

**Diseño de hidrogeles basados en complejos biopoliméricos con
capacidad de remoción de metales pesados**

Tesis que presenta

Linda Mey Lin Niño Parra

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias (Energía y Medio Ambiente)



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00083

Matrícula: 2191803168

Diseño de hidrogeles basados en complejos biopoliméricos con capacidad de remoción de metales pesados



Linda Mey Lin Niño Parra
LINDA MEY LIN NIÑO PARRA
ALUMNA

REVISO

Rosalía Serrano de la Paz
MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 10:00 horas del día 24 del mes de agosto del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. FRANCISCO CRUZ SOSA
DRA. ANA GUADALUPE ESTRADA FERNANDEZ
DR. JUAN CARLOS CUEVAS BERNARDINO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: LINDA MEY LIN NIÑO PARRA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

Jesús Alberto Ochoa Tapia
DR. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

Francisco Cruz Sosa
DR. FRANCISCO CRUZ SOSA

VOCAL

Ana Guadalupe Estrada Fernandez
DRA. ANA GUADALUPE ESTRADA FERNANDEZ

SECRETARIO

Juan Carlos Cuevas Bernardino
DR. JUAN CARLOS CUEVAS BERNARDINO



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Energía y Medio Ambiente

Diseño de hidrogeles basados en complejos biopoliméricos con capacidad de remoción de metales pesados

Tesis

Que para obtener el grado de
MAESTRA EN CIENCIAS
(ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)

Presenta:

Ing. Linda Mey Lin Niño Parra
Matrícula: 2191803168

Linda Mey Lin Niño Parra
Linda Mey Lin Niño Parra.

Asesora:

Dra. Angélica Román Guerrero

Sinodales:

Dra. Ana Guadalupe Estrada Fernández

Dr. Francisco Cruz Sosa

Dr. Juan Carlos Cuevas Bernardino

Iztapalapa, Ciudad de México, agosto 2021

AGRADECIMIENTOS

La Maestría en Ciencias (Energía y Medio Ambiente) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT y cuenta con el apoyo del mismo Consejo bajo el convenio 003893, por lo que agradece la beca otorgada bajo el número de CVU 1002599 para el desarrollo de esta tesis.

Al comité de Posgrado en Energía y Medio Ambiente, a los maestros que integran el posgrado, a la asistencia de posgrado y al departamento de sistemas escolares por su apoyo durante los diferentes procesos académicos y administrativos.

A la Dra. Angélica Román Guerrero por su confianza, asesoría y paciencia durante el desarrollo del presente trabajo. Gracias también por sus comentarios, correcciones e instrucciones, que en lo personal y profesional me han enseñado mucho.

A mis sinodales, Dra. Ana Guadalupe Estrada Fernández, Dr. Francisco Cruz Sosa y Dr. Juan Carlos Cuevas Bernardino, por sus comentarios y recomendaciones para la conclusión del presente trabajo.

DEDICATORIAS

A Dios por su inmenso amor, por permitirme alcanzar este resultado, por guiarme en cada paso y por nunca soltarme de su mano.

A mi esposo Hugo Alexis y a mi hijo Santiago por su compañía y por su amor.

A mis padres Luz Marina y Ricardo, a mi abuelita María del Carmen, a mis hermanos Jhonnatan, Daniel y Juliana y a mi tío Juanito, por ser mi fortaleza y por ser tan especiales conmigo. Agradecimiento también para mi tía María, mis primas Zamira y Benghy y mi ahijadita Nicolette.

A la familia Álvarez Martín, por acogerme en su hogar como a una hija y hermana, y por todo el apoyo incondicional que nos han dado.

A mis amigas Diana y Karen por su amistad sincera y por sus palabras de cariño que siempre me han brindado.

A Lorena y Edison por estar pendientes de nosotros y por hacer parte de nuestra familia. Agradecimiento especial también para la familia Martínez Martín y para la tía Isabel Martín.

A Ana y Fanny por su amistad y compañía durante este proceso.

A mis compañeros de laboratorio, Abraham, Luis, Brenda y Lulú por sus comentarios, enseñanzas y paciencia.

“Un niño, un profesor, un lápiz y un cuaderno pueden cambiar el mundo”

Malala Yousafzai



Índice

Resumen.....	7
1. Antecedentes.....	9
1.1. Contaminación del suelo	10
1.2. Metales Pesados	13
1.2.1. Plomo (Pb)	15
1.3. Técnicas de remediación ambiental para suelos contaminados por metales pesados	17
1.3.1. Factores que determinan el uso de tecnologías de remediación	19
1.3.2. Bioadsorción	20
1.3.2.1. Hidrogeles	21
1.3.2.2. Síntesis de hidrogeles	25
1.3.2.3. Microondas y Ultrasonido.....	29
1.3.2.4. Quitosano	31
1.3.2.5. Alginato de sodio	34
2. Justificación.....	35
3. Hipótesis	36
4. Objetivos.....	37
4.1. Objetivo General	37
4.2. Objetivos Específicos.....	37
5. Metodología.....	38
5.1. Estrategia experimental.....	38
5.2. Materiales	39
5.3. Determinación del número de miliequivalentes.....	39
5.4. Potencial zeta (ξ)	40
5.5. Obtención de hidrogeles.....	40
5.6. Microscopia óptica	42
5.7. FTIR	42
5.8. Propiedades reológicas de hidrogeles	43

5.9. Evaluación del secuestro de Pb^{2+} en hidrogeles.....	43
5.10. Análisis estadístico	44
6. Resultados.....	45
6.1 Establecimiento de condiciones de formación y síntesis de hidrogeles.....	45
6.2. Caracterización de hidrogeles de Q:AS basados en complejos coacervados.....	49
6.2.1 Microscopía óptica	49
6.2.2 FTIR.....	51
6.2.3. Propiedades reológicas de hidrogeles.....	57
6.3. Evaluación de la capacidad de secuestro de Pb^{2+}	60
7. Conclusiones.....	68
8. Bibliografía.....	71

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1. Propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Adaptado de Díaz & Medina (2015).</i>	10
<i>Figura 1.2 Clasificación de contaminantes de acuerdo con propiedades fisicoquímicas (Adaptado de Swartjes, 2011).</i>	12
<i>Figura 1.3 Criterios de clasificación de las tecnologías empleadas en la remediación de suelos contaminados (Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002).</i>	18
<i>Figura 1.4 Diagrama de estructuración de hidrogeles por mecanismos físicos (izq.) y químicos (der.) (Harris, 2016)</i>	22
<i>Figura 1.5 Clasificación de los hidrogeles (Martínez, 2016).</i>	23
<i>Figura 1.6 Estructura de un hidrogel semi-IPN y uno convencional (Ramírez et al., 2016).</i>	24
<i>Figura 1.7 Estructura de las redes DR (en gris la red más entrecruzada, en rojo la menos entrecruzada) (Ramírez et al., 2016).</i>	25
<i>Figura 1.8 Mecanismos de entrecruzamiento empleados para la síntesis de hidrogeles. Elaboración propia.</i>	26
<i>Figura 1.9 Estructura química del quitosano.</i>	31
<i>Figura 1.10 Estructura de la interacción de quitosano-alginato (Sukhodub et al., 2016).</i>	34
<i>Figura 5.1 Estrategia experimental empleada para la realización de este proyecto</i>	38
<i>Figura 6.1 Perfiles de titulación de biopolímeros: a) Alginato de sodio (AS) y b) Quitosano.</i>	46
<i>Figura 6.2 Perfil de potencial zeta para Q y AS al 1% (p/p) como función del pH.</i>	47
<i>Figura 6.3 a) Formación de hidrogeles basados en complejos coacervados de Q: AS y empleando sólo agitación para llevar a cabo el mezclado; b) obtención de hidrogeles de Q-AS después de centrifugación.</i>	48
<i>Figura 6.4 Micrografías de los hidrogeles basados en complejos coacervados de Q: AS.</i>	51
<i>Figura 6.5 Espectros de FTIR de los biopolímeros individuales: a) Q, b) AS, y de los hidrogeles formados con los complejos coacervados mediante: c) AG, d) MO, e) US y f) MO-US.</i>	54
<i>Figura 6.6 Curvas de flujo para los hidrogeles de Q:AS: a) en función del esfuerzo de corte y b) en función de la viscosidad aparente.</i>	57
<i>Figura 6.7 Perfiles de módulos viscoelásticos G' y G'' para hidrogeles de Q: AS sintetizados empleando a) AG, b) MO, c) US, y d) MO-US.</i>	59
<i>Figura 6.8 a) Espectro de absorbancia en UV-Vis para solución de Pb^{2+}; b) construcción de curva patrón a partir de los datos de absorbancia. c) fotografía de los hidrogeles Q: AS en contacto con soluciones de Pb^{2+} a distintas concentraciones</i>	61
<i>Figura 6.9 Porcentaje de remoción de Pb por los hidrogeles de Q: AS (barras-izq.) y concentración de Pb^{2+} libre en sobrenadante (dispersión de datos, der.), en función de la concentración de Pb^{2+} inicial.</i>	62
<i>Figura 6.10 Perfiles de FTIR de los hidrogeles de Q:AS cargados con Pb obtenidos mediante distintos métodos: a) AG, b) MO, c) US, y d) MO-US.</i>	66

Índice de Tablas

<i>Tabla 1 Movilidad y disponibilidad relativa de metales pesados según el tipo de interacción con los componentes del suelo.</i>	15
<i>Tabla 2 Características estructurales deseables en los biopolímeros que participan en procesos de coacervación compleja.</i>	28
<i>Tabla 3 Investigaciones realizadas sobre el uso de hidrogeles de quitosano para la remoción de metales pesados.</i>	33
<i>Tabla 4 Parámetros reológicos para los hidrogeles de complejos coacervados de Q:AS.</i>	58
<i>Tabla 5 Estudios realizados sobre la aplicación de hidrogeles de quitosano para la remoción de metales pesados.</i>	64

Resumen

El presente trabajo realizó un acercamiento al diseño de hidrogeles de quitosano y alginato de sodio (Q:AS), con capacidad de remoción de metales pesados para su posible aplicación en sistemas modelo de suelos contaminados. La estrategia experimental se llevó a cabo en tres etapas. La primera etapa contempló el establecimiento de las condiciones óptimas para la obtención de hidrogeles mediante la determinación del número de equivalentes y potencial zeta de los biopolímeros, resultando las relaciones másicas (Q:AS) de 1:1 y 1:0.8 y un pH de 4 como óptimos para la coacervación. Bajo las condiciones mencionadas se sintetizaron hidrogeles de Q:AS, aplicando técnicas de agitación (AG), microondas (MO), ultrasonido (US) y MO-US, con la finalidad de identificar en las etapas posteriores del estudio, posibles mejoras a nivel estructural o en la capacidad de remoción de metales pesados por parte de los hidrogeles. Como resultado de la primera etapa se encuentra que se presentaron mayores rendimientos de material para la relación másica 1:1, además de un mayor rendimiento para la técnica MO-US en comparación con las demás técnicas aplicadas. La caracterización de los hidrogeles de Q:AS previamente sintetizados se llevó a cabo durante la segunda etapa, la cual contempló el análisis mediante Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), reología y microscopía óptica. La microscopía óptica permitió identificar posibles mejoras a nivel estructural mediante el uso de US mientras que vía FTIR se logró establecer la formación efectiva de coacervados gracias al incremento de las señales asociadas a los grupos funcionales característicos de Q y AS (NH^{2+} y COO^-), las cuales presentaron una mayor intensidad en los coacervados en comparación con los biopolímeros sin coacervar. La aplicación de AG, MO, US y MO-US podría eventualmente asociarse con los cambios en la intensidad de algunas señales (banda de 1082 cm^{-1}), debido a que estas técnicas pueden ocasionar una ruptura en la estructura de los

biopolímeros, conduciendo a la exposición de un mayor número de grupos funcionales y contribuyendo a una mayor reticulación en el hidrogel. El análisis reológico mostró un comportamiento de flúidos pseudoplásticos o reoadelgazantes en los hidrogeles sintetizados así como una diferenciación entre hidrogeles con mayor y menor estructuración dependiendo de la técnica de síntesis utilizada. La evaluación del secuestro de Pb^{2+} por parte de los hidrogeles de Q:AS se desarrolló a lo largo de la tercera etapa, en donde mediante el uso de espectrofotometría se evaluó el efecto de la concentración de Pb^{2+} y de la aplicación de AG, MO, US y MO-US. Durante la tercera fase se estableció que factores tales como la concentración inicial de Pb^{2+} y la síntesis de hidrogeles podrían tener un efecto significativo sobre la remoción de este metal pesado. El uso de US y MO-US mejoró significativamente el porcentaje de remoción de Pb^{2+} de la fase sobrenadante libre del hidrogel, por lo que es de suponer que estas dos tecnologías mejoran la capacidad de interacción de los biopolímeros y los iones metálicos.

1. Antecedentes

La presencia de procesos de deterioro o degradación de los recursos ambientales representan un fenómeno actual en todo el mundo, los cuales pueden tener diferentes impactos en las actividades humanas, que van desde la reducción en la capacidad para producir bienes económicos, así como de realizar funciones de regulación relacionadas directamente con el bienestar y salud humana, destacando principalmente la productividad agropecuaria, así como el mantenimiento de la calidad del agua y del aire. En este sentido, el suelo es considerado como el recurso que provee de soporte a todos los seres vivos, ya que suministra los nutrientes indispensables para la sobrevivencia de los microorganismos y las plantas, proporciona lo necesario para el desarrollo de actividades humanas como la agricultura, industria, infraestructura, entre otros. En la Figura 1.1 se muestran las principales características fisicoquímicas del suelo.

Debido a que este recurso ambiental participa activamente en los diferentes ciclos biológicos, el transporte de sustancias químicas y elementos entre los diferentes recursos ambientales resulta de gran importancia para el mantenimiento de estos (Marín, 2005; Díaz & Medina, 2015). En México, la degradación de la calidad de los suelos se ha asociado al desarrollo de actividades antrópicas como el cambio en el uso de suelo, el sobrepastoreo, así como el desarrollo industrial y urbano (Semarnat y C.P., 2003).

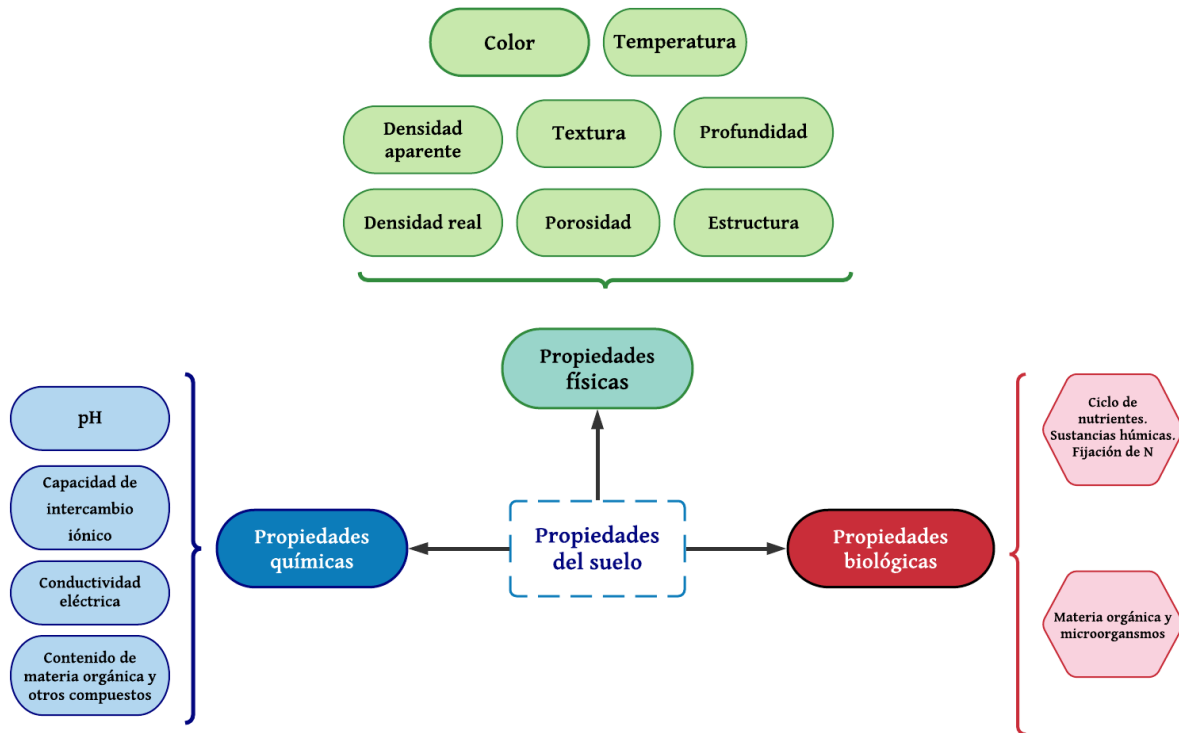


Figura 1.1. Propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Adaptado de Díaz & Medina (2015)

1.1. Contaminación del suelo

En las últimas décadas, la contaminación se ha convertido en uno de los principales factores que amenazan la vida en el planeta. Este problema se ha intensificado recientemente debido al crecimiento de la industrialización y urbanización (Zerrouki & Melila, 2021). Diversas organizaciones y convenciones internacionales se han realizado, logrando la firma de convenios como la “Carta Europea de Suelos” emitida en 1972 por la Comunidad Europea, donde se reconoce al suelo como principal soporte de la vida y uno de los “*activos*” más valiosos con los que cuenta el hombre; o bien la celebración de la Cumbre de Río (1992). Dejó de considerarse al suelo como un recurso con capacidad continua y casi infinita de depuración de contaminantes, y se reconoció la necesidad de brindar protección a este recurso respecto a la contaminación

producida por el hombre, con la finalidad de alcanzar un desarrollo sostenible de la vida en el planeta, la amenaza y el riesgo de contaminación persisten (Zerrouki & Melila, 2021).

La contaminación del suelo se define como la entrada de cuerpos o elementos ajenos al componente suelo, agentes que puedan afectar a los organismos que allí habitan, o alterar las características de este. Dichos elementos o agentes pueden ser introducidos a través de diversas fuentes de contaminación, ya sea como producto de fenómenos de origen natural como la actividad volcánica, incendios forestales, y lixiviación de minerales, o bien debido al desarrollo de actividades antrópicas como la disposición de residuos derivados de actividades domésticas, municipales, industriales, desechos agrícolas y mineros, o bien productos derivados del petróleo, entre otros, las cuales pueden producir diversas perturbaciones que pueden desencadenar en la pérdida de calidad y funcionalidad del suelo (Dzul-Caamal *et al.*, 2020; Huertos & Baena, 2008; Koul & Taak, 2018).

De acuerdo con Swartjes (2011), los contaminantes pueden agruparse, según con sus propiedades fisicoquímicas, en seis categorías principales: metales y metaloides; hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs); contaminantes aromáticos monocíclicos; contaminantes orgánicos persistentes (COPs), compuestos orgánicos volátiles (COVs); y organoclorados (Figura 1.2).



Figura 1.2 Clasificación de contaminantes de acuerdo con propiedades fisicoquímicas (Adaptado de Swartjes, 2011).

En la actualidad, la contaminación por metales pesados representa una problemática relevante debido a su incidencia en suelos y agua. De acuerdo con Covarrubias & Peña Cabriales (2017), en México la contaminación asociada a la presencia de metales pesados va en aumento, con una relación directa a la intensificación de las actividades antrópicas como la minería y la agricultura intensiva, destacando la presencia del mercurio (Hg), arsénico (As), cromo (Cr) y plomo (Pb), como los más importantes debido a su toxicidad y abundancia. Asimismo, estos autores destacan que los estados mexicanos con mayor afectación por las altas concentraciones de dichos contaminantes son los estados de Zacatecas, Hidalgo, San Luis Potosí y Querétaro.

Duffus (2002) reportó que los metales pesados han sido definidos y clasificados basándose en diferentes criterios; por ejemplo, según su densidad (>4), alto peso y número atómico, reactividad o radioactividad, toxicidad para animales y procesos aeróbicos o anaeróbicos (aunque no todos sean densos o metálicos). A este grupo pertenecen los elementos químicos como el plomo (Pb), cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), mercurio (Hg), níquel (Ni), cobalto (Co),

arsénico (As), selenio (Se), estaño (Sn) y zinc (Zn). Este tipo de compuestos pueden hallarse naturalmente en suelos en concentraciones bajas, algunos actúan como micronutrientes necesarios para el crecimiento de plantas, animales y humanos, sin embargo, cuando se encuentran en concentraciones elevadas, generan efectos tóxicos, debido a que tienden a acumularse en tejidos con facilidad. Los metales pesados son considerados como contaminantes persistentes y con mayor complejidad para remediar en la naturaleza.

1.2. Metales Pesados

Los metales pesados representan un grupo de elementos con propiedades metálicas agrupadas en los metales de transición, metaloides, lantánidos y actínidos (Singh et al., 2011), algunos de estos elementos actúan como cofactores para algunas enzimas, mientras que otros representan riesgos para el funcionamiento celular correcto (Theron et al., 2012), dentro de los cuales se encuentra el arsénico, cadmio, plomo, mercurio, plutonio, vanadio y tungsteno (Atobatele & Olutona, 2015; González Henao & Ghneim-Herrera, 2021).

La contaminación originada por metales pesados se ha asociado al desarrollo de actividades antrópicas como la producción industrial, producción agrícola, quema de combustibles fósiles, minería y extracción de metales, así como la disposición de residuos (Alloway, 2013). En el caso de la disposición de los metales pesados en suelo, su permanencia en el sitio de contaminación está determinada por las propiedades fisicoquímicas y biológicas del suelo, así como de las condiciones meteorológicas de la zona, lo que puede conducir a procesos de fijación, secuestro, movilización o transporte de estos compuestos (Pagnanelli et al., 2004). Los metales pesados que han sido incorporados al ambiente generalmente se encuentran disueltos en la fracción húmeda del suelo, ocupando sitios de intercambio sobre componentes inorgánicos del

suelo, adsorbidos en componentes inorgánicos del suelo, asociados con materia orgánica no soluble del suelo, o bien en forma de precipitados sólidos puros o mixtos (Koul & Taak, 2018; Mukwaturi & Lin, 2015; Pagnanelli et al., 2004).

Cabe mencionar que la movilidad de los metales pesados generalmente es baja, por lo que su presencia en suelos se debe a la acumulación de estos compuestos en los centímetros adyacentes al suelo, y su migración hacia los horizontes inferiores genera concentraciones reducidas. Además, los metales pesados pueden presentar interacciones con los componentes del suelo bajo distintos mecanismos, que van desde procesos físicos como la adsorción, complejación y precipitación, su incorporación en tejidos vegetales de las plantas (González Henao & Ghneim-Herrera, 2021), o bien su movilización debido a procesos de escorrentía y dilución. Por lo que la movilidad de un metal pesado depende no sólo de su especiación química, sino que también se influencia por factores como el pH, la materia orgánica presente en el suelo, potencial redox, la fracción de carbonatos y arcillas, textura y estructura del suelo y salinidad, así como las actividades biológicas y microbiológicas (Galán Huertos & Romero Baena, 2008; Lwin et al., 2018; Sarkar et al., 2017; Wuana & Okieimen, 2011). En la Tabla 1 se presenta el comportamiento de los metales pesados respecto a su movilidad y disponibilidad relativa cuando éstos se encuentran en el suelo.

Tabla 1 Movilidad y disponibilidad relativa de metales pesados según el tipo de interacción con los componentes del suelo.

Forma del metal en el suelo	Movilidad- Disponibilidad relativa
Iones en dispersión (simples o complejos)	Fácil
Cationes de cambio	Media
Metales secuestrados por compuestos orgánicos	Baja
Metales adsorbidos por el suelo	Baja
Compuestos metálicos precipitados sobre el suelo	Baja
Metales asociados a una matriz biológica	Disponibles luego de la descomposición
Metal asociado o formando parte de la estructura de un metal	Disponible luego de la meteorización de la estructura

1.2.1. Plomo (Pb)

En el presente trabajo nos centraremos en el plomo (Pb^{2+}), debido a que este metal pesado es un elemento natural que está presente en la corteza terrestre, y el cual ha sido ampliamente utilizado y explotado por el hombre. Sus usos y aplicaciones van desde el uso de Pb^{2+} en baterías, pigmentos, plásticos, municiones, soldaduras, aditivos para combustibles, esmaltes, entre otros (Hu, 2002). Su uso extensivo ha ocasionado alteraciones en las condiciones del suelo y por ende su contaminación. Este elemento es considerado tóxico, debido a que la exposición a él puede ocasionar problemas de salud, incluidos algunos padecimientos neurológicos, cardiovasculares, renales, gastrointestinales, desórdenes reproductivos, entre otros (Farooq et al., 2008; Theron et al., 2012).

De acuerdo con Oorts et al. (2021), la concentración natural de Pb^{2+} en suelos se encuentra por debajo de los $40 \text{ mg}_{Pb}/\text{kg}_{\text{suelo seco}}$, sin embargo, esta concentración se puede incrementar hasta $>10,000 \text{ ppm}$ en sitios contaminados con este metal. Según algunas instancias gubernamentales, los umbrales de concentración de Pb^{2+} en suelos oscilan entre los 25 y 1700 $\text{mg } Pb^{2+}/\text{kg}$ suelo, dependiendo del uso y exposición con humanos. De acuerdo con Morton-Bermea (2006), en la Ciudad de México y zonas urbanas aledañas, los niveles de concentración de Pb^{2+} oscilan entre los 350 y 1200 $\text{mg}Pb^{2+}/\text{kg}$, mientras que la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2204 establece que, las concentraciones de referencia totales para este metal pesado deben ser de 400 mg/kg y 800 mg/kg para suelos con uso agrícola-comercial-residencial o industrial, respectivamente.

Debido a sus propiedades fisicoquímicas, la toxicidad del Pb^{2+} hacia los seres vivos depende de su solubilidad y de las condiciones de humedad del suelo. De acuerdo con Pourrut et al. (2011) y Tangahu et al. (2011), este metal pesado puede acumularse en espesores de más de ocho pulgadas de la capa externa del suelo y presentar una baja movilidad debido a las asociaciones e interacciones con los componentes del suelo. Lo anterior representa un indicio para considerar la remediación de suelos contaminados con metales pesados.

A continuación, se describen algunas tecnologías empleadas para el tratamiento de suelos contaminados con metales pesados.

1.3. Técnicas de remediación ambiental para suelos contaminados por metales pesados

Las tecnologías de remediación son tecnologías que implican la aplicación de un procedimiento o serie de procedimientos, y que permiten alterar la composición de una sustancia considerada como peligrosa o contaminante, mediante la utilización de mecanismos físicos, químicos o biológicos para reducir su toxicidad o volumen (Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002; González Henao & Ghneim-Herrera, 2021). Además, la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 señala que el objeto de la remediación ambiental es *“eliminar o reducir la concentración de los contaminantes, o el control de los mismos dentro de parámetros que no pongan en riesgo a la salud y al ambiente”*. En la norma en mención se contemplan algunas acciones para lograr la remediación ambiental, las cuales incluyen disminuir la concentración de los contaminantes de manera permanente, disminuir la bioaccesibilidad y/o solubilidad de los contaminantes, evitar la dispersión de los contaminantes en el ambiente y establecer controles institucionales (SEMARNAT, 2004).

Los métodos tradicionales de remediación ambiental incluyen técnicas físicas y químicas, las cuales pueden ser rápidas pero costosas y con baja efectividad, debido a que éstas pueden generar procesos de contaminación secundaria y efectos negativos sobre los atributos originales del suelo (Singh & Pasad, 2015; Ullah et al., 2015a; González Henao & Ghneim-Herrera, 2021).

En la Figura 1.3 se muestran algunas clasificaciones de las tecnologías de remediación aplicables a suelos.



Figura 1.3 Criterios de clasificación de las tecnologías empleadas en la remediación de suelos contaminados (Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002).

1.3.1. Factores que determinan el uso de tecnologías de remediación

De acuerdo con Sellers (1999), el uso y selección de una tecnología de remediación depende de factores intrínsecos y extrínsecos al sitio contaminado, entre los que destacan las características del sitio de aplicación, propiedades fisicoquímicas del contaminante, disponibilidad de la tecnología, fiabilidad demostrada o estado de desarrollo proyectado (laboratorio, escala piloto o gran escala) y costo, aunado a las propiedades del suelo como el tamaño de partícula, heterogeneidad, densidad aparente, permeabilidad, pH, humedad y materia orgánica (Van Deuren et al., 2002). Para el caso de la remediación de suelos contaminados con metales pesados se debe tener en cuenta que estos no pueden descomponerse a través de vías biológicas, físicas o químicas, por lo que la mayoría de las técnicas de remediación se han centrado en el confinamiento o alteración de su solubilidad, movilidad y/o toxicidad, a través de la modificación de sus estados de valencia, con la finalidad de favorecer la inmovilización a través de reacciones de quelación y/o por cambios en su solubilidad (Covarrubias, et al., 2015; Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002).

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos específicos para remediación de suelos contaminados con metales pesados, destacan la oxidación/reducción o transformación de metales, la bioadsorción, el lavado de suelos o separación de metales y la solidificación o extracción que permite inmovilizar los metales (Covarrubias et al., 2015). Mientras que los tratamientos biológicos o de biorremediación, buscan el aprovechamiento de la capacidad que poseen algunos microorganismos para movilizar o inmovilizar los metales, destacando a procesos como biosorción, bioprecipitación, biolixiviación (heterotrófica y autotrófica) y biovolatilización (Kour et al., 2021; Valdivia-Rivera et al., 2021). Cabe destacar que algunos de

los tratamientos generan subproductos, exceso de biomasa o transferencia del contaminante de un medio a otro sin generar soluciones definitivas a la problemática tratada, y aunque algunos de los tratamientos pueden ser efectivos para la eliminación de metales pesados en altas concentraciones, no lo son para las bajas concentraciones (Balleno, et al., 2016).

En este sentido, durante los últimos años se han desarrollado nuevas estrategias de remediación basadas en procesos como la bioadsorción, en los cuales se utilizan sustratos de origen orgánico que generan menor impacto en el ambiente y son más asequibles, permitiendo la eliminación de especies químicas a bajas concentraciones y la recuperación posterior del material adsorbente. De acuerdo con algunos trabajos reportados en la literatura, el uso de materiales orgánicos que pueden obtenerse del aprovechamiento de subproductos agroindustriales o de desperdicios de alimentos y a su vez ofrecer ventajas como biodegradabilidad y en ocasiones una alta tasa de recuperación y reutilización, han mostrado buenas propiedades como agentes quelantes, permitiendo la remoción de iones metálicos en suelos (Cartaya et al., 2009; Wang et al., 2021; Zhou et al., 2021)

1.3.2. Bioadsorción

La bioadsorción es un método fisicoquímico que permite la remoción de iones metálicos mediante el uso de fenómenos tales como la adsorción y absorción, utilizando materiales sorbentes orgánicos de origen biológico, tales como algas, hongos, bacterias, cáscaras de frutas y algunos biopolímeros; los cuales destacan por su bajo costo y abundancia en la naturaleza (Tejada-Tovar et al., 2015; Wang et al., 2021; Zhou et al., 2021). Este proceso consta de dos fases, una fase sólida y una fase líquida. La fase sólida está conformada por la biomasa mientras

que la fase líquida está conformada por agua, la cual contiene disuelta la sustancia de interés a ser adsorbida como lo pueden ser los iones de metales pesados. Dentro de las principales características de la bioadsorción se encuentran la rapidez con la que se logra el proceso de secuestro y remoción de los contaminantes, el uso de materiales orgánicos biodegradables, la afinidad entre el contaminante y el adsorbente, generalmente no hay efectos tóxicos sobre el material adsorbente y no se involucra la generación de biomasa nueva que pudiera representar gastos adicionales al proceso o bien problemas de contaminación secundarios (Tejada-Tovar et al., 2015).

El aprovechamiento de materiales biopoliméricos como materiales biosorbentes ofrece el doble mérito de aprovechar de forma eficiente los recursos y controlar la contaminación secundaria, además, se ha reportado que debido a que materiales como los biopolímeros (polisacáridos) contienen un alto contenido de carbono orgánico y algunos residuos iónicos, su implementación con fines de remediación ambiental ha demostrado excelentes capacidades de remoción de contaminantes como los metales pesados, ya que este tipo de materiales, pueden formar estructuras elásticas y de baja densidad, exhibiendo buena capacidad de intercambio iónico, pasivando a los metales pesados (Kuppa y Manias, 2005; Zhou et al., 2021).

1.3.2.1. Hidrogeles

Los hidrogeles son materiales que pueden utilizarse como adsorbentes debido a su afinidad con medios acuosos, porosidad, morfología, fácil manejo y a la posibilidad de emplear polímeros naturales y sintéticos (sólo o en mezclas) (Muya et al., 2016). Los hidrogeles son definidos como redes tridimensionales de cadenas flexibles, que pueden formarse mediante el entrecruzamiento

físico o químico de los materiales poliméricos. Su estructura les permite absorber y retener una gran cantidad de agua sin llegar a disolverse (Ahmed, 2015; Ratner y Hoffman, 1976). En el caso de los hidrogeles formados por mecanismos físicos, la red tridimensional presenta uniones asociadas a formación y rompimiento de enlaces (puede darse en ambos sentidos), caracterizadas por no ser completamente estables ante cambios físicos (Saéz et al., 2002), lo cual puede deberse a interacciones débiles como las hidrofóbicas, puentes de hidrógeno e interacciones iónicas (Henaó, 2018; Patil et al., 2012). Mientras que los hidrogeles formados por mecanismos químicos poseen enlaces covalentes que le conceden mayor fuerza a la estructura, aunque ante un rompimiento de los enlaces del hidrogel, se produce su degradación, por lo que este tipo de materiales son considerados como no reversibles (Saéz et al., 2002). En la Figura 1.4 se muestra una representación de las interacciones en hidrogeles formados por mecanismos físicos y químicos.

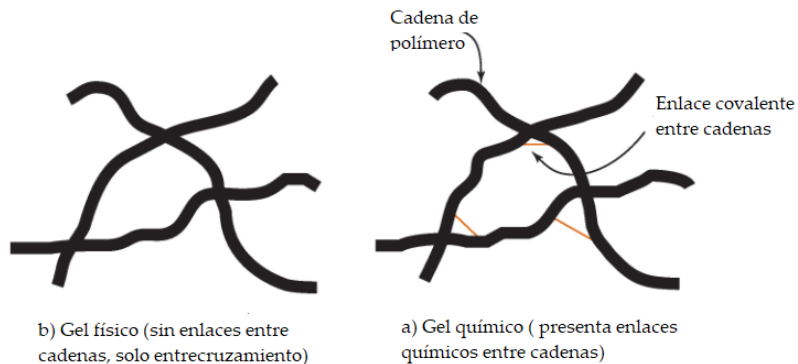


Figura 1.4 Diagrama de estructuración de hidrogeles por mecanismos físicos (izq.) y químicos (der.)

(Harris, 2016)

Los hidrogeles pueden clasificarse de acuerdo con el tipo de polímeros empleados para su formación: sintéticos, naturales o semisintéticos; composición: homopolímeros o copolímeros; el tipo de matriz: semiinterpenetrada o completamente interpenetrada; la carga del polímero: neutro, catiónico, aniónico o anfóterico; su durabilidad o degradabilidad, así como la estructura final, ya sea amorfa o cristalina (Ahmed, 2015; Sáez et al., 2002; Ullah et al., 2015b). En la Figura 1.5 se muestra la clasificación de los hidrogeles.

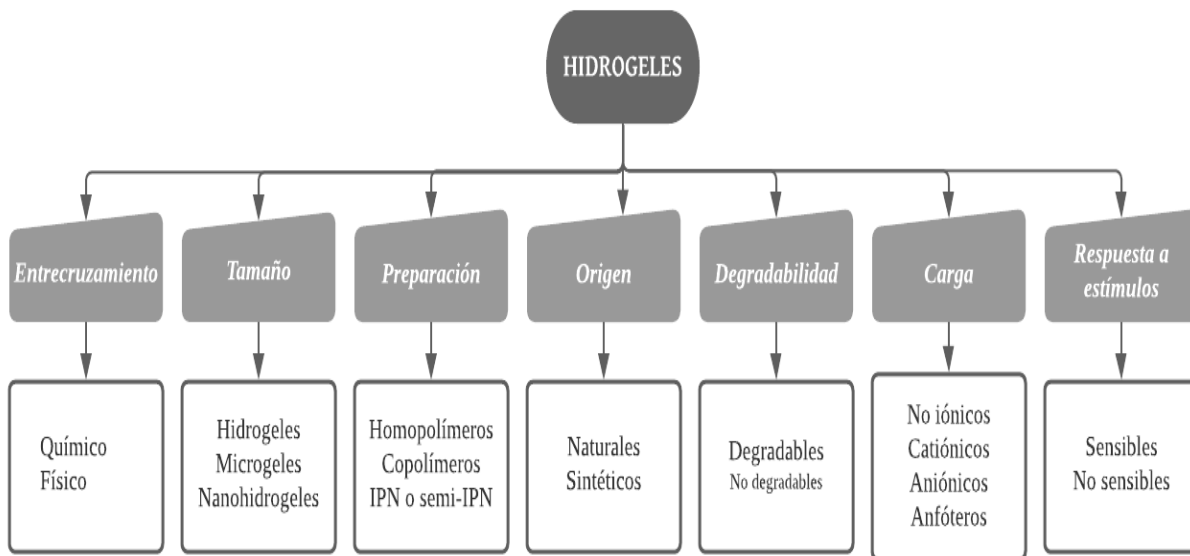


Figura 1.5 Clasificación de los hidrogeles (Martínez, 2016).

Dentro de las ventajas que ofrece este tipo de sistemas se encuentra su capacidad de respuesta para el secuestro o liberación de materiales ante estímulos externos como el pH, temperatura, fuerza iónica, entre otros (Pereira et al., 2021; Ramírez et al., 2016).

De acuerdo al método utilizado para la síntesis o preparación del hidrogel se pueden obtener las siguientes configuraciones de redes poliméricas (Ramírez et al., 2016):

- *Hidrogel de red co-polimérica*: Además de la presencia de un agente entrecruzante, estos materiales están formados por dos o más monómeros que al polimerizarse pueden formar cadenas de composición aleatoria o bloques, y son empleados para mejorar características específicas del hidrogel, como el carácter hidrófilo o la sensibilidad al pH.
- *Hidrogel de redes semi-interpenetradas (semi-IPN)*: Están formados mediante procesos de polimerización y reticulación de un monómero en presencia de un polímero previamente formado. El polímero queda embebido en la red tridimensional del hidrogel y las redes semi-IPN permiten mejorar las propiedades mecánicas de los hidrogeles e incorporar propiedades del polímero en el material resultante (Figura 1.6).

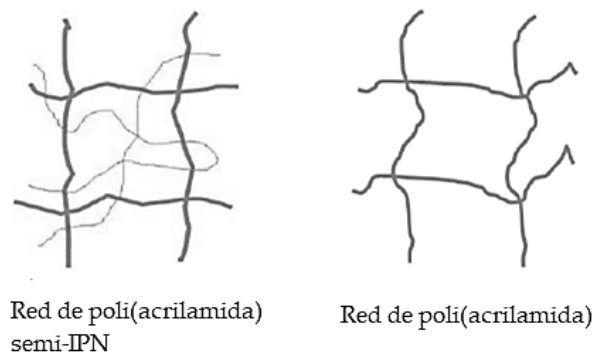


Figura 1.6 Estructura de un hidrogel semi-IPN y uno convencional (Ramírez et al., 2016).

- *Hidrogeles de doble red (DR)*: Como su nombre lo indica, es un hidrogel que se compone de dos redes interpenetradas y que otorgan suavidad y resistencia a la vez, combinación que mejora las propiedades mecánicas del material (Figura 1.7).

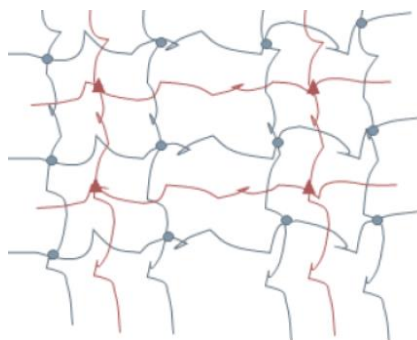


Figura 1.7 Estructura de las redes DR (en gris la red más entrecruzada, en rojo la menos entrecruzada)

(Ramírez et al., 2016).

- *Hidrogeles híbridos*: Además de estar compuestos por una fase orgánica a base de cadenas de polímeros entrecruzados, poseen también una fase inorgánica con la que pueden establecer interacciones físicas (enlaces de hidrógeno) o químicas (originando una nueva estructura), formando composites, algunos ejemplos son el uso de arcillas, metales, materiales basados en carbón. Poseen propiedades superiores a las un hidrogel convencional, así como una mayor estabilidad térmica, resistencia química y propiedades mecánicas (Pereira et al., 2021).

1.3.2.2. Síntesis de hidrogeles

La síntesis de hidrogeles conlleva la presencia de elementos comunes en las reacciones de polimerización, tales como un disolvente, un monómero o monómeros y un iniciador. Además de lo anterior se requiere de un agente entrecruzante el cuál otorgará al gel su estructura reticulada (Saéz et al., 2002). Generalmente, la presencia de un sólo monómero no brinda propiedades mecánicas y de retención de agua de forma simultánea, por lo que es requerido el uso de la copolimerización para la obtención de estas dos propiedades (Escobar et al., 2002). En la Figura 1.8 se muestran los principales mecanismos de síntesis y entrecruzamiento de hidrogeles.

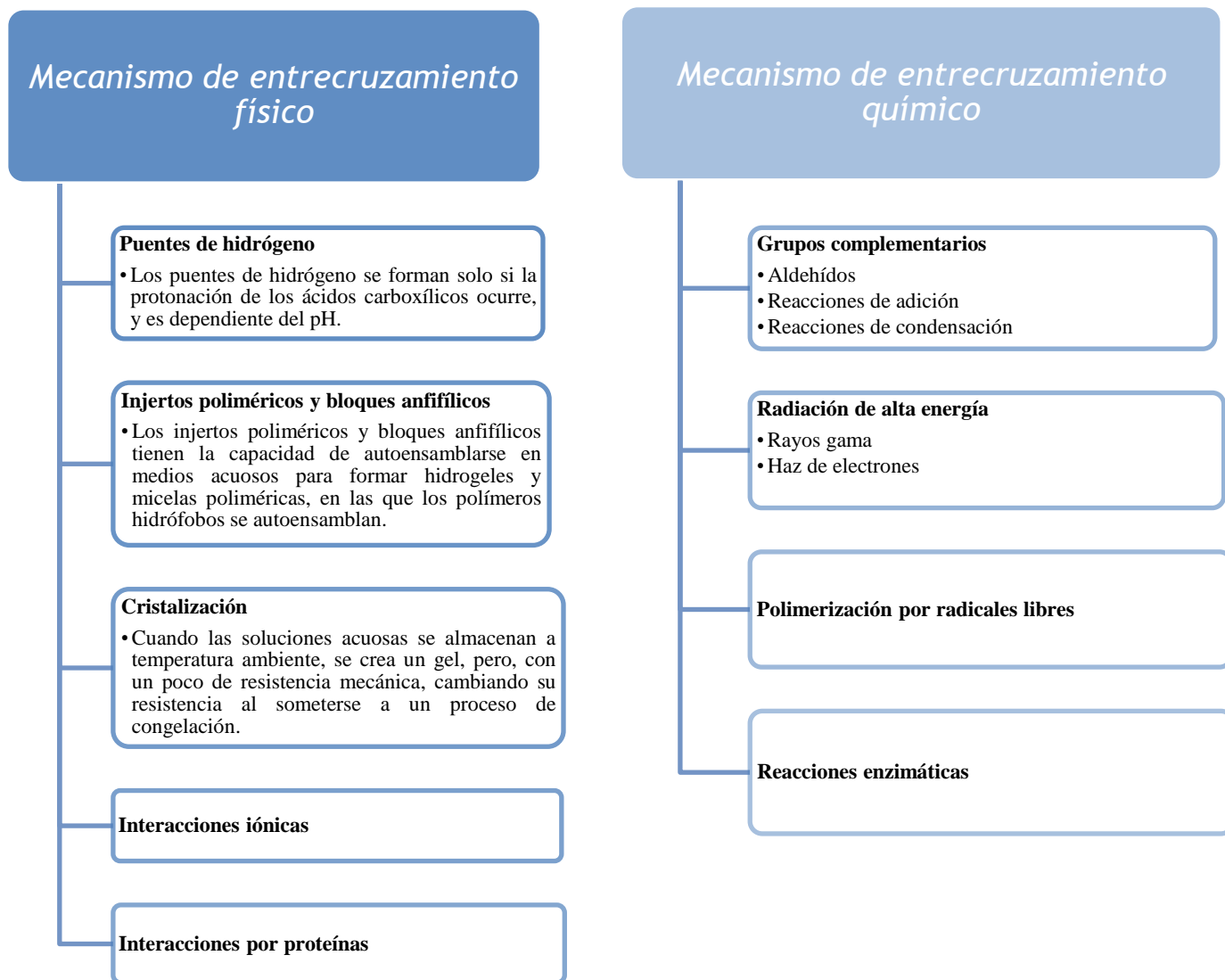


Figura 1.8 Mecanismos de entrecruzamiento empleados para la síntesis de hidrogeles. Elaboración propia.

En este sentido, en el presente trabajo se empleará el aprovechamiento de las interacciones iónicas y electrostáticas para formar hidrogeles basados en complejos coacervados, con la

finalidad de mejorar las propiedades funcionales de hidrogeles formados con un solo biopolímero.

La coacervación es definida como el proceso en el cual una dispersión homogénea de macromoléculas con carga, se separa en dos fases líquidas y en equilibrio debido a la presencia de contraiones provenientes de sales inorgánicas o alcoholes, donde la fase con mayor concentración coloidal se denomina como *fase coacervada* mientras que la fase pobre en coloides corresponde a la *fase en equilibrio*. En la coacervación compleja, al menos dos biopolímeros con carga opuesta interaccionan, siendo la concentración, proporción de los biopolímeros, temperatura, pH, fuerza iónica y densidad de carga, las variables principales que influyen en la formación de estos sistemas (Espinosa-Andrews, 2017).

Para llevar a cabo el proceso de coacervación compleja se deben tener en cuenta las propiedades electrostáticas y naturaleza de los biopolímeros (polielectrolitos) que se van a emplear, y su comportamiento respecto del pH. La carga de los polielectrolitos depende de la naturaleza de los grupos iónicos presentes en la cadena de su molécula, por lo que se pueden tener biopolímeros aniónicos, los cuales poseen carga neutra a valores de pH por debajo de su valor de pKa, y carga negativa a valores de pH por encima de su valor de pKa; o bien biopolímeros catiónicos, los cuales a valores de pH por encima de su valor de pKa poseen una carga neutra, y a valores por debajo una carga positiva (Hernández-Nava et al., 2019). En este sentido, algunos biopolímeros cuentan con propiedades fisicoquímicas que les confieren la capacidad de formar sistemas del tipo hidrogeles, micro- y nanopartículas, mejorando su funcionalidad en aplicaciones que van desde la encapsulación de compuestos con actividad

biológica, hasta el sector ambiental (Goycoolea et al., 2009). De acuerdo con Thies (2016), algunas características estructurales deseables en los biopolímeros que participan en la formación de coacervados complejos pueden resumirse de acuerdo con la Tabla 2.

Tabla 2 Características estructurales deseables en los biopolímeros que participan en procesos de coacervación compleja.

Característica estructural	Descripción
Estructura química	Compleja, pero muy precisa en relación con los polímeros sintéticos.
Estructura y tamaño de la cadena	Variable: Lineal; grado de ramificación; longitud; rigidez; extensión de plegado.
Carácter aniónico	Presencia de grupos carboxilo; sulfatos.
Carácter catiónico	Presencia de grupos amino.
Carácter hidrofílico	Presencia de grupos hidroxilo.
Carácter hidrofóbico	Varias cadenas laterales hidrocarbonadas.
Capacidad de formación de geles	Por enfriamiento de solución. Por adición de iones específicos (ionotrópicos) Por fenómenos de desnaturalización (térmica, enzimática, etc.).

Por lo general, los biopolímeros más adecuados para la coacervación compleja son aquellos que contienen un número finito de grupos ionizables presentes en su estructura. La capacidad de dichos grupos para interactuar con moléculas de polímeros adyacentes, sumado a la longitud de la cadena, son factores importantes y determinan las propiedades (Thies, 2016). En este sentido, el quitosano y el alginato son dos polisacáridos que cumplen con estas características que les permiten formar coacervados complejos, y que además han sido utilizados para atender problemáticas de contaminación ambiental, específicamente para remoción de metales pesados.

1.3.2.3. Microondas y Ultrasonido

Las MO es el término que hace referencia a aquellas ondas electromagnéticas comprendidas entre 300 MHz y 300GHz en el espectro de frecuencias (Sánchez-Motta, 2011) . El uso de MO se ha reportado como un método popular que permite el calentamiento de muestras a nivel experimental , caracterizado además ser un proceso limpio, de bajo costo y conveniente gracias a sus altos rendimientos y tiempos cortos de reacción (Sánchez-Motta, 2011) . El calentamiento vía MO comprende dos mecanismos: la conducción iónica y la rotación de dipolos. La conducción iónica ocurre en presencia de especies con cargas efectivas, en donde el calentamiento es ocasionado por la resistencia al flujo de iones (Sánchez-Motta, 2011) . La rotación de dipolos involucra la presencia de dipolos permanentes que al interactuar con ondas electromagnéticas conducen a la rotación de las moléculas para alinear los dipolos. Lo anterior genera colisiones al azar y origina un calentamiento dieléctrico (Sánchez-Motta, 2011) . Diversos autores han reportado el uso de MO en reacciones químicas (síntesis orgánica e inorgánica, adsorción selectiva, oxidaciones/reducciones, polimerizaciones, entre otros) observando cambios en términos de cinética y selectividad generalmente de manera favorable (Sánchez-Motta, 2011) . Durante los últimos años el uso de MO ha sido creciente en el desarrollo de materiales mesoporosos, gracias a que aporta una mayor área superficial y uniformidad en composición y dimensión; y a su vez genera una disminución en tiempos de síntesis y consumo de energía (Sánchez-Motta, 2011). Dado que el consumo de energía mediante el uso de MO es menor en comparación con procesos convencionales de calentamiento, se podría considerar como un proceso amigable ambientalmente y de interés en el área de la Química Verde (Sánchez-Motta, 2011). Lo esperado durante la síntesis de hidrogeles de QU-AL mediante el uso de MO, es que la

estructura del hidrogel presente una mayor uniformidad, así como mejores propiedades a nivel cinético.

Por otra parte, en la sección del espectro del sonido con frecuencia de aproximadamente 16 KHz, se encuentra el US. La aplicación de US puede contribuir en la disminución de tiempos de reacción y en la homogenización de mezclas de sólidos y suspensiones (Sánchez-Motta, 2011) . La expansión y destrucción de burbujas pequeñas al irradiar un líquido mediante el uso de US, o también conocido como fenómeno de cavitación, produce agitación y calentamiento en el líquido (Sánchez-Motta, 2011) . Cabe destacar que el uso de US debe su eficacia a factores como la frecuencia, el solvente, la temperatura, la aplicación de gases y la presión externa. Las mejoras en la síntesis de materiales utilizando US, se evidencian según varios estudios en aspectos como textura, aumento de áreas de contacto, estabilidad térmica, altos rendimientos, reducción en tiempos de síntesis y consumo de agua, propiedades catalíticas, entre otras, en comparación con la utilización de métodos convencionales (Sánchez-Motta, 2011) . La ultrasonificación promueve reacciones de polimerización así como reacciones en el hidrogel, que involucran la reticulación durante la formación del mismo. Es una técnica que permite una dispersión con altos niveles de confiabilidad y eficacia (Hielsher Ultrasound Technology) . El uso de US facilita la formación de redes poliméricas mediante la generación de radicales libres en procesos de síntesis de hidrogeles (Hielsher Ultrasound Technology) . El US como técnica de síntesis de hidrogeles QU-AL, eventualmente podría otorgar a los hidrogeles QU-AL algunas de las características anteriormente mencionadas.

1.3.2.4. Quitosano

El quitosano es el principal derivado de la quitina, biopolímero que se encuentra en los exoesqueletos de moluscos, crustáceos, insectos y en las paredes celulares de algunos hongos. El quitosano es obtenido a través de la desacetilación de la quitina. Es un amino-polisacárido compuesto principalmente por dos unidades repetitivas de 2-amino-2-desoxi- β -D-glucopiranososa (Figura 1.9) y se destaca por ser un polisacárido hidrosoluble con la capacidad de formar películas, hidrogeles, andamios porosos, fibras, micro y nanopartículas en medios ácido suaves y por ser uno de los pocos polisacáridos catiónicos (Begum et al., 2021).

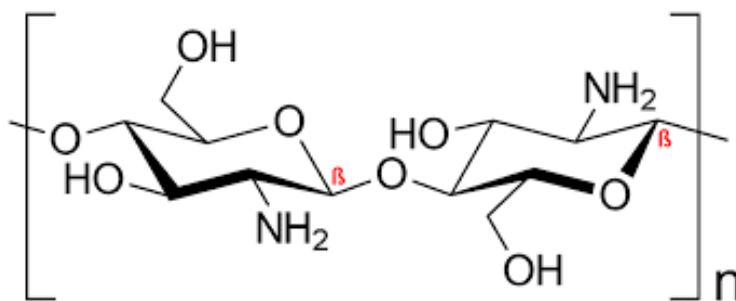


Figura 1.9 Estructura química del quitosano.

El quitosano al ser un polímero natural con características como biodegradabilidad, biocompatibilidad, atoxicidad, inmunogenicidad, actividad bactericida, fungicida, antiviral y biocida, es un recurso atractivo para una amplia gama de usos y aplicaciones, las cuales van desde el área de la salud, donde se ha empleado para la liberación controlada de medicamentos, fabricación de piel artificial, refuerzo de tejidos, uñas y huesos, suturas y apósitos para heridas (Sharifi-Raf et al., 2021); agroindustria a través del desarrollo de películas para recubrir frutos (Hernández-Valencia et al., 2019), y liberación controlada de agroquímicos (Bhullar et al., 2021); tratamiento de aguas residuales, donde es utilizado como coagulante y floculante, así como en tratamientos para la remoción de aceites pesados del agua, remoción de metales y

surfactantes (Giraldo & Rivas, 2020); y en el tratamiento de suelos, donde el quitosano ha sido aplicado en semillas, plantas o directamente en el suelo, y ha demostrado capacidad para secuestrar iones de metales pesados, por lo que a futuro puede ser una alternativa para reducir el impacto de dichos contaminantes en suelos (Amiri et al., 2021; Chen et al., 2021; Hu et al., 2021; Merino et al., 2019; Mujtaba et al., 2020;).

En los últimos años la aplicación de quitosano para la remoción de metales pesados, ha sido investigada mediante diferentes estudios (Tabla 3). Para el caso de remoción de Pb^{2+} , el estudio de (Díaz de Apodaca Díaz et al., 2007), señala que una combinación específica de quitosano-alginato de sodio, actúa como absorbente óptimo para iones metálicos como Cu^{2+} , Pb^{2+} y Cr^{3+} pero no para iones de Co^{2+} . De igual manera se encuentra que para la remoción del ion Pb^{2+} , el fenómeno de adsorción ocurre principalmente por intercambio iónico. Por su parte, Balleno et al. (2016), obtuvieron hidrogeles de quitosano- alginato y sulfato de quitosano- alginato en forma de perlas, en donde la caracterización de los hidrogeles obtenidos consistió en la determinación del tamaño promedio de las perlas y observación de las mismas vía microscopio. Además, se comprobó la capacidad de remoción de iones metálicos y la cinética de adsorción a diferentes valores de pH. En relación con la adsorción de iones metálicos, Begum et al. (2021) reportan la capacidad del quitosano sólo y asociado en materiales compuestos para adsorber metales pesados, donde se destacan la temperatura, velocidad de agitación y tiempo de contacto, como las principales variables asociadas que controlan el proceso de adsorción de iones metálicos en la matriz biopolimérica, donde la mayoría de los procesos se describieron bajo mecanismos de adsorción tipo Langmuir.

Tabla 3 Investigaciones realizadas sobre el uso de hidrogeles de quitosano para la remoción de metales pesados.

Presentación del material	Componentes del hidrogel	Compuesto tratado	Referencia
Hidrogel	Quitosano	Cu^{2+}	Hernández et al. (2016) Zia et al. (2020)
	Quitosano/ Sulfato de Quitosano- AS	Cu^{2+}	Balleno et al. (2016)
	Quitosano- Montmorillonita	Pb^{2+} - Ni^{2+}	Vieira, et al., (2018)
	Quitosano- Glutaraldehído	Pb^{2+}	Dávila Molina & Bonilla (2011)
	Quitosano-Glutaraldehído-Tripolifosfato de Na	Cu^{2+}	Sánchez-Duarte et al. (2017)
	Quitosano-PVA	Pb^{2+}	Jin & Bai (2002)
	Quitosano	Cu^{2+}	Kavianinia et al., 2012
	Quitosano	iones metálicos	(Laus et al., 2007)
	Quitosano	Cr(III)	(Duarte et al., 2009)
	Quitosano-PVA	Cu^{2+}	(García et al., 2010)
	Quitosano-AS	Cu^{2+} - Pb^{2+} - Cr^{3+} - Co^{2+}	(Díaz, Velasco, Pérez, López, & Ibarreta, 2007)
	Quitosano-colágeno-manganita	Pb^{2+}	Claudio-Rizo et al. (2020)
	Quitosano-gelatina-óxido de grafeno	Metales pesados	Perumal et al. (2020)
	Quitosano- colágeno-poliuretano	Pb^{2+}	Reyes-Ruiz et al. (2020)
	Floculante	Quitosano-Cloruro de polialuminio-silicato de Na	Materia Orgánica
Nanopartículas magnéticas	Quitosano	Cu^{2+}	(Yuwei y Jianlong, 2011)
	Quitosano	Cu^{2+} , Cd, Ni	(Monier et al., 2012)
Membranas	Quitosano	Cu^{2+} , Cd y Pb^{2+}	Rangel-Mendez, et al. (2009)
	Quitosano- Poli-ε-caprolactona	Cu^{2+}	Velasco-Garduño (2015)
Adsorbente	Algodón- Quitosano	Metales pesados	Akpomie & Conradie (2020)
	Quitosano-Biochar	Cd	Xiang et al. (2020)

AS = Alginato de sodio; Na = Sodio; PVA=Acetato de polivinilo; Cu =Cobre; Pb= Plomo; Cr= Cromo; Co= Cobalto; Cd= Cadmio; Ni= Níquel.

1.3.2.5. Alginato de sodio

El alginato es definido como un polisacárido natural de carácter aniónico, presente en algas pardas cumpliendo funciones a nivel estructural (Valenzuela, 2020). Se encuentra en forma de sal de calcio, magnesio o sodio y cuenta con la capacidad de formar micro y nanogeles (Valenzuela, 2020). El alginato es un copolímero de estructura lineal, conformado por unidades de ácido β -D-manurónico y ácido α -L-gulurónico ordenadas en bloques homo y heteropoliméricos no regulares a lo largo de la cadena (Balleno, 2016). Posee características similares a las del quitosano dentro de las que se encuentran su biodegradabilidad, biocompatibilidad, atoxicidad, bajo costo y fácil accesibilidad (Valenzuela, 2020). A través del grupo amino protonado (NH_2^{3+}) del quitosano y del grupo carboxilo (COO^-) del alginato, estos dos polisacáridos tienen la capacidad de dar lugar a la formación de matrices poliméricas (Sukhodub et al., 2016). Lo anterior se debe a la naturaleza catiónica del quitosano a pH ácido y a la naturaleza aniónica del alginato. La formación de complejos iónicos entre estos dos polímeros permite mejorar las propiedades mecánicas del quitosano, evitando su disolución a pH ácido (Balleno, 2016). El uso de estas combinaciones de biopolímeros (quitosano-alginato) ha mostrado resultados importantes en relación con la capacidad de remoción de metales pesados en aguas contaminadas (Balleno, 2016).

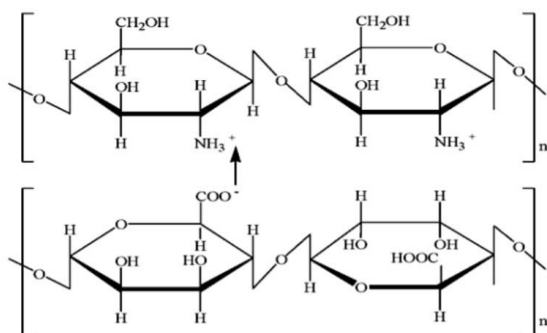


Figura 1.10 Estructura de la interacción de quitosano-alginato (Sukhodub et al., 2016).

2. Justificación

La contaminación del suelo y específicamente la generada por metales pesados, es actualmente una problemática ambiental de interés mundial dada la importancia que tiene dicho recurso en la producción de alimentos y como soporte de la vida en la tierra; además de las características potencialmente indeseables para el medio ambiente y el ser humano presentes en dichos contaminantes. En este sentido es importante generar conocimiento innovador que permita afrontar los retos en materia de remediación ambiental que hoy por hoy se presentan como producto de las actividades antrópicas y su fuerte presión sobre el medio ambiente y los recursos naturales. Las técnicas de remediación convencionales que se aplican para la remoción de metales pesados en suelos, implican en algunas ocasiones la generación de residuos o subproductos no deseados; razón por la que el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en mecanismos de bioadsorción tales como la aplicación de complejos de polímeros como Q y AS (biodegradables, atóxicos y abundantes) en forma de hidrogeles con características funcionales y afinidad para el secuestro de metales pesados, puede ser una alternativa viable para el tratamiento de suelos contaminados.

3. Hipótesis

El uso de biopolímeros con actividad superficial y la aplicación de tecnologías emergentes como el microondas y ultrasonido, permitirán obtener hidrogeles basados en complejos coacervados biopoliméricos con capacidad de secuestro de metales pesados.

4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Diseñar hidrogeles con capacidad de remoción de metales pesados para su posible aplicación en suelos contaminados basados en complejos de biopolímeros.

4.2. Objetivos Específicos

- I. Establecer las condiciones de formación de hidrogeles con actividad superficial para el secuestro de metales pesados, empleando técnicas de coacervación compleja (CC) y técnicas emergentes como microondas (MO) y ultrasonido (US) para la síntesis de los hidrogeles.

- II. Caracterizar fisicoquímicamente los hidrogeles y evaluar la capacidad de secuestro de metales pesados.

- III. Evaluar la estabilidad y eficiencia de secuestro de los hidrogeles.

5. Metodología

5.1. Estrategia experimental

En la Figura 5.1 se muestra la estrategia experimental que se llevó a cabo en el presente trabajo.

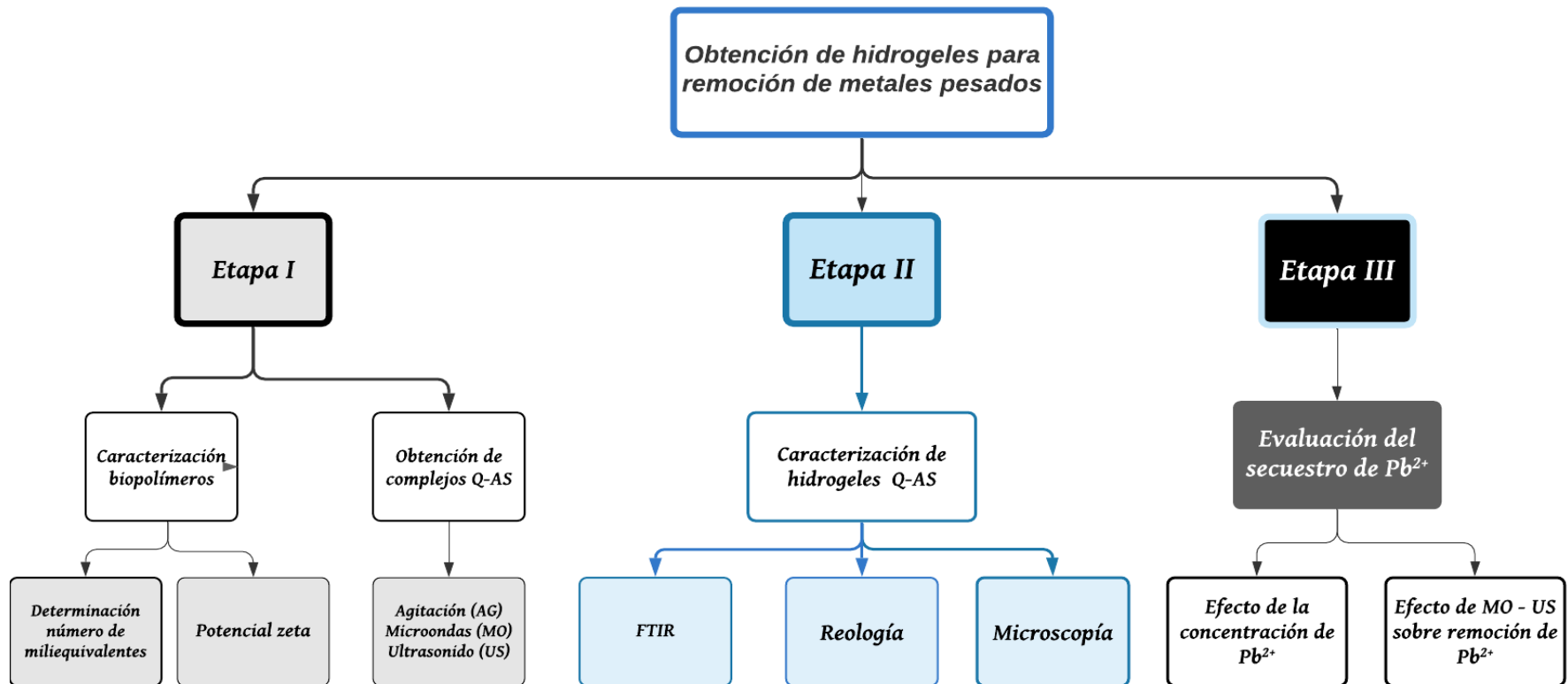


Figura 5.1 Estrategia experimental empleada para la realización de este proyecto

5.2. Materiales

Para la realización del presente proyecto se emplearon los siguientes reactivos: Quitosano (Q) (N° 448877) de peso molecular medio, grado de desacetilación 75-85% y alginato de sodio (AS) (N° W201502), comprados en Sigma Aldrich (México). En todos los experimentos se utilizó agua desionizada.

Se prepararon dispersiones acuosas de Q (agua acidificada (pH 4) con ácido acético 0.5% 0.1M (Tecsiquim S.A. de C.V., México)) y AS (agua pura) al 1% (p/p). Las dispersiones se colocaron en agitación constante durante 12 h y se almacenaron a 4 °C durante la noche para asegurar la completa hidratación de los biopolímeros. Se utilizó ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH) grado analítico (Tecsiquim S.A. de C.V., México).

Para la solución de Pb^{2+} , se utilizó una solución stock de nitrato de plomo a 4000 ppm, la cual se diluyó en agua acidificada (pH 2) con ácido nítrico (Tecsiquim, S.A. de C.V., México), para obtener las concentraciones deseadas.

5.3. Determinación del número de miliequivalentes

Para la obtención de la relación teórica óptima donde se neutralizan los grupos funcionales de cada biopolímero se titularon 20 mL de cada dispersión de Q y AS con HCl (0.1 N) y NaOH (0.1 N) para variar el pH y establecer la ventana de interacción de ambos biopolímeros. A partir del gráfico de titulación (pH vs V_{NaOH}), se determinaron el número de miliequivalentes por gramo de biopolímero y con ello se estableció la relación másica en la cual se igualarán las cargas positivas del Q y las negativas del AS.

5.4. Potencial zeta (ξ)

Para evaluar la carga superficial de los biopolímeros Q y AS se determinó el potencial zeta de las dispersiones previamente preparadas. Se utilizó un Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido). Las muestras fueron ajustadas a valores de pH entre 2 y 7 mediante la adición de HCl (0.1N) o NaOH (0.1 N). El potencial zeta fue determinado de acuerdo con la dirección y velocidad de la dispersión a medida que se desplazaban según la longitud del campo eléctrico aplicado. El software del equipo transformó las mediciones de movilidad electroforética a potencial zeta mediante el modelo matemático de Smoluchowski. El pH donde se obtuvo la máxima diferencia estequiométrica entre la carga superficial de Q y AS fue establecido como el pH óptimo para formar los complejos coacervados.

5.5. Obtención de hidrogeles

Los efectos de la relación másica y pH sobre la formación de los complejos coacervados Q-AS fueron empleados para la preparación de los hidrogeles. Brevemente, se colocaron las dispersiones biopoliméricas en las proporciones másicas derivadas de la titulación ácido-base de cada biopolímero y la obtención de su punto de equivalencia. El pH de la mezcla fue ajustado al pH óptimo para formar los complejos coacervados. La mezcla fue sometida a tres procesos de mezclado:

- a) *Agitación (AG)*: Una vez ajustado el pH en la mezcla Q-AS, ésta se dejó 15 min en agitación a 400 rpm. Una vez concluido este tiempo, la mezcla se dejó en reposo por 24 h para permitir el equilibrio entre fases y la obtención del coacervado.

- b) *Aplicación de microondas (MO)*: Una vez ajustado el pH en la mezcla Q-AS, la mezcla fue sometida a microondas en un reactor CW-2000 (Xintuo, Shaanxi, China), el cual opera a una frecuencia de microondas de 1450 MHz, con una potencia entre 0-1300 W. Cabe mencionar que este equipo opera bajo conversión de frecuencia calefacción continua por microondas sin ráfaga. Las condiciones de operación fueron: P=1000 W, T= 30°C, t= 15 min. Una vez concluido este tiempo, la mezcla se dejó en reposo por 24 h para permitir el equilibrio entre fases y la obtención del coacervado.
- c) *Aplicación de ultrasonido (US)*: Una vez ajustado el pH en la mezcla Q-AS, la mezcla fue sometida a ultrasonido en un sonicador UPS 200S (Hielscher, Alemania), el cual opera a una frecuencia de ultrasonido de 24 kHz, con una potencia de 200W. Las condiciones de operación fueron T= 30°C (controlada mediante baño de hielo), t= 15 min, amplitud de US = 80%. Una vez concluido este tiempo, la mezcla se dejó en reposo por 24 h para permitir el equilibrio entre fases y la obtención del coacervado.
- d) *Aplicación de MO-US*: Una vez ajustado el pH en la mezcla Q-AS, la mezcla fue sometida a microondas en un reactor CW-2000 (Xintuo, Shaanxi, China), el cual opera a una frecuencia de microondas de 1450 MHz, con una potencia entre 0-1300 W. Cabe mencionar que este equipo opera bajo conversión de frecuencia calefacción continua por microondas sin ráfaga. Las condiciones de operación fueron: P=1000 W, T= 30°C, t= 15 min, con US en modo cooperativo. Una vez concluido este tiempo, la mezcla se dejó en reposo por 24 h para permitir el equilibrio entre fases y la obtención del coacervado.

Una vez concluido el tiempo de reposo, los hidrogeles basados en los complejos coacervados fueron obtenidos al decantar la fase acuosa en equilibrio y recuperando la fase precipitada. Esta última fue utilizada para el resto de las caracterizaciones.

5.6. Microscopia óptica

Se obtuvieron micrografías con un microscopio óptico Olympus BX45 (Olympus, E.U.A) acoplado a un sistema de análisis de imágenes. Los coacervados previamente sintetizados y centrifugados fueron observados en su fase precipitada con un objetivo de 4X y 10 X. Se tomaron de 5-10 micrografías por muestra, de las cuales se seleccionaron aquellas que representaban mejor las características visibles de cada complejo coacervado.

5.7. FTIR

Se realizaron determinaciones por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrofotómetro Spectrum 100, Perkin Elmer (Waltham, EUA) provisto de un accesorio ATR, como método de caracterización de las interacciones presentes en los hidrogeles formados por complejos coacervados con Q-AS. Las determinaciones se realizaron en un intervalo de número de onda desde 400 a 4000 cm^{-1} . Posteriormente se seleccionó la región a analizar dependiendo de los picos característicos obtenidos, siguiendo la metodología propuesta por (García-Hernández et al., 2017). Previo a la medición se tomó como referencia el background ambiental y se fijó a 1.5 el factor de resolución. Se corrigió la línea base para todos los espectrogramas (García-Hernández et al., 2017). Se realizó además el procesamiento de la información mediante *OriginPro 2019b*. Se analizaron muestras de Q, AS, y de los hidrogeles con y sin Pb^{2+} .

5.8. Propiedades reológicas de hidrogeles

El análisis reológico se realizó utilizando un reómetro Kinexus Pro+ (Malvern Instruments), dotado de geometría cono-plato de 50 mm de diámetro y ángulo de cono de 2°. La separación entre la geometría fue de 0.15 mm. Se determinaron los perfiles de flujo de las muestras a una velocidad de corte en un rango de 10 a 1000 s⁻¹ (pruebas rotacionales). Además se obtuvieron los perfiles de los módulos elástico (G') y viscoso (G''), mediante pruebas oscilatorias. Para las pruebas oscilatorias se realizó un barrido de deformación en un rango de 0.1 a 1000% y a una temperatura de 25°C y una frecuencia constante de 1 Hz, ubicado en la zona viscoelástica lineal (ZVL), que implica que las propiedades del material a evaluar son independientes de la deformación aplicada (García-Hernández et al., 2017).

5.9. Evaluación del secuestro de Pb²⁺ en hidrogeles

Los hidrogeles fueron mezclados con soluciones de Pb²⁺ (100-500 ppm) durante 10 min a 25°C. Posteriormente fueron centrifugados a 5000 rpm por 30 min a 25 °C. La determinación de la concentración de Pb²⁺ libre se realizó en la fase sobrenadante. La cuantificación de Pb²⁺ se realizó por medio de espectrofotometría en un Genesys 2 (Spectronic Genesys 2 UV-Vis, E.U.A.) a una longitud de onda de 300 nm, y mediante espectrometría de absorción atómica (EspectraAA 220FS VARIAN) de acetileno/aire, utilizando una lámpara para detección de Pb²⁺. Los resultados fueron comparados contra una curva patrón de Pb²⁺ en cada caso.

5.10. Análisis estadístico

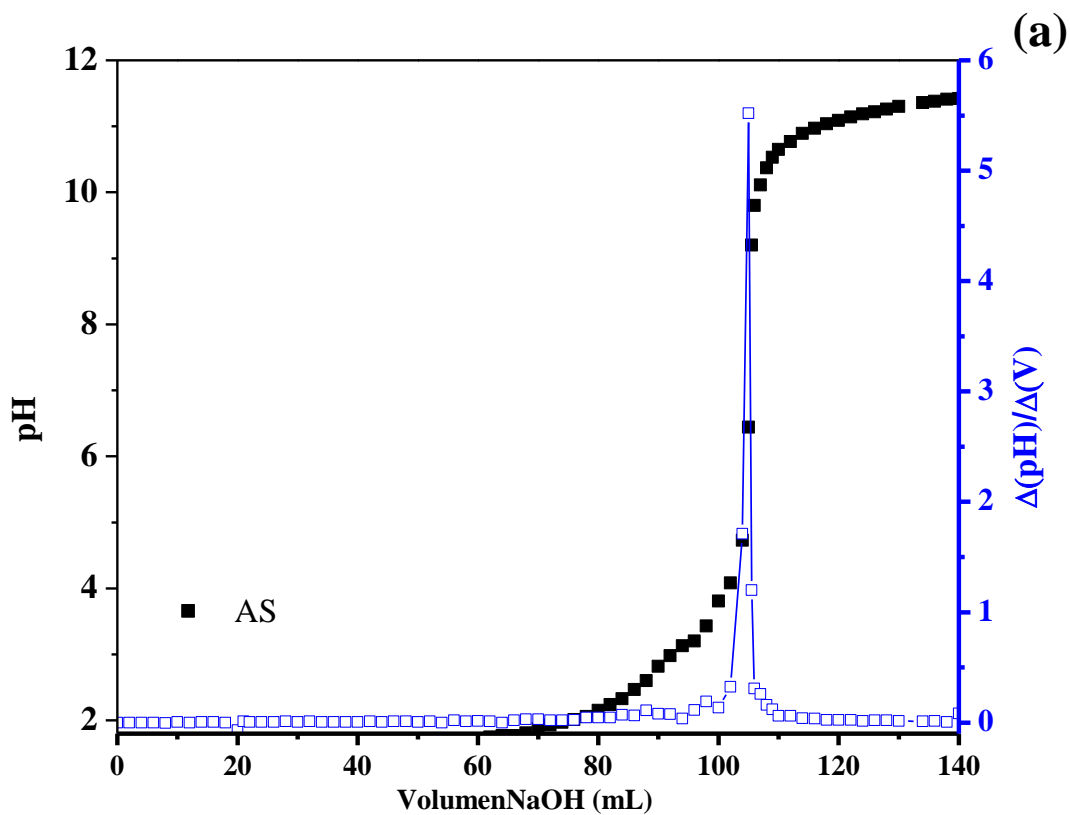
Todas las determinaciones fueron realizadas por triplicado. Se realizó un análisis de varianza de una vía (ANOVA) y comparación de medias por Tukey a un nivel de significancia de $P < 0.05$.

El análisis fue realizado en el software SPSS v.18.0 (IBM, E.U.A).

6. Resultados

6.1 Establecimiento de condiciones de formación y síntesis de hidrogeles

De acuerdo con la revisión bibliográfica y con la finalidad de recabar la mayor cantidad de información relacionada con la síntesis de hidrogeles de Q y AS, en la Figura 6.1 se muestran los perfiles de titulación ácido-base de las dispersiones acuosas de Q y AS.



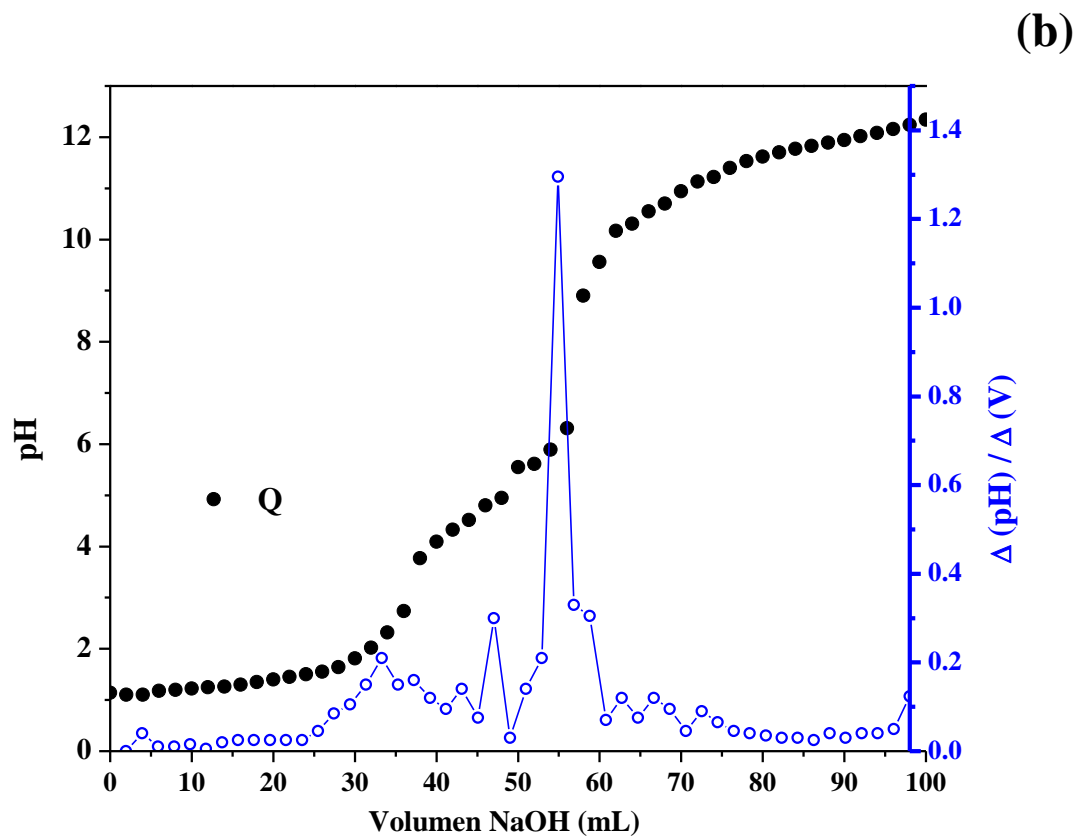


Figura 6.1. Perfiles de titulación de biopolímeros: a) Alginato de sodio (AS) y b) Quitosano (Q).

Como puede observarse, ambos biopolímeros presentan comportamientos típicos de los polielectrolitos (Estrada-Fernández, et al., 2017). A partir de la información obtenida del punto de inflexión (valor máximo en $\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$), se encontró que la relación másica en la que Q (polisacárido catiónico) y AS (polisacárido aniónico) pueden interactuar para formar complejos electrostáticos insolubles se encuentra entre 1:1 y 1:0.8.

En la Figura 6.2 se presenta el perfil de potencial zeta de las dispersiones acuosas del Q y AS en función del pH.

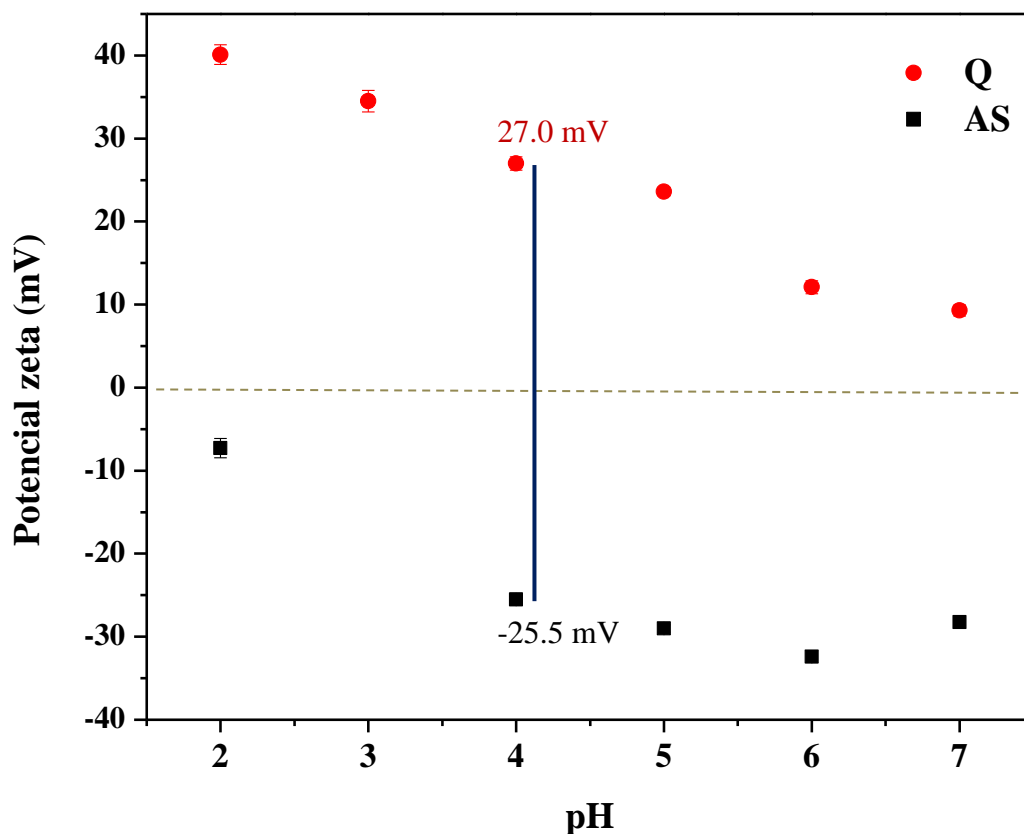


Figura 6.2. Perfil de potencial zeta para Q y AS al 1% (p/p) como función del pH.

Como puede observarse, a un pH de 4.0 se puede ubicar el punto en el que las cargas superficiales de cada biopolímero tienen una magnitud semejante, dando así un punto de equivalencia que permitiría maximizar las interacciones entre los grupos funcionales de cada uno, es decir, los grupos NH_2^+ del Q y -COO^- del AS. Se puede observar que, a este valor de pH, la carga de Q es de 27 mV, mientras que para AS es de -25.5 mV, con lo que se puede asegurar la máxima interacción entre las cargas opuestas de los biopolímeros. Lo anterior concuerda con

estudios previos en donde reportan que a este mismo pH (4.0) el quitosano y el alginato de sodio se comportan como sustancias ideales para coacervación, puesto que los dos polímeros presentan valores de potencial zeta de entre 30 y -30mV respectivamente, siendo valores bastante cercanos a los obtenidos en el presente estudio (Valenzuela, 2020). Cabe destacar que para una óptima compatibilidad entre dos sustancias en procesos de coacervación, es necesario que existan cargas opuestas y similares en magnitud, condición que se cumple a nivel experimental.

En la Figura 6.3 se observan los complejos coacervados formados con Q:AS a las relaciones másicas mencionadas anteriormente (Fig. 6.3 a), bajo el procedimiento de agitación. Cabe mencionar que la relación 1:1 mostró el mayor rendimiento de coacervación, con un 85% de recuperación de biopolímeros en la fase precipitada al cabo de la precipitación (Fig. 6.3b).

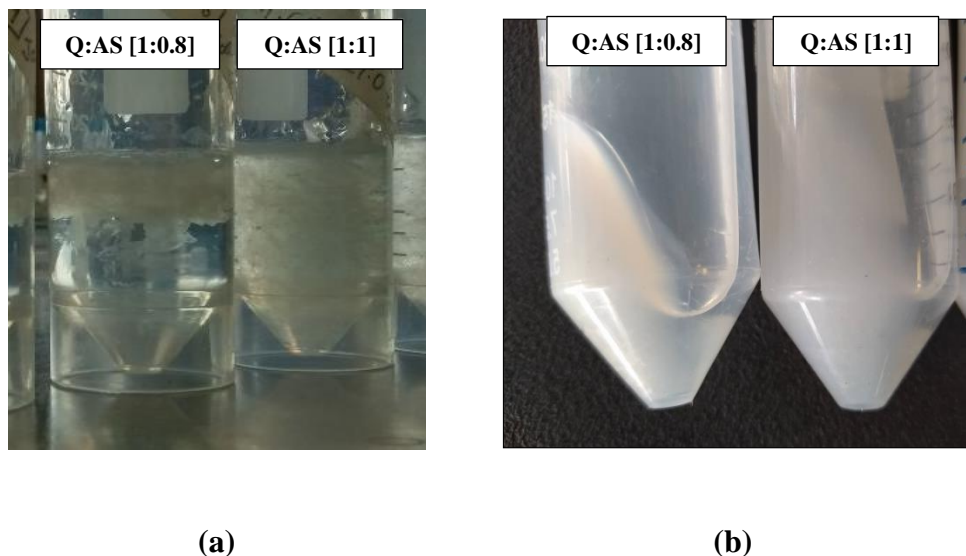


Figura 6.3. a) Formación de hidrogeles basados en complejos coacervados de Q:AS y empleando sólo agitación para llevar a cabo el mezclado; b) obtención de hidrogeles de Q-AS después de centrifugación.

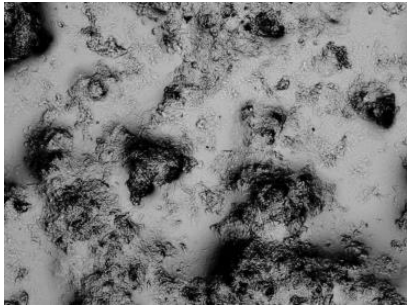
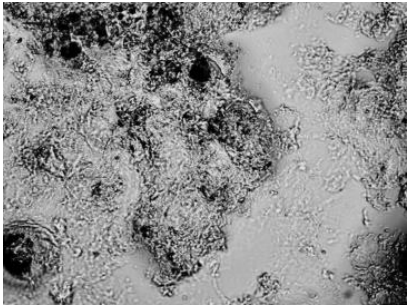

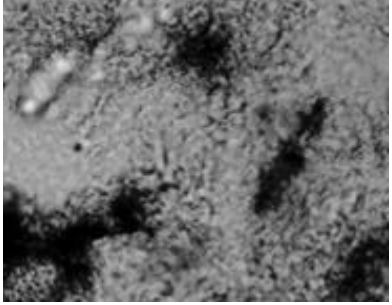
En el caso de los hidrogeles que fueron sometidos a MO y US, los rendimientos de coacervación variaron en un intervalo de 3-5% respecto al obtenido por agitación para la relación 1:1. Por lo que, los rendimientos de coacervación para los hidrogeles fueron de 82.45% y 89.25% para MO y US respectivamente. En el caso de MO-US, el rendimiento fue significativamente mayor, alcanzando un 95% de rendimiento de coacervación. Asimismo, debido a la disponibilidad limitada de tiempos para la experimentación a raíz de la pandemia por COVID-19, no fue posible evaluar la estabilidad de los coacervados ante cambios de pH, y A_w , que serían dos variables importantes para considerar, si se busca llevar la aplicación de estos sistemas a un suelo contaminado.

6.2. Caracterización de hidrogeles de Q:AS basados en complejos coacervados

6.2.1 Microscopía óptica

Previo a someter los hidrogeles de Q:AS a secado, estos fueron observados en el microscopio óptico (Figura 6.4), donde se puede observar que la aplicación de MO, US y MO-US tuvo un efecto sobre la visualización de los complejos coacervados. Se puede observar que el ultrasonido (US) influyó en mayor magnitud sobre la estructura, presentando visualmente una mayor solidez respecto a las muestras que se obtuvieron con AG y con MO. Estudios previos de caracterización vía microscopía en hidrogeles de Q:AS, se han realizado utilizando mayoritariamente microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (MET) (Ramírez et al., 2016), y con resoluciones mucho mayores a las utilizadas en el presente estudio. Lo anterior hace que la comparación en términos de caracterización vía microscopía sea limitada. Sin embargo, al realizar un paralelo entre los coacervados obtenidos, y los reportados por Leyton

(2018), es posible observar una similitud en las estructuras de los hidrogeles de Q:AS sintetizados mediante el uso de US. Para el caso de la aplicación de MO, análisis realizados por González et al. (2012), en hidrogeles de acrilamida-co-ácido acrílico mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), permitieron identificar hidrogeles con una mayor reticulación que los obtenidos vía calentamiento convencional. El anterior estudio permitió establecer también, que la aplicación de MO pudo generar un mayor número de especies activas que incrementaron la densidad de reticulación del hidrogel (González et al., 2012). Se recomienda a futuro realizar caracterizaciones vía microscopía SEM o MET, con la finalidad de obtener un mayor nivel detalle de los hidrogeles y lograr determinar con mayor exactitud el efecto de la aplicación de AG, MO, US y MO-US en la síntesis de coacervados.

Hidrogel	Magnificación	
	4X	10X
Q:AS _(AG)		
Q:AS _(MO)		

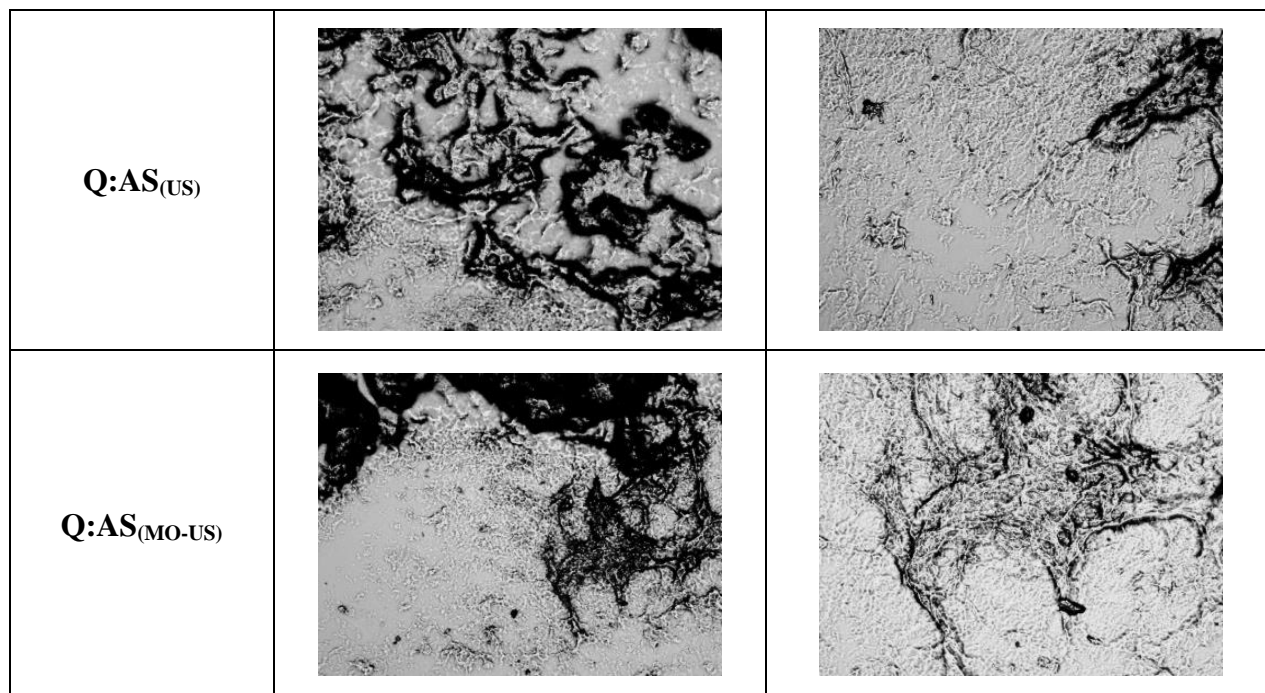
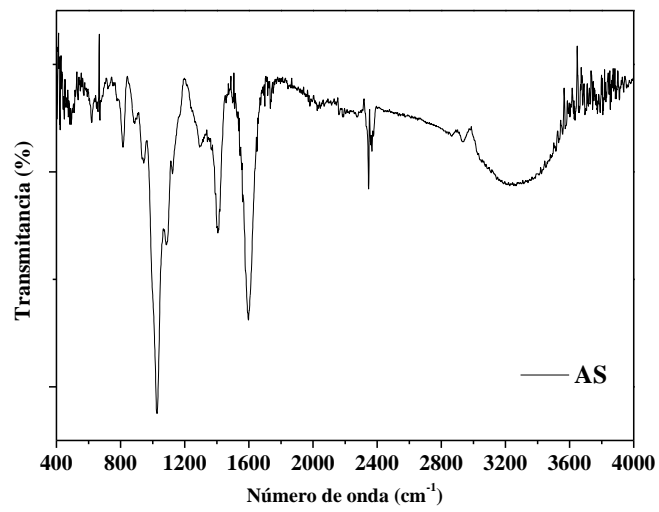
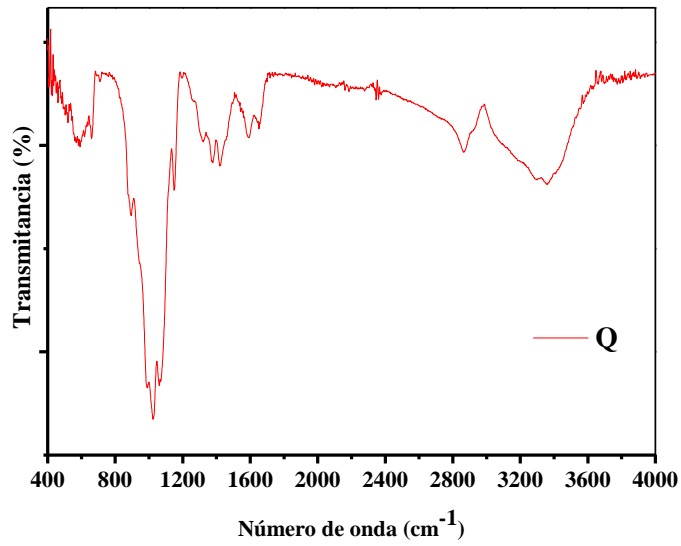
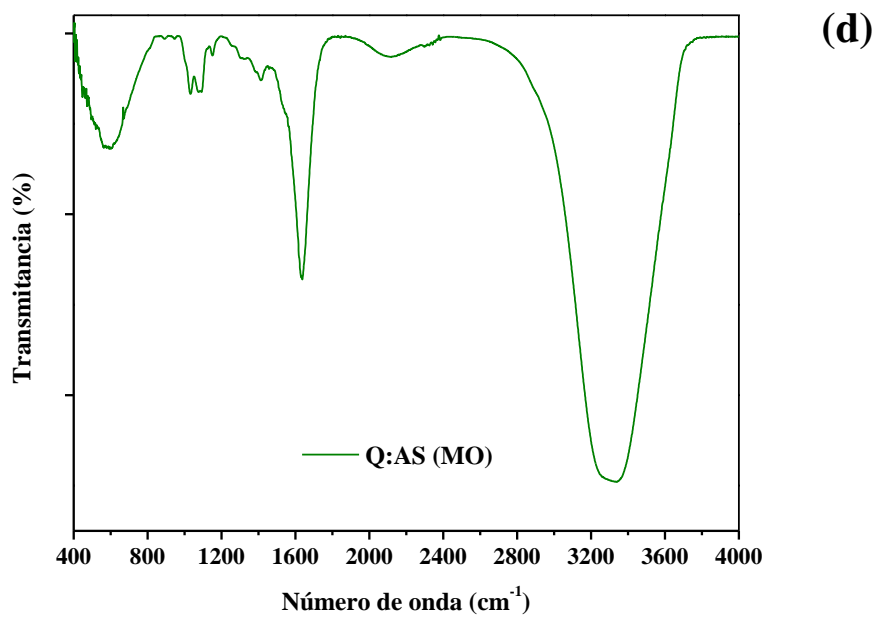
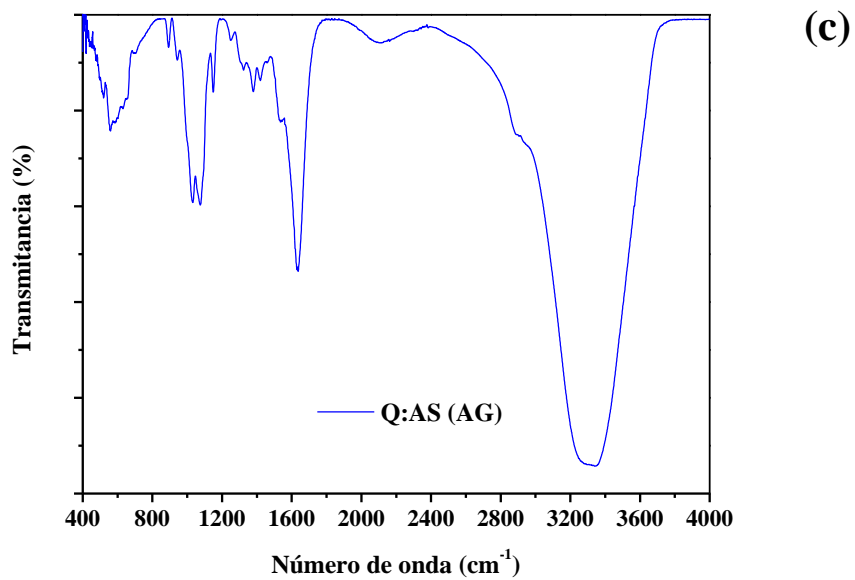


Figura 6.4. Micrografías de los hidrogeles basados en complejos coacervados de Q:AS.

6.2.2 FTIR

Respecto a la caracterización de los hidrogeles, en la Figura 6.5 se muestran los perfiles de FTIR obtenidos tanto para los biopolímeros individuales como para los hidrogeles formados mediante el uso de coacervados de Q:AS.





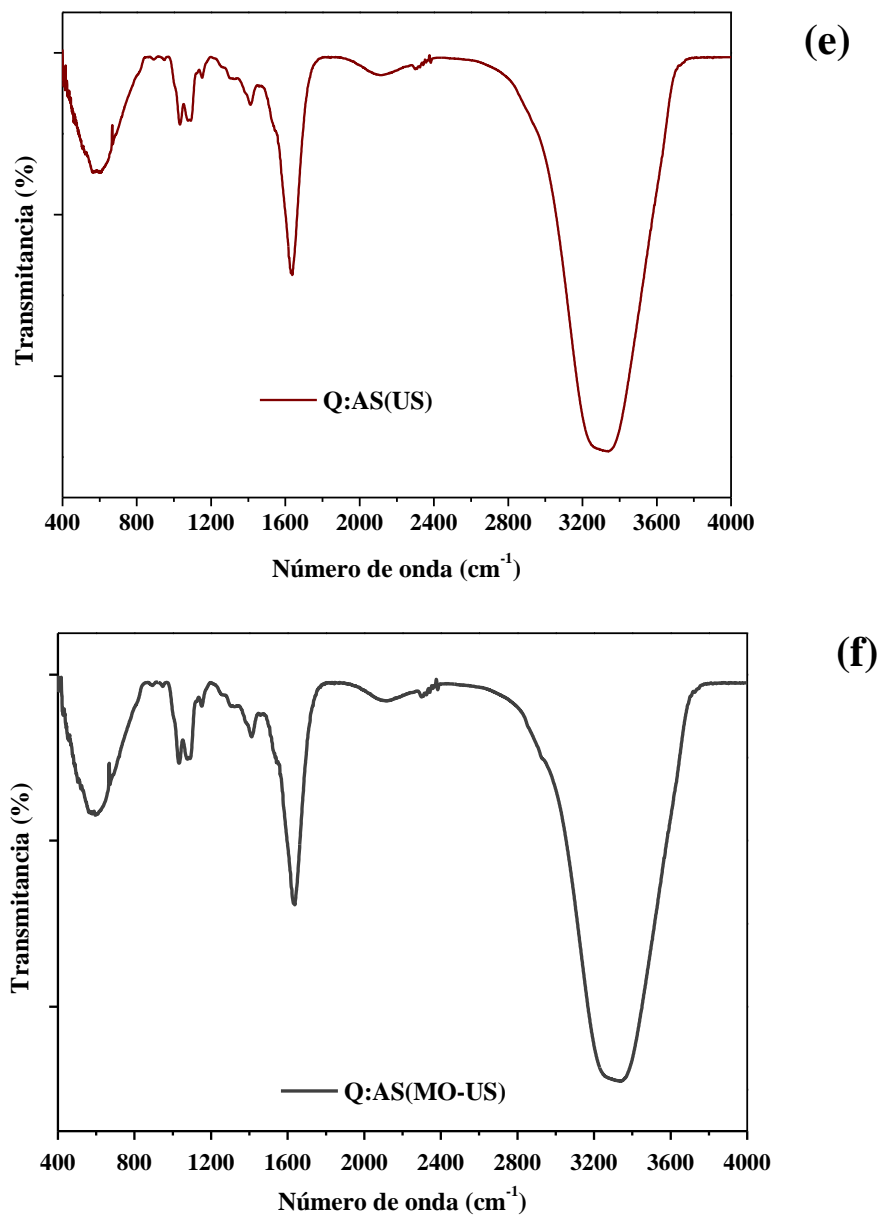


Figura 6.5. Espectros de FTIR de los biopolímeros individuales: a) Q, b) AS, y de los hidrogeles formados con los complejos coacervados mediante: c) AG, d) MO, e) US y f) MO-US.

En el caso de Q, las señales de IR corresponden a estiramientos del grupo OH en 3429 cm^{-1} , mientras que la banda de estiramiento simétrico de NH se observa a 3160 cm^{-1} , la banda de amida I se ubica en el doblete de $1652\text{ y }1621\text{ cm}^{-1}$ y la banda de amida II en 1554 cm^{-1} .

Además, también se reporta que el estiramiento del enlace CO se ubica en las bandas de 1085, 1125 y 1160 cm^{-1} (Aranday-García et al., 2017). En el caso de AS, las señales ubicadas en la región de 3440, 1610 y 1089 cm^{-1} son atribuidas a los grupos OH, COO^- y COC, respectivamente (Wasikiewicz et al., 2005). De acuerdo con Wasikiewicz et al. (2005), las señales de transmitancia para AS y Q que aparecen en 1610 cm^{-1} y 1622 cm^{-1} respectivamente, pueden tomarse como referencia para la evaluación del efecto de MO, US, y MO-US sobre la síntesis de los hidrogeles de Q:AS, debido a que los grupos carboxilo y amino no cambian debido a la aplicación de MO o US. Como puede observarse en las Figuras 6.4c-f, la formación del complejo coacervado sí indujo cambios a nivel de la estructura del material conjugado, debido a que justamente las señales asociadas a los grupos funcionales NH_2^+ y COO^- parecen unirse en una sola señal con mayor intensidad en los coacervados. Lo anterior es comparable con lo reportado por Ramírez et al. (2016), en donde se hace referencia a la intensificación de la señal alrededor de 1563 cm^{-1} (cerca a la señal de 1610 cm^{-1} observada en la figura 6.5), como producto de la efectiva formación de complejos entre quitosano y otra sustancia que también cuenta con presencia del grupo COO^- característico del alginato (poli(acrilamida-co-ácido acrílico)).

Por otra parte, se observa una modificación en la señal de la banda de 1082 cm^{-1} , donde no sólo cambia la forma de la señal, sino que, dependiendo del tipo de mecanismo de síntesis empleado, su intensidad relativa respecto a las bandas de referencia es distinta (1610-1622 cm^{-1}), exhibiendo una menor intensidad cuando se aplica US, seguida de MO-US y finalmente MO. En el caso de AG no se observa esta disminución. Lo anterior puede estar asociado a que este tipo de tecnologías pueden inducir ruptura en la estructura de los biopolímeros, conduciendo a que

éstos expongan un mayor número de grupos funcionales y contribuyendo a una mayor reticulación en el hidrogel. Lo cual concuerda con la evaluación del potencial zeta en el sobrenadante en equilibrio de los complejos coacervados, el cual fue de 7.68 ± 3.45 mV para AG; 5.15 ± 2.13 mV para MO, 4.38 ± 2.89 mV para US y 4.77 ± 3.15 mV para MO-US, respectivamente, los cuales se encuentran en valores muy cercanos a cero.

Otros trabajos como el realizado por Gómez et al. (2018), muestran una caracterización vía FITR de matrices de Q:AL para aplicaciones médicas. Gómez et al. (2018), lograron identificar una banda amplia del grupo OH en el rango comprendido entre 3608 cm^{-1} y 3058 cm^{-1} como producto de la aparición de enlaces de hidrogeno entre AS, QU y PVA. Además, reportaron un pico en 2941 cm^{-1} perteneciente a un enlace C-H, así como una señal en 1635 cm^{-1} que corresponde al grupo NHCOCH_3 del QU. Gómez et al. (2018) también identificaron en el rango entre 1603 cm^{-1} y 1427 cm^{-1} , estiramientos simétricos y asimétricos del grupo COO^- típico del AS. Sus resultados muestran similares comportamientos a los obtenidos en hidrogeles de Q:AS desarrollados en el presente trabajo.

Por su parte, Leyton (2018) realizó caracterización vía FTIR en hidrogeles de Q:AS para aplicaciones médicas (liberación controlada de fármacos), utilizando US durante el proceso de síntesis. En el trabajo en mención se reportó un desplazamiento de la banda de 1404 cm^{-1} a 1407.88 cm^{-1} o de 1404 cm^{-1} a 1410.67 cm^{-1} , para la sal iónica carboxílica perteneciente al alginato. De la misma manera para el Q, reporta desplazamientos en la banda de vibraciones de flexión de uniones N-H. Destaca que los desplazamientos en las bandas se presentan de manera específica en los grupos COO^- y NH_2^+ del AS y Q respectivamente, garantizando así la

identificación de la interacción efectiva existente entre ambos polímeros (Leyton, 2018). Cabe destacar que el comportamiento reportado por el estudio en mención es muy similar al obtenido en la *figura 6.5*.

Finalmente y luego de la revisión de la literatura, no se identificaron trabajos que aplicaran una combinación de MO-US como método de síntesis de hidrogeles de Q:AS, por lo que se recomienda en este sentido ampliar la investigación e identificación de los posibles cambios en las interacciones entre los biopolímeros.

6.2.3. Propiedades reológicas de hidrogeles

Al realizar las pruebas rotacionales para obtener el comportamiento de flujo de los hidrogeles se obtuvieron los perfiles que se muestran en la Figura 6.6.

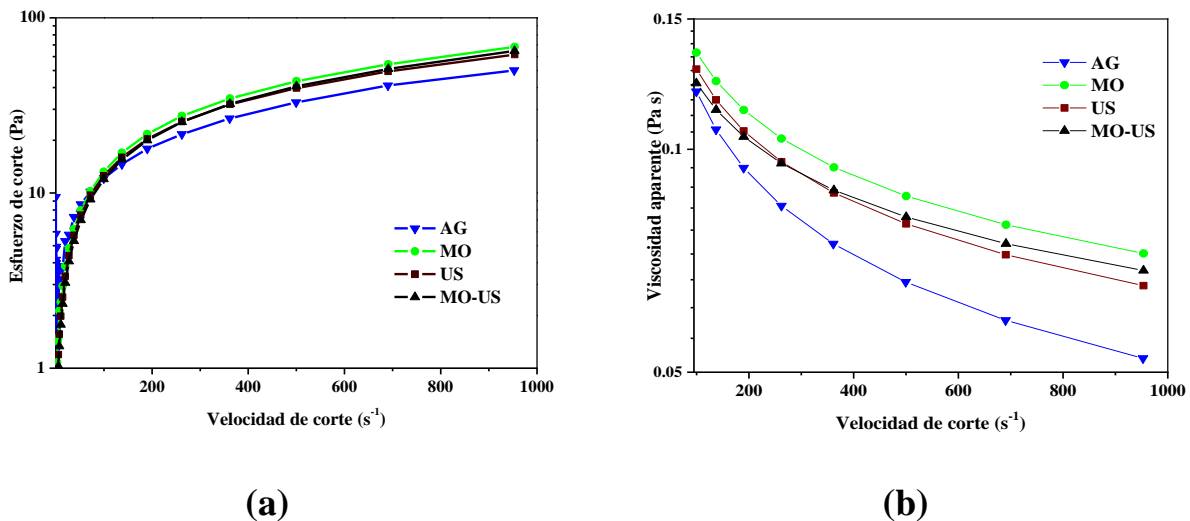


Figura 6.6 Curvas de flujo para los hidrogeles de Q:AS a) en función del esfuerzo de corte y b) en función de la viscosidad aparente.

Como puede observarse, los hidrogeles se comportaron como fluidos pseudoplásticos, es decir, materiales que tienden a disminuir su viscosidad conforme la velocidad de corte aumenta. Este comportamiento es típico de los materiales polielectrolitos con los que está formado el hidrogel. Los datos de las curvas de flujo se ajustaron a un modelo ley de potencia (Ec. 1), donde se obtuvieron los parámetros reológicos (Tabla 4) que confirman que los hidrogeles son materiales reoadelgazantes, ya que el índice de flujo (n) es menor a 1.0.

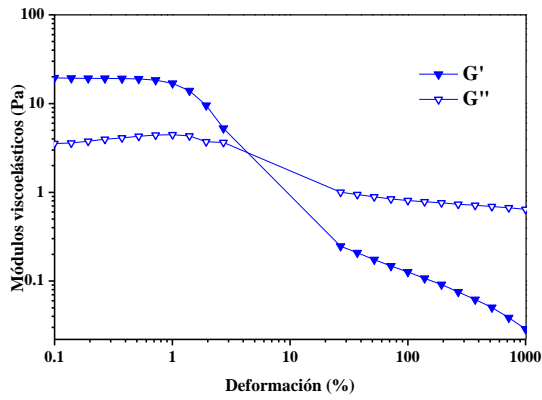
$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Ec. 1})$$

donde τ es el esfuerzo de corte (Pa), K es el índice de consistencia (Pa s^n), $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte (s^{-1}) y n es el índice de flujo ($n < 1 \rightarrow$ Fluido pseudoplástico o reoadelgazante).

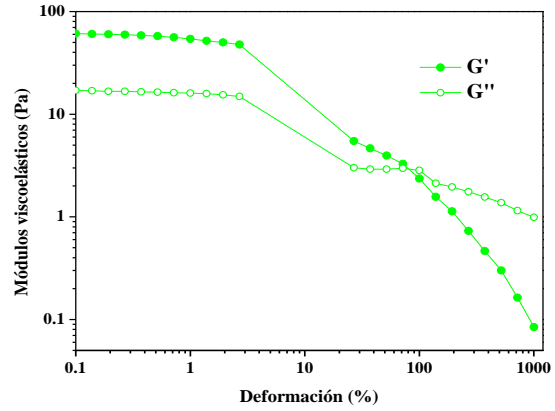
Tabla 4 Parámetros reológicos para los hidrogeles de complejos coacervados de Q:AS

Hidrogel	n	K (Pa s^n)	R^2
Q:AS _(AG)	0.6326	0.6489	0.9985
Q:AS _(MO)	0.7233	0.4828	0.9899
Q:AS _(US)	0.7019	0.5059	0.9789
Q:AS _(MO-US)	0.7421	0.4025	0.9976

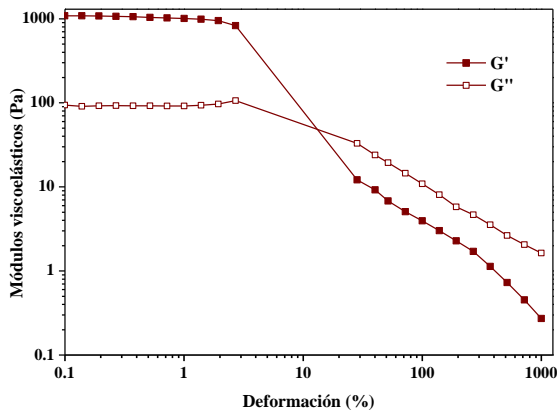
Por otra parte, se realizaron pruebas dinámicas oscilatorias para la determinación de los módulos G' y G'' , en la Figura 6.7 se muestran los resultados obtenidos.



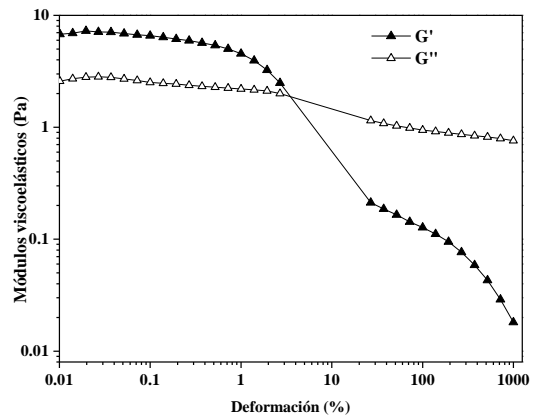
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.7. Perfiles de módulos viscoelásticos G' y G'' para hidrogeles de Q: AS sintetizados empleando a) AG, b) MO, c) US, y d) MO-US.

De acuerdo con los perfiles de los módulos viscoelásticos, se puede observar que para todos los hidrogeles el módulo elástico (G') domina a bajas deformaciones (menores al 10% en la mayoría de los casos), mientras que a altas deformaciones (mayores al 10%) el comportamiento queda invertido, es decir, el módulo viscoso (G'') es el que domina el comportamiento de fluidez. En todas las muestras también se observó un punto de cruce en los valores de G' y G'' (AG: 4%; MO: 90%; US: 10,5%; MO-US:3%), el cual indica el cambio de dominio entre estos módulos y es un indicativo del nivel de estructuración del hidrogel; es decir, a mayor valor de deformación al punto de cruce, el hidrogel tendrá una mayor estructuración y por lo tanto ofrecerá mayor

resistencia a la deformación. En este sentido, los hidrogeles preparados mediante el uso de MO y US por separado, mostraron los valores de deformación más altos al punto de cruce, seguido del hidrogel preparado con AG y por último MO-US, respectivamente.

Por otra parte, la relación entre módulos G'/G'' ($\tan \delta$), permite discernir entre si un gel es débil o fuerte. Si la relación entre los módulos es mayor a 10 se considera a un gel como fuerte mientras que si dicho valor es menor a 10, el gel es considerado como débil (Villar, 2019). Según lo anterior los hidrogeles sintetizados mediante MO y US se pueden identificar como fuertes mientras que AG y MO-US como débiles.

6.3. Evaluación de la capacidad de secuestro de Pb^{2+}

Para efectos del desarrollo del presente proyecto de investigación se seleccionó el ion Pb^{2+} como modelo, con la finalidad de analizar la capacidad de secuestro de metales pesados por parte de hidrogeles de Q:AS. En la Figura 6.8a se muestra el perfil de absorbancia de la solución de Pb^{2+} mediante espectrofotometría de luz UV-Vis, donde se puede observar que a una longitud de onda de 300 nm se observa una máxima absorbancia, con proporcionalidad hacia la concentración de Pb^{2+} en la solución, por lo que estas lecturas fueron consideradas para la construcción de la curva patrón (Figura 6.8b) y con ello se determinó la concentración de Pb^{2+} libre en los hidrogeles de Q:AS.

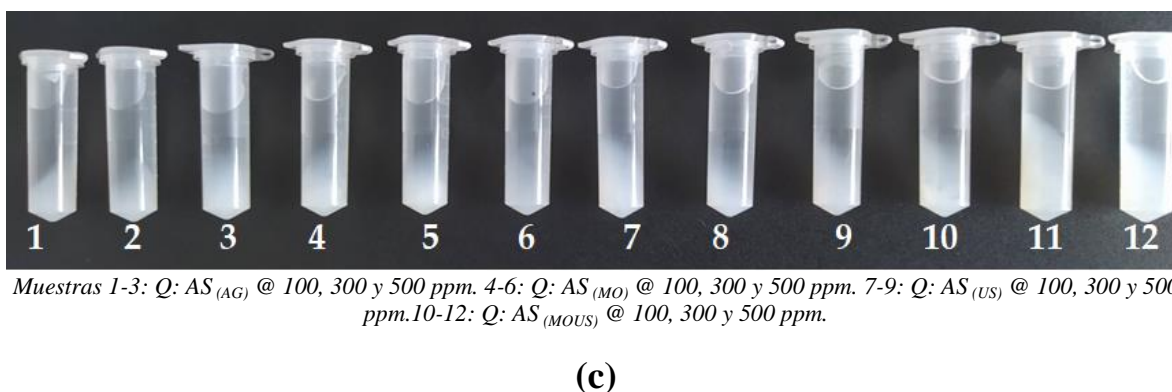
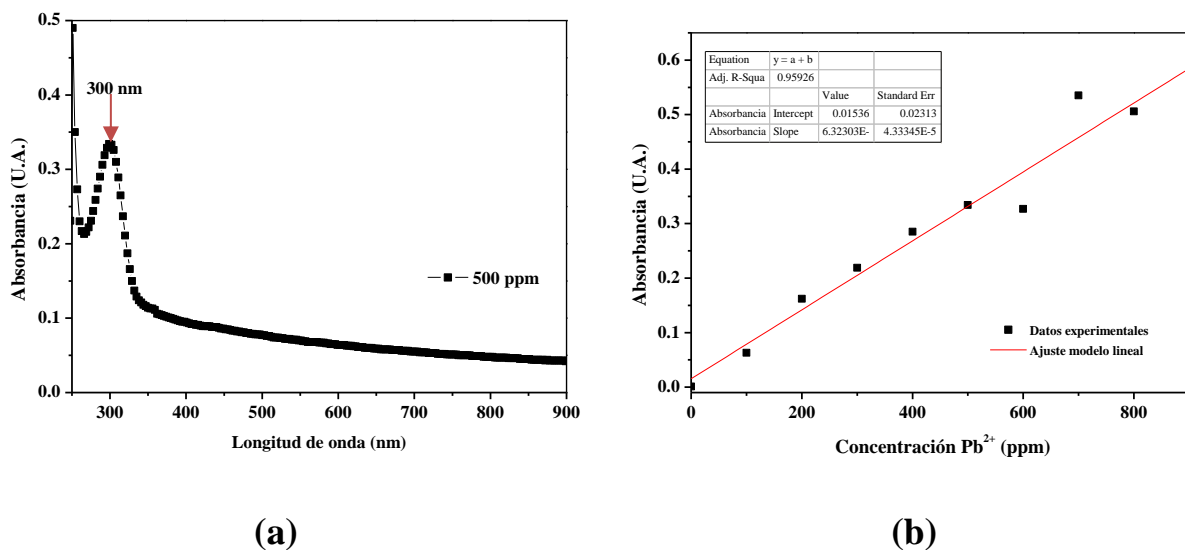


Figura 6.8. a) Espectro de absorbancia en UV-Vis para solución de Pb^{2+} ; b) construcción de curva patrón a partir de los datos de absorbancia. c) fotografía de los hidrogeles Q:AS en contacto con soluciones de Pb^{2+} a distintas concentraciones

De esta forma, se evaluó la capacidad de secuestro de Pb^{2+} por parte de los hidrogeles de Q:AS preparados mediante distintas metodologías: AG, MO, US, MO-US. La Figura 6.9 (barras) muestra los valores correspondientes al porcentaje de remoción de Pb^{2+} de la solución acuosa, determinado como la diferencia de concentraciones entre la concentración de Pb^{2+} inicial (100, 300, o 500 ppm) y la resultante después de colocar cada uno de los hidrogeles de Q:AS, y la

determinación de Pb^{2+} en el sobrenadante por espectrofotometría de luz UV-Vis (dispersión de datos) bajo las mismas condiciones.

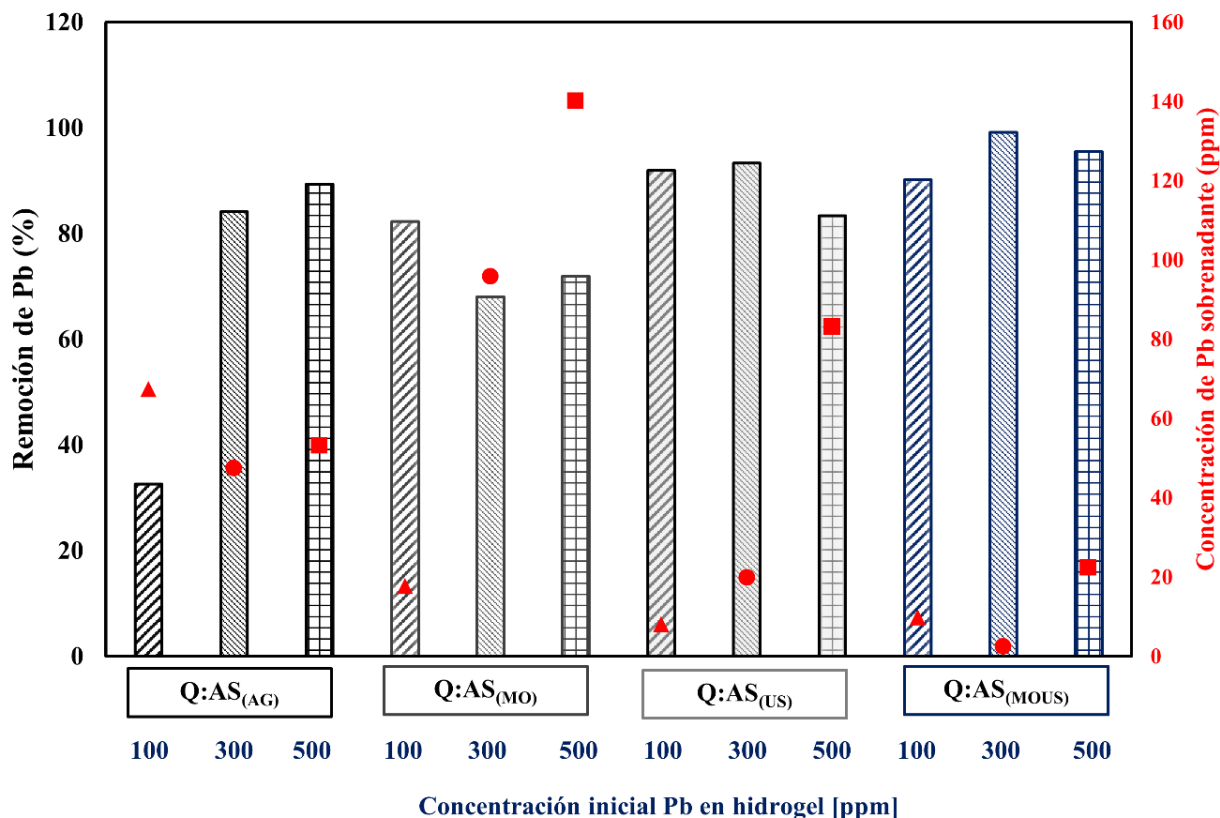


Figura 6.9. Porcentaje de remoción de Pb por los hidrogeles de Q: AS (barras-izq.) y concentración de Pb^{2+} libre en sobrenadante (dispersión de datos, der.), en función de la concentración de Pb^{2+} inicial.

De acuerdo con los resultados se puede observar que la concentración inicial de Pb^{2+} , así como la metodología de preparación de los hidrogeles, tienen un efecto significativo sobre el secuestro de este metal pesado. Para el caso de AG a 400 rpm por 15 min, se puede observar que, a mayor concentración inicial de Pb^{2+} , es mayor la capacidad de secuestro. En el caso del uso de MO, el comportamiento del hidrogel mostró una mejor capacidad de secuestro cuando hay una

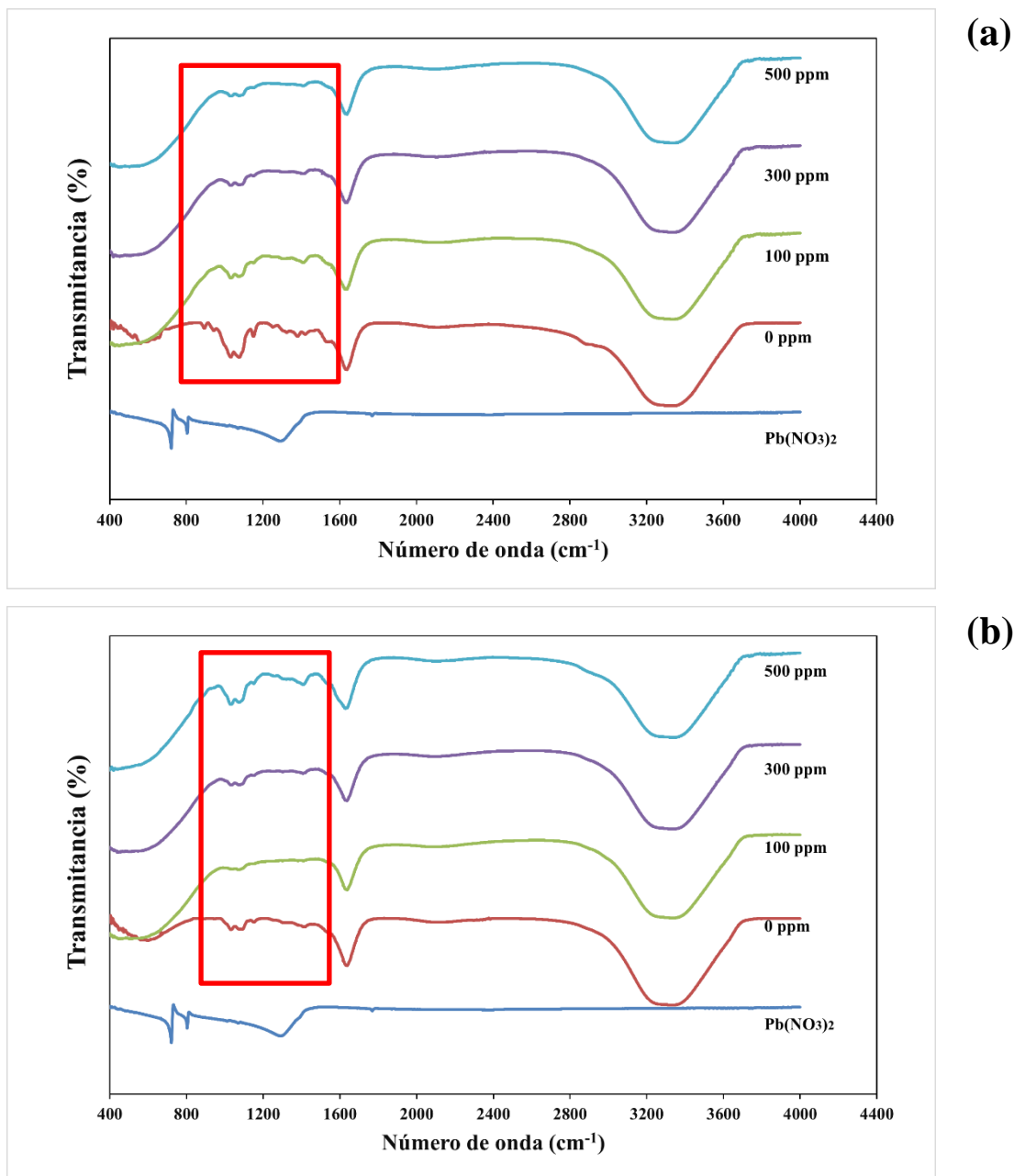
baja concentración de Pb^{2+} , aunque el porcentaje de remoción observado fue de al menos el 70%. El uso de US y MO-US mejoró significativamente el porcentaje de remoción de Pb^{2+} de la fase sobrenadante libre del hidrogel, por lo que es de suponer que estas dos tecnologías mejoran la capacidad de interacción de los biopolímeros y los iones metálicos. Aunque hubiera sido interesante evaluar los mecanismos de adsorción de los hidrogeles, estos resultados preliminares indican que es posible obtener hidrogeles con capacidad de remover metales pesados como el Pb^{2+} .

En la Tabla 5 se muestran algunos estudios realizados con la finalidad de remover Pb^{2+} , y algunos de los mecanismos de asociación propuestos por los respectivos autores. Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación concuerdan con los comportamientos reportados previamente, y posiblemente este tipo de pruebas pueden complementar los resultados de este estudio para evaluar la factibilidad de aplicación en un suelo contaminado con metales pesados.

Tabla 5 Estudios realizados sobre la aplicación de hidrogeles de quitosano para la remoción de metales pesados.

Hidrogel	Cantidad de Pb ²⁺ removido	Otras consideraciones
Quitosano- Montmorillonita (Vieira et al., 2018)	41.06-30.20 mg Pb/g hidrogel seco	Síntesis por copolimerización. FTIR confirmó la formación del hidrogel. Mecanismo de adsorción fuertemente influenciado por pH de la solución acuosa. Mecanismo de adsorción evaluado mediante isotermas lineales y no lineales de Langmuir, Freundlich, Redlich Peterson y Sips.
Quitosano-PVA (Jin & Bai, 2002)	-	Experimentos de adsorción por lotes a varios pH de solución (2-7.6). Capacidad máxima de adsorción a pH 4.0 , mínimo de adsorción a pH=6.4. ZP positivos a pH<6.3 ; ZP negativos a pH>6.3. Adsorción se produjo incluso ante una interacción electrostáticamente repulsiva (pH<6.3). Se sugiere el uso FTIR y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X para estudios de adsorción.
Q-AS (Díaz et al., 2007)	-	El pH óptimo de adsorción es ligeramente ácido (4-5.5) para todos los cationes metálicos analizados (Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cr ³⁺ y Co ²⁺). Para Pb²⁺ el mejor absorbente fue AS a un pH óptimo alrededor de 4.0. Condiciones establecidas para los adsorbentes utilizados permiten el re-uso de los mismos, sin pérdida significativa del material.
Quitosano- Colágeno- Manganita (Claudio-Rizo, et al., 2020)	91±6% de Pb ²⁺ removido en 24 h	La tasa de eliminación de iones de Pb ²⁺ mediante el uso de hidrogeles fue evaluada utilizando soluciones acuosas con concentraciones de 50, 100, 150 y 250 ppm de dicho ion. Los resultados de remoción fueron evaluados a pH 5.0, temperatura ambiente y un tiempo de contacto de 24 horas. La presencia de quitosano y colágeno en los hidrogeles asegura la capacidad de adsorción de metales pesados, gracias a la presencia de grupos amino, carbonilo y carboxilato que tienden a quelar iones metálicos.
Quitosano- Colágeno- Poliuretano (Reyes-Ruiz, et al., 2020)	Remoción del 99 %,.	La evaluación de la velocidad de eliminación del ion Pb ²⁺ se realizó utilizando un estándar de 50 ppm del ion. Se colocaron 5 ml de solución estándar en tubos Eppendorf de 50 ml, seguido de la adición de 100mg de hidrogel. Los experimentos se realizaron a 25°C , tiempo de contacto de 24 horas a pH 5.0. Luego, mediante determinación espectrofotométrica de Pb²⁺ se llevó a cabo la cuantificación residual del ion en las soluciones. La determinación fotométrica se realizó a 580 nm siguiendo las indicaciones recomendadas por el fabricante (Merck (109717)). La tasa de eliminación (%) se calculó mediante la relación entre las concentraciones de Pb ²⁺ residual e inicial en las soluciones.

Adicionalmente, se realizó la caracterización por FTIR de los hidrogeles con Pb, con la finalidad de observar el efecto de este metal pesado sobre la estructuración del hidrogel. En la Figura 6.10 se muestran los resultados obtenidos.



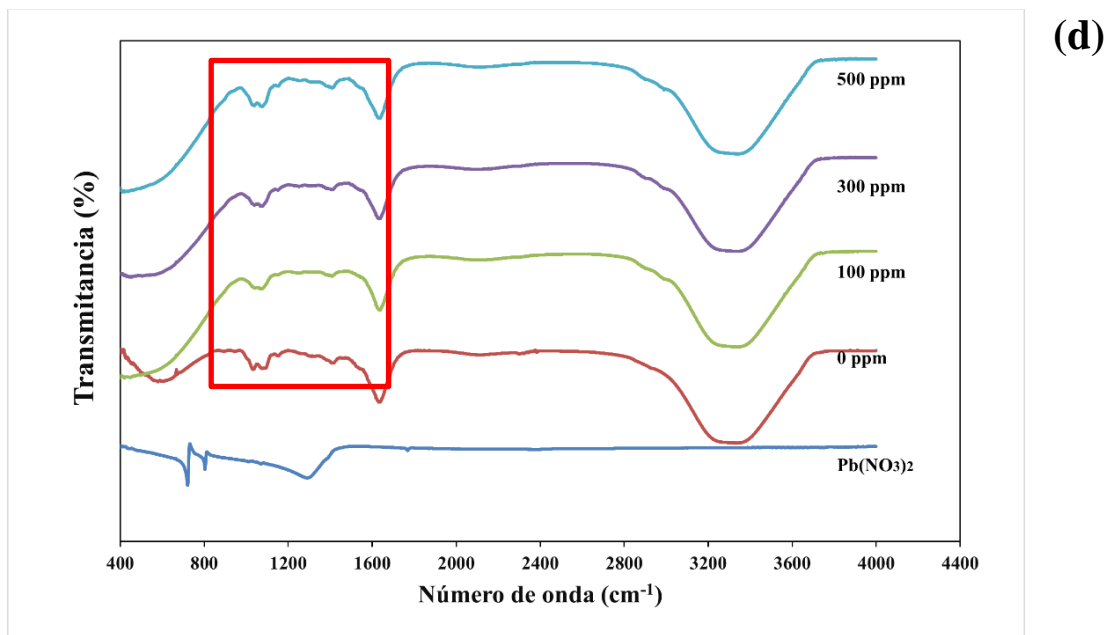
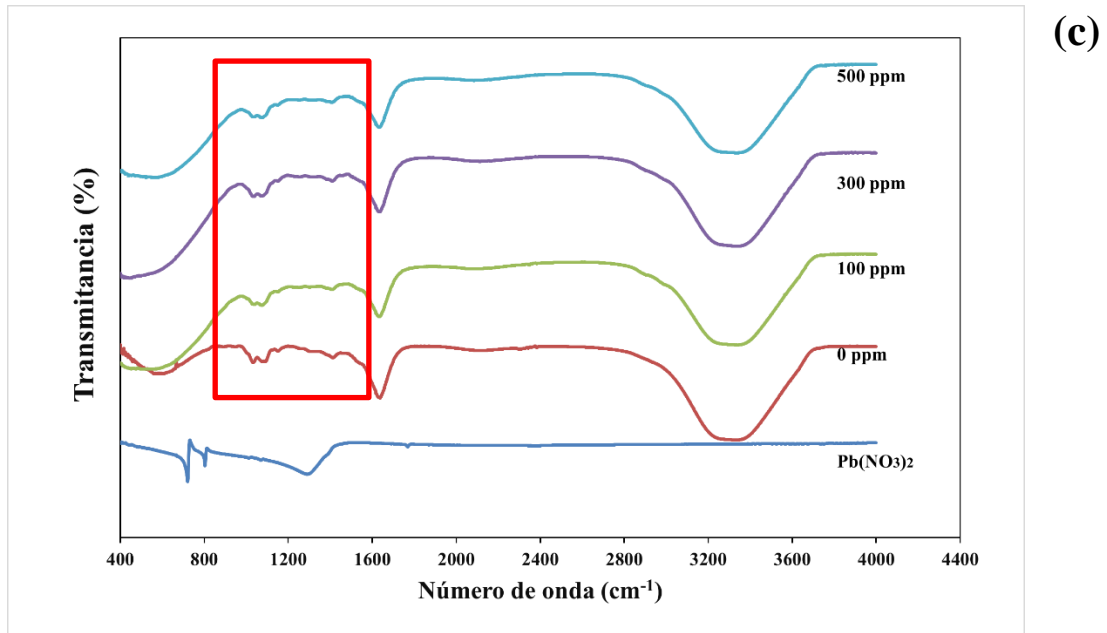


Figura 6.10. Perfiles de FTIR de los hidrogeles de Q: AS cargados con Pb obtenidos mediante distintos métodos: a) AG, b) MO, c) US, y d) MO-US

Como se puede observar, la presencia de Pb^{2+} en los hidrogeles indujo cambios en las señales de IR alrededor de 1554 cm^{-1} , que corresponde a la presencia de grupos carboxilo y alrededor de 1100 cm^{-1} , relacionada con grupos OH y C-O-C. A pesar del tipo de método utilizado para formar los hidrogeles de Q:AS, todos los perfiles de FTIR presentaron comportamientos semejantes. De acuerdo con Carmona Ascencio (2016), el Pb^{2+} puede ser removido mediante el uso de hidrogeles basados en complejos coacervados, donde al parecer el Pb^{2+} interactúa con los grupos carboxilo de las moléculas del polisacárido, con una dependencia directa de la concentración de Pb^{2+} disponible.

Cabe mencionar que es necesario realizar pruebas adicionales para poder comprobar esta hipótesis y con ello establecer criterios específicos para el diseño y aplicación de estos hidrogeles basados en complejos coacervados de Q:AS, para el tratamiento de metales pesados en suelos. Desafortunadamente la contingencia debida a la pandemia por COVID-19 generó retrasos en el desarrollo experimental, y algunas modificaciones en la estrategia experimental propuesta, sin embargo, los resultados obtenidos permiten establecer bases sólidas para el diseño de hidrogeles funcionales.

7. Conclusiones

El desarrollo e investigación de tecnologías innovadoras tales como la bioadsorción de contaminantes mediante el uso de complejos de biopolímeros tales como Q:AS, permite generar alternativas ambientalmente amigables, más económicas y asequibles en comparación con tecnologías convencionales, además de que eventualmente dichas tecnologías podrían ser aplicadas en la remediación de suelos contaminados por metales pesados. La selección de Q y AS se realizó considerando las características de biodegradabilidad, atoxicidad, abundancia, inmunogenicidad, afinidad para la formación de complejos así como para la adsorción de iones metálicos, entre otras, que presentan los biopolímeros en mención y que han sido reportadas en diversos estudios.

La revisión de literatura así como la caracterización de Q y AS mediante determinación del número de equivalentes y potencial zeta a utilizar durante el proceso de coacervación de los biopolímeros, facilitó el establecimiento de las condiciones potencialmente óptimas para la obtención de hidrogeles de Q:AS, siendo las relaciones másicas 1:1 y 1:0.8 y pH de 4.0, el punto de partida para la posterior síntesis de hidrogeles de Q:AS.

Para la obtención de hidrogeles de Q:AS se utilizaron las tecnologías de AG, MO, US y MO-US con la finalidad de identificar posibles mejoras a nivel estructural en los hidrogeles. El cálculo de rendimiento de material arrojó como resultado un mayor rendimiento de coacervación para hidrogeles sintetizados utilizando la relación 1:1, encontrando además que hubo una diferencia en términos de rendimiento obteniendo un mayor porcentaje en los hidrogeles sintetizados mediante MO-US (95%), seguido de US(89.25%, AG (85%) y MO (82.45%). Por

otra parte, y debido a la contingencia ocasionada por la pandemia por COVID-19, no fue posible realizar la evaluación en términos de estabilidad de los coacervados obtenidos, por lo que se recomienda continuar con estudios que permitan abordar cambios en los coacervados ante variaciones de pH y Aw, variables a considerar ante eventual aplicación de los hidrogeles en sistemas de suelos contaminados.

En la etapa de caracterización de hidrogeles, la microscopía óptica permitió identificar una posible mayor solidez en hidrogeles sintetizados aplicando US. Mediante caracterización vía FTIR se logró establecer la formación de coacervados gracias a las señales asociadas a los grupos funcionales característicos de Q y AS (NH_2^+ y COO^-), las cuales presentaron una mayor intensidad en los coacervados en comparación con los biopolímeros sin coacervar. Se identificó además que dependiendo de la tecnología utilizada (AG, MO, US o MO-US) se da una modificación en la forma e intensidad en la señal de la banda de 1082 cm^{-1} , con una intensidad menor al aplicar US, seguida de MO-US y MO. Lo anterior puede asociarse con que este tipo de tecnologías pueden inducir ruptura en la estructura de los biopolímeros, conduciendo a la exposición de un mayor número de grupos funcionales y contribuyendo a una mayor reticulación en el hidrogel. A nivel reológico los hidrogeles mostraron comportamientos de fluidos pseudoplásticos o reoadelgazantes. En las pruebas oscilatorias los hidrogeles preparados mediante el uso de MO y US por separado, mostraron los valores de deformación más altos al punto de cruce (G'/G''), seguido del hidrogel preparado con AG y por último MO-US, respectivamente. Lo anterior podría indicar que los hidrogeles sintetizados mediante MO y US, al presentar mayores valores de deformación al punto de cruce, presentan una mayor estructuración y mayor resistencia al quiebre, a diferencia de los hidrogeles sintetizados

utilizando AG y MO-US. Casualmente existe una relación inversa entre los porcentajes de rendimiento de material y estructuración, lo anterior se observa en el caso de MO-US, técnica que otorgó un mayor porcentaje de rendimiento de material pero bajos niveles de estructuración y resistencia al quiebre. Se recomienda continuar las investigaciones en torno a este tipo de comportamientos presentados por las diferentes técnicas de síntesis utilizadas.

Se evaluó la capacidad de secuestro de Pb^{2+} por parte de los hidrogeles de Q:AS preparados mediante distintas metodologías (AG, MO, US, MO-US), encontrando que factores tales como la concentración inicial de Pb^{2+} y la metodología de síntesis de hidrogeles tienen un efecto significativo sobre el secuestro de este metal pesado. El uso de US y MO-US mejoró significativamente el porcentaje de remoción de Pb^{2+} de la fase sobrenadante libre del hidrogel, por lo que es de suponer que estas dos tecnologías mejoran la capacidad de interacción de los biopolímeros y los iones metálicos. Los resultados preliminares obtenidos indican que es posible obtener hidrogeles con capacidad de remover metales pesados como el Pb^{2+} .

Se recomienda continuar con la investigación de sistemas de tipo hidrogeles, específicamente en la evaluación de los mecanismos de adsorción de metales pesados, así como profundizar en la respuesta de los hidrogeles ante cambios en el pH y otros factores, además de la mejora de características estructurales mediante el uso de agentes entrecruzantes tales como glutaraldehído entre otros.

8. Bibliografía

- Akpomie, K. G., Conradie, J. (2020). Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 201, 110825. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110825>
- Alloway, B. J. (2013). Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3a ed. Brian J. Alloway (Ed.), Springer, Londres.
- Ahmed, E.M. (2015). Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review. *Journal of Advanced Research* 6 (2), 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
- Aranday-García, R., Román-Guerrero, A., Shinsuke, I., Shirai, K. (2017). Successive inoculation of *Lactobacillus brevis* and *Rhizopus oligosporus* on shrimp wastes recovery of chitin and added-value products. *Process Biochemistry* 58, 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.04.036>
- Atobatele, O.E., Olutona, G.O. (2015). Distribution of three non-essential trace metals (Cadmium, mercury and lead) in the organ of fish from Aiba Reservoir, Iwo, Nigeria. *Toxicology Reports* 2, 896-903. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2015.06.003>
- Balleno, A., Ríos, N., Aranda-García, F., Morales, J., Mendizabal, E., Katime, I. (2016). Hidrogeles de alginato- quitosano y alginato- sulfato de quitosano para la remoción de iones de cobre. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 255-265.
- Begum, S., Yuhana, N.Y., Saleh, N.M., Kamarudin, N.H.N., Sulong, A.B. (2021). Review of chitosan composite as heavy metal adsorbent: Material preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, 259, 117613. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117613>
- Bhullar, N., Rani, S., Kumari, K., Sud, D. (2021). Amphiphilic chitosan/acrylic acid/thiourea based semi-interpenetrating hydrogel: SOLvothermal synthesis and evaluation for controlled

- release of organophosphate pesticide, triazophos. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(25), 50595. <https://doi.org/10.1002/app.50595>
- Carmona Ascencio, N.J. (2016). Estudio de las interacciones entre carboximetilcelulosa (CMC) y Quitosano (Ch) para entrapar plomo II (Pb^{2+}) en aguas contaminadas. *Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química.
- Cartaya, O., Peniche, C., Reynaldo, I. (2009). Polímeros Naturales Recolectores de iones metálicos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 81-94.
- Chen, X., Huang, Z., Luo, S.-Y., Zong, M.-H., Lou, W.-Y. (2021). Multi-functional magnetic hydrogels based on *Millettia speciosa* Champ residue cellulose and chitosan: Highly efficient and reusable adsorbent for congo red and Cu^{2+} removal. *Chemical Engineering Journal* 423, 130198. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130198>
- Claudio-Rizo, J. A., Burciaga-Montemayor, N.G., Cano-Salazar, L.F., Flores-Guía, T. E., Cabrera-Munguía, D.A., Herrera-Guerrero, A., & Soriano-Corral, F. (2020). Novel collagen-chitosan based hydrogels reinforced with manganite as potential adsorbents of Pb^{2+} ions. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 2864-2879. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01822-8>
- Covarrubias, S. A., Berumen, J. A., Cabriales, J. J. (2015). El papel de los microorganismos en la biorremediación de suelos contaminados con metales pesados. *Acta Universitaria*, 25(3), 40-45. <https://doi.org/10.15174/au.2015.907>
- Covarrubias, S. A., Peña Cabriales, J. J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7-21. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp01.01>
- Dávila Molina, C. G., Bonilla, P. (2011). Optimización del proceso de adsorción de plomo con quitosano modificado para ser utilizado en el tratamiento de aguas. *Química Central*, 2(1), 19-24.

- Díaz de Apodaca Díaz, E., Villarán Velasco, M. C., Río Pérez, F., Ramírez López, A., Lorenzo Ibarreta, L. (2007). Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos : Cu^{2+} , Pb^{2+} Cr^{3+} y Co^{2+} . *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8(1), 20-37.
- Díaz, M. L., & Medina, H. E. (2015). Propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. *Bioagrocencias*, 9. Obtenido de <http://www.ccba.uady.mx/bioagro/V8N1/BC%208.1%20Propiedades%20del%20suelo.pdf>
- Duffus, J.H. (2002). Heavy metals - A meaningless term?. IUPAC Technical Report. *Pure Applied Chemistry*, 74(5), 793-807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>
- Dzul-Caamal, R., Vega-López A., & Rendón-von Osten, J. (2020). Distribution of heavy metals in crop soils from an agricultural region of the Yucatan Peninsula and biochemical changes in earthworm *Eisenia foetida* exposed experimentally. *Environmental Monitoring Assessment* 192, 338. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08273-7>
- Escobar, J., García, D.M, Zaldivar, D., Katime, I. (2002). Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos. *Revista Iberoamericana Polímeros*, 3(3), 36-60.
- Estrada-Fernández, A.G., Román-Guerrero, A., Jiménez-Alvarado, R., Lobato-Calleros, C., Alvarez-Ramirez, J., Vernon-Carter, E.J. (2017). Stabilization of oil-in-water-in-oil ($\text{O}_1/\text{W}/\text{O}_2$) Pickering double emulsions by soluble and insoluble whey protein concentrate-gum Arabic complexes used as inner and outer interfaces. *Journal of Food Engineering*, 221, 35-44. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.10.006>
- Farooq, Y., Hussain, M.M., Aleem, S.B., Farooq, M.A. (2008). Lead intoxication: the extent of problem and its management. *Pakistan Journal of Physiology* 4(2), 36-41.
- Galán Huertos, E., Romero Baena, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 10, 48-60.

- García-Hernández, A., Lobato-Calleros, C., Vernon-Carter, E.J., Sosa-Hernández, E., Álvarez-Ramirez, J. (2017). Effects of clay concentration on the morphology and rheological properties of xanthan gum-based hydrogels reinforced with montmorillonite particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(8), 44517. <https://doi.org/10.1002/app.44517>
- Giraldo, J.D., Rivas, B.L. (2020). Direct ionization and solubility of chitosan in aqueous solutions with acetic acid. *Polymer Bulletin*, 78, 1465-1488. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03172-w>
- Gómez, L., Londoño, M., Echeverri, C. (2018). Caracterización de matrices de Polivinil alcohol-alginato-quitosano-aloe vera. *Revista Ingeniería Biomédica*. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-97622018000100025
- González Henao, S., Ghneim-Herrera, T. (2021). Heavy metals in soils and the remediation potential of bacteria associated with the plant microbiome. *Frontiers in Environmental Science* 9, 604216. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.604216>.
- González N., Prin J.L., Benítez J.L., Ramírez A., García A., Ramírez M., Sabino M., Rojas B. (2012). Estudio de la cinética de difusión en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida-co-ácido acrílico con turba y almidón vía calentamiento convencional y bajo radiación microondas. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* v.32 n.1 Caracas jun. 2012
- Goycoolea, F.M., Remuñán-López, C., Alonso Fernández, M.J. (2009). Nanopartículas a base de polisacáridos: quitosano. En: *Nanotecnología farmacéutica realidades y posibilidades farmacoterapéuticas*. Jose Luis Vila Jato (Ed.). Real Academia Nacional de Farmacia, España. Pp. 103-131.
- Harris, D. C. (2016). Métodos cromatográficos y electroforesis capilar. En *D. C. Harris, Análisis químico cuantitativo* (3a ed., pág. 672). Reverté.

- Henao, E. (2018). *Sistemas biodegradables de liberación controlada de fármacos basados en geles de biopolímeros /ciclodextrinas*. Medellín: Universidad Pontificia Bolivariana. Tesis de Doctorado.
- Hernández, I., Herver, R., Olivos, M., Marquez, C. (2016). Elaboración de un hidrogel a partir de quitosano para la eliminación de metales pesados (Cu) en una muestra modelo de agua. *Revista de Simulación y Laboratorio*, 3(9), 16-21.
- Hernández-Nava, R., López-Malo, A., Palou, E., Ramírez-Corona, N., Jiménez-Munguía, M.T. (2019). Complex coacervation between gelatin and chia mucilage as an alternative of encapsulating agents. *Journal of Food Science* 84(6), 1281-1287. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14605>
- Hernández-Valencia, C.G., Román-Guerrero, A., Aguilar-Santamaría, A., Cira, L., Shirai, K. (2019). Cross-linking chitosan into hydroxypropylmethylcellulose for the preparation of Neem oil coating for postharvest storage of pitaya (*Stenocereus pruinosus*). *Molecules*, 24(2), 219. <https://doi.org/10.3390/molecules24020219>
- Huertos, E. G., & Baena, A. R. (2008). *Contaminación de suelos por metales pesados. M-38920-2004*. España: Revista de la sociedad española de mineralogía.
- Hu, W., Niu, Y., Zhu, H., Dong, K., Wang, D., Liu, F. (2021). Remediation of zinc-contaminated soils by using the two-step washing with citric acid and water-soluble chitosan. *Chemosphere*, 282, 131092. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131092>
- IUPAC. (1997). *Compendium of Chemical Terminology* (2nd ed.). GoldBook. Jhonson, C. (2009). *Biology of Soil Science* (First Edition ed.). Delhi: Oxford Book Company.
- Jin, L., Bai, R. (2002). Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads. *Langmuir*, 18 (25), 9765-9770. <https://doi.org/10.1021/la025917l>

- Koul, B., & Taak, P. (2018). Soil pollution: Causes and consequences. En: *Biotechnological Strategies for Effective Remediation of Polluted Soils*. Bhupendra Koul y Taak Pooja Eds. Springer Singapore. Pp. 1-31. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-2420-8>.
- Kour, D., Kaur, T., Devi, R., Yadav, A., Singh, M., Joshi, D., Singh, J., Suyal, D.S., Kumar, A., Rajput, V.D., Yadav, A.N., Singh, K., Singh, J., Sayyed, R.Z., Arora, N.K., Saxena, A.K. (2021). Beneficial microbiones for bioremediation of diverse contaminated environments for environmental sustainability: present status and future challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 24917-24939. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13252-7>
- Kuppa, V. & Manias, E. (2005). Effect of cation exchange capacity on the structure and dynamics of Poly(ethylene oxide) in Li⁺ montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* 43, 3460-3477.
- Leyton, C. D. (2018). *Obtención de nanopartículas poliméricas y/o lipídicas con potencial uso en terapias frente al cáncer*. Envigado. Universidad EIA.
- Lwin, C.S., Seo, B-H., Kim, H-U., Owens, G., Kim, K-R. (2018). Application of soils amendements to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality-a critical review. *Soil Science and Plant Nutrition* 64(2), 156-167. <https://doi.org/10.1080/00380768.2018.1440938>
- Marín, A. M. (2005). *Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc*. Universidad de Murcia, Facultad de Química. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Murcia.
- Martínez, M. T. (2016). *Desarrollo de aplicaciones de hidrogeles para la administración y liberación modificada de fármacos*. Valencia: Universidad de Valencia.
- Merino D., Casalongue, C., Alvarez, V.A. (2019). Polysaccharides as eco-materials for agricultural applications. En: *Handbook of Ecomaterials*, Vol. 4. L.M.T. Martínez et al. Eds. Springer International Publishing, Suiza. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_124

- Morton-Bermea, O. (2006). Contenido de metales pesados en suelos superficiales de la Ciudad de México. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 9(1), 45-47.
- Morún, W. V. (2011). *Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano*. Costa Rica: Instituto Tecnológico de Costa Rica.
- Mujtaba, M., Khawar, K.M., Camara, M.C., Carvalho, L.B., Fraceto, L.F., Morsi, R.E., Elsabee, M.Z., Kaya, M., Labidi, J., Ullah, H., Wang, D. (2020). Chitosan-based delivery systems for plants: A brief overview of recent advances and future directions. *International Journal of Biological Macromolecules* 154, 683-697. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.128>
- Mukwaturi, M., Lin, C. (2015). Mobilization of heavy metals from urban contaminated soils under water inundation conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 445-452. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.020>
- Muya, F.N., Sunday, C.E., Baker, P., Iwuoha, E. (2016). Environmental remediation of heavy metal ions from aqueous solution through hydrogel adsorption: A critical review. *Water Science and Technology* 73(5), 983-992. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.567>
- Oorts, K., Smolders, E., Lanno, R., Chowdhury, M.J. (2021). Bioavailability and ecotoxicity of lead in soil: Implications for setting ecological soil quality standards. *Environmental Toxicology* 40(7), 1950-1963. <https://doi.org/10.1002/etc.5051>
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., & Toro, L. (2004). Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*, 132(2), 189-201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.002>
- Patil, P., Chavanke, D., Wagh, M. (2012). A review on ionotropic gelation method: Novel approach for controlled gastroretentive gelspheres. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 4(4), 27-32.

- Pereira, A.G.B., Rodriguez, F.H.A., Paulino, A.T., Martins, A.F., Fajardo, A.R. (2021). Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminates water and wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production* 284, 124703. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124703>
- Peretz, S., Anghel, D. F., Vasilescu, E., Florea-Spiroiu, M., Stoian, C., & Zgherea, G. (2015). Synthesis, characterization and adsorption properties of alginate porous beads. Springer, 14.
- Perumal, S., Atchudan, R., Yoon, D. H., Joo, J., Cheong, I.W. (2020). Graphene oxide-embedded chitosan/gelatin hydrogel particles for the adsorptions of multiple heavy metal ions. *Chemical Routes to Materials*, 55, 9354-9363. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04651-1>
- Ramírez, A., Benítez, J. L., Astudillo, L. R., Gáscue, B. R. (2016). Materiales polímeros de tipo hidrogeles: Revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB y MET. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 36(2) 108-130.
- Ramírez, R. (1997). Propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos. Bogotá: FENALCE-SENA-SAC.
- Rangel-Mendez, J.R., Monroy-Zepeda, R., Leyva-Ramos, E., Diaz-Flores, P.E., & Shirai, K. (2009). Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 503-511. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.073>
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S. (1976). Synthetic Hydrogels for Biomedical Applications. En: *Hydrogels for medical and related applications*. ACS Symposium Series eBooks. Joseph D. Andrade Ed. Washington, E.U.A. Pp. 1-36. <https://doi.org/10.1021/bk-1976-0031.ch001>
- Reyes-Ruiz, I.D., Castañeda-Calzoncit, E., Claudio Rizo, J.A., Flores-Guía, T.E., Cabrera-Munguia, D.A., Cano-Salazar, L.F., Becerra-Rodríguez, J. J. (2020). Evaluation of collagen-polyurethane-chitosan hydrogels for lead ions removal from water. *Mediterranean Journal of Basic and Applied Sciences (MJBAS)*, 4(2), 93-104. <https://doi.org/10.46382/MJBAS.2020.4209>

- Saéz, V., Hernáez, E., Sanz Angulo, L. (2002). Sistemas de liberación controlada de medicamentos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3(3), 16-35.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., & Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(3), 8.
- Sánchez-Duarte, R. G., Martínez-Macías, M. R., Correo-Murrieta, M. A., Saldívar-Cabrales, J., Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J. (2017). Síntesis de hidrogeles de quitosano a partir de cáscara de camarón para ensayos de adsorción de cobre. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 93-98. <http://dx.doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp02.09>
- Sánchez-Motta, T. (2011). Utilización de microondas y ultrasonidos en la preparación de hectoritas mesomorfas para su aplicación como soportes catalizadores de cobre en la reacción catalítica de hidrogenólisis de glicerol A1,2-propanodiol. *Universitat Rovira I Virgili*.
- Sarkar, S., Sarkar, B., Basak, B.B., Mandal, S., Biswas, B., Srivastava, P. (2017). Soil mineralogical perspective on immobilization/mobilization of heavy metals. En: *Adaptative soil management: From theory to practices*. Editores: A. Rakshit, P. C. Abhilash, H.B. Singh, S. Gosh. Pp. 89-102. https://doi.org/10.1007/978-981-10-3638-5_4
- Sharifi-Rad, J., Quispe, C., Butnariu, M., Rotariu, L.S., Sytar, O., Sestito, S., Rapposelli, S., Akram, M., Iqbal, M., Krishna, A., Kumar, N.V.A., Braga, S.S., Cardoso, S.M., Jafarnik, K., Ekiert, H., Cruz-Martins, N., Szopa, A., Villagran, M., Mardones, L., Martorell, M., Docea, A.O., Calina, D. (2021). Chitosan nanoparticles as promising tools in nanomedicine with particular emphasis on oncological treatment. *Cancer Cell International*, 21, 318. <https://doi.org/10.1186/s12935-021-02025-4>
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology* 43(3), 246-253. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>

Sellers, K. (1999). *Fundamentals of hazardous waste site remediation*. Taylor & Francis Ltd. Reino Unido.

Semarnat. (2004). NORMA Oficial Mexicana NOM 147-SEMARNAT/SSA1-2004. México.

Semarnat y C.P. (2003). *Evaluación de la degradación del suelo causada por el hombre en la República Mexicana, escala 1: 250 000. Memoria Nacional 2001-2002*. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_resumen14/03_suelos/3_2.htm
1 (consultado el 30 de mayo 2021)

Sepúlveda, T. V., & Velasco Trejo, J. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. México: INE-SEMARNAT.

Singh, A., Prasad, S.M. (2015). Remediation of heavy metal contaminated ecosystem: an overview on technology advancement. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12(1), 353-366. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0542-y>

Sukhodub, L., Yanovska, G., Kuznetsov, V., Martynyuk, O., Sukhodub, F. (2016). Injectable Biopolymer-hydroxyapatite Hydrogels: Obtaining and their Characterization. *J NanoElectron Phys.* 8(1):01032-1-01032-8. [http://dx.doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01032](http://dx.doi.org/10.21272/jnep.8(1).01032).

Swartjes, F. A. (2011). Introduction to Contaminated Site Management. En: *Dealing with Contaminated Sites. From theory towards practical applications*. Frank A. Swartjes (Ed.) Springer, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6>

Tapia, N., Cabrejos, J., Rojas, N., Torres, F., & Reyes, I. (2009). Preparación de perlas de alginato de calcio con propiedades magnéticas y su aplicación en la adsorción de Cu (II). *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 29-33.

Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 109-123.

- Theron, A.J., Tintinger, G.R., Anderson, R. (2012). Harmful interactions of non-essential heavy metals with cells of the innate immune system. *Journal of Clinical Toxicology* S3:005. <https://doi.org/10.4172/2161-0495.S3-005>
- Thies, C. (2016). Encapsulation by complex coacervation. En J. M. Lakkis, *Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems*. John Wiley & Sons Ltd. E.U.A. Pp. 41-77.
- Ullah, A., Heng, S., Munis, M.F.H., Fahad, S., Yang, X. (2015a). Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review. *Environmental and Experimental Botany*, 117, 28-40. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2015.05.001>
- Ullah, F., Othman, M.B.H., Javed, F., Ahmad, Z., Akil, H.M. (2015b). Classification, processing and application of hydrogels: a review. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 414-433. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>
- Valdivia-Rivera, S., Ayora-Talavera, T., Lizardi-Jiménez, M., García-Cruz U., Cuevas-Bernardino J., Pacheco, N. (2021). Encapsulation of microorganisms for biorremediation: Techniques and carriers. *Rev. Environ Sci Biotechnol.* 20:815-838. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09577-x>
- Valenzuela De León, E. (2020). Revisión de literatura en métodos de fabricación y caracterización de micro/nanopartículas para encapsulación de compuestos bioactivos usando quitosano como material encapsulante. *Zamorano*. Honduras.
- Van Deuren, J., Lloyd, T., Chhetry, S., Liou, R., & Peck, J. (2002). *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, 4th Edition*. (U. A. Center, Editor) Obtenido de https://frtr.gov/matrix2/section2/2_2_1.html (Consultado el 1 de julio de 2021)
- Velasco Garduño, O. (2015). Preparación y caracterización de una matriz termoplástica de poli-E-caprolactona con quitosano para la remoción de cobre en el tratamiento de aguas residuales. Ciudad de México: *Universidad Autónoma Metropolitana*. Tesis de Maestría en Biotecnología.

<http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=16869&docs=UAMI16869.pdf>

- Velásquez, C. L. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*, 15-21.
- Vieira, R. M., Vilela, P. B., Becegato, V. A., Paulino, A. T. (2018). Chitosan-based hydrogel and chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel for the adsorption and removal of Pb^{+2} and Ni^{+2} ions accommodated in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2713-2723. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.018>
- Villar, M. (2019). Formulación y caracterización de ionogeles celulósicos y reforzados con quitosano. Madrid: *Universidad Complutense de Madrid*. Tesis doctoral.
- Wang, Y., Han, Z., Li, A., Cui, C. (2021). Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals contaminated soils by biodegradable complexing agents. *Environmental Pollution*, 283, 117111. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117111>
- Wasikiewicz, J.M., Yoshii, F., Nagasawa, N., Wach, R.A., Mitomo, H. (2005). Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods. *Radiation Physics and Chemistry*, 73, 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.021>
- Wuana, R.A., Okieimen, F. (2011). Heavy metals in contaminated soils: A review of sources chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices* 2011, 402647. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- Xiang, J., Lin, Q., Yao, X., & Yin, G. (2020). Removal of Cd from aqueous solution by chitosan coated MgO-biochar and its in-situ remediation of Cd-contaminated soil. *Environmental Research*, 195, 110650. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110650>
- Yan, C., & Zhang, W. (2014). Coacervation processes. (A. G. Gaonkar, Ed.) *Microencapsulation in the food industry. A practical implementation guide*, 125-137.

Yaron, B., Dror, I., & Berkowitz, B. (2012). *Soil-Subsurface Change. Chemical Pollutants Impacts*. Bruno Yaron, Ishai Dror , & Brian Berkowitz Eds. Springer. Londres. Pp. 11-38.

Zerrouki, A.A., & Melila, M. (2021). Evaluation of soil contamination by heavy metals in the vicinity of Boucaid Mine, Ouarsenis (N.O. Argelia). *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. <https://doi.org/10.1080/15320383.2021.1897084>

Zhou, T., Zhao, M., Zhao, X., Guo, Y., Zhao, Y. (2021). Simultaneous remediation and fertility improvement of heavy metals contaminated soil by a novel composite hydrogel synthesized from food waste. *Chemosphere*, 275, 129984. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129984>

Zia, Q., Tabassum, M., Lu, Z., Khawar, M.T., Song, J., Gong, H., Meng, J., Li, Z., li, J. (2020). Porous poly(L-lactic acid)/chitosan nanofibres for copper ion adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 227, 115343. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115343>