollo socioeconómico y generación de electricidad. Hablando del agua, este es un recurso natural que existe desde hace millones de años en la Tierra, incluso antes de la vida misma. Su cantidad no ha aumentado ni disminuido con el paso del tiempo [2], pero si está en constante transformación durante el llamado ciclo del agua. A pesar de no haber cambios en la cantidad de agua se debe considerar que cerca del 97% del total de agua disponible se encuentra en los océanos y otros cuerpos de agua salina, y del 3% restante solamente el 0.62% (perteneciente a lagos, ríos y mantos freáticos) se puede utilizar para el desarrollo y sostenimiento de la vida humana [1]. Por esta razón es importante hacer un uso responsable de este recurso natural tan necesario para la vida misma.



Figura 1.1: Contaminación del agua. a) Proliferación de algas provocada por exceso de nitrógeno y fósforo en el agua [3]. b) Aguas residuales desechadas a mares y ríos [4]. c) Fauna afectada por derrames de petróleo en el Golfo de México [5]. d) Lagos contaminados con desechos y basura doméstica [6].

Cuando existe escasez o mala calidad del agua, la supervivencia de los seres vivos puede verse comprometida. El ciclo del agua garantiza que todos los seres vivos dispongan de agua limpia, el problema es cuando este proceso es interrumpido. La urbanización, la contaminación, las alteraciones físicas de los hábitats acuáticos y la sobreexplotación de las fuentes limitadas de agua dulce son las razones por las que este ciclo hidrológico se ve afectado y en consecuencia se deterioran la calidad y disponibilidad de agua [7]. Desde tiempos antiguos las personas han aprovechado de los ríos y mares para su alimentación; sin embargo, en la actualidad muchas zonas están contaminadas porque usan los mares y ríos para verter basura y productos de desechos domésticos e industriales. Todos estos desechos tóxicos ponen en riesgo la salud de las personas al consumir organismos marinos que hayan estado expuestos a estos contaminantes. Por ejemplo, metales pesados como el plomo, el cadmio y el mercurio pueden provocar enfermedades graves como saturnismo, daños en el aparato digestivo y riñones, descalcificación de los huesos y en casos extremos la muerte [2]. En países como India más de mil niños mueren diario debido a enfermedades gastrointestinales por ingerir agua de mala calidad [8].

Los metales pesados no son los únicos contaminantes que se pueden encontrar en el agua contaminada. Los contaminantes del agua pueden clasificarse en contaminantes orgánicos, contaminantes inorgánicos, patógenos, sólidos suspendidos, nutrientes y contaminantes provenientes de la agricultura, contaminación térmica y contaminantes radioactivos [9]. Los contaminantes orgánicos e inorgánicos provienen principalmente de efluentes industriales y aguas residuales. Una de las industrias con mayor consumo de agua y generadora de un gran número de contaminantes de diferente naturaleza es la industria textil. Dentro de estos contaminantes destacan los colorantes (alrededor del 93%) donde en su mayoría son orgánicos [10]. Otras actividades industriales como las de alimentos, de imprenta, de curturía y de medicamentos también liberan grandes cantidades de efluentes, contaminadas con colorantes, al ambiente. Sin embargo, la principal fuente emisora es la industria textil.

Actualmente hay disponibles un sinnúmero de colorantes que se pueden adquirir de diferentes empresas. A nivel global se han alcanzado las 10,000 toneladas de consumo por año de estos productos. Y de esta cantidad el 50% termina en los cuerpos de agua. La industria textil abarca el 20% de la contaminación industrial, sin embargo, los contaminantes y sus concentraciones dependerán de la localidad, tipo de industria y de la calidad del efluente que se descarga [10]. Muchos estudios han observado que colorantes, del tipo azoico como el azul ácido 113, además de provocar grandes daños a la flora y fauna tienen efectos negativos en la salud de las personas. Algunos de ellos son los efectos cancerígenos al estar en contacto con la piel humana, problemas respiratorios, trastornos en las vías urinarias, problemas intestinales e incluso conducir a la inmunodeficiencia [10].

1. ANTECEDENTES

Lo anterior indica la necesidad de buscar alternativas para tratar el agua contaminada y así reducir los efectos negativos que esta conlleva. En la actualidad, existen diversas técnicas o procesos para lidiar con los problemas de agua contaminada. Estos se pueden clasificar en tratamientos físicos, químicos y biológicos [1]. Algunos ejemplos de estos tratamientos son: coagulación, sedimentación, flotación, procesos de oxidación avanzada y separación por membrana [11]. Otra técnica muy utilizada es el uso de hidrogeles y esponjas poliméricas para la filtración, absorción y/o adsorción de pequeñas partículas disueltas en el agua. Este tipo de tratamiento entra en la clasificación de procesos físicos ya que no genera nuevas sustancias durante el proceso en comparación con los procesos químicos y biológicos. Esta además, es una técnica eficiente y con una excelente relación costo-beneficio.

1.2. Esponjas poliméricas

Las esponjas pertenecen al grupo de los materiales porosos tridimensionales (3D-PMs, por sus siglas en inglés) [12]. A los materiales porosos también se les conoce como materiales celulares y estos se pueden clasificar según su estructura porosa en esponjas de celda abierta o esponjas de celda cerrada [13]. Los materiales con estructura abierta permiten el flujo de agua, aire y otros fluidos a través de ellos, ya que todos sus poros se encuentra conectados (como se aprecia en la Figura 1.2 a). En los materiales de celda cerrada los poros están aislados y contienen en su interior aire u otros gases como nitrógeno. Dos ejemplos típicos de celda cerrada son las esponjas de poliuretano (PU por sus siglas en inglés) y las esponjas de poliestireno expandido (EPS) como las que se muestran en la Figura 1.2 b).



Figura 1.2: Tipos de esponjas poliméricas según su estructura porosa. a) Las esponjas de mar presentan una estructura abierta, la cual les permite alimentarse. b) Las esponjas de poliestireno expandido se fabrican con estructura cerrada, el EPS es un material ampliamente utilizado en la construcción.

Las esponjas naturales y sintéticas poseen estupendas propiedades como estabilidad mecánica y alta recuperación al ser comprimidas, además la porosidad los hace materiales de baja densidad y con gran superficie de área. Esta última aumenta la capacidad para la retención de líquidos [13]; por lo tanto, el uso de esponjas es un método efectivo para la captura de contaminantes disueltos en agua. Esta idea surgió de la biomimética, la cual es la ciencia que estudia las funciones biológicas, estructuras y principios de varios objetos encontrados en la naturaleza y las toma como inspiración para crear diseños tecnológicos innovadores [14]. Actualmente son muchos los avances tecnológicos basados en la imitación de la naturaleza [15, 16, 17, 18]. Un ejemplo son las esponjas poliméricas que imitan las esponjas de mar (Figura 1.2 a), las cuales poseen una estructura llena de poros y canales, a través de los cuales circula agua, que permite llevar alimento, oxígeno e incluso eliminar desechos [19].

Hoy en día, se están realizando investigaciones sobre el uso de nuevos materiales para la fabricación de esponjas para mitigar el problema de contaminación del agua. Dichos materiales deben tener la capacidad de reciclarse para no causar contaminación secundaria [20]. En la siguiente sección se presentarán algunos de estos materiales que son de particular interés para esta tesis y para el problema de la contaminación del agua.

1.3. Materiales de interés

Las esponjas sintéticas pueden fabricarse a base de diferentes materiales. En este trabajo se optó por una mezcla a a base de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), quitosano (CS), poli(alcohol vinílico) (PVA) y genipin (GEN. A continuación, se presenta una breve descripción sobre cada material.

1.3.1. Poli(dimetilsiloxano)

Las esponjas sintéticas se pueden fabricar a base de diferentes polímeros; sin embargo, en aplicaciones de remediación ambiental las más comunes son fabricadas con poli(dimetilsiloxano) (PDMS, por sus siglas en inglés) [21]. La composición química de dichas esponjas esta basada en su mayoría en PDMS; sin embargo, al adicionarle otros materiales se logra mejorar sus propiedades físicas y químicas notablemente.

El PDMS es un polímero sintético lineal basado en cadenas de silicio-oxígeno y grupos orgánicos CH_3 enlazados directamente con el silicio como se observa en la Figura 1.3. De las principales características del PDMS se tienen la siguientes: ser un material inerte, no tóxico, no inflamable, con estructura altamente flexible, biocompatible, estable térmicamente, con buena resistencia mecánica, de fácil fabricación y alta

1. ANTECEDENTES

relación costo-beneficio [21]. Las esponjas a base de PDMS tienen por si solas propiedades hidrofóbicas y oleofílicas [20] y una sus grandes ventajas es que son fácilmente reutilizables y reciclables después de ser utilizadas para tratar el agua [22].

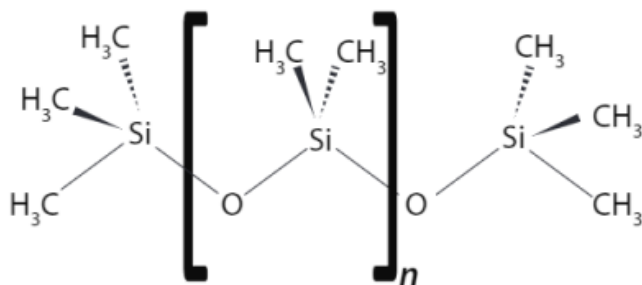


Figura 1.3: Estructura química del poli (dimetilsiloxano) [23].

Debido a las propiedades mencionadas anteriormente, los materiales a base de PDMS tienen una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo la fabricación de conductores eléctricos flexibles [24], sensores [25, 26], entre otros componentes eléctricos y/o magnéticos. Son utilizados para la producción y almacenamiento de energía [27, 28], separación de agua/aceite y otras sustancias [22, 29], además tienen uso en el campo de la biomedicina. Cabe mencionar que en aplicaciones para el tratamiento de aguas residuales, propiedades tales como hidrofobicidad de volumen e hidrofobicidad de superficie, también conocida como humectabilidad o mojabilidad, son factores importantes para determinar la capacidad de adsorción y adhesión de metales pesados y otros contaminantes. Es por lo anterior que se debe mejorar las propiedades de hidrofobicidad del PDMS. Combinando el PDMS con otros polímeros como el quitosano y el poli(alcohol vinílico) se podría satisfacer dicha necesidad. Otros factores importantes son la porosidad del material y el área superficial. Los efectos de hidrofobicidad y porosidad sobre la captura de contaminantes en el agua se discutirán con detalle en las siguientes secciones.

1.3.2. Quitosano

El quitosano (CS, por sus siglas en inglés), es un amino-polisacárido compuesto principalmente de unidades repetidas de 2-amino-2-desoxi- β -D-Glucopiranosas, obtenido de la desacetilación termoquímica de la quitina. Las propiedades físicas, químicas y biológicas dependerán del mencionado grado de desacetilación [30]. La quitina es la segunda sustancia orgánica más abundante en la naturaleza –después de la celulosa. Es un polímero natural que se encuentra en los exoesqueletos de insectos y crustáceos, así como en las paredes celulares de algunos hongos, levaduras y algas [30]. El quitosano-

sano tiene gran potencial para diferentes aplicaciones al ser un material biodegradable, biocompatible, atóxico, inmunogénico, fungicida, antiviral y biocida. Entre los sectores donde más se utiliza es en la industria de alimentos y bebidas, tratamientos de agua y en la agricultura [31].

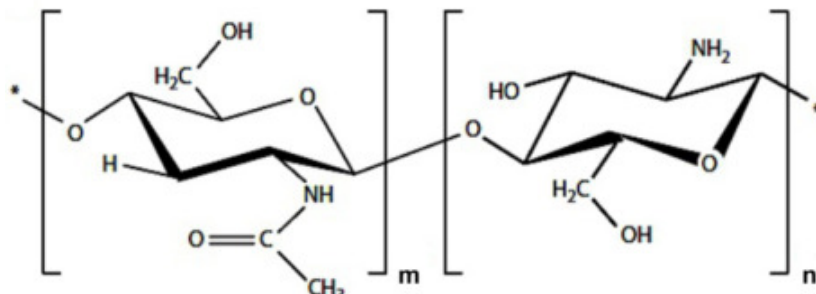


Figura 1.4: Estructura química del quitosano parcialmente desacetilado. A la izquierda se tiene la unidad de N-acetil-glucosamina y a la derecha la unidad de N-glucosamina. Esta última se encuentra en mayor proporción y su concentración dependerá del grado de desacetilación [32].

1.3.3. Poli (alcohol vinílico)

El poli(alcohol vinílico) o PVA por sus siglas en inglés, es un polímero artificial que se obtiene mediante la hidrólisis del poli(acetato de vinilo). El PVA es un material biodegradable, soluble en agua, con alta resistencia química y con naturaleza hidrófila debida al grupo hidroxilo (-OH) en su unidad de repetición [33]. Se utiliza ampliamente mezclándolo con biopolímeros y otros polímeros con propiedades hidrófilas, y debido a su no toxicidad y características bio-adhesivas es usado en aplicaciones biomédicas [34, 35] y en los sectores farmacéuticos y alimenticios. Además, la similitud en las propiedades físicas y químicas lo hace biocompatible con tejido humano [33]. Las propiedades químicas y físicas del PVA dependerán del porcentaje de hidrólisis del poli(acetato de vinilo), el cual varía entre el 80 % y 99 %. Por este motivo en el mercado existen diferentes grados de hidrolización de PVA [36] y su uso dependerá de la aplicación.

1.3.4. Genipin

El genipin (GEN, por su acrónimo en inglés) es un producto hidrolítico de la geniposida que se extrae del fruto de la planta *Gardenia Jasminoides Ellis* [37]. La forma

1. ANTECEDENTES

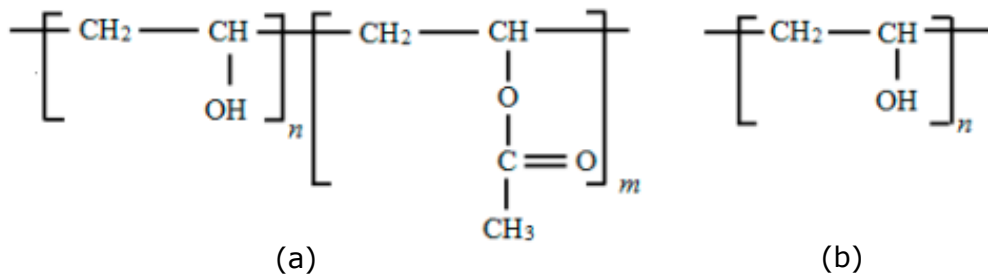


Figura 1.5: Estructura química del PVA. (a) Parcialmente hidrolizada. (b) Totalmente hidrolizada. Imagen recuperada y traducida de [33].

de extraer el genipin fue descrito desde 1973 y hoy en día, se sigue utilizando el mismo principio de extracción pero se ha perfeccionado el método para hacerlo mas amigable con el medio ambiente [38].

En culturas occidentales esta planta fue utilizada para el tratamiento de problemas médicos como la ictericia, conjuntivitis aguda, epistaxis; además, se le atribuyen propiedades antiinflamatorias, antidepresivas, antitrombóticas, anticancerígenas, diuréticas, antibacterianas y neuroprotectoras [32, 37]. Asimismo, el genipin puede utilizarse como agente químico entrecruzante, el cual al reaccionar con las aminas primarias ($-\text{NH}_2$) de péptidos, aminoácidos, proteínas o polisacáridos como la gelatina y el quitosano. Una vez que se logra el entrecruzamiento de los materiales mencionados con el GEN, éstos adquieren una coloración azul que indicará que el entrecruzamiento se llevó a cabo [32].

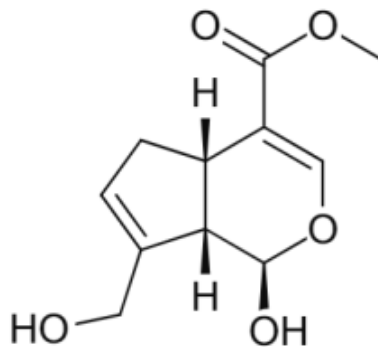


Figura 1.6: Estructura química del genipin [23].

1.4. Estado del arte

A continuación, se mencionarán trabajos de investigación relevantes relacionados con la fabricación de esponjas a base de PDMS y otros materiales para diversas aplicaciones. Es importante mencionar que la capacidad de las esponjas esta determinada en gran medida por la técnica con la que se fabriquen. Por esta razón, se describirán algunas de las técnicas más utilizadas para la producción de materiales porosos, así como sus ventajas y desventajas para el propósito del trabajo presente.

1.4.1. Alternativas al PDMS

Como se mencionó anteriormente, las esponjas poliméricas no son exclusivas de PDMS y pueden producirse con otros materiales. Por ejemplo, Yaoyao Li et al. [19] propusieron un método para separar aceite de agua contaminada. A grandes rasgos, la recolección de aceite se realiza mediante la compresión y expansión de una esponja hecha con Ecoflex (poli(adipato-co-tereftalato de butileno)). Este polímero además de ser biodegradable es hidrofóbico, ultra suave y con alta capacidad de estiramiento. Liang Xu et al. [39] desarrollaron esponjas de melamina recubiertas de un polímero microporoso (CMPs, por sus siglas en inglés) a base de múltiples grupos funcionales carboxilo o hidroxilo. El objetivo de estos materiales es la separación aceite/agua y la recuperación de iones de paladio (Pd(II)), el cual es un metal pesado muy común en la industria química, petroquímica y farmacéutica. Por otro lado, Gao et al. [40] fabricaron una esponja magnética superhidrofóbica, donde utilizaron polidopamina (PDA) como bio-pegamento para adherir Fe_3O_4 , nanopartículas de plata (Ag) y octadecilamina al esqueleto de una esponja de poliuretano (PU).

Es importante mencionar que un mismo material no tiene la capacidad de remover cualquier contaminante que se encuentre en el agua y es aquí donde la naturaleza superficial de las esponjas juega un papel crucial. Por ejemplo, para llevar acabo una separación efectiva de aceite es necesario que la superficie del material sea tanto hidrofóbica como lipofílica [41]; mientras que para partículas que se encuentren disueltas en el agua como metales pesados se requieren materiales hidrofílicos.

1.4.1.1. Hidrofilicidad

Como ya se mencionó anteriormente, en ocasiones es necesario que las esponjas cuenten con una superficie hidrófila; es decir, que atraiga el agua. Sin embargo, las esponjas bioelastoméricas por si solas son hidrófobas e impermeables, esto es, que repelen el agua [42]. Con esto se entiende la necesidad de modificar la naturaleza de la

superficie de materiales como el PDMS y así mejorar las características de humectación y adhesión, permitiendo así la interacción entre la esponja y el agua contaminada. Lo anterior se puede lograr con la adición de otros materiales en la mezcla de polímeros. Por ejemplo, un grupo de investigación en Italia [29] fabricaron esponjas utilizando como material el polímero sintético PEO-*b*-PDMS y residuos de café para la adsorción de Pb^{2+} y Hg^{2+} . El aditivo tensioactivo óxido de polietileno (PEO, por sus siglas en inglés) fue el elemento que modificó la naturaleza hidrófoba del PDMS [43].

Actualmente hay distintas técnicas para la fabricación de esponjas poliméricas. La selección de la técnica dependerá principalmente de la aplicación del material, con la finalidad de controlar parámetros como el tamaño de poro, la geometría de poro y la distribución de poro. Los métodos mayormente descritos en trabajos de investigación para la producción de estructuras porosas son lixiviación de plantillas, separación de fases, impresión 3D y espumas por gas [21].

1.4.2. Técnicas de fabricación de esponjas

A continuación se presenta información detallada de las técnicas de fabricación de esponjas más utilizadas en la actualidad.

1.4.2.1. Lixiviación por molde

Una forma sencilla de fabricar esponjas de PDMS es con el método de lixiviación de plantillas o también llamado lixiviación por molde. El término lixiviación es la acción de eliminar los componentes solubles de una sustancia mediante la acción de un disolvente líquido. Para esta técnica se utilizan un conjunto de plantillas sólidas que pueden ser disueltas o removidas con cierta facilidad, dejando como producto final una estructura porosa tridimensional de celdas abiertas. La lixiviación de plantillas es un método muy utilizado por su fácil procedimiento, ya que, no es necesario un equipo o materiales muy sofisticados para obtener excelentes resultados. Además, es un proceso amigable con el medio ambiente [21]. Lo más utilizado como plantillas de sacrificio son los cristales de sal, partículas de azúcar, polvo de óxido de zinc y partículas de polímeros fáciles de disolver. En casos donde se emplea azúcar o sal el disolvente utilizado para llevar a cabo la lixiviación es agua.

A grandes rasgos, la fabricación típica de lixiviación con azúcar consiste en colocar dentro de un recipiente cubos de azúcar. Posteriormente, una mezcla de un prepolímero de PDMS (o sus variantes) y un agente curante se vierte sobre el recipiente con azúcar. Lo siguiente es una desgasificación en una cámara de vacío para ayudar a que la mezcla se infiltre dentro de los poros de los cubos de azúcar. A continuación, todo el conjunto es curado dentro de un horno para llevar a cabo la polimerización. Finalmente, se

realiza la lixiviación del azúcar utilizando agua como disolvente. En la Figura 1.7 se muestra el procedimiento de fabricación de las esponjas de Zhang et al. [44]. El método de lixiviación de plantillas no se limita al uso de geometrías cúbicas; actualmente, se han reportado muchos trabajos de investigación donde utilizan partículas de azúcar de diferentes tamaños de grano [45], micropartículas de NaCl [46] y otras variantes, para estos casos el procedimiento puede ser ligeramente distinto.

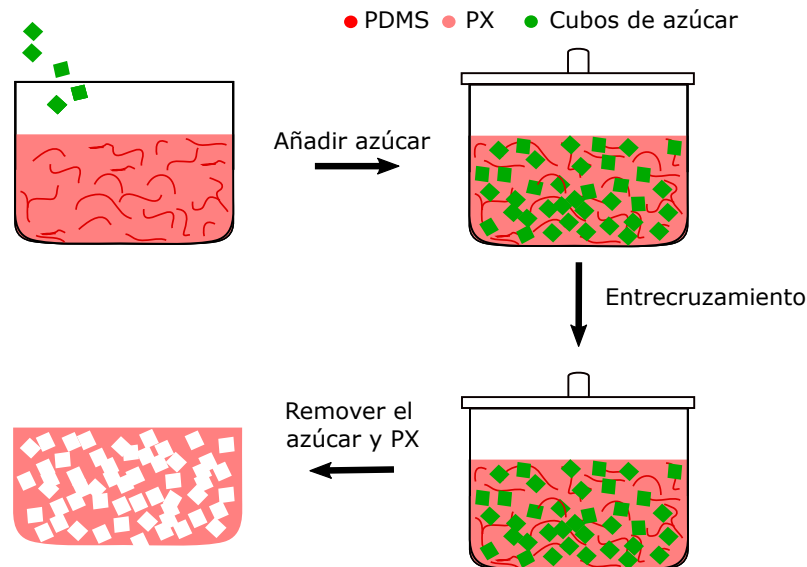


Figura 1.7: Procedimiento para la fabricación de esponjas por Zhang et al. [44]. Inicialmente se produce una mezcla de prepolímero PDMS y una solución de p-xylene (PX) como agente curante. Posteriormente se añade el azúcar para llevar a cabo la polimerización. Finalmente se remueve el azúcar y el PX; obteniendo así una estructura porosa.

1.4.2.2. Separación de fases

La técnica de separación de fases, también conocida como inversión de fases, es la técnica más importante mediante la cual se fabrican casi la mitad de los materiales poliméricos con estructura porosa [47]. La producción de materiales por este método puede darse por separación de fases inducida térmicamente, separación de fases inducida por vapor, separación de fases inducida por no solventes y separación de fases inducida por evaporación (EIPS, por sus siglas en inglés). Sin embargo, se han observado mejores resultados en la fabricación de esponjas con PDMS por la ruta EIPS [21].

La técnica EIPS, también llamada fundición en seco, forma estructuras porosas mediante la evaporación controlada del disolvente y no disolvente. En un inicio, se

tiene un sistema homogéneo (una fase) polímero-disolvente-no disolvente. Mediante la evaporación, aumenta la concentración del polímero y por nucleación se forman dos fases, una rica en polímero y otra rica en solvente [21]; como se observa en la Figura 1.8. Pervin et al. diseñaron unas películas porosas a partir de una solución homogénea de poli metacrilato de metilo (PMMA, por sus siglas en inglés), anhídrido tetrahidrofurano (THF) y agua desionizada. El anhídrido THF es un buen disolvente para PMMA mientras que el agua no es disolvente para PMMA [48].

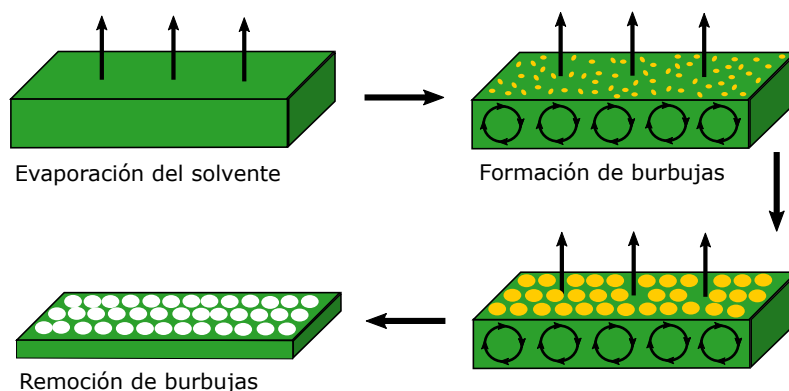


Figura 1.8: Esquema del proceso de formación de poros de una membrana mediante la técnica de separación de fases. Imagen adaptada y traducida al español de [21].

1.4.2.3. Impresión 3D

La manufactura aditiva ha mostrado grandes avances en los últimos años, y la impresión 3D del poli(dimetilsiloxano) no es la excepción (Figura 1.9). Esto se debe a las propiedades antes mencionadas del PDMS, sin embargo, ha resultado complicado formar estructuras complejas mediante impresión 3D debido al bajo módulo elástico del prepolímero. Con el tiempo se han creado soluciones para atacar este problema, una de ellas es mejorando directamente las propiedades mecánicas de la matriz del PDMS con materiales que aporten una alta resistencia mecánica, como la fibra de carbono y los nanotubos de carbono (CF y CNT por sus siglas en inglés, respectivamente) [49].

Una segunda propuesta para mejorar la resistencia del PDMS es utilizando soportes durante la impresión y el curado. Un ejemplo de este concepto es la impresión 3D de resinas prepoliméricas de PDMS hidrófobas dentro de un soporte de gel Carbopol hidrófilo mediante incrustación reversible de forma libre. Después de imprimir y curar, el gel de soporte Carbopol, se libera el PDMS mediante el uso de una solución salina regulada con fosfato [50]. El inconveniente con esta técnica radica en ser un proceso

lento, costoso y dañino para el medio ambiente por el uso de solventes orgánicos tóxicos para remover los soportes. Por lo tanto, estaría en contra del propósito de este trabajo.

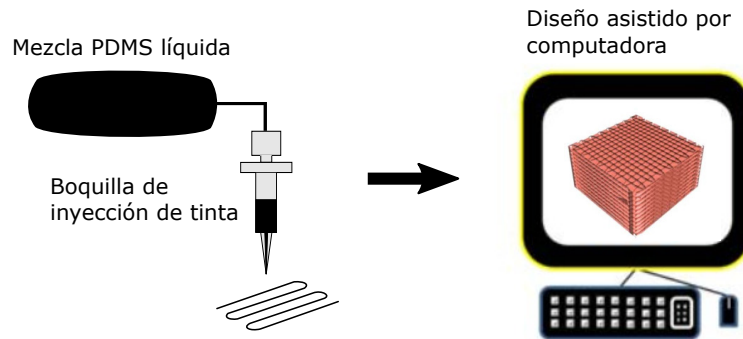


Figura 1.9: Impresión 3D de PDMS para formar esponjas poliméricas. En un inicio se tiene la mezcla líquida en un contenedor, después la mezcla es dirigida a la boquilla del extrusor para comenzar el depósito del material en la base de la impresora 3D. Previo a la impresión del material se realiza un modelo 3D en un software de diseño asistido por computadora (CAD, por sus siglas en inglés) el cual será hecho posteriormente mediante impresión 3D.

1.4.2.4. Formación de espumas por gas

La fabricación de espumas por gas es un método que además de ser sencillo y económico, no requiere de solventes orgánicos que pueden llegar a liberar sustancias tóxicas [21]. Su principal inconveniente es la dificultad para controlar el tamaño y la conectividad de poro, el diámetro promedio obtenido mediante este proceso es demasiado grande, entre 500 y 1000 μm [51]. Este método es ampliamente utilizado para la fabricación de poliestireno expandido, espumas de cloruro de polivinilo y también para la preparación de andamios. Los andamios son implantes o inyecciones que se utilizan para administrar células, medicamentos o genes al cuerpo, por ejemplo, pueden utilizarse para la formación de huesos, reparación de tendones, reemplazo de ligamentos o como corneas artificiales [52].

Las espumas fabricadas con esta técnica se componen de una fase sólida y una fase gaseosa. La espuma resultante tiene una matriz polimérica con burbujas de gas o túneles de gas incorporados que se conoce como estructura de celda cerrada o de celda abierta. El gas que se utiliza en el proceso de formación de espuma se denomina agente de expansión y puede ser químico o físico [51]. Nam et al. [53] desarrollaron un método utilizando una sal efervescente (bicarbonato de amonio) como agente de expansión. Inicialmente se tiene al polímero en forma de gel en pasta. Posteriormente se vierte en

1. ANTECEDENTES

un molde para generar la forma deseada de la espuma para luego sumergirla en agua caliente. El agua provoca el desprendimiento de gas de amoníaco y dióxido de carbono, junto con la lixiviación de las partículas de bicarbonato de amonio de la matriz del polímero, dando como resultado la formación de poros. El proceso para llevar a cabo la técnica de formación de esponjas por gas se aprecia en la Figura 1.10.

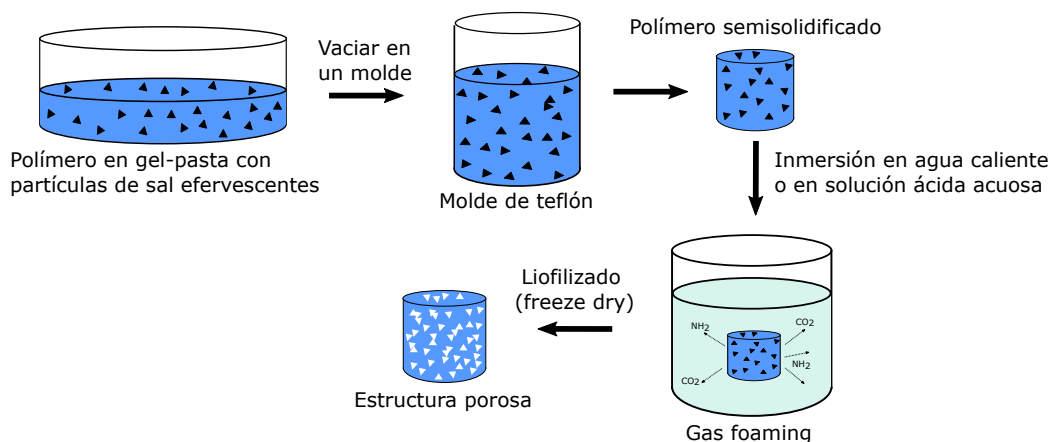


Figura 1.10: Esquema del procedimiento para la formación de espumas por gas, se parte de un polímero en gel-pasta, para posteriormente depositarlo en un molde y realizar la evaporación de las partículas sólidas

Como ya se mencionó en el inicio de esta sección, la técnica de fabricación se selecciona dependiendo de la aplicación requerida. Con la finalidad de ser congruentes con este proyecto, el método seleccionado además de tener resultados positivos con respecto a la capacidad de adsorción también deberá ser una técnica con bajo impacto ambiental. Este es el probable caso de los métodos de lixiviación por molde o por formación de espumas por gas.

Por otro lado, en el agua contaminada se encuentran infinidad de sustancias dañinas, incluyendo plásticos, pesticidas, fertilizantes, petróleo, desechos químicos o industriales; entre estos últimos destacan los metales pesados y sustancias radioactivas (CITA). Hasta el momento, son varios los estudios que han logrado producir esponjas poliméricas con grandes resultados para el tratamiento de agua contaminada [12, 54, 55]. Incluso hay trabajos reportados donde utilizan hidrogeles con este mismo fin. Un ejemplo son los hidrogeles a base de CS/PVA/GEN para la remoción de colorantes como el azul ácido 113 y el anaranjado de metilo [56]. Dicho material tuvo resultados positivos con respecto a la captura de colorantes orgánicos, sin embargo, posee cierta limitante que dificulta la posibilidad de fabricar esponjas. A pesar de que hay una gran cúmulo de conocimientos enfocados al estudio de la captura de colorantes orgánicos, hasta el momento no se ha reportado el uso de la mezcla polimérica a base de PDMS/CS/P-

VA/GEN para el tratamiento de agua contaminada por un colorante orgánico. En dicha mezcla se aprovecha la elasticidad del PDMS, la hidrofiliidad del CS y PVA; mientras que el GEN aporta resistencia y estabilidad mecánica al entrecruzar químicamente al quitosano. Asimismo, los grupos funcionales disponibles en la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN propiciarán la captura del colorante orgánico. Es por eso que el objetivo principal de este trabajo es fabricar esponjas poliméricas de celda abierta con poros interconectados que sean capaces de capturar un colorante orgánico como el azul ácido 113 que se encuentra en los efluentes de la industria textil.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Fabricar esponjas poliméricas de celda abierta con poros interconectados a base de PDMS/CS/PVA/GEN para la captura de contaminantes disueltos en agua; particularmente, el azul ácido 113 que es uno de los colorantes que se encuentra con mayor presencia en los efluentes de la industria textil.

1.5.2. Objetivos particulares

- Fabricar esponjas a base de PDMS/CS/PVA/GEN, mediante la técnica de lixiviación de plantillas.
- Calcular la porosidad de las esponjas a través de análisis de imágenes digitales y analíticamente
- Determinar la hidrofiliidad de volumen de las esponjas a través de pruebas de hinchamiento.
- Realizar ensayos de compresión uniaxial para determinar módulo elástico de las esponjas.
- Visualizar la respuesta mecánica de las esponjas bajo compresión uniaxial a través de la correlación de imágenes digitales.
- Cuantificar la capacidad de remoción de colorante de las esponjas poliméricas mediante la técnica de espectrofotometría UV-Visible para diferentes concentraciones.

1.6. Hipótesis

Se sabe que la mezcla CS/PVA/GEN es un hidrogel híbrido que tiene la capacidad de capturar contaminantes que se encuentren disueltos en agua, como colorantes orgánicos. Sin embargo, el hidrogel híbrido CS/PVA/GEN no posee suficiente estabilidad mecánica bajo procesos de agitación e inmersión. Al agregar PDMS a la mezcla CS/PVA/GEN se obtendrá una red polimérica semi-interpenetrada a base de PDM-S/CS/PVA/GEN con la cual será posible fabricar esponjas con estabilidad mecánica notable y con la capacidad de remover contaminantes del agua, tales como colorantes orgánicos; particularmente, el azul ácido 113; ya que éste es uno de los colorante que se encuentran comúnmente en las descargas de los efluentes de la industria textil contaminando los cuerpos de agua.

Técnicas experimentales y metodología

En este capítulo se presentan los detalles particulares sobre las técnicas utilizadas para la caracterización de las esponjas y la metodología para la fabricación de las esponjas poliméricas a base de PDMS/CS/PVA/GEN. Todas las técnicas experimentales se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM.

2.1. Técnicas experimentales

Entre las técnicas experimentales utilizadas están el análisis de imágenes para determinar el tamaño de partículas y de porosidad. Para la caracterización mecánica se utilizaron ensayos de compresión uniaxial y la técnica de correlación de imágenes digitales. Finalmente, para medir la capacidad de remoción de colorante se utilizó la técnica de espectrofotometría UV-Vis. A continuación, se describen las características y principios de funcionamiento de dichas técnicas.

2.1.1. Determinación del tamaño de partículas

La técnica que se utilizó para la elaboración de las esponjas fue la lixiviación de plantillas [29]. Este método destaca por su fácil procedimiento, ser económico y amigable con el ambiente. Es importante mencionar que su toxicidad con el ambiente dependerá principalmente de los solventes utilizados y los productos generados durante las reacciones químicas del proceso. Por esta razón, y con el objetivo de no generar contaminación secundaria, las plantillas utilizadas para la elaboración de las esponjas a base de PDMS/CS/PVA/GEN fueron granos de azúcar de tamaño mixto, los cuales se disuelven fácilmente en agua.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA

El tamaño de las plantillas se determinó mediante el estudio de probabilidad y estadística de los granos de azúcar, usando técnicas para el análisis de imágenes. Debido a que los granos tienen una geometría irregular, la mejor forma para medir su tamaño es con el diámetro de Feret. El diámetro de Feret D_f es un parámetro utilizado frecuentemente en microscopía para medir el tamaño de partículas con geometría irregular. Éste se define como la distancia entre dos líneas tangentes en lados opuestos de la proyección de una partícula orientada al azar [57]. Con este parámetro se obtiene el tamaño de partícula y aunque en ocasiones se puede considerar el promedio de varios valores del D_f de una partícula, en esta tesis debido a que el software ofrece la opción del diámetro máximo de Feret, este fue el valor que se utilizó para el análisis. Este parámetro es la distancia máxima posible entre dos tangentes de una partícula como se muestra en la Figura 2.1.

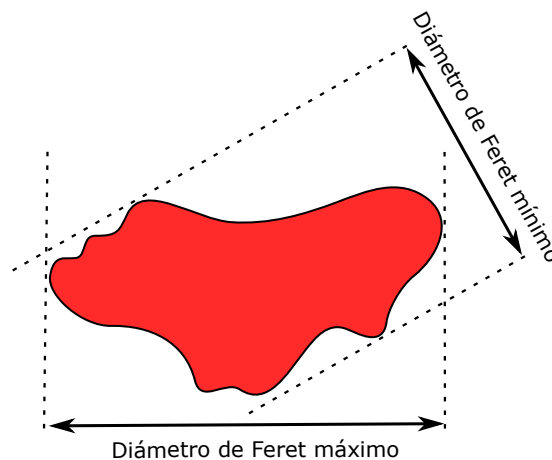


Figura 2.1: Representación del diámetro de Feret máximo y diámetro de Feret mínimo de una partícula irregular.

Choi *et al.* [20] encontraron que la adsorción de colorantes aumentaba utilizando partículas de azúcar con tamaño mixto. Eso se debe a un aumento en la porosidad de la estructura final de la esponja. De esta forma se justificó el uso de granos mixtos utilizados para el desarrollo de este trabajo. El tamaño de las plantillas también determinará las propiedades mecánicas de los materiales. Lo anterior se debe a la relación entre el tamaño de las plantillas con la porosidad final de las esponjas, y la relación entre porosidad y el módulo de elasticidad. Por ello, es importante la caracterización mecánica de las esponjas.

2.1.2. Compresión uniaxial

La caracterización mecánica de materiales, como los metales, los cerámicos, los polímeros o los compuestos, es vital cuando dichos materiales están sometidos bajo cualquier tipo de sollicitación externa –ya sea estática, dinámica o cíclica– durante su vida funcional. Un ejemplo son los aceros utilizados para la construcción de estructuras de edificios o puentes. Dichas estructuras deben tener la resistencia mecánica adecuada para que se puedan construir estructuras seguras.

Un material se puede caracterizar mecánicamente mediante ensayos destructivos o ensayos no destructivos. El ensayo de compresión uniaxial pertenece al grupo de ensayos destructivos. Con esta prueba se obtienen parámetros de diseño importantes como: módulo de elasticidad, módulo cortante, esfuerzo último a la ruptura, entre otros. A grandes rasgos, el ensayo de compresión consiste en aplicar carga uniaxial gradualmente creciente (carga cuasi-estática) a un material. Éste material presentará una geometría específica y recibirá el nombre de probeta para ensayos mecánicos. La carga se aplicará en sus extremos produciendo un acortamiento en la probeta [58]. Las propiedades mecánicas son vitales y de gran interés para diferentes sectores, por lo que se han desarrollado normas que estandarizan las técnicas para caracterizar a los materiales mediante ensayos mecánicos. La American Society for Testing and Materials (ASTM, por sus siglas en inglés) es la principal organización que define y regula estas normas, su Annual Book of ASTM Standards (<http://www.astm.org>) comprende numerosos volúmenes que se publican y se actualizan anualmente [59]. En la Figura 2.2 se muestra el probador de compresión uniaxial utilizado en este experimento, el cual fue desarrollado en el Laboratorio de Mecánica y Micromecánica de Sólidos del IIM UNAM, y diseñado bajo la norma ASTM D 3574-91. Para las pruebas de compresión se emplearon otras normas que serán mencionadas en la sección de metodología.

Para hacer un análisis correcto de los datos obtenidos durante el ensayo de compresión, es importante conocer los conceptos de esfuerzo, deformación y razón de elongación. En la literatura definen al esfuerzo σ como la fuerza o la carga por unidad de área transversal sobre la que esta actuando dicha fuerza o carga. La deformación unitaria es el cambio de dimensiones por unidad de longitud. El esfuerzo suele expresarse en Pa (pascales) o en psi (libras por pulgada cuadrada, por sus siglas en inglés). Es importante mencionar que el esfuerzo no se puede cuantificar directamente con algún equipo de medición, la manera de determinarlo es dividiendo los valores de fuerza registrados por la computadora entre el área transversal de las esponjas. Si se considera el área transversal original del material se denomina esfuerzo ingenieril y este es válido para bajas deformaciones donde no se sobrepase el límite elástico –zona de la curva esfuerzo-deformación donde las deformaciones no son permanentes, desaparecen tan pronto se retira la fuerza–. Por otro lado, el esfuerzo real considera el área transversal del material al instante de cada carga, ya que el área cambia en forma continua durante

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA

el ensayo de tracción y compresión. El esfuerzo ingenieril y el esfuerzo real se definen con las ecuaciones 2.1 y 2.2, respectivamente [59, 60].

$$\sigma_{\text{ing}} = \frac{F}{A_o} \quad (2.1)$$

$$\sigma_{\text{R}} = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

Donde A es el área transversal real, A_o es el área transversal original y F es la fuerza que se esta aplicando. Para materiales porosos es importante considerar la porosidad, ya que estos pueden influir en las propiedades mecánicas. Por ejemplo, en materiales cerámicos el módulo de Young depende del grado de porosidad [60].

De igual manera que el esfuerzo, existen la deformación ingenieril (ecuación 2.3) y la deformación real (ecuación 2.4). La deformación real es la deformación calculada con las dimensiones reales y no las originales [60].

$$\varepsilon_{\text{ing}} = \frac{\Delta l}{l_o} = \frac{l_i - l_o}{l_o} \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_{\text{R}} = \ln \left(\frac{l_i}{l_o} \right) \quad (2.4)$$

El valor Δl es la elongación y es medido directamente por el probador mecánico, l_o es la longitud o altura sin deformar de las esponjas y l_i es la longitud deformada en cada instante durante el ensayo mecánico. Por otro lado, las razones de elongación λ_i representan la deformación de un elemento de volumen cúbico diferencial a lo largo de los ejes principales de un sistema en coordenadas cartesianas [61]. La razón de elongación en una dirección en particular se puede calcular mediante la ecuación 2.5.

$$\lambda = \varepsilon + 1 = \frac{\Delta l}{l_o} + 1 = \frac{l_i - l_o}{l_o} + 1 = \frac{l_i}{l_o} \quad (2.5)$$

Como se mencionó anteriormente, los materiales están fabricados con polímeros sintéticos y naturales (PDMS/CS/PVA/GEN). Por separado, dichos polímeros pueden exhibir comportamientos mecánicos distintos entre sí; sin embargo, la mezcla de ellos –en la proporción descrita en la sección de síntesis– da como resultado un polímero con comportamiento mecánico tipo elastómero. Lo anterior indica que se trata de un material con alta capacidad de deformación ante esfuerzos pequeños y que generalmente tiene un comportamiento no lineal en su curva esfuerzo-deformación (σ vs ε). Esto se debe a la interacción de las cadenas poliméricas (que conforman al polímero) y particularmente a su desdoblamiento bajo sollicitud externa (carga aplicada) [60]. Dado que

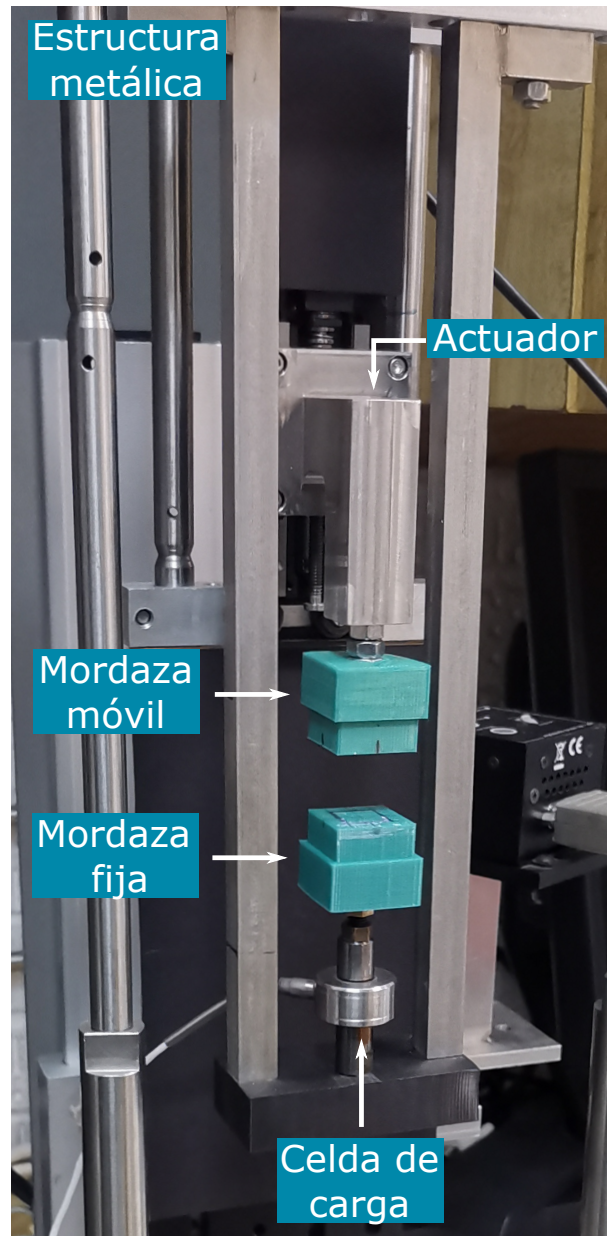


Figura 2.2: Probador de compresión uniaxial y de correlación digital de imágenes (DIC) desarrollado en el laboratorio de mecánica y micro-mecánica de sólidos.

este tipo de materiales exhiben comportamientos mecánicos no lineales, no es posible determinar sus parámetros de diseño mediante la ley de Hooke (modelo lineal). Es por lo anterior que se opta por un modelo para materiales hiperelásticos [58, 62].

La tarea es encontrar un modelo matemático que se aproxime correctamente a los datos experimentales obtenidos durante el ensayo de compresión. Uno de los modelos matemáticos más utilizados para describir el comportamiento mecánico de materiales hiperelásticos es el modelo Polinomial desarrollado por Rivlin & Saunders, también conocido como el modelo generalizado de Rivlin [61]. De este modelo se derivan otros como el de Mooney-Rivlin, Yeoh y neo-Hookean. Otros dos modelos comunes son los de Ogden y de Ogden Hyperfoam [58, 63]. En este trabajo se utilizaron los modelos de Ogden de tercer orden y Polinomial de 5 parámetros para obtener los módulos de elasticidad y módulos de corte a través de un ajuste no lineal. La selección de estos modelos se debe a las características del ensayo mecánico que se realizó. Por ejemplo, el modelo de Yeoh no es útil para bajas deformaciones y el modelo de Mooney-Rivlin puede no ser muy exacto para ensayos de compresión.

2.1.2.1. Modelo de Ogden

Cada modelo considera ciertos parámetros los cuales se pueden determinar mediante análisis de regresión (regresión no lineal para materiales hiperelásticos). Algunos de estos parámetros corresponderán a las constantes del material; mientras que otros parámetros requerirán de un procesamiento matemático posterior para llegar a las constantes del material. Esto dependerá del tipo de modelo que se requiera utilizar para lograr un ajuste óptimo de los datos experimentales. De ellos, se puede obtener la relación esfuerzo-razón de elongación. A continuación se muestra el desarrollo para el modelo de Ogden, partiendo de la función de su energía de deformación W :

$$W = \sum_{p=1}^n \frac{\mu_p}{\alpha_p} (\lambda_1^{\alpha_p} + \lambda_2^{\alpha_p} + \lambda_3^{\alpha_p} - 3) \quad (2.6)$$

donde α_p y μ_p son las constantes del material para el modelo de Ogden. Si se considera que los materiales sólidos tipo elastómero (*rubberlike solids* en inglés) son relativamente isótropos en estado no distorsionado, W depende solamente de las tres razones de elongación principales λ_1 , λ_2 , λ_3 en las direcciones x , y y z , tal como se muestra en la ecuación 2.6. Además, estos materiales son sustancialmente incompresibles excepto bajos ciertas condiciones extremas, y asumiendo que las esponjas son incompresibles se debe cumplir lo siguiente:

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \quad (2.7)$$

$$\lambda_1 = \lambda \quad (2.8)$$

$$\lambda_3 = \lambda_2 = \lambda^{-\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

Si se sustituyen las ecuaciones 2.8 y 2.9, la energía de deformación (Ecuación 2.6) se simplifica y queda en función únicamente de la razón de elongación λ en la dirección que se aplica la fuerza.

$$W = \sum_{p=1}^n \frac{\mu_p}{\alpha_p} (\lambda^{\alpha_p} + 2\lambda^{-\frac{1}{2}\alpha_p} - 3) \quad (2.10)$$

Derivando la ecuación 2.10 con respecto a λ se obtiene la función de esfuerzo en términos de la razón de elongación.

$$\sigma = \frac{\partial(W)}{\partial\lambda} \quad (2.11)$$

$$\sigma = \sum_{p=1}^n \mu_p (\lambda^{\alpha_p-1} - \lambda^{-\frac{1}{2}\alpha_p-1}) \quad (2.12)$$

El modelo de Ogden tiene como límite un ajuste de sexto orden, esto implica que p puede valer máximo 6. En este experimento fue suficiente ajustar a un modelo de tercer orden ($p=3$), lo que significa que en total se tendrán 6 constantes ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \mu_1, \mu_2, \mu_3$).

2.1.2.2. Modelo Polinomial

El segundo modelo utilizado fue el hiperelástico Polinomial, el cual considera una función de energía de deformación en términos de los invariantes de deformación del tensor de deformación de Cauchy-Green (I_1 y I_2) (Ecuación 2.13). Desarrollando la ecuación 2.13 de igual forma que en el modelo de Ogden se obtiene igualmente la relación esfuerzo-razón de elongación (ecuación 2.14). El desarrollo completo de estas ecuaciones se encuentra en el trabajo reportado por Michael Rackl et al. [61].

$$W = \sum_{i=0, j=0}^n C_{ij} (I_1 - 3)^i \cdot (I_2 - 3)^j \quad (2.13)$$

$$\sigma = 2 \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \cdot [C_{10} + C_{01}\lambda^{-1} + 2C_{20}(\lambda^{-2} + 2\lambda^{-1} - 3) + 2C_{02}(2\lambda + \lambda^{-2} - 3) + 3C_{11}(\lambda - 1 - \lambda^{-1} + \lambda^{-2})] \quad (2.14)$$

En general, cuando se realizan ensayos mecánicos y se utilizan los modelos matemáticos adecuados se puede describir el comportamiento mecánico de los materiales a lo largo de su gráfica esfuerzo-deformación o esfuerzo-razón de elongación según sea el caso. Además, específicamente en los ensayos de tensión y compresión se obtiene valiosa información del material, tales como sus módulos elásticos y módulos de corte. Estos parámetros son los que se utilizarán en los diseños de ingeniería. Toda la información obtenida de estos ensayos se puede complementar con otras técnicas de caracterización tal como la técnica de correlación de imágenes digitales. Esta técnica permite observar los campos de deformación que sufre el material al aplicarle una fuerza.

2.1.3. Correlación digital de imágenes

La correlación digital de imágenes es una técnica óptica experimental (DIC, por sus siglas en inglés), que mediante el análisis de imágenes permite medir desplazamientos y deformaciones; dicha técnica se considera de mínimo contacto con el elemento a evaluar. El método consiste en capturar imágenes de la superficie del elemento a estudiar durante el ensayo mecánico; es decir, desde su estado inicial (sin deformar) hasta su estado final (deformado). A través de la comparación de dichas imágenes se obtiene el campo completo de desplazamientos, deformaciones y esfuerzos en las direcciones de interés considerando un marco de referencia en coordenadas cartesianas (x,y) [64], tal como se observa en la Figura 2.3.

Para utilizar esta técnica, es necesario preparar la probeta o espécimen que se desea analizar previo a realizar el ensayo. Para ello, se aplica una base de pintura blanca sobre la superficie de la muestra, y posteriormente se generan un patrón de puntos negros aleatorios hasta generar el máximo contraste posible. Se debe procurar no saturar la superficie de puntos negros y evitar que estos presenten diferencias notables en cuanto su tamaño para obtener una buena correlación. De esta forma, la superficie o región de interés se subdivide en conjuntos de puntos llamados facetas (*subsets* en inglés), y mediante la aplicación de algoritmos de correlación se compara cada faceta del estado deformado con la imagen inicial, determinando así el vector de desplazamientos en cada conjunto de facetas a través de una función de correlación [66].

Con esta técnica se complementa la información obtenida en el ensayo de compresión. Con todo lo anterior se obtiene una buena aproximación de las propiedades y

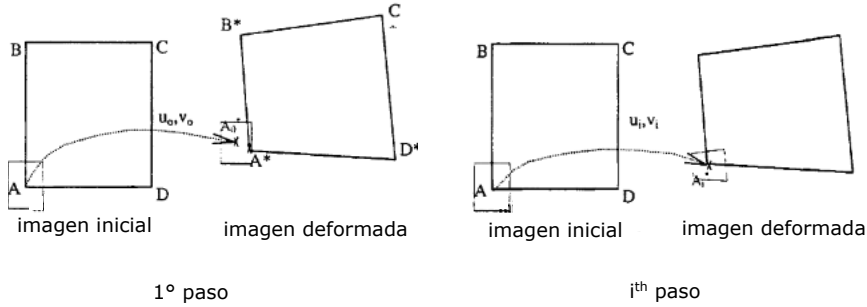


Figura 2.3: Proceso iterativo de la determinación del campo de deformación hasta un número de paso i . Imagen tomada y adaptada al español de P. Vacher y A. Haddad [65].

comportamiento mecánico de las esponjas. Lo siguiente fue determinar la capacidad de adsorción de las esponjas, para ello se utilizó la técnica de espectrofotometría UV-Vis.

2.1.4. Espectrofotometría UV-Vis

Mediante la técnica de espectrofotometría UV-visible es posible determinar la concentración de moléculas orgánicas disueltas en una solución debido a la excitación de los electrones provocada por la radiación electromagnética [67]. La radiación UV-Vis comprende una pequeña zona del espectro electromagnético, que abarca longitudes de onda desde los 10 hasta los 700 nm.

Una sustancia o material puede tener diferentes respuestas al interactuar con la luz, que incluyen la refracción, transmisión, luminiscencia, reflexión, dispersión y absorción [67]. Esta última es el principio de funcionamiento del cualquier espectrofotómetro, equipo utilizado para la espectrofotometría UV-Vis. Estos equipos miden la cantidad e intensidad de luz que es absorbida por una sustancia, la cual depende de forma lineal de la concentración. La concentración del contaminante disuelto (analito) se puede determinar con la Ley de Bouguer-Beer-Lambert (BLB), la cual correlaciona de forma directamente proporcional la absorbancia A y la concentración C . La ley de BLB establece que, si se envía radiación electromagnética de intensidad incidente I_0 a una solución acuosa con el analito contenida en un recipiente de dimensiones fijas, la atenuación ($-dI/I(x)$) que sufre la luz a través del recipiente es proporcional a la concentración del analito C y a la distancia x que recorre la luz [67].

$$-\frac{dI}{I(x)} = C\epsilon'dx \quad (2.15)$$

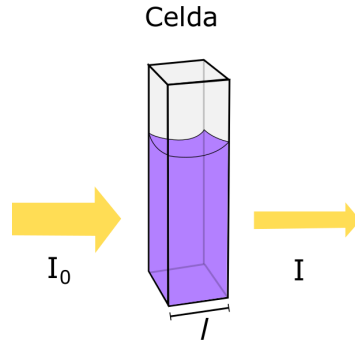


Figura 2.4: Disminución en la intensidad de la luz al atravesar el analito contenido en un recipiente de dimensiones fijas (celda).

Donde ϵ' es el coeficiente de extinción (absortividad) que puede estar expresados en $M^{-1}m^{-1}$ o $L\ mg^{-1}m^{-1}$ dependiendo de las unidades de concentración (M o ppm) y este es un valor único para cada sustancia. Si resolvemos la ecuación diferencial 2.15, obtenemos la ecuación 2.16.

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l -C\epsilon dx \Rightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = C\epsilon l \quad (2.16)$$

Si se aplica logaritmo base 10 en ambos lados, se obtiene la forma común de la Ley de Bouguer-Beer-Lambert (Ecuación 2.17) donde l es la distancia que recorre la luz a través de la celda, $\epsilon = \epsilon'/2.303$ y la cantidad $\log_{10}(I_0/I)$ es la absorbancia A , y se obtiene directamente del equipo de medición.

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = C\epsilon l \quad (2.17)$$

Existen diferentes tipos de espectrofotómetros pero de forma general se componen de las mismas partes. A grandes rasgos, el equipo contiene una fuente de luz (lámpara de wolframio, lámpara de arco de xenón u otra) la cual pasa a través de un monocromador, cuya función es aislar las longitudes de onda λ_{RE} deseables que incidirán sobre la muestra. Esta luz monocromática incide sobre la celda con la muestra y posteriormente, un detector mide la radiación electromagnética absorbida por la muestra. El equipo utilizado en este experimento es el mostrado en la Figura 2.5, este es un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-1800 el cual está enlazado a un equipo de computo. A través de la interfaz electrónica del espectrofotómetro y el monitor se observan los datos registrados por el equipo. Lo anterior genera una gráfica de absorbancia en función de la longitud de onda en cada uno de los tiempos establecidos.

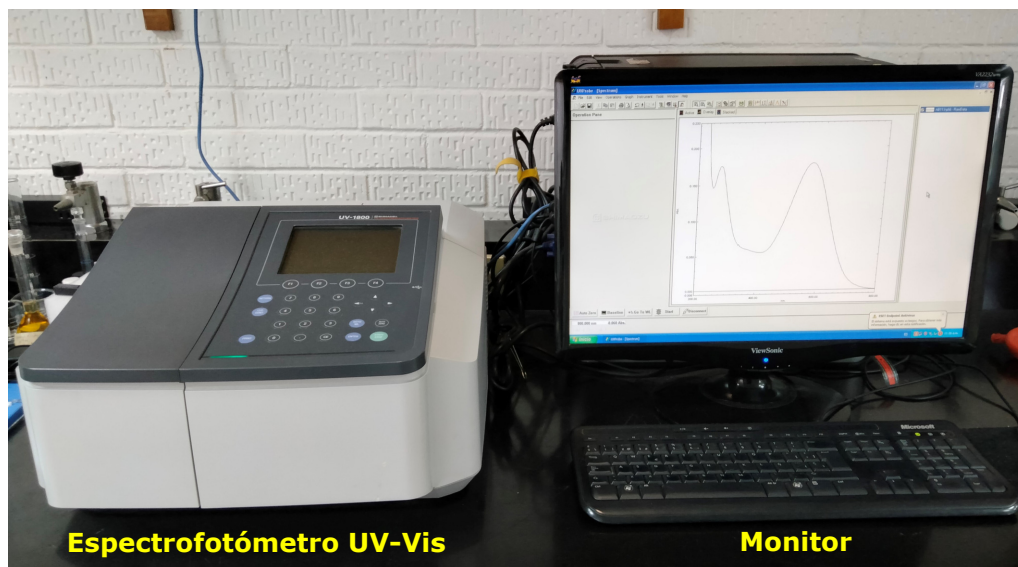


Figura 2.5: Espectrofotómetro Shimadzu uv-1800 utilizado para las pruebas de adsorción de colorantes. El monitor muestra los valores de absorbancia en cada longitud de onda dando como resultado una curva longitud de onda vs absorbancia.

2.2. Metodología

En esta sección se describe a detalle el procedimiento para la síntesis de la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN y la fabricación de las esponjas. Además, se describen los parámetros utilizados para las diferentes técnicas de caracterización.

2.2.1. Síntesis de la mezcla polimérica

Para la síntesis, se utilizó poli(dimetilsiloxano) (PDMS) de Dow Corning (Sylgard kit 184; EUA), poli(alcohol vinílico) (PVA) con peso molecular promedio en peso (M_w) de 89,000 - 98,000 y 99 % de hidrólisis (Sigma-Aldrich; San Luis, EUA), quitosano (CS) de peso molecular mediano con 75-85 % grado de desacetilación (Sigma-Aldrich; San Luis, EUA), genipin grado analítico (GEN) (Sigma-Aldrich; San Luis, EUA), ácido acético grado HPLC (Sigma-Aldrich; San Luis, EUA) y agua desionizada. Los reactivos se utilizaron tal y como se recibieron del respectivo fabricante.

2.2.1.1. Mezcla PDMS/CS/PVA/GEN

Para la elaboración de esta mezcla es necesario preparar las disoluciones del CS y del PVA por separado. Posteriormente, se mezclan el CS y el PVA en proporción 3:1 y se entrecruzan las cadenas de quitosano mediante el GEN. Finalmente, el PDMS se mezcla con el CS/PVA/GEN en proporción 5:5 masa/masa [23]. A continuación, se presentan los detalles relacionados a la preparación de cada una de las disoluciones.

2.2.1.2. Disolución del CS (2.5 % masa/volumen)

La primera disolución corresponde al quitosano, este se requiere al (2.5 % masa/volumen) disuelto en ácido acético al 1 % volumen/volumen. Es decir, para preparar una mezcla total de 6 g fueron necesarios 2.25 g de CS, donde las cantidades de agua desionizada y ácido acético fueron 2.23 mL y 0.02 mL, respectivamente. Estas se mezclaron y posteriormente, se pesó y añadió lentamente 0.056 g de CS en polvo. La disolución se mantuvo bajo agitación magnética constante a temperatura ambiente por 24 horas. El resultado fue una suspensión homogénea de color amarillenta.

2.2.1.3. Disolución del PVA (10 % masa/volumen)

La disolución de PVA (10 % masa/volumen) se preparó disolviendo 0.075 g de PVA en polvo en 0.75 mL de agua desionizada, esto por la relación 3:1 del CS y PVA que se menciono anteriormente. La disolución se mantuvo en agitación constante por 2 horas hasta obtener una mezcla homogénea e incolora. La primera hora se realizó con la parrilla a 80°C, mientras la segunda hora fue con la parrilla apagada (hasta alcanzar temperatura ambiente).

2.2.1.4. Mezcla CS/PVA y entrecruzamiento químico

Una vez preparadas ambas disoluciones, estas se mezclaron y agitaron por 1 hora a temperatura ambiente hasta formar una mezcla transparente. Simultáneamente, se agitó el agente entrecruzante genipin por separado. El genipin conserva una relación del 1 % masa/masa con respecto a los solutos (CS y PVA en polvo) y fue disuelto al 1 % masa/volumen en agua desionizada. Por lo tanto, para la mezcla fueron disueltos 1.32 mg de GEN en polvo en 0.132 mL de agua desionizada. Finalizada la hora de agitación, el GEN se agregó lentamente a la mezcla CS/PVA y se mantuvo en agitación por 1 hora a temperatura ambiente.

2.2.1.5. PDMS mezclado con CS/PVA/GEN

Finalmente, la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN se realizó a temperatura ambiente con una relación 5:5 masa/masa. Para ello, previamente se pesó y agitó por 5 minutos, 3 g de PDMS (relación 10:1 masa/masa con el agente curante). Lo siguiente, fue mezclar el PDMS con el resto de la mezcla CS/PVA/GEN y agitar por 3 minutos hasta obtener una mezcla blanca y homogénea.

2.2.2. Tamaño de las partículas de azúcar

Una vez obtenida la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN, se cuantificó el tamaño de las partículas de los granos de azúcar. Para tener una estadística adecuada del tamaño del grano de azúcar se tomaron las imágenes suficiente para una muestra de 360 datos. El azúcar usada para la lixiviación provino de una bolsa de azúcar comercial. Las imágenes se tomaron con un microscopio óptico Nikon Measurescope MM-22 ubicado en el Laboratorio de Mecánica y Micromecánica de Sólidos del IIM. Las muestras fueron observados con un objetivo a 1X y una cámara Thorlabs Kiralux CS895CU. A continuación, cada imagen fue procesada en el software comercial de National Instruments "Vision Assistant" para su análisis y así determinar la distribución de tamaño de las partículas de azúcar. El procedimiento en Vision Assistant consistió en calibrar el sistema óptico a través de una regleta óptica certificada y así obtener las dimensiones reales de las imágenes en milímetros. Después, las imágenes originales se binarizaron generando imágenes en blanco y negro. Dichas imágenes se filtraron para excluir pequeñas partículas y/o conjuntos de varios granos unidos, y solo obtener las dimensiones de granos aislados. Como ya se mencionó en la sección de técnicas experimentales, el parámetro utilizado para el análisis fue el diámetro máximo de Feret. Finalmente, estos valores se exportaron a un Excel y posteriormente se procesaron en Mathematica para determinar la distribución de tamaño de los granos de azúcar. Ya con la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN y el azúcar, se empezó con el proceso de fabricación de las esponjas.

2.2.3. Elaboración de las esponjas

Una vez obtenida la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN, está fue depositada en una caja de Petri de 90 mm de diámetro. A continuación, la caja de Petri se metió a vacío durante 2 $\frac{1}{2}$ horas a -0.68 bar y temperatura ambiente, el equipo utilizado fue un horno a vacío serie DZF-6020 de la marca Lorderan Scientific. El tiempo en vacío tiene como objetivos el curado parcial de la mezcla y la evaporación de los solventes utilizados durante la síntesis de la mezcla. De esta forma se logra un aumento en la viscosidad

del polímero, evitando la precipitación del azúcar dentro del molde. Además, con la evaporación del agua se previene que el azúcar se disuelva, y por lo tanto, los granos de azúcar se mantengan sólidos durante toda la polimerización.

Pasado el tiempo especificado, lo siguiente fue añadir los granos de azúcar al plato de Petri y mezclar lentamente durante 3 minutos hasta lograr una buena distribución del azúcar en toda la mezcla. La cantidad de azúcar añadida conserva una proporción 1:1 masa/masa con respecto al polímero. Por ejemplo, para 6 gramos que se consideran inicialmente en la síntesis se pierden aproximadamente 0.3 gramos que se quedan adheridos al vaso de precipitado, por lo tanto, la cantidad de azúcar necesaria es de 5.7 gramos. Luego de agregar el azúcar, la nueva mezcla se vació dentro de un molde de silicona con varios prismas rectangulares cuyas dimensiones individuales son de 1.5x1.5x1 cm. La cantidad inicial de 6 gramos permite completar hasta tres cavidades.

Después, el molde con la mezcla fue introducido al horno desde temperatura ambiente hasta 55 °C durante 16 horas. Durante este tiempo la mezcla ha solidificado y es posible desmoldar los tres materiales sólidos de las cavidades rectangulares del molde. Estos materiales están conformados por una matriz polimérica con granos de azúcar bien distribuidos en su interior. Para terminar el proceso de polimerización todos los materiales se introdujeron nuevamente al horno a 55 °C durante 8 horas, sumando en total 24 horas. Estos se dejaron enfriar al ambiente por 15 minutos para finalmente realizarles un baño ultrasónico. En el proceso de lixiviación de plantillas, toda el azúcar es disuelta en el agua dejando así, una estructura final con poros interconectados; dando lugar a las esponjas deseadas. Para este proceso, cada material sólido fue inmerso en un vaso de precipitados con 20 mL de agua desionizada y estos se introdujeron 1 hora en un equipo de baño ultrasónico Cole-Parmer EW-08895-21 con agua corriente al nivel máximo marcado en el equipo. Las esponjas se dejaron secar completamente a temperatura ambiente antes de cualquier prueba. Una vez secas las esponjas, lo primero fue calcular la porosidad ya que este es un factor determinante para la capacidad de adsorción y/o absorción de las esponjas.

2.2.4. Porosidad

La porosidad V_f (o fracción de volumen de poros) se obtuvo por dos métodos diferentes. El primer método fue mediante el análisis de imágenes. Para ello se cortaron tres esponjas para exponer el interior de la estructura porosa de las esponjas. En total se fotografiaron 16 planos internos utilizando una cámara digital Thorlabs DCC1240C USB 2.0. Una vez adquiridas las imágenes, estas se procesaron en ImageJ para determinar el porcentaje correspondiente a los poros. El proceso consta en convertir las imágenes originales a 8 bits y utilizando la herramienta *threshold* se selecciona la zona perteneciente a los poros y el programa determina el porcentaje correspondiente a los

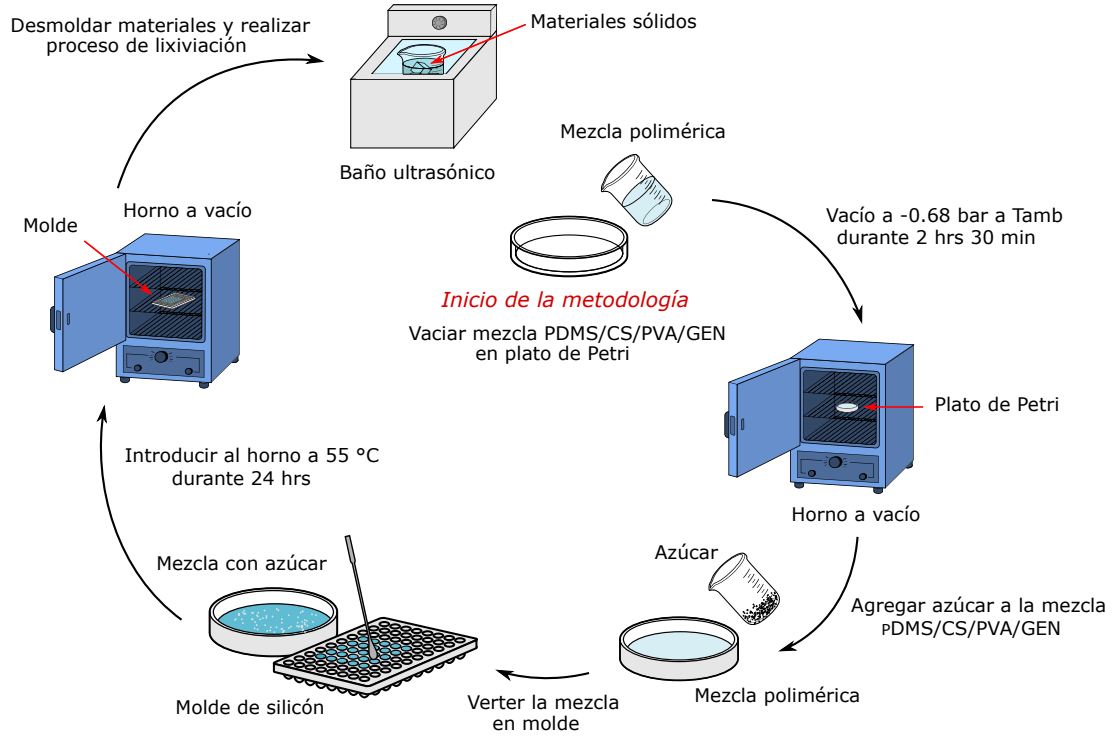


Figura 2.6: Proceso de fabricación de las esponjas a base de PDMS/CS/PVA/GEN mediante la técnica de lixiviación de plantillas. Las plantillas utilizadas fueron granos de azúcar de tamaño mixto.

poros respecto a la imagen completa. Este proceso se realiza a cada imagen adquirida y se reporta un valor promedio de porosidad. La segunda forma de obtener la porosidad fue calculando la densidad relativa tal como lo reporta Chavan *et al.* [29]. La densidad relativa se define como el cociente de densidad de las esponjas ρ_f y la densidad del material sólido ρ_s , con la ecuación 2.19 se obtiene la porosidad en función de la densidad relativa. La densidad de las esponjas se calcula con el cociente de masa m entre volumen V como en la ecuación 2.18 y la densidad del sólido es un dato conocido [23].

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.18)$$

$$V_f \% = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s} \times 100 \quad (2.19)$$

Como ya fue mencionado, la porosidad afecta directamente la capacidad de absorción de los materiales y una forma de determinarla es con pruebas de hinchamiento.

2.2.5. Pruebas de hinchamiento

La absorción y retención de líquido de un material pueden depender de diferentes factores tales como: la disolución en la que se encuentra sumergido, la estructura de la red polimérica, el porcentaje de porosidad y la densidad de entrecruzamiento del material [23]. Las pruebas de hinchamiento se realizaron con el fin de conocer la cinética de absorción de las esponjas, es decir, la cantidad de líquido que pueden almacenar dentro de su red polimérica, incluyendo los poros, en función del tiempo [32].

Para las pruebas de hinchamiento se utilizaron tres esponjas, las cuales se pesaron inicialmente en estado seco en una balanza analítica OHAUS Explorer. El hinchamiento se determinó midiendo el cambio de masa después de la inmersión de la esponjas en 30 mL agua desionizada a temperatura ambiente. Los tiempos de inmersión establecidos fueron: 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 1440 en minutos y 2, 3, 4, 8, 9, 10 y 11 en días. El porcentaje de hinchamiento se determinó con la ecuación 2.20. Donde Q es el porcentaje de líquido atrapado por el material, w_f es la masa después de cierto tiempo de inmersión en el agua y w_o es la masa inicial del material en estado seco.

$$Q \% = \frac{w_f - w_o}{w_o} \times 100 \quad (2.20)$$

El CS y el PVA son los elementos que le proporcionan al material propiedades hidrofílicas, sin embargo, el PDMS por sí solo es hidrófobo y se espera que su presencia en el polímero reduzca su capacidad de absorción pero al mismo tiempo mejore sus propiedades mecánicas. Al incrementar las propiedades mecánicas de las esponjas, éstas aumentarán su rehusabilidad. Esta es una característica importante para los materiales para el tratamiento de agua contaminada.

2.2.6. Compresión uniaxial

Las pruebas de compresión que se realizaron a las esponjas fueron tanto en estado seco como en estado hidratado al equilibrio. Lo anterior se hizo con la finalidad de cuantificar la variación en los parámetros de diseño y la estabilidad mecánica de los materiales al estar en contacto con agua. El número de esponjas ensayadas fue de tres según lo establecido en la norma ASTM D3574-91 para materiales celulares flexibles. Cada esponjas se colocó entre dos platos cuadrados de PLA, una fija y una móvil. La velocidad de 0.16 mm/s a la que se realizó el ensayo y las condiciones del ensayo se definieron según la norma ASTM D 575-91 para polímeros del tipo elastómeros. Durante las pruebas la probeta fue comprimida por el extremo móvil hasta una distancia de 1 mm para alcanzar una deformación del 10%. A lo largo del ensayo, la computadora

registraba la fuerza de reacción del material F y el cambio de longitud o elongación Δl . Dichos datos fueron procesados para obtener una curva del tipo esfuerzo contra razón de elongación (σ vs λ).

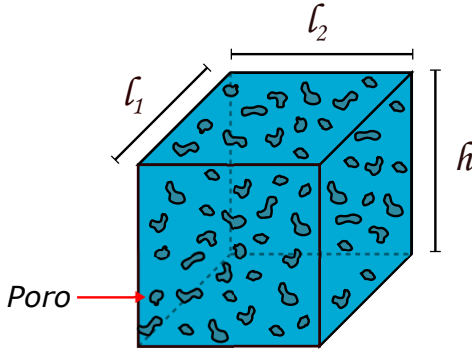


Figura 2.7: Dimensiones de las esponjas. Para determinar el área transversal es necesario restar el porcentaje de área perteneciente a los poros.

La forma en la que se procesaron los datos fue en Mathematica. Para ello, la elongación Δl se transformo a razón de elongación mediante la ecuación 2.5. Por otro lado, los datos de fuerza F se convirtieron a esfuerzo ingenieril con la ecuación 2.1. Para calcular el esfuerzo se considero la porosidad V_f de las esponjas. Esta se determinó según lo establecido en la sección de técnicas experimentales. Con el valor de porosidad se calculó el área transversal efectiva $A_{o_{ef}}$ con la ecuación 2.21. Dicha área contempla los poros y es la que se utilizó en la ecuación de esfuerzo ingenieril (ecuación 2.1). Las medidas l_1 , l_2 y h son las dimensiones de las esponjas mostradas en la Figura 2.7 y equivalen a 15 mm, 15 mm y 10 mm, respectivamente. Para las esponjas hidratadas las dimensiones se obtuvieron mediante análisis de imágenes en Vision Assistant para tener un mejor registro del cambio de dimensiones de las esponjas debido a la sorción de líquido.

$$A_o = l_1 \cdot l_2 \cdot (1 - V_f) \quad (2.21)$$

Una vez transformados los valores a esfuerzo y razón de elongación, se realizó el ajuste matemático con los modelos de Ogden y Polinomial descritos anteriormente. Las constantes matemáticas de ambos modelos se obtuvieron con un ajuste de mínimos cuadrados no lineales (regresión no lineal) utilizando la función *NonlinearModelFit* del software Wolfram Mathematica. Las gráficas y el cálculo de los módulos de corte y módulos de elasticidad se realizaron también en Mathematica. El módulo de corte G , Ogden lo define mediante la ecuación 2.22. Por otro lado, el módulo de elasticidad E esta relacionado directamente con el módulo de corte y la relación de Poisson ν , donde

ν es igual a 0.5 para materiales incompresibles (ecuación 2.23) [59].

$$G = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^n \mu_p \alpha_p \quad (2.22)$$

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (2.23)$$

Para el modelo Polinomial el cálculo del módulo de elasticidad se dio partir del límite de la primer derivada de la función del esfuerzo evaluado en $\lambda = 1$, tal como en la ecuación 2.24.

$$E = \lim_{\lambda \rightarrow 1} \sigma = 6(C_{01} + C_{10}) \quad (2.24)$$

Finalmente, para verificar que los modelos seleccionados sean los adecuados se utilizó un parámetro llamado coeficiente de determinación ajustado R^2 . Este parámetro varía entre 0 y 1, y mientras más cercano a 1 sea este valor indicará un mejor ajuste a los datos experimentales. Si el ajuste es bueno, se puede decir que los parámetros de diseño son correctos. Lo siguiente es observar la influencia de los poros en el comportamiento mecánico, para ello se realizó la técnica de correlación de imágenes digitales.

2.2.7. Correlación digital de imágenes

Para la prueba de correlación de imágenes digitales se utilizó el mismo probador mecánico que para el ensayo de compresión uniaxial (Figura 2.2). Adicional a ello, se utilizó una cámara digital CCD, los elementos mecánicos para posicionar correctamente la cámara y una fuente de iluminación (Figura 2.8 b). La cámara se colocó a la misma altura que la probeta para captar toda el área de interés. La cámara utilizada fue una Thorlabs DCC1240C con un lente Edmund Optics 35mm C VIS-NIR. Para la preparación de las muestras se utilizó una base de pintura blanca y pintura acrílica negra para el patrón de puntos; esta última dispersada aleatoriamente mediante las cerdas de un cepillo dental, tal como se muestra en la Figura 2.8 a). En las Figuras 2.9 b-c) se muestran los patrones de puntos obtenidos para dos esponjas de lotes diferentes que fueron caracterizadas por esta técnica.

Las imágenes se tomaron durante el ensayo de compresión utilizando un instrumento virtual que fue programado en LabVIEW. Este instrumento virtual fue desarrollado previamente en el laboratorio de Mecánica y Micromecánica de sólidos del IIM. En la Figura 2.9 a) se muestra una visualización de la interfaz de dicho programa. En el programa se estableció una velocidad de 0.16 mm/s y un desplazamiento de 1 mm correspondiente a un 10% de deformación. El postprocesado de las imágenes se realizó

con el algoritmo desarrollado por Jin Yang y Kaushik Bhattacharya, llamado correlación de imagen digital Lagrangiana aumentada (ALDIC, por sus siglas en inglés) [68]. De este programa se obtuvieron los campos de desplazamiento y deformación de las esponjas para visualizar la influencia de los poros en el comportamiento mecánico.

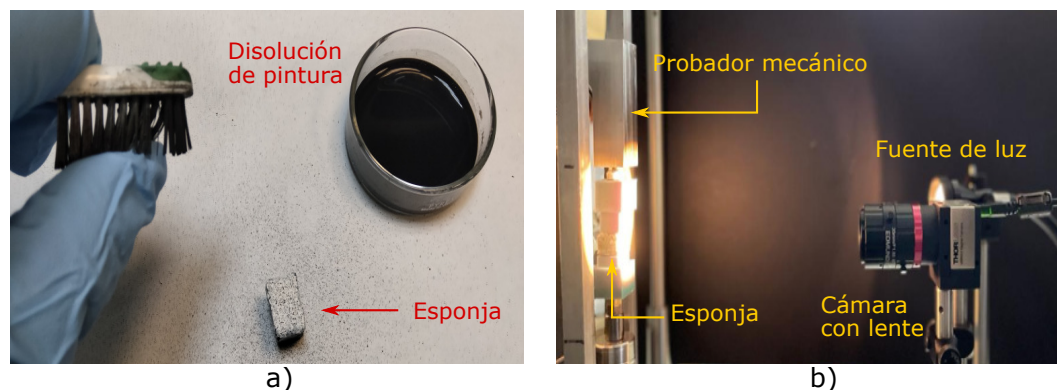


Figura 2.8: Experimento de correlación digital de imágenes). a) Preparación de las muestras, aplicación del patrón de puntos negros con las cerdas de un cepillo dental. b) Posicionamiento de la cámara y fuente de iluminación. Preparación de las muestras, aplicación del patrón de puntos negros.

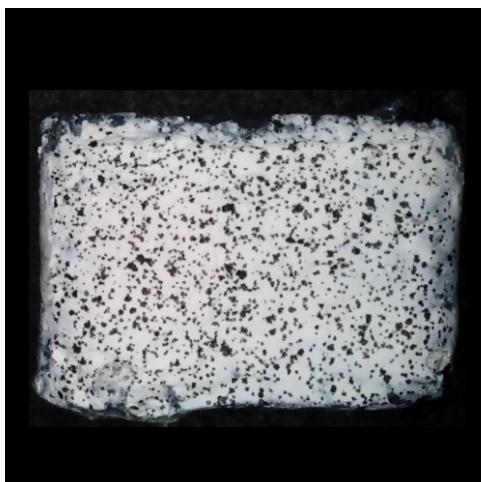
2.2.8. Pruebas de adsorción

Para las pruebas de adsorción se utilizó el colorante orgánico aniónico azul ácido 113 (AB, $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$, $M_w = 681.65$ g/mol, pureza del 50 % de Sigma-Aldrich). Para los experimentos se prepararon tres diferentes disoluciones. Estas se prepararon en agua desionizada a las concentraciones iniciales de 2.5, 5 y 10 ppm. Esta es una unidad para medir concentración y significa partes por millón (ppm, por sus siglas en inglés). Para cada concentración se utilizaron tres muestras diferentes para ver el efecto de la porosidad en la captura del contaminante. Cada muestra corresponde a la mitad de una esponja completa obtenida durante la síntesis. Lo anterior es con el objetivo de que más material este en contacto directo con la solución al tener más poros expuestos. Previo a los experimentos, cada esponja fue pesada en estado seco. Posteriormente, se introdujeron las esponjas individualmente en vasos de precipitados con 20 mL de las disoluciones (a temperatura ambiente) a las concentraciones antes mencionadas. Todos los experimentos se realizaron bajo agitación a 400 rpm. Además, en cada concentración se midió el pH de una muestra. El equipo utilizado fue el potenciómetro Oakton pH meter modelo pH 700. Para asegurar que las esponjas permanecieran sumergidas durante todo el experimento se diseñaron y fabricaron mediante impresión 3D un conjunto de

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA



a)



b)



c)

Figura 2.9: Técnica de correlación digital de imágenes. a) Programa desarrollado en LabVIEW para realizar la técnica DIC. b) Patrón de puntos de la primer esponja. c) Patrón de puntos de la segunda esponja.

piezas que en conjunto forman un soporte que mantienen sumergidas a las esponjas en todo momento. El montaje de estas piezas y el arreglo experimental se muestra en la Figura 2.10.

De los experimentos se determinó la eficiencia de remoción R (%) y la capacidad de adsorción q_t (mg/g) utilizando los siguientes tiempos de contacto con el colorante: 10, 20, 30, 60, 120 y 1440 minutos para las tres concentraciones, además a los 3 y 7 días para las concentraciones de 5 y 10 ppm, y 14 días únicamente para la concentración de 10 ppm. Las mediciones se detuvieron en los tiempos donde se observó estabilidad, es decir, cambios mínimos en los valores de absorbancia en un determinado intervalo de tiempo. En cada uno de los tiempos establecidos para cada esponja se extrajo con jeringa 1 mL de disolución y se depositó en la celda para su posterior análisis de absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis. La eficiencia de remoción R se obtuvo con la siguiente ecuación:

$$R \% = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (2.25)$$

donde C_o (mg/L) es la concentración inicial de la disolución y C_t (mg/L) es la concentración del analito al interactuar con la esponja en los tiempos establecidos [54]. Para la capacidad de adsorción q_t se considera la masa inicial m de la esponja en gramos (g) y el volumen inicial de la disolución V en litros (L) equivalente a 20 mL en todas las pruebas. La expresión para determinar la capacidad de adsorción es la siguiente:

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} \times V \quad (2.26)$$

2.2.8.1. Cinética de adsorción

Para determinar el posible mecanismo de adsorción de las esponjas se obtuvo la cinética de adsorción utilizando los modelos no lineales de pseudo-primer orden (PFO, por sus siglas en inglés) y pseudo-segundo orden (PSO), representados con las ecuaciones 2.27 y 2.28, respectivamente [54].

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (2.27)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.28)$$

De las ecuaciones anteriores q_e es la capacidad de adsorción al equilibrio (mg/g). El parámetro k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción de primer orden y k_2

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA

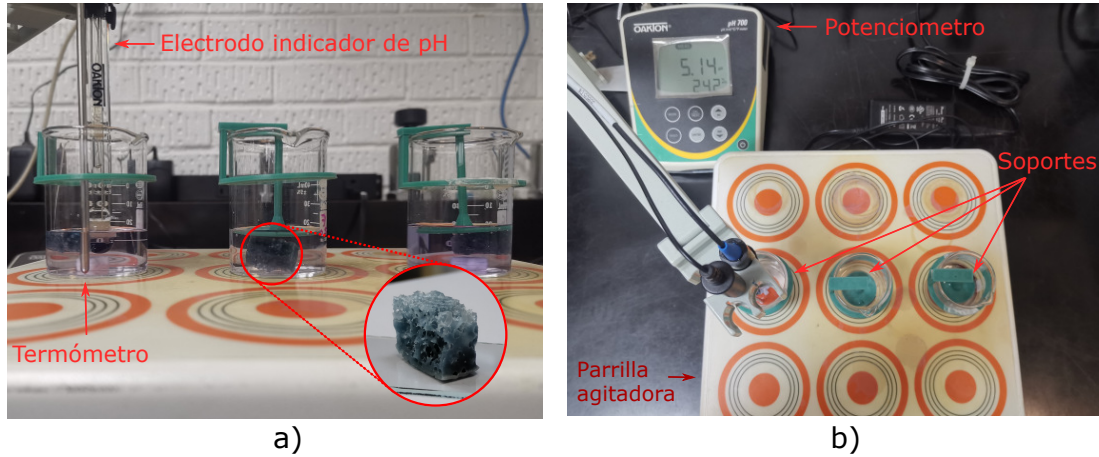


Figura 2.10: Arreglo experimental para las pruebas de absorción del colorante ácido azul 113. a) Se muestran los soportes que mantienen completamente sumergidas a las esponjas. b) Equipo utilizado para el experimento (potenciómetro y parrilla agitadora).

($\text{g}/\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de adsorción de segundo orden. La variable t (min) corresponde al tiempo de contacto entre el material y el colorante. Además de los modelos anteriores, se utilizó un tercer modelo llamado difusión intra-partícula, el cual está definido con la siguiente expresión:

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2.29)$$

donde k_p ($\text{mg}/\text{g} \text{min}^{0.5}$) es el parámetro de velocidad por cada fase y C (mg/g) es la constante relacionada con el espesor de la capa límite. Todos los parámetros fueron calculados mediante análisis de regresión no lineal. El análisis y gráficas se realizaron en Mathematica con la la función *NonlinearModelFit*. Las gráficas de eficiencia de remoción se hicieron igualmente en Mathematica con las funciones *BSplineFunction* y *ParametricPlot*. Para evaluar el ajuste de cada modelo a los datos experimentales se utilizó el coeficiente de determinación R^2 .

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados principales de la síntesis de las esponjas, pruebas de hinchamiento, caracterización mecánica y la remoción del colorante orgánico aniónico azul ácido 113.

3.1. Plantillas de sacrificio

Las esponjas fabricadas con la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN se fabricaron mediante la técnica de lixiviación de plantillas. Para las plantillas se utilizaron granos de azúcar de tamaño mixto (Figura 3.1 a). Una vez tomadas las imágenes en el microscopio óptico (Figura 3.1 b) y realizado el postproceso de las imágenes (Figura 3.1 c) se obtuvo que la mayor distribución de tamaño de los granos de azúcar se encuentra entre las 800 y 1170 μm . En la figura 3.1 d) se muestra el histograma obtenido de la probabilidad de obtener un determinado diámetro de Feret máximo de un grano de azúcar. En la misma imagen, la curva continua de color negro representa la función de distribución normal (o Distribución de Gauss) del tamaño de partícula. El número de barras del histograma se calculó con la regla de Sturges, la cual define el número de clases k que sería adecuado para reportar la distribución. Para calcular lo anterior se tiene la siguiente ecuación:

$$k = 1 + 3.3 \log_{10}(n) = 1 + 3.3 \log_{10}(360) = 9.44 \quad (3.1)$$

donde n es el número de datos utilizados para el análisis (360 datos). Con el valor de k podemos obtener el intervalo del ancho de cada barra i con la siguiente ecuación:

$$i = \frac{\text{rango}}{k} = \frac{1.5 - 0.45}{9.44} = 0.11 \quad (3.2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

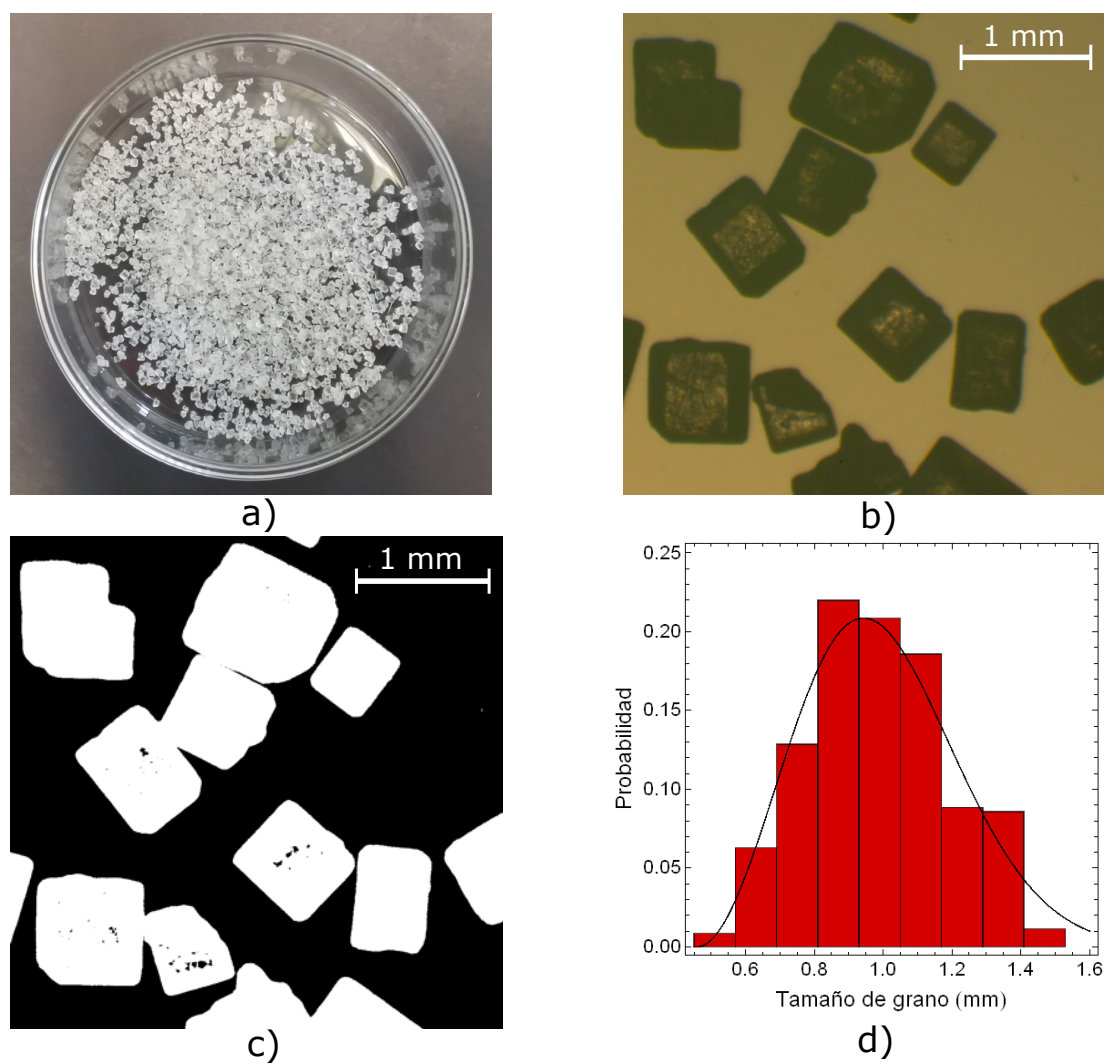


Figura 3.1: Plantillas utilizadas para la técnica de lixiviación por molde. a) Granos de azúcar de tamaño mixto. b) Fotografías de los granos de azúcar tomadas mediante microscopía óptica. c) Imagen binarizada en Vision Assistant. d) Histograma y su respectiva Función de probabilidad del tamaño de los granos de azúcar.

De la ecuación 3.2, el rango es la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo de la muestra poblacional. El valor del cálculo de i fue el utilizado en Mathematica para graficar el histograma. Es importante aclarar que el tamaño de los granos de azúcar no será el mismo al de los poros de las esponjas obtenidas, los cuales se mostraran en la siguiente sección.

3.2. Esponjas a base de PDMS/CS/PVA/GEN

La Figura 3.2 muestra las diferentes etapas de la fabricación de las esponjas. Como se mencionó anteriormente, una de las claves para obtener las esponjas consistió en dejar a vacío la mezcla de PDMS/CS/PVA/GEN durante 2 1/2 horas para el curado parcial de la mezcla y evaporación parcial de los solventes. En la Figura 3.2 a) se observa la diferencia en la mezcla posterior al tiempo de vacío. El molde utilizado para la geometría de las esponjas es el de la Figura 3.2 b), donde la mezcla ya contiene los granos de azúcar. Después del tiempo establecido para lograr la polimerización completa del material y la lixiviación de los granos de azúcar mediante el baño ultrasónico, se obtuvieron las esponjas, como se observa en la Figura 3.2 c). Al interior de las esponjas (Figura 3.2 d) se ve una estructura de celda abierta donde los poros están interconectados entre sí. Lo anterior permitió el flujo de agua para llevar a cabo la adsorción y absorción del colorante orgánico azul ácido 113.

En este punto es importante mencionar que obtener las esponjas deseadas no fue un objetivo sencillo de cumplir; es más, podría decirse que se convirtió en uno de los retos más exigentes de este trabajo. En ocasiones, durante el proceso de fabricación de las esponjas, el azúcar precipitaba y ocasionaba que se formaran poros demasiado grandes. Lo anterior dio como resultado esponjas con porosidad marcadamente heterogénea. Ésto ocurría generalmente en zonas cercanas al fondo de los moldes. En otras ocasiones ni si quiera se podía considerar un material poroso, ya que se creaban huecos enormes al interior del material. Finalmente, después de varios experimentos se llegó a establecer los parámetros mencionados en la metodología y que finalmente permitieron fabricar las esponjas con resultados favorables. Subsecuentemente, se determinó la porosidad de las esponjas y así obtener mejores resultados en la caracterización mecánica al considerar una sección transversal efectiva (afectada por la porosidad de las esponjas). La porosidad también es importante, ya que de ella dependerá la eficiencia de las esponjas para capturar contaminantes. Una mayor porosidad significaría una mayor área superficial de contacto con el agua con colorante, de esta forma se aceleraría el proceso de adsorción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

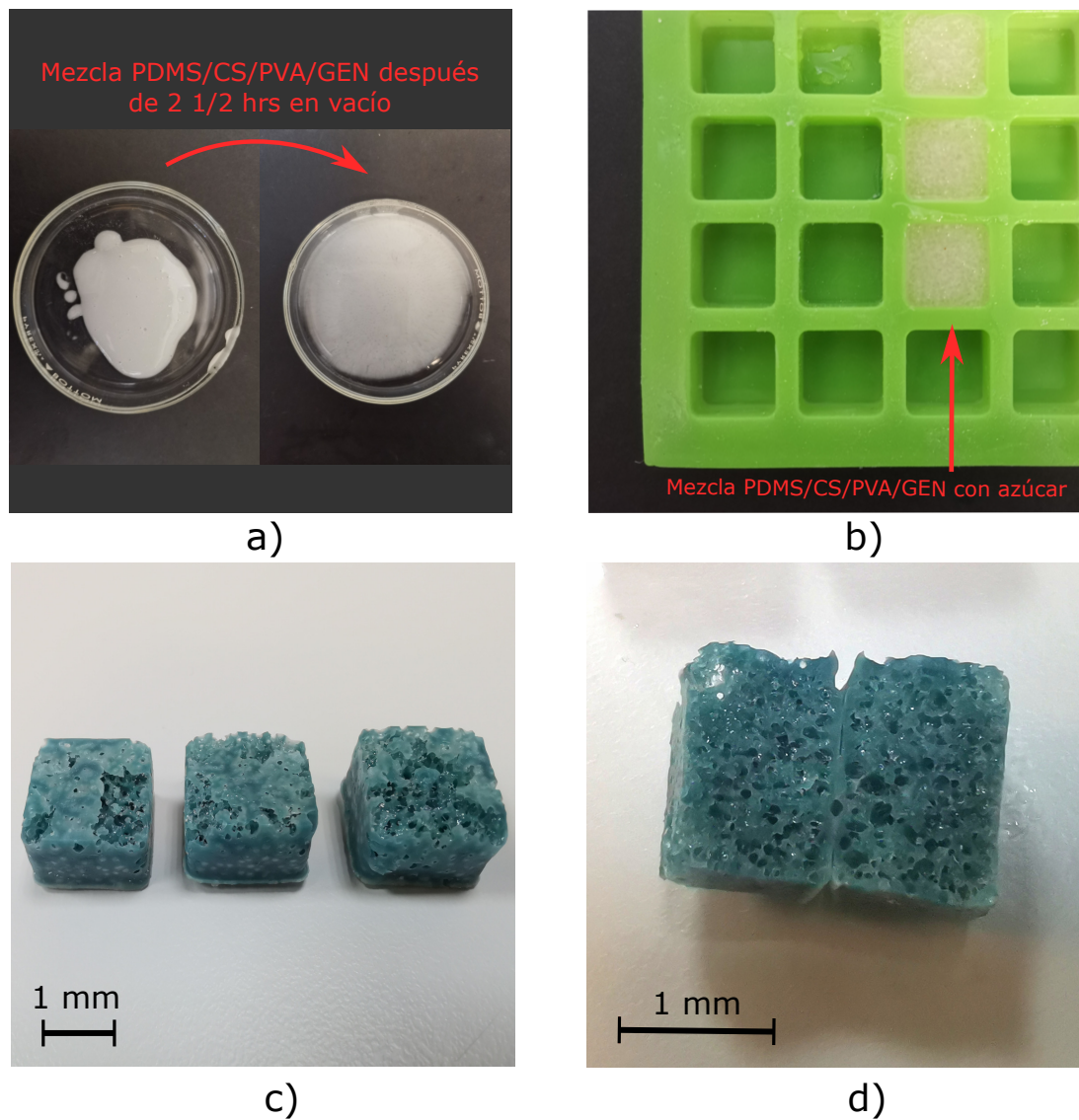


Figura 3.2: Diferentes etapas de la metodología para obtener las esponjas a base de PDMS/CS/PVA/GEN. a) El antes y el después de la mezcla a 2 1/2 horas de vacío. b) Molde de silicona utilizado para verter la mezcla con azúcar. c) Esponjas finales posterior al baño ultrasónico. d) Interior de las esponjas, las cuales presentan una estructura de celda abierta.

3.3. Porosidad de las esponjas

La porosidad obtenida por análisis de imágenes (primer método descrito en la metodología) resultó de cortar tres esponjas y fotografiar cinco de sus caras al interior. En la Figura 3.3 a) se muestra una de estas caras, a las cuales se les realizaron el postprocesado en ImageJ. La Figura 3.3 b) representa la misma imagen pero en una escala de grises para su posterior análisis (segmentación y filtrado digital), permitiendo el reconocimiento de poros (zonas oscuras) y su respectivo sombreando en color rojo. El área sombreada en color rojo (Figura 3.3 c) corresponde a los poros presentes en plano focal. El área en color rojo se determinó con la herramienta *threshold* de ImageJ. El valor promedio de la porosidad obtenido para las esponjas fue de $34\% \pm 5\%$ (Figura 3.3 d). Se observó que si existen pequeñas diferencias en la porosidad a pesar de tener la misma metodología de fabricación; sin embargo, de acuerdo a la desviación estándar obtenida, esas diferencias no son significativas, por lo tanto, el método de fabricación de las esponjas podría considerarse aceptable y repetible.

La porosidad calculada por el segundo método fue del 42% y fue obtenida de la ecuación 3.4 donde $\rho_f = 0.603 \text{ g/cm}^3$ (ecuación 3.3) y $\rho_s = 1.04 \text{ g/cm}^3$. Este último reportado por Benitez-Jorge [23] para la mezcla PDMS/CS/PVA/GEN. Se puede observar cierta similitud en los valores de porosidad obtenidos por ambos métodos. Sin embargo, el valor utilizado en la caracterización mecánica fue el del primer método, ya que se considera más realista al ser obtenido de un método experimental.

$$\rho_f = \frac{0.9}{1.5} = 0.603 \quad (3.3)$$

$$V_f \% = 1 - \frac{0.603}{1.04} \times 100 = 41.7\% \quad (3.4)$$

En el capítulo de antecedentes se describieron algunos de los métodos más comunes para la fabricación de esponjas. En este se mencionó que en la técnica de lixiviación de plantillas no se tiene un alto control en la distribución y tamaño de poros. El rango típico de tamaño de poro obtenido con esta técnica oscila entre los 10 y 1000 micrómetros, sin embargo, depende de las plantillas utilizadas [21]. En las esponjas obtenidas se nota la variación de tamaño de poro donde hay pequeñas zonas con menor densidad de poros y ligeramente más grandes; sin embargo, los poros se encuentran cercanos al rango de tamaño común (Figura 3.3 d). Las esponjas resultantes tienen una estructura donde los poros están interconectados entre sí formando una estructura abierta. Dicha estructura permite la circulación del fluido contaminado y por lo tanto, es posible capturar contaminantes que se encuentren disueltos en él. Entre mayor sea el área de contacto entre el fluido contaminado y la esponja, mayor será posibilidad de remoción del contaminante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

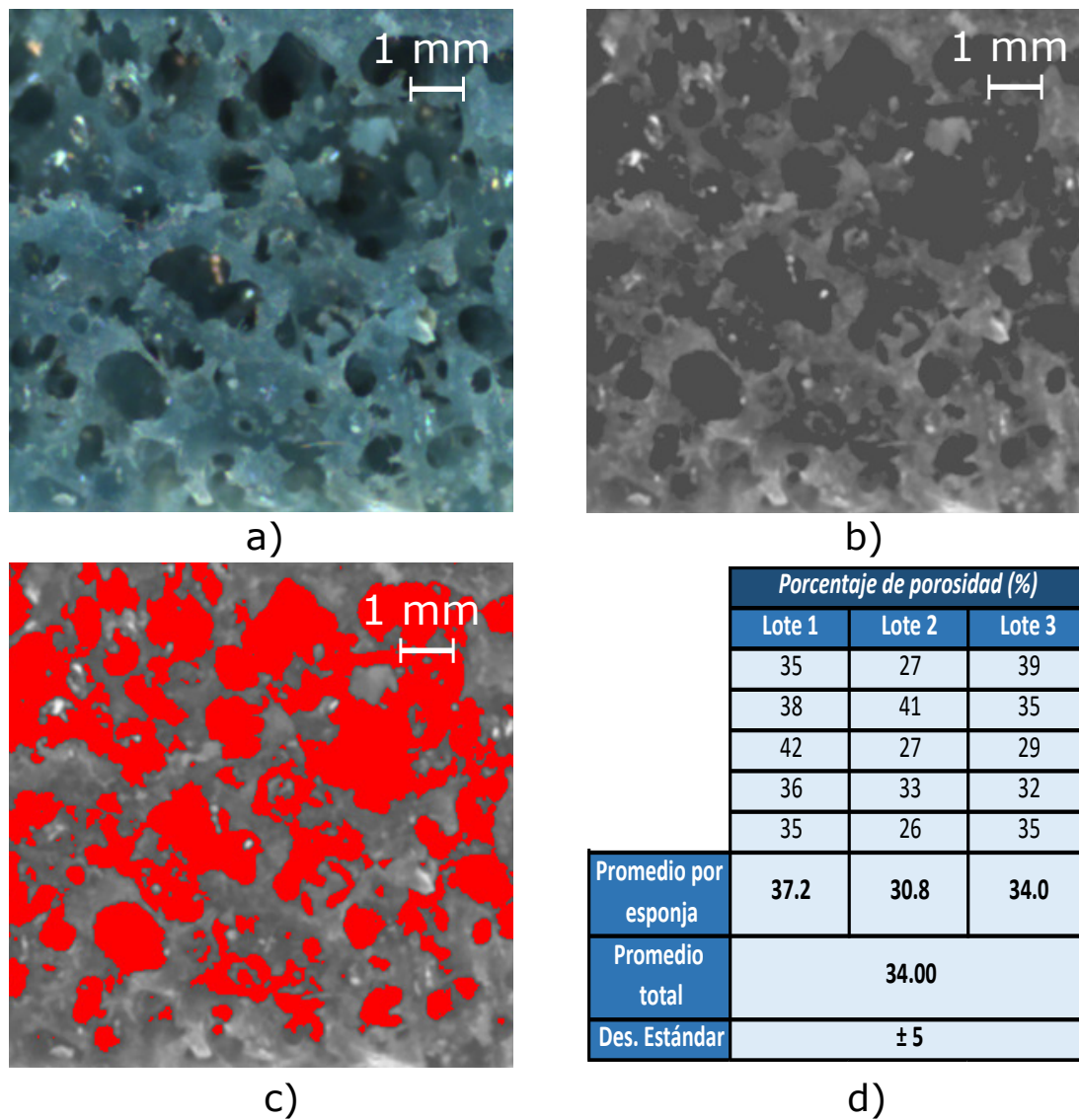


Figura 3.3: Procedimiento en ImageJ para determinar el porcentaje de porosidad de las esponjas. a) Imagen original. b) Imagen binarizada. c) Herramienta *threshold*. d) Tabla de los porcentajes de porosidad por lote y total.

Es importante resaltar que la mezcla polimérica utilizada en este trabajo está constituida por PDMS/CS/PVA/GEN; el PDMS por si solo tiene un carácter hidrófobo y se ha reportado en la literatura que tiene una capacidad limitada para absorber líquidos; sin embargo, la otra parte de polímero que se basa en CS/PVA/GEN se considera un hidrogel híbrido, cuya principal característica es retener agua o fluido en su interior. Esta característica tan particular del CS/PVA/GEN es la que ayudará a tener en contacto el fluido contaminado con el resto de la red polimérica durante un tiempo conocido y controlado. Durante este lapso se llevará a cabo la captura del contaminante a través de procesos como la quimisorción y la fisorción [56]. Estos mecanismos dependerán de la capacidad de hinchamiento de las esponjas y la interacción con grupos funcionales reactivos que se encuentren presentes en la estructura química de la esponja. Este tipo de mecanismos ya se ha reportado en la literatura por nuestro grupo de investigación. Los detalles de los mecanismos mencionados se pueden consultar en el trabajo reportado por Garnica-Palafox et al. [56].

3.4. Pruebas de hinchamiento

En la Figura 3.4 se puede observar el porcentaje de hinchamiento promedio de las esponjas. En los experimentos de hinchamiento se utilizó agua desionizada de tal manera que se pudo evaluar la cinética de hinchamiento de las esponjas en función del tiempo. Alrededor de los 120 minutos, las esponjas presentaron un porcentaje de hinchamiento del 96 %. Mientras que a las 24 horas alcanzaron el 185 % y a los 10 días llegaron al equilibrio; alcanzado su valor máximo y estable al 275 % de hinchamiento reteniendo en su interior el agua absorbida. En este aspecto, la hidrofiliidad de volumen es vital para que las esponjas cumplan su función correctamente y como se mencionó anteriormente, las pruebas de hinchamiento determinan la hidrofiliidad de volumen del material. El PDMS por si solo es hidrofóbico y con una capacidad de absorción menor al 1 % [69]. Por otro lado, el poli(alcohol vinílico) y el quitosano, son hidrofílicos y son los que le proporcionan a la mezcla polimérica (PDMS/CS/PVA/GEN) esta gran capacidad de absorción, cercana al 300 %. Sin embargo, la cinética puede ser un aspecto a mejorar, es decir, lograr que los materiales alcancen el equilibrio en un lapso menor de tiempo. Asimismo otro aspecto relevante, además del hinchamiento, es la estabilidad mecánica de las esponjas ya que éstas están pensadas para estar embebidas en un líquido y seguramente sujetas a sollicitaciones externas como la presión ejercida por un fluido al atravesar la esponja en una tubería o canal. Para garantizar un buen desempeño de las esponjas, en la siguiente sección se presentarán los resultados de los ensayos mecánicos en compresión uniaxial que se les realizaron a las esponjas en estado seco e hidratado al equilibrio.

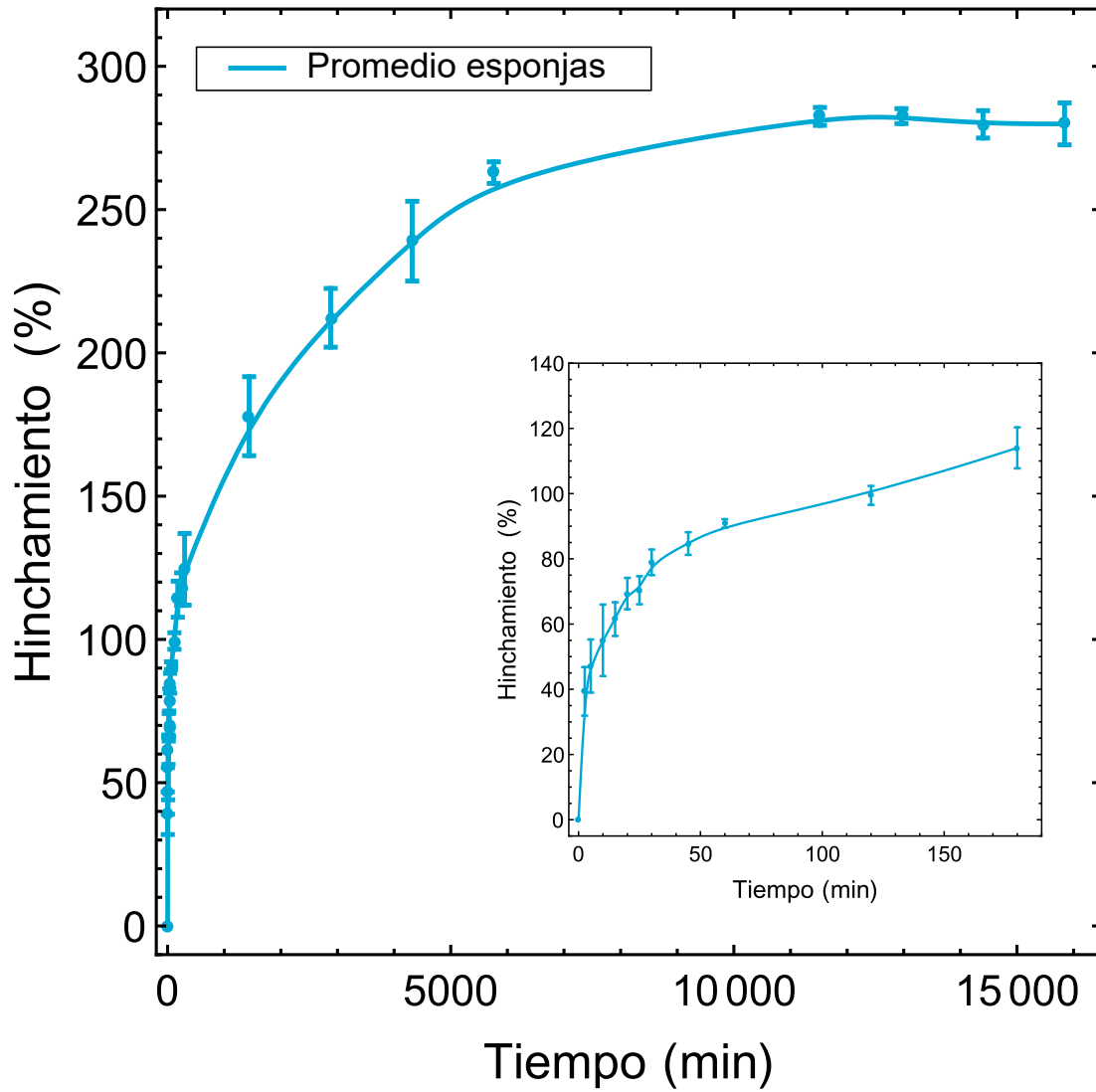


Figura 3.4: Porcentaje de hinchamiento promedio de las esponjas a base de PDMS/C-S/PVA/GEN en función del tiempo.

3.5. Compresión uniaxial

Como se mencionó anteriormente, las esponjas se ensayaron en estado seco e hidratado al equilibrio. Lo anterior se realizó para conocer el comportamiento mecánico del material al estar inmerso en agua, ya que son las condiciones en las que estarán las esponjas en una aplicación real. Todas las curvas experimentales esfuerzo-razón de elongación obtenidas mediante los ensayos de compresión uniaxial presentaron un comportamiento no lineal; por lo tanto, fue necesario utilizar modelos no lineales para hiperelasticidad. Dichos modelos fueron los de Ogden y Rivlin & Saunders. Con ellos fue posible replicar el comportamiento mecánico de las esponjas, bajo compresión, observado en los datos experimentales. La Figura 1 muestra una curva representativa del ajuste realizado con el modelo de Rivlin & Saunders (curva continua azul). La gráfica corresponde a la esponja número dos. Las demás gráficas con sus respectivos ajustes se pueden revisar en el Apéndice A. En las Figuras 1 b-c) se observa la no linealidad de las curvas en estado seco y estado hidratado, respectivamente. Las rectas amarillas en ambos casos representan las pendientes iniciales (desde $\lambda=1$ a $\lambda=1.01$) de los datos experimentales (curvas punteadas rojas). Lo anterior es con el propósito de observar si los valores de las pendientes coinciden con los módulos de elasticidad, ya que en la literatura se menciona que en materiales no lineales estos valores pueden llegar a tener cierta similitud. Los valores de las pendientes y módulos se muestran en las Tablas 3.2 y 3.1 de ambos modelos. En ellas se observa que en efecto esta similitud existe, por ejemplo, las esponjas 1 y 3 tienen prácticamente los mismos valores en el modelo Polinomial.

En las Tablas 3.2 y 3.1 se puede observar las constantes matemáticas, pendientes iniciales y coeficientes de determinación de ambos modelos. Los coeficientes de determinación R^2 son muy cercanos a 1 en ambos casos. Sin embargo, los R^2 son ligeramente mayores para el modelo de Rivlin & Saunders, y visualmente también los ajustes se ven mejor. Por ello, se analizarán los parámetros de diseño obtenidos con este modelo. El módulo de Young promedio que se obtuvo para las esponjas fue de $28 \text{ kPa} \pm 2 \text{ kPa}$ y $17 \text{ kPa} \pm 1 \text{ kPa}$ para el estado seco e hidratado, respectivamente. En la Figura 1 d) se muestran los módulos de elasticidad de cada esponja en ambos estados. Como se esperaba, el agua adsorbida por la red polimérica provocó una disminución en el módulo de elasticidad de aproximadamente del 30%. Finalmente, si se comparan los módulos elásticos de las esponjas fabricadas con PDMS/CS/PVA/GEN y de PDMS puro ($43 \pm 5 \text{ kPa}$ en estado seco) se observa una disminución en la rigidez de las esponjas fabricadas. La pérdida de rigidez mecánica no afecta a la aplicación deseada; si bien es cierto que se pierde rigidez mecánica, también en cierto que se presenta un aumento en la hidrofiliidad de volumen PDMS/CS/PVA/GEN que a su vez beneficiará en la remoción de colorante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

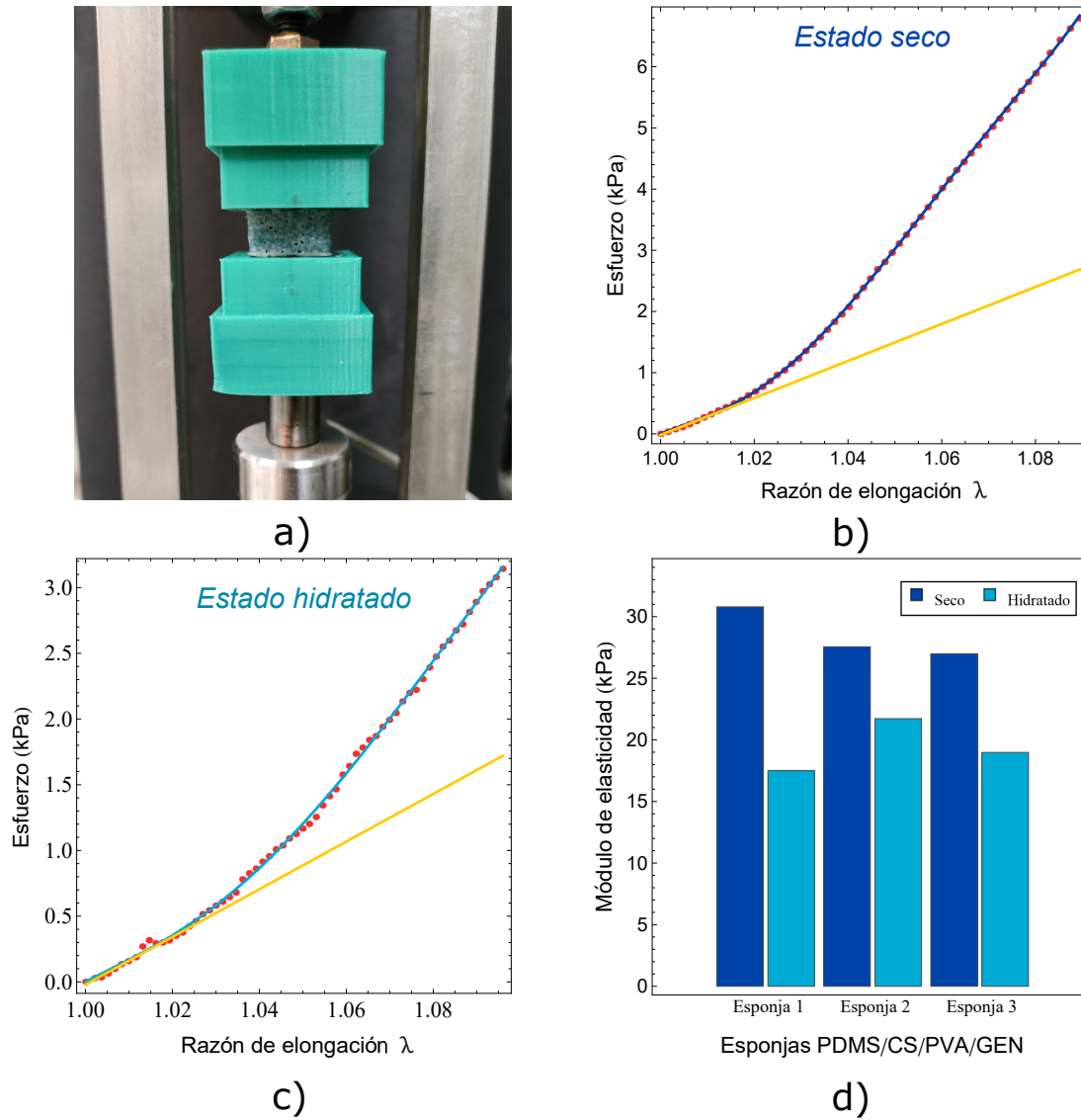


Figura 3.5: Curva representativa del ajuste al modelo polinomial de la esponja 2. a) Compresión de la esponja al 10% de deformación. b) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado seco. c) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado hidratado. d) Módulos de Young de cada esponja en ambos estados.

Tabla 3.1: Tabla de parámetros del modelo Polinomial de 5 parámetros. Los parámetros fueron obtenidos mediante regresión no lineal. Aquí C_{ij} es la constante para el modelo Polinomial, E (kPa) es el módulo de elasticidad, G (kPa) es el módulo de corte, m (kPa) es la pendiente inicial y R_2 es el coeficiente de determinación.

Esponjas en estado seco									
Constantes del material					Parámetros				
C_{10}	C_{01}	C_{20}	C_{02}	C_{11}	G	E	m	R^2	
Esponja 1	-0.11	0.12	301.5	-1650.7	1350.9	10.3	30.8	30.2	0.9999
Esponja 2	-0.07	0.07	-18.1	80.4	-61.9	9.2	27.6	22.8	0.9999
Esponja 3	0.005	-0.0004	-24.3	123.1	-98.6	8.9	26.9	26.2	0.9999

Esponjas en estado hidratado									
Constantes del material					Parámetros				
C_{10}	C_{01}	C_{20}	C_{02}	C_{11}	G	E	m	R^2	
Esponja 1	-0.02	0.02	55.9	-308.0	252.4	5.4	16.3	17.3	0.9998
Esponja 2	0.02	-0.02	-18.4	96.6	-78.2	6.1	18.2	25.3	0.9998
Esponja 3	-0.009	0.011	-2.3	10.2	-7.9	5.2	15.7	16.4	0.9999

Tabla 3.2: Tabla de parámetros del modelo de Ogden de tercer orden. Los parámetros fueron obtenidos mediante regresión no lineal. Aquí μ_p y α_p son constantes del material para el modelo de Ogden, E (kPa) es el módulo de elasticidad, G (kPa) es el módulo de corte, m (kPa) es la pendiente inicial y R_2 es el coeficiente de determinación.

Esponjas en estado seco										
Constantes del material					Parámetros					
μ_1	α_1	μ_2	α_2	μ_3	α_3	G	E	m	R^2	
Esponja 1	-1.5	0.5	0.9	1.7	-1.4	0.5	7.4	22.2	25.9	0.9989
Esponja 2	-1.3	0.6	0.2	1.7	0.2	1.7	5.3	16.0	22.8	0.9994
Esponja 3	-1.3	0.5	0.2	1.5	0.2	1.5	7.9	23.9	26.2	0.9997
Esponjas en estado hidratado										
Constantes del material					Parámetros					
μ_1	α_1	μ_2	α_2	μ_3	α_3	G	E	m	R^2	
Esponja 1	0.1	2.4	-0.7	0.4	-0.6	0.2	5.7	17.2	15.9	0.9997
Esponja 2	0.08	1.4	0.03	-1.5	0.03	-1.5	6.5	19.5	22.1	0.9996
Esponja 3	0.002	9.5	0.03	-0.2	0.03	-0.2	4.2	12.8	14.4	0.9998

3.6. Correlación digital de imágenes

En las gráficas de los ensayos de compresión se notó un comportamiento no lineal. Tanto las deformaciones como los esfuerzos en dichas gráficas son valores promedio de cada punto que sufre la esponja. Sin embargo, las deformaciones no son necesariamente las mismas en todo el cuerpo. Lo anterior implica que existirán zonas donde las deformaciones serán mayores o menores, y el promedio de estas deformaciones deberán ser similares o cercanas a los valores de la curva esfuerzo-razón de elongación. Lo anterior dependerá de la calidad del patrón logrado en las esponjas. En la Figura 3.6 se pueden apreciar los campos de deformación de la primer esponja a diferentes puntos de su curvas esfuerzo-razón de elongación.

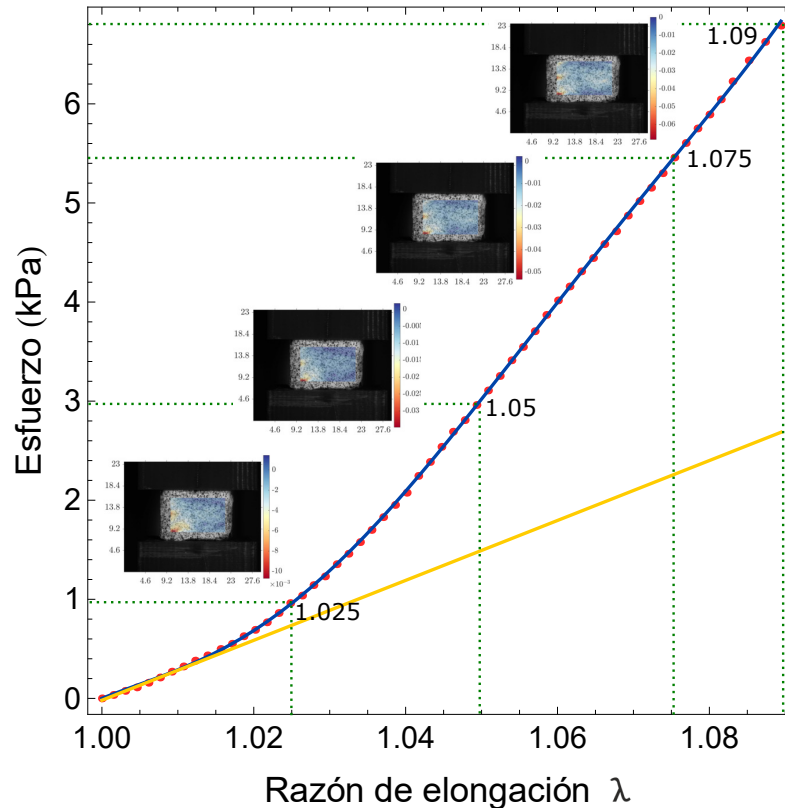


Figura 3.6: Campos de deformación en distintos puntos de las curvas esfuerzo-razón de elongación ($\lambda=1.025$, $\lambda=1.05$, $\lambda=1.075$ y $\lambda=1.09$) para la primer esponja. Las zonas concentradas de deformación están en la esquina inferior derecha.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

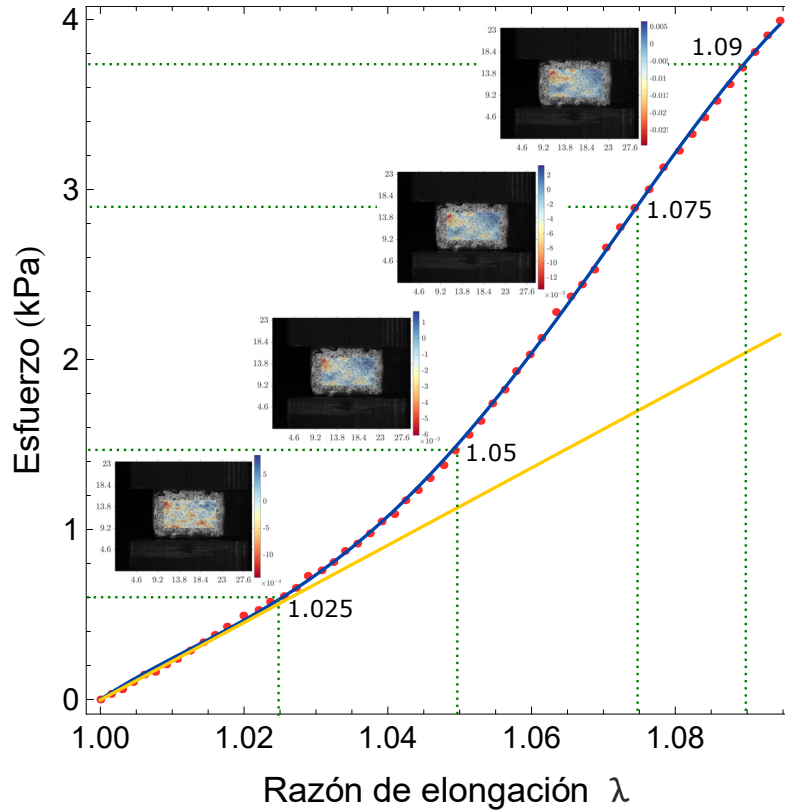


Figura 3.7: Campos de deformación en distintos puntos de las curvas esfuerzo-razón de elongación ($\lambda=1.025$, $\lambda=1.05$, $\lambda=1.075$ y $\lambda=1.09$) para la segunda esponja. Las zonas concentradas están más distribuidas en este caso particular.

Lo mismo se obtuvo para la segunda esponjas (Figura 3.7). En ambas esponjas se observaron campos de deformación heterogéneos; es decir que las esponjas experimentaron distintos niveles de deformación. Lo anterior es debido a la distribución y tamaño de los poros; en otras palabras, la DIC permitió conocer y relacionar la respuesta micromecánica con la macromecánica de las esponjas. Estudios de este tipo serán de gran utilidad cuando se logre refinar la técnica de fabricación de las esponjas y controlar el tamaño y distribución de las esponjas. Es ahí donde la DIC nos permitirá caracterizar cuantitativamente la correlación entre tamaño de poro y módulo de elasticidad de este tipo de materiales.

En las Figuras 3.8 a-c) se muestran los campos de desplazamiento correspondientes a las esponjas uno y dos, respectivamente. En ellas se observa que en las zonas más cercanas a la mordaza móvil (superior) los desplazamientos son mayores con valores de -0.65 mm y -0.7 mm. Esto se debe a que justo en el punto de contacto entre la mordaza móvil y la esponja el desplazamiento es de 1 mm, ya que esta distancia es definida inicialmente en el programa. Si toda el área de análisis mostrara desplazamiento de 1 mm significaría que el cuerpo se está desplazando sin sufrir ningún tipo de deformación. A lo anterior esto se le conoce como desplazamiento de cuerpo rígido; sin embargo, no es lo que sucede en nuestro material. Los valores negativos indican que el material se está comprimido en la dirección vertical. Cabe mencionar que la porosidad afecta la respuesta mecánica de las esponjas así como también tendrá relevancia en la capacidad de remoción de contaminantes a través de las esponjas.

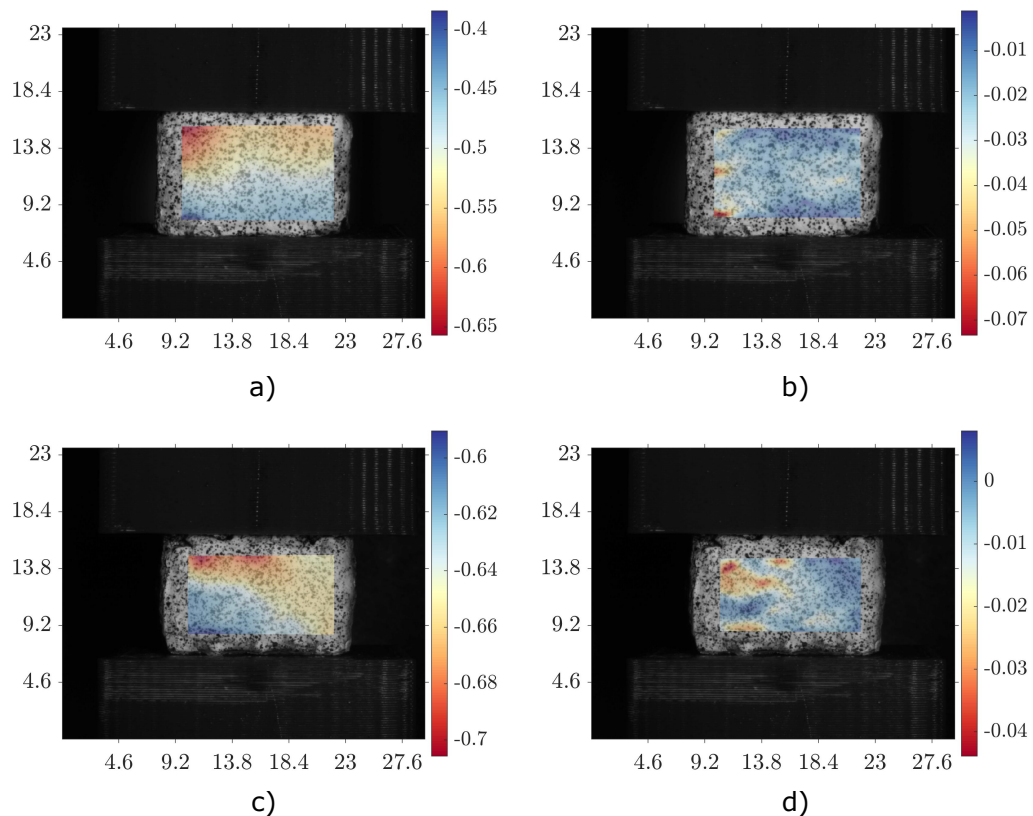


Figura 3.8: Desplazamiento y deformaciones de las esponjas 1 y 2. a) Desplazamiento de la esponja 1. b) Deformación de la esponja 1. c) Desplazamiento de la esponja 2. d) Deformación de la esponja 2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otro lado, la Figura 3.8 b-d) muestran a más detalle las deformaciones que sufren los materiales a la razón de elongación de $\lambda = 1.1$. En la primera esponja se tiene un rango de deformación entre -0.01 y -0.07. En la segunda esponja el rango se encuentra entre 0 y -0.04. En la segunda esponja se observa un mayor porcentaje del área con deformaciones más altas en las esquinas superior izquierda e inferior izquierda. Estas diferencias entre ambas esponjas se pueden deber de que a pesar de ser fabricadas con la misma metodología, no se tiene un alto control en el tamaño de poro, provocando deformaciones no homogéneas en el cuerpo, tal como se dijo anteriormente. Por lo tanto, la diferencia en el tamaño y distribución de los poros pueden estar alterando las zonas donde se concentren las deformaciones y por lo tanto, los esfuerzos. Se observó que estas variaciones en la geometría de las esponjas debido a la distribución de los poros, también afectan al proceso de adsorción del colorante.

3.7. Pruebas de adsorción

En esta sección se muestran los resultados de las pruebas de adsorción. Aquí se presentan las gráficas de absorbancia contra longitud de onda para cada esponja a las diferentes concentraciones del colorante azul ácido 113. Es importante recordar que la absorbancia y la concentración de una disolución conservan una relación directamente proporcional. Lo anterior implica que una disminución en el valor máximo o pico de la curva, significa una disminución en la concentración del contaminante. Para cuantificar el cambio en la concentración se tomó como referencia en todos los casos la longitud de onda de 566 nm ubicada dentro del espectro visible. En esta longitud de onda se calculó la concentración con la Ley de BLB para los tiempos establecidos. De esta forma se obtuvo la eficiencia de remoción R % del colorante. En las Figuras 3.9 a-c) se muestran los picos máximos de absorbancia a largo del experimento para las tres esponjas a la concentración de azul ácido 113 de 10 ppm. A esta concentración el pico máximo se observó en la longitud de onda de 566 nm en todos los tiempos. Mientras que para las concentraciones de 5 ppm y 2.5 ppm, se observó un ligero desplazamiento del pico máximo en los tiempos finales (ver Figura 3.10 a-c) y Figura 3.11 a-c).

Un aspecto importante a identificar es el punto donde las esponjas alcanzan su punto de saturación; es decir, donde no se observan cambios significativos en la absorbancia en un cierto intervalo de tiempo; lo anterior indica que las esponjas han dejado de capturar o remover el agente contaminante del agua. Estos puntos son cercanos entre sí para las esponjas de una misma concentración. Para concentraciones de 10 ppm estos puntos se ubicaron al 72, 70 y 63 % de la gráfica de eficiencia de remoción a un tiempo de 14 días (Figura 3.9 d). En cuanto a las concentraciones de 5 ppm, las esponjas alcanzaron su saturación registrando porcentajes de remoción del contaminante de 83, 81 y 72 % en

7 días, como observa en la Figura 3.10 d). Por último, a concentraciones de 2.5 ppm las esponjas tuvieron la capacidad de remover casi por completo el contaminante del agua. Los valores del porcentaje de captura R% al final de 1 día fueron 98, 98 y 93% como se ve en la Figura 3.11 d).

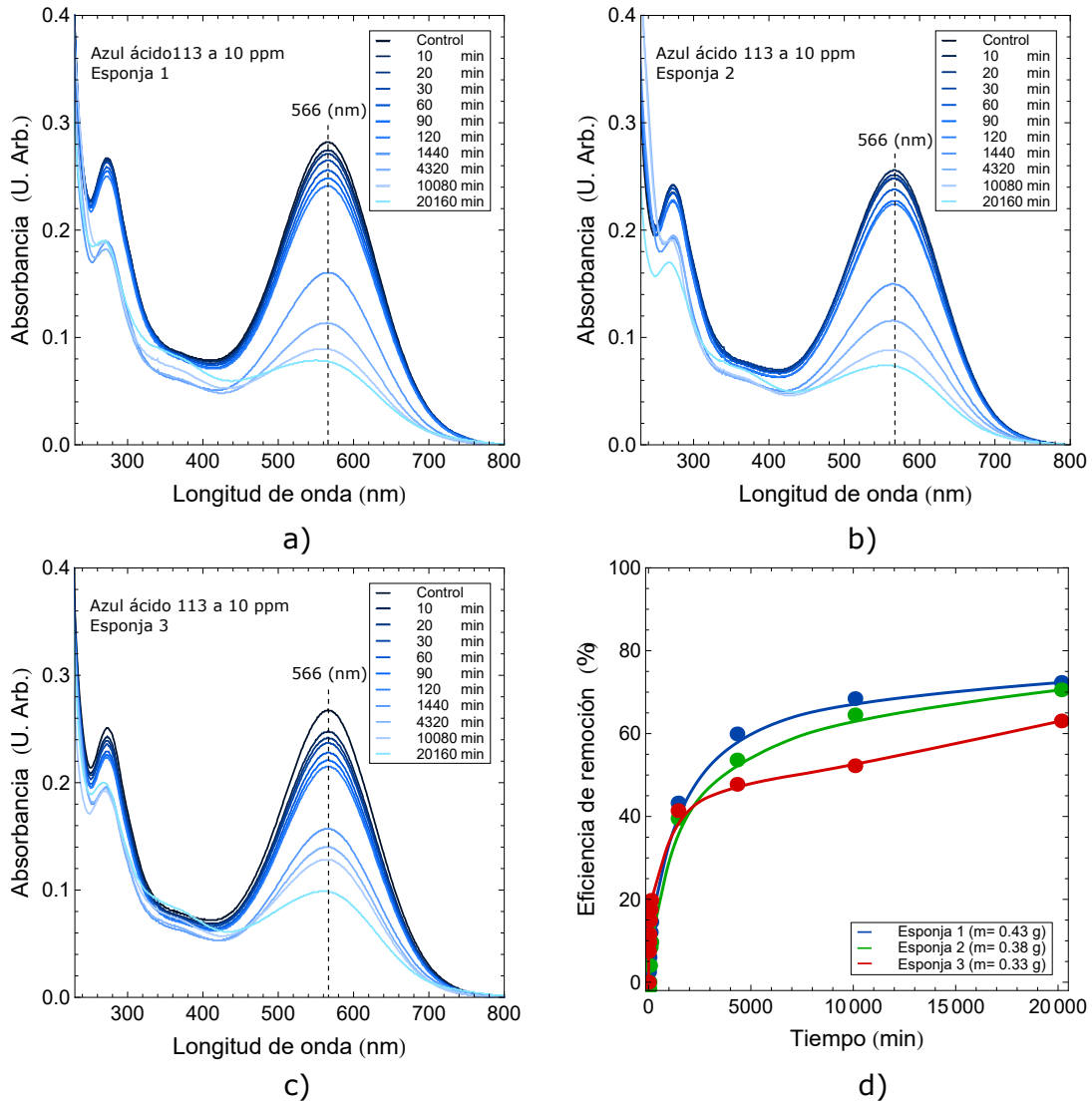


Figura 3.9: Adsorción de las esponjas a la concentración de 10 ppm. a) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 1. b) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 2. c) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 3. d) Porcentaje de remoción de colorante Azul ácido 113 de cada esponja.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

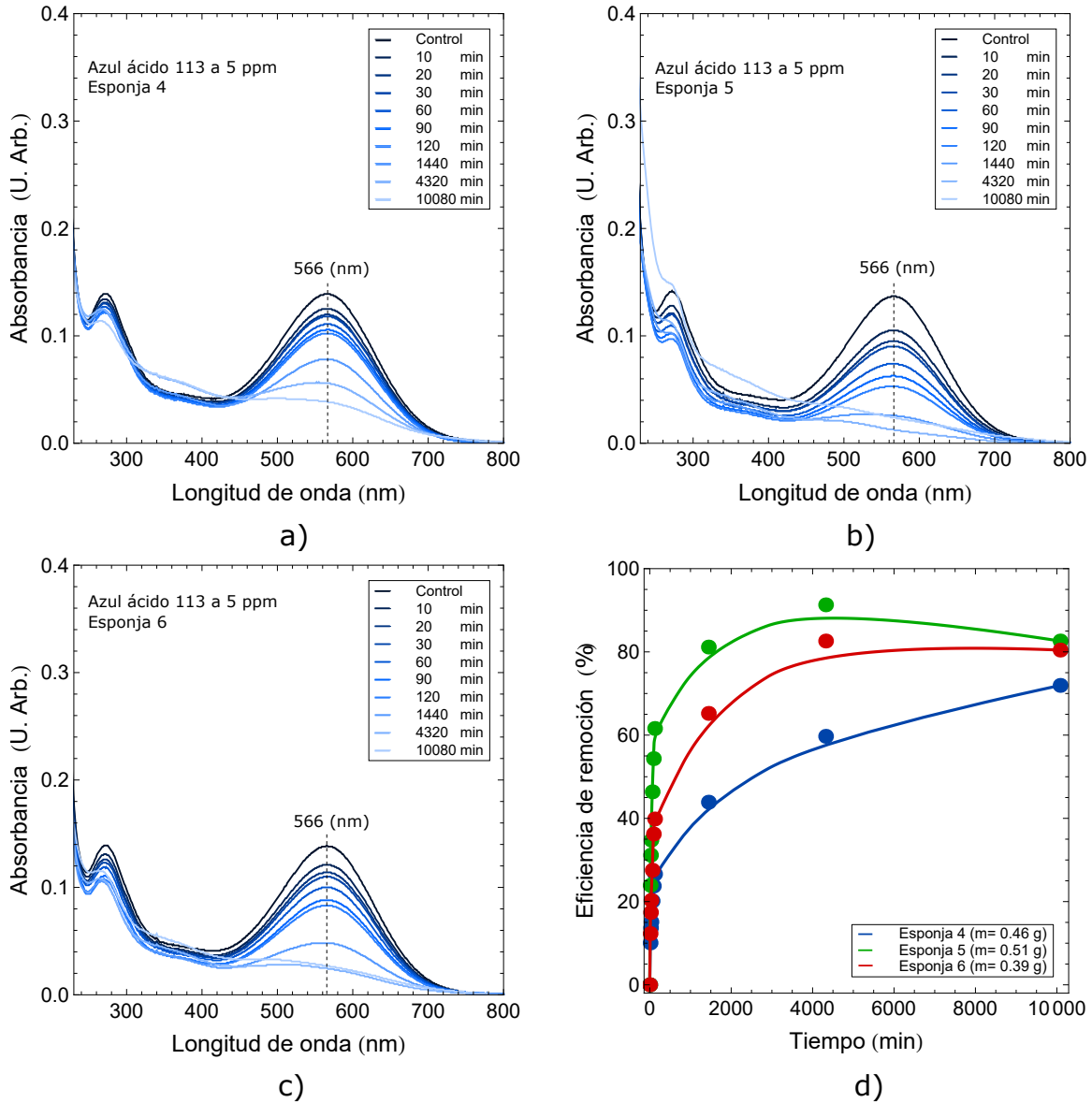


Figura 3.10: Adsorción de las esponjas a la concentración de 5 ppm. a) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 4. b) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 5. c) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 6. d) Porcentaje de remoción de colorante Azul ácido 113 de cada esponja.

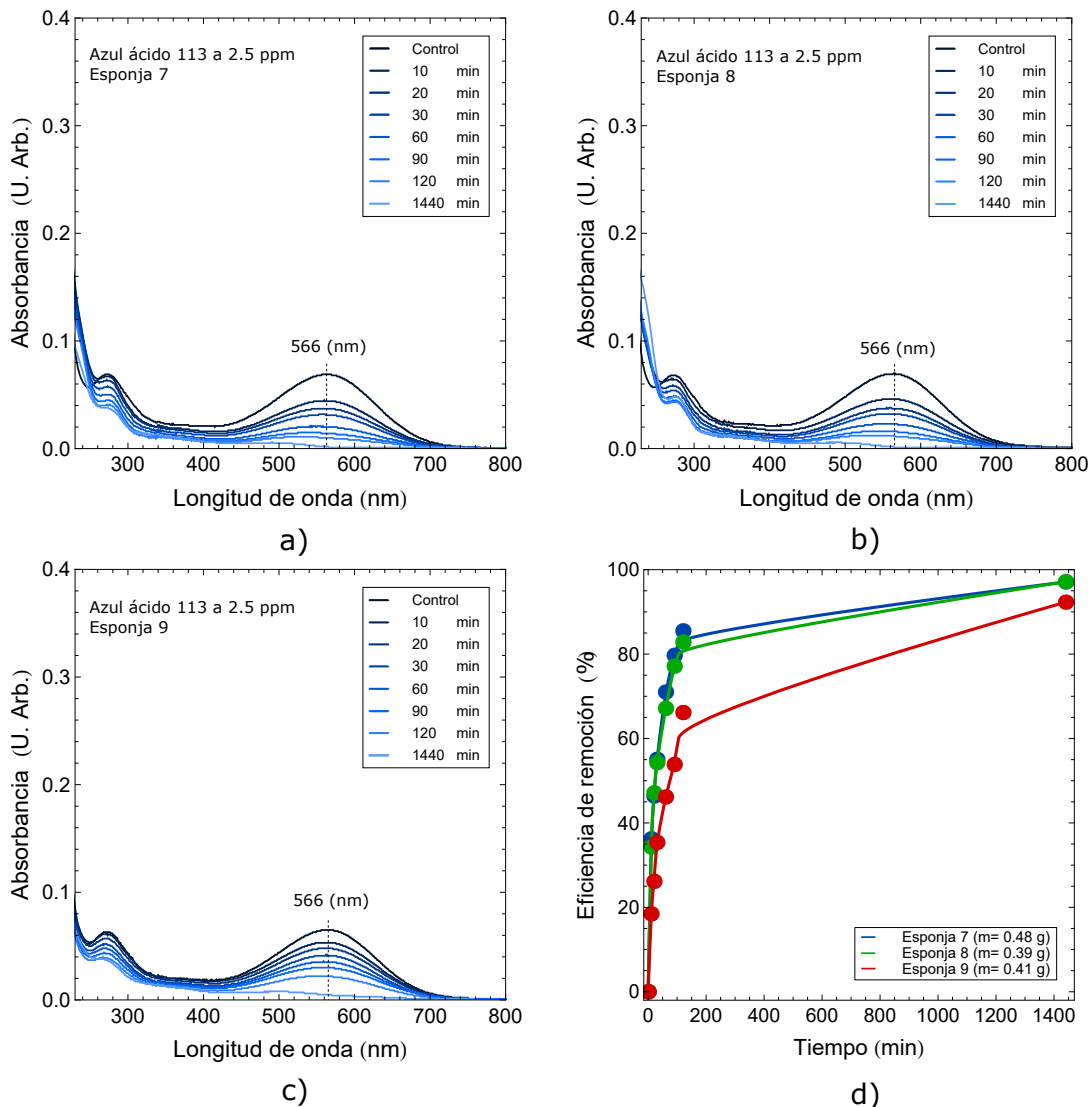


Figura 3.11: Adsorción de las esponjas a la concentración de 2.5 ppm. a) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 7. b) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 8. c) Gráfica absorbancia contra longitud de onda de la esponja 9. d) Porcentaje de remoción de colorante Azul ácido 113 de cada esponja.

También es importante mencionar que para cada concentración hay una esponja con una eficiencia de remoción menor. Lo anterior se atribuye a la diferencia de masas entre las esponjas. Esponjas con masas mas grandes tendrán mayor capacidad de remoción; sin embargo, en las concentraciones más bajas la influencia de la masa en la capacidad

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de remoción del contaminante no fue tan evidente. En la parte de metodología donde se describe a detalle el proceso para llevar a cabo el experimento se menciona que las esponjas fueron cortadas por la mitad. Se notó que las dos mitades de una misma esponja presentaban una diferencia máxima del 2% en el porcentaje de la eficiencia de remoción, mientras que si la mitad de esponjas pertenecía a otro lote la diferencia era mayor. Esto se puede deber nuevamente a la variación en el tamaño y distribución de los poros, a pesar de ser fabricadas con la misma técnica de fabricación y bajo las mismas condiciones.

3.7.1. Cinética de adsorción

En las gráficas anteriores se notó que las esponjas base de PDMS/CS/PVA/GEN pueden adsorber al colorante azul ácido 113 a diferentes concentraciones. Sin embargo, el proceso mediante el cual se lleva a cabo la adsorción aún no ha sido definido. Para ello, se realizaron los tres ajustes mencionados en la sección de metodología. En las Figuras 3.12 a-c) se muestran los modelos no lineales de pseudo-primero orden (PFO) (línea continua) y pseudo-segundo orden (PSO) (línea punteada) a la concentración de 10 ppm. Se observa que ambos modelos ajustan correctamente, con un ligero mejor ajuste a los datos experimentales con el modelo de PSO. Los valores de q_t a esta concentración fueron de 0.29-0.33 mg/g para las tres esponjas. Estos valores indican que por cada gramo de esponja se capturan entre 0.29 y 0.33 mg del colorante azul ácido 113. A las concentraciones de 2.5 ppm y 5 ppm, se percibe la misma tendencia de los modelos de PFO y PSO. A estas concentraciones los valores q_t se encuentran entre 0.14-0.19 mg/g y 0.09-0.11 mg/g, respectivamente (ver Figuras 3.13 a-c) y Figuras 3.14 a-c). Los parámetros de la cinética de los modelos de PFO y PSO se muestran en la Tabla 3.3. En ella se observa que los valores de R_2 son muy cercanos a 1 para ambos modelos por lo que no es posible descartar ningún modelo.

Un ajuste adecuado con el modelo de PFO implica que el mecanismo de adsorción está controlado por fisisorción. Este proceso está relacionado con las fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas entre las esponjas y las moléculas del colorante. Por otra parte, si el ajuste se da con el modelo de PSO significa que el proceso se da por quimisorción o también llamada adsorción química. Este mecanismo involucra la compartición o intercambio de electrones entre el adsorbente (en este caso la esponja) y adsorbato (colorante azul ácido 113) [56, 70, 71]. En el caso particular de las esponjas hechas a base de PDMS/CS/PVA/GEN, al tener un buen ajuste con ambos modelos sugiere una combinación de ambos procesos. Para definir cual de los dos procesos tiene mayor peso en la adsorción implicaría el uso de métodos analíticos más sofisticados para comprender de mejor manera dichos mecanismos. Esto plantea uno de los trabajos a futuro en esta investigación.

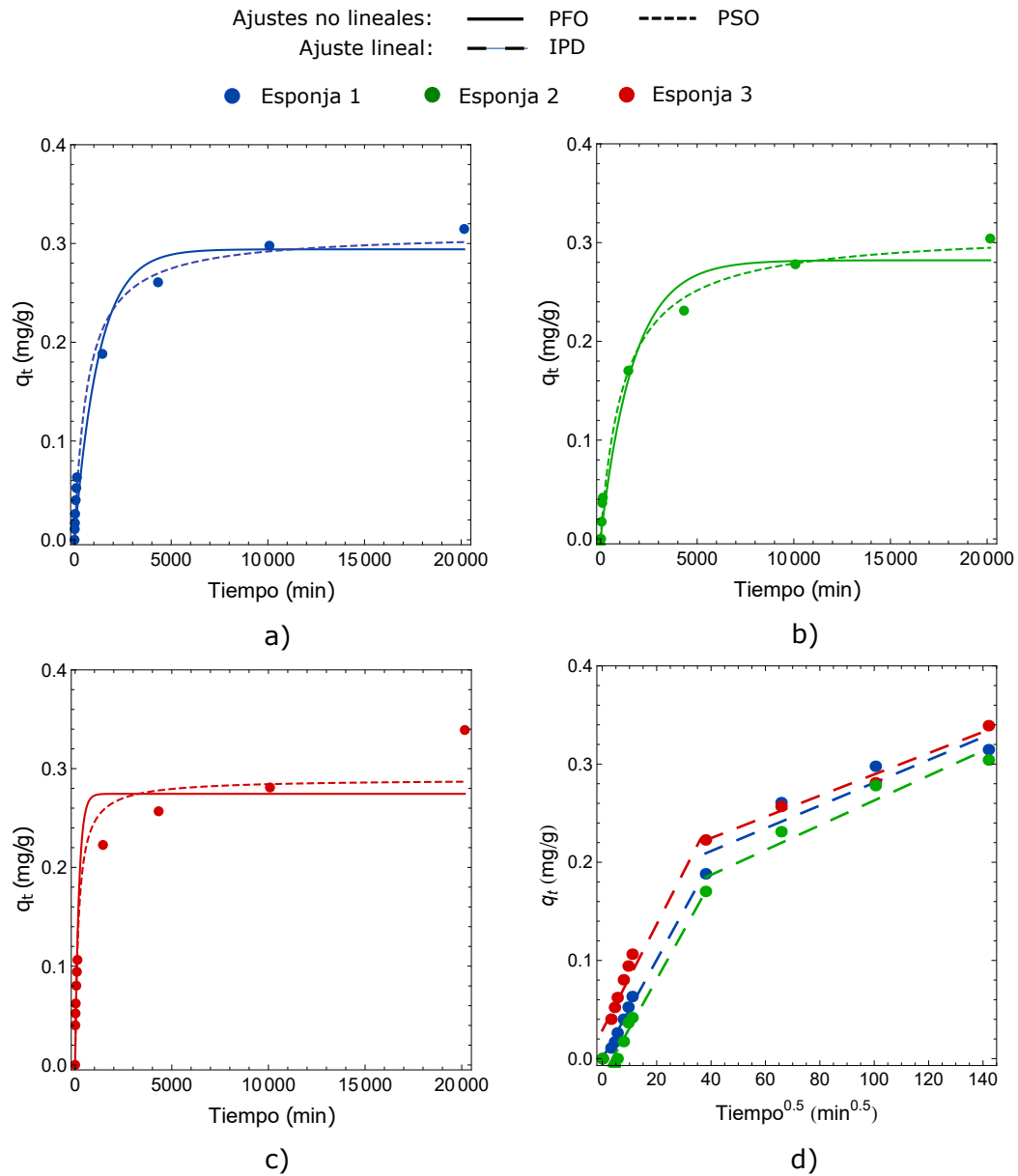


Figura 3.12: Ajuste de modelos para la cinética de adsorción de las esponjas a 10 ppm. a) Modelos de pseudo-primer orden (PFO) y pseudo-segundo orden (PSO) de la esponja 1. b) PFO y PSO de esponja 2. c) PFO y PSO de esponja 3. d) Modelo de difusión intrapartícula (IPD) de las tres esponjas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

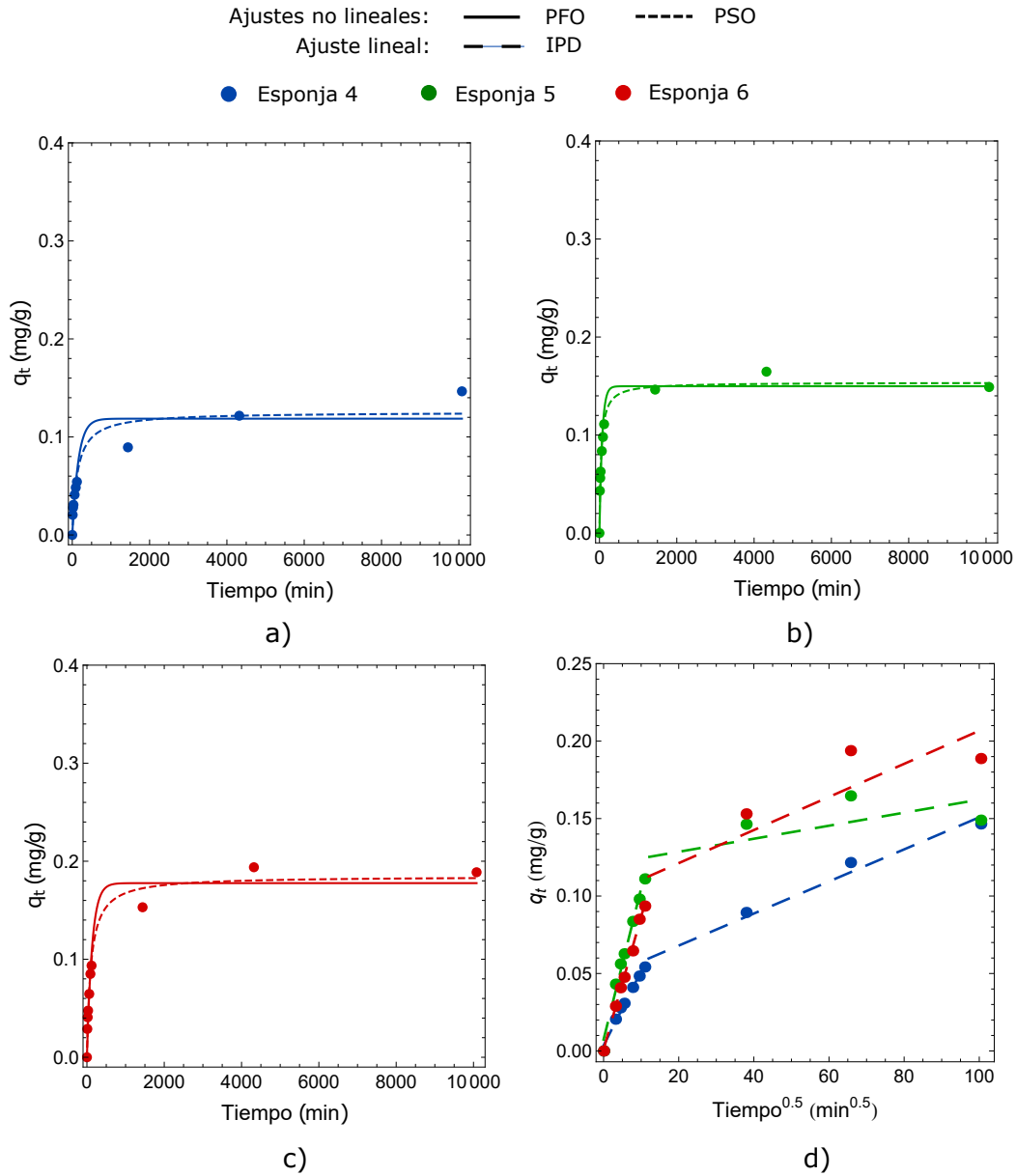


Figura 3.13: Ajuste de modelos para la cinética de adsorción de las esponjas a 5 ppm. a) Modelos de pseudo-primer orden (PFO) y pseudo-segundo orden (PSO) de la esponja 4. b) PFO y PSO de esponja 5. c) PFO y PSO de esponja 6. d) Modelo de difusión intrapartícula (IPD) de las tres esponjas.

Además de los modelos de PFO y PSO se evaluó la adsorción con el modelo de difusión intra-parícula (IPD). En un proceso de adsorción sólido-líquido, la transferencia del adsorbato a menudo se caracteriza por la difusión externa (también conocida como difusión de la capa límite), difusión superficial y difusión porosa, o la combinación de estos [56, 72]. Para ello se utilizó el modelo cinético IPD, donde el análisis se dividió en dos regiones descritas por rectas. La primer recta representa la difusión en la capa externa del material, mientras la segunda recta corresponde a la difusión en los poros. Al tener una pendiente en ambas rectas se dice que se están dando las dos etapas. Además, en estas gráficas cuando $C_1 \neq 0$ significa que el mecanismo de adsorción implica procesos más complejos como quimisorción y fisisorción, tal como se comprobó con los modelos de PFO y PSO. En la Tabla 3.4 se encuentran los parámetros del modelo IPD, en ella se observa que todos los valores de C_1 pasan fuera del origen indicando que el proceso de adsorción no se da únicamente por difusión. Además, mientras más altos sean los valores de C_1 significa que el efecto de la resistencia a la difusión de la película a la adsorción del colorante será mayor. Los valores negativos de C_1 muestran que la difusión y la adsorción se dan durante la primera etapa del análisis [56].

Hasta el momento se ha generalizado que la forma en que las esponjas interactúan con el colorante es por adsorción, sin embargo, puede estar involucrado otro factor. Hay que recordar que existen dos formas en las que un material puede llevar a cabo la sorción de un líquido. Una de ellas es la adsorción, la cual consiste en la adhesión de átomos, iones o moléculas a una superficie, el mecanismo en que se presenta este fenómeno ya fue descrito con los modelos de PFO, PSO e IPD. La absorción es la otra forma y corresponde a la retención del líquido dentro del volumen del material, en esta caso los poros de las esponjas. En las esponjas, particularmente las que están fabricadas a base PDMS/CS/PVA/GEN pueden estar ocurriendo los dos fenómenos al mismo tiempo. Los poros interconectados permitieron que el agua que fluyó dentro del volumen de la esponja estuviera en contacto con la superficie donde se efectuó la adsorción, y por otra parte cierta cantidad de líquido quedó retenida en los poros lo que correspondería a la absorción de líquido.

Con los resultados de adsorción de las esponjas hechas a base PDMS/CS/PVA/GEN se concluye que estas pueden ser un material efectivo para el tratamiento de agua contaminada por colorantes orgánicos como el azul ácido 113. Las propiedades mecánicas también fueron favorables, ya que, las esponjas no perdieron estabilidad mecánica al estar sumergidas en agua durante un periodo prolongado de tiempo. Para trabajos futuros se buscará tener un mayor control del tamaño y distribución de los poros con el objetivo de mejorar la repetibilidad de las esponjas. Con ello, se podrían lograr menores variaciones tanto en los módulos elásticos, como en los porcentajes de eficiencia de remoción del contaminante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

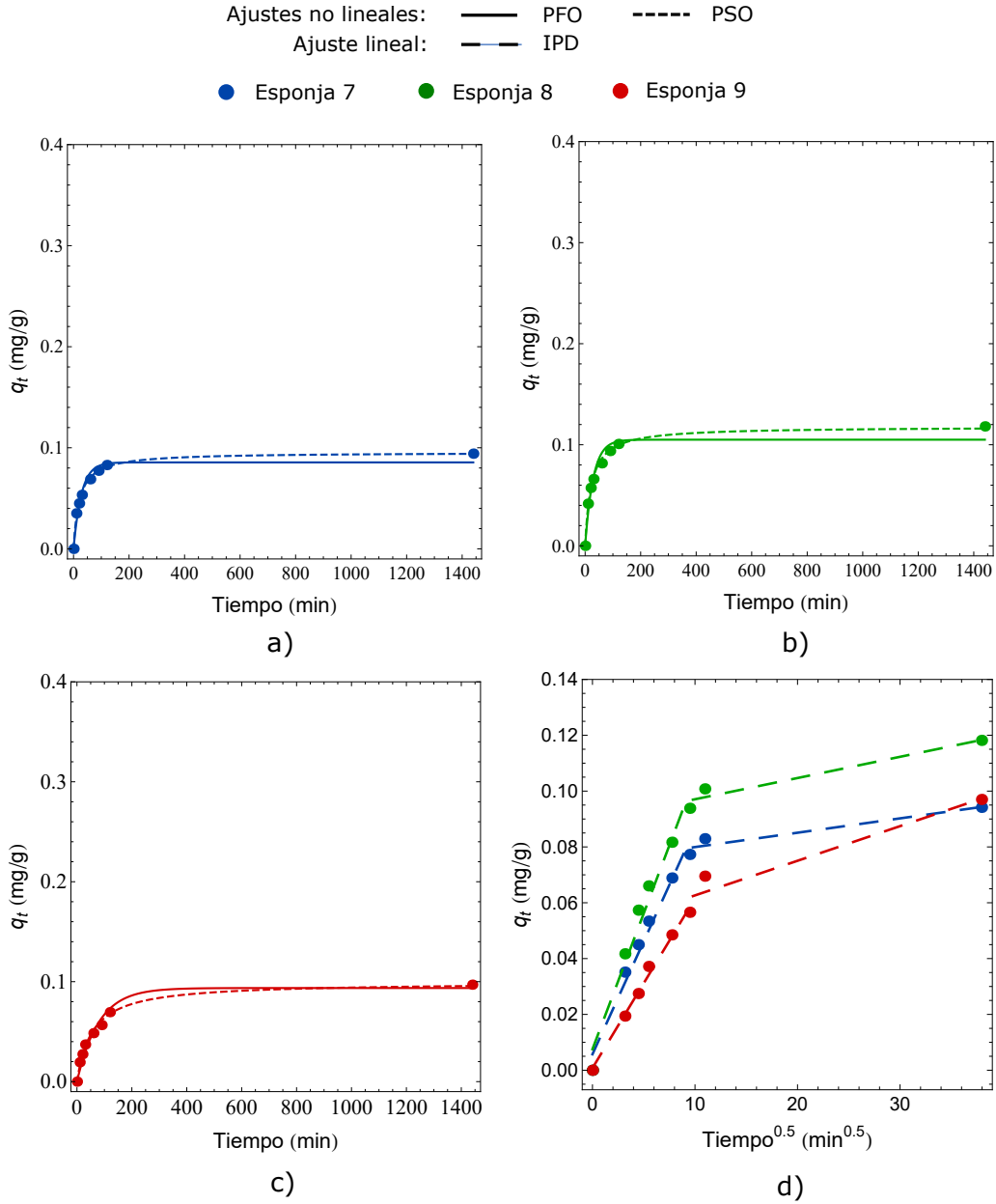


Figura 3.14: Ajuste de modelos para la cinética de adsorción de las esponjas a 2.5 ppm. a) Modelos de pseudo-primer orden (PFO) y pseudo-segundo orden (PSO) de la esponja 7. b) PFO y PSO de esponja 8. c) PFO y PSO de esponja 9. d) Modelo de difusión intrapartícula (IPD) de las tres esponjas.

Tabla 3.3: Tabla de parámetros de los modelos de pseudo primer orden (PFO) y pseudo segundo orden (PSO) para cada esponja y concentración. Los parámetros fueron obtenidos mediante regresión no lineal. Aquí $q_{e,E}$ (mg/g) es la capacidad de adsorción experimental al equilibrio, k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad del PFO, k_2 ($\text{g}/(\text{mg}^*\text{min})$) es la constante de velocidad del PSO y R^2 representa el coeficiente de determinación.

Azul ácido 113						
Concentración 10 ppm	$q_{e,E}$	$q_{e,T}$	PFO	R^2	$q_{e,T}$	PSO
			k_1			k_2
Esponja 1	0.31	0.29	0.0007	0.98	0.31	0.005
Esponja 2	0.3	0.28	0.0005	0.99	0.31	0.003
Esponja 3	0.34	0.27	0.005	0.97	0.29	0.02
Azul ácido 113						
Concentración 5 ppm	$q_{e,E}$	$q_{e,T}$	PFO	R^2	$q_{e,T}$	PSO
			k_1			k_2
Esponja 4	0.15	0.12	0.006	0.96	0.13	0.06
Esponja 5	0.15	0.15	0.015	0.99	0.15	0.15
Esponja 6	0.19	0.18	0.008	0.99	0.18	0.05
Azul ácido 113						
Concentración 2.5 ppm	$q_{e,E}$	$q_{e,T}$	PFO	R^2	$q_{e,T}$	PSO
			k_1			k_2
Esponja 7	0.09	0.09	0.04	0.99	0.09	0.49
Esponja 8	0.12	0.1	0.03	0.99	0.12	0.39
Esponja 9	0.09	0.09	0.01	0.99	0.09	0.18

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.4: Tabla de parámetros del modelo de difusión intra-partícula (IPD) para cada esponja y concentración. Los parámetros fueron obtenidos mediante regresión no lineal. Aquí k_p ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$) representa la constante de velocidad del modelo IPD y C_1 (mg/g) es la constante relacionada con el espesor de la capa límite, mientras R^2 representa el coeficiente de determinación.

Azul ácido 113					
Concentración 10 ppm	1 ^a fase			2 ^a fase	
	C_1	k_{p1}	R^2	k_{p2}	R^2
Esponja 1	-0.0001	0.005	0.9965	0.001	0.9955
Esponja 2	-0.019	0.005	0.9807	0.001	0.9973
Esponja 3	0.029	0.005	0.9807	0.001	0.9996

Azul ácido 113					
Concentración 5 ppm	1 ^a fase			2 ^a fase	
	C_1	k_{p1}	R^2	k_{p2}	R^2
Esponja 4	0.004	0.005	0.9968	0.001	0.9981
Esponja 5	0.007	0.009	0.9968	0.0004	0.9909
Esponja 6	0.001	0.008	0.9992	0.001	0.9868

Azul ácido 113					
Concentración 2.5 ppm	1 ^a fase			2 ^a fase	
	C_1	k_{p1}	R^2	k_{p2}	R^2
Esponja 7	0.006	0.008	0.9943	0.0005	0.9995
Esponja 8	0.008	0.009	0.9931	0.0008	0.9995
Esponja 9	0.0008	0.006	0.9982	0.001	0.9965

Conclusiones

Se demostró que es posible fabricar esponjas poliméricas a base de PDMS/CS/PVA/GEN química y mecánicamente estables. Con dicha mezcla se obtuvieron redes poliméricas semi-interpenetradas con las cuales fue posible fabricar esponjas de celda abierta y poros interconectados a través de la técnica de lixiviación de plantillas.

Las esponjas a base de PDMS/CS/PVA/GEN presentaron una porosidad promedio del 34 % \pm 5 %. Dicha porosidad es conveniente ya que ayuda a mantener una mayor área superficial de la esponja con el fluido contaminado; incrementando así la eficiencia de remoción.

Al combinar el PDMS con el hidrogel híbrido CS/PVA/GEN se logró mejorar la elasticidad de las esponjas hidratadas obteniendo módulos elásticos promedio de 17 kPa \pm 1 kPa. Asimismo se logró alcanzar una hidrofiliidad de volumen que registró valores de hinchamiento del 250 %, prácticamente 250 veces mas que una esponja de PDMS puro y ésto se logró por la contribución del CS/PVA/GEN. Es importante recordar que una buena hidrofiliidad de volumen contribuirá notablemente en la respuesta de absorción y adsorción de las esponjas.

Es importante mencionar que las esponjas no mostraron signos de degradación estructural al estar sumergidas en agua y bajo agitación. Por otra parte, se observó que la variación en la distribución y tamaño de los poros, debida a la falta de control con la técnica de lixiviación de plantillas, tiene influencia directa en el comportamiento mecánico, el hinchamiento, y por lo tanto, en la eficiencia de remoción del contaminante.

La técnica de correlación de imágenes digitales reveló que las deformaciones en las esponjas comprimidas fueron heterogéneas debido a la presencia, distribución y tamaño de los poros. Lo anterior implica que las zonas donde se concentrarán las deformaciones serán diferentes para cada esponja. Asimismo, la porosidad y el hinchamiento estarán relacionados; de tal manera que esponjas mas porosas presenten tiempos de hinchamiento mas cortos; reduciendo así el tiempo de espera para la remoción del contaminante.

4. CONCLUSIONES

Esto se debería a que una mayor cantidad de poros ofrecería mayor área de contacto entre el agua contaminada y la esponja adsorbente.

Las esponjas obtenidas presentaron la capacidad de remover contaminantes disueltos en agua; particularmente, el colorante orgánico aniónico azul ácido 113. La eficiencia de remoción del colorante registró un rango comprendido entre el 70 y el 100 %, dependiendo de la concentración del contaminante. Se observó que para concentraciones de 10 ppm la eficiencia de remoción del colorante fue mas cercana al rango inferior; mientras que a concentraciones menores 2.5 ppm, se observó una eficiencia del 100 %. De estos experimentos se puede concluir que al aumentar la concentración del colorante se alcanza la saturación de la esponja y por lo tanto ya no es capaz de seguir capturando más colorante a tiempos mas prolongados. Esta situación puede mejorarse al incrementar la masa de la esponja; ya que a mayor masa se tendrá mayor capacidad de captura o remoción del contaminante. La eficiencia de remoción a una misma concentración también se vio influenciada por la variación en la porosidad de las esponjas.

Los resultados adsorción vislumbran que el mecanismo con el que se lleva a cabo la adsorción podría ser una combinación de quimisorción y fisorción donde ambos estén ocurriendo simultáneamente. Por el momento sería complicado aseverar cual de los dos mecanismos es el que predomina en el proceso de la remoción del contaminante; por lo tanto, sería necesario realizar métodos analíticos más sofisticados para comprender de mejor manera dichos mecanismos.

En este punto es claro que las esponjas poliméricas a base de PDMS/CS/PVA/GEN presentan una alternativa para la captura de contaminantes en el agua y como trabajo futuro resta expandir el uso de estos nuevos materiales adsorbentes hacia la captura de otro tipo de colorantes orgánicos, metales pesados, pesticidas e incluso fármacos que contaminan mantos acuíferos. También como trabajo futuro está desarrollar técnicas para tener un mayor control sobre el tamaño y distribución de los poros.

Bibliografía

- [1] J. Arellano Díaz and J. E. Gúzman Pantoja, *Ingeniería ambiental*. CDMX, México: Alfaomega Grupo Editor, 1 ed., Junio 2011.
- [2] A. Rincon Arce and A. Rocha Leon, *ABC de química Tercer curso*. D.F, México: Editorial Herrero S A, 2 ed., Mayo 1978.
- [3] A. Photos/Alamy, “Toxic green algae in copco reservoir, northern california.” Último acceso 8 Octubre 2022.
- [4] E. Ágora diario del agua, “Uno de los objetivos de la ue es mejorar la calidad de ríos, mares y acuíferos reduciendo los vertidos en al menos un 50 %.” 2021. Último acceso 17 Agosto 2022.
- [5] H. E. Troudi, “Terribles consecuencias.” 2020. Último acceso 17 Agosto 2022.
- [6] A. Fundación, “¿cómo reducir la contaminación del agua?.” Último acceso 17 Agosto 2022.
- [7] H. Bruyninckx, “Clean water is life, health, food, leisure, energy...” 2018. Último acceso 10 Junio 2022.
- [8] F. Owa, “Water pollution: Sources, effects, control and management,” *Mediterranean Journal of Social Sciences*, vol. 4, p. 65, Sep. 2013.
- [9] K. L. Wasewar, S. Singh, and S. K. Kansal, “Chapter 13 - process intensification of treatment of inorganic water pollutants,” in *Inorganic Pollutants in Water* (P. Devi, P. Singh, and S. K. Kansal, eds.), pp. 245–271, Elsevier, 2020.
- [10] K. Maheshwari, M. Agrawal, and A. B. Gupta, *Dye Pollution in Water and Wastewater*, pp. 1–25. Singapore: Springer Singapore, 2021.

BIBLIOGRAFÍA

- [11] Y. Guo, P. S. Qi, and Y. Z. Liu, “A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater,” *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 63, p. 012025, may 2017.
- [12] Y. Guan, F. Cheng, and Z. Pan, “Superwetting polymeric three dimensional (3d) porous materials for oil/water separation: A review,” *Polymers*, vol. 11, no. 5, 2019.
- [13] S. Jiang, S. Agarwal, and A. Greiner, “Low-density open cellular sponges as functional materials,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 49, pp. 15520–15538, 2017.
- [14] B. Bhushan, “Biomimetics,” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 367, pp. 1443–4, 05 2009.
- [15] H. Zhu, Z. Guo, and W. Liu, “Biomimetic water-collecting materials inspired by nature,” *Chem. Commun.*, vol. 52, 02 2016.
- [16] S. Bandyopadhyay, R. Dey, M. Raj, N. Bhandaru, R. Mukherjee, and S. Chakraborty, “Mixing characteristics in microchannels with biomimetic superhydrophobic (lotus leaf replica) walls,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 21, 09 2017.
- [17] F. Fan, S. Saha, and D. Putra, “Biomimetic hydrogels to promote wound healing,” *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 9, 09 2021.
- [18] M. Pedersen Zari, *Biomimetic Energy Generation Systems for Buildings*. 11 2014.
- [19]
- [20] S.-J. Choi, T.-H. Kwon, H. Im, D.-I. Moon, D. J. Baek, M.-L. Seol, J. P. Duarte, and Y.-K. Choi, “A polydimethylsiloxane (pdms) sponge for the selective absorption of oil from water,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 12, pp. 4552–4556, 2011. PMID: 22077378.
- [21] D. Zhu, S. Handschuh-Wang, and X. Zhou, “Recent progress in fabrication and application of polydimethylsiloxane sponges,” *Royal Society of Chemistry*, vol. 5, no. 32, pp. 16425–17092, 2017.
- [22] L. Liu, J. Chen, W. Zhang, M. Fan, Z. Gong, and J. Zhang, “Graphene oxide/polydimethylsiloxane composite sponge for removing pb(ii) from water,” *RSC Adv.*, vol. 10, pp. 22492–22499, 2020.
- [23] M. Alejandro, *Síntesis y caracterización de membranas poliméricas basadas en Poli(dimetilsiloxano)/Poli(alcohol vinílico) entrecruzadas con genipin y glutaraldehído*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Junio 2019.

-
- [24] S. Liang, Y. Li, J. Yang, J. Zhang, C. He, Y. Liu, and X. Zhou, “3d stretchable, compressible, and highly conductive metal-coated polydimethylsiloxane sponges,” *Advanced Materials Technologies*, vol. 1, no. 7, p. 1600117, 2016.
- [25] Y. Jung, K. Jung, P. Byung-Geon, and J. Ko, “Capacitive oil detector using hydrophobic and oleophilic pdms sponge,” *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, vol. 5, pp. 303–309, 04 2018.
- [26] P. Sun, D. Wu, and C. Liu, “High sensitivity tactile sensor based on ti2c-pdms sponge for wireless human-computer interaction,” *Nanotechnology*, vol. 32, 04 2021.
- [27] J. Chen, H. Guo, X. He, G. Liu, Y. Xi, H. Shi, and C. Hu, “Enhancing performance of triboelectric nanogenerator by filling high dielectric nanoparticles into sponge pdms film,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 1, pp. 736–744, 2016.
- [28] M. Taghavi, V. Mattoli, A. Sadeghi, B. Mazzolai, and L. Beccai, “A novel soft metal-polymer composite for multidirectional pressure energy harvesting,” *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 12, p. 1400024, 2014.
- [29] A. A. Chavan, J. Pinto, I. Liakos, I. S. Bayer, S. Lauciello, A. Athanassiou, and D. Fragouli, “Spent coffee bioelastomeric composite foams for the removal of pb2+ and hg2+ from water,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, no. 10, pp. 5495–5502, 2016.
- [30] J. Giraldo Pedraza, “Propiedades, obtención y caracterización y aplicaciones del quitosano,” 05 2015.
- [31] z. mármol, G. Páez, M. Rincón, K. Araujo, C. Aiello-Mazzarri, C. Chandler, and E. Gutierrez, “Quitina y quitosano, polímeros amigables. una revisión de sus aplicaciones,” *Revista Tecnocientífica URU*, 07 2012.
- [32] G. Itzel, *Síntesis y caracterización de hidrogeles híbridos nanocompuestos*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Agosto 2019.
- [33] T. Gaaz, A. Bakar, M. Akhtar, A. Kadhum, H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. Al-Amiery, and D. Mcphee, “Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites,” *Molecules*, vol. 20, 01 2016.
- [34] L. Cao, X. Wu, Q. Wang, and J. Wang, “Biocompatible nanocomposite of tio2 incorporated bi-polymer for articular cartilage tissue regeneration: A facile material,” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 178, pp. 440–446, 2018.
-

- [35] A. Ahmed, U. Mandal, M. Taher, D. Susanti, and J. Jaffri, "Pva-peg physically cross-linked hydrogel film as a wound dressing: Experimental design and optimization," *Pharmaceutical Development and Technology*, vol. 23, pp. 1–25, 02 2017.
- [36] M. Aslam and M. Kalyar, "Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 58, 04 2018.
- [37] J. L. Navia, "Propiedades tensiles de fragmentos de córnea tratadas con una solución de genipin." <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/60281>, 2010. [Web; accedido el 16-08-2021].
- [38] G. N. Neves and M. A. Meireles, "Genipap: A new perspective on natural colorants for the food industry," *Food and Public Health*, vol. 8, pp. 21–33, 01 2018.
- [39] L. Xu, Y. Zang, J. Xiao, Y. Wu, Y. Pan, T. Wu, Y. Tang, J. Cui, H. Jia, and F. Miao, "Superhydrophobic conjugated microporous polymer-coated sponges: Synthesis and application for highly efficient oil/water separation and the recovery of palladium ions," *Separation and Purification Technology*, vol. 261, p. 118291, 2021.
- [40] Z. Gao, S. Zhou, Y. Zhou, H. Wan, C. Zhang, B. Yao, and T. Chen, "Bio-inspired magnetic superhydrophobic pu-pda-fe₃o₄-ag for effective oil-water separation and its antibacterial activity," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 613, p. 126122, 2021.
- [41] M. Peng, Y. Zhu, H. Li, K. He, G. Zeng, A. Chen, Z. Huang, T. Huang, L. Yuan, and G. Chen, "Synthesis and application of modified commercial sponges for oil-water separation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 373, pp. 213–226, 2019.
- [42] J. Lag, A. Hadas, R. Fairbridge, J. Muñoz, X. Pombal, A. Cortizas, G. Almendros, W. Chesworth, M. Camps Arbestain, I. F. Macias-Vázquez, W. Chesworth, and W. Jaynes, *Hydrophilicity, Hydrophobicity*, pp. 329–330. 01 2008.
- [43] M. Yao and J. Fang, "Hydrophilic PEO-PDMS for microfluidic applications," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 22, p. 025012, jan 2012.
- [44] S. Liang, Y. Li, J. Yang, J. Zhang, C. He, Y. Liu, and X. Zhou, "3d stretchable, compressible, and highly conductive metal-coated polydimethylsiloxane sponges," *Advanced Materials Technologies*, vol. 1, no. 7, p. 1600117, 2016.

-
- [45] S.-J. Choi, T.-H. Kwon, H. Im, D.-I. Moon, D. J. Baek, M.-L. Seol, J. P. Duarte, and Y.-K. Choi, “A polydimethylsiloxane (pdms) sponge for the selective absorption of oil from water,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, p. 4552–4556, December 2011.
- [46] X. Zhao, L. Li, B. Li, J. Zhang, and A. Wang, “Durable superhydrophobic/superoleophilic pdms sponges and their applications in selective oil absorption and in plugging oil leakages,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 18281–18287, 2014.
- [47] J. Sa-nguanruksa, R. Rujiravanit, P. Supaphol, and S. Tokura, “Porous polyethylene membranes by template-leaching technique: preparation and characterization,” *Polymer Testing*, vol. 23, no. 1, pp. 91–99, 2004.
- [48] R. Pervin, P. Ghosh, and M. G. Basavaraj, “Tailoring pore distribution in polymer films via evaporation induced phase separation,” *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 15593–15605, 2019.
- [49] C. Liu and J. Ding, “Material extrusion 3d printing of carbon material reinforced pdms matrix composites and their mechanical properties,” *Procedia Manufacturing*, vol. 53, pp. 450–455, 2021. 49th SME North American Manufacturing Research Conference (NAMRC 49, 2021).
- [50] T. J. Hinton, A. Hudson, K. Pusch, A. Lee, and A. W. Feinberg, “3d printing pdms elastomer in a hydrophilic support bath via freeform reversible embedding,” *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 2, no. 10, pp. 1781–1786, 2016. PMID: 27747289.
- [51] A. Barbetta and M. Costantini, *Gas foaming technologies for 3D scaffold engineering*. 10 2017.
- [52] T. Garg, O. Singh, S. Arora, and M. Rayasa, “Scaffold: A novel carrier for cell and drug delivery,” *Critical reviews in therapeutic drug carrier systems*, vol. 29, pp. 1–63, 01 2012.
- [53] M. Naessens, A. Cerdobbel, W. Soetaert, and E. Vandamme, “Leuconostoc dextransucrase and dextran: Production, properties and applications,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 80, pp. 845 – 860, 08 2005.
- [54] S. Mallakpour and V. Behranvand, “Polyurethane sponge modified by alginate and activated carbon with abilities of oil absorption, and selective cationic and anionic dyes clean-up,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 312, p. 127513, 2021.

BIBLIOGRAFÍA

- [55] A. A. Chavan, H. Li, A. Scarpellini, S. Marras, L. Manna, A. Athanassiou, and D. Fragouli, “Elastomeric nanocomposite foams for the removal of heavy metal ions from water,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 27, pp. 14778–14784, 2015. PMID: 26133912.
- [56] I. M. Garnica Palafox, H. O. Estrella-Monroy, M. Bizarro, and F. M. Sánchez-Arévalo, “Influence of genipin and multi-walled carbon nanotubes on the dye capture response of cs/pva hybrid hydrogels,” *Journal of Polymers and the Environment*, 2022.
- [57] H. G. Merkus, *Particle size measurements: Fundamentals, practice, quality*. The Netherlands: Springer, 1 ed., 2009.
- [58] R. A. Canseco de la Cruz, K. A. Camarillo Gómez, A. Silva Moreno, and R. Leso Arroyo, “Experimentación y Análisis por MEF del Comportamiento Hiperelástico en Materiales usados en Calzado Deportivo,” *Ingeniería mecánica, tecnología y desarrollo*, vol. 4, pp. 023 – 031, 03 2011.
- [59] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. M: Editorial Reverté, 1 ed., Enero 1995.
- [60] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. D.F, México: Editorial Thomson, 4 ed., Febrero 2006.
- [61] M. Rackl, “Curve fitting for ogden, yeoh and polynomial models,” 05 2015.
- [62] R. González-Carbonell, E. García, and J. Moya Rodríguez, “Modelos de materiales hiperelásticos para el análisis de los elastómeros usando el mef,” *Ingeniería Mecánica*, 09 2009.
- [63] R. Ogden, “Large Deformation Isotropic Elasticity - On the Correlation of Theory and Experiment for Incompressible Rubberlike Solids,” *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, vol. 326, pp. 565–584, feb 1972.
- [64] W. N. Sharpe, *Springer handbook of experimental solid mechanics*. New York, USA: Springer Science+Business Media, 2008.
- [65] P. Vacher, A. Haddad, and R. Arrieux, “Determination of the forming limit diagrams using image analysis by the corelation method,” *CIRP Annals*, vol. 48, no. 1, pp. 227–230, 1999.
- [66] “Aplicación de la correlación de imágenes digitales a diversos ensayos mecánicos.”

- [67] M. Bizarro, A. Hernández-Gordillo, and S. E. Rodil, “Evaluación fotocatalítica de semiconductores activos en el visible,” in *Temas selectos en ciencia de materiales y nanotecnología* (M. A. Rivero Corona, S. L. Orozco Cerros, and J. Vargas Ortega, eds.), ch. 1, pp. 5–54, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México,: En proceso, 2020.
- [68] J. Yang and K. Bhattacharya, “Augmented lagrangian digital image correlation (al-dic) code manual,” 10 2020.
- [69] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, “Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices,” *Analytical Chemistry*, vol. 75, no. 23, pp. 6544–6554, 2003. PMID: 14640726.
- [70] T. Gosset, J.-L. Trancart, and D. R. Thévenot, “Batch metal removal by peat. kinetics and thermodynamics,” *Water Research*, vol. 20, no. 1, pp. 21–26, 1986.
- [71] Y.-S. Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999.
- [72] A. P. Vasco and M. V. Betancur, “Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmin en piezas abrasivas.,” *Investigaciones aplicadas*, vol. 8, no. 2, pp. 131–139, 2014.

Apendice A

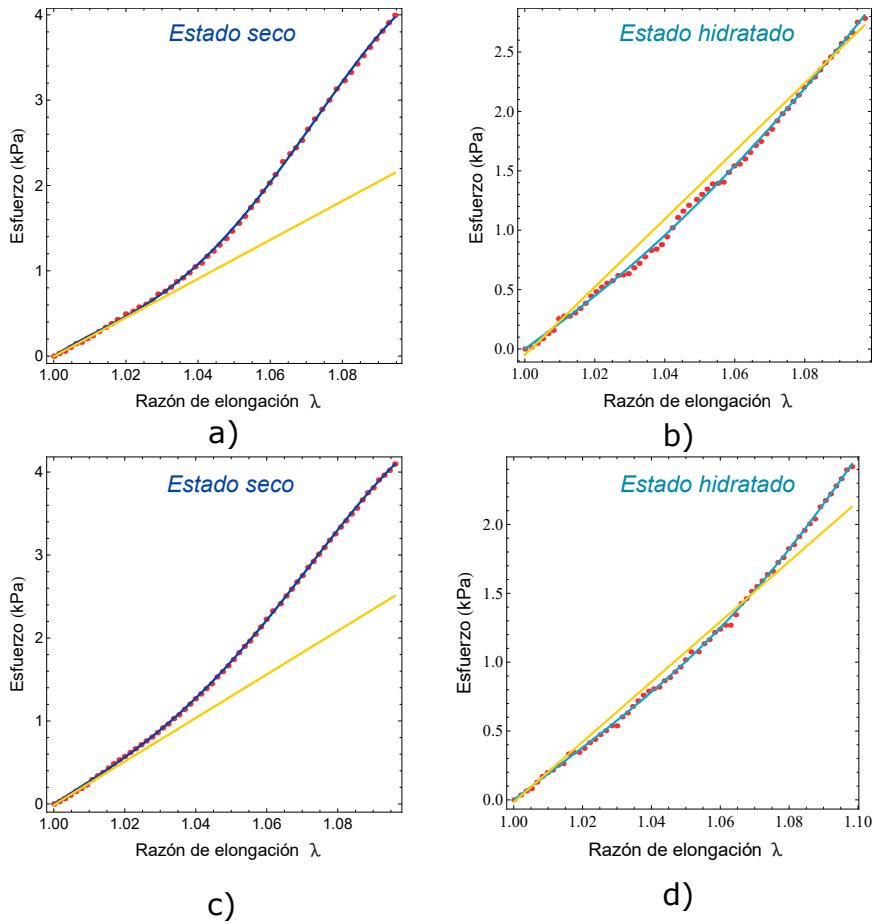


Figura 1: Ajuste Polinomial de 5 parámetros de las esponjas 1 y 3. a) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado seco de la esponja 1. b) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado hidratado de la esponja 1. c) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado seco de la esponja 3. d) Curva esfuerzo-razón de elongación en estado hidratado de la esponja 3.