

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Patrocinantes

Dr. Bernabé L. Rivas Q.

Dra. Eugenia Araneda H.

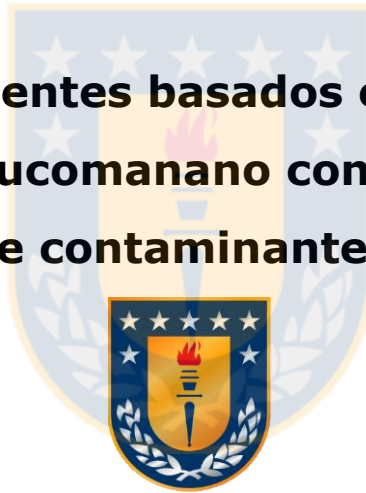
Co-Patrocinante

Dra. Elizabeth Elgueta H.

Comisión Evaluadora

Dr. Fernando Parada L.

**Bio-adsorbentes basados en Hemicelulosa
tipo Galactoglucomanano con propiedades de
remoción de contaminantes inorgánicos**



Leonidas Patricio Encina Melo

Informe de Memoria de Título
para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Julio 2019

Agradecimientos

A mis padres Ema y Jorge por darme los valores para convertirme en un hombre de bien. A mis hermanos Aníbal, Nelson y Claudio quienes fueron mis primeros amigos y que siempre están en mi corazón. A mi familia, pues han sido el motor de mi caminar. A mis padrinos Víctor y Marisol por ser luz en mi vida. A los amigos que forman parte de mi vida y que han compartido alegrías y penas. A los docentes que se han cruzado en el camino para convertirme en profesional, en especial al profesor Fernando P., Eugenia A. a Elizabeth E. y el Sr. Bernabé R. que han guiado esta última etapa tan importante de mi carrera universitaria. A la divinidad por darme la fuerza para cumplir mis metas.



Resumen

La problemática medioambiental en torno a la contaminación por metales pesados se ha transformado en un tema emblemático a lo largo de los años. Un método ampliamente utilizado en el tratamiento de contaminantes disueltos es la adsorción. Por lo que la investigación y el uso de biopolímeros con propiedades extractantes de iones metálicos se ha considerado como una alternativa viable para el tratamiento de estos agentes inorgánicos en solución acuosa, debido a la alta eficiencia de remoción.

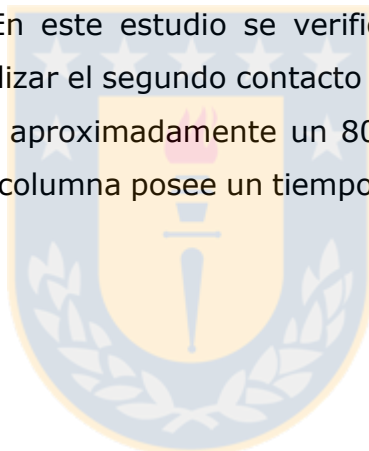
El galactoglucomanano es una hemicelulosa obtenida de la pulpa Kraft húmeda blanqueada de pino radiata (fibra larga), suministrada por la empresa CMPC, Santa Fe, Chile. El galactoglucomanano tiene origen en la hemicelulosa heteropolisacárida de Pino radiata. En esta Memoria de Título se realizó la síntesis y caracterización del macromonómero galactoglucamanano metacrilato (GGM-MA), que luego por polimerización radicalaria con distintos monómeros sintéticos generó tres tipos de hidrogeles biopoliméricos. Los hidrogeles H1 y H2 se utilizaron para la remoción de especies catiónicas tales como Cu(II), Pb(II) y Cd(II) y el hidrogel H3 para remover oxoaniones como As(V).

El hidrogel H1 posee grupos amídicos y sulfónicos y el hidrogel H2 posee grupos carboxílicos para remover los cationes presentes en solución acuosa. Mientras que el hidrogel H3 posee grupos amonio cuaternarios para remover aniones u oxoaniones. H1 es el hidrogel que presentó la mayor capacidad de adsorción de especies contaminantes.

Se realizaron estudios de hinchamiento en agua en donde el hidrogel H1 presenta 22.72g H₂O/g hidrogel, además de estudios de adsorción en función del pH, tiempo y estudios de capacidad máxima. El hidrogel H1 es el que presentó la mayor capacidad de adsorción de iones, por lo que para este hidrogel se realizaron estudios termodinámicos y cinéticos, bajo sistema batch a pH 4 (pH óptimo) a 25°C, 35°C y 45°C. La cinética de adsorción fue mejor descrita por la ecuación de Lagergren de pseudo segundo orden con un ajuste de $R^2=0.99$ y los modelos de Langmuir y Freundlich fueron seleccionados para la representación de las isotermas, donde el valor de la energía libre de Gibbs señala la espontaneidad y factibilidad del proceso.

La adsorción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) se ajusta al modelo isotérmico de Langmuir con un coeficiente de correlación lineal de 0.98, 0.99 y 0.98, respectivamente. Donde el parámetro de capacidad máxima de adsorción (q_{\max}) del hidrogel H1 es 151.5 mg/g de iones Pb(II), 82.6 mg/g de iones Cu(II) y 58.8 mg/g de iones Cd(II) a 25°C. Para el modelo de Freundlich se obtiene un coeficiente de correlación lineal promedio de 0.87 para los tres metales.

Se realizaron pruebas en columnas de adsorción (método continuo) a temperatura ambiente con el hidrogel que presentó las mejores propiedades de adsorción de especies iónicas por el método batch. En este caso el hidrogel utilizado es H1 con el catión Pb(II). Las pruebas se realizaron en una columna de lecho fijo con flujo descendente, con dos contactos y dos eluciones. En este estudio se verifica que el hidrogel mantiene su capacidad de adsorción al realizar el segundo contacto y el agente eluyente es eficiente, ya que es capaz de remover aproximadamente un 80% de la especie inorgánica aun cuando la configuración de la columna posee un tiempo de residencia de 28.4 segundos.



Abstract

The environmental problems that revolve around contamination by heavy metals has been transformed in a very emblematic topic over the years. A method widely used in the treatment of pollutants is adsorption. The research and use of biopolymers with extractive properties of metal ions are considered as a viable alternative for the treatment of these inorganic agents in the solution of problems, due to the high efficiency of the removal.

The galactoglucomannan is a hemicellulose obtained from the moist Kraft pulp bleached from radiata pine (long fiber), supplied by the company CMPC, Santa Fe, Chile. The galactoglucomannan originates from hemicellulose of Pino radiata. In this article we worked on the synthesis and characterization of the Galactuglocamanano methacrylate macromonomer (GGM-MA), which then by radical polymerization with different synthetic monomers generated three types of biopolymeric hydrogels. Hydrogels H1 and H2 were used for the removal of cationic species such as Cu (II), Pb (II) and Cd (II) and hydrogel H3 to remove As (V).

The hydrogel H1 has amidic and sulfonic groups and the hydrogel H2 has carboxylic groups to remove the cations present in aqueous solution. In turn, the H3 hydrogel has quaternary ammonium groups to remove anions or oxyanions. H1 is the hydrogel that presented the highest adsorption capacity of contaminating species.

Swelling studies were carried out in water where the hydrogel H1 presents 22.72g H₂O / g hydrogel, as well as adsorption studies based on pH, time and studies of maximum capacity. The hydrogel H1 is the one that presented the highest capacity of ion adsorption, so for this hydrogel thermodynamic and kinetic studies were carried out, under Batch system at pH 4 as optimum at 25 ° C, 35 ° C and 45 °C. The adsorption kinetics was best described by the pseudo second order Lagergren equation and the Langmuir and Freundlich models were selected for the representation of the isotherms, where the Gibbs free energy value indicates the spontaneity and feasibility of the process.

The adsorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) is adjusted to the isothermal model of Langmuir with a linear correlation coefficient of 0.98, 0.99 and 0.98 respectively, where the q_{\max} parameter is greater than 25 °C for Pb (II), Cu (II) and Cd (II) with 151.5 mg / g, 82.6 mg / g, 58.8 mg / g respectively. For the Freundlich model a linear correlation coefficient is obtained average of 0.87 for the three metals.

Tests were performed in adsorption columns (continuous method) at room temperature with the hydrogel that presented the best adsorption properties of ionic species by the batch method. In this case, the hydrogel used is H1 with the cation Pb (II). The tests were performed in a fixed bed column with downward flow, with two contacts and two elutions. In this study it is verified that the eluent agent is efficient, since it is able to remove approximately 80% of the inorganic species even though the configuration of the column has a residence time of 28.4 seconds.



INDICE

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Introducción General.....	1
1.2 Objetivo general.....	4
1.3 Objetivos específicos.....	4
2 Antecedentes Teóricos.....	5
2.1 Contaminantes inorgánicos en solución acuosa.....	5
2.1.1 Arsénico.....	5
2.1.2 Cadmio.....	7
2.1.3 Cobre.....	7
2.1.4 Plomo.....	9
2.2 Fenómeno de adsorción.....	11
2.2.1 Adsorción física y química.....	11
2.2.2 Bioadsorción.....	12
2.2.2.1 Factores que afectan el proceso de bioadsorción.....	13
2.2.3 Bioadsorbentes.....	14
2.2.4 Equilibrio del proceso de bioadsorción.....	15
2.2.4.1 Modelo de Langmuir.....	16
2.2.4.2 Modelo de Freundlich.....	17
2.2.5 Cinética del proceso de bioadsorción.....	18
2.2.5.1 Modelo de pseudo-primer orden.....	19
2.2.5.2 Modelo de pseudo-segundo orden.....	20
2.2.6 Sistema de contacto.....	21
2.2.6.1 Sistema discontinuo o tipo batch.....	21

2.2.6.2 Sistema continuo o columnas de flujo continuo	22
2.2.6.2.1 Diseño de columnas	27
2.2.6.2.2 Modelo de Thomas	29
3 Desarrollo experimental.....	30
3.1 Reactivos	30
3.2 Instrumentación	30
3.3 Procedimiento y condiciones experimentales	31
3.3.1 Neutralización de galactoglucomanano (GGM).....	31
3.3.2 Síntesis del macromonómero Galactoglucomanano metacrilato(GGM-MA) por transterificación de galactoglucomanano (GGM).....	32
3.3.3 Síntesis de los hidrogeles derivados de GGM-MA por reacción de polimerización radical:	33
3.3.4 Estudio de la capacidad de hinchamiento del hidrogel	35
3.3.5 Caracterización de los bioadsorbentes	36
3.3.6 Estudio de adsorción en función del pH	36
3.3.7 Estudio de adsorción en función del tiempo	36
3.3.8 Determinación de capacidad máxima de retención.....	36
3.3.9 Estudio de selectividad.....	37
3.3.10 Estudio de adsorción y desorción	37
3.3.11 Estudio de isothermas y cinética	37
3.3.12 Estudio de adsorción por método columna	38
4 Resultados y discusiones	39
4.1 Caracterización de hidrogeles y Galactoglucomanano FT-IR.....	39
4.1.1 Galactoglucomanano metacrilato.....	39
4.1.2 Hidrogel H1	40
4.1.3 Hidrogel H2	41
4.1.4 Hidrogel H3	42

4.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear	43
4.3 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	46
4.4 Microscopía electrónica de barrido SEM.....	48
4.5 Grado de hinchamiento.....	51
4.6 Estudio de adsorción a distintos pH	52
4.6.1 Hidrogel H1	52
4.6.2 Hidrogel H2 sintetizado con 40% de GGM-MA	57
4.6.3 Hidrogel H3	58
4.7 Retención en función del tiempo.	59
4.8 Estudio cinético	61
4.9 Estudio de Selectividad.....	62
4.10 Estudio de adsorción y desorción	63
4.11 Capacidad máxima de retención.....	64
4.11.1 Hidrogel H1	64
4.11.2 Hidrogel H3	67
4.12 Isotermas	68
4.13 Parámetros Termodinámicos.....	73
4.14 Columnas de adsorción	76
5 Conclusiones y sugerencias.....	80
6 Bibliografía.....	82
7 Anexos	86

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama tensión pH para especies de arsénico en agua	6
Figura 2. Diagrama tensión pH para especies de cobre en agua.	9
Figura 3. Diagrama tensión pH para especies de plomo en agua	10
Figura 4. Esquema que muestra el perfil de concentración, transferencia de masa y la curva de ruptura de una columna empacada ^[26]	24
Figura 5. Dinámica de lecho fijo: curva de ruptura (transición simple) ^[26]	25
Figura 6. Dinámica de lecho fijo: zona de transferencia de masa dentro de la columna ^[26]	25
Figura 7. Neutralización de galactoglucomanano.	31
Figura 8. Síntesis de macromonómero GGM-MA en matraz de tres bocas.	32
Figura 9. Síntesis macromonómero GGM-MA.	33
Figura 10. FT-IR GGM y GGM-MA.	39
Figura 11. Estructura monómero ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico.	40
Figura 12. Espectro infrarrojo del hidrogel H1.	40
Figura 13. Estructura del monómero mono-2-(metacrililoiloxi)etil succinato	41
Figura 14. Espectro infrarrojo del hidrogel H2.	41
Figura 15. Estructura del monómero 2-(metacrililoiloxi)etil-trimetil amonio metil sulfato	42
Figura 16. Espectro infrarrojo del hidrogel H3.	42
Figura 17. Macromonómero galactoglucomanano metacrilato GGM-MA.	43
Figura 18. Espectro de RMN 1H para GGM y GGM-MA superpuestos.....	44
Figura 19. Reacción de transesterificación.	44
Figura 20. Espectro de RMN 13C para el macromonómero GGM-MA.....	45
Figura 21. Espectro de RMN Dept 135 para el macromonómero GGM-MA.	45
Figura 22. TGA de los hidrogeles H1, H2 y H3.	47
Figura 23. SEM de hidrogel H1 cargada con Cu(II)	48
Figura 24. SEM hidrogel H1 cargado con cadmio	49
Figura 25. SEM del hidrogel H3 sin contactar, 100um y 50um.....	50
Figura 26. Porcentaje de adsorción de Cd(II) en función del pH	53
Figura 27. Porcentaje de adsorción de Cu(II) en función del pH	54
Figura 28. Porcentaje de adsorción de Pb(II) en función del pH.....	55
Figura 29. Adsorción en función del pH, hidrogel H1, 40% de GGM-MA.	57

Figura 30. Adsorción de Cu(II), Cd(II), Pb(II) en función del tiempo para el hidrogel H1 a pH 4.	60
Figura 31. Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Cu(II)	61
Figura 32. Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Pb(II)	62
Figura 33. Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Cd(II)	62
Figura 34. Capacidad máxima de adsorción de Cu(II) para el hidrogel H1.	65
Figura 35. Capacidad máxima de adsorción de Cd(II) para el hidrogel H1.	66
Figura 36. Capacidad máxima de adsorción de Pb(II) para el hidrogel H1.....	66
Figura 37. Capacidad máxima de adsorción de As(V) para el hidrogel H3	67
Figura 38. Isotherma de adsorción de Cu(II) para el hidrogel H1 a pH 4.	69
Figura 39. Isotherma de adsorción de Pb(II) para el hidrogel H1 a pH 4.	69
Figura 40. Isotherma de adsorción de Cd(II) para el hidrogel H1 a pH 4.	70
Figura 41. Ajuste de la isoterma de Langmuir para el hidrogel H1 Cu(II).....	70
Figura 42. Ajuste de la isoterma de Langmuir para el hidrogel H1 Cd(II).....	71
Figura 43. Ajuste de la isoterma de Langmuir para el hidrogel H1 Pb(II)	71
Figura 44. Ajuste de la isoterma de Freundlich para el hidrogel H1-Cu(II).	72
Figura 45. Ajuste de la isoterma de Freundlich para el hidrogel H1-Cd(II)	73
Figura 46. Ajuste de la isoterma de Freundlich para el hidrogel H1-Pb(II)	73
Figura 47. Representación de la ecuación de Van't Hoff de Cu(II).....	75
Figura 48. Representación de la ecuación de Van't Hoff de Pb(II).	75
Figura 49. Representación de la ecuación de Van't Hoff de Cd(II).....	76
Figura 50. Curva de Ruptura hidrogel H1 para la adsorción de Pb(II) a pH 4.....	78
Figura 51. Elución de Pb(II) con hidrogel H1.....	79
Figura 52. Modelo de Thomas, contacto 1, Pb(II) 20mg/L	79
Figura 53. DSC H2	86
Figura 54. DSC H1	86
Figura 55. DSC H3	87
Figura 56. Regresión lineal, Modelo de Thomas.....	89
Figura 57. TGA H2.....	89
Figura 58. TGA H1.....	90
Figura 59. TGA H3.....	90

Índice de Tablas

Tabla 1. Nivel máximo de contaminantes en mg/L para los metales pesados más peligrosos en agua potable ^[3]	2
Tabla 2. Especies de cobre en aguas naturales ^[13]	8
Tabla 3 Características principales de la fisorción y quimisorción ^[15]	11
Tabla 4. Tipo de adsorción según el valor del parámetro RL.	17
Tabla 5. Reactivos para síntesis del hidrogel H1.	34
Tabla 6. Reactivos para síntesis del hidrogel H2.	34
Tabla 7. Reactivos para síntesis del Hidrogel H3.	35
Tabla 8. Condiciones de operación.	38
Tabla 9. EDX H1, cobre.	49
Tabla 10. EDX H1, Cadmio.	50
Tabla 11. EDX H3, sin contactar con arsénico.	50
Tabla 12. Capacidad máxima de absorción de agua.	51
Tabla 13. Porcentaje de adsorción de Cd(II) a distintos pH y porcentajes de GGM-MA (Concentración de Cd(II) 100 mg/L).	53
Tabla 14. Porcentaje de adsorción de Cu(II) a distintos pH y porcentajes de GGM-MA (Concentración de Cu(II) 100 mg/L).	54
Tabla 15. Porcentaje de adsorción de Pb(II) a distintos pH y porcentajes de GGM-MA (Concentración de Pb(II) 100mg/L).	55
Tabla 16. Adsorción en función del pH para H1.	56
Tabla 17. Adsorción en función del pH Cd(II) (100mg/L, 40% GGM-MA).	58
Tabla 18. Adsorción en función del pH Pb(II) (100mg/L, 40% GGM-MA).	58
Tabla 19. Adsorción de As(V) en función del pH.	59
Tabla 20. Estudio en función del tiempo a pH 4.	60
Tabla 21. Parámetros cinéticos para H1 40% GGM-MA.	61
Tabla 22. Selectividad para Cu(II), Pb(II) y Cd(II).	63
Tabla 23. Estudio de adsorción a pH 4.	63
Tabla 24. Desorción EDTA 0.1M, tiempo contacto 40 minutos.	64
Tabla 25. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la retención de Cu(II), Cd(II) y Pb(II).	72
Tabla 26. Parámetros termodinámicos para la adsorción de Cu(II) para H1.	74
Tabla 27. Parámetros termodinámicos para la adsorción de Pb(II) para H1	74

Tabla 28. Parámetros Termodinámicos para la adsorción de Cd(II) para H1	74
Tabla 29. Balance de masa en columna de adsorción.....	77
Tabla 30. Capacidad máxima de retención Cu a 25°C, 35°C y 45°C.....	87
Tabla 31. Capacidad máxima de adsorción Pb(II).....	88
Tabla 32. Capacidad máxima de Cd(II).....	88
Tabla 33. Concentraciones iniciales para los estudios de adsorción en función del pH para 40%GGM-MA.....	90



Nomenclatura y abreviaturas

- K_F : constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción
- n : constante de Freundlich relacionada con la intensidad de la adsorción
- H1: Hidrogel de GGM-MA con ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico
- H2: Hidrogel de GGM-MA con mono-2-(metacrililoiloxi)etil succinato
- H3: Hidrogel de GGM-MA con sulfato de metilo 2-(metacrililoiloxi)etiltrimetil amonio
- q_e : cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio mg/g
- $q_{m\acute{a}x}$: capacidad máxima de adsorción para la formación de una monocapa mg/g
- K_L : constante de Langmuir relacionada con la afinidad de sitios activos L/mg
- C_e : concentración de soluto en el equilibrio mg/L
- k_2 : constante cinética de pseudo-segundo orden g/mg min
- q_t : cantidad de adsorbato adherido al adsorbente a un tiempo dado, mg/g
- BV: volumen de acuoso/ volumen de hidrogel
- DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido
- TGA: Análisis termogravimétrico
- RMN: Resonancia magnética nuclear
- SEM: Microscopía electrónica de barrido
- K_{th} : constante de Thomas
- IR: Espectroscopía infrarroja
- GGM-MA: Galactoglucomanano metacrilato
- EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético
- BLC: Biomasa lignocelulósica
- EAA: Espectrometría de absorción atómica

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción General

La Biomasa lignocelulósica definida como la materia seca vegetal (BLC) está constituida principalmente por celulosa, lignina y hemicelulosas. Estas últimas representan cerca del 20-35% de su composición y están formadas por polímeros heterogéneos constituidos por unidades de pentosas (xilosa, arabinosa) y hexosas (manosa, glucosa, galactosa), cuyo grado de polimerización varía entre 100 a 200. Existen diferencias tanto en los contenidos totales como en la composición de las hemicelulosas en maderas duras y blandas. Las maderas blandas poseen mayoritariamente galactoglucomananos (20-25%) mientras que en maderas duras predominan los O-acetil-4-O-metilglucoronoxilanos (15-30%) ^[1].

El residuo generado por la industria forestal consiste en ramas y fustes que son descartados, por defectos o por estar quebrados, y no generan utilidades como materia prima. La eliminación de la biomasa es por medio de acoplamiento de material en terrenos o incorporar el material al suelo, lo que provoca pérdida de producción del suelo. Otros métodos son las quemas controladas que producen contaminación atmosférica, erosión hídrica y eólica de suelos; además, de la transformación en biocombustible, el que tiene bajo rendimiento. Junto a esto, el agua, que es uno de los recursos más importantes para la vida y elemento esencial para las labores del ser humano. No obstante, la expansión progresiva de las áreas urbanas y el establecimiento de áreas industriales donde se descargan las aguas residuales, han limitado la disponibilidad de agua limpia, hoy en día, este efecto es nocivo para la población y los medios de contaminación son variados. En este caso el estudio se centra en la contaminación por metales pesados en las fuentes acuosas. Los contaminantes de iones metálicos se pueden concentrar, diluir o ser transportados a través del ciclo hidrológico, afectando finalmente a las aguas domésticas. Desde el punto de vista del grado de toxicidad, los metales no son biodegradables y por lo tanto son acumulados en los organismos vivos ejerciendo acciones tóxicas. Algunos de los metales pesados más tóxicos son el plomo, el cadmio, el mercurio ^[2], el cobre (en altas concentraciones) y el arsénico, entre otros.

El arsénico genera en el ser humano cáncer visceral, enfermedad vascular, manifestaciones cutáneas y daño renal. La exposición al plomo produce enfermedades en los riñones, en el sistema circulatorio y en el sistema nervioso, además de daño al cerebro fetal. El cadmio genera trastorno renal, cáncer y el cobre daño hepático, enfermedad de Wilson e insomnio [3]. En la Tabla 1 se resumen las concentraciones máximas permitidas y toxicidades para estos metales.

Tabla 1. Nivel máximo de contaminantes en mg/L para los metales pesados más peligrosos en agua potable^[3].

Metal pesado	Toxicidades	Nivel máximo permitido de contaminante mg/L
Arsénico	Manifestaciones cutáneas, cánceres viscerales, enfermedad vascular, daño renal, etc.	0.050
Plomo	Daño al cerebro fetal, enfermedades de los riñones, en el sistema circulatorio y el sistema nervioso.	0.006
Cadmio	Trastorno renal, cáncer.	0.01
Cobre	Daño hepático, enfermedad de Wilson, insomnio.	0.25

Existen varios procesos para remover metales pesados disueltos en medio acuoso, entre los que se encuentran el intercambio iónico, precipitación, coprecipitación, ultrafiltración, adsorción, osmosis inversa y electrodiálisis. La selección del método de tratamiento para este tipo de contaminantes depende de la concentración del contaminante en el efluente y del costo del tratamiento. La adsorción es uno de los métodos más utilizados en la remoción de metales pesados de las aguas residuales [4] y esta memoria de título se centra en adsorción mediante Biopolímeros de Hemicelulosa.

El uso de biopolímeros o hidrogeles basados en hemicelulosa galactoglucomanano capaces de adsorber especies contaminantes en sus redes flexibles constituidas por

cadenas entrecruzadas, se muestra como una alternativa viable, no tóxica, renovable, con capacidad para interactuar física o químicamente con una variedad de moléculas. Es una alternativa biodegradable, eficiente y de bajo costo, pues, da valor agregado a los residuos orgánicos de la industria forestal, solucionando en cierta medida su problemática de acoplamiento, y a su vez, proporciona una solución para la problemática medioambiental de contaminantes inorgánicos en solución acuosa.

Mediante la polimerización de radicales libres se obtienen los hidrogeles basados en hemicelulosa que tienen propiedades hidrofílicas. El monómero utilizado en la síntesis proporciona a la estructura del galactoglucomanano metacrilato grupos funcionales que responden de forma inteligente a los metales en solución, captando iones en su superficie mediante fuerzas electroestáticas e intercambio iónico.

De acuerdo con el Banco Central de Chile, el Producto Interno Bruto del sector forestal alcanzó a 2.913 mil millones de pesos en el año 2018 ^[5], equivalente a un 1.56% del PIB país. En esta industria las exportaciones forestales van dirigidas principalmente a China 34.4%, EE. UU 14.6%, Japón 6.6% y Corea del Sur 5.9% como principales consumidores. Entre los principales exportadores se encuentra a CMPC Celulosa S.A que tiene el 20% del mercado chileno forestal, equivalentes a US\$1367.6 millones. En CMPC Celulosa S.A el 36.8% de los ingresos es por exportaciones de pulpa blanqueada pino radiata, equivalentes a 644.347 toneladas exportadas en el año 2018 que forman parte del 34.7% del volumen total exportado de pulpa blanqueada de pino radiata a nivel nacional, este es el producto principal en el mercado de exportaciones forestales generando el 41.8% de los ingresos por exportación en Chile en esta área ^[6].

Los bioadsorbentes derivados de galactoglucomanano (GGM-MA) descritos en esta memoria, tienen las características estructurales y químicas necesarias para presentar propiedades de adsorción de iones contaminantes. Los bioadsorbentes con grupos funcionales carboxilo y sulfónico exhiben propiedades adsorbentes de especies catiónicas. Los bioadsorbentes con grupos funcionales del grupo trimetilamonio exhiben propiedades adsorbentes de especies aniónicas u oxianiónicas.

1.2 Objetivo general

El objetivo principal de este proyecto es la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades de adsorción de los biomateriales derivados de hemicelulosas galactoglucomanano.

1.3 Objetivos específicos

- Sintetizar el macromonómero galactoglucomanano metacrilato (GGM-MA)
- Caracterizar el macromonómero GGM-MA por diferentes técnicas analíticas, tales como IR, DSC, TGA, RMN, SEM.
- Sintetizar los hidrogeles derivados de GGM-MA por reacción de polimerización radical:
 - H1: Reacción de GGM-MA con ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico
 - H2: Reacción de GGM-MA con mono-2-(metacrililoiloxi)etil succinato
 - H3: Reacción de GGM-MA con sulfato de metilo 2-(metacrililoiloxi)etiltrimetil amonio.
- Caracterizar los hidrogeles por diferentes técnicas analíticas, tales como IR, DSC, TGA, RMN, SEM.
- Estudiar la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles en agua
- Estudiar las propiedades de adsorción de los hidrogeles H1 y H2 para los metales contaminantes cadmio [Cd(II)], cobre [Cu(II)] y plomo [Pb(II)]; y para el hidrogel H3 para el metaloide Arsénico [As(V)]. Las variables a estudiar por método batch son el pH y tiempo de contacto y los parámetros a analizar son selectividad, capacidad máxima de adsorción, isoterma de adsorción, ciclos de carga y descarga del adsorbente. Además, se realizarán estudios en columna (método continuo) para el hidrogel que presente los mejores resultados por método batch para un contaminante determinado.

2 Antecedentes teóricos

2.1 Contaminantes inorgánicos en solución acuosa

2.1.1 Arsénico

El arsénico se presenta principalmente en las formas de arsénico orgánico (ácido metil arónico, ácido dimetilsarónico, arsenobetaína, y arsenocolina) y arsénico inorgánico (trivalente y arsénico pentavalente). El arsénico es un carcinógeno y genera enfermedades agudas en el ser humano. En el agua potable, no tiene efectos secundarios inmediatos, pero la acumulación de éste causa graves lesiones cutáneas, en particular la queratosis, es típicamente del orden de 10 años, y por lo tanto ha generado un gran incremento en el número de casos con arsénico.

De esta manera la exposición al arsénico puede llegar a manifestar síntomas clínicos incluso a bajo nivel de exposición. Esto puede resultar en una acumulación de este tóxico en diversos órganos y sistemas, afectando su funcionamiento normal, incluyendo el riñón y el sistema nervioso. El arsénico causa cáncer de piel y cánceres internos en el pulmón y cáncer en la vejiga. Estudios recientes han demostrado que el arsénico es también un teratógeno. Además, en la 5ª Conferencia Internacional sobre el arsénico celebrado en Dhaka, 2004, uno de los mensajes clave y la causa de mayor preocupación es que hay muy buena evidencia de que el contaminante ambiental está presente en la cadena alimentaria, poniendo así más vidas en riesgo ^[7].

Además de ser altamente tóxico, este elemento no tiene olor, color, ni sabor. Sus propiedades han sido ampliamente usadas en distintas industrias: en la agricultura como pesticidas, en la fabricación del vidrio, en el tratamiento para la preservación de la madera, y muchos otros ^[7]. Así, se observa hasta hoy día una tendencia global de regular el uso de arsénico en procesos industriales.

Las especies trivalentes del arsénico inorgánico son más tóxicas y de mayor movilidad que las pentavalentes. De estos, la forma trivalente es la más tóxica para los humanos (20 veces más que la forma pentavalente) y es la más difícil de eliminar

química del agua. Además, el As (V) es más fácil de ser adsorbido y retenido en distintas superficies. Por esto, la mayoría de las tecnologías son más eficientes en remover el arsénico en su estado pentavalente, razón por la cual comúnmente el tratamiento comienza por un paso de oxidación [8].

El arsénico existe en el medio ambiente en varios estados de oxidación, pero en el agua se encuentra mayormente en las formas inorgánicas, arsenito (+3) y arseniato (+5). Formas orgánicas de As rara vez son significativas en las aguas subterráneas, pero puede llegar a ser más importante en las aguas afectadas por contaminación industrial [9].

Las especies de arsénico en solución acuosa están controladas principalmente por dos factores, potencial redox (Eh) y pH. La Figura 1 describe las relaciones entre Eh, el pH y las especies de arsénico acuosas. Para el arsénico (V) la secuencia de especies estables a pH creciente es: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , mientras que para el arsénico (III) es H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} .

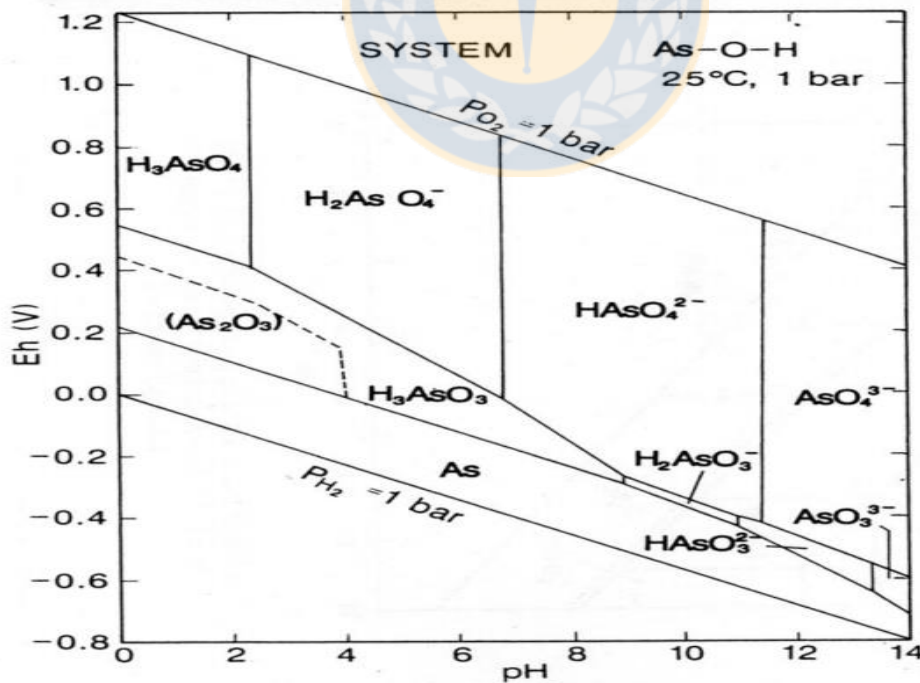


Figura 1. Diagrama tensión pH para especies de arsénico en agua en el sistema As-O₂-H₂O a 1atm y 25°C [29]

2.1.2 Cadmio

En el caso del cadmio, éste generalmente se presenta en las aguas superficiales como ion libre, mostrando únicamente el estado de oxidación +2. Este ion forma complejos acuosos relativamente estables con el amonio, el cianuro, los haluros y los hidroxilos ^[10]. La hidrólisis es significativa a valores de pH mayores de 7. Los productos de hidrólisis mononuclear aparecen a valores de pH arriba de 8, pero la baja solubilidad del hidróxido limita la concentración de cadmio a concentraciones menores a 10^{-5} M hasta que se alcanza el pH 13 ^[10].

La contaminación de agua por metales pesados tóxicos es un problema ambiental mundial. El cadmio, en particular, ha recibido una gran atención debido a su naturaleza altamente tóxica y su tendencia a acumularse en los tejidos de los organismos vivos ^[11], es decir, puede transferirse a los humanos a través de la cadena alimenticia y bioacumularse. Su tiempo de vida media en los organismos vivos es indefinido y puede durar varios años, aunque se cree que en los mamíferos puede sobrepasar los treinta años, generando daños renales, hipotensión, pérdida de peso y fatiga.

2.1.3 Cobre

El cobre es un metal de alto interés en calidad de agua de consumo porque tiene un doble carácter, es un metal esencial para el ser humano y puede, tanto por deficiencia como por exceso, producir efectos perjudiciales en la salud. Es un metal ampliamente usado en el mundo por presentar varias propiedades, como: durabilidad, ductilidad, maleabilidad, conductividad eléctrica y térmica.

La presencia de este metal en aguas de consumo además de tener origen natural, puede tener su origen durante su distribución, por lixiviación/corrosión desde las tuberías o grifería. La lixiviación dependerá de numerosos factores entre los cuales algunos se relacionan directamente con la calidad físico-química del agua, como es el caso de:

- Fuerza iónica
- pH
- Temperatura
- Concentración de iones inorgánicos con los cuales el cobre puede formar complejos inorgánicos y las constantes de estabilidad de estos complejos.
- Formación de complejos orgánicos de cobre (con ácidos húmicos)
- Solubilidad del material pasivado (malaquita, cuprita)

La especiación química del cobre en aguas, es muy compleja (Tabla 2). Primeramente, se puede diferenciar entre fracción soluble e insoluble. La fracción insoluble incluye coloides de cobre inorgánico y cobre adsorbido en otros coloides o materias suspendidas. La fracción soluble es mucho más relevante con respecto a la fracción biodisponible y consiste en iones de cobre hidratado (fácilmente disponibles) y una variedad de complejos orgánicos e inorgánicos ^[12].

Tabla 2. Especies de cobre en aguas naturales ^[13].

Ion libre	Cu^{+2}
Complejos Inorgánicos	CuOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3
Complejos Orgánicos	Cu fulvato, Cu humato
Adsorbidos en Coloides	Cu^{+2} COD / $\text{Fe}(\text{OH})$
Particulados	Cu arcilla, Cu_mineral

El cobre en la naturaleza se encuentra en concentraciones desde 0.2 a 30 $\mu\text{g/L}$. Cuando este elemento es vertido al medio ambiente de forma antropológica (proveniente de la industria minera, química y agrícola) puede alcanzar concentraciones desde 50 hasta 560 $\mu\text{g/L}$. A altas concentraciones, el cobre puede ser letal, causando daños en el cerebro, los riñones, el hígado y el tracto digestivo ^[13].

En la Figura 2 encontramos la especiación del cobre en agua, que está determinado por el diagrama tensión pH.

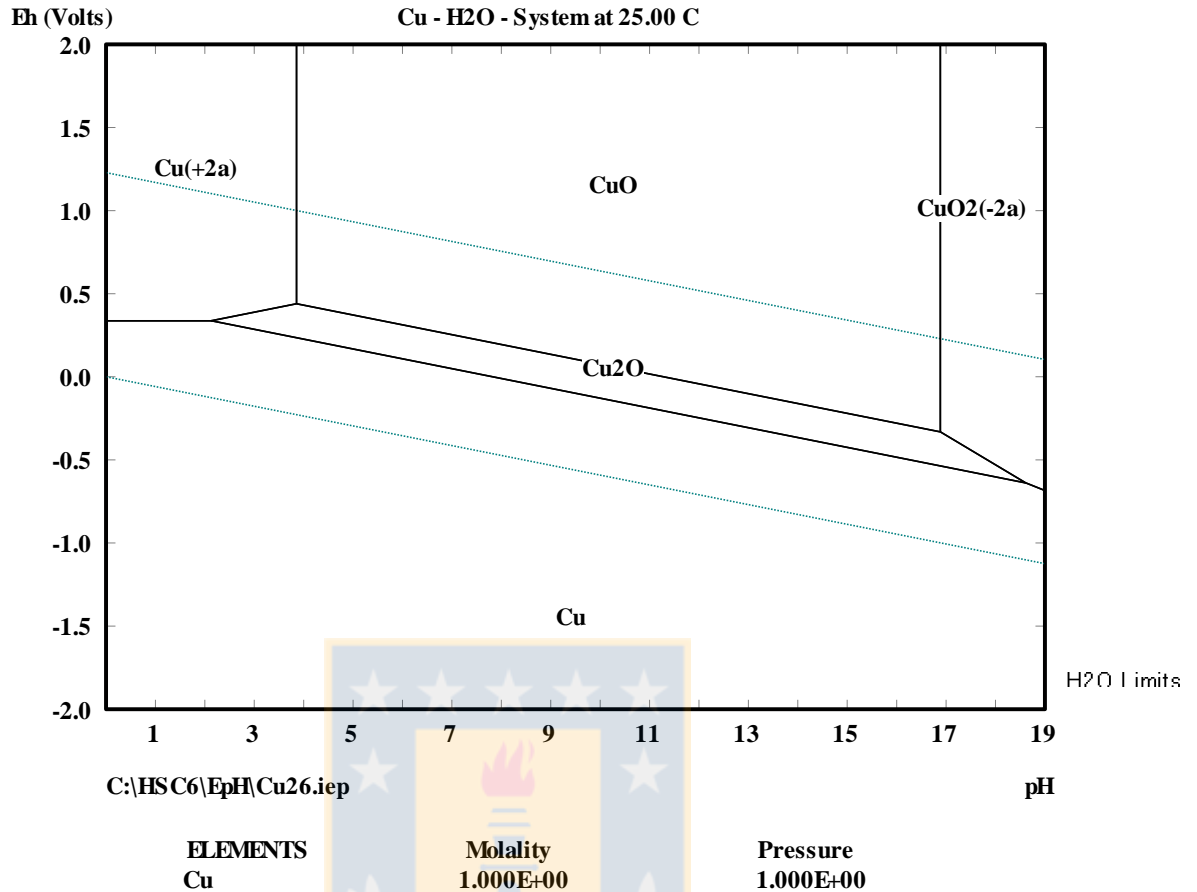


Figura 2. Diagrama tensión pH para especies de cobre en agua en el sistema Cu-H₂O a 1atm y 25°C.

2.1.4 Plomo

En el organismo humano, el plomo inorgánico no se metaboliza. La velocidad a la que se absorbe el plomo depende de su forma química, física y de las características fisiológicas de la persona expuesta (edad y estado nutricional) ^[14]. Para que se desarrolle una intoxicación por plomo, no es necesaria una exposición aguda importante. El organismo acumula este metal durante toda la vida y lo libera lentamente, por lo que incluso dosis pequeñas pueden producir, con el transcurso del tiempo, una intoxicación por plomo, pues de la carga corporal total de plomo depende el riesgo de efectos adversos.

Los efectos biológicos del plomo son los mismos independientemente de que entre en el organismo por inhalación o ingestión. El plomo interfiere con la función celular normal y con varios procesos fisiológicos, el destino más sensible de intoxicación por plomo es el sistema nervioso produciendo efectos neurológicos, daños en el sistema endocrino, efectos renales, efectos cancerígenos, efectos hematológicos y efectos sobre la reproducción y el desarrollo [14].

En solución acuosa el plomo se encuentra a pH inferior a 6 como Pb^{2+} , a pH alcalinos inicia la formación de hidróxidos de plomo y precipitación del metal (Figura 3).

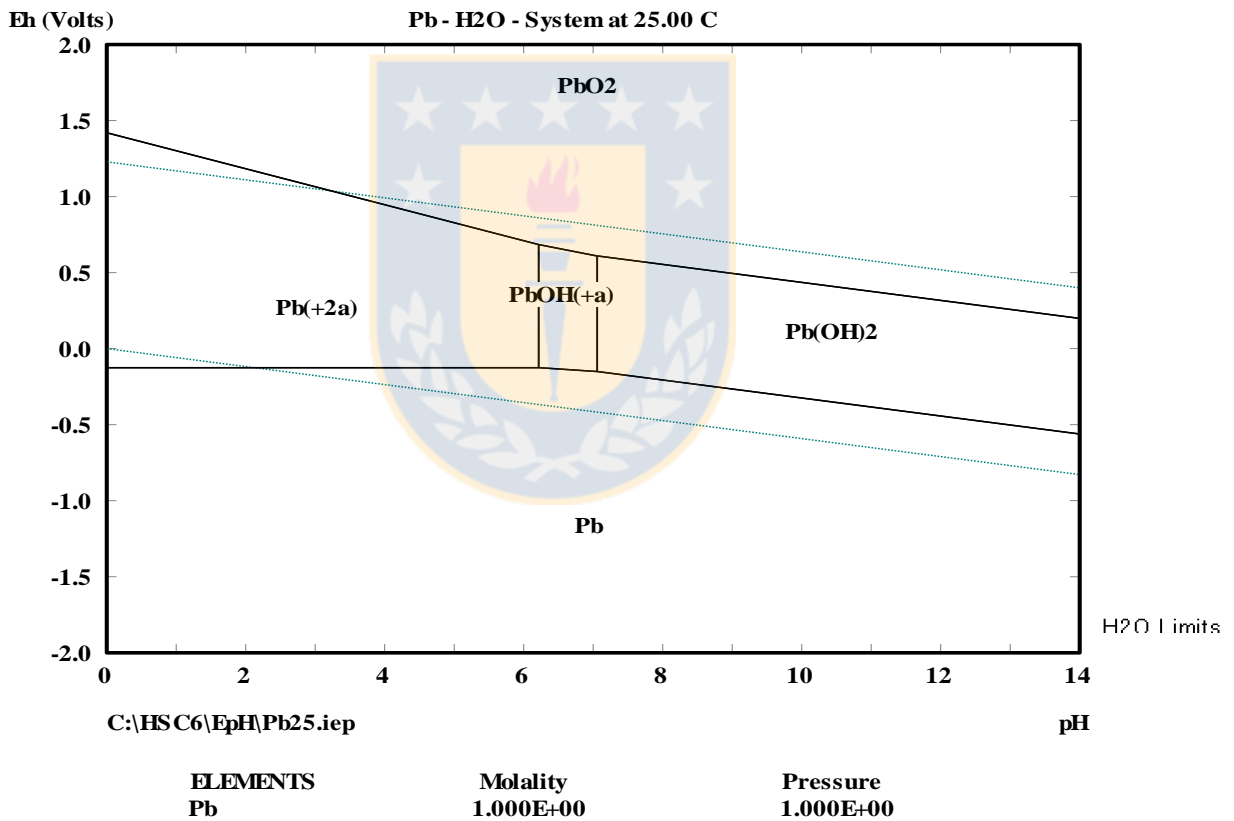


Figura 3. Diagrama tensión pH para especies de plomo en agua en el sistema Pb-H₂O a 1atm y 25°C.

2.2 Fenómeno de adsorción

2.2.1 Adsorción física y química

El proceso de adsorción se fundamenta en la transferencia de masa entre una fase sólida y una fase fluida (líquida o gaseosa), que permite separar selectivamente de una solución, uno o varios compuestos de interés. La sustancia que se concentra en la superficie se define como el adsorbato, y el material sobre el cual éste se acumula se define como el adsorbente ^[15]. La adsorción puede resultar de interacciones de tipo van der Waals (adsorción física o fisorción) o puede ser resultado de procesos de carácter químico (adsorción química o quimisorción).

El análisis de los datos de adsorción es importante para el desarrollo de ecuaciones de equilibrio y cinética que pueden ser usadas para propósitos de diseño. En la Tabla 3 se presentan los aspectos más importantes de la fisorción y quimisorción.

Tabla 3 Características principales de la fisorción y quimisorción ^[15].

Fisorción	Quimisorción
➤ Interacción débil	➤ Interacción fuerte
➤ Multicapa	➤ Monocapa
➤ $-\Delta H_{ads} \sim 4-40$ Kj/mol	➤ $-\Delta H_{ads} \sim 40-800$ Kj/mol
➤ No específico, no selectivo	➤ Específica
➤ Reversible	➤ Irreversible (generalmente)
➤ Velocidad de reacción rápida	➤ Velocidad de reacción lenta
➤ Temperatura de reacción baja	➤ Temperatura de reacción alta
➤ Fuerzas de Van der Waals	➤ Enlaces químicos

Características de la fisisorción:

Es un proceso no específico, dado que no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente que se produce en multicapas, es decir, sobre una capa fisisorbida puede adsorberse otra. Predomina a baja temperatura y se caracteriza por una energía de adsorción relativamente baja en comparación con la quimisorción. La molécula fisisorbida mantiene su identidad, dado que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada. Por lo tanto, es reversible.

Características de la quimisorción:

Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera. Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos. Se ve favorecida por un aumento en la temperatura e implica la ruptura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica, por lo tanto, es irreversible la mayoría de veces.

2.2.2 Bioadsorción

El término bioadsorción se ha empleado para describir el fenómeno de captación pasiva de sustancias contaminantes, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasas inactivas o muertas tienen para enlazar y acumular diversos tipos de contaminantes por mecanismos como interacciones electrostáticas, complejación, intercambio iónico, etc ^[16].

Existen bioadsorbentes que son de amplio espectro, es decir, que no son selectivos para un tipo de contaminante en particular, mientras que otros pueden ser específicos para ciertos tipos de contaminantes. La bioadsorción es un proceso que ha sido estudiado por muchos investigadores, demostrando ser una técnica alternativa a los métodos convencionales para el tratamiento de diferentes efluentes industriales contaminados con metales pesados y colorantes. Es por esto que se ha intensificado la utilización de materiales de origen biológico, tales como: algas, hongos, bacterias, conchas de moluscos, restos agrícolas, etc., los cuales se encuentran en gran abundancia y son fácilmente transformables a bioadsorbentes.

La complejidad que presentan las estructuras de los bioadsorbentes implica que existen diferentes maneras en que los contaminantes son removidos. Los mecanismos de bioadsorción son variados y dependen de la interacción adsorbato/adsorbente y de las condiciones del sistema.

2.2.2.1 Factores que afectan el proceso de bioadsorción

Existen diversos factores que afectan el proceso de bioadsorción, dado que este depende de la naturaleza de la sustancia a eliminar, de las características del adsorbente y de las condiciones experimentales. A continuación se describen, los principales factores que afectan el proceso de adsorción.

- Grupos funcionales superficiales: Suelen ser los responsables de los sitios de adsorción en un sólido. Son función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del adsorbato y el pH de la solución.
- Efecto del pH: Es uno de los principales factores que afectan la capacidad de adsorción en solución acuosa, influyendo en la carga superficial del adsorbente y en la forma en la que se encuentran las especies a adsorber.

- **Tamaño de las partículas:** Para un sólido muy poroso se espera que el tamaño de partícula sea independiente de la capacidad de retención, dado que la mayoría de su superficie se encuentra en su estructura porosa interna. Sin embargo, en algunos casos la capacidad de adsorción aumenta al reducir el tamaño de partículas, aumentando así mismo el área de contacto y la accesibilidad de las moléculas pequeñas.
- **Tiempo de equilibrio:** El tiempo de equilibrio es aquel a partir del cual se satura el bioadsorbente. Se ha determinado que el mecanismo de retención ocurre inicialmente con la migración del adsorbato desde la solución a la superficie del adsorbente, seguido por un proceso de difusión para finalizar en la fijación en el sitio activo.
- **Superficie y estructura de los poros:** La capacidad de adsorción del adsorbente sólido es generalmente proporcional a la superficie específica. Sin embargo, si se trata de un adsorbente menos poroso, el cual posea grupos funcionales superficiales, las interacciones pueden dejar de ser de tipo físico, entrando a dominar otros mecanismos como el intercambio iónico o la complejación ^[17].
- **Naturaleza del adsorbato:** La retención se ve influenciada por la solubilidad, el peso molecular y el tamaño de las partículas del soluto. En el proceso de adsorción debe existir mayor afinidad por el adsorbente, ya que se requiere de cierta atracción entre él y el soluto, además de una repulsión frente al solvente.
- **Efecto de la temperatura:** El efecto de la temperatura sobre la bioadsorción depende de la termodinámica del proceso, generalmente cuando el calor de adsorción es negativo la reacción es exotérmica y se favorece el proceso a bajas temperaturas.
- **Velocidad de agitación**
- **Concentración de metales en solución** ^[18].

2.2.3 Bioadsorbentes

Para las aplicaciones de bioadsorción debe tomarse en cuenta que, el material utilizado como bioadsorbente cumpla con los siguientes requisitos:

- Disponible en abundancia y como tipo de residuo
- Fácil de obtener y procesar
- Económico

Muchos investigadores han indagado diversos tipos de materiales de origen biológico y han propuesto bacterias, hongos, algas, restos de vegetales y residuos de crustáceos como excelentes bioadsorbentes. Estos materiales tienen la ventaja que se producen en grandes cantidades, son económicos y pueden tener capacidades de adsorción debido a la presencia de grupos químicos activos en sus estructuras ^[19].

2.2.4 Equilibrio del proceso de bioadsorción

La bioadsorción es un proceso muy complejo, dado que no todos los sitios de adsorción son idénticos y a medida que esta procede, la fuerza motriz de la adsorción se verá disminuida, lo que implica que existe la interferencia entre cada sitio de unión durante la adsorción. Además, las resistencias debido a factores geométricos, la afinidad del adsorbato y el adsorbente, la transferencia de masa externa e interna del adsorbato soluble de la solución acuosa al bioadsorbente, también podrían limitar la capacidad de adsorción ^[22]. Para cuantificar la capacidad de adsorción del sólido adsorbente respecto al adsorbato en solución, se mide la diferencia de concentraciones del adsorbato en la solución antes de entrar en contacto con el sólido y después de haberse alcanzado el equilibrio. Este procedimiento se lleva a cabo a una temperatura constante o en un rango estrecho de temperaturas, sobre el cual se considera que la variación es despreciable. La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente, q_e , como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio, C_e , a una temperatura fija, lo que se conoce como isoterma de adsorción. El equilibrio del proceso es analizado usando modelos empíricos. La cuantificación de la cantidad de adsorbato adherida al adsorbente es determinada usando la siguiente relación ^[20] (ver ecuación 1).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{M} * V \quad (1)$$

q_e : cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio en mg/g

C_o : concentración inicial de soluto en la solución en mg/L

C_e : Concentración de soluto en el equilibrio en mg/L

V: volumen de solución de adsorbato en L

M: masa de adsorbente en g

El porcentaje de adsorción es determinado por la siguiente relación:

$$\%ads = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones. Entre los modelos o ecuaciones más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich.

2.2.4.1 Modelo de Langmuir

Langmuir (1918) examinó teóricamente la adsorción de gases en superficies sólidas y consideró la adsorción como un fenómeno químico básicamente, la ecuación de la isoterma de Langmuir tiene una forma hiperbólica ^[21]. Este modelo tiene como base las siguientes aproximaciones respecto al adsorbato y al adsorbente:

Para el adsorbato:

- Las moléculas son adsorbidas en sitios definidos en la superficie del adsorbente.
- Las moléculas adsorbidas no interactúan con moléculas vecinas.
- La energía de adsorción es independiente del cubrimiento.
- Se presenta un equilibrio dinámico.

Para el adsorbente:

- La superficie es energéticamente homogénea, es decir, todos los sitios de adsorción son equivalentes energéticamente.
- La superficie tiene sitios finitos de adsorción.
- Cada sitio puede acomodar solamente a una molécula (monocapa).

Este modelo se representa matemáticamente como:

$$q_e = \frac{(q_{m\acute{a}x} * C_e * K_L)}{1 + C_e * K_L} \quad (3)$$

q_e : Cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio en mg/g

$q_{m\acute{a}x}$: Capacidad máxima de adsorción para la formación de una monocapa en mg/g

K_L : Constante de Langmuir relacionada con la afinidad de sitios activos en L/mg

C_e : Concentración de soluto en el equilibrio en mg/L

El parámetro $q_{m\acute{a}x}$ se utiliza en la evaluación del rendimiento de adsorción, especialmente en los casos en que el adsorbente no llega a su plena saturación, dado que permite la comparación indirecta entre diferentes adsorbentes.

Linealizando la ecuación anterior, se pueden obtener las constantes específicas de la isoterma, despejando el intercepto y la pendiente:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \left(\frac{1}{K_L * q_{m\acute{a}x}} \right) * \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (4)$$

Otro parámetro característico de esta isoterma es el parámetro adimensional R_L , llamado factor de separación o factor de equilibrio (ver Tabla 4) [22].

$$R_L = 1 / (1 + K_L * C_0) \quad (5)$$

Tabla 4. Tipo de adsorción según el valor del parámetro R_L .

R_L	Adsorción
>1	Desfavorable
$0 > R_L > 1$	Favorable
1	Irreversible
0	Lineal

2.2.4.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich, es una expresión de origen empírico que inicialmente se consideraba para un mecanismo de adsorción análogo al asumido para Langmuir. Sin embargo, se ha encontrado que en mecanismos más complejos de adsorción con

adsorbentes heterogéneos, esta isoterma se ajusta mejor a mecanismos de adsorción de tipo físico. Este modelo asume las siguientes hipótesis ^[23]:

- Supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto.
- También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa ^[24].
- Supone que no hay quimisorción y no hay interacción entre las moléculas. Matemáticamente este modelo se describe como una relación exponencial:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (6)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción y n es la constante de Freundlich relacionada con la intensidad de la adsorción.

De la pendiente y el intercepto de la ecuación linealizada, se puede calcular el valor de estas constantes, como sigue:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (7)$$

La magnitud de n es un indicativo de la intensidad de la adsorción. El factor n debe encontrarse en el rango de 1 a 10 para que el proceso de adsorción resulte favorable ^[22].

2.2.5 Cinética del proceso de bioadsorción

El estudio cinético del proceso de bioadsorción permite determinar la velocidad a la que los contaminantes son retirados de la fase acuosa. Se han propuesto varios modelos empíricos para describir el mecanismo de bioadsorción. En general estos modelos son clasificados en dos grupos: modelos cinéticos, como los de pseudo primer

y segundo orden y el de Elovich y los modelos difusionales, como el de difusión intrapartícula. En los modelos difusionales se considera que la velocidad global de adsorción de un compuesto sobre un material poroso ocurre mediante un mecanismo constituido de las siguientes etapas consecutivas ^[18].

1. Adsorción del adsorbato en los centros activos del bioadsorbente.
2. Transferencia externa de materia a partir de la solución hasta las proximidades de la superficie externa del sólido bioadsorbente.
3. Transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del bioadsorbente (difusión de película).
4. Difusión intrapartícula del adsorbato al interior de los poros del bioadsorbente. La difusión de poro puede llevarse a cabo de dos maneras: difusión del líquido dentro del poro (difusión de poro) y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).

Los pasos 1 y 4 ocurren rápidamente, por lo tanto, las etapas que controlan la velocidad pueden ser la 2 o 3. En los modelos cinéticos, a diferencia de los modelos difusionales, se considera que la velocidad global de adsorción no es controlada por ninguna de las etapas de transporte de masa, sin embargo, se supone que la etapa controlante es la velocidad de adsorción en la superficie.

2.2.5.1 Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo también conocido como de Lagergren puede haber sido el primero que se desarrolló para describir sistemas líquido-sólido. Consiste en una ecuación de pseudo primer orden, basada en una reacción superficial y está representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Donde k_1 es la constante cinética de Lagergren o de pseudo-primero orden en min^{-1}

Donde q_e es la cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio en mg/g

Donde q_t es la cantidad de adsorbato adherido al adsorbente a un tiempo dado, en mg/g

Integrando la ecuación (8): $t = 0, q_t = 0$ y $t = t, q_t = q_t$ se tiene:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (9)$$

De la pendiente y el intercepto de la gráfica $\ln(q_e - q_t)$ vs t se pueden determinar los valores de los parámetros k_1 y la velocidad de adsorción.

2.2.5.2 Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de masa ^[25]. La velocidad de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de números de sitios activos, así la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de adsorción en el equilibrio cuyo mecanismo de remoción es la quimisorción como paso dominante en el sistema. Está representado por la relación:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Donde k_2 es la constante cinética de pseudo-segundo orden en g/mg min

Donde q_e es la cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio en mg/g

Donde q_t es la cantidad de adsorbato adherido al adsorbente a un tiempo dado, en mg/g

Para las mismas condiciones de frontera de la ecuación anterior, se tiene:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (11)$$

De la pendiente y el intercepto de la gráfica t/q_t vs t se pueden determinar los valores de los parámetros.

$$h = k_2 * qe^2 \quad (12)$$

La constante k_2 puede ser empleada para determinar la velocidad de adsorción inicial h , cuando t tiende a 0.

Tipos de extractantes

2.2.6 Sistema de contacto

La forma en que se contacta el adsorbente con la solución acuosa determina cuál es la etapa limitante en la adsorción y cuál de los procesos difusionales es el que controla el sistema.

Para reactores tipo batch o lote, los cuales se ven afectados por la velocidad de agitación, la difusión de poro es frecuentemente el paso limitante y para sistemas de flujo continuo, los cuales dependen del caudal del agua a tratar, la difusión de película puede ser el paso determinante para flujos normales [8].

Para estudiar la adsorción de un compuesto en una disolución, se pueden utilizar dos técnicas de laboratorio: experimentos batch (sistema discontinuo) o experimentos con columnas (sistema continuo).

2.2.6.1 Sistema discontinuo o tipo batch

Se realiza el contacto en un recipiente que contiene el material adsorbente y la solución con los iones a remover, se agita en forma continua y uniforme por un tiempo determinado y finalmente se determina la concentración final en la solución. En la mayoría de los trabajos de investigación se trabaja en batch debido a la rapidez del

proceso a la hora de obtener resultados y poder trabajar a escala muy reducida en cuanto al uso tanto del adsorbente como del adsorbato. Los resultados que se obtienen de estos ensayos permiten la construcción de las isothermas de adsorción para cada uno de los diferentes materiales estudiados y la determinación del modelo que mejor se ajusta a estas isothermas, proporcionando una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de adsorbatos específicos, así como la capacidad máxima de adsorción.

2.2.6.2 Sistema continuo o columnas de flujo continuo

A diferencia de los experimentos en batch el sistema en columna, no funciona bajo condiciones de equilibrio debido a que una capa determinada de adsorbente se encuentra en contacto continuo con la solución de adsorbato; consecuentemente, la concentración de la solución en contacto con el sólido es relativamente constante y alta, lo cual da como resultado una capacidad máxima de adsorción del sólido según lo previsto por las isothermas. Las columnas de flujo continuo presentan algunas ventajas respecto a los reactores tipo lote, dado que las velocidades de adsorción dependen de la concentración del soluto en la solución a tratar ^[16].

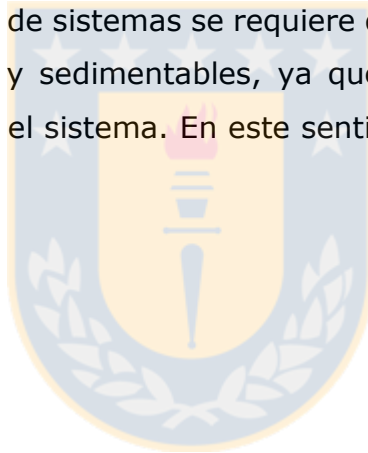
El contaminante adsorbido se acumula en la parte superior de la capa fija de adsorbente hasta que la misma cantidad se encuentre en equilibrio con la concentración de contaminante en el efluente. En este momento, dicha parte del adsorbente está cargada a su máxima capacidad lo que indica que está agotada. Por debajo de esta zona, se encuentra una segunda zona donde ocurre la adsorción dinámica, llamada zona de transferencia de masa, y su profundidad depende de varios factores, como del contaminante en cuestión, características del adsorbente y factores hidráulicos, entre otros. Una vez formada, la zona de transferencia de masa se mueve hacia abajo a través de la columna hasta que alcanza el fondo y la concentración de contaminante en el efluente comienza a incrementarse. Una vez que esto ocurre, se produce la "ruptura" del contaminante, que puede apreciarse como un incremento en la concentración del efluente, C . La gráfica de C/C_0 vs tiempo, o vs volumen de agua tratada, donde C_0 es la concentración inicial, describe el incremento en la relación de las concentraciones del

influyente y efluente conforme se va moviendo la zona de transferencia a través de la columna (ver Figura 4) ^[10].

El tiempo o volumen de agua tratada hasta el punto de ruptura disminuye generalmente con:

1. El incremento en el tamaño de partícula.
2. El incremento en la concentración del soluto en el efluente.
3. El incremento en el valor de pH en el caso de adsorción de electrolitos débiles.
4. El incremento en el flujo, expresado como velocidad de carga superficial ($\text{m}^3 / \text{m}^2 \text{ h}$).
5. La disminución de la profundidad del lecho fijo.

Para la operación de este tipo de sistemas se requiere que el agua a tratar se encuentre libre de sólidos suspendidos y sedimentables, ya que pueden ocasionar pérdidas de carga hidráulica excesivas en el sistema. En este sentido, el tamaño de partícula es un factor importante.



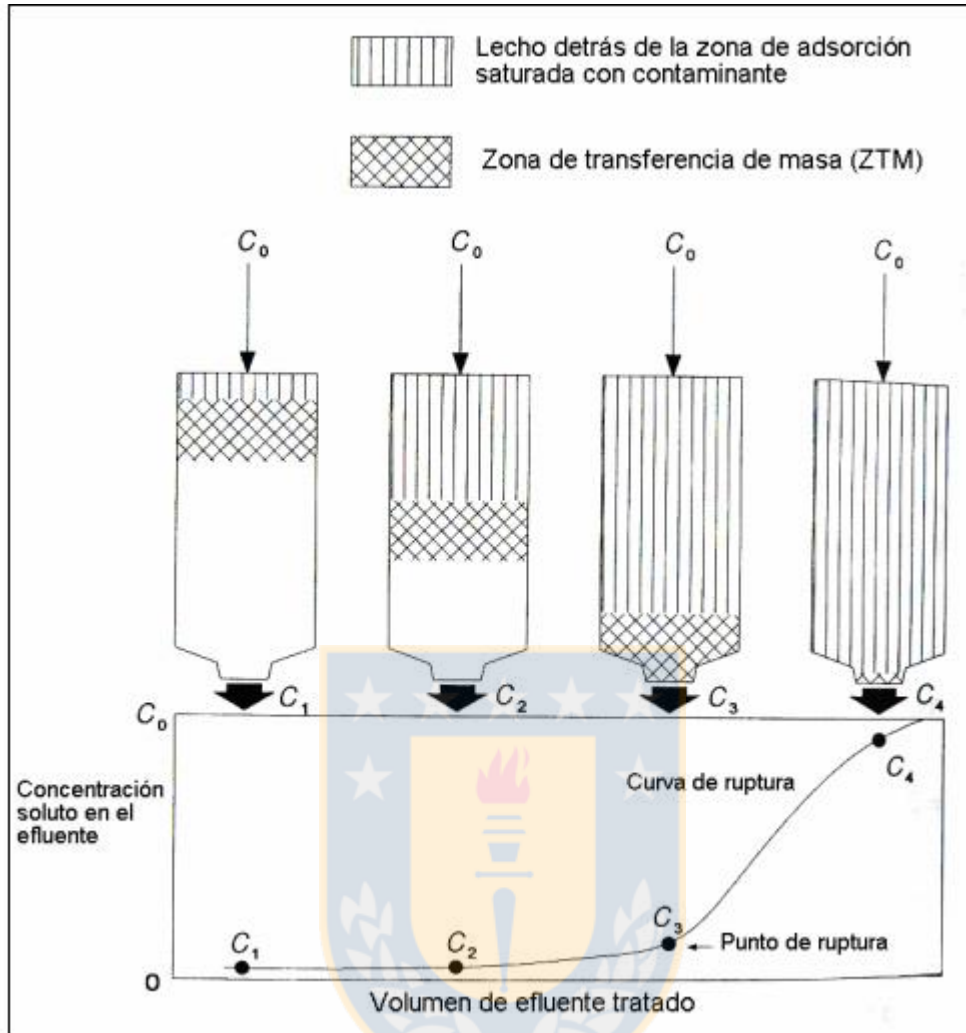


Figura 4. Esquema que muestra el perfil de concentración, transferencia de masa y la curva de ruptura de una columna empacada [26].

El perfil de concentración de un soluto simple de longitud L conforme pasa a través de un lecho fijo se muestra en la Figura 5. Para un solo componente, tal curva de ruptura puede ser obtenida a partir de experimentos relativamente fáciles a escala laboratorio, piloto o industrial, detectando la concentración en la salida del lecho. Se considera que la ruptura ocurre a cierto tiempo t_b cuando la concentración del adsorbato que deja el lecho se incrementa hasta un valor definido arbitrariamente, C_e , que regularmente es la concentración máxima permisible en el efluente del componente a ser removido (Figura 5). La Figura 5 muestra el perfil de concentración del adsorbato dentro del lecho en la fase líquida al tiempo t_b .

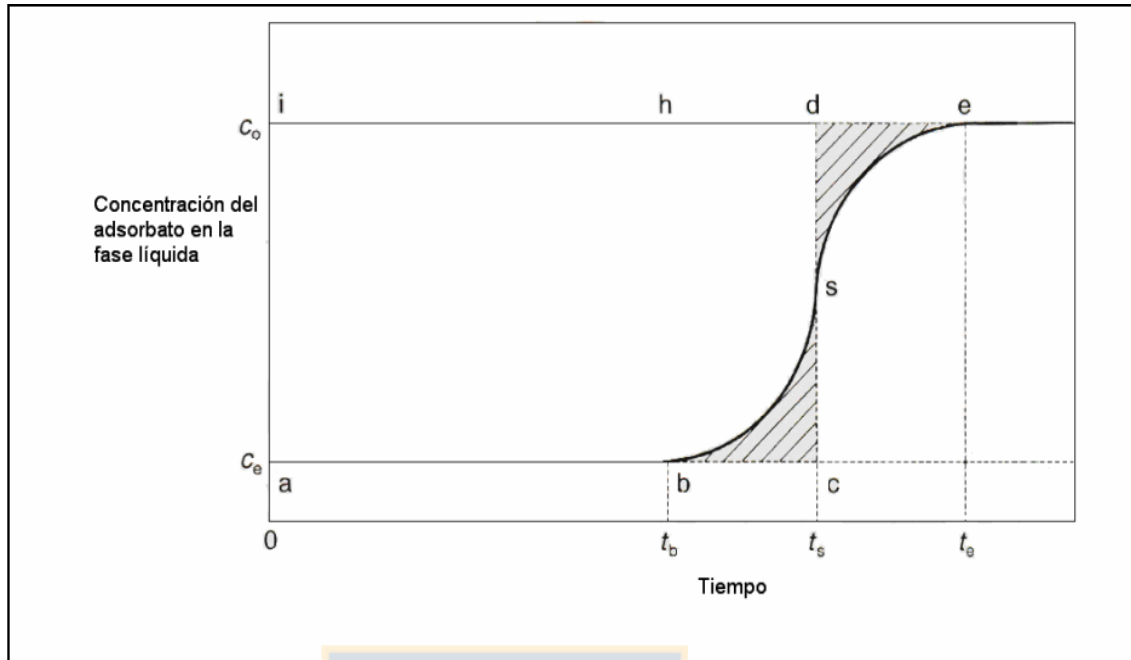


Figura 5. Dinámica de lecho fijo: curva de ruptura (transición simple) [26].

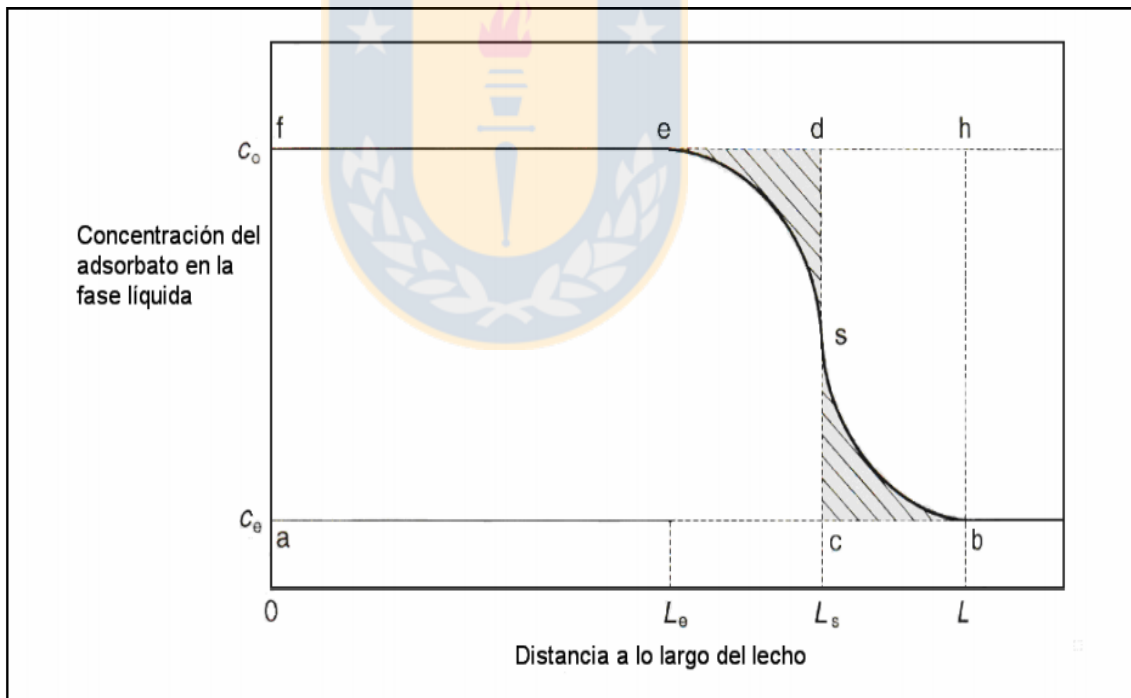


Figura 6. Dinámica de lecho fijo: zona de transferencia de masa dentro de la columna [26].

En el punto de ruptura inicial, la zona de transferencia de masa (ZTM) habrá pasado a través del lecho desde la entrada hasta la salida en la figura 6. El fluido dentro del lecho, desde la entrada hasta antes de L_e , estará a la misma concentración que la alimentación, llamada C_0 . La carga del adsorbente en esta región del lecho estará en equilibrio con la concentración de la alimentación. Por lo tanto, la ZTM existirá desde L_e hasta el final del lecho, L [26].

Modelos para el diseño de columnas de adsorción, normalmente las isotermas de sorción, han sido utilizadas como una prueba preliminar para la selección de un adsorbente antes de realizar pruebas más costosas; ya que éstas dan una indicación de la efectividad en la remoción del contaminante en particular, así como la cantidad máxima que puede ser adsorbida o intercambiada por un determinado estudio. No obstante, las isotermas no pueden proporcionarnos datos precisos sobre el escalamiento en sistemas de lecho fijo o columnas empacadas, debido a que [27]:

1. La adsorción en columna no llega al equilibrio.
2. El adsorbente raramente llega a su agotamiento total.
3. La información sobre los efectos de regeneración y problemas hidráulicos son difíciles de obtener con las pruebas en lote.
4. Las isotermas no pueden predecir cambios químicos o biológicos en el adsorbente.

Por lo anterior, es importante estudiar la aplicabilidad de los materiales adsorbentes en operaciones en columna o sistemas de lecho fijo, para así poder obtener algunos parámetros operacionales básicos que sean útiles para un posterior escalamiento.

2.2.6.2.1 Diseño de columnas

Para el diseño de lechos fijos o columnas se pueden considerar dos aproximaciones:

La primera de ellas involucra la solución de modelos teóricos basados en ecuaciones de conservación de masa, de transporte y termodinámicas, generalmente mediante el uso de métodos numéricos para la solución de ecuaciones diferenciales mediante cálculo computacional y calculando la curva de ruptura. Esto requiere conocer uno o más coeficientes de transferencia (como k_f , k_s , K_f , K_s) y/o la difusividad del soluto en la fase sólida, también llamado coeficiente de difusión intraparticular, D_s . La constante K_f , se puede obtener utilizando las correlaciones existentes o mediante el uso de experimentos en lechos fijos cortos para un sistema en específico. Claro que también debe conocerse la isoterma de adsorción, que puede ser determinada fácilmente por métodos convencionales ^[37]. En esta aproximación, se debe seleccionar una longitud del lecho y calcular la curva de ruptura, basados en dicha longitud. Si la ruptura ocurre antes de lo deseado, simplemente se debe hacer la longitud más larga con la cantidad necesaria para producir el tiempo deseado de ruptura ^[11].

La segunda aproximación es casi completamente empírica, para ello se configuran columnas de laboratorio de diferentes longitudes y se opera cada una a la misma velocidad, es decir, a la misma carga hidráulica que se predice pueda utilizarse en una columna a escala industrial y se determinan las curvas de ruptura para cada columna. Obviamente, el tipo de adsorbente, el tamaño de partícula, la concentración inicial y otros parámetros importantes deben ser iguales tanto en las pruebas a escala piloto como en la columna a escala industrial ^[11].

Existen tres factores que causan que la curva de ruptura se propague o extienda:

1. La resistencia difusional interna a la transferencia de masa en las partículas del sólido.
2. La resistencia de la película externa a la transferencia de masa en el líquido.
3. La dispersión axial en el líquido.

Usualmente, la primera de ellas es la más importante de las tres.

Los métodos cortos o empíricos se usan ampliamente para el diseño de lechos fijos. No solamente debido a su simplicidad y confiabilidad, sino también a que representan una buena alternativa a métodos más rigurosos. Aun así, se debe tener especial cuidado cuando se determine la aplicabilidad de los métodos cortos para un problema de diseño en particular ^[26].

Algunos métodos cortos son:

1. Longitud o peso de lecho sin usar (Length of Unused Bed, o Weight of Unused Bed)
2. Longitud de la zona de transferencia de masa (LZTM)
3. Modelo de Thomas
4. Tiempo de contacto de lecho vacío (Empty Bed Contact Time, EBCT)
5. Tiempo de servicio de profundidad de lecho (Bed Depth Service Time, BDST)
6. Aproximación de unidad de transferencia (Transfer Unit Approach, NTU y HTU)
7. Capacidad al punto de ruptura.

2.2.6.2.2 Modelo de Thomas

El modelo teórico de Thomas es el modelo de uso más generalizado a la hora de describir el funcionamiento de columnas de lecho fijo, con el objetivo de diseñar columnas para aplicaciones industriales. El modelo es aplicable en sistemas de flujo constante y sin dispersión axial, sin limitaciones internas o externas de difusión y asume que el sistema se ajusta al modelo cinético reversible de segundo orden y las isoterma de Langmuir. La ecuación de Thomas tiene la siguiente forma ^[26]:

$$\frac{C}{C_0} \sim \frac{1}{1 + e^{\frac{k_{th}}{Q}(q \cdot M - C_0 V)}} \quad (13)$$

Donde C_0 es la concentración inicial en el efluente, C es la concentración total en el efluente, Q en mL/min es el caudal, V en mL es el volumen acumulado que ha circulado por la columna, q es la capacidad adsorbente total del medio y K en mL/(mg min) es la tasa de adsorción o constante de Thomas y M en mg es masa del adsorbente. Los valores de K_{th} y q_0 se calculan mediante la representación gráfica de $\ln(C_0/C_t^{-1})$ vs. t , a partir de los datos experimentales obtenidos. La ecuación puede linealizarse mediante la aplicación de logaritmo natural, quedando de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \sim A + BV \quad (14)$$

Donde A y B son constantes definidas como:

$$A = \frac{K}{Q} * q \quad (15)$$

$$B = \frac{K}{Q} * C_0 \quad (16)$$

Ya en su forma lineal, se puede aplicar la regresión lineal para obtener las constantes A y B que minimizan el error cuadrático entre el modelo de Thomas y los resultados obtenidos^[8].

3 Desarrollo experimental

3.1 Reactivos:

- Ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico, 99%, Aldrich.
- Mono-2-(metacrililoiloxi)etil succinato, 99%, Aldrich.
- Sulfato de metilo 2-(acrililoiloxi)etil]trimetil amonio,99%,Aldrich.
- N,N, Metilenbisacrilamida,Aldrich .
- Metabisulfito de sodio.
- NaOH Merck, Chile
- Acetona Merck.
- Hidróxido de sodio,p.a,Merck.
- Dimetilsulfóxido, Merck.
- Glicidil metacrilato, Aldrich.
- Persulfato de amonio, 98%, Aldrich.
- Tetrametiletilendiamina (TEMED), Aldrich.
- Nitrato de cobre trihidratado, Aldrich.
- Nitrato de plomo, Aldrich.
- Nitrato de cadmio tetrahidratado, Aldrich.
- O-acetil-Galactoglucomanano
- Ácido nítrico, 65% Merck.
- 4-Dimetilaminopiridina, Aldrich.
- N,N-dimethylformamide (DMF, Sigma-Aldrich, Chile)
- Peróxido de benzoilo, Sigma-Aldrich.

3.2 Instrumentación

- Balanza analítica Shimadzu.
- Baño termostático WiseBath.
- Centrífuga Hettich.
- Liofilizador VirTis benChtop-K.
- Estufa Memmert.
- Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer.
- pH-metro digital.

- Microscopio electrónico de barrido, Jeol, JSM-6380 LV.
- Espectrofotómetro FT-IR, Magna Nicolet 55.
- Matraz de fondo redondo de tres bocas

3.3 Procedimiento y condiciones experimentales

3.3.1 Neutralización de galactoglucomanano (GGM).

La hemicelulosa de fibra larga húmeda extraída con anterioridad fue dispuesta en un vaso de precipitado de 1800mL. Esta se neutralizó con NaOH al 0.1N bajo agitación. Luego, se deja en reposo por 24h para favorecer la separación de las fases y posterior separación de estas (a). Posteriormente se retira el exceso de agua y la pulpa obtenida se centrifuga durante 20 minutos (c). El GGM neutralizado se refrigeró y se secó en equipo de liofilización (d, ver Figura 7).

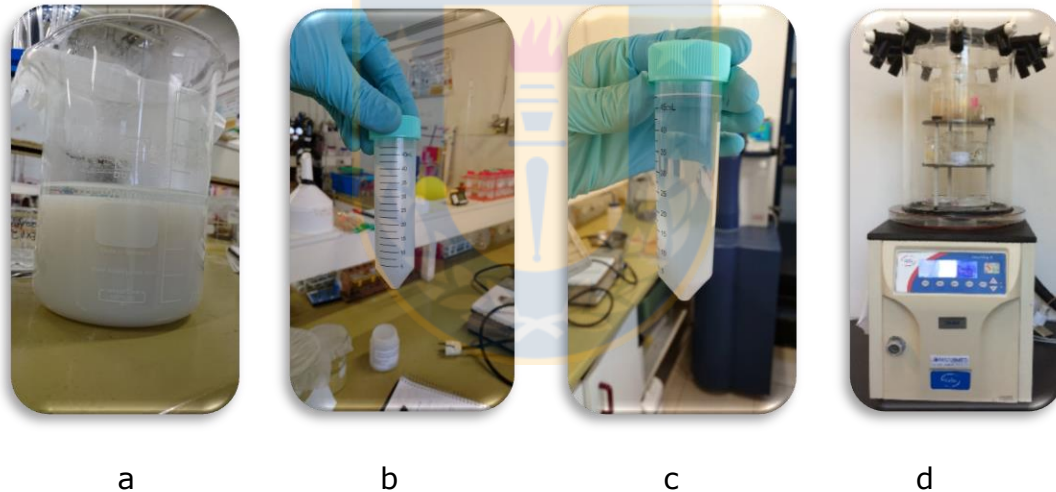


Figura 7. Neutralización de galactoglucomanano.

3.3.2 Síntesis del macromonomero Galactoglucomanano metacrilato (GGM-MA).

La modificación del macromonomero se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo de 3 bocas. Se agregó 6 gramos de galactoglucomanano, 10.4 mL de glicidil metacrilato y el catalizador 4-(dimetilamino) piridina (DMAP) al 20 %m/m con respecto al GGM, como solvente se utilizó dimetilsulfóxido (DMSO) 200 mL. El matraz de fondo redondo con todos los reactivos necesarios para la síntesis, se dejó en agitación constante 250 rpm por 72 horas, a 40°C (ver Figura 8).



Figura 8. Síntesis de macromonomero GGM-MA en matraz de tres bocas.

Terminada las 72 hr de reacción, la muestra se enfrió a temperatura ambiente, la muestra se depositó en un vaso de precipitado de 5000mL y se agregó 1500mL de etanol (a). Luego se filtra con vacío (b) y se repitió el proceso de lavado en etanol (Figura 9). Finalmente calentamos agua desionizada y se mezcló con GGM-MA filtrado, nuevamente se filtró, pero esta vez el medio filtrante es algodón. Se refrigeró la muestra y liofilizó.



a)

b)

c)

Figura 9. Síntesis macromonomero GGM-MA, lavado con etanol(a) y filtrado(b).

3.3.3 Síntesis de los hidrogeles derivados de GGM-MA

La síntesis de los hidrogeles se realizó en tres etapas:

- i. Polimerización radicalaria: La síntesis de los hidrogeles se preparó en un tubo de polimerización, al cual se agregó el GGM-MA, solvente (DMF), monómero a utilizar, catalizador e iniciador respectivamente que se encuentran en proporción 10% molar respecto al monómero utilizado.
- ii. Lavado: En un vaso de precipitado con 100 mL de agua desionizada se agregó el hidrogel formado y se dejó por 24 h.
- iii. Filtrado: Se filtró al vacío con papel filtro.

Finalmente se refrigeró y liofilizó.

3.3.3.1 Síntesis del hidrogel H1, monómero ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS)

La síntesis de los hidrogeles se realizó en proporciones de 10%, 20% y 40% en %m/m del macromonómero GGM-MA respecto al AMPS, DMF como solvente, el iniciador peróxido de benzoilo y el catalizador TEMED 10%mol respecto al AMPS.

Tabla 5. Reactivos para síntesis del hidrogel H1.

especie	Exp1	Exp2	Exp3
GGM-MA (%)	10	20	40
AMPS (%)	90	80	60
GGM-MA inicial (g)	0.3	0.3	0.3
AMPS (g)	2.7	1.2	0.45
Peróxido de Benzoilo (g)	0.315	0.140	0.052
TEMED (mL)	0.194	0.086	0.032
Solvente DMF (mL)	10	10	10

3.3.3.2 Síntesis del hidrogel H2, monómero mono-2-(metacrililoiloxi)etilsuccinato

Este hidrogel se sintetizó en 40/60 %m/m entre GGM-MA y el monómero. Se utilizó entrecruzador EGDM 50% mol respecto del monómero, persulfato de amonio como iniciador y TEMED como catalizador.

Tabla 6. Reactivos para síntesis del hidrogel H2.

Reactivo	Exp4
GGMM (%)	40
Metacrililoiloxi (%)	60
GGMM inicial (g)	0.3
Metacrililoiloxi (ml)	0.378
Persulfato de amonio (g)	0.045
TEMED (ml)	0.029
EGDM (ml)	0.184
solvente DMF (ml)	10

3.3.3.3 Síntesis del hidrogel H3: monómero utilizado, sulfato de metilo 2-(acrilóiloxi)etil trimetil amonio

Este hidrogel se sintetizó en 40/60 y 20/80 %m/m entre GGM-MA y el monómero respectivamente, Persulfato de amonio como iniciador, TEMED como catalizador y DMF como solvente.

Tabla 7. Reactivos para síntesis del Hidrogel H3.

Reactivo	Exp5	Exp6
GGMM (%)	40	20
Acrilóiloxi (%)	60	80
GGMM inicial (g)	0.3	0.3
(Acrilóiloxi) (ml)	0.477	1.271
Persulfato de amonio (g)	0.048	0.127
TEMED (ml)	0.031	0.083
solvente DMF (mL)	10	10

3.3.4 Estudio de la capacidad de hinchamiento del hidrogel

En un vaso de precipitado se pesó 0.1 g de hidrogel y se agregó 100 mL de agua ultra pura. Se dejó durante 24 horas en reposo a temperatura ambiente, luego se filtró por gravedad en un crisol de filtro de vidrio y por diferencia del peso del crisol seco y el crisol que contiene el hidrogel se obtuvo el grado de hinchamiento a través de la siguiente expresión:

$$\% \text{hinchamiento} = \frac{g \text{ crisol hidratado} - g \text{ crisol seco}}{g \text{ del hidrogel}} * 100 \quad (17)$$

3.3.5 Caracterización de los bioadsorbentes

Se realizó la caracterización mediante espectroscopia FT-IR, TGA, DSC, RMN y SEM.

3.3.6 Estudio de adsorción en función del pH

Se prepararon soluciones en matraces de 50 mL de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) de 100mg/L a distintos pH, 2, 3, 4, 5 y 6, y para As(V) de 50 mg/L en matraz de 50mL a pH 3, 6 y 9. Luego se masó 20mg de hidrogel y se contactaron con 5 mL de la solución del metal correspondiente en un tubo Falcon, posteriormente se agitaron en el equipo Shaker durante 60 minutos a 25°C y 140 rpm. Luego de 60 minutos el tubo Falcon con la mezcla fue centrifugado durante 15 minutos 6000 rpm y el sobrenadante fue removido cuidadosamente, de tal forma de no remover el residuo sólido.

Los 2mL del sobrenadante fueron introducidos a un matraz de 25mL o 20mL dependiendo del caso y se enrazó con agua ultra pura. La solución final fue medida por espectroscopía de absorción atómica.

3.3.7 Estudio de adsorción en función del tiempo

Se prepararon soluciones en matraces de 500 mL de Cd(II), Pb(II) y Cu(II) de 100mg/L a pH 4. Luego, se masó 20mg de hidrogel y se contactaron con 5 mL de la solución del metal correspondiente en un tubo Falcon, posteriormente se agitan en el equipo Shaker durante 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 240, 360 y 1440 minutos a 25°C y 140rpm. Pasados los minutos respectivos para cada caso, el tubo Falcon con la mezcla fue centrifugado durante 15 minutos a 6000 rpm y el sobrenadante fue removido cuidadosamente, de tal forma de no remover el residuo sólido.

3.3.8 Determinación de capacidad máxima de retención

Se prepararon soluciones en matraces de 25mL con las siguientes concentraciones:

- Cu(II) 100, 300, 500, 700, 1000 y 1500mg/L
- Pb(II) 100, 300, 500, 700, 1000 y 1500mg/L
- Cd(II) 100, 300, 500, 700, 1000mg/L

Se realizó el mismo procedimiento de contacto con los 20mg de hidrogel en un shaker por 60 minutos y 140rpm, pero esta vez a temperaturas de 25°C, 35°C y 45°C para cada concentración a pH 4. Posteriormente se centrifugó y el sobrenadante se midió en AAS.

3.3.9 Estudio de selectividad

Se prepararon soluciones en matraces de 25mL de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) a 100mg/L a pH 4 y se realizó el contacto con los 20mg de Hidrogel. En un tubo falcon se contactaron con 1.6mL de Cu(II), Pb(II) y Cd(II), posteriormente se llevaron al shaker durante 60 minutos a 25°C y 140rpm. Pasados los 60 minutos el tubo Falcon con la mezcla fue centrifugado durante 15 minutos a 6000rpm y el sobrenadante fue removido cuidadosamente.

3.3.10 Estudio de adsorción y desorción

Se realizaron contactos con 5 mL de solución a 25°C al tiempo y pH óptimos para cada metal y posteriormente se midieron en AAS. Luego se eliminó la mayor parte de la solución del tubo falcon y se dejó secando por 5 días. El hidrogel seco y cargado con el metal se contacta con 5mL de EDTA 0.1 molar en condiciones óptimas y el sobrenadante fue medido por espectrometría de absorción atómica (EAA).

3.3.11 Estudio de isotermas y cinética

Los hidrogeles y su capacidad de retención de iones en equilibrio fueron estudiadas mediante isotermas de Langmuir y Freundlich. Con los datos obtenidos en capacidad máxima de adsorción se graficaron las concentraciones en el equilibrio y posteriormente se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. Mediante la gráfica $\ln(C_{ads}/C_{eq})$ vs $C_{ads}(C_0 - C_{eq})$ se obtuvieron los parámetros termodinámicos ΔG° , ΔS° y ΔH° .

Los datos del estudio de adsorción en función del tiempo fueron analizados utilizando la ecuación de pseudo segundo orden donde se obtuvieron los parámetros q_e (ion adsorbido por milígramo de hidrogel), k_2 (constante de velocidad) y h (tasa de adsorción).

3.3.12 Estudio de adsorción por método en columna

Estas pruebas se realizaron con el ion Pb^{2+} , debido a que este ion presenta buenos resultados de capacidad máxima y adsorción en el Hidrogel H1, que posee grupos derivados del monómero ácido 2 acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico.

Se utilizó una columna de vidrio (1.2x11 cm) con frita (tamaño de poro 100-160 μ m), mangueras tygon y bomba peristáltica. Los experimentos se realizaron empaquetando la columna con 0.0526 gramos de hidrogel, esto corresponde a 0.652mL de hidrogel hidratado en la columna que alcanzó una altura de lecho de 0.6 cm y una solución de ion metálico de 20 mg/L de plomo a pH 4.

El contacto entre el hidrogel y la solución fue determinado por una bomba peristáltica a 1.5 rpm, se realizaron dos contactos y dos eluciones y los datos obtenidos se ajustaron el modelo de Thomas en la curva de ruptura.

Tabla 8. Condiciones de operación.

Etapa	rpm	volumen efluente(mL)	Concentración	Caudal (mL/min)	Tiempo (h)
Contacto 1	1.5	405.2	23 mg/L	1.38	5.08
Elusión 1	1.5	187.0	0.1 M	1.38	2.25
Contacto 2	1.5	409.0	19.7 mg/L	1.38	4.80
Elusión 2	1.5	180.0	0.1 M	1.38	2.16

4 Resultados y Discusiones

4.1 Caracterización de los hidrogeles y Galactoglucomanano FT-IR

4.1.1 Galactoglucomanano metacrilato

Los estudios por Espectroscopia Infrarrojo fueron realizados con el fin de determinar la presencia de los grupos funcionales en los compuestos hemicelulosa galactoglucomanano (GGM) y macromonomero metacrilato GGM-MA. Las medidas fueron realizadas en un Espectrofotómetro Nicolet Magna en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} en un disco de KBr. En los espectros FT-IR obtenidos para los compuestos GGM y GGM-MA se observa claramente la aparición de una banda a los 1719 cm^{-1} , banda de adsorción asociada al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) de los grupos metacrilatos insertos en las hemicelulosas^[30] (ver Figura 10).

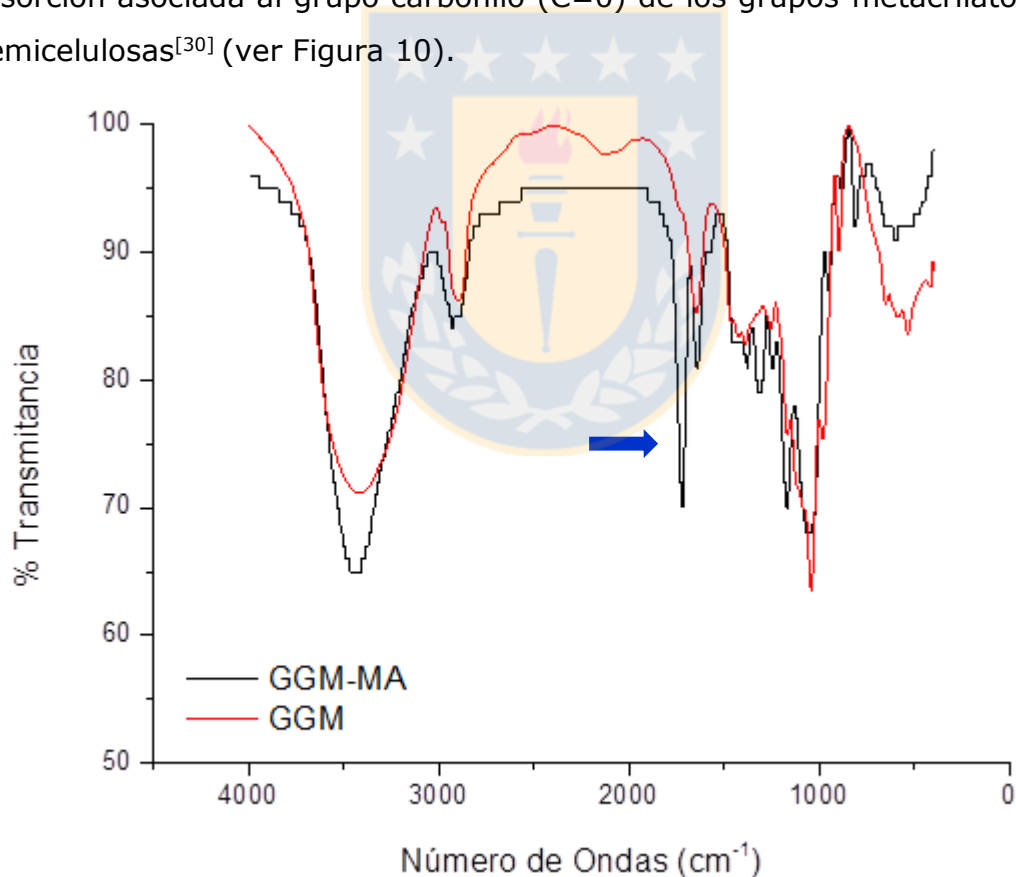


Figura 10. FT-IR GGM y GGM-MA.

4.1.2 Hidrogel H1

El hidrogel H1 se formó por reacción de GGM-MA y el monómero sintético ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico. La estructura de este monómero se muestra en Figura 11.

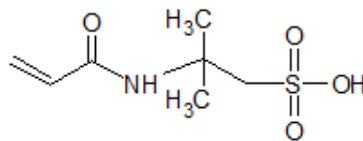


Figura 11. Estructura monómero ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico.

La Figura 12 muestra el espectro FT-IR del hidrogel H1. La banda que aparece a 3435.22 cm^{-1} corresponde al grupo hidroxilo (-OH), esta banda aparece junto a la banda NH del grupo amida. El grupo funcional que se buscaba insertar en el macromonomero son los grupos sulfónicos y se observa en el espectro la banda a 1222.23 cm^{-1} asociada al grupo sulfónico (-SO₃H), corroborando la inserción de este grupo funcional. Las frecuencias de estiramiento de los grupos C—H aparecen entre 2800 y 3000 cm^{-1} , siendo ésta a 2984 cm^{-1} , y la banda que aparece a 1658.49 cm^{-1} corresponde a la banda de vibración de grupo C=O de la amida [30].

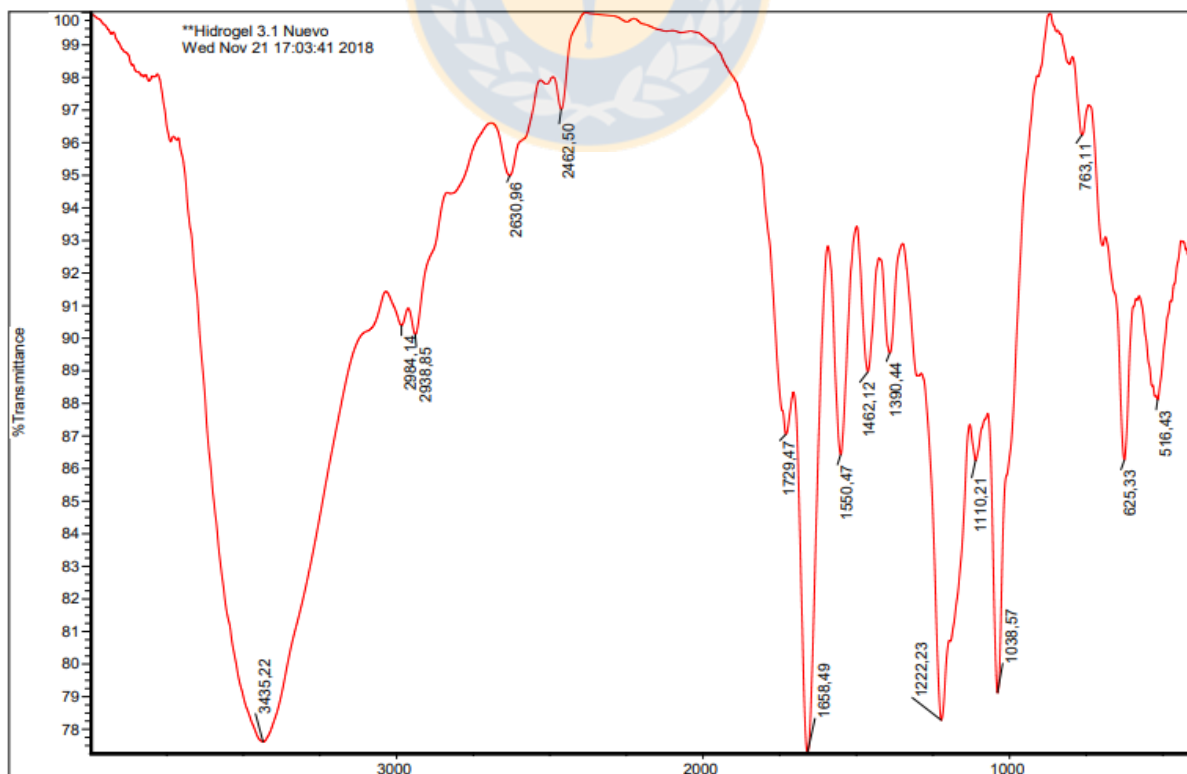


Figura 12. Espectro infrarrojo del hidrogel H1.

4.1.3 Hidrogel H2

El hidrogel H2 se formó por reacción de GGM-MA y el monómero sintético mono-2-(metacrililoiloxi)etil succinato. La estructura de este monómero se puede observar en Figura 13.

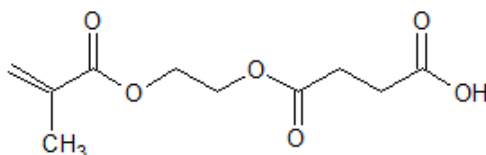


Figura 13. Estructura del monómero mono-2-(metacrililoiloxi)etil succinato

La Figura 14 muestra una banda a 3474.04 cm^{-1} , banda asociada a los grupos hidroxilos (-OH) presentes en el hidrogel. Las frecuencias de estiramiento de los grupos C—H se pueden apreciar a 2957.46 cm^{-1} y la banda a 1739 cm^{-1} se asocia al grupo carboxilo de los grupos ésteres presentes (C=O)^[30].

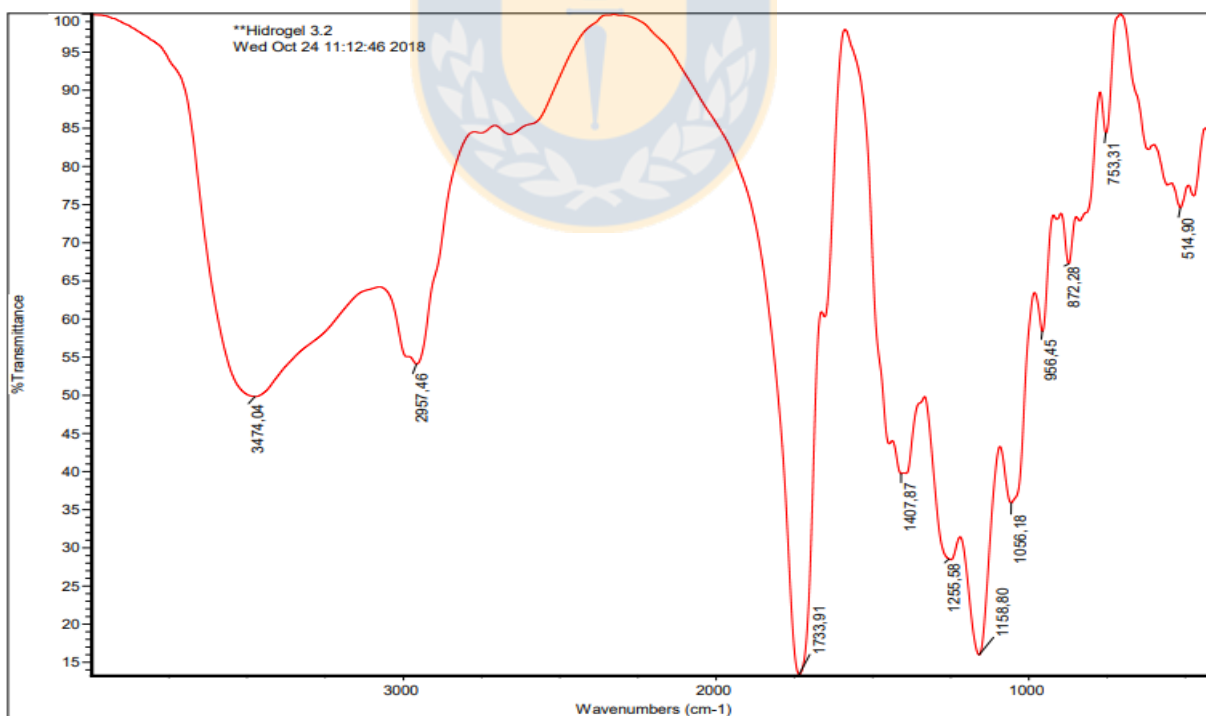


Figura 14. Espectro infrarrojo del hidrogel H2.

4.1.4 Hidrogel H3

El hidrogel H3 se formó por reacción de GGM-MA y el monómero sintético 2-(metacrililoiloxi)etil-trimetil amonio metil sulfato. La estructura de este monómero se presenta en Figura 15.

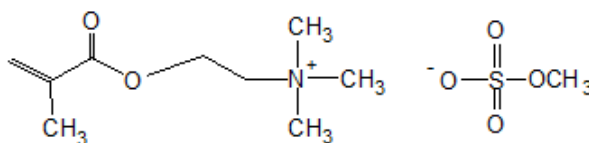


Figura 15. Estructura del monómero 2-(metacrililoiloxi)etil-trimetil amonio metil sulfato

La banda de adsorción más característica en este espectro es la señal 1482.4 cm^{-1} correspondiente al amonio cuaternario. Lo cual nos indica que efectivamente sucedió la polimerización con este monómero. Se observa una banda a 2945.48 cm^{-1} que corresponde a los grupos metilenos CH_2 . La banda observada a 1734.02 cm^{-1} corresponde al enlace -C=O del éster. Además, en el espectro se observa una banda a 3432.92 cm^{-1} que corresponde a los grupos hidroxilo y grupos N-H . También se observa una banda 1059.76 cm^{-1} que corresponde a la tensión -C-O-C del enlace glucosídico [30] (ver Figura 16).

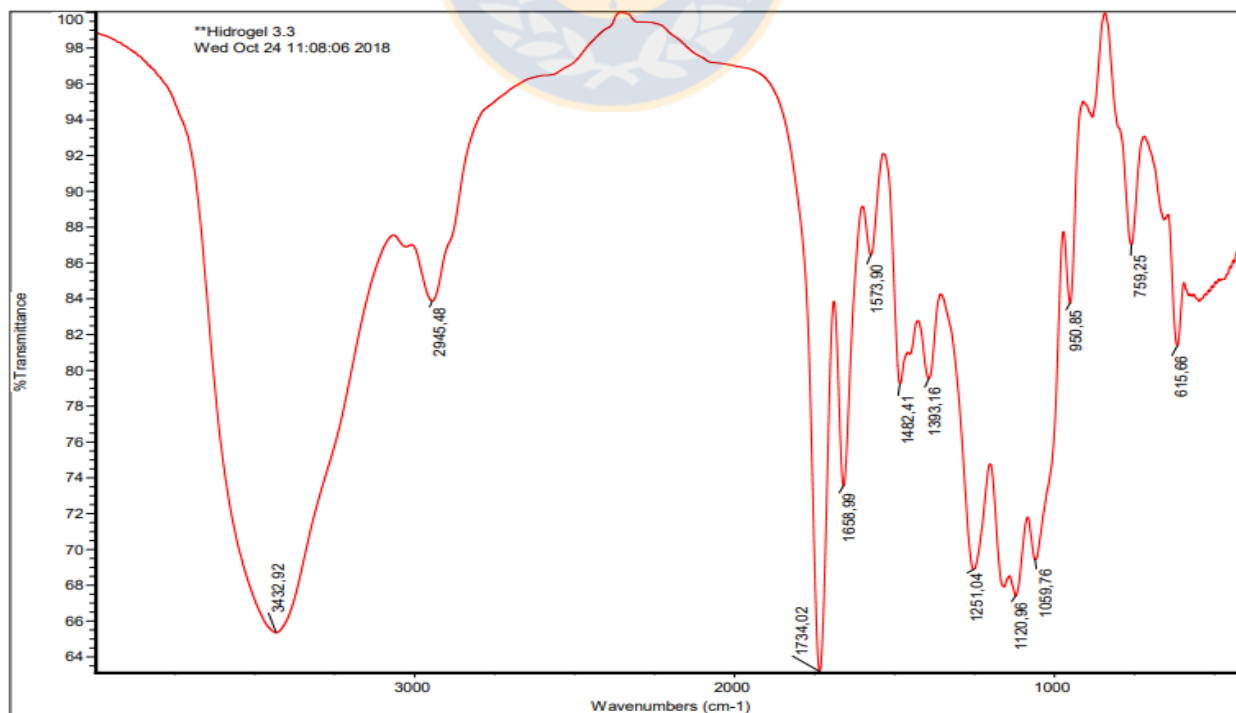


Figura 16. Espectro infrarrojo del hidrogel H3.

4.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear

Los estudios por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C y DEPT 135 fueron realizados en un espectrómetro marca Bruker 400 MHz, modelo Ascend $^{\text{TM}}$, utilizando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) como solvente. Mediante estos estudios es posible determinar las estructuras de las hemicelulosas GGM y el macromonómero GGM-MA. Como se observa en las estructuras siguientes, la reacción de GGM con glicidil metacrilato genera macromonómeros por transesterificación, donde los grupos metacrilatos son insertos en la estructura de la hemicelulosa (ver Figura 17).

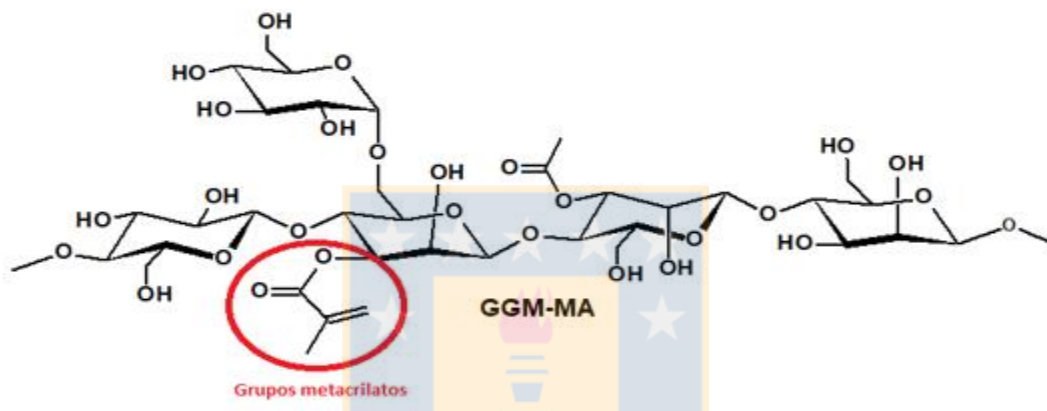


Figura 17. Macromonómero galactoglucomanano metacrilato GGM-MA.

Por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H es posible observar nuevamente la inserción de los grupos metacrilatos en el macromonómero GGM-MA, observándose en los espectros la aparición de dos señales a 5.6 y 5.9 ppm, señales atribuidas a los hidrógenos vinílicos o hidrógenos del doble enlace ($\text{C}=\text{CH}_2$). Además, es posible observar la aparición de una señal a 1.8 ppm (ver Figura 18), señal que se atribuye a los hidrógenos metílicos (CH_3) de los grupos metacrilatos insertos.

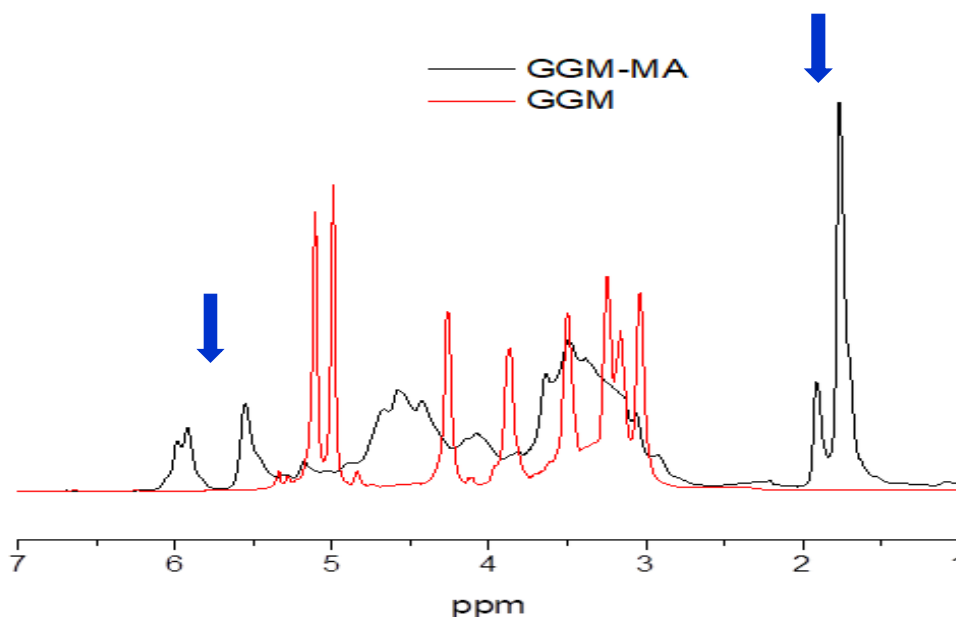


Figura 18. Espectro de RMN 1H para GGM y GGM-MA superpuestos.

Los estudios por resonancia magnética nuclear de ^{13}C y Dept 135 ratifican la reacción entre la hemicelulosa (GGM-MA) y el glicidil metacrilato, donde la unión directa de los ésteres de metacrilato y el polisacárido resulta por una reacción de transesterificación, generando macromonómeros metacrilados y liberando un grupo glicidol (Figura 19).

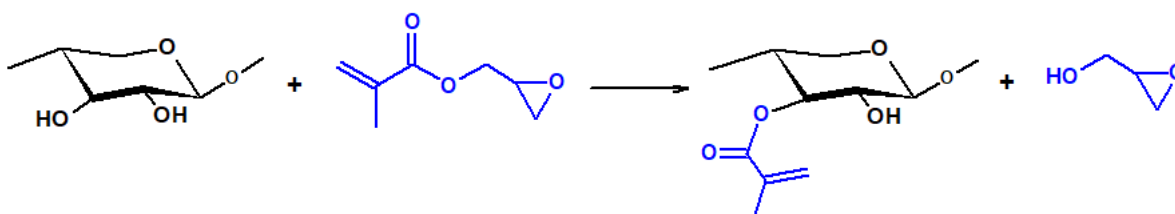


Figura 19. Reacción de transesterificación.

Los resultados de ^{13}C muestran las señales de inserción de los grupos metacrilatos, donde la señal a 18 ppm para los espectros de GGM-MA corresponde a los grupos metílicos (CH_3), las señales a 126 y 136 ppm corresponden a los carbonos vinílicos del grupo metacrilato ($\text{C}=\text{C}$) y la señal a 166 ppm corresponde al grupo carbonilo del éster (ver figura 20). En los estudios por DEPT 135 las señales positivas (señales hacia arriba) son indicativas de los grupos CH y CH_3 , las señales negativas (señales hacia abajo) son

indicativas de la presencia de grupos CH_2 y los carbonos cuaternarios no presentan señales. En Figura 21 se observa el DEPT 135 para el macromonómero GGM-MA, donde es posible apreciar a 18 ppm la presencia del grupo CH_3 (señal positiva) del grupo metacrilato inserto y a 126 ppm la señal negativa correspondiente al grupo CH_2 del grupo vinílico.

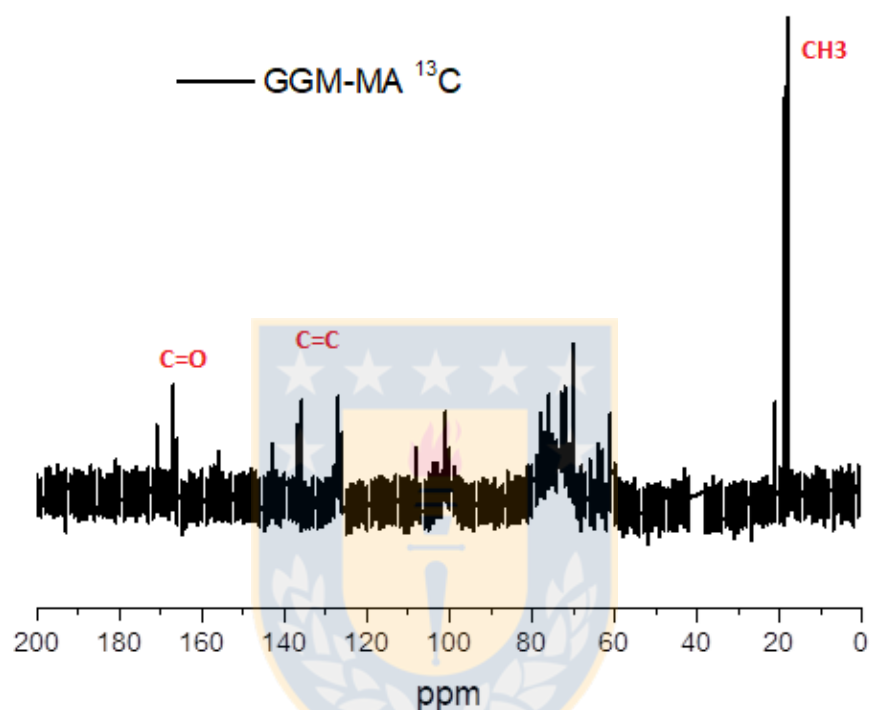


Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C para el macromonómero GGM-MA.

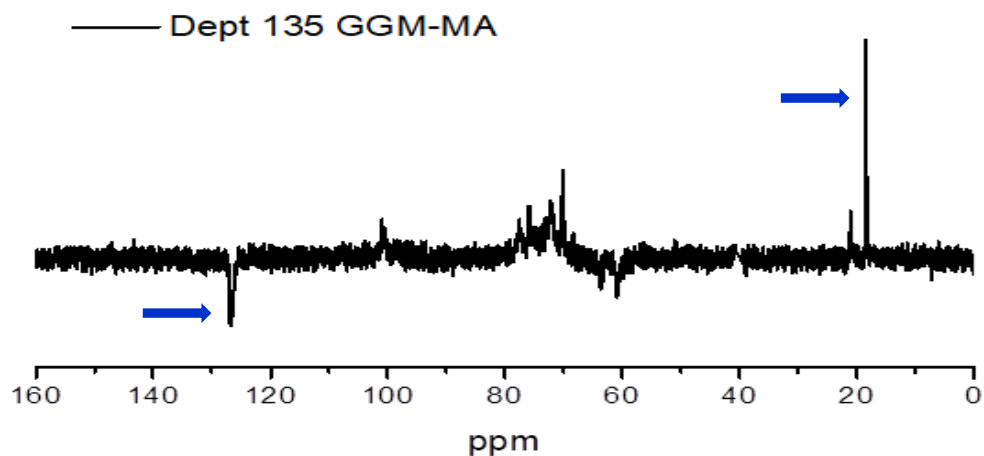


Figura 21. Espectro de RMN Dept 135 para el macromonómero GGM-MA.

4.3 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los análisis de TGA y DSC fueron realizados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Resultados por TGA:

Las curvas de descomposición obtenidas para los tres hidrogeles son dadas en Figura 22. El GGM a 299°C se ha descompuesto en un 50% y a 546°C posee un 90% de descomposición. Por otro lado, el GGM-MA a 283°C GGM se ha descompuesto en un 50% y a 480°C posee un 90% de descomposición. Para el hidrogel H1 se produce un 50% de la descomposición a 270°C y un 80% a 500°C, para el hidrogel H2 se produce un 50% de la descomposición a 390°C y un 90% a 460°C y en el hidrogel H3 se produce un 50% de la descomposición a 360°C y un 85% a 540°C. En su mayoría las curvas de TGA se producen por pérdida de peso, cuya principal razón suele ser: reacciones químicas (descomposición y separación del agua de cristalización, combustión, reducción de óxidos metálicos) o transformaciones físicas (evaporación, vaporización, sublimación, desorción, desecación). Para el caso del hidrogel H1 y H3 la curva indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción, y la pérdida de masa inicial se atribuye al proceso de secado.

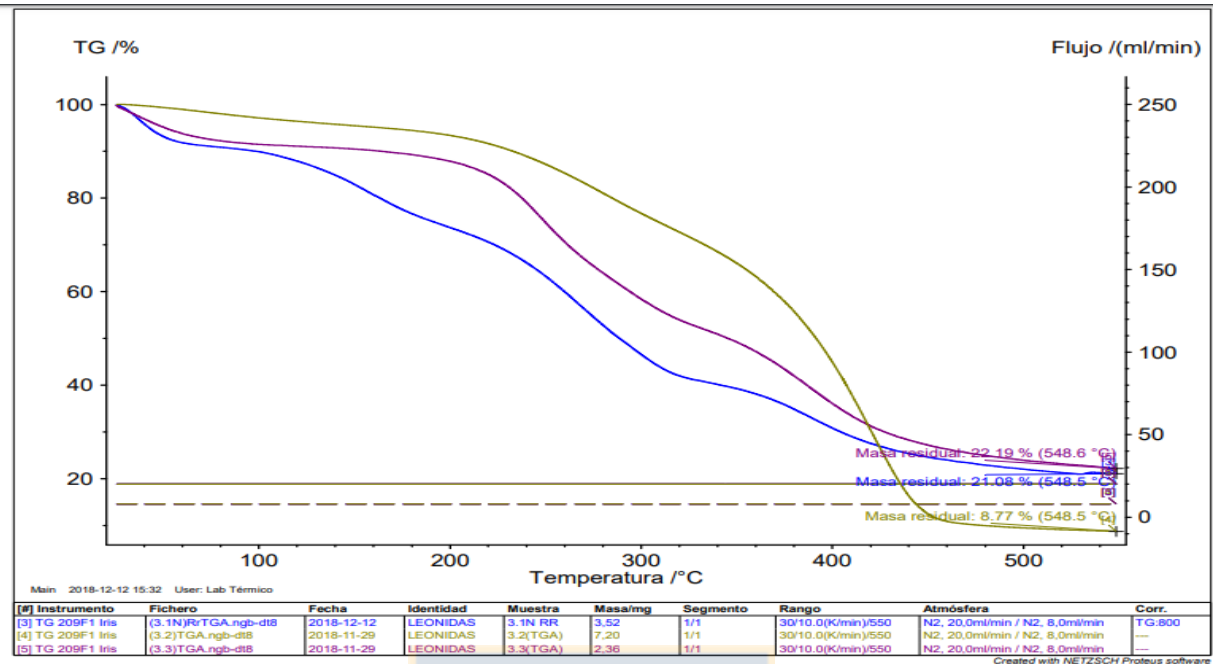


Figura 22. TGA de los hidrogeles H1, H2 y H3.

Resultados por DSC:

EL GGM presenta una temperatura de fusión igual a 118.6°C con una entalpía de 109 J/g de igual manera el GGM-MA presenta una temperatura de fusión es de 70.3°C con una entalpía de 78 J/g. Al realizar la inserción del grupo metacrílico disminuye la temperatura de fusión.

Los hidrogeles H1 y H2 presentan una temperatura de fusión de 79.3°C y 138.4°C con una entalpía 21.2 J/g y 63.15 J/g, respectivamente. El hidrogel H2 tiene mayor punto de fusión, esto debido a la presencia de los grupos carboxílicos, cuyos puentes de hidrógenos son fuertes. Los peak hacia arriba indican la generación de un proceso exotérmico (ver Figuras 53, 54 y 55 de anexos).

4.4 Microscopía electrónica de barrido SEM

Se observan las micrografías de los hidrogeles cargados con Cu(II) y el análisis EDX de los elementos presentes en un área específica, presentando el porcentaje de cada uno de ellos. El estudio del hidrogel H1 fue realizado con las muestras de capacidad máxima para cobre 700 mg/L y cadmio 700 mg/L (ver Figuras 23 y 24) y para H3 sin contactar con arsénico (ver Figura 25). En estas figuras se puede observar que los hidrogeles poseen una estructura superficial altamente porosa.

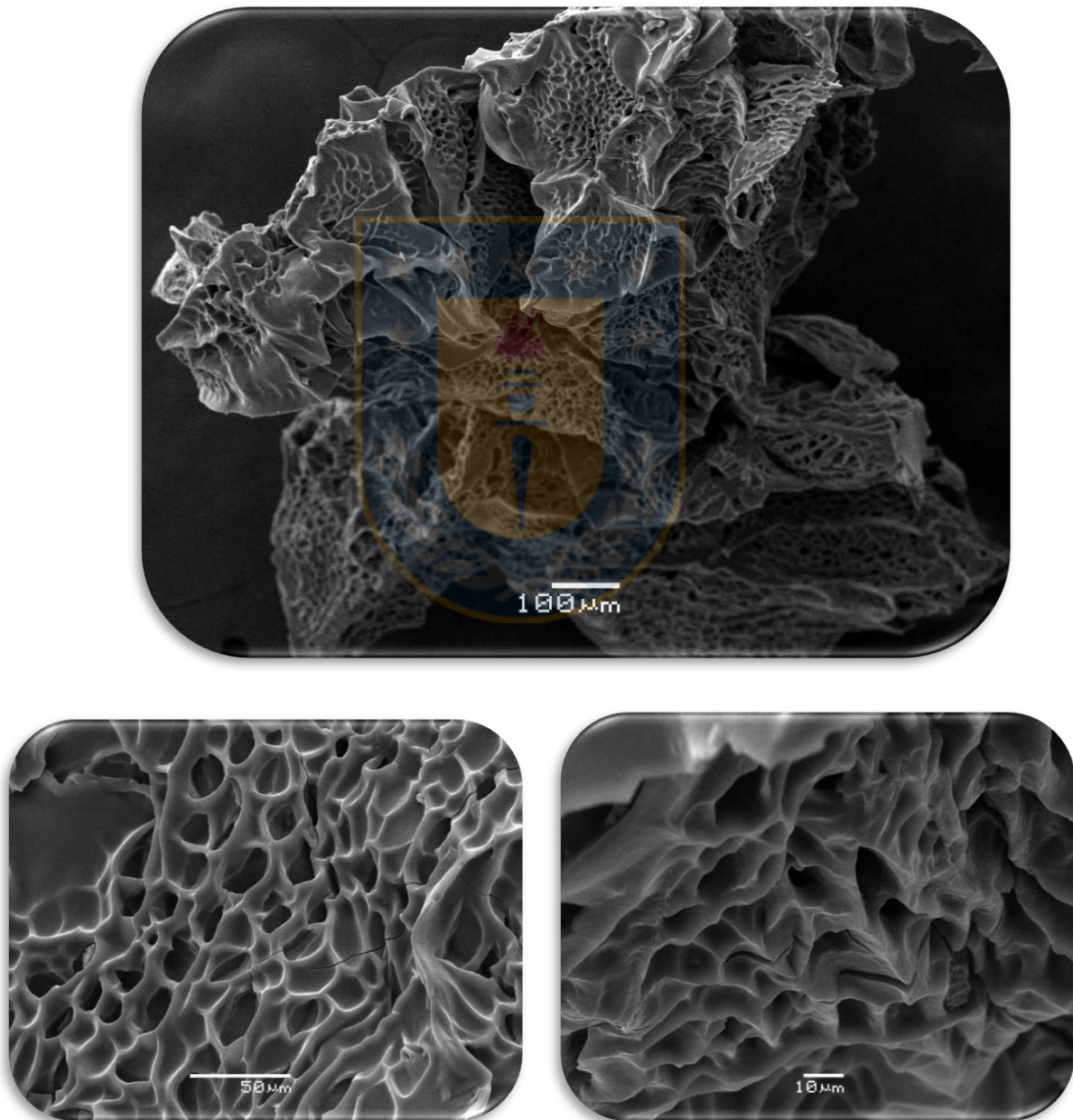


Figura 23. SEM de hidrogel H1 cargada con Cu(II) 700mg/L 25°C, 100um, 50um y 10um.

Existe azufre en el sistema, lo que indica la presencia de grupos sulfónicos en el hidrogel (ver Tabla 9).

Tabla 9. EDX H1, cobre

Element	Weight%	Atomic%
C	33.67	41.35
N	15.01	15.81
O	43.35	39.97
S	4.46	2.05
Cu	3.51	0.81
Totals	100	

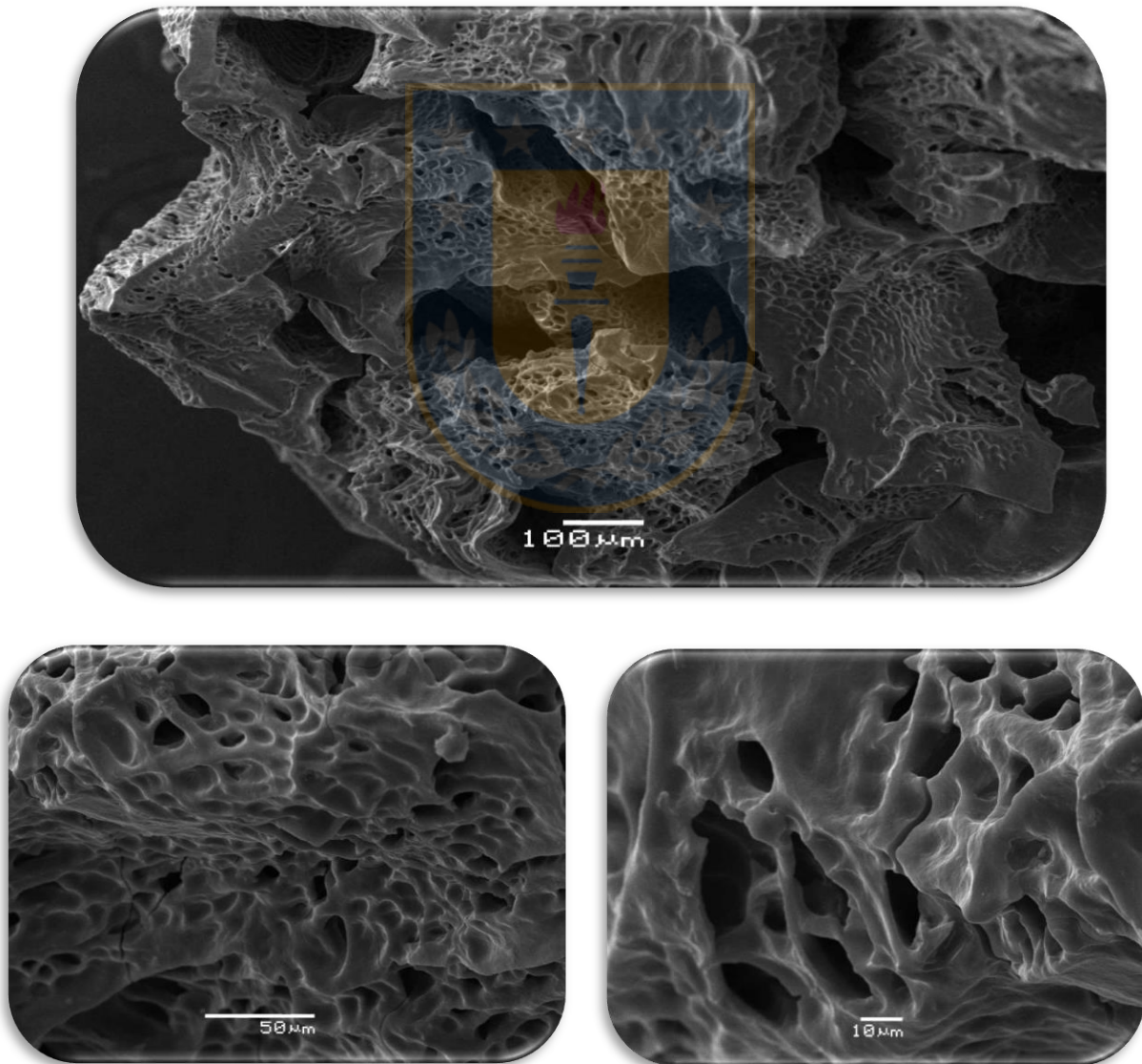


Figura 24. SEM hidrogel H1 cargado con cadmio, contacto 700mg/L 25°C, 100um, 50um y 10um.

La composición de una zona determinada del biopolímero muestra la presencia de carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre. Además de cadmio, que fue retenido en el proceso de adsorción (ver Tabla 10).

Tabla 10. EDX H1, Cadmio.

Element	Weight%	Atomic%
C	35.41	41.56
N	29.35	29.54
O	31.91	28.12
S	1.13	0.50
Cd	2.20	0.28
Totals	100	

En Figura 25 se muestra el SEM del hidrogel H3, donde se observa que el hidrogel está presente como partículas de forma irregular y con superficie lisa (hidrogel sin contactar).

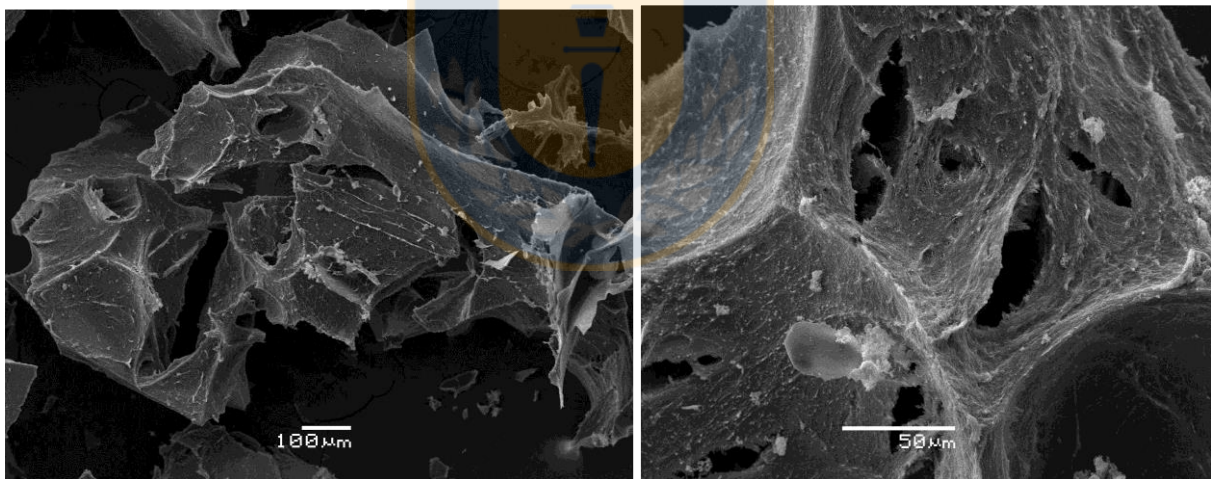


Figura 25. SEM del hidrogel H3 sin contactar, 100um y 50um

Tabla 11. EDX H3, sin contactar con arsénico.

Element	Weight%	Atomic%
C	39.29	47.02
N	11.04	11.33
O	43.08	38.70
S	6.58	2.95
Totals	100	

4.5 Grado de Hinchamiento

El grado de hinchamiento es la capacidad de absorción de agua por gramo de hidrogel, que permite conocer la exposición de los sitios activos para la remoción de los iones metálicos. Es una de las propiedades de mayor relevancia que permitirá, en teoría, que los iones difundan en los poros de la matriz entrecruzada, favoreciendo el encuentro entre el/los ion(es) con los grupos funcionales capaces de retenerlos. Esta propiedad se ve influenciada por diversos factores estructurales de la matriz polimérica, tales como: grado de entrecruzamiento, concentración, naturaleza de los grupos funcionales, naturaleza del solvente, entre otras [28].

En la Tabla 12 se muestran los resultados de la capacidad máxima de absorción de agua expresada en gH₂O/g de hidrogel sintetizado. De acuerdo al grado de hinchamiento de los hidrogeles se pueden clasificar en [39]:

- Xerogel (0 g H₂O/g) son aquellos que no tienen la capacidad de absorber agua
- Hidrogel (0 a 100 g H₂O/g) que corresponde a la clasificación en estudio, teniendo una capacidad para absorber agua y disponer de una buena exposición de los sitios de intercambio iónico para la remoción de los metales
- Súper absorbentes (sobre los 100 g H₂O/g) aquellas que absorben grandes cantidades de agua, esta tiene la característica de ser muy blanda para realizar estudios de retención de iones.

Tabla 12. Capacidad máxima de absorción de agua.

Hidrogel	Absorción de agua (g H ₂ O/g hidrogel)
H1	22.72
H2	11.97
H3	12.8

El grado de hinchamiento de los hidrogeles permite conocer la capacidad máxima de absorción de agua. Se puede observar la siguiente tendencia en la absorción de los hidrogeles sintetizados H1 > H3 > H2, que está relacionada con la presencia de grupos funcionales hidrofílicos en la matriz polimérica.

4.6 Estudio de adsorción a distintos pH

El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en el adsorbente, debido al hecho de que los iones hidrógeno se transforman en un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, el efecto es distinto para ambos casos.

4.6.1 Hidrogel H1

De las Tablas 13, 14 y 15 se puede evidenciar que la variación en la composición porcentual del GMM-MA y el monómero utilizado a distintos pH no genera grandes variaciones en la adsorción, esta se mantiene sobre el 90%, por lo que es óptimo trabajar al 40% de GGM-MA y 60% ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfónico, ya que es importante que el hidrogel contenga la mayor cantidad de galactoglucomanano metacrilato en su composición, dejando abierta la posibilidad de trabajar con una composición de GGM-MA mayor. La formación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ comienza a pH 7.0, a pH 5.6 se forma $\text{Cu}(\text{OH})_2$, a pH superior a 6.0 se generan óxidos de plomo en forma de precipitados en donde $\text{Pb}(\text{OH})_2$ se forma a pH 7.8, es por ello que el rango de pH está restringido y es un factor relevante en los análisis, ya que al formar precipitado disminuye la eficiencia de la adsorción.

Las Figuras 26, 27 y 28 nos muestran los resultados de miligramos de catión adsorbidos por gramo hidrogel vs pH en gráficos de barras, a modo de comparar los datos obtenidos.

Tabla 13. Porcentaje de adsorción de Cd(II) a distintos pH y porcentajes de GGM-MA (Concentración de Cd(II) 100 mg/L).

% GGM-MA en Hidrogel	pH	% adsorción Cd(II)	mg Cd(II) ads/g hidrogel
10%	3	92.0	19.5
	4	93.6	24.6
	5	92.4	14.7
20%	3	97.7	21.0
	4	98.6	27.0
	5	96.8	15.0
40%	2	92.7	27.6
	3	97.1	20.3
	4	98.5	26.9
	5	98.2	15.7
	6	98.7	28.5

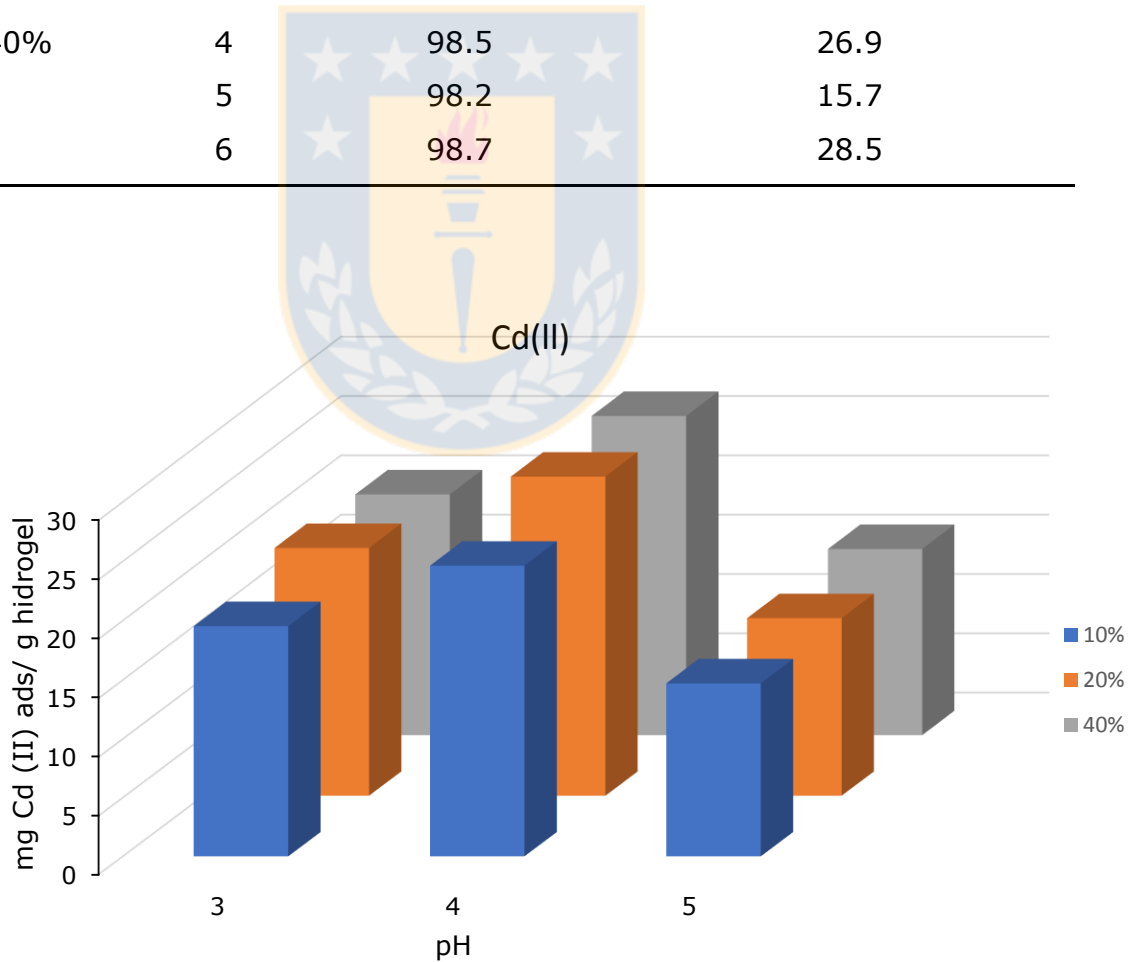


Figura 26. Porcentaje de adsorción de Cd(II) en función del pH a distintas composiciones de GGM-MA.

Tabla 14. Porcentaje de adsorción de Cu(II) a distintos pH y porcentajes de GGM-MA (Concentración de Cu(II) 100 mg/L).

% GGM-MA en hidrogel	pH	% adsorción Cu(II)	mg Cu(II) ads/ g hidrogel
10%	3	95.5	22.9
	4	96.4	23.0
	5	95.2	32.3
20%	3	99.4	24.1
	4	99.1	23.5
	5	97.5	32.0
40%	2	83.7	15.1
	3	94.3	23.0
	4	96.6	23.6
	5	94.8	31.4
	6	95.0	18.7

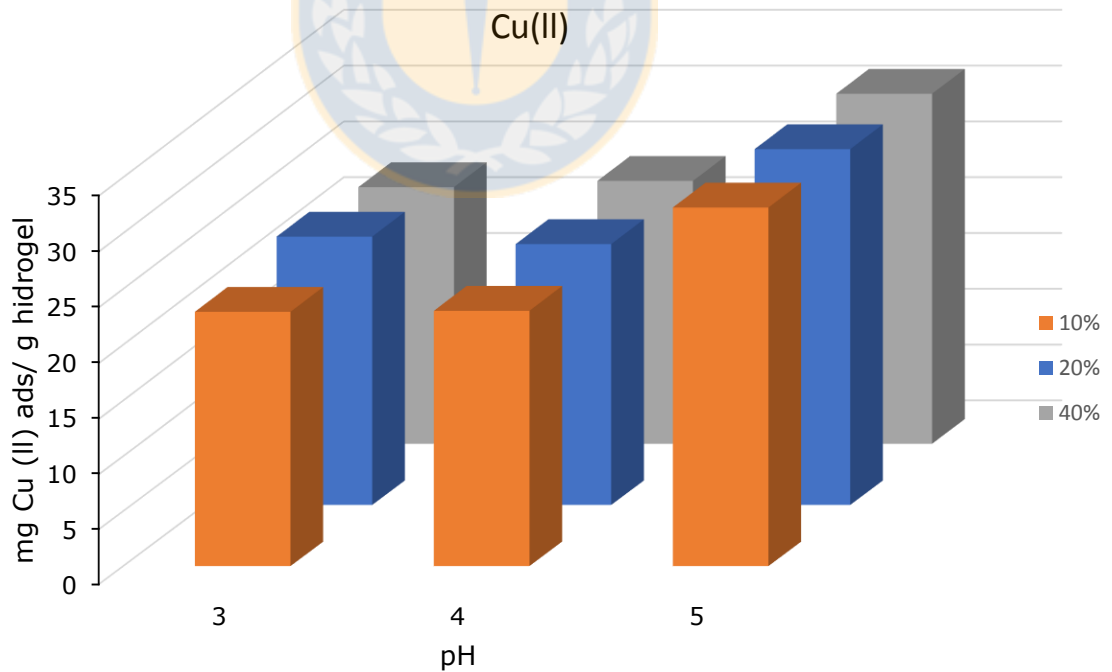


Figura 27. Porcentaje de adsorción de Cu(II) en función del pH a distintas composiciones de GGM-MA.

Tabla 15. Porcentaje de adsorción de Pb(II) a distintos pH y porcentajes de GGM-MA (Concentración de Pb(II) 100mg/L).

% GGM-MA en Hidrogel	pH	% adsorción Pb(II)	mg Pb(II) ads/g hidrogel
10%	3	96.9	26.2
	4	96.3	28.2
	5	95.7	25.4
20%	3	99.4	28.0
	4	99.4	29.4
	5	99.1	26.4
40%	2	90.6	27.8
	3	93.6	26.6
	4	93.1	27.8
	5	93.2	25.5

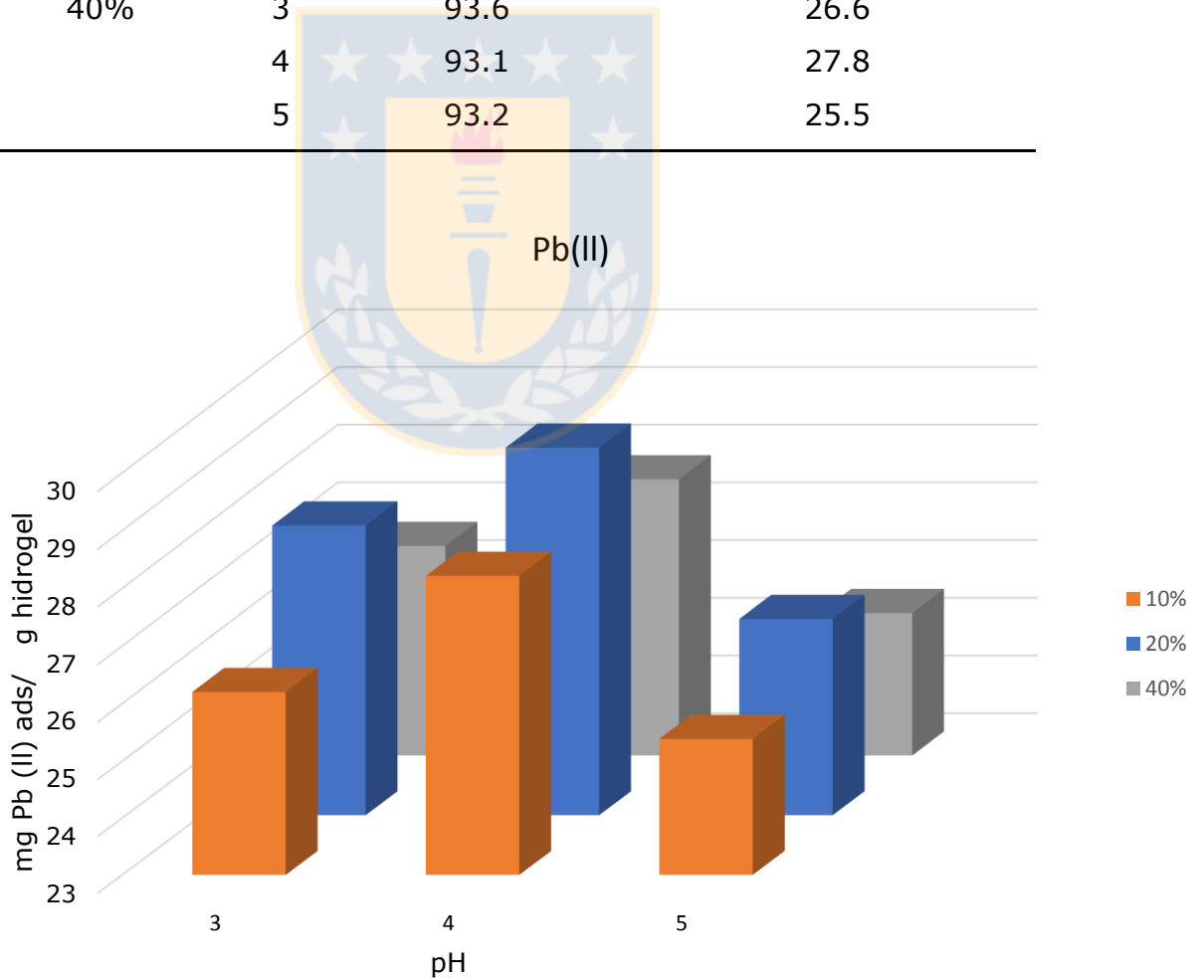


Figura 28. Porcentaje de adsorción de Pb(II) en función del pH a distintas composiciones de GGM-MA.

Las pruebas realizadas para los hidrogeles con 40% de GGM-MA indican que a mayor pH se favorece la adsorción de iones metálicos en solución acuosa, teniendo un óptimo a pH 4. En la tabla 16 se registran las adsorciones para estas condiciones, en donde el Cd(II), Cu(II) y Pb(II) presentan un 98.7%, 96.6% y 93.6% de adsorción, respectivamente. A mayor pH la cantidad de iones hidrógenos en solución es menor, así, la competencia entre los iones metálicos y los protones se ve disminuida, favoreciendo la captación de los iones metálicos en solución acuosa en los sitios activos del hidrogel. A valores más altos de pH es posible la presencia de precipitados de los iones Cu(II), Pb(II) y Cd(II) como hidróxidos, por lo que la desaparición de los iones metálicos está ligada a un proceso combinado de adsorción/precipitación. Por el contrario, a pH bajos la cantidad de iones hidrógenos en solución es mayor, generando una competencia y repulsión de cargas, dificultando y disminuyendo la adsorción en el hidrogel, como se puede ver en la Figura 29.

Tabla 16. Adsorción en función del pH (Composición 40% de GGM-MA para H1, ver en anexo las concentraciones iniciales utilizadas).

pH	Cd(II)		Cu(II)		Pb(II)	
	%ads	mg/g	%ads	mg/g	%ads	mg/g
2	92.7	27.6	83.7	15.1	90.6	27.8
3	97.1	20.3	94.3	23.0	93.6	26.6
4	98.5	26.9	96.6	23.6	93.1	27.8
5	98.2	15.7	94.8	31.4	93.2	25.5
6	98.7	28.5	95.0	18.7	-	-

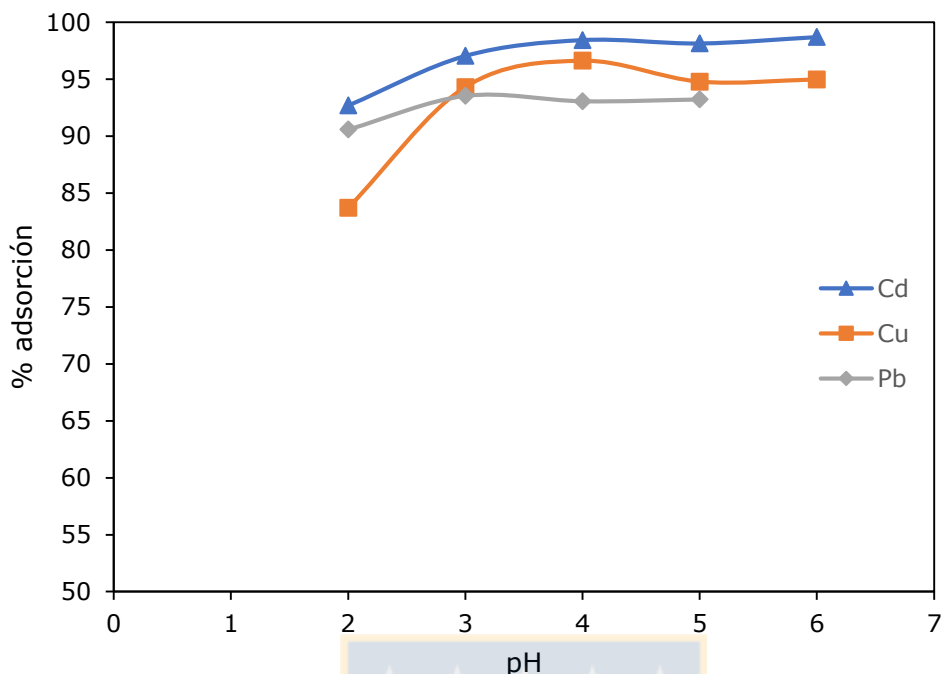


Figura 29. Adsorción en función del pH, hidrogel H1, 40% de GGM-MA.

4.6.2 Hidrogel H2 sintetizado con 40% de GGM-MA

Los grupos carboxílicos en solución acuosa se encuentran en equilibrio con sus especies ionizadas, que corresponden al anión carboxilato y el ion hidrógeno. El hidrogel H2 que cuenta con grupos carboxílicos no genera adsorción para iones Cu(II), una leve adsorción de iones para Cd(II) y Pb(II), con una adsorción máxima de 36.1% a pH 6 (ver Tabla 17 y 18). Esto se puede deber a que los grupos carboxílicos son ácidos débiles, por lo que poseen menor fuerza para captar los iones en solución. Además, este hidrogel posee una baja capacidad de hinchamiento, debido a que es un sistema entrecruzado con EGDM, lo que dificulta aún más el proceso de adsorción. El hidrogel H2 capta en orden decreciente Pb(II), Cd(II) y Cu(II), que es concordante con el orden en los radios iónicos, donde a mayor radio iónico mayor es la facilidad para captar los iones metálicos en solución.

Tabla 17. Adsorción en función del pH Cd(II) (100mg/L, 40% GGM-MA).

pH	% adsorción Cd (II)	mg Cd (II) ads/ g hidrogel
3	10.3	2.1
4	0.0	0.0
5	7.0	1.6

Tabla 18. Adsorción en función del pH Pb(II) (100mg/L, 40% GGM-MA).

pH	% adsorción Pb (II)	mg Pb (II) ads/ g hidrogel
3	0	0
4	18.2	4.7
5	28.4	7.6
6	36.1	10.1

4.6.3 Hidrogel H3

Este hidrogel posee grupos funcionales de amonio cuaternario que se encuentran en el grupo de extractantes básicos. La variación porcentual de GGM-MA indica que a mayor cantidad de monómero utilizado, se genera un aumento en la adsorción de As(V) (ver Tabla 19), a pH 6 se genera el peak de adsorción con un 30.7% para 20 %m/m y 8.7 % adsorción promedio a 40%m/m, la baja adsorción puede estar influenciada con el bajo hinchamiento del hidrogel, lo que dificulta el contacto de las partículas en solución con la red del biopolímero.

Tabla 19. Adsorción de As(V) en función del pH (Concentración: pH3=56.81mg/L; pH6=67.53mg/L; pH9=55.28mg/L, en duplicado).

% GGM-MA en hidrogel	pH	% adsorción As (V)	mg As(V) ads/ g hidrogel
40%	3	3.8	0.52
	3	7.5	1.06
	6	4.5	0.75
	6	12.9	2.16
	9	0	0
	9	0	0
20%	3	11.3	1.59
	6	30.7	5.13
	9	12.3	1.68

4.7 Retención en función del tiempo.

El estudio se realizó para determinar el tiempo necesario de contacto, tiempo en donde el hidrogel alcanza el equilibrio con el ion metálico a pH 4 (pH óptimo). Los experimentos se realizaron entre 10 y 1440 minutos (ver Tabla 20).

Los resultados muestran que al minuto 10 ya se genera una alta adsorción de los iones metálicos en solución acuosa, siendo esta superior al 90%. La retención aumenta gradualmente con el tiempo hasta alcanzar un peak, el tiempo en que ocurre la máxima adsorción para Cu(II), Cd(II) y Pb(II) son 120min, 120min y 20min con adsorción de 97.8%, 98.5% y 99%, respectivamente. La capacidad de adsorción de Cu(II), Pb(II) y Cd(II) se mantiene relativamente constante, con un promedio de 22.4 mg/g, 22.52 mg/g y 35.8 mg/g (ver Figura 30). La adsorción de cadmio es mayor debido a que la concentración inicial es mayor.

En la tabla 20 se puede observar que el hidrogel capta a cortos periodos de tiempo casi la totalidad de los iones en solución, siendo el tiempo óptimo aproximadamente 40 minutos. Esto se puede atribuir a la alta afinidad de los grupos sulfónicos para captar

los iones, ya que los mg/g hidrogel se mantienen relativamente constantes durante los 1440 minutos.

Tabla 20. Estudio en función del tiempo a pH 4 (Concentraciones: Cu(II)=95.4mg/L; Cd(II)=151mg/L; Pb(II)=92.7mg/L).

tiempo	Cd (II)		Cu(II)		Pb(II)	
	%ads	mg/g hidrogel	%ads	mg/g hidrogel	%ads	mg/g hidrogel
10	91.8	33.98	97.2	22.19	99.6	22.52
20	93.4	34.93	97.1	22.20	99.9	22.60
30	98.0	35.74	96.8	22.20	99.6	22.75
40	98.2	35.64	97.1	22.17	99.5	22.71
90	98.5	37.00	97.6	22.50	99.4	22.80
120	98.6	36.31	97.8	22.64	99.1	22.85
240	98.5	36.63	97.6	23.05	99.2	22.55
360	96.6	36.30	95.7	22.71	99.5	21.97
1440	95.6	35.54	95.5	21.81	97.7	21.99

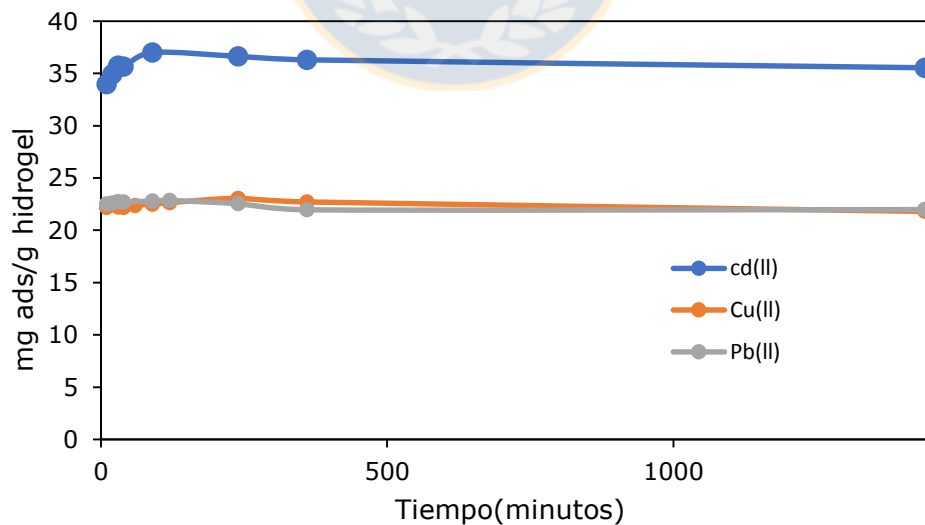


Figura 30: Adsorción de Cu(II), Cd(II), Pb(II) en función del tiempo para el hidrogel H1 a pH 4.

4.8 Estudio cinético

Los datos experimentales obtenidos por estudios en función del tiempo fueron analizados bajo el modelo de pseudo segundo orden, obteniéndose un buen ajuste experimental con un $R^2=1$ (ver figura 26, 27 y 28), lo que indica que la etapa limitante es la adsorción y no la transferencia de masa cuyo mecanismo de remoción es la quimisorción como paso dominante. Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 21, en donde se observa que la constante de velocidad de adsorción h (mg/g min) es mayor para el ion Plomo 10.3 mg/g min en relación al ion Cobre 5.1 mg/g min. Esto indica que la adsorción de Pb^{2+} es más rápida que la del Cu^{2+} .

Tabla 21. Parámetros cinéticos para H1 40% GGM-MA (Concentración: Cd(II)=151mg/L; Cu(II)=95.4mg/L; Pb(II)=92.7 mg/L).

metal	R^2	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	h (mg/g min)
Cu^{2+}	0.999	0.010	21.7	5.1
Pb^{2+}	1	0.021	21.9	10.3
Cd^{2+}	1	0.012	35.5	15.5

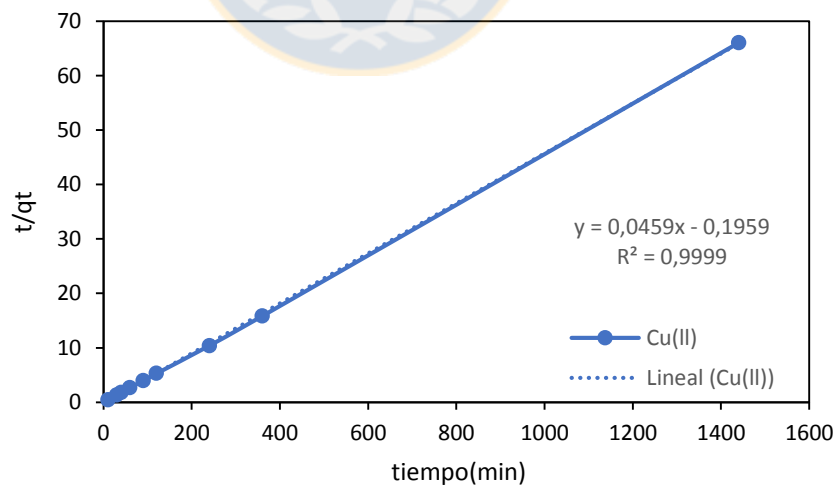


Figura 31. Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Cu(II)

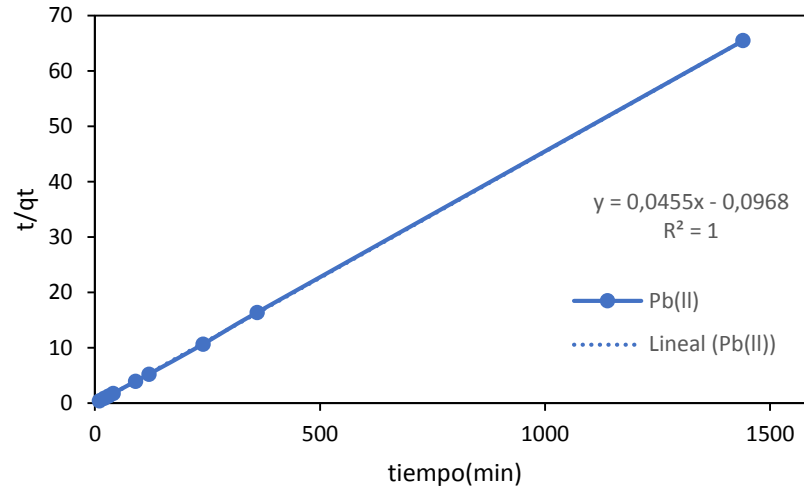


Figura 32. Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Pb(II)

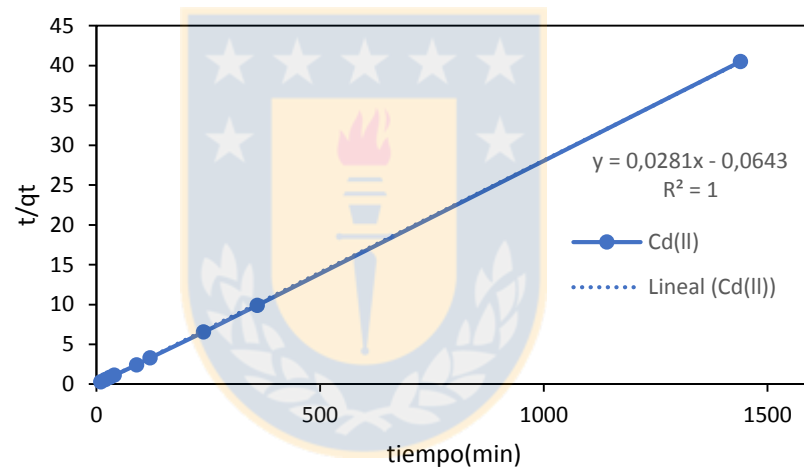


Figura 33. Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Cd(II).

4.9 Estudios de Selectividad

El coeficiente de selectividad está definido por la siguiente ecuación:

$$K_{M_1/M_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (18)$$

Donde Q_1 y Q_2 son las capacidades de adsorción del hidrogel para los iones metálicos M_1 y M_2 medidos en mg de ion metálico/g adsorbente.

Los coeficientes de selectividad son dados en la Tabla 22, en donde se observa que para las concentraciones dadas la adsorción está sobre el 90%. Los valores de $K_{M1/M2}$ para $K_{Cu/Pb}$ y $K_{Cu/Cd}$ son 1.16 y 1.09 respectivamente. Para iones de igual carga, la selectividad del hidrogel aumenta con el número atómico, el radio atómico y radio iónico. Los radios atómicos para Pb, Cd y Cu son 154, 161 y Cu 145 pm, respectivamente, y los radios iónicos de $Pb > Cd > Cu$, por lo tanto, se esperaría que fuera más selectivo al Pb(II). La experimentación indica que el hidrogel es de alto espectro y como los cationes tienen propiedades similares, la selectividad no es significativa. La selectividad disminuye con el diámetro de la esfera de hidratación del ion y es más a fin para iones de valencia más alta.

Tabla 22. Selectividad para Cu(II), Pb(II) y Cd(II).

Metal	% Adsorción	mg ads/g hidrogel
Cu(II)	99.6	10.79
Pb(II)	93.8	9.27
Cd(II)	99.8	9.89

Las concentraciones utilizadas en este estudio para Cu(II), Pb(II) y Cd(II) fueron 135.15mg/L, 123.3 mg/L y 123.5 mg/L, respectivamente.

4.10 Estudios de adsorción y desorción

El estudio de adsorción se puede ver en Tabla 23. La desorción es 100% eficiente para Pb(II), 91.8% para Cd(II) y 97.8% para Cu(II), lo que indica que el ácido débil EDTA 0.1M es capaz de eluir eficientemente los iones metálicos estudiados (ver Tabla 24).

Tabla 23. Estudio de adsorción a pH 4 (40 minutos de contacto; concentraciones: Cu(II)=135.15mg/L, Cd(II)=123.5 mg/L, Pb(II)=123.3 mg/L).

adsorción	% Adsorción Cu (II)	mg Cu (II) ads/ g hidrogel
Cu(II)	99.7	33.0
Cd(II)	99.8	29.6
Pb(II)	92.2	27.3

Ejemplo de cálculo para Cd(II):

De los datos se tiene que la masa adsorbida es de 0.61 mg y los mg de Cd(II) en la elución son 0.56 mg, luego utilizando la ecuación 19.

$$C_{\text{no eluida}} = C_{\text{adsorbida}} - C_{\text{eluida}} \quad (19)$$

Se obtiene: $C_{\text{no eluida}} = 0.0503 \text{ mg}$

La concentración no eluida es equivalente al 8.2%, dando como resultado un 91.8% de elución para Cd(II).

Tabla 24. Desorción EDTA 0.1M, tiempo contacto 40 minutos.

Metal	% metal eluido
Cu(II)	97.8
Cd(II)	91.8
Pb(II)	100

4.11 Capacidad máxima de adsorción

La capacidad máxima está determinada por el número de grupos funcionales y la naturaleza química de los mismos. Cuando los grupos funcionales del hidrogel están constituidos por especies débilmente ionizables como grupos carboxílicos y aminos, la capacidad máxima dependerá del pH de la disolución, que condiciona el grado de ionización de los grupos funcionales, es por ello que a pH 4 se consideró como el óptimo para este estudio.

4.11.1 H1

El hidrogel H1 posee una capacidad máxima de adsorción de 78.9 mg Cu(II)ads/g, 57.6 mg Cd(II) ads/g y 174.9 mg Pb(II)ads/g a 25°C. Al aumentar la temperatura se observa una disminución en la capacidad máxima de adsorción, posiblemente esta puede causar un cambio en la textura del sorbente lo que resulta en una pérdida de capacidad de adsorción (ver Figuras 34, 35 y 36).

Sin embargo, en Figuras 34, 35 y 36, se observa que el aumento en la concentración inicial conduce a un incremento en la cantidad adsorbida por gramo de bioadsorbente, en contraste con el porcentaje de adsorción que se ve disminuido (ver anexo, Tabla 30, 31 y 32). Este comportamiento puede ser debido a que a bajas concentraciones la cantidad de iones por área de bioadsorbente es menor que a altas concentraciones, es decir, la relación de sitios activos y la cantidad total de iones metálicos es alta y por lo tanto todos los cationes pueden interactuar más fácilmente con estos sitios activos en el bioadsorbente y ser, por lo tanto, removidos de la solución. Este comportamiento también puede ser atribuido a un incremento en la fuerza motriz, dado por el gradiente de concentración, el cual supera la resistencia de la transferencia de masa entre el bioadsorbente y el medio de adsorción, dado por el incremento en la velocidad de difusión de los iones metálicos.

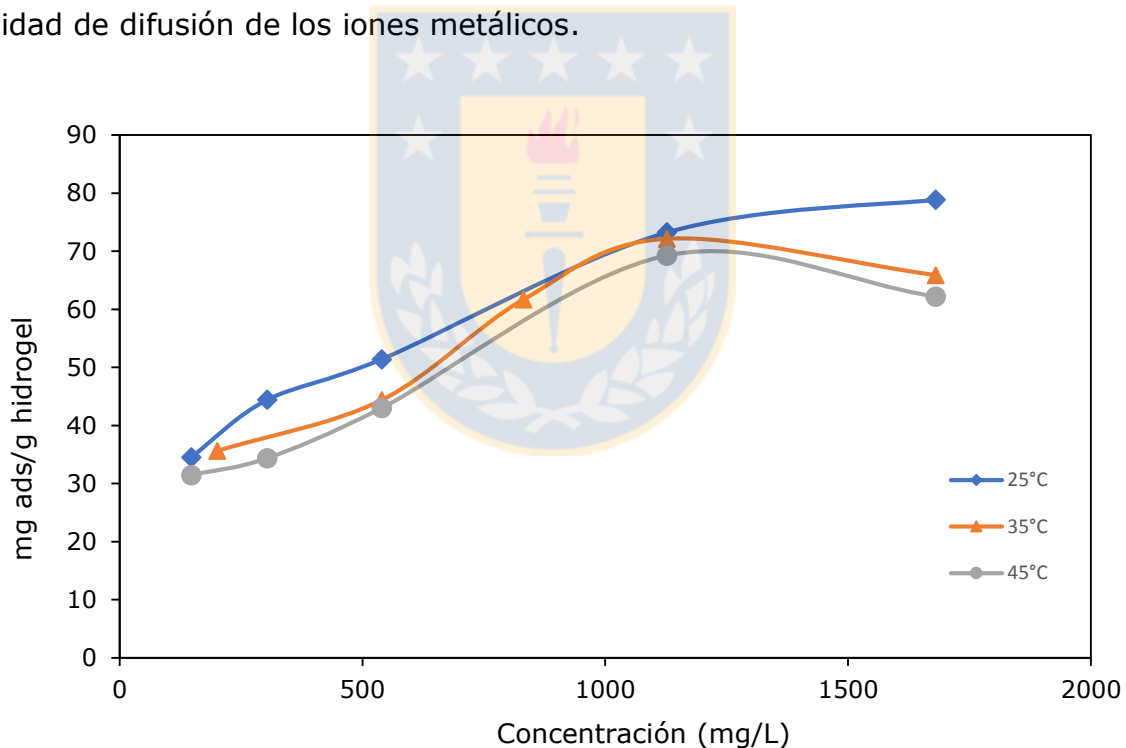


Figura 34. Capacidad máxima de adsorción de Cu(II) para el hidrogel H1 a pH 4.

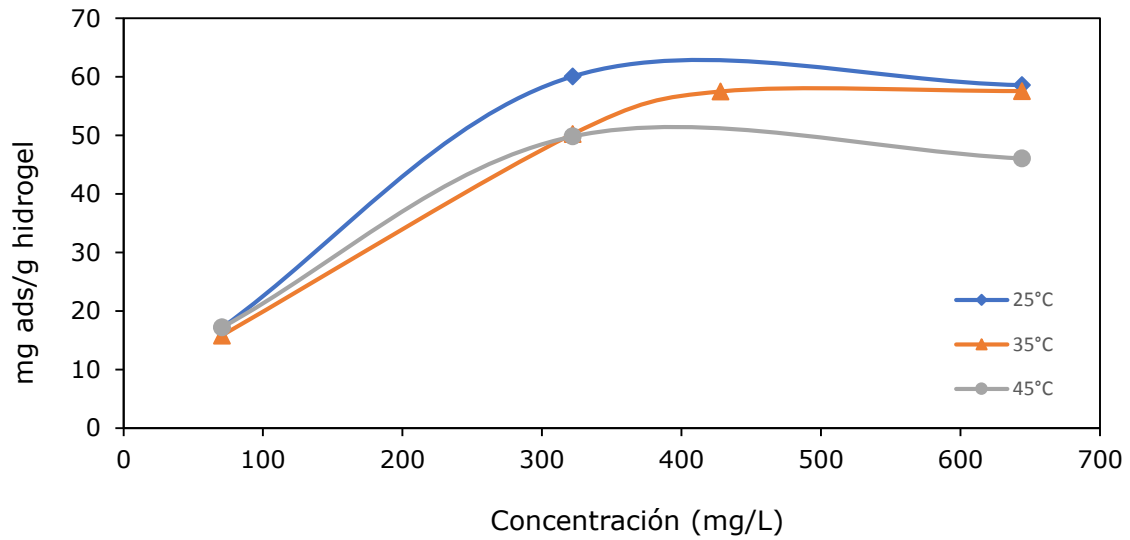


Figura 35. Capacidad máxima de adsorción de Cd(II) para el hidrogel H1 a pH 4.

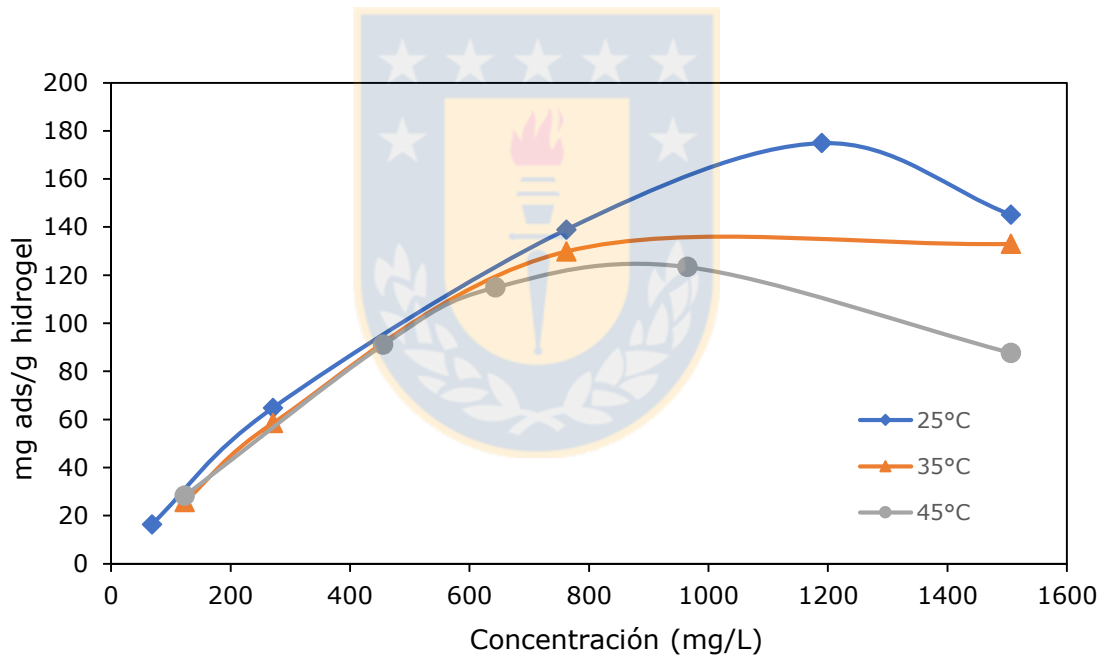


Figura 36. Capacidad máxima de adsorción de Pb(II) para el hidrogel H1 a pH 4.

4.11.2 H3

Del estudio de capacidad máxima para H3 (ver Figura 33) los resultados indican que retiene a bajas concentraciones con un máximo de 50 mg/L, es por ello que es preciso realizar el estudio con concentraciones menores a 50mg/L. Los estudios de adsorción se realizaron a pH 6, en donde el arsénico está en su forma pentavalente. El hidrogel H3 posee un grado de hinchamiento de 12.8 gH₂O/g, que es un valor bajo, lo que podría explicar la dificultad que tienen los iones de As(V) para interaccionar con los sitios activos como podemos ver en Figura 37.

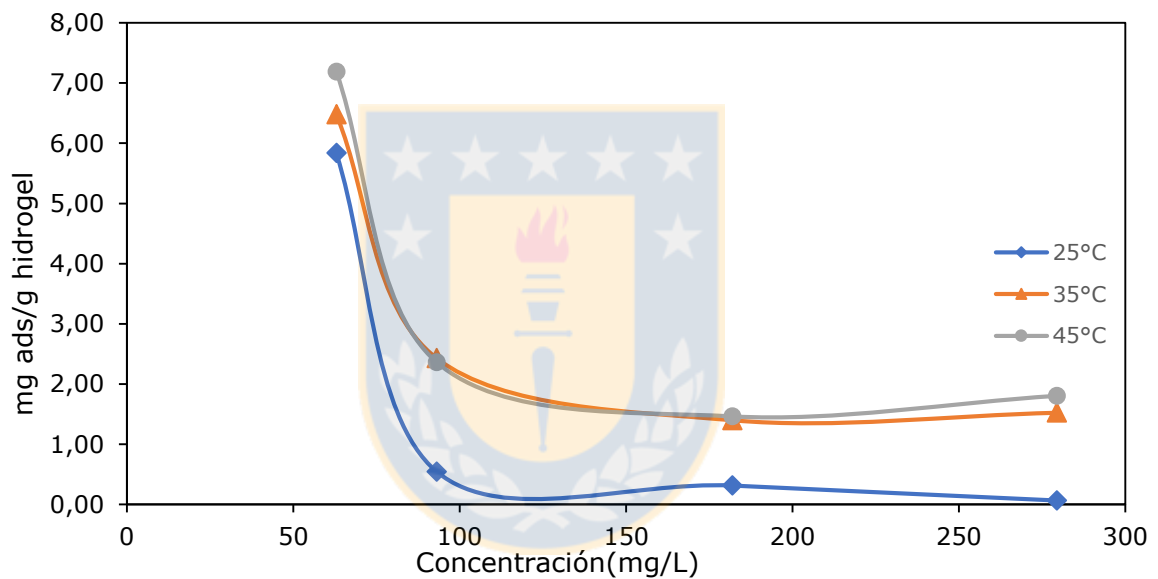


Figura 37. Capacidad máxima de adsorción de As(V) para el hidrogel H3 a pH 6.

4.12 Isothermas

Se presentan las isothermas de adsorción, que describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a una temperatura constante. Este comportamiento puede explicarse si se considera la saturación progresiva de la monocapa de adsorción de cada partícula de bioadsorbente, donde a medida que la concentración inicial aumenta, una mayor cantidad de moléculas se van adhiriendo a la superficie saturándola hasta un valor constante, correspondiente a la capacidad máxima de adsorción.

El ajuste de la isoterma de Langmuir para Cu(II), Cd(II) y Pb(II) es de 0.97, 1.00 y 0.95, respectivamente y el modelo de Freundlich se ajusta con un R^2 igual a 0.92 aproximadamente para los tres metales a 25°C, 35°C y 45°C. De los parámetros de Langmuir los valores R_L están entre $0 < R_L < 1$, lo que indica que el proceso de adsorción es favorable, el valor de q_{\max} disminuye con el aumento de la temperatura lo que indicaría un cambio en la textura del sorbente que desemboca en una pérdida de capacidad de adsorción, desestabilizando o inhibiendo los sitios activos en una baja proporción. Los q_{\max} Cu(II) a 25, 35 y 45°C son 82.6 mg/g, 72.46 mg/g y 69.4 mg/g, para Cd(II) los q_{\max} a 25, 35 y 45°C son 58.8 mg/g, 60 mg/g y 46.7 mg/g, y para Pb(II) los q_{\max} a 25, 35 y 45°C son 151.5 mg/g, 143 mg/gr, 92.6 mg/g, respectivamente (ver Figuras 38, 39 y 40), donde q_{\max} en orden decreciente sería $q_{\max}Pb(II) > q_{\max}Cu(II) > q_{\max}Cd(II)$. De los parámetros de Freundlich todos los valores de n que indican la intensidad de adsorción están entre 1 y 10 por lo tanto, es favorable la adsorción (ver Tabla 25).

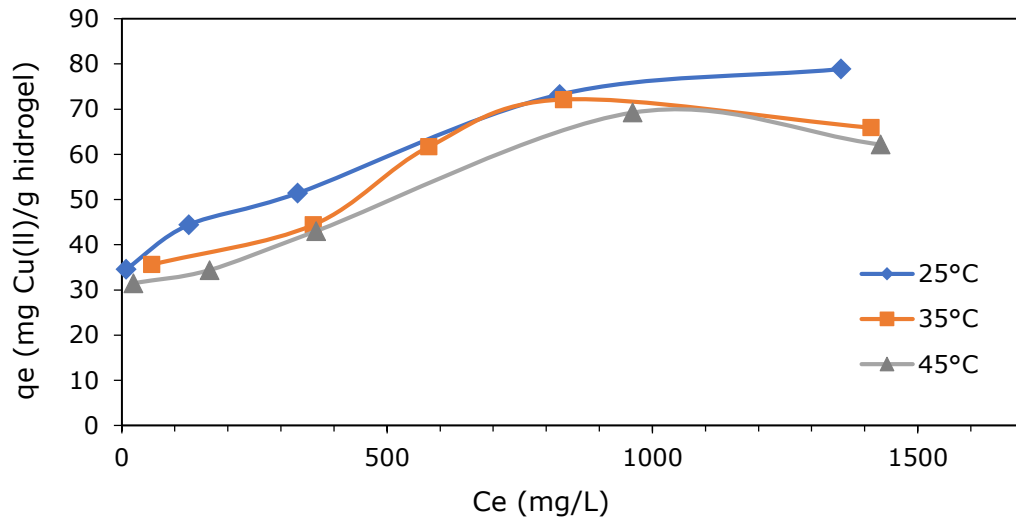


Figura 38. Isotherma de adsorción de Cu(II) para el hidrogel H1 a pH 4.

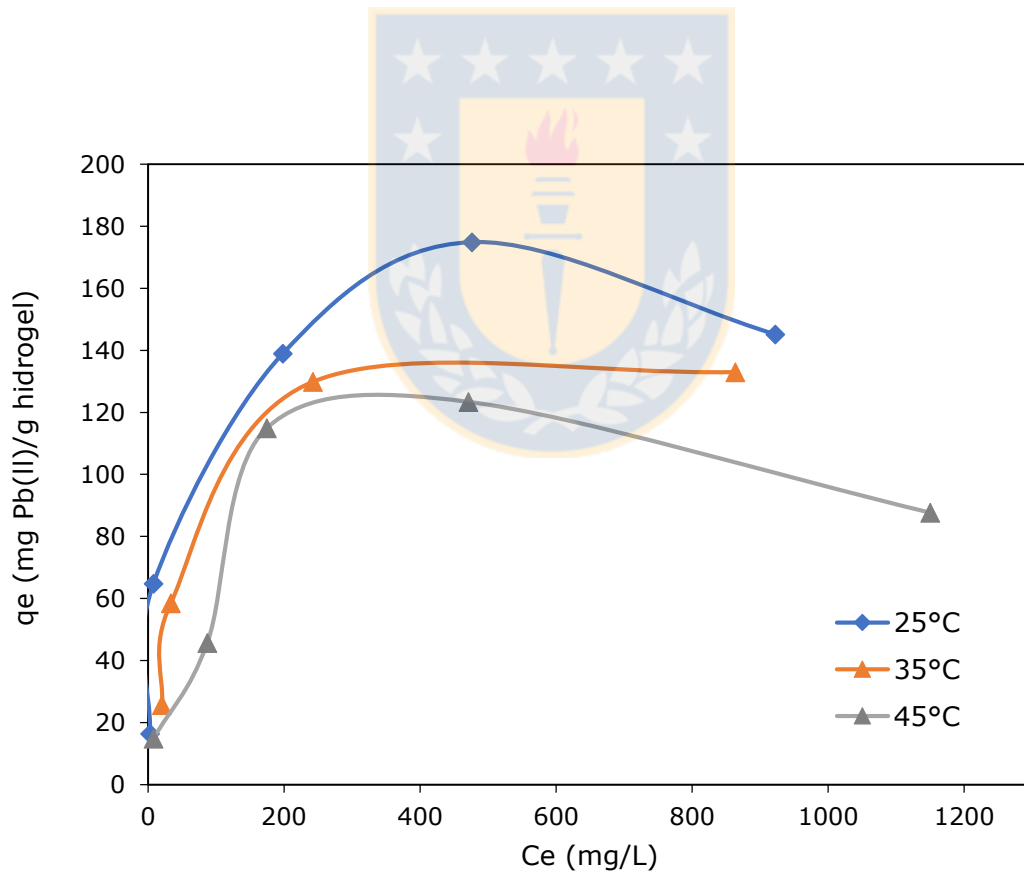


Figura 39. Isotherma de adsorción de Pb(II) para el hidrogel H1 a pH 4.

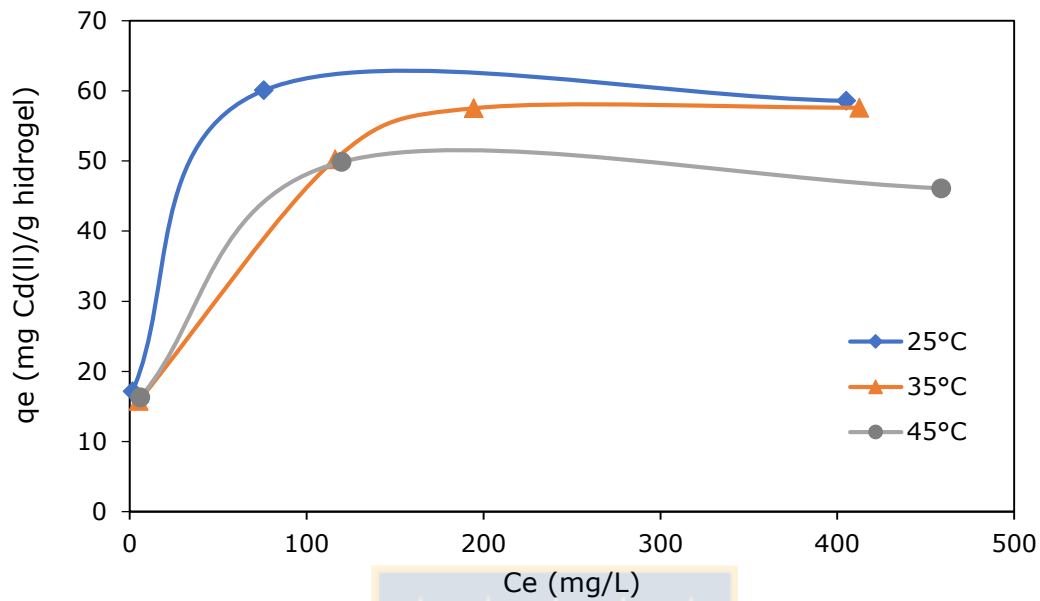


Figura 40. Isotherma de adsorción de Cd(II) para el hidrogel H1 a pH 4.

Los parámetros de Langmuir q_{\max} , R_L y b son obtenidos graficando C_{eq}/q_e vs C_{eq} (ver Figura 41, 42 y 43).

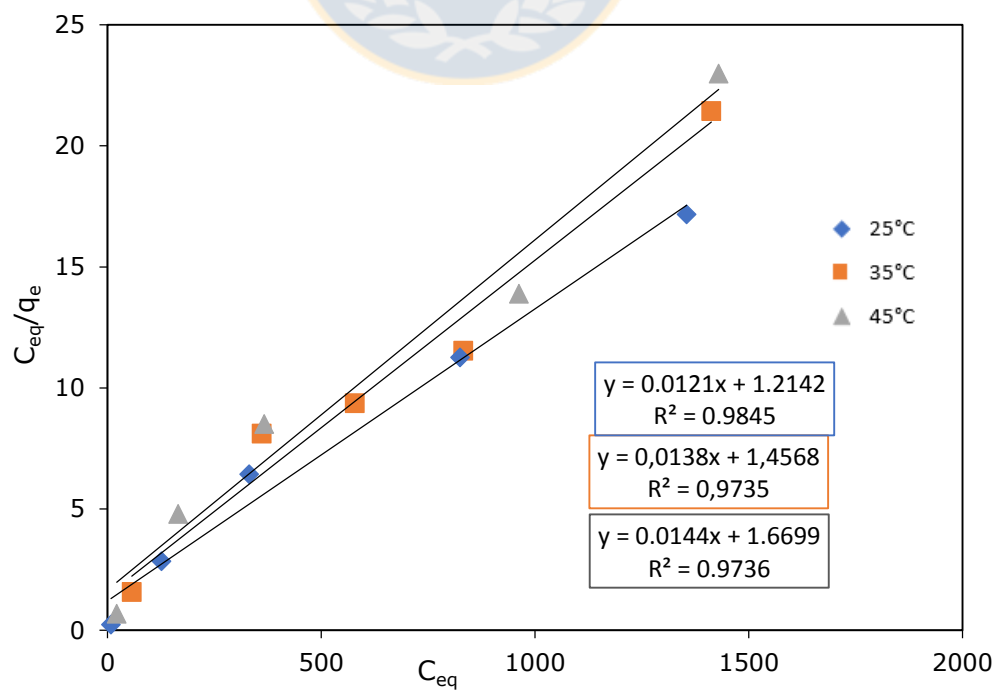


Figura 41. Ajuste de la isoterma de Langmuir para el hidrogel H1 Cu(II) a 25°, 35° y 45°C.

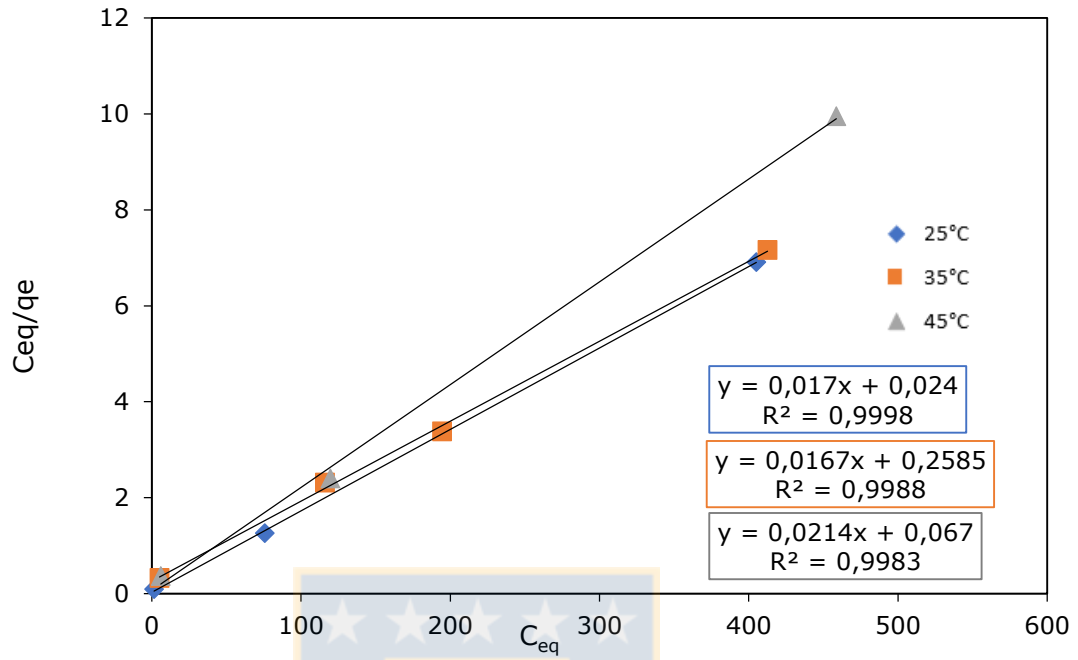


Figura 42. Ajuste de la isoterma de Langmuir para el hidrogel H1 Cd(II) a 25°, 35° y 45°C.

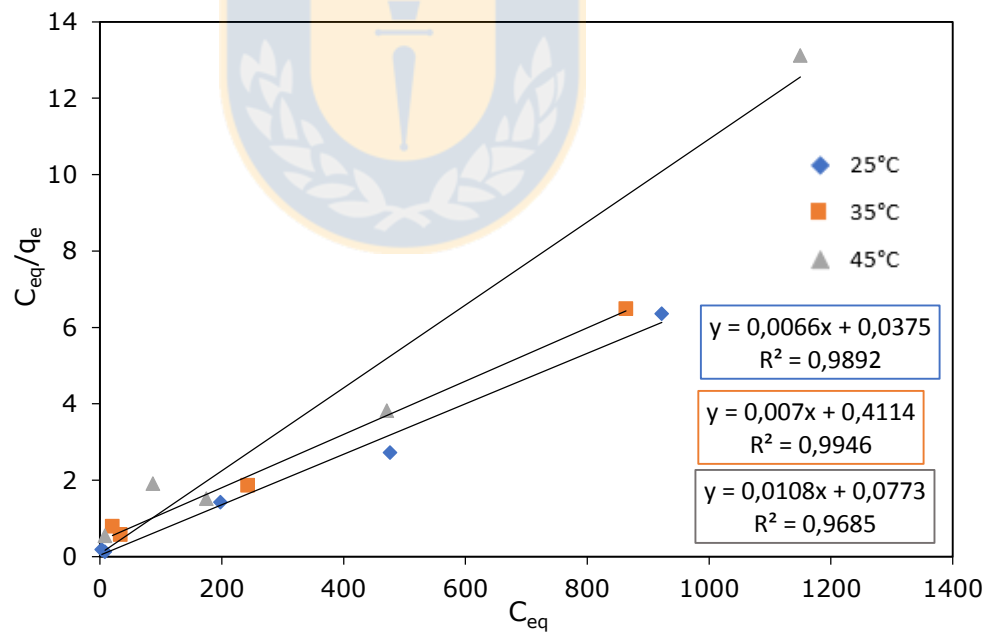


Figura 43. Ajuste de la isoterma de Langmuir para el hidrogel H1 Pb(II) a 25°, 35° y 45°C.

Se observa que el ajuste de los datos experimentales (ver Tabla 25) obedece tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich. La aplicabilidad de ambos modelos, implica que la adsorción se presenta en monocapa y exhibe condiciones de superficie heterogénea que existen conjuntamente bajo las condiciones experimentales empleadas, indicando que la adsorción de cationes es probablemente compleja, involucrando más de un mecanismo.

Tabla 25. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la retención de Cu(II), Cd(II) y Pb(II).

Ajuste	Parm.	Cu(II)			Cd(II)			Pb(II)		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir	q_{\max}	82.6	72.4	69.4	58.8	60.0	46.7	151.5	143	92.6
	b	0.001	0.009	0.01	0.71	0.067	0.27	0.18	0.013	0.014
	R^2	0.96	0.97	0.97	1.00	1.00	1.00	0.92	0.97	0.92
	R_L	0.40	0.34	0.44	0.02	0.17	0.05	0.08	0.40	0.50
Freundlich	n	6.20	4.52	5.26	4.19	3.13	3.82	2.87	2.46	2.40
	K_F	22.8	14.2	15.6	16.6	9.60	11.0	18.37	10.49	7.70
	R^2	0.92	0.87	0.81	0.92	0.87	0.81	0.92	0.87	0.81

Los parámetros de Freundlich K_F y n son obtenidos al graficar $\ln q_e$ vs $\ln C_{eq}$ (ver Figura 44, 45 y 46)

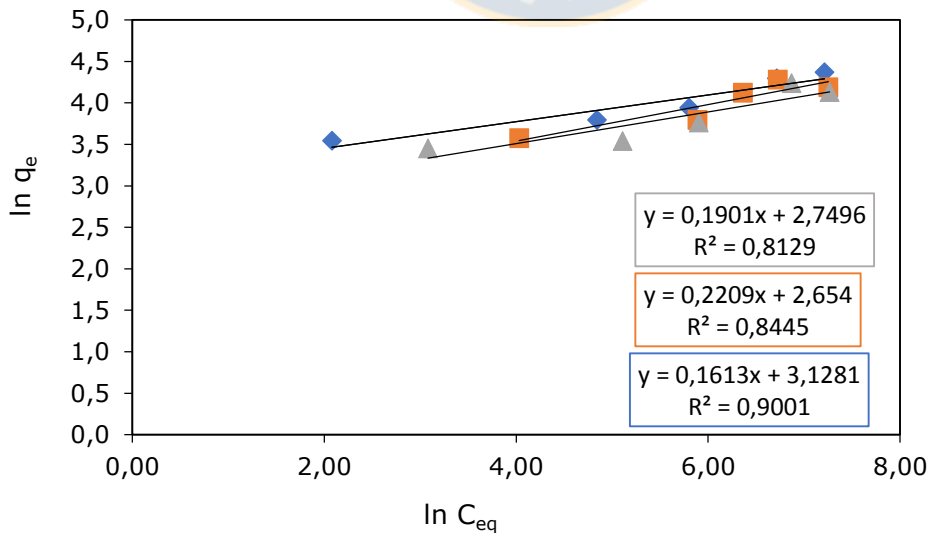


Figura 44. Ajuste de la isoterma de Freundlich para el hidrogel H1-Cu(II) a 25°, 35° y 45°C.

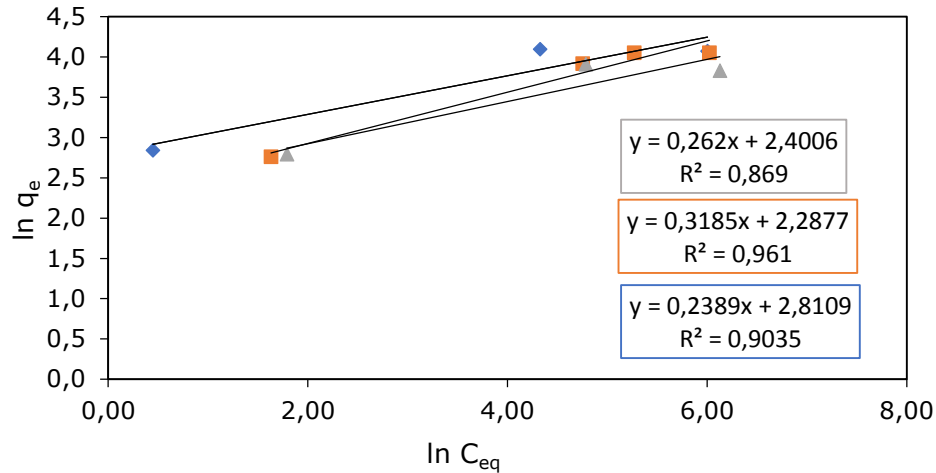


Figura 45. Ajuste de la isoterma de Freundlich para el hidrogel H1-Cd(II) a 25°, 35° y 45°C.

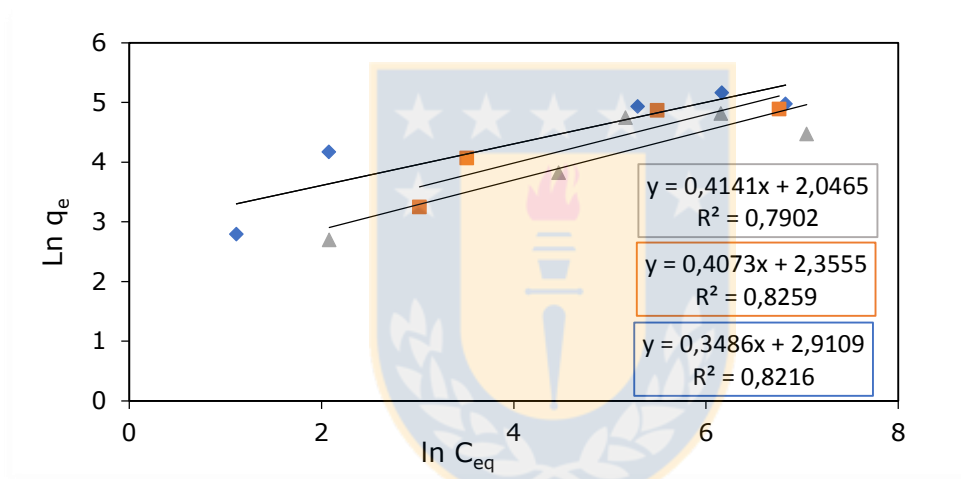


Figura 46. Ajuste de la isoterma de Freundlich para el hidrogel H1-Pb(II) a 25°, 35° y 45°C.

4.13 Parámetros Termodinámicos

K_o es la constante de equilibrio aparente y su valor se calculó mediante la intercepción entre $\ln(C_{ads}/C_{eq})$ vs C_{ads} . Los valores de K_o para Cu(II), Cd(II) y Pb(II) se resumen en las Tablas 26, 27 y 28. La entalpía y entropía fueron calculadas a partir de la gráfica $\ln(K_o)$ vs $\frac{1}{T}$ entre las temperaturas 298.15 K, 308.15 K y 318.15 K y los valores de los parámetros termodinámicos se pueden ver en las Tablas (24, 25 y 26). Los valores de entalpía otorgan información del tipo de adsorción, para valores de entalpía entre 40-800Kj/mol (ver Tabla 3) se puede estimar que el proceso es por quimisorción y es exotérmico y la energía libre de Gibbs negativa indicaría que la adsorción es espontánea

para las condiciones de trabajo en los tres metales e indica la viabilidad del proceso de adsorción.

Tabla 26. Parámetros termodinámicos para la adsorción de Cu(II) para H1 a pH 4.

T[K]	ΔG° [KJ]	lnKo	ΔH° [KJ/mol]	ΔS° [KJ/mol K]
298.15	-10.77	4.34	-137.43	-0.42
308.15	-5.00	1.95		
318.15	-2.31	0.87		

Tabla 27. Parámetros termodinámicos para la adsorción de Pb(II) para H1 a pH 4.

T[K]	ΔG° [KJ]	lnKo	ΔH° [KJ/mol]	ΔS° [KJ/mol K]
298.15	-9.70	3.91	-82.5	-0.246
308.15	-5.67	2.21		
318.15	-4.85	1.83		

Tabla 28. Parámetros Termodinámicos para la adsorción de Cd(II) para H1 a pH 4.

T[K]	ΔG° [KJ]	lnKo	ΔH° [KJ/mol]	ΔS° [KJ/mol K]
298.15	-12.64	5.10	-65.46	-0.178
308.15	-9.30	3.63		
318.15	-9.13	3.45		

De la representación gráfica de Van't Hoff se obtienen los parámetros termodinámicos, estos presentan un ajuste del $R^2=0.962$ para Cu(II), $R^2=0.893$ para Pb(II) y $R^2=0.840$ para Cd(II) (ver Figuras 47, 48 y 49).

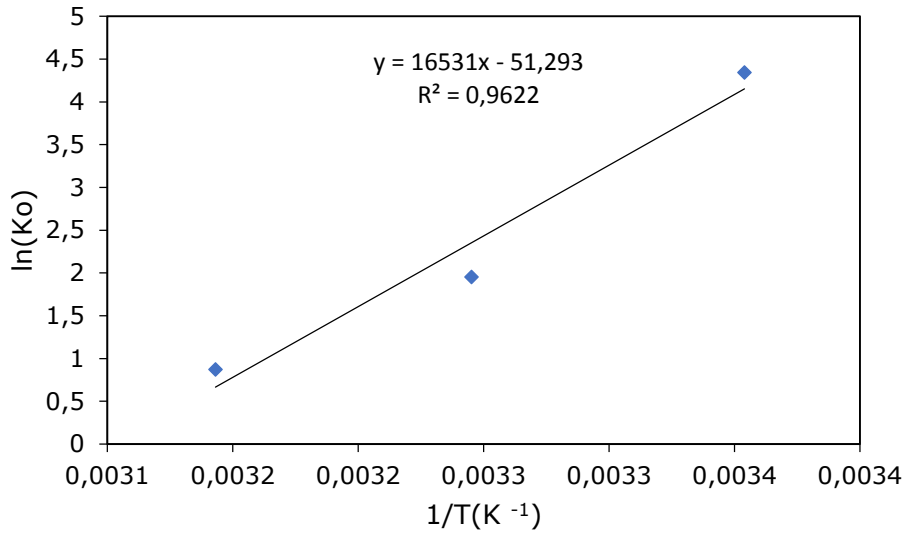


Figura 47. Representación de la ecuación de Van't Hoff para la determinación de ΔH° y ΔS° de Cu(II).

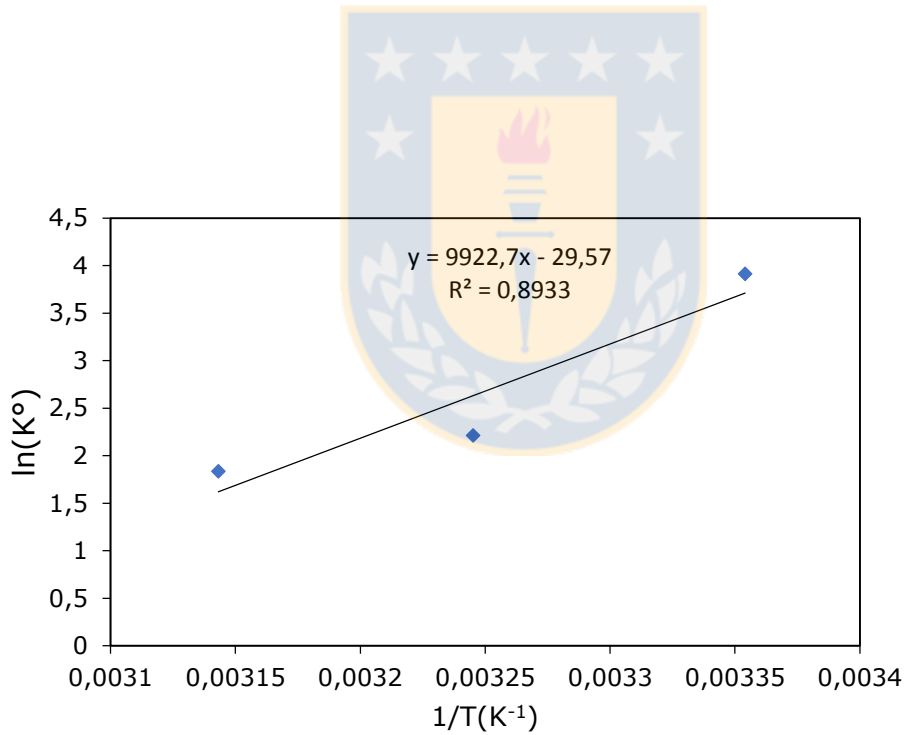


Figura 48. Representación de la ecuación de Van't Hoff para la determinación de ΔH° y ΔS° de Pb(II).

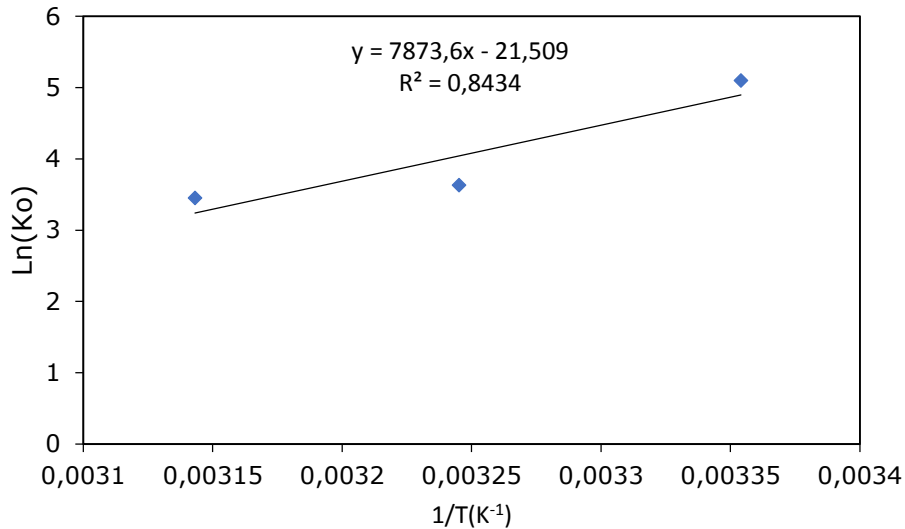


Figura 49. Representación de la ecuación de Van't Hoff para la determinación de ΔH° y ΔS° de Cd(II).

4.14 Columnas de adsorción

Se realizaron dos contactos y dos eluciones sujetos a las siguientes condiciones de operación expuestas en la Tabla 8, siendo la altura del lecho 0.6 cm equivalente a un volumen lecho igual a 0.65 cm³ y un caudal de 1.38 mL/min.

Para las condiciones anteriormente mencionadas se obtuvo en el primer contacto un 50.42 % de retención del contaminante inorgánico en el hidrogel. En la elución 1 el EDTA fue capaz de remover gran parte del Pb(II) con un 80.4%. Posteriormente en el contacto 2 se adsorbe en el hidrogel un 66.5% del contaminante y la elución 2 remueve un 50% del Pb(II), en donde 0.94 mg de Pb(II) habían quedado sin remover en la elución 1. Se aprecia que el hidrogel aumenta la capacidad de adsorción al realizar el segundo contacto, esto verifica que el hidrogel es más eficiente a concentraciones menores, ya que en el segundo contacto la concentración es de 19.7mg/L. Por otra parte, el EDTA remueve óptimamente el contaminante de la solución, pese a que el tiempo de residencia es bajo, removiendo luego de 35 minutos un 75% del Pb(II) en el hidrogel (ver Tabla 29).

Tabla 29. Balance de masa para columna de adsorción.

Etapa	Concentración	Pb(II) inicial [mg]	Pb(II) final [mg]	% Recuperación
Contacto1	23 mg/L	9.65	4.8	50.42
Elusión 1	0.1 M	4.8	3.87	80.0
Contacto 2	19.7 mg/L	8.07	5.37	66.5
Elusión 2	0.1 M	6.3	3.13	50

Del estudio de adsorción en batch, la adsorción de Pb(II) es superior al 90% y se esperaría que el método continuo en columna fuera más eficiente, pero la adsorción en columna está sujeto a variantes importantes como flujo acuoso, altura del lecho y concentración en el efluente como las más importantes. La modificación de estas variantes interviene directamente en los resultados de la operación, es por ello que se deben buscar los parámetros adecuados para una óptima ejecución del proceso. El tiempo de residencia está determinado por el volumen lecho/flujo acuoso, el tiempo de residencia (t_R) es de 28.4 segundos, lo que limita el contacto del catión con el hidrogel. Para obtener una buena remoción del contaminante en el medio acuoso, el t_R debe ser lo más alto posible.

La Figura 50 para el contacto 1, muestra que el hidrogel va perdiendo capacidad de adsorción llegando al minuto 157 equivalente a 326 BV (volumen de acuoso pasante/volumen de hidrogel), tiempo desde el cual la adsorción se mantiene constante, luego, debería aumentar hasta alcanzar la saturación del hidrogel si se deja en contacto por un tiempo prologando (en este gráfico no se llegó al punto de saturación). De manera similar para el segundo contacto, con la diferencia que en este disminuye el C_t/C_o a 0.5 manteniéndose constante desde los 400 BV en adelante. El punto de ruptura para el contacto 1 es C_t/C_o equivalente a 0.05, 19.27 BV, minuto 7, y para el contacto 2, C_t/C_o equivalente a 0.031, minuto 7.5, 21.74BV, representa al tiempo en el que la concentración en la solución alcanza el 3% ($t_{r=3}$) después del contacto (optativamente pueden tomarse t_{10} o t_5).

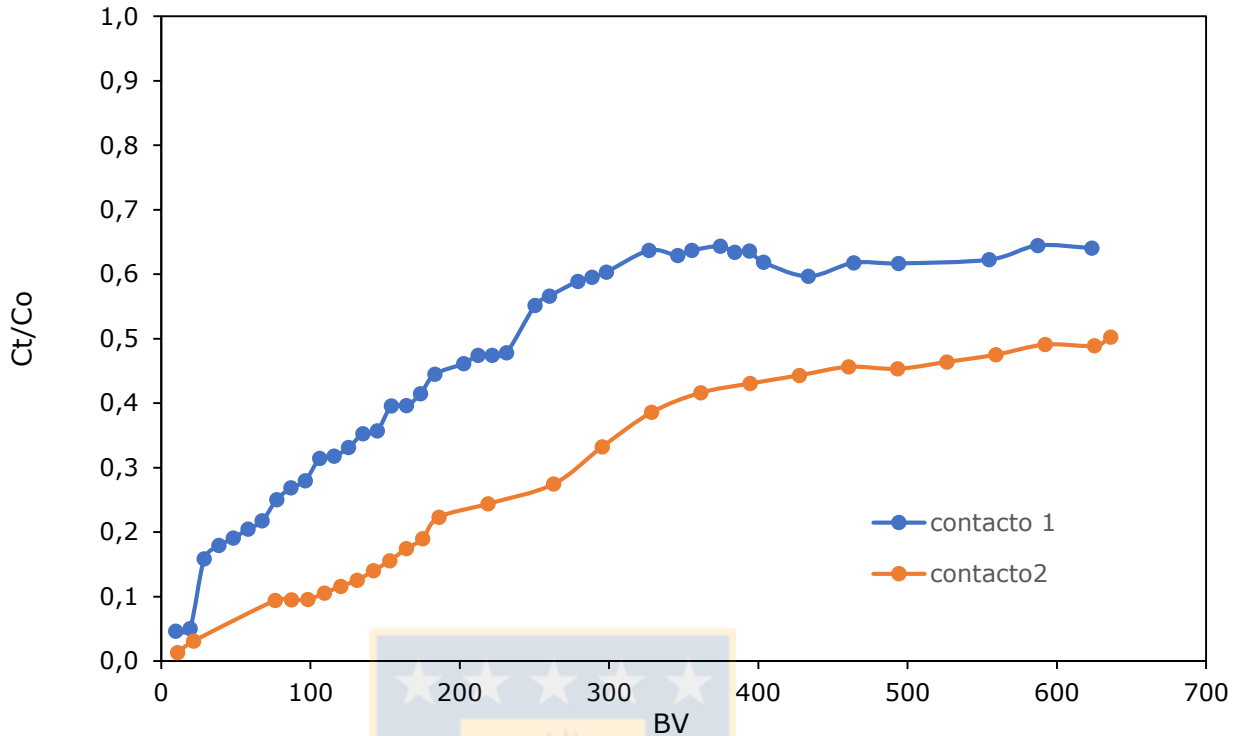


Figura 50. Curva de Ruptura hidrogel H1 para la adsorción de Pb(II) a pH 4.

De los datos de las isotermas de Langmuir el valor de q_{\max} para Pb(II) es de 151.5mg/g, de este dato teórico la capacidad de carga del hidrogel para el contacto 1 es de 7.96 mg (0.0526 g de hidrogel utilizados en la columna). Se verifica que el hidrogel llegó aproximadamente a la mitad de su capacidad de carga, todo esto depende netamente del equipo utilizado y las condiciones que lo operan, el trabajar con columnas que favorezcan el contacto mediante agitación o columnas con flujo ascendente aumentaría notoriamente los resultados obtenidos. De Figura 51 la elución 1 remueve óptimamente el Pb(II) adsorbido con un 80% de remoción a los 40 minutos (72 BV) de contacto con EDTA, pero en el segundo contacto la eficiencia de remoción se ve afectada, en mayor parte se podría deber por la compactación del lecho que dificulta la liberación del Pb(II) de la estructura reticular del hidrogel.

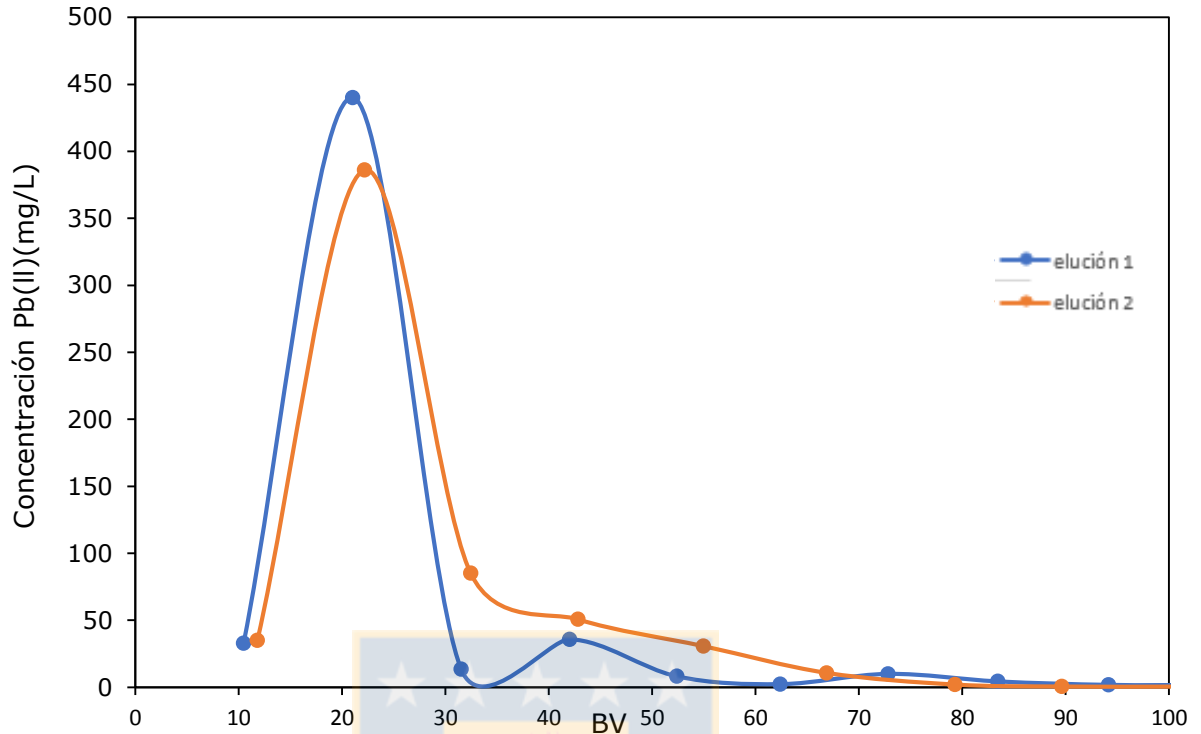


Figura 51. Elución de Pb(II) con hidrogel H1.

Existen varios ajustes matemáticos para columnas de adsorción, el modelo de Thomas es para aquellos en que el modelo se ajusta bien a la cinética de segundo orden e isothermas de Langmuir. Este modelo se ajusta con un R^2 de 0.83, $K_{th}=0.0005$ y q (mg/g) equivalente a 76.63 mg/g (concentración máxima de soluto en el hidrogel) (ver figura 52) y la adsorción no está limitada por la reacción química, sino por la transferencia de masa entre la interface sólido-líquido.

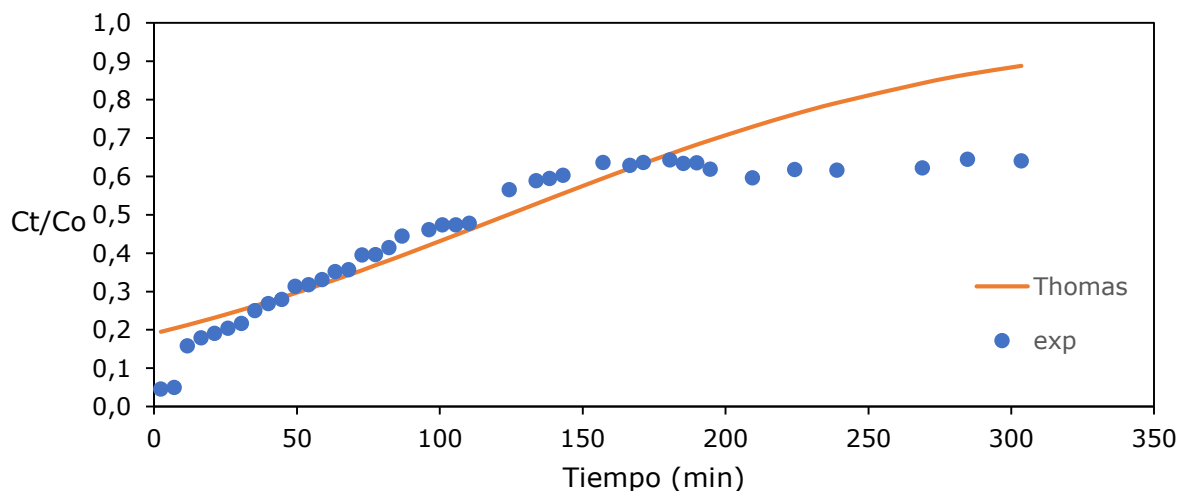


Figura 52. Modelo de Thomas, contacto 1, Pb(II) 20mg/L

5 Conclusiones y sugerencias

El galactoglucomanono metacrilato posee la estructura necesaria para realizar la síntesis con los distintos monómeros. Los bioadsorbentes derivados de galactoglucomanano (GGM-MA), tienen las características estructurales y químicas necesarias para la adsorción de los iones contaminantes, con sus grupos funcionales sulfónicos y carboxílicos para la adsorción de Cu(II), Pb(II) y Cd(II); y amonio cuaternario para la adsorción de As(V). Los análisis FT-IR indican que los hidrogeles formados por polimerización radicalaria presentan insertos los grupos funcionales correspondientes.

El estudio de hinchamiento determina que los hidrogeles presentan una relación de capacidad de adsorción de agua igual a $H1 > H3 > H2$, el de mayor magnitud es H1 con una absorción 22.72 gH₂O/g hidrogel, característica fundamental que favorece el transporte de la solución por la red tridimensional.

Los experimentos de estudio en función del pH indican que el hidrogel H1 se ve afectado por la acidez, determinado en mayor proporción por los rangos de especiación del ion en solución.

La adsorción en función del tiempo para H1 se logra con gran rapidez para Cu(II), Pb(II) y Cd(II) siendo el tiempo óptimo 40 minutos en sistema batch, esto indica que los grupos sulfónicos captan rápidamente los iones en solución por ser un ácido fuerte, siendo el Pb(II) quién es captado con mayor rapidez, debido a su valencia más alta y mayor radio iónico. Esta singularidad proporciona una mayor energía electrostática, pero baja selectividad, debido a que los iones analizados tienen características similares. La cinética de pseudo segundo orden se ajusta con $R^2=1$ para los tres metales, así la adsorción es fundamentalmente por quimisorción.

El reactivo eluyente EDTA 0.1M resulta ser efectivo para remover los metales que son adsorbidos en la red tridimensional del hidrogel H1.

La isoterma de Langmuir se ajusta con un promedio de $R^2=0.97$ en contraste con Freundlich $R^2=0.86$, indicando en ambos ajustes que el proceso de adsorción tanto físico

por Freundlich y químico por Langmuir es favorable con los respectivos parámetros de R_L y n . La capacidad máxima de adsorción para la formación de una monocapa determinada por Langmuir fue mayor a 25°C, q_{max} para Pb(II), Cu(II) y Cd(II) son 151.5mg/g, 82.6mg/g, 58.8mg/g, respectivamente. La isoterma es de tipo I que es característica para altos coeficientes de adsorción, los procesos de adsorción física y química ocurren de manera simultánea predominando la quimisorción.

La termodinámica indica que es un proceso exotérmico y espontáneo, así mismo, los registros de entalpía obtenidos indican que el proceso determinante es por quimisorción.

El método continuo por columnas de adsorción a pH 4 con Pb(II) registró que el hidrogel puede estar expuestos a varias cargas sin sufrir alteración, es decir, que su reutilización es adecuada y que a concentraciones menores es más eficiente la adsorción. Debido a la compactación del lecho queda Pb(II) sin remover, lo que indicaría que la utilización de columnas con flujo ascendente favorecería la liberación de las partículas encapsuladas. Se debe tomar en cuenta que en estos ensayos no se llegó a la capacidad máxima o saturación del hidrogel. Al ser un ensayo preliminar no se llegaron a las condiciones óptimas para operar la columna.

Sugerencias:

Determinar densidad de lecho y del hidrogel, estudios en función de la agitación en batch, medir el pH de la solución post contacto con el hidrogel, estudiar el fenómeno de transferencia de masa (modelo matemático), preparar una solución inicial para los contactos en columna de adsorción y así evitar variaciones de concentración, determinar los parámetros óptimos para el funcionamiento de la columna de adsorción y definir ciclo IX (Tiempo de carga, elución, holgura, número de columnas y su configuración e inventario de resina)

6 Bibliografía

- [1] EERO Sjöström «Wood chemistry, Fundamental and applications», 1981
- [2] E. Pereira, D. Homper, J. Sánchez, B.Rivas «Removal of metal ions from bio bio river wáter by liquid-phase polymer-based retention technique», Journal of the Chilean Chemical Society 60, n° 3 (septiembre de 2015): 3054-58,
- [3] M. Pineda «Hidrogeles basados en hemicelulosa y su aplicación en la retención de iones metálicos», Universidad de Concepción, agosto 2015
- [4] C. W. Cheung, J. F. Porter, y G. Mckay, «Sorption Kinetic Analysis for the Removal of Cadmium Ions from Effluents Using Bone Char», Water Research 35, n.o 3 (s. f.): 605-12.
- [5] Ministerio de Agricultura, Infor, Chile
Recuperado: https://wef.infor.cl/bannerdestacados/2019/062/destacado_62.php
- [6] «Instituto Forestal, «Exportaciones Forestales, enero-diciembre 2018, Boletín estadístico N°166», Ministerio de agricultura, INFOR
- [7] N. S. Bolan, «Water Encyclopedia: Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal», Journal of Environment Quality 37, n.o 3 (2008): 1299.
- [8] E. Figueroa, «Evaluación de una planta piloto de remoción de arsénico por adsorción mediante un medio agaroso», s. f., 102, Universidad de Chile, enero 2013.
- [9] P. L. Smedley, Sources and Distribution of Arsenic in Groundwater and Aquifers.

[10] R. Cortez, «Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-Clorofenol», s. f., 199. Universidad autónoma del estado de México, facultad de ingeniería, mayo 2007.

[11] H. T. Benaïssa, «Removal of cadmium ions by sorption from aqueous solutions using low-cost materials», 2009.

[12] A. M. Sancha y Leslie Lira, «Presencia de Cobre en Aguas de Consumo Humano: Causas, Efectos y Soluciones», s. f., 7.

[13] E. Craig, C. Jackson, Y. Han, N S. Committee. Monitoring the health of New Zealand children and young people: Indicator handbook. Auckland: Paediatric Society of New Zealand, New Zealand Child and Youth Epidemiology Service. (2007).

[14] G. Nordberg, «Metales: Propiedades y Toxicidad», s. f., 76.

[15] S. Johanna, O. Revilla, J. Cesar, "Modelamiento y simulación de una columna de adsorción de lecho fijo para la remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas utilizando aserrín como adsorbente, Universidad de San Agustín de Arequipa ,2015

[16] A. R. Moreno, «Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas», s. f., 98.

[17] Ting YP, Chen JP, Hong L., «Sorptions of Lead, Copper, Cadmium, Zinc, and Nickel by Marine Algal Biomass: Characterization of Biosorptive Capacity and Investigation of Mechanisms. - PubMed - NCBI».

[18] M Zanchis, Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación de proceso. Universidad de Valencia 2010.

[19] Z. Aksu, «Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review», *Process Biochemistry* 40, N° 3 (1 de marzo de 2005): 997-1026.

[20] L. Barón "Evaluación de la cascarilla de café como material adsorbente para la remoción de iones plomo Pb^{2+} presente en soluciones", Universidad de Bogotá, 2014.

[21] Y. Liu, Y. J. Liu, «Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics», *Separation and Purification Technology* 61, N° 3 (15 de julio de 2008): 229-42

[22] E. Gallardo, «Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita», s. f., 14.

[23] S. B. Driss, «Aprovechamiento de hueso de aceituna biosorción de iones metálicos tesis doctoral para obtener el grado de doctor con mención europea» (Editorial de la Universidad de Granada, 2010).

[24] A. Pérez, «Isoterma de Freundlich y Langmuir» Recuperado:https://www.academia.edu/11381852/Isoterma_de_Freundlich_y_Langmuir.

[25] I Matus, L. Paniagua, y M. Benavente, «Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano», *Nexo Revista Científica* 24, N.º 1 (1 de enero de 1970): 20-32, <https://doi.org/10.5377/nexo.v24i1.591>.

[26] B. Crittenden, W.J. Thomas (1998). *Adsorption technology and design*. 1a ed., Butterworth-Heinemann, Great Britain.

[27] V. K. Gupta, «Design Parameters for the Treatment of Phenolic Wastes by Carbon Columns (Obtained From Fertilizer Waste Material)», 2000.

[28] Marianela González Sanzana, «Síntesis y caracterización de resinas con propiedades extractntes de vanadio y molibdeno», s. f., 110., Universidad de Concepción.

[29] M. C. Ruiz, Extracción por solvente, Depto. Ing. Metalúrgica, Universidad de Concepción

[30] L. G. Wade. Jr, Química orgánica Volumen 2



7 Anexos

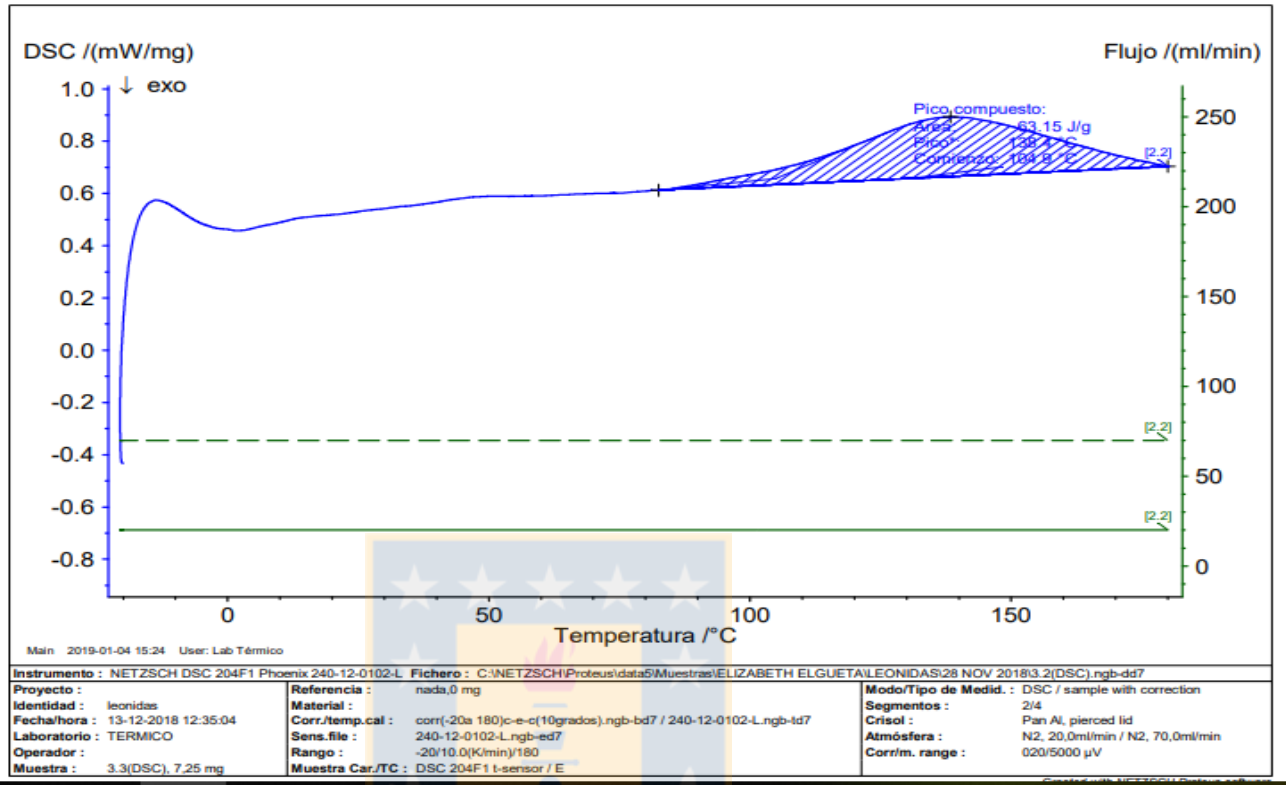


Figura 53. DSC H2

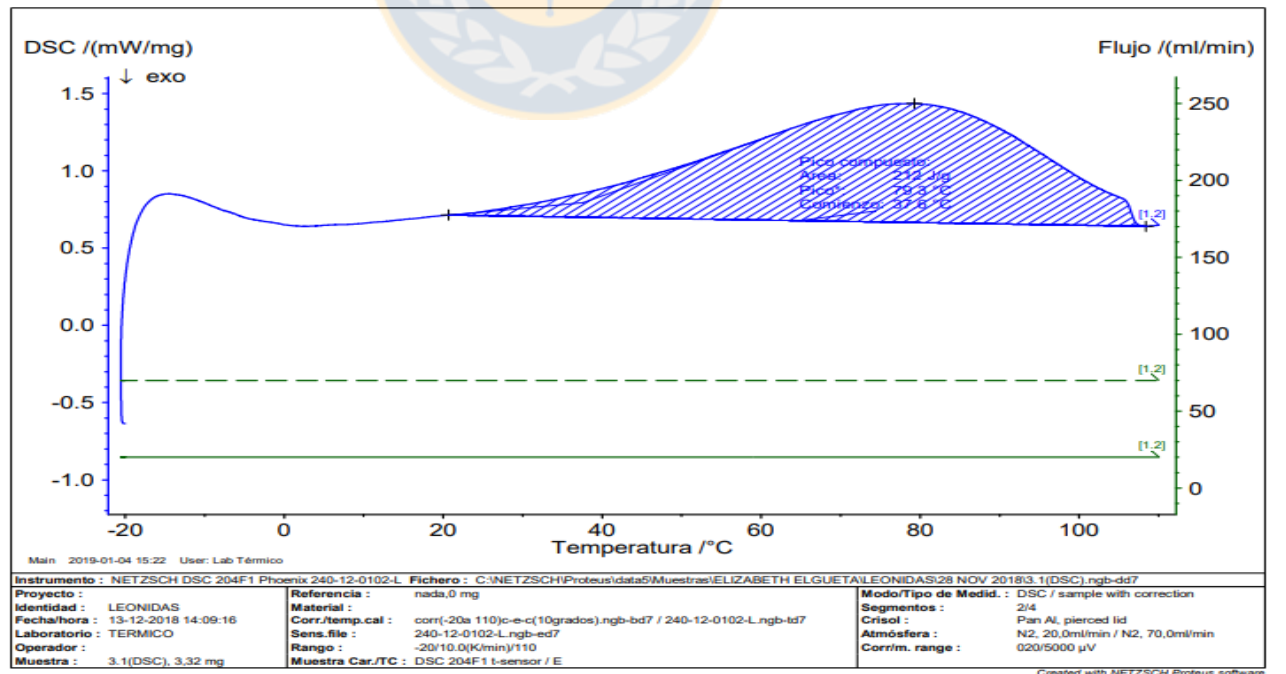


Figura 54. DSC H1

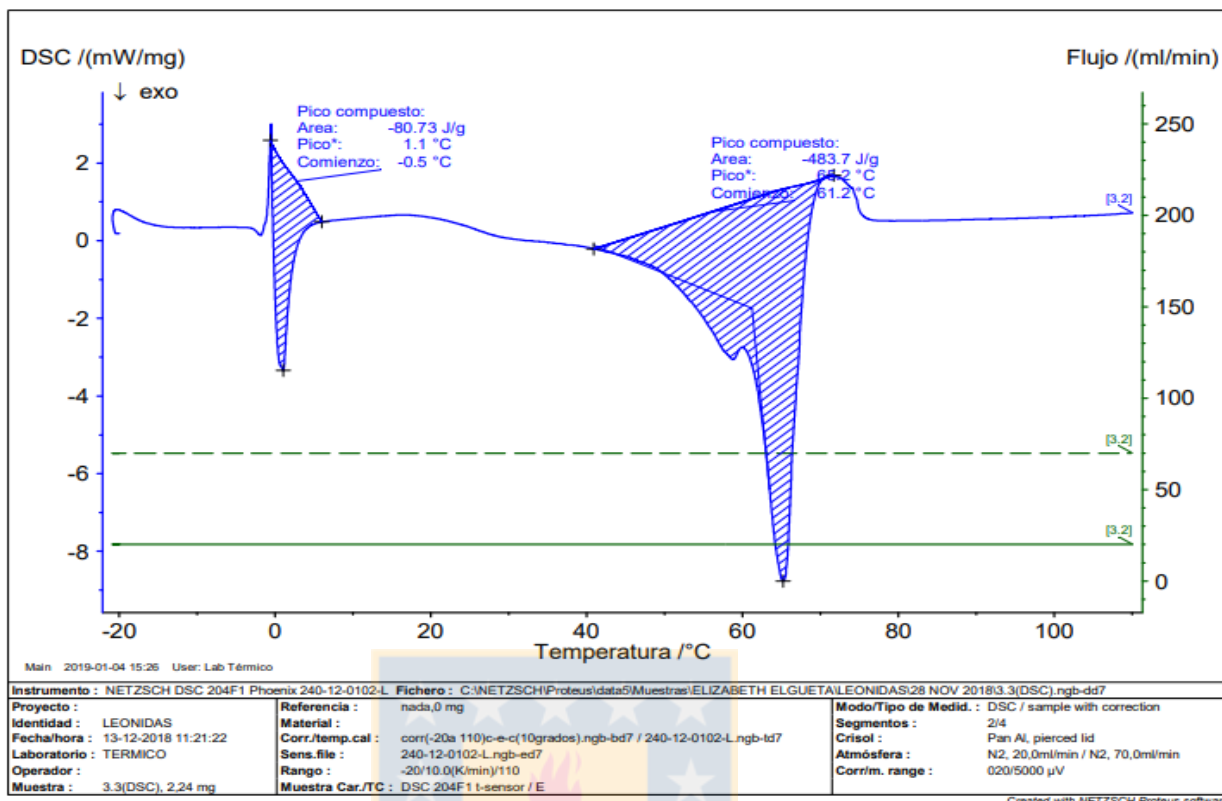


Figura 55. DSC H3

Tabla 30. Capacidad máxima de retención Cu a 25°C, 35°C y 45°C

Temperatura	Cu(II) mg/L	mg Cu (II) adsorbidos	% Adsorción Cu (II)	mg Cu (II) ads/ g hidrogel
25°C	147.6	0.69	94.6	34.6
	304.2	0.88	58.4	44.4
	540	1.04	38.7	51.4
	1126.8	1.50	26.8	73.3
	1680	1.625	19.3	78.9
35°C	201	0.72	72.0	35.6
	540	0.90	33.2	44.4
	831.6	1.26	30.4	61.7
	1126.8	1.47	26.1	72.1
	1680	1.33	15.9	65.9
45°C	147.6	0.63	85.3	31.5
	304.2	0.65	45.6	34.4
	540	0.86	32.2	43.0
	1126.8	1.40	24.8	69.3
	1680	1.25	14.9	62.2

Tabla 31. Capacidad máxima de adsorción Pb(II)

Temperatura	Muestra mg/L	mg Pb (II) adsorbidos	% Adsorción Pb (II)	mg Pb (II) ads/ g hidrogel
25°C	68.4	0.33	95.5	16.3
	270.9	1.31	97.1	64.8
	762	2.82	74.0	138.9
	1189.8	3.57	60.0	174.9
	1506	2.92	38.7	145.1
35°C	123.3	0.51	83.4	25.7
	270.9	1.19	87.6	58.5
	762	2.60	68.2	129.9
	1506	2.78	36.9	133.0
45°C	123.3	0.58	93.5	28.3
	270.9	0.92	67.8	45.7
	455.4	1.82	80.0	91.0
	643.2	2.34	72.9	114.9
	964.8	2.47	51.2	123.4
	1506	1.78	23.6	87.7

Tabla 32. Capacidad máxima de Cd(II)

Temperatura	Muestra mg/L	mg Cd (II) adsorbidos	% Adsorción Cd (II)	mg Cd (II) ads/ g hidrogel
25°C	70.5	0.34	97.78	17.15
	322	1.23	76.48	60.06
	644	1.20	37.11	58.58
	819	0.70	16.97	33.74
	1146	1.03	18.02	51.65
35°C	70.5	0.33	92.75	15.79
	322	1.03	63.95	50.23
	428	1.17	54.56	57.51
	644	1.16	35.95	57.59
	819	1.43	34.98	69.20
45°C	70.5	0.35	99.43	17.18
	322	1.01	62.84	49.84
	644	0.93	28.77	46.08
	819	0.57	13.92	28.22

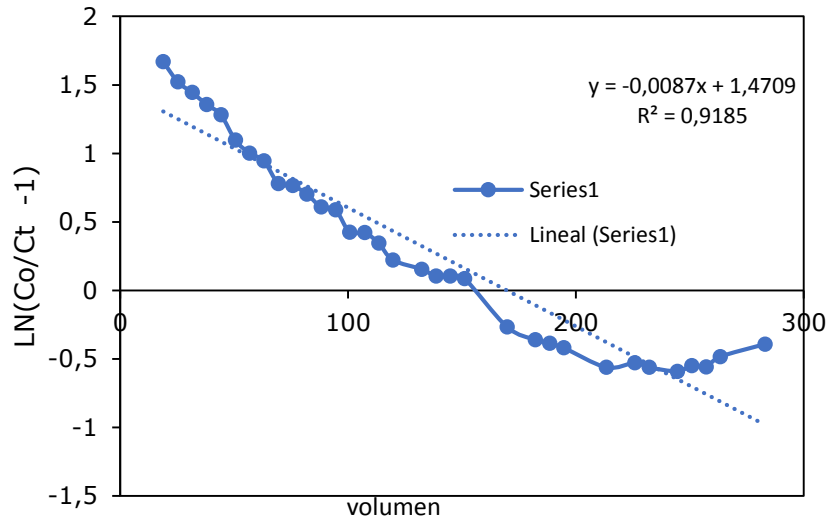


Figura 56. Regresión lineal, Modelo de Thomas

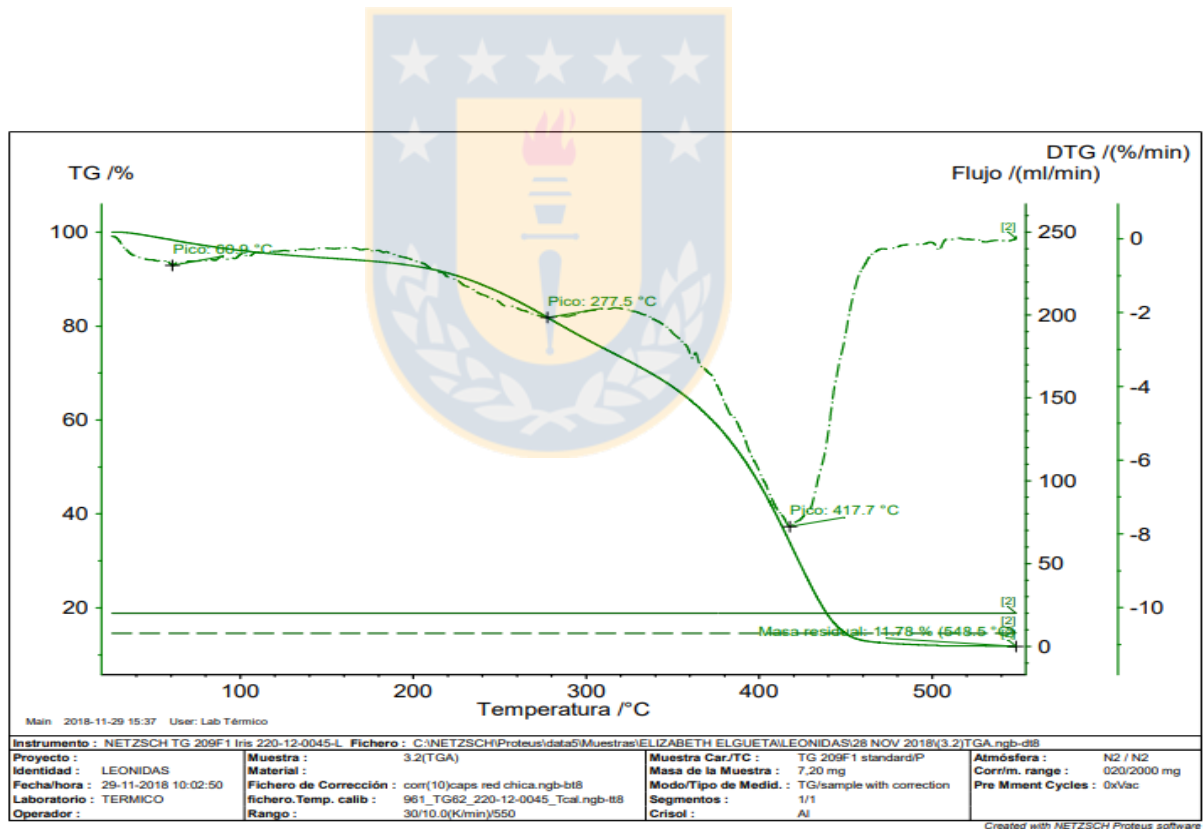


Figura 57. TGA H2

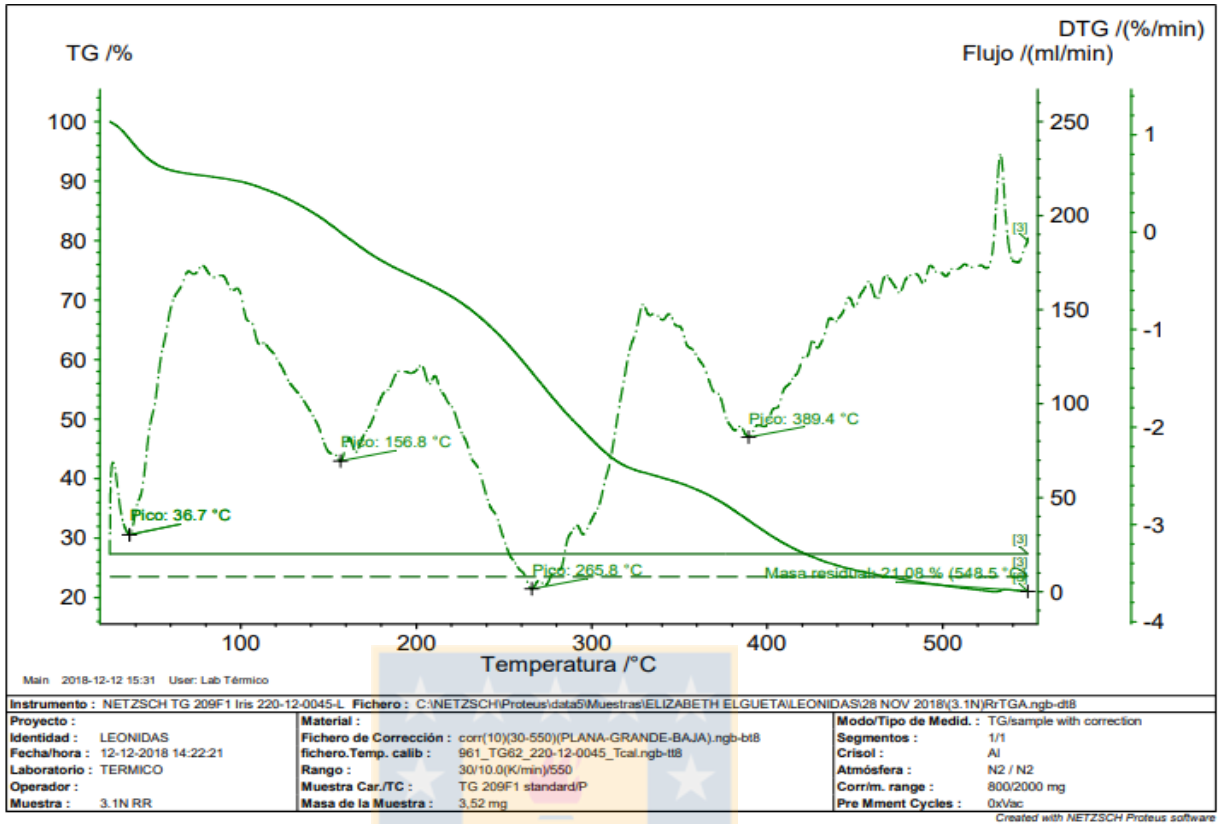


Figura 58. TGA H1

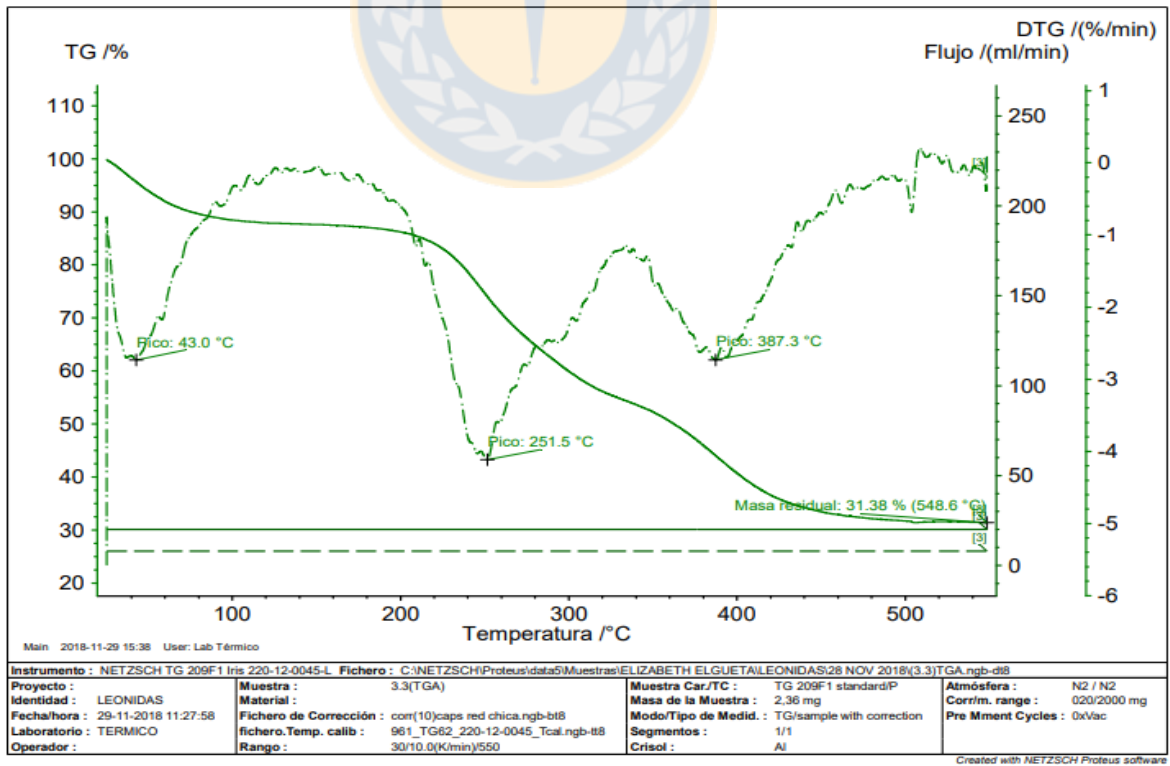


Figura 59. TGA H3

Tabla 33. Concentraciones iniciales para los estudios de adsorción en función del pH para 40%GGM-MA

pH	Cu(II) mg/L	Cd(II) mg/L	Pb(II) mg/L
2	74.8	119.5	126.0
3	99.5	87.5	119.0
4	98.0	110.5	123.0
5	137.0	65.0	112.0
6	80.6	116.5	-



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Hoja Resumen Memoria de Título

Título: Bio-adsorbentes basados en Hemicelulosa tipo Galactoglucomanano con propiedades de remoción de contaminantes inorgánicos
Nombre Memorista: Leonidas Patricio Encina Melo

Modalidad		Profesor(es) Patrocinante(s)
Concepto		
Calificación		
Fecha		Prof. Bernabé Rivas Q. Prof. Eugenia Araneda H.
		Co-Patrocinante: Elizabeth Elgueta H.
		Institución: Universidad de Concepción
	Prof. ^a Eugenia Araneda H.	

Comisión
Prof. Fernando Parada L.

Resumen
<p>El galactoglucomanano es una hemicelulosa obtenida de la pulpa Kraft húmeda blanqueada de pino radiata (fibra larga), suministrada por la empresa CMPC, Santa Fe, Chile. El galactoglucomanano tiene origen en la hemicelulosa heteropolisacárida de Pino radiata. En esta Memoria de Título se realizó la síntesis y caracterización del macromonomero galactoglucomanano metacrilato (GGM-MA), que luego por polimerización radicalaria con distintos monómeros sintéticos generó tres tipos de hidrogeles biopoliméricos. Los hidrogeles H1 y H2 se utilizaron para la remoción de especies catiónicas tales como Cu(II), Pb(II) y Cd(II) y el hidrogel H3 para remover oxoaniones como As(V).</p> <p>El hidrogel H1 posee grupos amídicos y sulfónicos y el hidrogel H2 posee grupos carboxílicos para remover los cationes presentes en solución acuosa. Mientras que el hidrogel H3 posee grupos amonio cuaternarios para remover aniones u oxoaniones. H1 es el hidrogel que presentó la mayor capacidad de adsorción de especies contaminantes.</p> <p>Se realizaron estudios de hinchamiento en agua en donde el hidrogel H1 presenta 22.72g H₂O/g hidrogel. El hidrogel H1 es el que presentó la mayor capacidad de adsorción de iones, por lo que para este hidrogel se realizaron estudios termodinámicos y cinéticos, bajo sistema batch a pH 4 (pH óptimo) a 25°C, 35°C y 45°C. La cinética de adsorción fue mejor descrita por la ecuación de Lagergren de pseudo segundo orden con un ajuste de R²=0.99 y los modelos de Langmuir y Freundlich fueron seleccionados para la representación de las isotermas, donde el valor de la energía libre de Gibbs señala la espontaneidad y factibilidad del proceso. La adsorción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) se ajusta al modelo isotérmico de Langmuir con un coeficiente de correlación lineal de 0.98, 0.99 y 0.98, respectivamente. Donde el parámetro de capacidad máxima de adsorción (q_{max}) del hidrogel H1 es 151.5 mg/g de iones Pb(II), 82.6 mg/g de iones Cu(II) y 58.8 mg/g de iones Cd(II) a 25°C. Para el modelo de Freundlich se obtiene un coeficiente de correlación lineal promedio de 0.87 para los tres metales.</p> <p>Se realizaron pruebas en columnas de adsorción (método continuo) a temperatura ambiente con el hidrogel que presentó las mejores propiedades de adsorción de especies iónicas por el método batch. En este caso el hidrogel utilizado es H1 con el catión Pb(II). Las pruebas se realizaron en una columna de lecho fijo con flujo descendente, con dos contactos y dos eluciones. En este estudio se verifica que el hidrogel mantiene su capacidad de adsorción al realizar el segundo contacto y el agente eluyente es eficiente, ya que es capaz de remover aproximadamente un 80% de la especie inorgánica aun cuando la configuración de la columna posee un tiempo de residencia de 28.4s.</p>