



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



Facultad de Química

**Remoción de Pb (II), Cu (II) y Cd (II) en agua acondicionada
utilizando polipropileno modificado con acrilato de sodio**

Tesis

**Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias Químicas**

Sustenta:

Q. Karen Estefanía Zárate Rodríguez

Dirigida por:

Dra. Rosa María Gómez Espinosa

Dra. Reyna Natividad Rangel

Dr. Fernando Cortés Guzmán

Toluca, México, Diciembre 2018

Contenido

RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO 1	9
GENERALIDADES.....	9
1. IMPORTANCIA DEL AGUA.....	9
1.1 Contaminación del agua.....	9
1.1.2 Contaminación de agua por metales pesados	10
1.2 Contaminación del Agua en México.....	10
1.2.1 Cobre (II).....	10
1.2.2 Cadmio (II)	11
1.2.3 Plomo (II)	11
1.3 Remoción de metales pesados en agua	11
1.3.1 Interacción Metal-Ligante	11
1.4 Modificación del material y su función	12
1.4.1 Polipropileno	12
1.4.2 Ácido Acrílico.....	12
1.4.3 Acrilato de sodio.....	13
CAPITULO 2	13
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	13
2. Caracterización del material.....	13
2.1 FT-IR-ATR (Fourier-Transform Infrared Attenuated Total-Reflectance).....	13
2.2 MEB-EDS (Microscopía Electrónica de Barrido-Espectrometría de Rayos X Dispersiva en Energía)	13
2.3 XPS (Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X)	14
2.5 TGA-DSC (Análisis Termogravimétrico- Calorimetría Diferencial de Barrido).....	14
JUSTIFICACIÓN	15
HIPÓTESIS.....	15
OBJETIVOS	15
a. General	15
b. Específicos	15
Capítulo 3	16

DESARROLLO EXPERIMENTAL	16
3.1 Materiales y Reactivos	16
3.2 Diseño General de la Investigación	16
3.3 Descripción de la Parte Experimental	17
3.3.1. Modificación del Polipropileno	17
3.3.2 Obtención de membrana de polipropileno ácido acrílico PP-AA.....	17
3.3.3 Obtención del Acrilato en la Membrana PP-AcO ⁻ Na ⁺	18
3.4. Remoción de Metales Pesados	18
3.4.1 Soluciones Monocomponente	18
3.4.2 Soluciones Multicomponente.	19
3.5. Evaluación de la remoción de PP-AcO ⁻ Na ⁺ con respecto al tiempo.....	19
Capítulo 4	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
4. RESULTADOS	20
4.1. Injerto en la Membrana de polipropileno con ácido acrílico (PP-AA).....	20
4.2 Ganancia de peso en membranas PP-AA	21
4.3. Viscosidad del ácido acrílico.....	23
4.3.1 Viscosidad del ácido acrílico a diferentes concentraciones.....	23
4.4 Obtención de polipropileno modificado con acrilato de sodio (PP-AcO ⁻ Na ⁺).....	24
4.5. Remoción de los iones metálicos en solución monocomponente de Pb, Cd, y Cu, con PP-AcO ⁻ Na ⁺	24
4.5.1. Remoción de los iones metálicos en solución multicomponente de Pb-Cd-Cu con membrana PP-AcO ⁻ Na ⁺	26
CAPITULO 5	30
CARACTERIZACION DE PP-AA Y PP-AcO ⁻ Na ⁺	30
5.1 Caracterización de membranas modificadas PP-AA y PP-AcO ⁻ Na ⁺ por TGA-DSC.	30
5.1.1 Membranas modificadas con ácido acrílico, PP-AA.	30
5.1.2 Caracterización de membranas modificadas PP-AcO ⁻ Na ⁺ por TGA-DSC.....	32
5.2 Caracterización de membranas modificadas PP-AcO ⁻ Na ⁺ por MEB-EDS.	33
5.3. Caracterización de Hidrofilicidad de las membranas modificadas PP-AA.....	34
5.4 Caracterización de membranas modificadas, PP-AA y PP-AcO ⁻ Na ⁺ por FT-IR-ATR	35

5.5 Remoción de iones metálicos en solución utilizando membrana modificada PP-AcO ⁻ Na ⁺	¡Error! Marcador no definido.
5.5.1 Remoción de iones metálicos en solución monocomponentes (Pb (II), Cd (II), Cu (II)) utilizando membrana modificada PP-AcO ⁻ Na ⁺	¡Error! Marcador no definido.
5.5.2 Remoción de iones metálicos en solución multicomponentes (Pb (II)-Cd (II)-Cu (II)) utilizando membrana modificada PP-AcO ⁻ Na ⁺	¡Error! Marcador no definido.
5.8 Caracterización de membrana de PP-AcO ⁻ Na ⁺ después de la remoción de los iones metálicos por MEB-EDS.	36
5.9 Caracterización de Membrana modificada PP-AcO ⁻ Na ⁺ con XPS	38
5.9.1 PP-AcO ⁻ Na ⁺ con Cadmio	38
5.9.2 Membrana PP-AcO ⁻ Na ⁺ con Cobre	40
5.9.3 Membrana PP-AcO ⁻ Na ⁺ con Plomo	41
CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS	¡Error! Marcador no definido.
Anexo 1. Productos Obtenidos.	¡Error! Marcador no definido.
Trabajos Presentados en el Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C.	¡Error! Marcador no definido.

RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se llevó a cabo la remoción de iones Cu (II), Cd (II) y Pb (II) a través de un material elaborado a partir de una matriz de polipropileno modificada con ácido acrílico por medio de una reacción de polimerización por injerto.

La modificación del material se llevó a cabo a diferentes concentraciones de ácido acrílico en solución: 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% y al 100%. Se evaluaron los parámetros como tiempo de reacción, longitud de onda, además del grado de injerto. Encontrando un tiempo de reacción óptimo de 5 minutos con una longitud de onda de 350 nm, en los que el grado de injerto del ácido acrílico mostró una tendencia lineal para las membranas modificadas al 10%, 20% y 30%; posterior a éste porcentaje el injerto disminuyó debido al aumento de viscosidad en la solución.

El injerto obtenido para las membranas modificadas a las diferentes concentraciones de ácido acrílico fue el siguiente: la solución al 10% de ácido acrílico dio un injerto del 25% al 35%, para la solución del 20% se obtuvo del 75%-85% y la solución de ácido acrílico al 30% dio un injerto del 145%-165%. El resto de las soluciones, tal como se explicó anteriormente, fueron injertadas con un menor grado de injerto por lo que no fueron consideradas para la remoción de los iones metálicos.

El polipropileno funcionalizado con ácido acrílico se hizo reaccionar con hidróxido de sodio para generar el carboxilato, en una reacción ácido base. La membrana iónica obtenida funcionó como un buen material adsorbente debido a que el carboxilato coordinó a los iones metálicos removiéndolos de la solución acuosa en la que se encontraban.

Para evaluar la eficiencia de las membranas se utilizaron las modificadas con ácido acrílico al 10%, 20% y 30%. Se prepararon soluciones de los iones metálicos, Pb (II), Cd (II) y Cu (II), a una concentración del 10 mg/L, se pusieron en contacto con las membranas modificadas en un agitador orbital a 150 rpm durante 24 horas, es importante mencionar que todos los experimentos se realizaron por triplicado. Los resultados de la remoción en promedio para soluciones monocomponente fueron los siguientes; para el Pb (II) 90.5%; Cd (II) 94.4% y Cu (II) 95.6%. Se encontró que la remoción no está directamente relacionada con el grado de injerto, ya que no se observaron diferencias significativas en la remoción de los iones a las diferentes concentraciones de ácido acrílico injertado. También se evaluó la remoción en competencia de los iones metálicos utilizando una solución multicomponente (Pb (II); Cd (II) y Cu (II)) a 10 mg/L, bajo las mismas condiciones de operación, 150 rpm/24 hrs. Los porcentajes de remoción de igual manera mostraron que la eficiencia tampoco se vio modificada con el grado de injerto y los iones metálicos mantuvieron sus porcentajes de remoción.

Las membranas modificadas antes y después de la remoción fueron caracterizadas por las técnicas analíticas de Espectroscopía FT-IR-ATR, MEB-EDS, XPS y TGA-DSC.

Finalmente, se concluye que la membrana funcionalizada con acrilato de sodio actúa como un material más efectivo que análogos modificados con otros monómeros la remoción de iones Pb (II); Cd (II) y Cu (II) en agua acondicionada, teniendo una potencial aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas con estos iones.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años en México se ha observado que la contaminación por metales pesados es un problema grave, debido a las consecuencias en la salud generadas por la ingesta y bioacumulación de éstos contaminantes. Muchos de estos metales provienen de la industria que desecha aguas residuales sin un tratamiento óptimo. Se han encontrado altos niveles de Pb y Cd en una laguna artificial de San Luis Potosí (Carranza-Álvarez et al. 2008). La reserva de José Antonio Alzate es uno de los cuerpos de agua más contaminados del Estado de México por metales como el Pb, Ni, Fe y Cu, por mencionar algunos (Avila-Pérez et al. 1999). El cadmio genera daños en los riñones y huesos mientras que el plomo afecta principalmente a los niños debido a la alta captación gastrointestinal provocando daño cerebral (Järup 2003), debido a la bioacumulación de metales pesados generada por la ingesta de alimentos contaminados causando diversos problemas de salud. Por otra parte, se ha demostrado que el cobre es el causante de diversas enfermedades crónicas gastrointestinales y deterioro hepático, aunque es mucho menos dañino que el plomo o cadmio al ser un elemento traza esencial para el humano (Tapiero et al. 2003). Debido a la información anterior, resulta muy importante realizar investigación para remover iones metálicos de los cuerpos de agua.

Los metales pesados se pueden eliminar de la solución acuosa mediante el proceso de flotación, la adsorción, la extracción, el intercambio iónico, la precipitación química y el proceso de separación mediante una membrana iónica. La precipitación química es la más utilizada, y produce hidróxidos metálicos insolubles (Platzer et al. 2017) , sin embargo el principal inconveniente es la formación de un lodo tóxico. Los procesos que involucran membranas iónicas son las tecnologías de competencia más adecuadas para el tratamiento de aguas residuales y es el único de los procesos mencionados anteriormente, que se puede adaptar según el grado requerido de purificación. Estos requisitos han llevado al desarrollo de varios tipos de membranas de intercambio iónico, con un ligante como intercambiador iónico. (Abdel Ghaffar et al. 2014)

En la formación de complejos, se ha reportado que membranas o geles que tienen la especie ácido acrílico y el correspondiente acrilato de sodio, ocurre un mecanismo de intercambio del ión al coordinarse con las especies metálicas (Rifi et al. 1994); otros autores han referido la activación del ácido acrílico al intercambiar el protón por sodio, generando el correspondiente acrilato para la coordinación de cobre (Qi et al. 2009).

Un metal puede unirse a otra especie capaz de existir independientemente generando una nueva especie llamada complejo metálico (Herbello 2007). Existen muchas moléculas capaces de formar complejos, entre ellas el ácido acrílico ha demostrado tener capacidad

para coordinarse con algunos metales como plomo (Li and Bai 2006), cadmio (Morlay et al. 1999) y especialmente el cobre, ya que tiene la habilidad de formar carboxilatos bidentados con los iones metálicos. El ácido poliacrílico resulta también una buena opción en la remoción del cobre en agua con relación a otros polímeros (Dai et al. 2010).

El poliacrilato de sodio es un sólido blanco en forma de gránulos/polvo, lo que dificulta su manipulación, por lo que se ha buscado la forma de soportar este material en otros polímeros para aprovechar sus propiedades (Sadeghi-Kiakhani et al. 2013). Existen muchos materiales en los que es posible injertar al carboxilato del ácido acrílico, entre ellos el polipropileno, que es un material de bajo costo y tiene propiedades mecánicas que lo hacen ideal para ser utilizado como soporte, sin embargo, tiene propiedades superficiales ineficientes, limitando su funcionalidad (Fasce et al. 2008). Para modificar la superficie del polipropileno con monómeros precursores del acrilato y así propiciar nuevas funcionalidades en él, se han utilizado diferentes técnicas como injerto por fusión vía formación de radicales (Talavera-Mendoza et al. 2005) (Flores-Gallardo et al. 2000), utilizando radiación gamma (Abdel Ghaffar et al. 2014), por polimerización por injerto utilizando agentes reticulantes como el divinilbenceno (Xu et al. 2003), siendo la más utilizada la luz UV (Fasce et al. 2008), debido a la facilidad de generar radicales libres y a la disminución de residuos generados en el proceso de copolimerización.

Al injertar ácido acrílico en polipropileno cambiamos su carácter hidrofóbico, de tal forma que los grupos polares injertados (carbonilo e hidroxilo) actúan como ligantes de los iones metálicos logrando la coordinación y formación de complejos metálicos que permiten remover iones de metales tóxicos de un cuerpo de agua además de ser de fácil manipulación para buscar un tratamiento posterior que disminuya los problemas ambientales y de salud generados por los desechos acuosos industriales.

El presente trabajo de tesis se encuentra dividido en tres capítulos. El primer capítulo se enfoca en las generalidades en donde se incluyen los temas sobre la contaminación del agua y sus repercusiones en la biosfera, así como los principales contaminantes y la afectación en México, las propiedades fisicoquímicas del Plomo, Cobre y Cadmio y algunos de los procesos básicos usados habitualmente para el tratamiento de agua contaminada con metales y específicamente el tratamiento que utiliza acomplejamiento de metales. También se hace referencia al polipropileno, sus usos habituales y la funcionalización de éste material, así como del acrilato de sodio y el uso comercial.

El capítulo 2 describe las técnicas de caracterización utilizadas para observar los cambios químicos en la membrana.

En el capítulo 3 se describe la metodología por la cual el material fue modificado, así como su aplicación en la remoción de los metales.

En el capítulo 4 se incluyen los resultados y la discusión de los mismos y la bibliografía citada.

En el capítulo 5 encontramos las caracterizaciones de los materiales obtenidos y al final encontraremos el anexo 1 que corresponde a los trabajos presentados en congreso y en el anexo 2 el artículo enviado.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1. IMPORTANCIA DEL AGUA

El agua es un recurso natural esencial que dirige los procesos biológicos sobre la tierra; es por ello que es de gran importancia su disponibilidad y distribución debido a que de ella dependen las formas de vida natural así como las actividades desempeñadas por la humanidad para satisfacer sus necesidades básicas de alimentación (IICA 1983).

La calidad del agua es determinante para la salud humana por su relación con prácticamente todos los procesos biológicos por lo que mantener los cuerpos de agua sin contaminantes es algo que causa mucha preocupación en las investigaciones recientes.

1.1 Contaminación del agua

La naturaleza del agua es tan relevante que poblaciones enteras fueron diezmadas cuando el agua “potable” fue consumida al estar contaminada con material fecal. Ahora que las epidemias generadas por virus o bacterias han sido controladas en los países tecnológicamente desarrollados, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua recae en la presencia de contaminantes resultado de fuentes industriales y agrícolas (Manahan 2007)

Una de las causas de la insuficiencia del agua es el desperdicio que se hace en hogares, agricultura y, sobretodo, en la industria. El agua se convierte en residual sin casi ninguna posibilidad de volver a aprovecharse. Así, las fuentes que originan la contaminación del agua se atribuyen a tres sectores: sector social, debido a la generación de residuos de origen doméstico y público, el sector agropecuario, debido principalmente al uso de insecticidas y abonos químicos; y el sector industrial el cual desecha directamente en sistemas de drenaje. Éste último es el causante de la mayor contaminación en donde las ramas más contaminantes son: siderurgia, alimentos, petróleo y textiles (Hernández 2000)

1.1.2 Contaminación de agua por metales pesados

Desde la Revolución Industrial, el esfuerzo por remover los contaminantes del medio ambiente ha sido insuficiente para detener el crecimiento de la contaminación, lo que genera como resultado la transformación de lagos, ríos y costas en depósitos de aguas residuales donde el balance biológico natural se ve seriamente afectado y en algunos casos de manera irreversible. Las trazas de metales no son usualmente eliminadas de manera natural lo que ocasiona múltiples efectos adversos al ecosistema acuático (Förstner and Wittman 1983).

El agua desechada por las industrias que involucran procesos que tienen contacto directo con metales, por ejemplo: automotrices, aeroespaciales, biotecnológicas y en general las industrias que realizan procesos químicos, generan residuos que frecuentemente contienen altas concentraciones de metales pesados (Hestekin et al. 1998).

Algunos metales asociados a estas actividades son cadmio (Cd), cromo (Cr), plomo (Pb) y mercurio (Hg). Los metales pesados no son biodegradables y suelen acumularse en organismos vivos, causando varias enfermedades y desórdenes (Bailey et al. 1999).

1.2 Contaminación del Agua en México

En México es un problema grave la contaminación de agua. Los sedimentos de la laguna de Ilusiones en Tabasco, por ejemplo, mostró que existe exceso en las concentraciones de metales pesados como Cd, Ni, Cu, Mn, Zn, Pb y Al que superan los criterios de metales pesados establecidos por normas canadienses y estadounidenses, por lo que se infiere que el lago está contaminado por descargas ilegales de aguas residuales (Flores et al. 2018).

También se ha encontrado que algunos depósitos de jales y un terrero resultado de la explotación de depósitos epitermales en Taxco, Guerrero liberan cantidades significativas de metales pesados como Cu, Cd, Pb, V y As al agua dañando al medio ambiente (Talavera-Mendoza et al. 2005).

Otro ejemplo de la gravedad del problema de contaminación por metales pesados lo encontramos en la mortandad masiva de peces de la laguna el Limón, en Chiapas, donde se observan concentraciones de Zn, Ni, Cr, Cd y Cu superiores a los recomendados en Canadá y Estados Unidos (Leal-Ascencio et al. 2009)

1.2.1 Cobre (II)

El cobre se encuentra en pequeñas cantidades en varias enzimas relacionadas con reacciones bioquímicas redox. Los compuestos de cobre son también catalizadores de muchas reacciones orgánicas en la industria y del laboratorio.

El cobre no es atacado por ácidos ni oxidantes en ausencia del aire y reacciona fácilmente con ácido nítrico en todas sus concentraciones. Forma complejos con amoníaco acuoso y cianuro potásico (Sharpe 1993)

En concentraciones bajas es esencial para el organismo, sin embargo, cuando este excede 3 mg/L aparecen los primeros problemas, como irritación gástrica aguda. Las personas que consumen agua

contaminada con cobre pueden sufrir degeneración hepantolenticular. El mecanismo de regulación del cobre es defectuoso y la ingestión prolongada puede provocar cirrosis hepática (Jiménez-Cisneros 2001).

El cobre, como se ha mencionado anteriormente, es un elemento traza vital para el ser humano, sin embargo, su uso se ha extendido como funguicida en forma de sulfato de cobre (II), por lo que es un potencial contaminante por la vía agrícola.

1.2.2 Cadmio (II)

Es un compuesto sumamente tóxico que ataca principalmente a los riñones, destruye el tejido testicular y los glóbulos rojos. Su absorción depende de la solubilidad. Se acumula principalmente en los riñones y tiene una vida media biológica prolongada de 10 a 35 años en los seres humanos. Los síntomas son parecidos a los del reumatismo. Los huesos se ablandan y duelen mucho. Los pacientes con frecuencia se ven limitados a permanecer en cama (Jiménez-Cisneros 2001).

1.2.3 Plomo (II)

El plomo puede causar daños en el sistema nervioso central, también puede causar daños en los riñones, en el sistema reproductor, en los procesos celulares básicos y en las funciones cerebrales. Los síntomas característicos respectivos a la toxicidad del plomo son: anemia, insomnio, dolor de cabeza, mareos, irritabilidad, debilidad en los músculos, alucinaciones y daños renales (Naseem and Tahir 2001).

1.3 Remoción de metales pesados en agua

El proceso para el tratamiento de contaminación de metales incluye precipitación química, filtración por membrana, intercambio de ión, adsorción por carbón y coprecipitación/adsorción. Algunos son poco rentables, por ello es necesario buscar nuevas alternativas de bajo costo para el tratamiento de agua contaminada por metales (Bailey et al. 1999).

1.3.1 Interacción Metal-Ligante

Los compuestos llamados complejos metálicos son aquellos que contienen un átomo o ión central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas. Los complejos de ligandos polidentados se llaman complejos quelatados o simplemente quelatos. En general, los quelatos son más estables que los complejos monodentados debido a su mayor número de enlaces entre el metal y los ligandos. Los agentes quelatantes mejor conocidos y más comunes son bidentados, formando dos enlaces con el metal (Wozniak and Martineau 2007).

Aunque los metales de transición sobresalen en la formación de compuestos de coordinación, otros metales también los pueden formar. Los ligandos son normalmente aniones o moléculas polares; además, tienen al menos un par no compartido de electrones de valencia (Poyatos et al. 2007).

Ciertos ligandos tienen dos o más átomos donadores que se pueden coordinar simultáneamente a un ion metálico, por lo que ocupan dos o más sitios de coordinación. A éstos se les llama ligandos polidentados (ligandos “con muchos dientes”). Debido a que parecen sujetar el metal entre dos o

más átomos donadores, los ligandos polidentados también se conocen como agentes quelantes (de la palabra griega chele, “garra”) (Basolo and Johnson 1980).

1.4 Modificación del material y su función

Entre los métodos para modificar polímeros, el injerto fotoinducido se muestra como un atractivo método para injertar una variedad de grupos funcionales a algún polímero. Las ventajas de este método respecto a otros son: controlar fácilmente la introducción de cadenas, alta densidad y exacta localización de las cadenas sobre la superficie y un enlace covalente con las cadenas que evita la desaminación y asegura la estabilidad química a largo plazo de las cadenas inducidas, en contraste con capas unidas físicamente (Bhattacharya and Misra 2004).

La baja energía de radiación, tal como la luz UV, es frecuentemente usada para iniciar la modificación del material. La habilidad de copolimerización por injerto para cambiar rápidamente las propiedades del material de manera ajustable para el desarrollo de un producto que puede ser adaptable a la demanda de una aplicación específica (Fasce et al. 2008).

La radiación UV puede inducir la formación de radicales libres, que promueve el entrecruzamiento de enlaces. Este proceso minimiza el carácter anisotrópico que es importante para incrementar el grado de desorden molecular. Si esto ocurre, aumenta las propiedades mecánicas de una película polimérica que podría ser limitada ya que tienen una alta dependencia a la orientación molecular (Fasce et al. 2008).

El acrilato de sodio tiene buenas propiedades como adsorbente y puede ser utilizado como agente quelante para la adsorción de iones, por lo que, al ser injertado en una película polimérica de bajo costo, será potenciada la funcionalidad del material para remover iones metálicos.

1.4.1 Polipropileno

El polipropileno (PP) es uno de los materiales más ampliamente usado debido a su costo accesible y versatilidad de sus propiedades. Sin embargo, algunas tienen limitadas aplicaciones debido a la carencia de sitios reactivos, propiedades higroscópicas muy pobres, bajos puntos de fusión, baja resistencia al impacto, sensibilidad a la oxidación y baja compatibilidad con polímeros polares. La modificación química al injertar grupos polares insaturados sobre la base de resinas no polares puede ser un método útil para otorgar propiedades adicionales al PP. Algunos compuestos que se han reportado para la modificación de matrices poliméricas son anhídrido maleico (MAH), el ácido maleico (MA), el dibutilmaleato (DBM) y el ácido acrílico (AA) (Flores-Gallardo et al. 2000).

La modificación de polipropileno con otros materiales ya ha sido utilizada ampliamente para la remoción de elementos contaminantes como metales pesados, debido a que presenta estabilidad y contribuye a eliminar los problemas que pudieran aparecer en sistemas granulares (Tomaszewska et al. 2018), (Liu et al. 2018), (Lee et al. 2017)

1.4.2 Ácido Acrílico

El ácido acrílico y sus derivados se utilizan ampliamente como agentes quelantes. Se han realizado estudios en los que se observa que la poli(acrilamida) y el ácido acrílico (PAM-PAA) pueden unirse a

iones metálicos, tales como Cu (II) y Cd (II) con una interacción más fuerte que los de iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, dichos elementos tienen mayor afinidad de unión debido a la coordinación con los grupos del ácido carboxílico (Li et al. 2002).

1.4.3 Acrilato de sodio

El (poli) acrilato de sodio es un compuesto soluble en agua y un polímero sintético inofensivo ampliamente utilizado como polímero funcional en diferentes campos, debido, principalmente, a sus propiedades como absorbente (Hayashi et al. 1993).

CAPITULO 2

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2. Caracterización del material

2.1 FT-IR-ATR (Fourier-Transform Infrared Attenuated Total-Reflectance)

Para obtener el espectro de infrarrojo (IR) de las membranas de polipropileno modificadas, se emplea la técnica de espectrometría IR por transformada de Fourier utilizando además el fenómeno de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Con esta técnica, FTIR, en lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IR policromática (con todas las longitudes de onda correspondientes al IR medio: $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) a través de un interferómetro (Molina-Martínez 2013).

La Espectroscopía FT-IR con reflectancia totalmente atenuada (ATR) opera por mediciones de los cambios que ocurren en totalidad de las reflexiones internas del rayo cuando entra en contacto con la muestra. Esta técnica es empleada para el análisis superficial de las muestras. Su funcionamiento se basa en un rayo infrarrojo que es direccionado dentro de un cristal óptico denso con un alto índice de refracción a un determinado ángulo, permitiendo así que la radiación se refleje mediante el fenómeno ATR varias veces (Koç and Karabudak 2018)

Se realizó la caracterización de la membrana de polipropileno antes y después de la modificación mediante un equipo de Infrarrojo marca Perkin Elmer modelo Spectrum TWO con accesorio ATR, desde $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

2.2 MEB-EDS (Microscopía Electrónica de Barrido-Espectrometría de Rayos X Dispersiva en Energía)

Existe una gran cantidad de técnicas que habitualmente se utilizan en la caracterización de la estructura porosa de los materiales poliméricos. Uno de los métodos más habituales en este tipo de estudios, sobre todo con el fin de obtener la distribución superficial de tamaños de poro de membranas, es la Microscopía Electrónica de Barrido.

En la caracterización superficial de membranas poliméricas normalmente se estudian aspectos como la distribución de tamaños de poro, relacionado con la retención de la membrana; y la rugosidad de la superficie, relacionada con la intensidad y rapidez de ensuciamiento superficial en los procesos de separación (Lee et al. 2005)

Se caracterizará la membrana por Microscopía Electrónica de Barrido utilizando el equipo JEOL JSM-6510LV; filamento de tungsteno, voltaje de aceleración de 20 kV, se ocupa el detector de electrones secundarios y retrodispersos, en modalidad de alto vacío, acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico semi-cuantitativo por medio de Espectrometría de Rayos X Dispersiva en Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV, para la preparación de muestras se ocupa una cámara de sputtering marca DENTON Desk IV para recubrir la superficie de la muestra con grafito.

2.3 XPS (Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X)

Es una técnica de análisis utilizado para obtener información química sobre las superficies de materiales sólidos. Tanto la composición y el estado químico de los componentes de superficie pueden ser determinadas por XPS. Los metales pueden ser fácilmente analizados en áreas de superficie de unas pocas micras a unos pocos milímetros de diámetro (Burkstrand 1981)

Equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, JEOL JPS-9200, fuente estándar de Aluminio y Magnesio, área de análisis de 1 mm², se ocupa con cañón de electrones para neutralizar carga superficial del material aislante polimérico, se recolectaron los datos para realizar mapeo de superficie antes y después de la modificación de la membrana. Se utilizó energía de paso máxima de 10 eV.

2.5 TGA-DSC (Análisis Termogravimétrico- Calorimetría Diferencial de Barrido)

El analizador por DSC mide los cambios de energía que ocurren cuando una muestra es calentada, enfriada o se mantiene sin cambios térmicos, midiendo la temperatura a la que esos cambios ocurren (Gabbott 2007).

Los cambios de energía hacen posible que el usuario mida las transiciones que ocurren en una muestra cuantitativamente, y registra la temperatura a la que ocurren para caracterizar el material a partir de conocer sus puntos de fusión, transición vítrea y otros cambios más complejos (Gabbott 2007).

Los estudios de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) se llevaron a cabo en un analizador térmico Netzsch STA 449 F3 Jupiter, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno, empleando crisoles de aluminio de 5 mm de diámetro. Las muestras se calentaron de temperatura ambiente a 530°C.

JUSTIFICACIÓN

Los metales pesados son considerados uno de los principales contaminantes de agua; los cuales provienen generalmente de aguas residuales comerciales e industriales. Aun cuando algunos de estos son necesarios para el desarrollo de la vida biológica, las concentraciones elevadas de los mismos podrían poner en peligro el aprovechamiento de las aguas naturales, dada su alta toxicidad. (Sans, 1989). Para la eliminación de metales pesados en aguas residuales se utilizan diversos procesos y materiales, la mayoría de estos requieren de infraestructura sofisticada y costosa. El uso de adsorbentes de bajo coste es investigado como un reemplazo de los métodos costosos actuales. Es por ello que es necesaria la investigación de nuevos materiales, cuyo objetivo sea remover y separar los iones de metales pesados mediante la formación de complejos. Se ha comprobado que los polímeros forman complejos metálicos, sobre todo los que contienen uno o más átomos donadores de electrones tales como; N, S, O y P, los cuales pueden formar enlaces coordinados con los metales pesados más tóxicos (El-Hag Ali et al. 2003). Por lo anterior, con este trabajo de investigación se pretende obtener un nuevo material de bajo costo, que tenga la capacidad de coordinar los iones metálicos removiéndolos de la solución que los contiene.

HIPÓTESIS

A mayor porcentaje de injerto de acrilato de sodio en la membrana existirá una mayor remoción de iones metálicos en el agua.

OBJETIVOS

a. General

Estudiar la remoción de los iones Cu (II), Pb (II) y Cd (II) en agua acondicionada utilizando polipropileno modificado con acrilato de sodio.

b. Específicos

1. Observar los porcentajes de injerto que se obtienen en la modificación de la membrana utilizando diferentes concentraciones de ácido acrílico (10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% y 100% v/v)
2. Analizar los cambios estructurales en el material modificado con el ácido acrílico y el carboxilato correspondiente por medio de las técnicas MEB-EDS, FT-IR-ATR, XPS, TGA-DSC.
3. Comparar la eficiencia de las diferentes membranas obtenidas en la remoción de los iones metálicos.
4. Evaluar al material modificado variando el tiempo de contacto con las soluciones sintéticas a concentraciones conocidas.
5. Analizar las diferencias observadas en el material modificado después de la remoción por medio de las técnicas MEB-EDS y XPS.

Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Reactivos

Benzofenona Marca: Sigma Aldrich 99%, Ácido Acrílico Marca: Aldrich Chemistry 99%, agua desionizada, Hidróxido de sodio $\geq 97.0\%$ Marca Sigma Aldrich, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 98% Marca Sigma Aldrich, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100.03% marca J. T. Baker y $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ 100.84% Marca Fermont. Membranas de Polipropileno isotáctico Marca 3M, con tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ y un espesor de $114 \mu\text{m}$ con una porosidad del 84.6%. Estándares de Cadmio del CENAM y Cobre marca High-Purity, mientras que para plomo se hizo una disolución de 500 mg/L de plomo obtenido de la sal de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ marca J. T. Baker considerando su pureza. Reactor fotoquímico LUZCHEM, cámara de vacío y equipo Soxhlet. Agitador orbital marca Prendo.

3.2 Diseño General de la Investigación

La figura 3.1 muestra las principales etapas que se siguieron para desarrollar el proceso de investigación.

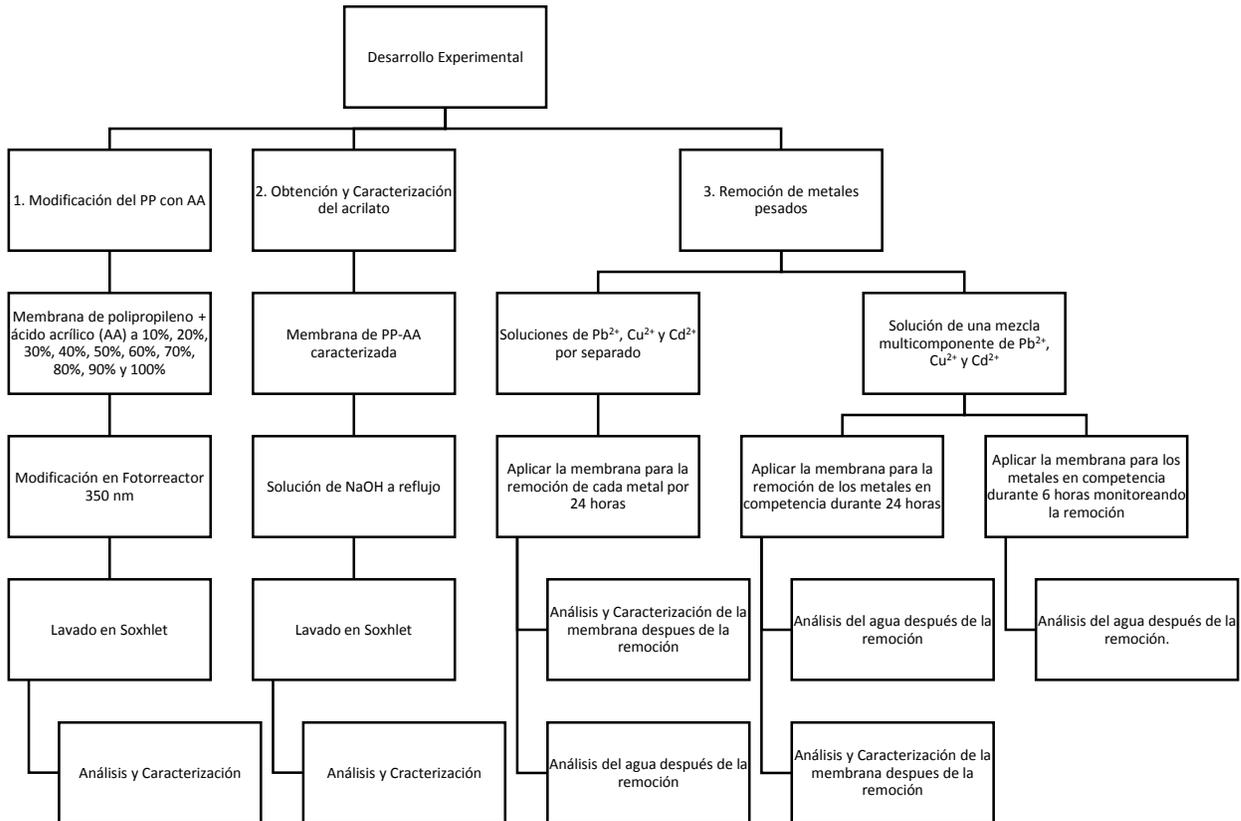


Figura 3.1 Desarrollo Experimental

3.3 Descripción de la Parte Experimental

3.3.1. Modificación del Polipropileno

Para la modificación del polipropileno con ácido acrílico fue necesario aplicar energía suficiente para romper el enlace de tipo C=C y así poder injertar al ácido en el material. Considerando la energía de un enlace C=C es de 598 kJ/mol o el equivalente a 3.73 eV y de acuerdo a la ecuación de la energía tenemos que $E (eV) = \frac{1.2398}{\lambda(\mu m)}$, sustituyendo la energía en μm de las diferentes longitudes de onda utilizadas tenemos la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Energía obtenida para cada longitud de onda utilizada en el fotorreactor.

λ (nm)	Energía (eV)
350	3.54
310	3.1
250	4.96

La información de la tabla 3.1 nos llevó a concluir que la energía de 3.54 eV es la idónea para la ruptura del doble enlace del C=C de la especie del ácido acrílico, lo que nos lleva a proponer el siguiente mecanismo de injerto (Figura 3.2).

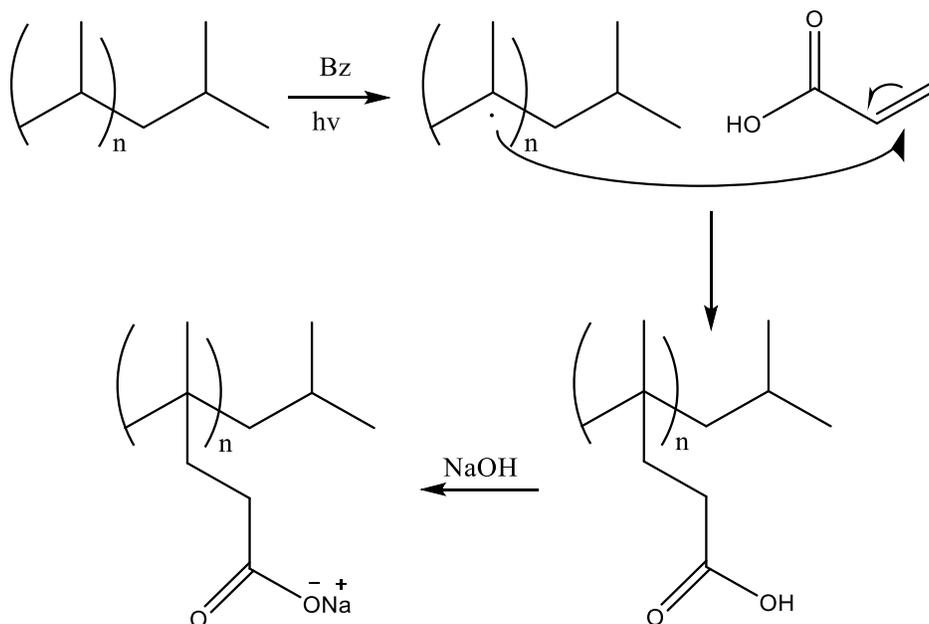


Figura 3.2 Mecanismo para el injerto de ácido acrílico en una matriz de polipropileno y su posterior reacción generadora del acrilato

3.3.2 Obtención de membrana de polipropileno ácido acrílico PP-AA.

En el proceso de obtención de membrana de polipropileno con ácido acrílico injertado, se utilizaron membranas de polipropileno isotáctico de 4x4 aproximadamente, se pesaron y se colocaron en una

solución de benzofenona al 5% que funciona como iniciador radicalario durante 5 minutos en agitación. Posteriormente se agrega una solución de ácido acrílico al 10% en la membrana y se coloca en el fotorreactor con luz UV a 350 nm, para iniciar la polimerización inducida por radiación. Finalmente se lava la membrana en un equipo soxhlet durante 24 horas con agua desionizada para eliminar los residuos de ácido acrílico no injertado, después se seca la membrana hasta peso constante (Figura 3.3)

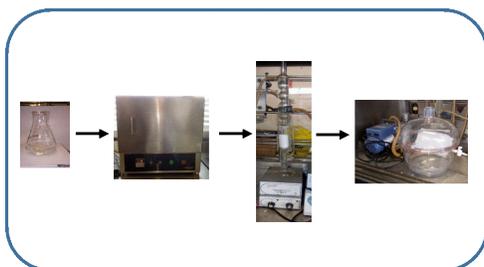


Figura 3.3 Obtención de membrana con ácido acrílico injertado

3.3.2.1 Grado de injerto de la membrana de polipropileno ácido acrílico PP-AA.

Se obtuvo la relación de ganancia de peso respecto a la solución de ácido acrílico utilizada y se repitió el proceso para las soluciones de ácido al 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% y 100%. Finalmente se caracterizaron las membranas obtenidas.

3.3.3 Obtención del Acrilato en la Membrana PP-AcO⁻Na⁺.

Una vez obtenida la membrana PP-AA, se hizo reaccionar la membrana con NaOH al 20% en reflujo durante 1 hora, para desprotonar al ácido y convertirlo en la sal acrilato de sodio. Nuevamente es necesario quitar el excedente de la sal de sodio que se quedó entre las fibras de la membrana para procurar que el sodio enlazado en el material permanezca y no influyan los residuos en el pH de la remoción; por lo que se utiliza el equipo soxhlet durante 24 horas con agua, y secando hasta peso constante. Se realizó la caracterización de las membranas acrilatadas (PP-AcO⁻Na⁺) y la comparación con las propiedades adquiridas al modificar la estructura del material utilizando.

3.4. Remoción de Metales Pesados

Para evaluar la funcionalidad de la nueva membrana obtenida se utilizaron soluciones de iones, monocomponente y multicomponente, de plomo, cadmio y cobre en contacto con el material modificado PP-AcO⁻Na⁺.

3.4.1 Soluciones Monocomponente

Se preparó una solución de Pb(NO₃)₂ con una concentración de 10 mg/L y se realizaron alícuotas de 25 mL de la misma solución, es importante mencionar que los experimentos se realizaron por triplicado, para cada membrana en estudio. Posteriormente, estas soluciones se pusieron en contacto con las membranas a 145-165 rpm durante 24 horas, en un agitador orbital. El proceso se repitió, por triplicado, para cada uno de los iones metálicos, cobre y cadmio. Finalmente, se analizaron las membranas y las soluciones después de la remoción utilizando las técnicas de caracterización de absorción atómica, IR-FT-ATR, UV-vis-reflectancia difusa.

3.4.2 Soluciones Multicomponente.

Una vez realizado el análisis con los metales por separado, se prepararon soluciones multicomponente de los iones (Pb, Cd y Cu) a 10 mg/L y se utilizaron alícuotas de 25 mL a la misma concentración, se pusieron en contacto con las membranas a 145-165 rpm durante 24 horas, de igual manera los experimentos se realizaron por triplicado para cada membrana. Al finalizar el tiempo, se secaron las membranas hasta peso constante, se caracterizaron por IR-FT-ATR, MEB, UV-vis, XPS y las soluciones metálicas resultantes se analizaron por la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica.

3.5. Evaluación de la remoción de PP-AcO⁻Na⁺ con respecto al tiempo.

Se utilizaron 10 membranas modificadas PP-AcO⁻Na⁺ con la solución al 10% de ácido acrílico y se pusieron en contacto a 145-165 rpm con una solución multicomponente con una concentración de 10 mg/L, de cada ión metálico, en 500 mL de agua desionizada, tomando alícuotas cada 40 minutos hasta las 6 horas, para analizar la velocidad de remoción de cada metal. Al finalizar el tiempo de contacto se retiraron las membranas y se analizaron cada una de las alícuotas utilizando la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS

4.1. Injerto en la Membrana de polipropileno con ácido acrílico (PP-AA).

La benzofenona tiene la función de generar radicales libres en el polipropileno para favorecer el injerto del ácido acrílico con la luz UV (Esquema 4.1)

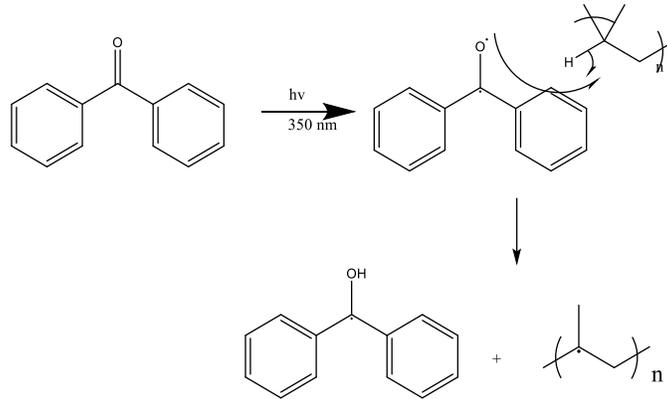


Figura 4.1 Mecanismo de formación de radicales libres con benzofeno y luz UV

Posteriormente, se promueve la reacción de injerto al colocar la membrana de polipropileno impregnada con ácido acrílico en el fotorreactor a una longitud de onda de 350 nm (Figura 4.2)

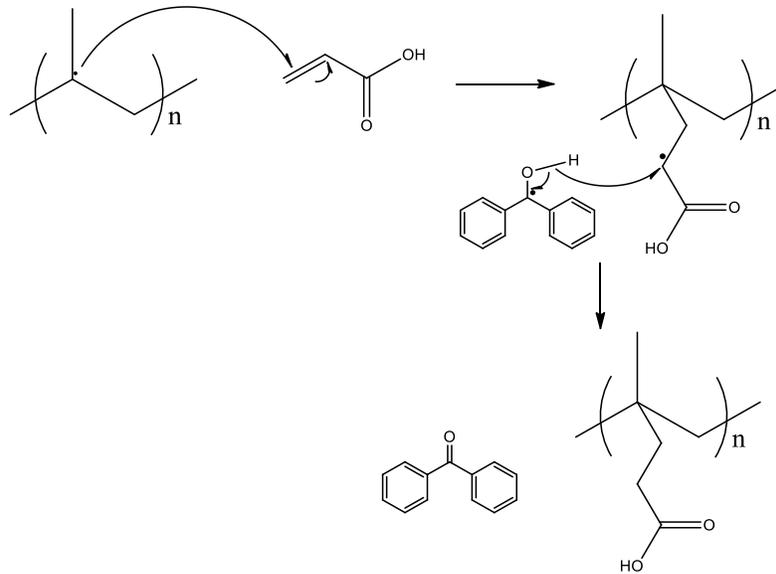


Figura 4.2 Injerto del ácido acrílico en el polipropileno y recuperación de benzofenona

Es posible que no todo el ácido acrílico haya reaccionado con el polipropileno, ya sea por la formación del homopolímero debido a la reacción de polimerización entre el ácido acrílico con el mismo, provocado por el aumento de la concentración de ácido acrílico, favoreciéndose la homopolimerización. También podría polimerizar sobre la superficie del polipropileno sin haberse injertado en él.

4.2 Ganancia de peso en membranas PP-AA

El procedimiento anterior se repite con soluciones de ácido acrílico de mayor concentración: 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% y 100%. Es importante mencionar que los experimentos realizados a mayor concentración, mostraron una mayor viscosidad de la solución. La ganancia de peso obtenida permitió realizar el cálculo de grado de injerto para las membranas realizadas. Para ello se utilizó la ecuación 1:

$$Gi (\%) = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \times 100 \dots\dots\dots Ec. 1$$

Donde W_1 fue el peso del polipropileno con ácido acrílico injertado y W_0 el del polipropileno antes de ser modificado.

Los resultados obtenidos, en promedio, se muestran en la figura 4.3

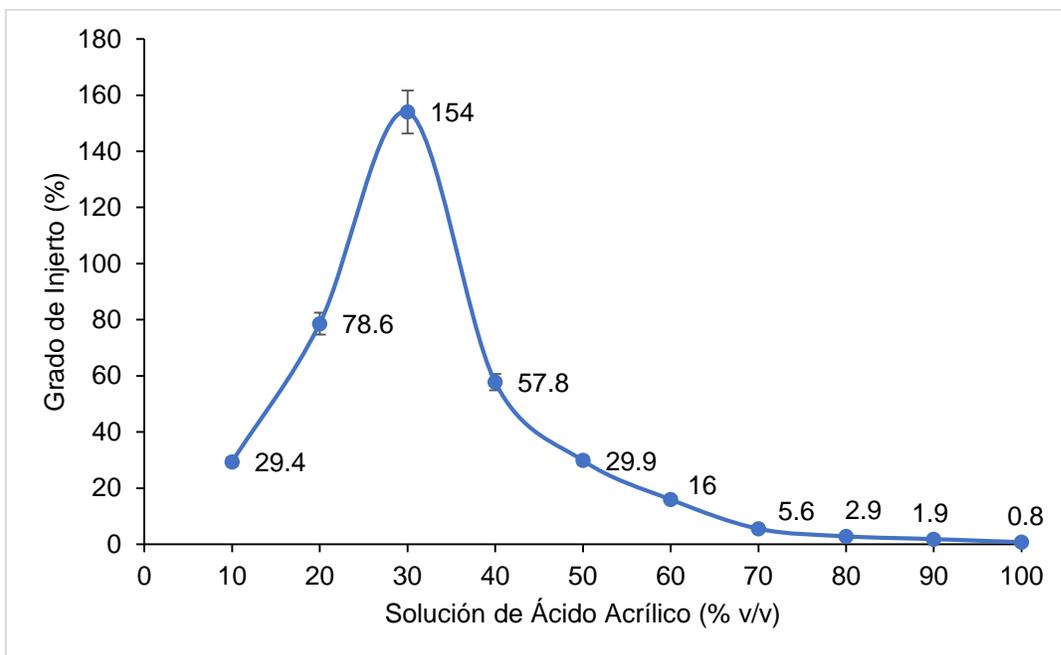


Figura 4.3 Grado de injerto en porcentaje de acuerdo a la solución utilizada en cada caso.

El gráfico nos muestra una tendencia gaussiana contrario a lo esperado que era una tendencia lineal, es decir, a mayor concentración de ácido acrílico se obtendría un mayor grado de injerto, debido a una mayor concentración del monómero a injertar, es decir, la tendencia lineal se mantiene únicamente hasta la solución al 30% de ácido acrílico, obteniendo un injerto de 145-165%. Esto puede deberse a un aumento en los radicales libres obtenidos al aumentar la concentración del monómero que favorece la propagación de las cadenas en crecimiento y, en consecuencia, aumenta el rendimiento del injerto. A una concentración de 40% en volumen se formó un homopolímero altamente viscoso y el injerto en las membranas se vuelve menor. Esto se debe a que los radicales atrapados se recombinan rápidamente entre sí, lo que conduce a la formación del homopolímero y la solución del monómero se vuelve viscosa, entonces la velocidad de homopolimerización es mayor que la de difusión del monómero; la difusividad del monómero sobre la matriz disminuye y, por lo tanto, el grado de injerto disminuye a 43-60%, siendo menor que el injerto de 75-85% obtenido para la membrana modificada con la solución al 20% de ácido acrílico (Taher et al. 1998). El homopolímero no injertado fue retirado de la membrana mediante lavados con el equipo soxhlet.

En adelante se tomarán los promedios del injerto obtenido para hacer referencia a las soluciones empleadas, sin olvidar que se consideran los rangos de injerto mostrados en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Rango de Injerto de las membranas obtenidas a cada concentración y promedio del injerto.

Solución de AA	Rango (% de injerto)	Promedio (% de injerto)
10%	25-35	29.4
20%	75-85	78.6
30%	145-165	154

4.3. Viscosidad del ácido acrílico

Debido a que el parámetro de viscosidad es relevante en este estudio, se realizó el cálculo de viscosidad dinámica la cual está definida como se muestra en la ecuación 2:

$$\eta' = (\eta_{\text{agua}} \rho t') / (\rho_{\text{agua}} t) \dots \dots \dots \text{Ec. 2}$$

donde η_{agua} y ρ_{agua} es la viscosidad y densidad del agua a 20 °C, respectivamente; t es el tiempo obtenido del agua en el viscosímetro de Ostwald y t' es el tiempo de la solución de ácido acrílico a medir, mientras que ρ es la densidad del ácido acrílico puro.

La tabla 4.2 nos muestra los valores de la viscosidad del agua a diferentes temperaturas; debido a que la temperatura al momento de medir la viscosidad fue de 21°C se considera $\eta_{\text{agua}}=1.006$.

Tabla 4.2 Viscosidad teórica del agua a diferentes temperaturas.

$\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	1.793	1.522	1.311	1.142	1.006	0.893	0.8
T (°C)	0	5	10	15	20	25	30

4.3.1 Viscosidad del ácido acrílico a diferentes concentraciones.

Se utilizaron los datos promedio del tiempo, ocupando el viscosímetro de Ostwald para calcular la viscosidad dinámica del material, obteniéndose la figura 4.4. Se prepararon soluciones a las diferentes concentraciones y se realizaron 5 experimentos de cada concentración obteniéndose los resultados reportados en la tabla 4.3

Tabla 4.3 Tiempo de las diferentes soluciones del ácido acrílico para calcular la viscosidad intrínseca

	Agua	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
Tiempo (segundos)	89.6	109.6	130.5	162.7	181	201	230.5	252	275.7	299.4	323.1
	88.9	108.9	132	162.5	180.7	201.5	230.5	252.6	275.4	300	323.2
	88.3	109.3	132.3	162.2	177.7	200	230.6	252.3	275.6	299.2	323.5
	90	109.7	132.8	161.7	180	201	230.2	252.4	275.5	300.1	323.6
	89.5	109	133.2	162	179.2	201.4	230.2	252.2	275.6	300.2	323.9
Promedio	89.2	109.3	132.2	162.2	179.6	201	230	252.3	275.5	299.8	323.5

Podemos afirmar que la viscosidad a la cual se obtiene un mayor grado de injerto dados los resultados experimentales observados es de aproximadamente 2.

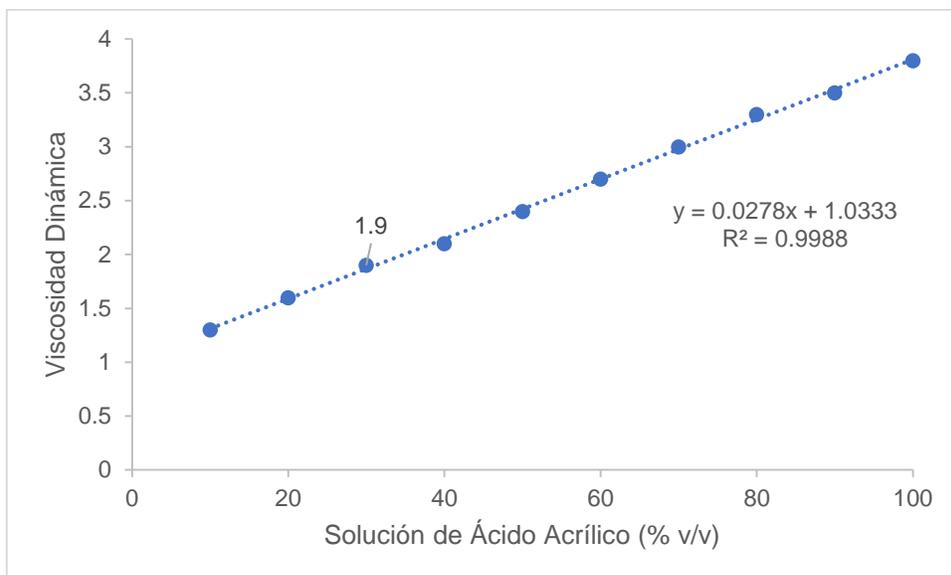


Figura 4.4 Viscosidad Dinámica medida para cada solución de ácido acrílico

Los resultados anteriores nos llevaron a utilizar, para la remoción de los iones metálicos, a las membranas modificadas con una concentración de 10%, 20% y 30%. Los injertos relacionados a cada concentración fueron de 25-35%, 75-85% y 145-165%, respectivamente.

4.4 Obtención de polipropileno modificado con acrilato de sodio (PP-AcO⁻Na⁺)

Las membranas modificadas a las diferentes concentraciones de PP-AA, se hicieron reaccionar con el hidróxido de sodio obteniendo PP-AcO⁻Na⁺ y encontrando el mayor grado de injerto para las membranas modificadas a la concentración del 30%. El estudio de la remoción de iones se realizó con PP-AcO⁻Na⁺ a 10%, 20% y 30%.

4.5. Remoción de los iones metálicos en solución monocomponente de Pb, Cd, y Cu, con PP-AcO⁻Na⁺.

Para evaluar la eficiencia del PP-AcO⁻Na⁺ en la remoción de los iones Pb (II), Cu (II) y Cd (II), se utilizaron soluciones de cada ión, por separado, a 10 mg/L en 25 mL de agua desionizada durante 24 horas. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

4.5.1 Remoción de ión Pb (II)

El equipo de Absorción Atómica arrojó los resultados mostrados en la figura 4.5, en este gráfico podemos observar que el porcentaje de remoción fue mayor al 85% del metal, siendo similar en todos los casos, sin influir el grado de injerto. Estos resultados muestran una alta eficiencia en la remoción del metal a comparación de polipropileno modificado con dopamina, cuya mayor remoción reportada es del 75% en condiciones de experimentación análogas (Liu et al. 2017)

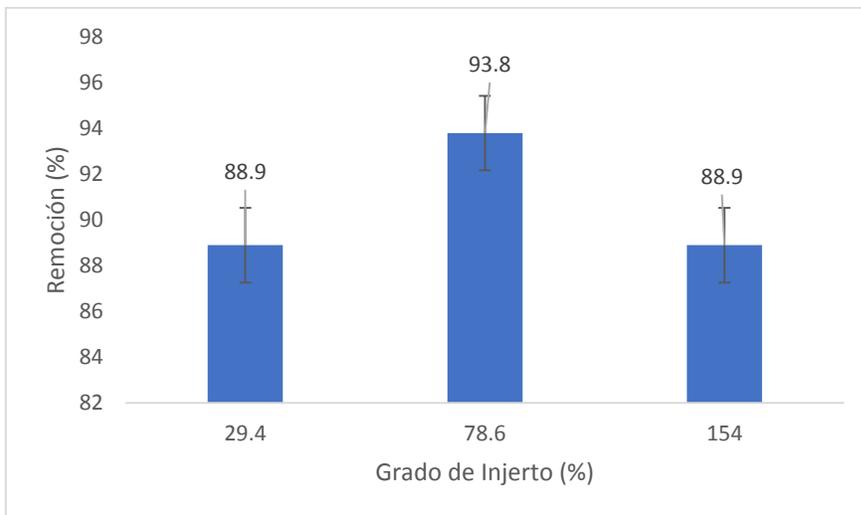


Figura 4.5 Porcentaje de remoción del ión Pb (II) con la membrana de PP-AcO⁻Na⁺ a pH 4.5-6

4.5.2 Remoción de ión Cu (II)

En la figura 4.6 podemos observar que la remoción del Cu (II) utilizando las membranas modificadas al 29.4% y 154% es casi del 99%, mayor en comparación con el plomo. Teniendo el mismo porcentaje de remoción las membranas al 10 y 30%, pero al 20% la remoción fue ligeramente inferior, lo que se traduce en que el injerto no tiene relación proporcional con la remoción del metal.

Otros estudios de polipropileno modificados con diferentes monómeros reportados muestran una remoción menor al 55% para éste metal (Liu et al. 2017), lo anterior puede ser explicado si consideramos la coordinación del metal, preferentemente octaédrica, donde el acrilato de sodio es un ligante con una óptima distribución en la membrana que satisface los requerimientos estereoquímicos para Cu (II) (Sebastian et al. 1998), a diferencia de grandes moléculas cuya complejidad puede forzar la coordinación para el ión metálico.

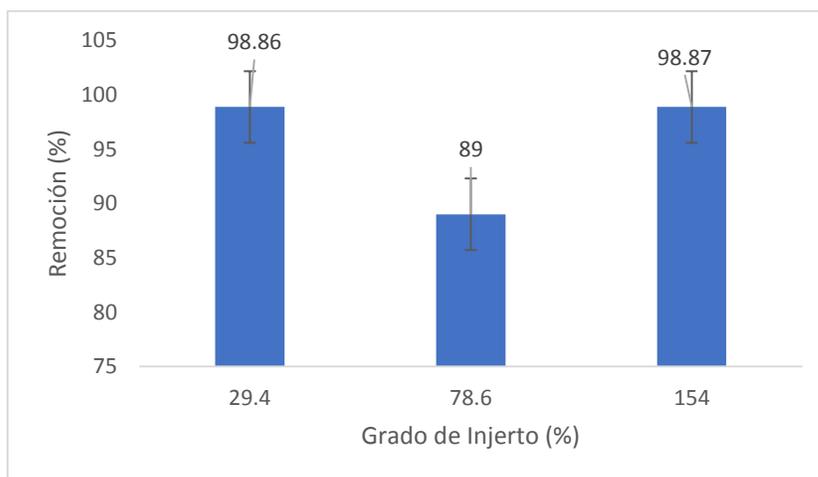


Figura 4.6 Porcentaje de remoción del ión Cu (II) con la membrana de PP-AcO⁻Na⁺

4.5.3 Remoción de ión Cd (II)

Para el cadmio en solución, de igual manera se obtuvieron los promedios de remoción de membranas que fueron modificadas a tres concentraciones diferentes, con resultados muy similares a los obtenidos para el cobre con un promedio en las remociones de $93\% \pm 6\%$. A diferencia de las remociones para el cobre, en el cadmio las membranas modificadas con soluciones al 10% y 20% obtuvieron resultados similares, mientras que para el 30% fueron ligeramente menores (Figura 4.7). Con lo anterior se confirma que no existe una correlación entre el grado de injerto y la remoción del metal.

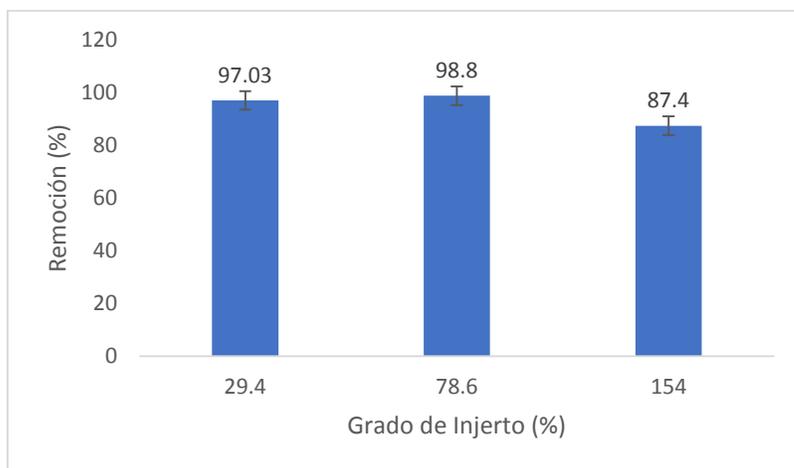


Figura 4.7 Porcentaje de remoción del ión Cd (II) con la membrana de PP-AcO⁻Na⁺.

El injerto del monómero de acrilato en el polímero por copolimerización de injerto afecta directamente la capacidad de adsorción de diferentes iones metálicos por las nuevas membranas mejoradas y esto se debe a la existencia de nuevos grupos funcionales que hacen un cambio en la superficie de la membrana. Este aumento de adsorción de las membranas injertadas se atribuye al carboxilato del monómero acrilato de sodio que es injertado en la membrana original (Çavuş et al. 2006).

4.5.4. Remoción de los iones metálicos en solución multicomponente de Pb-Cd-Cu con membrana PP-AcO⁻Na⁺.

Posteriormente se prepararon 500 mL de una solución multicomponente a 10 mg/L, y se utilizaron 10 membranas modificadas al 25-35% de AA convertido a acrilato a 145 rpm por 6 horas, tomando alícuotas de 5 mL cada 40 minutos para evaluar la remoción respecto al tiempo, permitiendo obtener información de la velocidad a la que se coordinan los metales con el ligante acrilato, injertado en la membrana.

Se analizaron las soluciones multicomponentes después de estar en contacto con las membranas, en el equipo de Absorción Atómica, se realizó la curva de calibración preparando soluciones estándar para el análisis de cada metal.

Es importante evaluar la remoción de los metales en competencia. Los resultados obtenidos de la eficiencia en la eliminación de los iones de plomo de la membrana PP/AcO⁻Na⁺ en las diferentes concentraciones 10%, 20%, 30%, se analizaron mediante absorción atómica, después de 24 horas de contacto, en un agitador orbital con 145-155 rpm, se observa que la membrana modificada con acrilato de sodio elimina la misma cantidad de iones aún de las diferencias en el grado de injerto, por lo que se concluye que la eliminación no depende directamente de la concentración del ácido (figura 4.8).

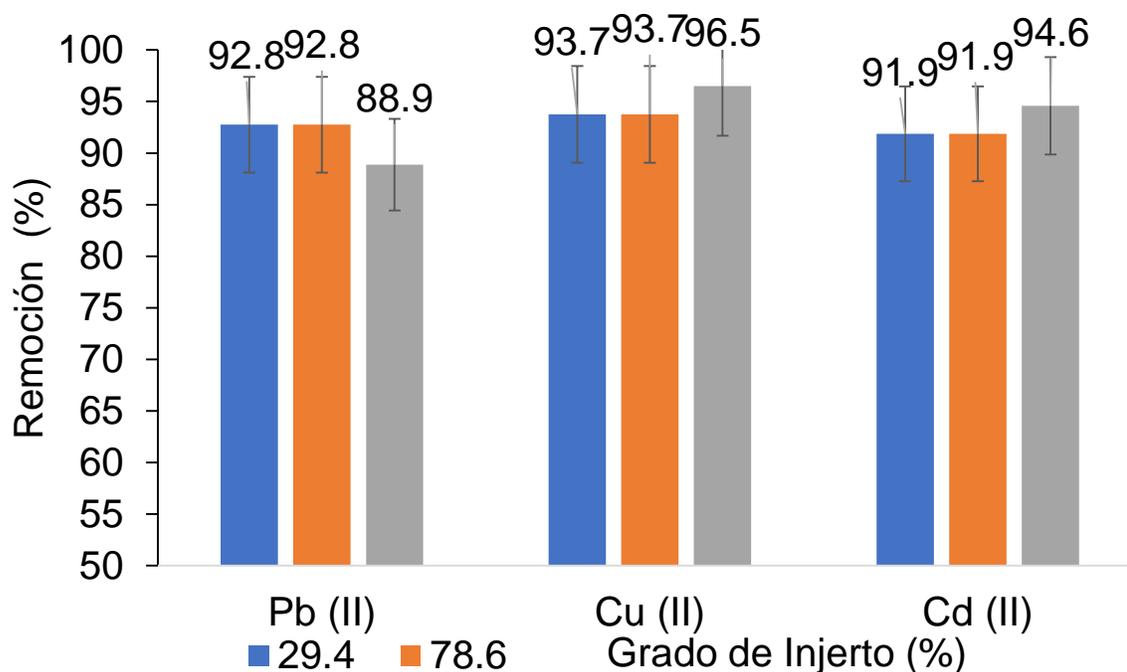


Figura 4.8 Porcentaje de remoción de los iones metálicos en competencia con las membranas de PP-AcO⁻Na⁺

Se han reportado otros materiales con una matriz polimérica como el propileno para la remoción de éstos metales con resultados menos favorecedores (Rhee and Mavlyankariev 2012), debido a que los sitios activos generados por el carboxilato resultan muy eficientes en la coordinación de los metales por la carga iónica del ligante que tiene una alta afinidad por los metales en estudio.

La eliminación de los metales cadmio y cobre es similar a la eliminación del plomo, aunque se reportan materiales cuya remoción para plomo es mayor a causa del radio iónico del plomo, el cual es muy grande a comparación de los otros metales, así que es menos electronegativo, lo que facilita las interacciones electrostáticas entre el ión metálico y el grupo carboxilato, sin embargo la adsorción puede verse afectada por diversos parámetros, como las propiedades de la superficie del adsorbente y la interacción metal-ion-adsorbente, por lo que es posible afirmar que tener un radio iónico más grande también dificultará la difusión en el material, a diferencia de los iones de metal de cobre que pueden penetrar en el adsorbente, favoreciendo la eliminación competitiva de los iones de cobre y cadmio (Güçlü et al. 2010).

4.5.5 Cinética de remoción de los iones metálicos en solución multicomponente de Pb-Cd-Cu con membrana PP-AcO⁻Na⁺.

Se realizó una solución de 500 mL a una concentración de 10 mg/L y se colocaron 10 membranas modificadas con un injerto de 29.4% para observar el comportamiento de los metales respecto al tiempo, obteniendo la figura 4.9 en donde se observa que hay una remoción mayor de Cd y Cu, pero la remoción de Pb es más veloz que la remoción de Cd

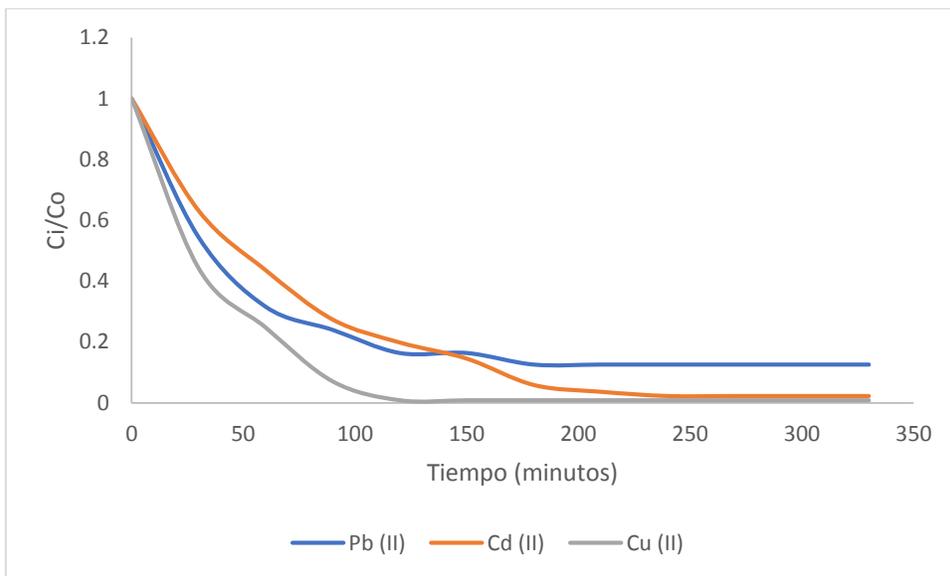


Figura 4.9 Remoción de los iones metálicos respecto al tiempo

Se realizó un análisis sobre la cinética de reacción, obteniéndose la figura 4.10.

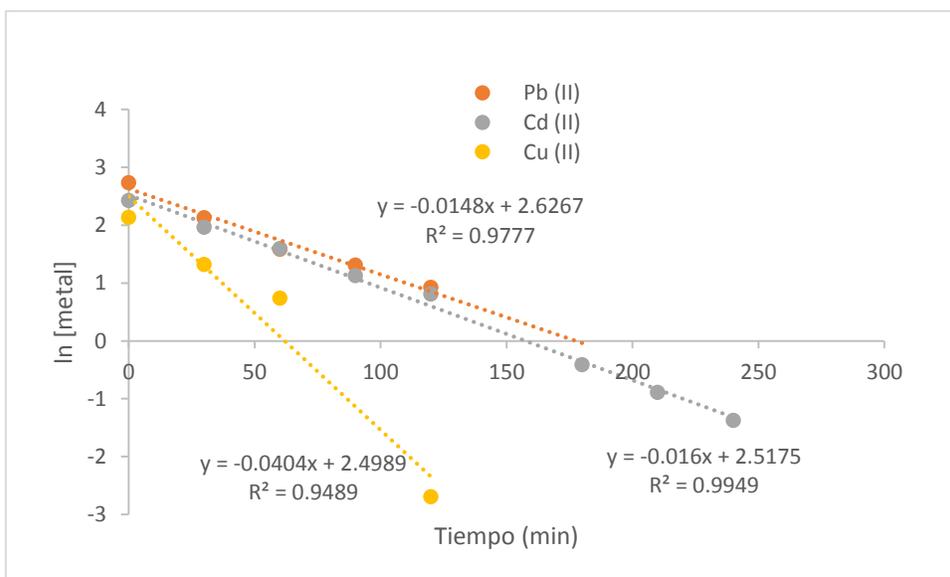


Figura 4.10 Cinética correspondiente al pseudoprimer orden

La cinética nos indica que la concentración de la membrana no influye mucho, pero la concentración de los metales que se eliminan cambia, de modo que los sitios activos de la membrana son excesivos durante el curso de la reacción y la velocidad de eliminación es directamente dependiente de los metales en la solución para los cuales se muestran las constantes de equilibrio en la tabla 4.4.

Metal	k (s ⁻¹)	r ²
Cadmium	0.0148	0.97
Lead	0.016	0.99
Copper	0.0404	0.94

La tabla 4.4 nos indica que el metal removido más rápidamente es el cobre, seguido del plomo y finalmente el cadmio. Es importante considerar que la formación del complejo de cobre hace que la cadena macromolecular se enrede más estrechamente por la contracción del ligando debido a la quelación inter/intrapolimérica (Sebastian et al. 1998), ocasionando una mayor dificultad para encontrar sitios activos de coordinación para el plomo, lo que explica el comportamiento de la membrana por la modificación que ocurre con la coordinación del cobre, favoreciendo la remoción para éste metal y dificultando su interacción con el plomo. El cadmio no se ve afectado por ello ya que es su ión metálico es de tamaño similar al cobre.

CAPITULO 5

CARACTERIZACION DE PP-AA Y PP-AcO⁻Na⁺

5.1 Caracterización de membranas modificadas PP-AA y PP-AcO⁻Na⁺ por TGA-DSC.

5.1.1 Membranas modificadas con ácido acrílico, PP-AA.

El análisis termogravimétrico permite conocer los cambios de masa como una función de la temperatura. En la fig. 5.1, podemos observar que la temperatura de descomposición del polipropileno comienza a 420°C, sin embargo las membranas modificadas con ácido acrílico presentan una primer pérdida de peso desde 180°C hasta los 300°C, correspondiente a la especie AA; además no existe una diferencia evidente en la temperatura de la especie modificada al 29.4% y la modificada al 78.6%, aunque la pérdida de masa es del orden de 9.74% para la membrana modificada al 29.4% mientras que la modificada al 78.6% muestra una pérdida de 12.02% y la modificada con una solución al 154% tiene una pérdida de 19.15% es decir, la temperatura de degradación es la misma porque el injerto es del mismo material, ácido acrílico, y la pérdida de masa para la especie modificada en mayor concentración es mayor que la modificada a menor concentración. Posteriormente se registra la mayor pérdida de peso entre 420°C y 520°C, correspondiente a la descomposición de las cadenas de polipropileno tal como se observa en la degradación del polipropileno sin modificar.

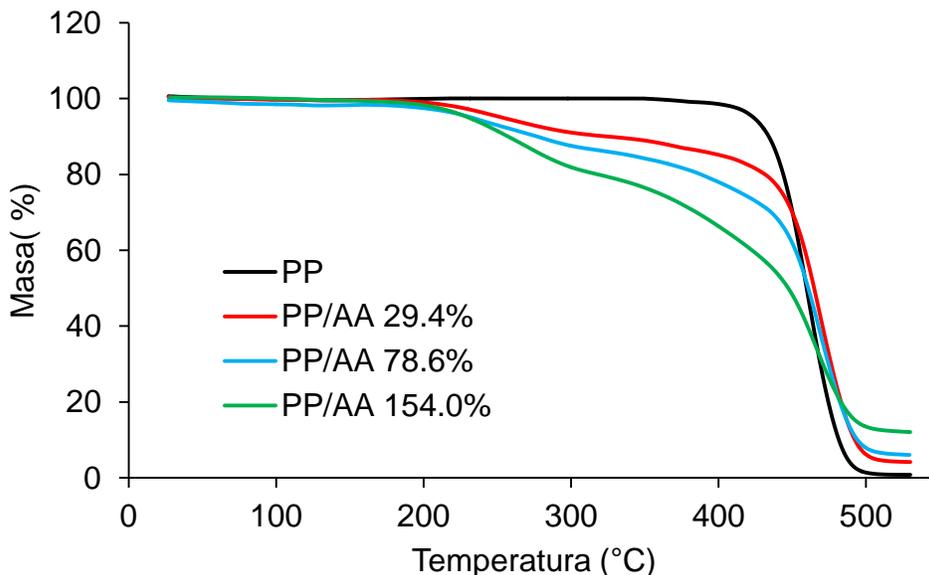


Figura 5.1 Espectro obtenido de análisis Termogravimétrico para el PP sin modificar y el PP-AA modificado al 29.4%, 78.6% y 154%

Por otro lado, el análisis DSC (Fig. 5.2) permite observar las transiciones endotérmicas y exotérmicas como una función de la temperatura, en este caso existe un proceso endotérmico para todas las membranas y posterior a 180°C se hace evidente la modificación de las membranas injertadas con AA.

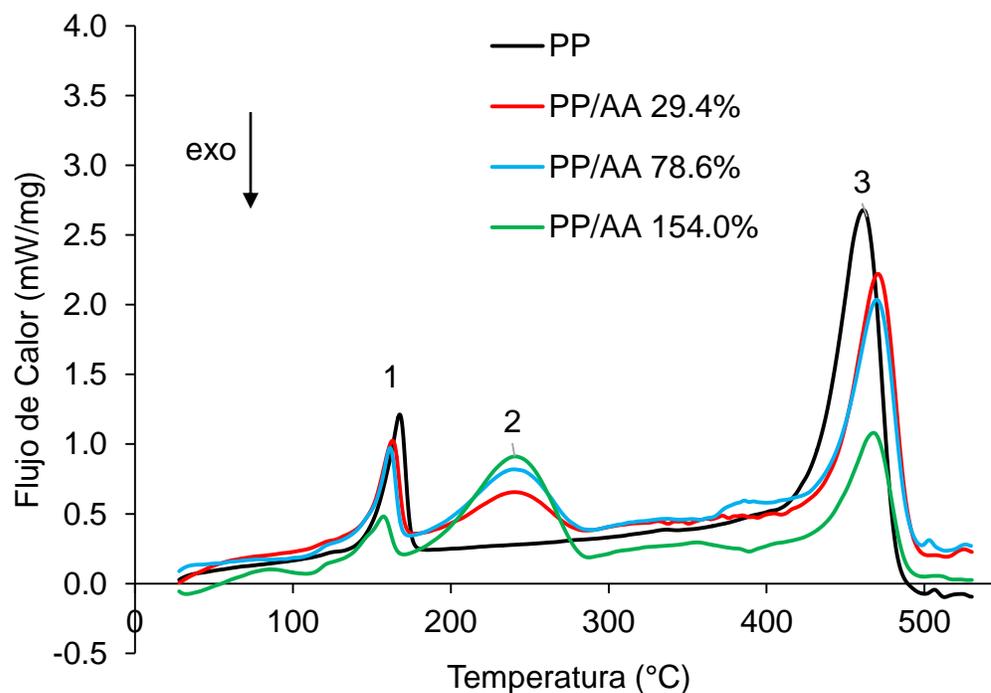


Figura 5.2 Espectro obtenido por análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido para el PP y las especies de PP-AA modificadas al 29.4%, 78.6% y 154% de AA.

Las entalpías de fusión son menores para el polipropileno modificado que para el material sin modificar lo que repercute directamente en la cristalinidad del material que es calculada como $\chi_c = \Delta H_m / \Delta H_{m_0}$ donde χ_c es la fracción de cristalinidad del material, ΔH_m es la entalpía de fusión de una muestra de un polímero semicristalino y ΔH_{m_0} es la entalpía de fusión de una muestra del mismo polímero sin modificar, en éste consideramos la entalpía del polipropileno isotáctico de 103.0 J/g obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 5.1, muestran que la cristalinidad del material disminuye conforme la modificación por injerto de AA es mayor.

Tabla 5.1 Entalpía de los materiales modificados y fracción de cristalinidad obtenida.

Material Modificado	ΔH_m	χ_c
PP-AA 29.4%	80.96	0.79
PP-AA 78.6%	75.09	0.73
PP-AA 154%	43.28	0.42

5.1.2 Caracterización de membranas modificadas PP-AcO⁻Na⁺ por TGA-DSC.

Después de la reacción de polimerización por injerto, se efectuó una reacción ácido-base para obtener el acrilato correspondiente; y se evaluó el material por análisis TGA, en el que observamos que existe humedad en el material modificado debido a los puentes de hidrógeno del acrilato con el agua y además desaparece la pérdida de peso en 180°C-300°C, es decir ya no existe la especie AA en el material debido a que todo fue llevado a la especie acrilato. El material modificado con acrilato tiene características térmicas que son muy similares a las del material sin modificar, teniendo un remanente mayor al observado para el PP debido a la presencia de carbonatos de sodio (fig. 5.3).

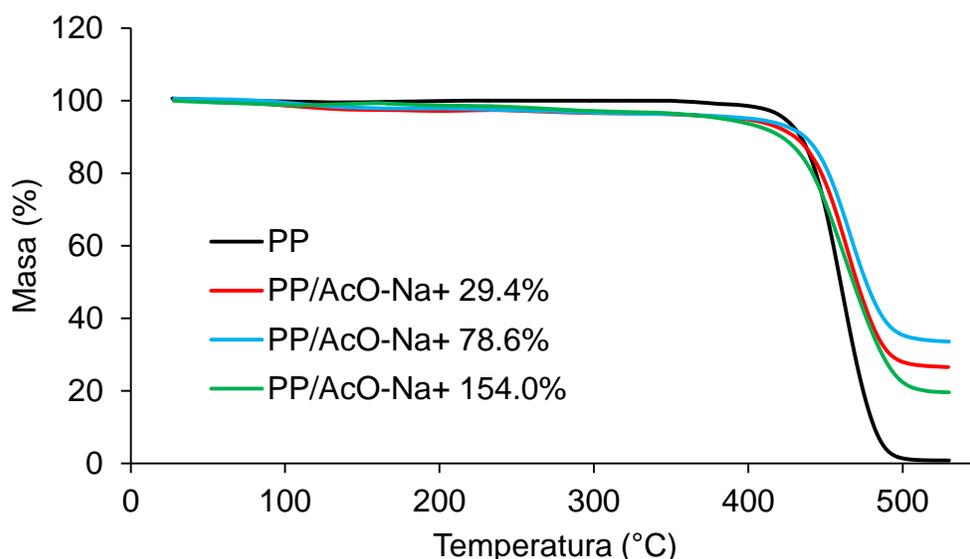


Figura 5.3 Espectro obtenido por análisis Termogravimétrico de membranas modificadas de PP-AcO⁻Na⁺ al 29.4%, 78.6% y 154%

También se realizó un análisis por DSC para el PP-AcO⁻Na⁺ (Fig.5.4) en donde se observa nuevamente que existe humedad. La temperatura de fusión del material modificado es similar a la del material sin modificar, tal como se había observado en el análisis por TGA, sin embargo, la entalpía de fusión es menor en el material funcionalizado por acrilato de sodio que la observada en el material modificado por AA, es decir, la cristalinidad disminuye nuevamente al generar el carboxilato (tabla 5.2).

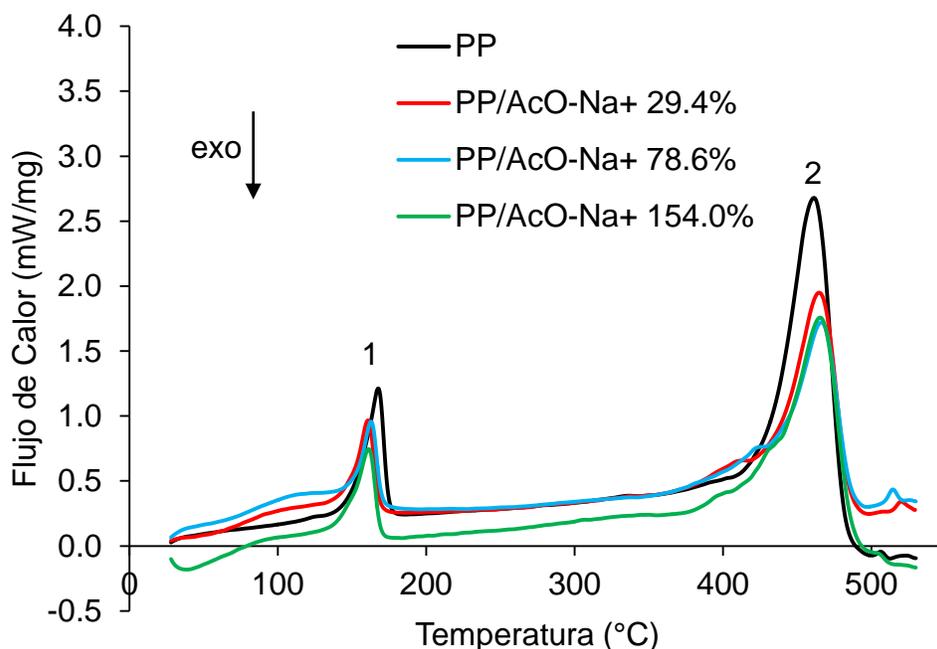


Figura 5.4 Espectro de Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido para el PP-AcO⁻Na⁺ a 29.4%, 78.6% y 154%.

Tabla 5.2 Entalpía de los materiales modificados y fracción de cristalinidad obtenida.

Material Modificado	ΔH_m	χ_c
PP-AcO ⁻ Na ⁺ 29.4%	69.91	0.68
PP-AcO ⁻ Na ⁺ 78.6%	62.95	0.61
PP-AcO ⁻ Na ⁺ 154%	77.51	0.75

5.2 Caracterización de membranas modificadas PP-AcO⁻Na⁺ por MEB-EDS.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió observar la morfología de las membranas, la cual hace evidente el cambio en la matriz polimérica de PP, correspondiente al porcentaje de injerto de acrilato de sodio en la membrana, como se puede observar en la figura 5.5. El engrosamiento de las fibras del polímero aumenta conforme se tiene un injerto mayor, el cual corresponde a la homopolimerización del monómero. Esta microscopía fue completada con un análisis EDS, lo que nos permitió conocer los elementos presentes en la membrana observando la presencia del ión sodio, por lo que afirmamos que este metal está contenido en la membrana modificada PP-AcO⁻Na⁺ (fig. 5.6)

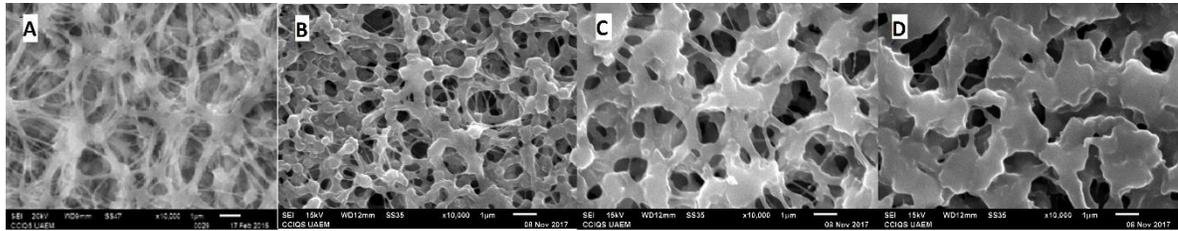


Figura 5.5 MEB-EDS de modificación del polipropileno por acrilato con soluciones de ácido acrílico A). PP, B). 29.4%, C). 78.6% y D). 154%.

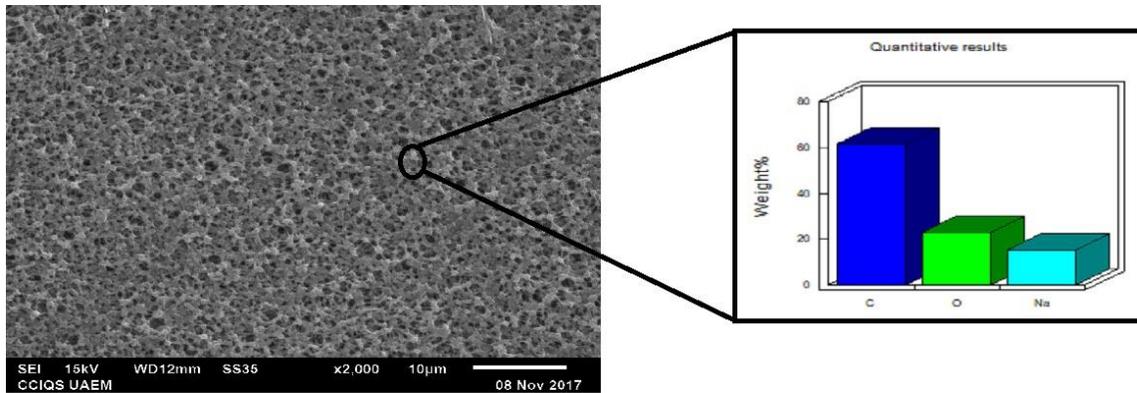


Figura 5.6 EDS de membrana modificada con acrilato de sodio al 29.4% de injerto.

5.3. Caracterización de Hidrofilicidad de las membranas modificadas PP-AcO⁻Na⁺

Para evaluar el equilibrio de nuestra membrana modificada con respecto al agua se llevaron a cabo pruebas de hinchamiento o captación del agua al colocar las membranas injertadas limpias y secas en agua destilada a diferentes tiempos (en segundos), se secaron utilizando un papel adsorbente y se pesaron rápidamente. El porcentaje de hinchamiento se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Hinchamiento (\%)} = \frac{W_S - W_D}{W_D} \times 100 \dots\dots\dots \text{Ec. 3}$$

Donde W_S y W_D son los pesos de los polímeros injertados hinchados y secos respectivamente.

Las membranas modificadas cambian su carácter hidrofóbico conforme aumenta el grado de injerto, tal como se observa en la figura 5.7, en donde la capacidad de la membrana para alcanzar el equilibrio con el agua, es mayor cuándo se modificación al 30% con respecto a la de 20% y la menor la de 10%. Se observa que el máximo porcentaje de ganancia de peso para la membrana modificada con la solución al 10% es de 500% en peso de humedad, mientras que para la del 20% es de 600% y la del 30% alcanza niveles de 800%. Es importante mencionar que la membrana de polipropileno es un material hidrofóbico (PP), por lo que no presenta afinidad por el agua.

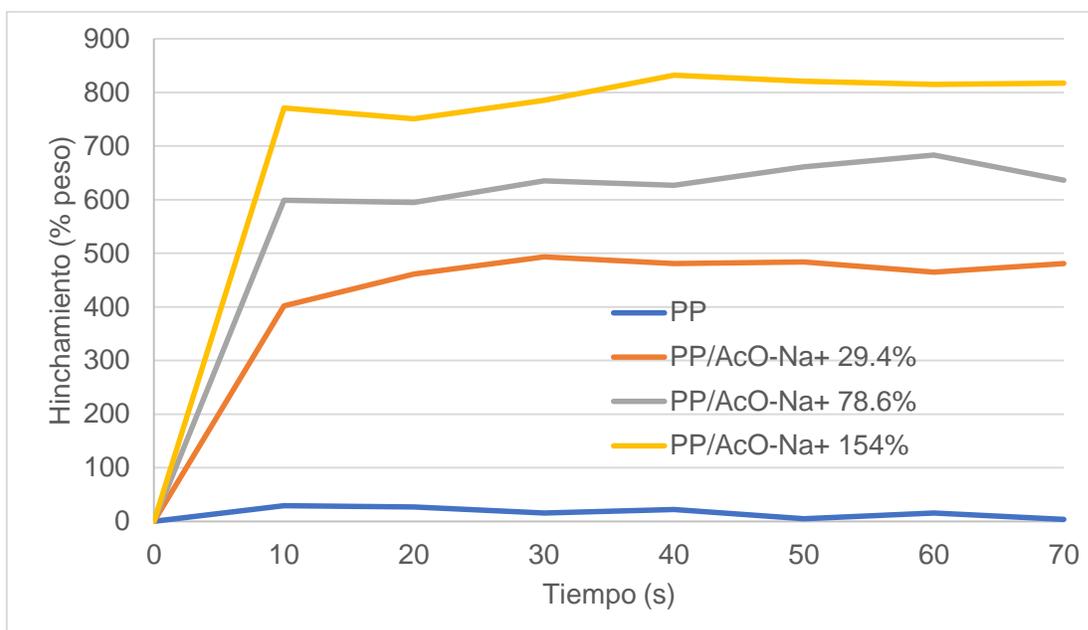


Figura 5.7 Hinchamiento de las membranas respecto al tiempo de contacto en la solución.

Por lo anterior, es factible concluir que los comportamientos de hinchamiento de las películas injertadas dependen principalmente del grado de injerto, es decir, de la cantidad de grupos hidrófilos introducidos en el copolímero de injerto (Hegazy et al. 1984).

5.4 Caracterización de membranas modificadas, PP-AA y PP-AcO⁻Na⁺ por FT-IR-ATR

La espectroscopía IR permitió observar la presencia de los diferentes grupos funcionales, utilizar esta técnica ayudo a la caracterización de los materiales, iniciando con el polipropileno (PP) el cual fue funcionalizado con ácido acrílico generando PP-AA y posteriormente obtener PP-AcO⁻Na⁺.

En La figura 5.8 se observan señales de $-\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ en el rango de $2950-2839\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a LAS vibraciones C-H de la matriz polimérica. También las señales en 2868 cm^{-1} y 1456 cm^{-1} se asignan al estiramiento y flexión del CH_2 , respectivamente. La modificación del polipropileno (PP-AA) presentó una señal de 1712 cm^{-1} correspondiente al carbonilo del ácido carboxílico del ácido acrílico injertado. La modificación de este material por hidróxido de sodio a acrilato de sodio PP-AcO⁻Na⁺ (gris), mostró la presencia de una señal en 1568 cm^{-1} , correspondiente a una frecuencia de estiramiento asimétrica del grupo carboxilato y la confirmación del estiramiento asimétrico del ión carboxilato a aproximadamente 1414 cm^{-1} (Dil and Sadeghi 2018) que nos indica que la modificación del material fue eficiente pues éstas señales no se presentan en la membrana de polipropileno, además la reacción ácido-base del ácido acrílico fue completa debido a que ya no se observa la señal correspondiente al ácido carboxílico (1718 cm^{-1}) sino que fue desplazada a 1568 cm^{-1} como corresponde al carboxilato, lo que coincide con lo publicado por Cabbanis y McVey (Cabaniss and McVey 1995).

También podemos observar una señal ancha entre 3450 y 3300 cm^{-1} para el acrilato, que, como se había observado en las pruebas de hinchamiento, es una especie muy hidrofílica y atrapa la

humedad más fácilmente. Además tiene un mayor grado de hidrofiliicidad que el PP y el PP/AA por lo que en el proceso de purificación por medio de trampas de membrana en el equipo soxhlet retiene el agua.

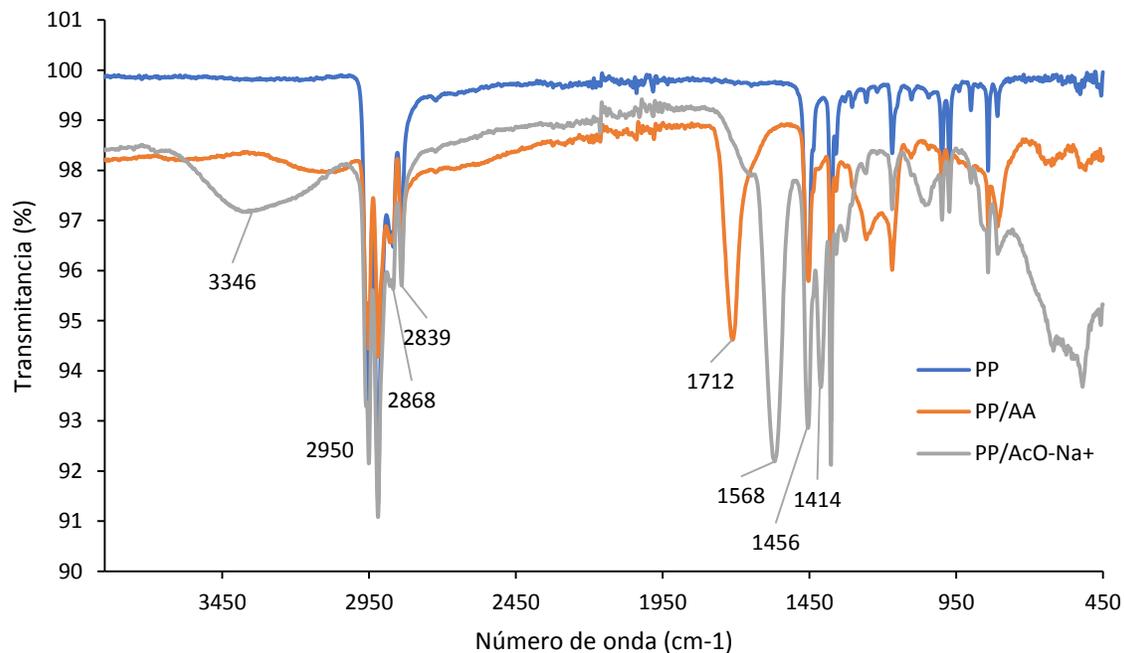


Figura 5.8 Modificación del polipropileno (azul) por ácido acrílico (naranja) y acrilato (gris)

5.8 Caracterización de membrana de PP-AcO⁻Na⁺ después de la remoción de los iones metálicos por MEB-EDS.

Para ilustrar el cambio que se genera después de la remoción, se utilizaron membranas al 10%, 20% y 30% de AcO⁻Na⁺ en contacto con una solución de 25 mL que contenía a los metales en competencia en una concentración de 10 mg/L de cada especie durante 24 horas. Posteriormente se secaron las membranas en una cámara de vacío y se caracterizaron por MEB-EDS. Observamos en la figura 5.13

las diferencias encontradas para la membrana modificada al 10% de acrilato, en donde la membrana de PP-AcO⁻Na⁺ se ve hinchada debido a la hidrofiliicidad del material.

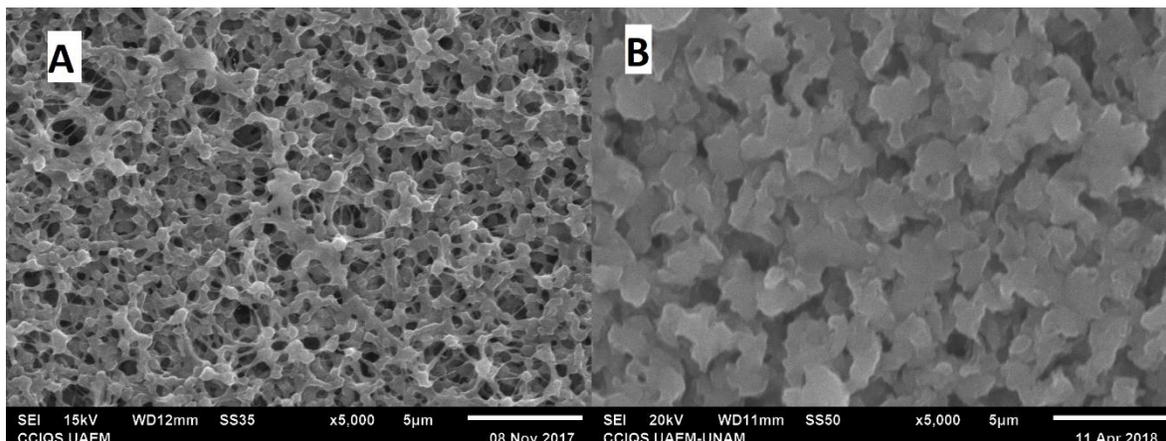


Figura 5.13 Membrana modificada con AcO⁻Na⁺ al 10%, A). sin contacto con la solución. B). después de 24 horas de contacto en un agitador orbital a 145-155 rpm con los metales de estudio en competencia.

La figura 5.14 nos muestra los cambios en la morfología de la membrana modificada al 20% de acrilato en las condiciones antes descritas, podemos observar que la morfología de la membrana se muestra menos definida después del contacto con el agua acondicionada.

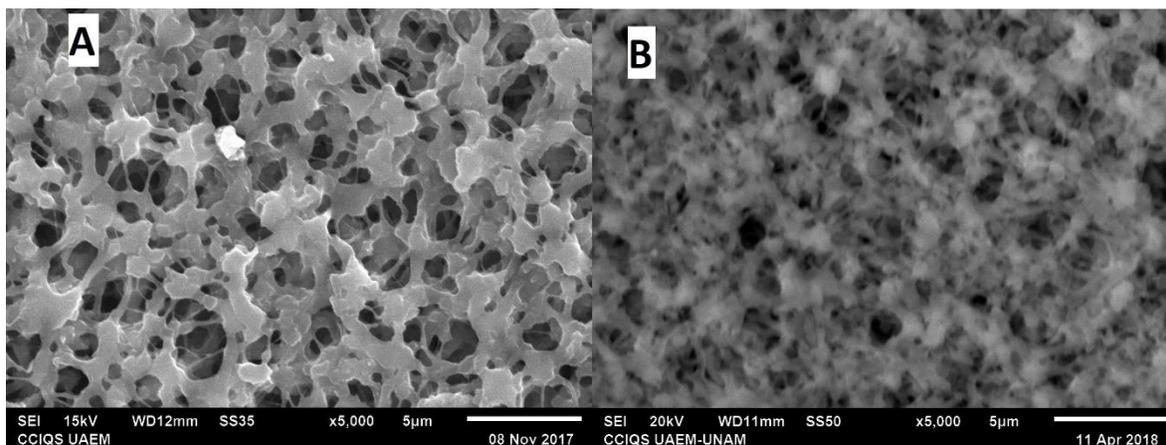


Figura 5.14 Membrana modificada con AcO⁻Na⁺ al 20% A. sin contacto con la solución. B. después de 24 horas de contacto en un agitador orbital a 145-155 rpm con los metales de estudio en competencia.

La membrana modificada con 30% de acrilato de sodio después de tener contacto con la solución durante 24 horas muestra un comportamiento similar a la membrana modificada con 20% de acrilato (fig. 5.15). Por lo anterior es posible afirmar que la disponibilidad de grupos funcionales para la coordinación de los metales no tiene relación directa con la morfología del material ya que a pesar de ser diferente en cada caso ésta no influyó en la remoción de iones, aunque sí son notables las diferencias observadas en las membranas después del contacto con las soluciones.

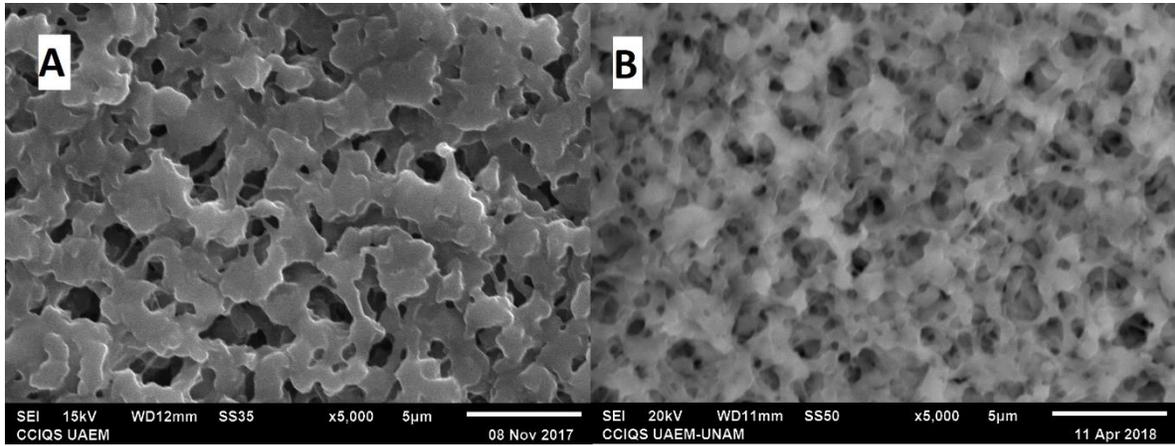


Figura 5.15 Membrana modificada con AcO^-Na^+ al 30% A. sin contacto con la solución. B. después de 24 horas de contacto en un agitador orbital a 145-155 rpm con los metales de estudio en competencia.

5.9 Caracterización de Membrana modificada $\text{PP-AcO}^-\text{Na}^+$ con XPS

5.9.1 $\text{PP-AcO}^-\text{Na}^+$ con Cadmio

La membrana modificada con acrilato de sodio que fue utilizada para la remoción del ión metálico $\text{Cd}(\text{II})$, presenta el espectro de la figura 5.16, en el que fue posible observar una señal en 407.9 eV correspondiente al orbital $3d_{5/2}$ de un átomo de cadmio, enlazado a un oxígeno y también constatamos la presencia del orbital 1s del átomo de oxígeno (Figura 5.17) con una señal correspondiente al enlace de tipo C-O de un oxígeno en 534.8 eV.

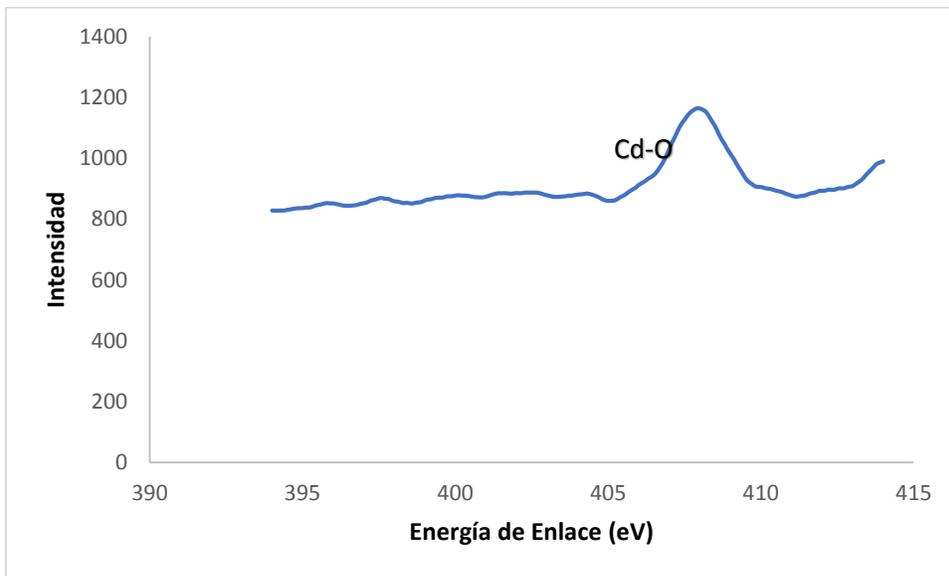


Figura 5.16 Espectro XPS de membrana modificada expuesta a una solución de cadmio Cd-O .

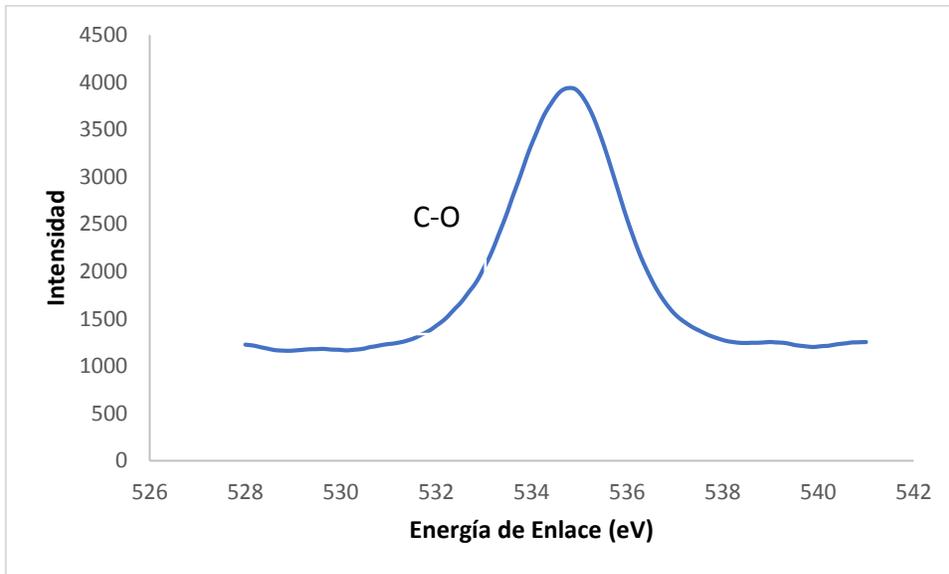


Figura 5.17 Espectro XPS de membrana modificada después de ser expuesta a una solución de cadmio, señal del orbital 1s del átomo oxígeno.

En la figura 5.18 observamos el orbital 1s del átomo de carbono, con deconvoluciones en 286.6 eV correspondiente al enlace de C unido a un oxígeno (C-O) y en 287.8 eV que corresponde a la señal de un carbono enlazado a dos oxígenos por medio de un enlace sencillo y uno doble, indicándonos la presencia del carboxilato, coincidiendo con lo reportado por Palacios-Jaimes *et al.* y Yu *et al.* Además, hay una deconvolución en 289.8 eV correspondiente al grupo carboxilo e indicando la formación de un complejo carboxilato-Cd (Yu *et al.*, 2015)

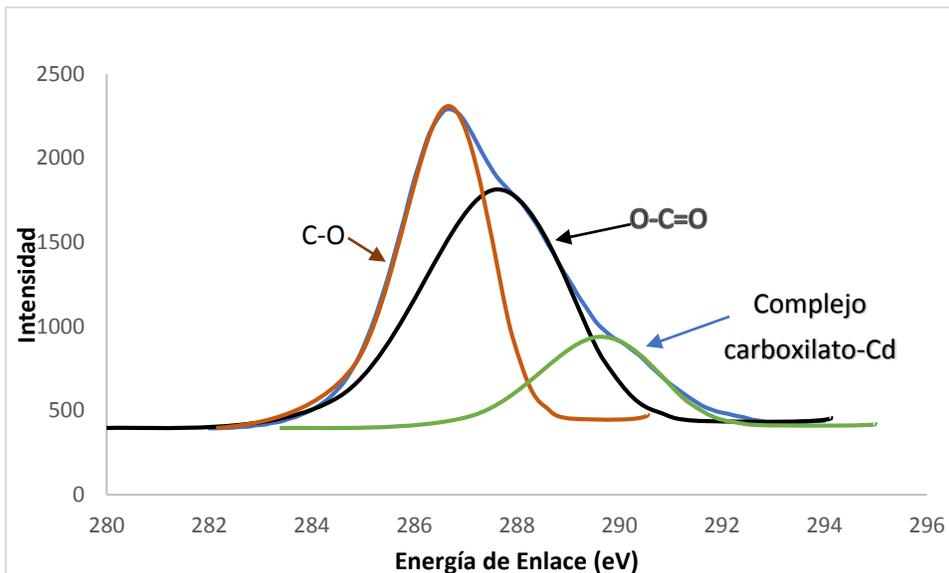


Figura 5.18 Espectro XPS de membrana modificada expuesta a una solución de cadmio con las señales correspondientes a enlaces de tipo C-O y O-C=O.

5.9.2 Membrana PP-AcO⁻Na⁺ con Cobre

Observamos deconvoluciones muy similares a las observadas en el cadmio: una en 286.1 eV y otra en 288 eV, que corresponden a las interacciones del orbital 1s del carbono con oxígenos enlazados por medio de un enlace sencillo C-O (286 eV) y con enlaces de tipo O-C=O (288 eV) indicándonos la presencia del carboxilato (Figura 5.19).

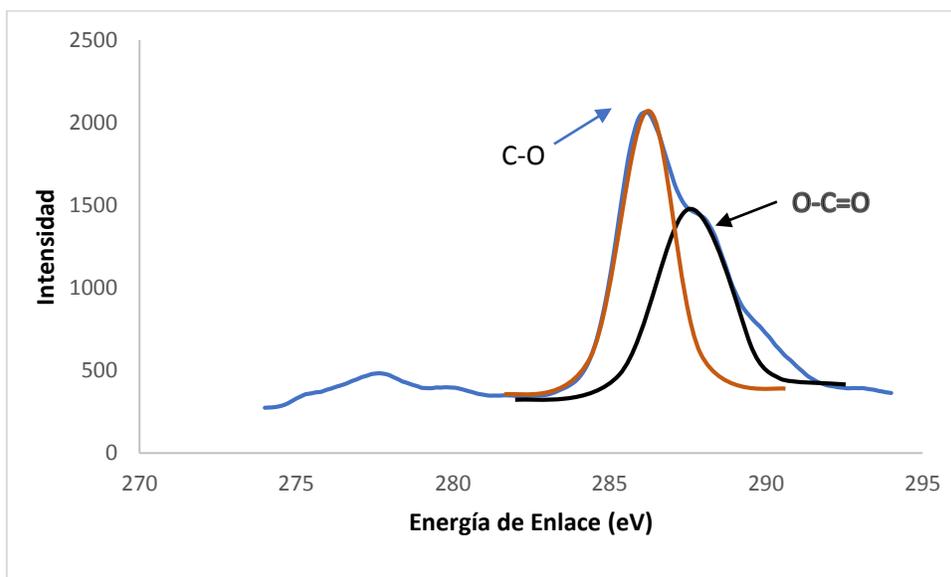


Figura 5.19 Espectro XPS de membrana modificada expuesta a una solución de cobre con señales de enlaces correspondientes a C-O y O-C=O.

Por otro lado, el orbital 1s del átomo oxígeno se encuentra en la región 529-535 eV. Es posible ver una señal correspondiente a la especie C-O en 534.1 eV (Figura 5.20).

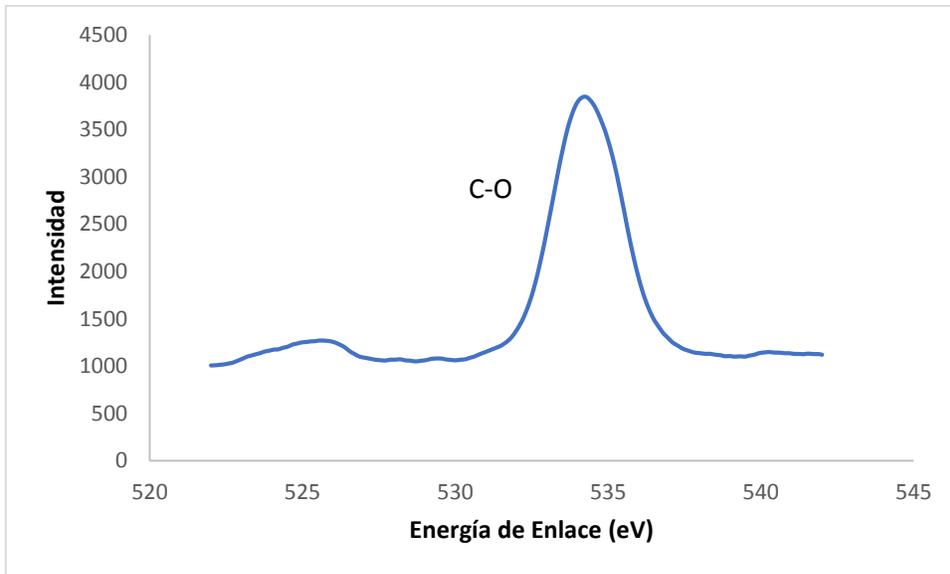


Figura 5.20 Espectro XPS de membrana modificada expuesta a una solución de cobre, señal correspondiente al orbital 1s del átomo de oxígeno.

5.9.3 Membrana PP-AcO⁻Na⁺ con Plomo

Los resultados expuestos por el espectro de XPS nos indican la presencia del metal Pb de tipo 4f_{5/2} en la señal mostrada en 140.6 (Figura 5.21).

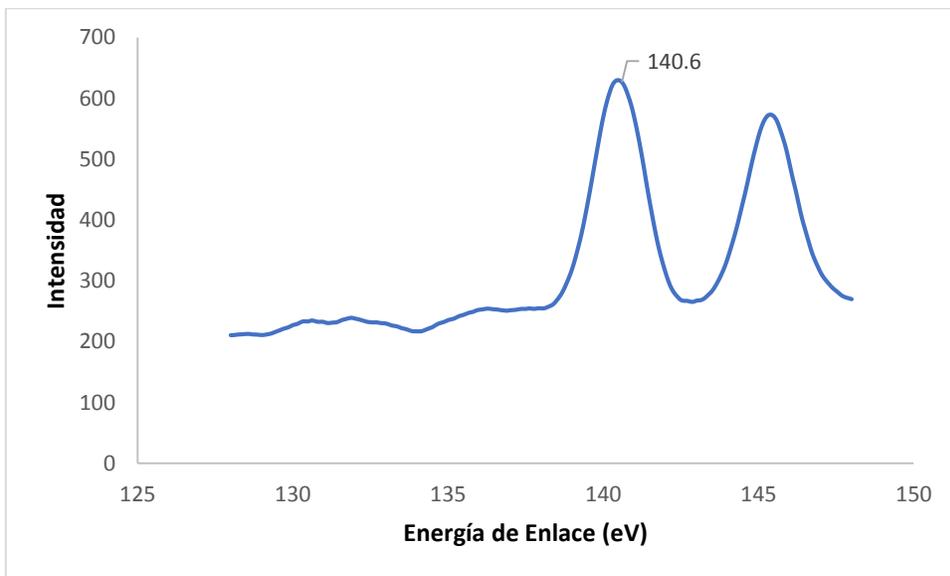


Figura 5.21 Espectro XPS de membrana modificada expuesta a una solución de plomo.

La caracterización del material fue satisfactoria ya que encontramos la presencia del orbital 1s correspondiente al oxígeno y en 534.5 eV el pico correspondiente al enlace O-C (Figura 5.22).

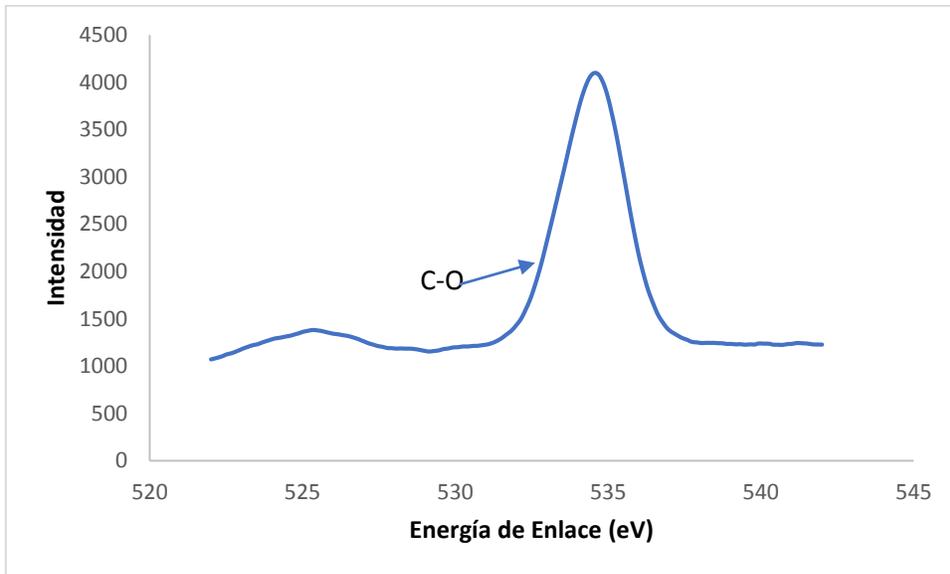


Figura 5.22 Espectro XPS de membrana modificada expuesta a una solución de plomo, la señal indica la presencia del enlace C-O.

También pudimos observar las señales en 286.4 eV correspondiente a un orbital 1s del carbono formando un enlace con un oxígeno y otra en 287.8 eV que nos indica la presencia del carboxilato por un enlace sencillo y uno doble (Figura 5.23).

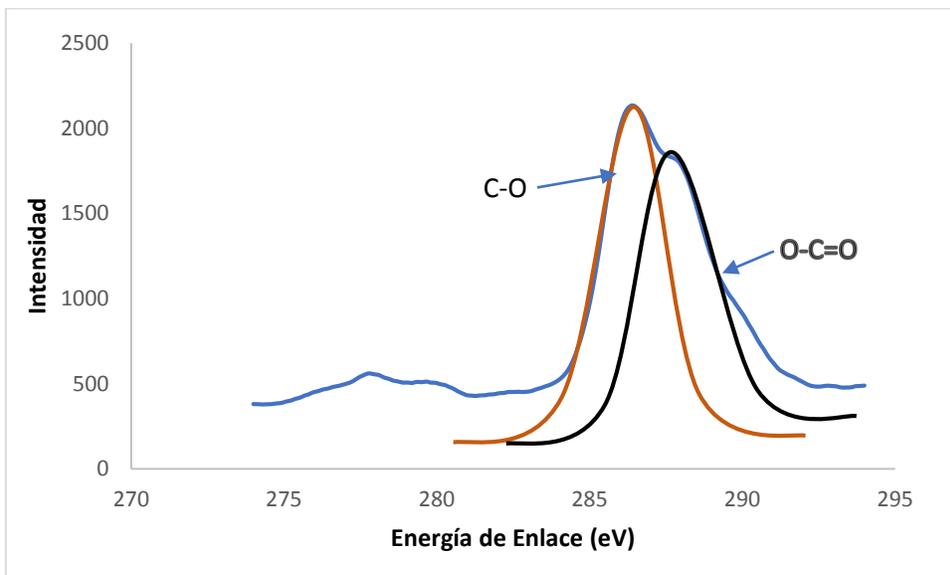


Figura 5.23 Espectro XPS de membrana modificada expuesta a una solución de plomo con enlaces de tipo C-O y O-C=O. Orbital 1s Carbono

CONCLUSIONES

Considerando soluciones al 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% y 100% de ácido acrílico en la preparación de membranas PP-AA; la membrana con mayor grado de injerto obtenido fue la modificada con la solución al 30% debido a la viscosidad del material. La viscosidad óptima para el mayor injerto correspondiente a dicha solución es de aproximadamente 2.

El análisis TGA mostró que la cristalinidad del material PP-AA disminuye al ser injertado con mayor eficiencia; es decir, el material menos cristalino fue el modificado con la solución al 30% de AA.

Fue posible obtener el carboxilato correspondiente del ácido acrílico utilizando 20% de NaOH a reflujo durante 1 hora. El análisis por EDS demuestra la presencia del ión sodio como contraión de la especie carboxilato. Y el FTIR corrobora la presencia del carbonilo del carboxilato.

La membrana PP-AcO⁻Na⁺ mostró un cambio en la estructura cristalina del material, proporcionándole mayor cristalinidad con respecto a la observada en la membrana PP-AA, debido a la presencia de los iones sodio.

La membrana PP-AcO⁻Na⁺ no presentó influencia del grado de injerto en la remoción de los iones metálicos.

Las membranas mostraron remociones por encima del 85% para todos los metales.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdel Ghaffar AM, El-Arnaouty MB, Aboufotouh ME, et al (2014) Radiation graft copolymerization of butyl methacrylate and acrylamide onto low density polyethylene and polypropylene films, and its application in wastewater treatment. *Radiat Eff Defects Solids* 169:741–753. doi: 10.1080/10420150.2013.870175
- Avila-Pérez P, Balcázar M, Zarazúa-Ortega G, et al (1999) Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. *Sci Total Environ* 234:185–196. doi: 10.1016/S0048-9697(99)00258-2
- Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res* 33:2469–2479. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00475-8
- Basolo F, Johnson R (1980) *Química de los Compuestos de Coordinación*. México
- Bhattacharya A, Misra BN (2004) Grafting: A versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications. *Prog Polym Sci* 29:767–814. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002
- Burkstrand JM (1981) Metal-polymer interfaces: Adhesion and x-ray photoemission studies. *J Appl Phys* 52:4795–4800. doi: 10.1063/1.329320
- Cabaniss SE, McVey IF (1995) Aqueous infrared carboxylate absorbances: aliphatic monocarboxylates. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 51:2385–2395. doi: 10.1016/0584-8539(95)01479-9
- Carranza-Álvarez C, Alonso-Castro AJ, Alfaro-De La Torre MC, García-De La Cruz RF (2008) Accumulation and distribution of heavy metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from an artificial lagoon in San Luis Potosí, México. *Water Air Soil Pollut* 188:297–309. doi: 10.1007/s11270-007-9545-3
- Çavuş S, Gürdağ G, Yaşar M, et al (2006) The competitive heavy metal removal by hydroxyethyl cellulose-g- poly(acrylic acid) copolymer and its sodium salt: The effect of copper content on the adsorption capacity. *Polym Bull* 57:445–456. doi: 10.1007/s00289-006-0583-6
- Dai J, Yan H, Yang H, Cheng R (2010) Simple method for preparation of chitosan/poly(acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of copper(II) from aqueous solutions. *Chem Eng J* 165:240–249. doi: 10.1016/j.cej.2010.09.024
- Dil NN, Sadeghi M (2018) Free radical synthesis of nanosilver/gelatin-poly (acrylic acid) nanocomposite hydrogels employed for antibacterial activity and removal of Cu(II) metal ions. *J Hazard Mater* 351:38–53. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.02.017
- El-Hag Ali A, Shawky HA, Abd El Rehim HA, Hegazy EA (2003) Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. *Eur Polym J* 39:2337–2344. doi: 10.1016/S0014-3057(03)00150-2
- Fasce LA, Costamagna V, Pettarin V, et al (2008) Poly(acrylic acid) surface grafted polypropylene films: Near surface and bulk mechanical response. *Express Polym Lett*

2:779–790. doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.91

- Flores-Gallardo SG, Sánchez-Valdes S, Valle LFR De (2000) Polypropylene/Polypropylene-Grafted Acrylic Acid Blends for Multilayer Films: Preparation And Characterization. *J Appl Polym Sci* 79:1497–1505
- Flores C, Del Ángel E, Frías D, Gómez A (2018) Evaluation Of Physicochemical Parameters and Heavy Metals in Water and Surface Sediment in the Ilusiones Lagoon, Tabasco, México. 18
- Förstner U, Wittman G (1983) Metal Pollution in the Acuatic Environment, 2nd edn. Heidelberg
- Gabbott P (2007) Principles and Applications of Thermal Analysis. India
- Güçlü G, Al E, Emik S, et al (2010) Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by Starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels. *Polym Bull* 65:333–346. doi: 10.1007/s00289-009-0217-x
- Hayashi T, Mukouyama M, Sakano K, Tani Y (1993) Degradation of a sodium acrylate oligomer by an Arthrobacter sp. *Appl Environ Microbiol* 59:1555–1559. doi: 10.1021/la904615u
- Hegazy EA, Dessouki AM, Rabie AM (1984) Membranes Obtained by Preirradiation Grafting of Acrylic Acid onto Poly (tetrafluoroethylene- Perfluorovinyl Ether). 22:3673–3685
- Herbello P (2007) Especiación de Metales Pesados Mediante la Formación de Quelatos. Universidad de Santiago de Compostela
- Hernández A (2000) El cuidado del Medio Ambiental, 1°. México
- Hestekin JA, Bhattacharyya D, Sikdar SK, Kim BM (1998) MEMBRANES FOR TREATMENT OF HAZARDOUS WASTEWATER. In: Meyers RA (ed) Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation, 2nd edn. John Wiley & Sons Incorporated, New York, NY, pp 2684–2708
- IICA (1983) Relacion Agua Suelo Planta Requirements de Agua de Las Plantas Enrelacion Con El Clima Y El Suelo Para Una Produccion Optima. Santo Domingo
- Järup L (2003) Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bull* 68:167–182. doi: 10.1093/bmb/ldg032
- Jiménez-Cisneros BE (2001) La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. México
- Koç M, Karabudak E (2018) History of spectroscopy and modern micromachined disposable Si ATR-IR spectroscopy. *Appl Spectrosc Rev* 53:420–438. doi: 10.1080/05704928.2017.1366341
- Leal-Ascencio MT, Miranda S, María E, et al (2009) Metals Pollution in El Limon Lagoon, Chiapas, Mexico [Contaminación Por Metales En La Laguna El Limón, Chiapas, México]. 10:415–421
- Lee N, Amy G, Croue JP, Buisson H (2005) Morphological analyses of natural organic matter (NOM) fouling of low-pressure membranes (MF/UF). *J Memb Sci* 261:7–16. doi: 10.1016/j.memsci.2005.02.039

- Lee S, Kim N, Cho S, et al (2017) Application of organic-inorganic hybrid composite particle for removal of heavy metal ions from aqueous solution and its toxicity evaluation. *Eur Polym J* 95:335–347. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.08.029
- Li N, Bai R (2006) Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly(acrylic acid). *Ind Eng Chem Res* 45:7897–7904. doi: 10.1021/ie060514s
- Li W, Zhao H, Teasdale PR, et al (2002) Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. *React Funct Polym* 52:31–41. doi: 10.1016/S1381-5148(02)00055-X
- Liu C, Jia J, Liu J, Liang X (2018) Hg selective adsorption on polypropylene-based hollow fiber grafted with polyacrylamide. *Adsorpt Sci Technol* 36:287–299. doi: 10.1177/0263617416689480
- Liu K, Zhou NY, Xie CX, et al (2017) Design dopamine-modified polypropylene fibers towards removal of heavy metal ions from water. *AIP Adv* 7:. doi: 10.1063/1.4979925
- Manahan S (2007) *Introducción a la Química Ambiental*, 1°. México
- Molina-Martínez S (2013) Preparación de membranas porosas a partir de poliamidas aromáticas hidrofílicas. Estudios de aplicación en operaciones de ultrafiltración y pervaporación. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
- Morlay C, Cromer M, Mougnot Y, Vittori O (1999) Potentiometric study of Cd (II) and Pb (II) complexation with two high molecular weight poly (acrylic acids); comparison with Cu (II) and Ni (II). *Talanta* 48:1159–1166
- Naseem R, Tahir SS (2001) REMOVAL OF Pb(II) FROM AQUEOUS/ACIDIC SOLUTIONS BY USING BENTONITE AS AN ADSORBENT. *Water Res* 35:3982–3986. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00130-0
- Platzer S, Kar M, Leyma R, et al (2017) Task-specific thioglycolate ionic liquids for heavy metal extraction: Synthesis, extraction efficacies and recycling properties. *J Hazard Mater* 324:241–249. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.054
- Poyatos M, McNamara W, Incarvito C, et al (2007) A planar chelating bitriazole N-heterocyclic carbene ligand and its rhodium(III) and dirhodium(II) complexes. *Chem Commun* 5:2267–2269. doi: 10.1039/b705246d
- Qi X, Jia X, Yang Y, Niu L e. (2009) Formation and recovery of Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺+macromolecular complexes with polystyrene and acrylic acid. *Hydrometallurgy* 96:269–274. doi: 10.1016/j.hydromet.2008.11.001
- Rhee DS, Mavlyankariev S (2012) Preparation of Buoyant Adsorbent for the Removal of Heavy Metal Ions in Rainwater Runoff: Characteristics of Manganese – Dioxide – Coated Polypropylene Granules. *Adv Mater Res* 586:103–106. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.586.103
- Rifi EH, Leroy MJF, Brunette JP, Schloesser-Becker C (1994) Extraction of Copper, Cadmium and Related Metals With Poly(Sodium Acrylate - Acrylic Acid)Hydrogels. *Solvent Extr Ion Exch*

12:1103–1119. doi: 10.1080/07366299408918256

Sadeghi-Kiakhani M, Arami M, Gharanjig K (2013) Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions. *J Environ Chem Eng* 1:406–415. doi: 10.1016/j.jece.2013.06.001

Sebastian N, George B, Mathew B (1998) (Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies). *Polym Degrad Stab* 60:371–375. doi: 10.1016/S0141-3910(97)00095-5

Sharpe A (1993) *Química Inorgánica*. España

Taher NH, Dessuoki AM, El-Arnaouty MB (1998) Radiation initiated graft copolymerization of N-vinyl pyrrolidone and acrylamide onto low density polyethylene films by individual and binary system. *Radiat Phys Chem* 53:437–444. doi: 10.1016/S0969-806X(98)00008-5

Talavera-Mendoza O, Yta M, Moreno-Tovar R, et al (2005) Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *Geofis Int* 44:49–64

Tapiero H, Townsend DM, Tew KD (2003) Trace elements in human physiology and pathology. Copper. *Biomed Pharmacother* 57:386–398. doi: 10.1016/S0753-3322(03)00012-X

Tomaszewska J, Smektała P, Zgłobicka I, et al (2018) Non-woven polypropylene fabric modified with carbon nanotubes and decorated with nanoakaganeite for arsenite removal. *Int J Environ Sci Technol* 15:1831–1842. doi: 10.1007/s13762-017-1559-9

Wozniak EM, Martineau JR (2007) Quelatos / Complejos Derivados Naturales de Cytosyme. 10:1–8

Xu ZK, Dai QW, Liu ZM, et al (2003) Microporous polypropylene hollow fiber membranes: Part II. Pervaporation separation of water/ethanol mixtures by the poly(acrylic acid) grafted membranes. *J Memb Sci* 214:71–81. doi: 10.1016/S0376-7388(02)00536-7