

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PET MODIFICADO
MEDIANTE IMPRESIÓN MOLECULAR Y SU APLICACIÓN EN LA
REMOCIÓN DE AZUL MAXILON DE DISOLUCIONES ACUOSAS**

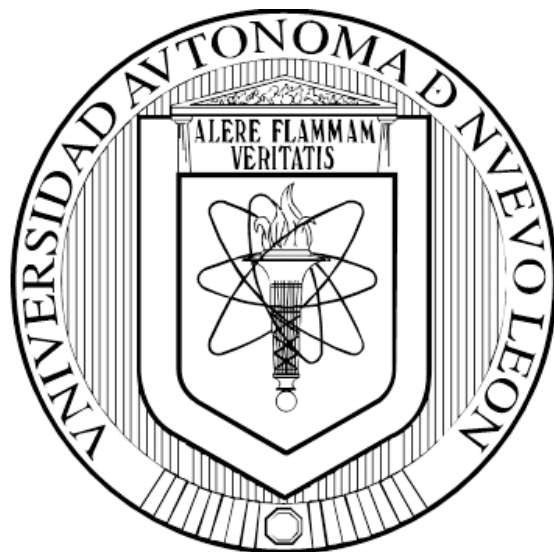
POR

ELISA GARZA MONTELONGO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA
ANALÍTICA AMBIENTAL**

JULIO, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PET MODIFICADO
MEDIANTE IMPRESIÓN MOLECULAR Y SU APLICACIÓN EN LA
REMOCIÓN DE AZUL MAXILON DE DISOLUCIONES ACUOSAS**

POR

ELISA GARZA MONTELONGO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA
ANALÍTICA AMBIENTAL**

JULIO, 2016

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PET MODIFICADO MEDIANTE
IMPRESIÓN MOLECULAR Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE AZUL
MAXILON DE DISOLUCIONES ACUOSAS**

Comité tutorial:

M.C. Nancy A. Pérez Rodríguez

Directora

Dra. Perla Elizondo Martínez

Co-directora

Dr. Bernabé L. Rivas Quiroz

Asesor externo

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Dra. Alcione García González

Dr. Ernesto Elizalde

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PET MODIFICADO MEDIANTE
IMPRESIÓN MOLECULAR Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE AZUL
MAXILON DE DISOLUCIONES ACUOSAS**

Aprobación de tesis:

Presidente

Secretario

Vocal 1

Vocal 2

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez

Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Elisa Garza Montelongo

Fecha de graduación: Agosto de 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Síntesis y caracterización de PET modificado mediante impresión molecular y su aplicación en la remoción de azul maxilon de disoluciones acuosas

Número de páginas:

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y método de estudio:

Se imprimió molecularmente PET con azul maxilon como molécula plantilla y se evaluó su capacidad de adsorción hacia dicho colorante en disoluciones acuosas, así como la selectividad presentada por el adsorbente en presencia de Cu(II) y distintos colorantes. El PET se injertó con ácido acrílico y posteriormente se imprimió molecularmente utilizando *N,N'*-metilénbisacrilamida como agente entrecruzante. Cada uno de los polímeros se caracterizó mediante FTIR, DSC, TGA, RAMAN y SEM. La adsorción se probó para cada uno de los polímeros como adsorbentes.

M.C. Nancy A. Pérez Rodríguez

L. Q. I. Elisa Garza Montelongo

AGRADECIMIENTOS

En el camino de llevar a cabo mi estudios de posgrado, han sido muchas las personas e instituciones que han contribuido en mi formación y en la presente investigación y les agradezco de antemano por todo el apoyo recibido y dedico los siguientes comentarios.

Deseo expresar mi agradecimiento a la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ciencias Químicas por todo el apoyo que recibí de su parte a lo largo de mis años de vida universitaria.

También agradezco a la Universidad de Concepción y a todo el equipo de trabajo del Laboratorio de Polímeros, gracias por el apoyo y la hospitalidad que me brindaron durante el período que estuve con ustedes.

De manera especial quisiera expresar mi agradecimiento a mi directora y co-directora de tesis , así como también a los investigadores que me asesoraron durante la realización de este proyecto, por todas sus aportaciones científicas y por el apoyo que me brindaron en la realización de esta tesis, aprecio mucho todas las enseñanzas que recibí de su parte.

También deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mis maestros ya que de una u otra manera me han motivado y apoyado para concluir mis estudios de maestría.

Finalmente reservo estas palabras para agradecer a mi familia, por toda su comprensión, su paciencia y el apoyo que me han brindado para seguir adelante con mis estudios.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a cada una de las personas que han influenciado mi vida en alguna u otra manera, de manera especial a mi esposo José Pablo quien ha estado conmigo en todo momento y me ha brindado su apoyo y su amor incondicional en los momentos buenos y más aún en las adversidades.

A mis padres les dedico mi trabajo como agradecimiento a todos los esfuerzos que han hecho por mí y todo el amor que me han dado, sin ustedes no hubiera llegado hasta este punto en mi vida tanto personal como profesional.

A mis hermanos que más que eso son mis mejores amigos y dos de las personas más importantes en mi vida, gracias por todos sus consejos.

Al creador de todas las cosas, quien me ha dado la fuerza para seguir adelante aún en los momentos más difíciles, por esto con todo mi corazón dedico este trabajo a mi Dios.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo		Página
1. INTRODUCCIÓN		
2. MARCO TEÓRICO		
2.1	La industria textil y sus repercusiones ambientales . . .	8
2.2	Colorantes azoicos	11
2.3	Azul maxilon	12
2.4	Métodos de remediación de agua contaminada con colorantes azoicos	13
2.5	Adsorción de colorantes	16
2.5.1	Equilibrio de adsorción	18
2.5.1.1	Modelo de Langmuir.	20
2.5.1.2	Modelo de Freundlich.	21
2.5.2	Cinética de adsorción	22
2.6	Polímeros como adsorbentes.	24
2.7	PET reciclado como adsorbente	26
2.8	Impresión molecular	27
2.9	Antecedentes	30
2.10	Análisis crítico.	35
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS		
3.1	Hipótesis.	38
3.2	Objetivo general	38
3.3	Objetivos específicos	38
4. MATERIALES Y MÉTODOS		
4.1	Equipos y reactivos	40
4.1.1	Equipos	40
4.1.2	Reactivos.	40
4.2	Injerto de PET con ácido acrílico.	41
4.3	Impresión molecular de PET-g-AA con azul maxilon. . .	43
4.3.1	Formación de plantilla	43
4.3.2	Reacción de entrecruzamiento	43
4.3.3	Elución del colorante.	43

4.4	Síntesis del polímero no impreso	44
4.5	Caracterización.	44
4.5.1	Espectroscopia de infrarrojo	44
4.5.2	Microscopia electrónica de barrido	44
4.5.3	Calorimetría diferencial de barrido	45
4.5.4	Análisis termogravimétrico	45
4.6	Ensayos de adsorción.	45
4.6.1	Ensayos de adsorción con PET, PET-g-AA MIP y NMIP como adsorbentes	45
4.6.2	Cinética de adsorción de azul maxilon con PET-g-AA como adsorbente.	46
4.6.3	Isotermas de adsorción de azul maxilon por el MIP	46
4.6.4	Determinación de la capacidad máxima de adsorción por el MIP mediante el método de contactos consecutivos.	47
4.6.5	Selectividad del MIP hacia el azul maxilon en presencia de distintos colorantes.	47
4.4.5	Selectividad del MIP hacia el azul maxilon en presencia de Cu(II)	48
 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		
5.1	Injerto de PET con ácido acrílico	49
5.2	Impresión molecular con azul maxilon	52
5.3	Caracterización.	53
5.3.1	Espectroscopia de infrarrojo	54
5.3.2	Calorimetría diferencial de barrido.	56
5.3.3	Análisis termogravimétrico.	58
5.3.4	Microscopia electrónica de barrido	60
5.4	Ensayos de adsorción.	61
5.4.1	PET , PET-g-AA , MIP y NMIP como Adsorbentes.	61
5.5	Cinética de adsorción de azul maxilon.	63
5.5.1	Modelo de pseudo primer orden.	64
5.5.2	Modelo de pseudo segundo orden.	65
5.5.3	Difusión intrapartícula	67

5.6	Isotermas de adsorción.	68
5.6.1	Modelos de Langmuir y Freundlich.	69
5.6.2	Determinación de la capacidad máxima de adsorción.	72
5.7	Selectividad del MIP hacia el azul maxilon en presencia de distintos colorantes	74
5.7	Selectividad del MIP hacia el azul maxilon en presencia de Cu(II).	76
6.	CONCLUSIONES	78
	REFERENCIAS	80

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.	Cargas medioambientales de la industria textil en la Unión Europea	8
2.	Límites máximos permisibles para descargas de agua generadas en el proceso de tinción de telas	11
3.	Condiciones de síntesis del PET-g-AA.	41
4.	Resultados de reacción de injerto a distinto tiempo de reacción	49
5.	Resultados de reacción de injerto a distinta velocidad de adición de monómero	50
6.	Resultados obtenidos en la impresión molecular con distintos entrecruzantes	52
7.	Vibraciones infrarrojas ν (cm^{-1}) del PET, PET-g-AA y MIP. . .	55
8.	Transiciones térmicas del PET, PET-g-AA y MIP.	57
9.	Resultados del análisis termogravimétrico	59
10.	Capacidades de adsorción para PET, PET-g-AA, MIP y NMIP	62
11.	Parámetros cinéticos para el modelo de pseudo primer orden	65
12.	Parámetros cinéticos para el modelo de pseudo segundo orden.	66
13.	Parámetros del modelo de difusión intrapartícula.	67
14.	Parámetros de equilibrio de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich.	71
15.	Resultados del método de contactos consecutivos	72

16.	Capacidades de adsorción de AM de distintos adsorbentes .	73
17.	Capacidad de adsorción de distintos colorantes por el MIP. .	74
18.	Parámetros de selectividad del MIP	75
19.	Capacidades de adsorción de azul maxilon y Cu(II) por MIP .	76
20.	Parámetros de selectividad del MIP hacia el azul maxilon en Presencia de Cu(II)	76

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Consumo de plásticos en México.	5
2.	Etapas implicadas en la síntesis de polímeros de impresión molecular (P= analito plantilla).	6
3.	Principales contaminantes generados durante el proceso de la industria textil.	9
4.	Estructura del colorante azul maxilon.	12
5.	Esquema general del tratamiento de aguas residuales de la industria textil.	15
6.	Esquema general del proceso de adsorción.	16
7.	Clasificación de las isotermas de adsorción	19
8.	Reacción de injerto de PET con ácido acrílico.	39
9.	Esquema del equipo utilizado en la reacción de injerto	40
10.	Posible mecanismo de la reacción de injerto de PET con ácido acrílico por vía radicalica.	48
11.	Espectros infrarrojos de PET, PET-g-AA y MIP	51
12.	Curvas de DSC para PET, PET-g-AA y MIP.	53
13.	Termogramas para PET, PET-g-AA y MIP de 0-700°C 10°C/min.	55
14.	Termogramas para PET, PET-g-AA y MIP de 0°C a 400°C.	56
15.	Micrografías SEM del PET a 1) 500x y 2) 2x.	57
16.	Micrografías SEM del PET-g-AA a 1) 500x y 2) 2x.	57
17.	Micrografía SEM del MIP a 1) 500x y 2) 2x.	58

18.	Estructura del a) azul maxilon y b)PET-g-AA a pH 6.2	59
19.	Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de azul Maxilon	61
20.	Gráfica para el modelo cinético de pseudo primer orden	62
21.	Gráfica para el modelo cinético de pseudo segundo orden.	63
22.	Gráfica del modelo de difusión intrapartícula	65
23.	Isotermas de adsorción de azul maxilon por el MIP a a) 25, b) 35 y c) 45°C	66
24.	Isoterma de Langmuir para la adsorción de azul maxilon utilizando MIP a pH 6.2 y 25°C	68
25.	Isoterma de Freundlich para la adsorción de azul maxilon utilizando MIP a pH 6.2 y 25°C	69
26.	Comparación de los modelos de Freundlich y Langmuir con respecto a los resultados experimentales	70
27.	Estructuras de los colorantes a) negro ácido 24 y b) azul ácido 129.	73

Abreviaturas

α	Coeficiente de selectividad
α_r	Coeficiente de reconocimiento
AM	Azul maxilon
C_e	Concentración en el equilibrio
C_o	Concentración inicial
DQO	Demanda química de oxígeno
K_d	Coeficiente de distribución
K_L	Parámetro de afinidad
MIP	Polímero molecularmente impreso
PET	Polietiléntereftalato
PET-g-AA	PET injertado con ácido acrílico
Q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
$Q_{m\acute{a}x}$	Capacidad máxima de adsorción
Q_t	Capacidad de adsorción en tiempo definido
THF	Tetrahidrofurano

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Las actividades cotidianas e industriales en las que participan las personas están estrechamente relacionadas con el ambiente, con el paso del tiempo la cantidad y variedad de actividades industriales ha ido en aumento, lo que ha traído como consecuencia la generación de una gran cantidad de residuos contaminantes y con ello el incremento en el deterioro ambiental.

Las actividades industriales cada vez demandan más del agua, componente principal y esencial de nuestro planeta, lo que representa una problemática ambiental debido al alto consumo de este líquido y a la disminución de su presencia en el mundo. Este problema se ha agravado con la presencia de contaminantes industriales, entre los que se incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos, los cuales son descargados en los efluentes acuosos, una consecuencia de lo anterior es que se han generado importantes problemas en la salud de los seres vivos que están en contacto con ellos [1-2].

La mayoría de las industrias en México se abastecen principalmente de efluentes naturales disponibles en los terrenos circundantes a su ubicación, lo que representa entre el 15 y 20% del consumo nacional, lo que posiciona a este sector como generador de una gran cantidad de descargas de las cuales solamente el 25% son tratadas, por consiguiente la mayor parte de las mismas

son desechadas a ríos, lagos o cuerpos de agua, lo que genera el incremento de la contaminación de la misma [3].

La industria textil es una de las más importantes de nuestro país y de las que consumen mayor cantidad de agua. El agua residual que se genera contiene un gran número de contaminantes de diferente naturaleza, entre los que destacan los colorantes. Por la naturaleza del material en el que se aplican, estos compuestos se diseñan para ser altamente resistentes, inclusive a la degradación microbiana, siendo difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales [4-8].

La mayoría de los colorantes son de origen sintético, con estructuras muy variadas y complejas. Algunas de las propiedades que presentan estas moléculas son: alta solubilidad en agua, alta resistencia a la acción de agentes químicos y baja biodegradabilidad.

Los colorantes azoicos constituyen el mayor grupo de colorantes utilizados en la industria, principalmente por las industrias textiles y papeleras, los cuales, bajo ciertas condiciones pueden degradarse formando aminas aromáticas potencialmente cancerígenas [3]. Debido al bajo índice de tratamiento, al ser desechados en efluentes industriales, causando severos daños al ambiente, ya que éstos tienden a acumularse en los ecosistemas acuáticos, lo que genera que la radiación solar que incide sobre estas superficies sea absorbida por estos compuestos, y por consiguiente se disminuya la cantidad de la misma que llega a la flora acuática, lo que puede llegar a inhibir el proceso de fotosíntesis de las mismas [9].

Uno de los colorantes azoicos utilizado en el teñido de fibras de nylon y lana, es el azul maxilon (AM), actualmente en México se encuentra dentro de los principales productos de exportación de distintas entidades federativas del país [10], por lo tanto, la descarga de residuos del mismo en efluentes acuosos, representa un problema ambiental importante tanto a nivel nacional como internacional.

Además de los colorantes, existen otros contaminantes presentes en el agua residual de la industria textil, entre ellos se encuentran los iones metálicos, los cuales también representan una gran amenaza para la salud de los cuerpos de agua donde son descargados. Uno de los iones metálicos más comúnmente encontrados en este tipo de descargas es el Cu(II) [11], el cual se utiliza dentro del proceso de teñido, ya que actúa como fijador de color en la tinción de telas. Este metal es conocido por sus efectos adversos sobre los microorganismos presentes en los ecosistemas acuáticos, y puede ser absorbido por los organismos causando serios casos de envenenamiento [12], de acuerdo a lo establecido en las regulaciones ambientales aplicables en nuestro país el límite máximo permisible para descargas de este contaminante es de 4 mg/L [13] .

Debido a los efectos perjudiciales causados por la descarga de contaminantes de la industria textil, en la actualidad el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de remover estos contaminantes de disoluciones acuosas se ha convertido en una prioridad.

Este tipo de efluentes han sido tratados por diferentes métodos, tales como electrocoagulación, tratamiento electroquímico, tratamiento biológico, precipitación y extracción por solventes, cabe destacar que algunos de estos son

solo aplicables cuando los contaminantes se encuentran en baja concentración en los efluentes acuosos [8].

La adsorción se ha desarrollado últimamente como un método eficaz para remediar este tipo de problemas ambientales, dentro de las tecnologías utilizadas para ello, se encuentra el uso de materiales poliméricos, los cuales presentan la capacidad de adsorber tanto iones metálicos como colorantes.

Con la finalidad de mejorar la capacidad de adsorción de los materiales poliméricos se ha buscado incrementar el número de grupos funcionales capaces de interaccionar con los contaminantes presentes en disoluciones acuosas. Las propiedades que presentan este tipo de materiales pueden ser modificadas mediante la adición de injertos en la cadena principal.

Uno de los polímeros que ha sido modificado con la finalidad de posibilitar su incursión dentro del campo de la adsorción de contaminantes es el polietilentereftalato (PET), el cual es ampliamente utilizado en la fabricación de botellas y fibras textiles [14].

En México se producen anualmente 555,000 toneladas por año de PET (Figura 1) y gran parte de este producto es desechado en cauces, calles, basureros municipales, entre otros. La situación anterior ha generado diversos problemas tales como obstrucción de los sistemas de drenaje y alcantarillado, lo que facilita las inundaciones en época de lluvia, además la inadecuada disposición de estos residuos produce un impacto visual alto y perceptible por la población [15].

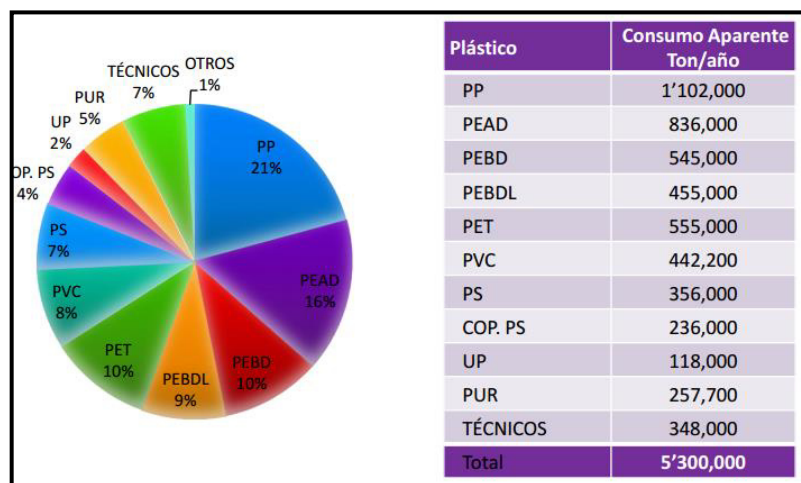


Figura 1. Consumo de plásticos en México [14]

Con la finalidad de disminuir la problemática constituida por los residuos generados a partir de PET, se ha buscado implementar su uso en distintas aplicaciones, este es el caso de la modificación de los residuos de este plástico para posibilitar su incursión en la adsorción de contaminantes, tal como se mencionó anteriormente.

Una de las técnicas que se ha utilizado para llevar a cabo la modificación de polímeros es la impresión molecular, la cual se basa en la síntesis de polímeros altamente entrecruzados con propiedades de reconocimiento molecular selectivo hacia los compuestos para los cuales fueron generados. Dicho reconocimiento se basa en la creación, durante el proceso de polimerización, de cavidades que son complementarias, en tamaño, forma y funcionalidad química al analito que fue empleado como molécula impresa en la síntesis de los polímeros [16].

Esta tecnología consta principalmente de tres etapas, en la primera de ellas se ponen en contacto los monómeros y la molécula que se desea imprimir, durante esta etapa se forma el complejo de pre-polimerización. La segunda etapa es la de polimerización, que generalmente sigue un mecanismo radicalico, y en la última etapa se elimina el analito de la matriz polimérica, liberando las cavidades que son complementarias en tamaño, forma y funcionalidad química al analito plantilla. El proceso completo se esquematiza en la Figura 2 [16].

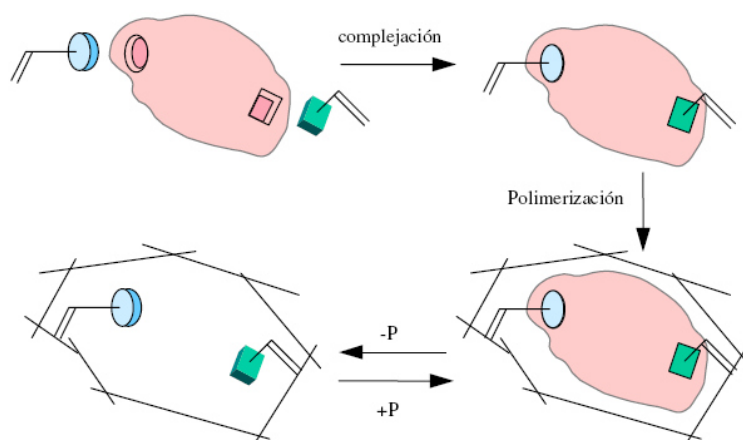


Figura 2.- Etapas implicadas en la síntesis de polímeros de impresión molecular (P= analito plantilla) [16]

El reconocimiento molecular selectivo que presentan los polímeros molecularmente impresos (MIPs) hace factible su aplicación en la adsorción de contaminantes de matrices complejas, esto representa una gran ventaja, ya que facilita el tratamiento que se debe aplicar a este tipo de efluentes antes de llevar a cabo un proceso de adsorción de una molécula específica, ya que no es

necesario separar al analito de interés de los interferentes presentes en la disolución.

En comparación con los adsorbentes comunes como el carbón activado, los polímeros con impresión molecular tienen mayor reusabilidad, selectividad, y menor costo [17].

Debido a lo expuesto anteriormente en el presente trabajo, se modificó polietilentereftalato, utilizando azul maxilon (AM) como molécula impresa y se evaluó su capacidad de remoción frente al mismo colorante en presencia de cobre(II) y otros colorantes.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 La industria textil y sus repercusiones ambientales

La mayor parte de la contaminación generada por este tipo de industria se deriva de la emisión de grandes concentraciones de sustancias de diversa toxicidad tales como las mostradas en la Tabla 1 [18].

Tabla 1.- Cargas medioambientales de la industria textil en la Unión Europea

Compuesto	Carga medioambiental (toneladas/año)
Sales	200 000 – 250 000
Impurezas de fibras naturales y otras materias relacionadas	50 000 – 100 000
Agentes de encolado	80 000 – 100 000
Agentes de preparación	25 000 – 30 000
Surfactantes	20 000 - 25 000
Ácidos carboxílicos	15 000 – 20 000
Espesantes	10 000 – 15 000
Urea	5000 – 1000
Complejantes	< 5000

Los efluentes de la industria textil se caracterizan por fluctuaciones de gran medida en parámetros como la demanda química y bioquímica de oxígeno, pH, color y contenido de sales disueltas [1]. Dichos contaminantes son generados durante las distintas etapas del proceso de este tipo de industria, el cual se ilustra en la Figura 3.

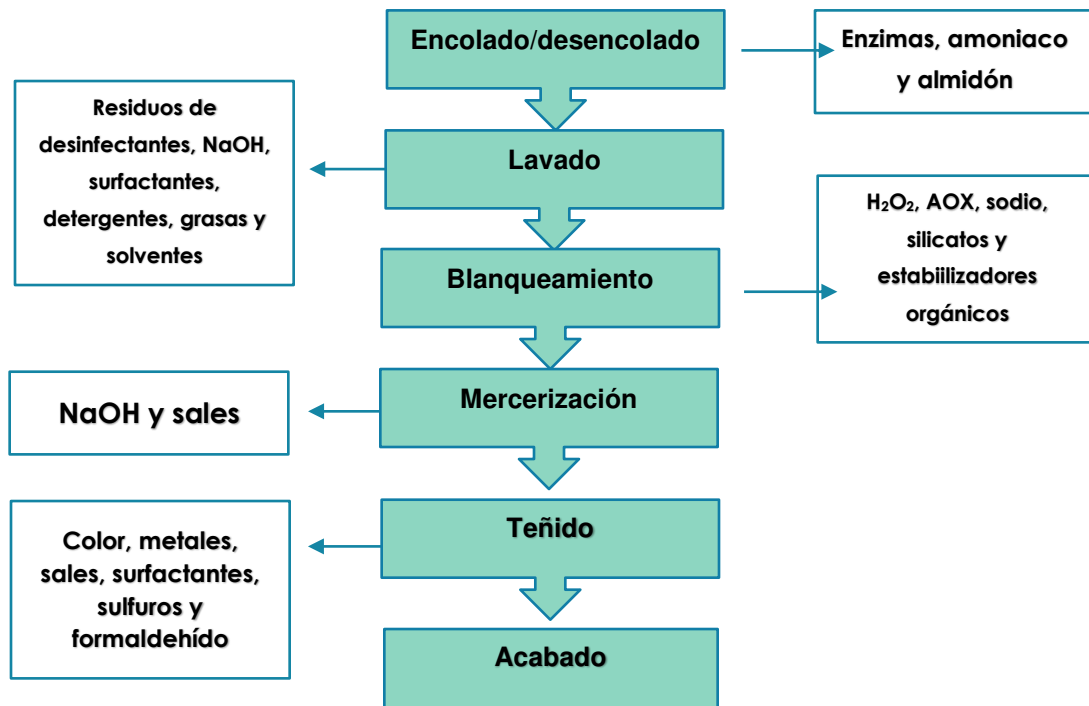


Figura 3.- Principales contaminantes generados durante el proceso de la industria textil [1]

Durante el proceso de teñido se desprenden los contaminantes que producen un impacto medioambiental mayor, debido a que gran parte de los colorantes utilizados durante este proceso suelen permanecer en el agua residual generada por este tipo de industria.

Muchos de estos tintes son sustancias químicas persistentes que no se encuentran sometidos a pruebas exhaustivas para determinar los efectos que pueden provocar en el ambiente [18], sin embargo, algunos pueden generar efectos adversos en los seres vivos que estén en contacto con este tipo de compuestos químicos.

Actualmente se encuentran en el mercado varios miles de colorantes para los cuales existe muy poca información acerca de su toxicidad [18 - 20], salvo en el caso de colorantes azoicos para los cuales se han realizado un gran número de estudios que indican los posibles efectos adversos que pueden generarse de la descomposición de dichas moléculas.

Debido a la elevada toxicidad que pueden presentar los efluentes liberados de este tipo de industrias, en distintos países existen normativas que regulan las concentraciones permitidas de cada tipo de contaminante generado durante el proceso de manufactura implicado en la industria textil, sin embargo, debido a la gran variedad de materias primas, productos, colorantes, tecnología y equipos utilizados, se presentan grandes variaciones en cuanto a dichas normativas.

Las regulaciones ambientales para este tipo de industria se deben determinar de acuerdo a la situación local de cada región o país y los requerimientos ambientales que se consideren necesarios por cada uno de los organismos de regulación ambiental competentes en determinada situación.

En la Tabla 2 se muestran los límites máximos permisibles para cada uno de los contaminantes establecidos por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) [21].

Tabla 2.- Límites máximos permisibles para descargas de agua generadas en el proceso de tinción de telas ^[21]

Parámetro	Máximo (kg/ton)	Promedio de 30 días (kg/ton)
Demanda bioquímica de oxígeno	5	2.5
Demanda química de oxígeno	60	30
Sólidos suspendidos totales	21.8	10.9
Azufre	0.20	0.10
Fenol	0.1	0.05
Cromo total	0.1	0.05
pH	6.0 – 9.0	6.0 - 9.0

2.2 Colorantes azoicos

De los colorantes disponibles en el mercado, aproximadamente el 50% corresponde a los compuestos azo [19-23]. Este tipo de colorantes son compuestos aromáticos con uno o más enlaces azoicos, su uso se ha extendido ampliamente debido a que ofrecen una amplia gama de colores, presentan alta estabilidad y un porcentaje de fijación superior al 90% sobre diferentes fibras [1]. Sin embargo, su alta estabilidad es considerada como un defecto cuando son vertidos en agua residual debido a que se requieren distintos tratamientos para disminuir los efectos nocivos que producen en los ecosistemas acuáticos [24].

El proceso de degradación de este tipo de moléculas sigue un mecanismo de dos pasos; la primera etapa consiste en la ruptura del enlace azo y posteriormente la mineralización de los compuestos intermediarios, este proceso se lleva a cabo en medio anaerobio [23-24]. Dicho mecanismo es de suma

importancia en relación a la salud pública, ya que algunos de los productos intermediarios generados a partir de la ruptura del enlace azoico tales como las aminas aromáticas, presentan toxicidad elevada ya que son cancerígenas y mutagénicas [1, 24].

Adicionalmente la descarga excesiva de este tipo de compuestos genera un incremento en la turbidez del agua, lo que ocasiona que el proceso de fotosíntesis se vea afectado causando alteraciones en el ecosistema acuático donde se depositan estos residuos [2].

2.3 Azul maxilon

Dentro de los colorantes azoicos se encuentra el azul maxilon o azul básico 41 (Figura 4), el cual es ampliamente utilizado en el proceso de teñido de fibras acrílicas, lana y nylon [25].

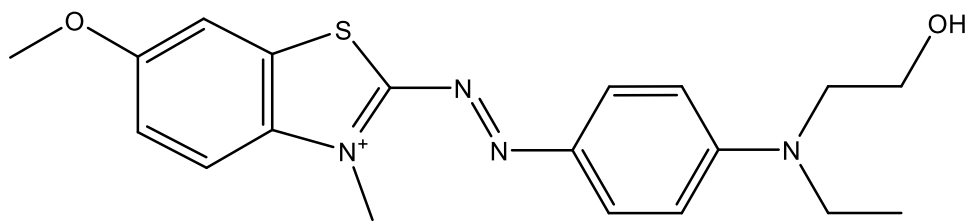


Figura 4.- Estructura del colorante azul maxilon

En México se producen anualmente aproximadamente 1500 toneladas de dicha sustancia, los cuales son utilizados tanto para consumo en la industria textilera del país así como también para ser exportados hacia diversos países tanto de Latinoamérica como de Europa [10].

De acuerdo a la clasificación alemana de toxicidad en el agua (German WKG), este compuesto produce graves efectos adversos en los organismos que están en contacto con dicha molécula, ya que se encuentra dentro de la categoría 3 la cual agrupa sustancias que presentan toxicidad severa en el agua [26].

En el caso de la toxicidad hacia seres humanos está clasificado como una sustancia de toxicidad aguda en contacto con la piel así como también por la inhalación del mismo ya que puede producir efectos adversos en distintos órganos del cuerpo humano [27].

Debido a la elevada toxicidad que presentan este tipo de colorantes ha sido necesario el desarrollo de distintos métodos de tratamiento para agua contaminada con este tipo de sustancias, algunos de los cuales se describen a continuación.

2.4- Métodos de remediación de agua contaminada con colorantes azoicos

El proceso de manufactura utilizado en la industria textil incluye el pretratamiento, el teñido y el acabado de las telas. Los principales compuestos contaminantes que se derivan de dichos procesos son residuos de materia orgánica que provienen del pretratamiento de la materia prima, así como también los aditivos y colorantes que se utilizan durante el proceso de teñido. Las etapas en las que se libera la mayor cantidad de contaminantes son el pretratamiento y la tinción, las cuales aportan 45 y 50% de los contaminantes totales respectivamente, mientras que el proceso de acabado produce muy baja cantidad de sustancias contaminantes dentro del proceso [21].

Del 10 al 15% de los colorantes utilizados son vertidos en los efluentes como desechos contaminantes durante el proceso de teñido de telas, dichos colorantes tienen gran persistencia, son tóxicos y por lo tanto es necesaria la implementación de métodos de degradación o neutralización de los compuestos presentes en efluentes que son generados en la industria textil antes de liberarlos al ambiente, ya que sin la utilización de los tratamientos adecuados, estos tintes se estabilizan y pueden permanecer en el ambiente durante periodos prolongados de tiempo [28].

Recientemente el interés por la reutilización del agua ha generado el desarrollo de nuevos métodos de tratamiento enfocados en la decoloración de los efluentes, entre estos se incluyen los métodos fisicoquímicos, bioquímicos, tratamientos combinados y algunas otras tecnologías. En general la mayoría de ellos han probado ser eficientes para la decoloración del agua contaminada por colorantes, sin embargo, deben considerarse las particularidades de cada caso para determinar el tratamiento adecuado que debe aplicarse, así como definir los parámetros involucrados en cada una de las metodologías.

En la Figura 5 se muestra el proceso general del tratamiento que se aplica a los efluentes de la industria textil, en el cual se esquematiza un método de tratamientos combinados que incluye tanto métodos fisicoquímicos como tratamientos biológicos [29].



Figura 5.- Esquema general del tratamiento de aguas residuales de la industria textil [29]

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos se encuentra el método de coagulación-floculación, el cual es uno de los más utilizados dentro de las plantas de tratamiento convencionales, sin embargo, como uno de sus grandes inconvenientes es la generación de grandes cantidades de lodos, lo cual implica la disminución de la decoloración del efluente tratado por lo que la concentración de colorantes remanentes en el agua después del tratamiento resulta elevada [30].

Por otro lado, la implementación de tratamientos químicos puede llevarse a cabo como un único método de tratamiento así como también formando parte de una serie de procesos en conjunto con algunos métodos físicos. Los procesos químicos son capaces de oxidar a los colorantes generando así la decoloración de los efluentes, entre los más utilizados se encuentran las reacciones de oxidación de Fenton y ozonación.

El proceso de adsorción es considerado como uno de los más adecuados para el tratamiento de este tipo de agua residual, ya que mediante este método es posible la remoción de una amplia variedad de contaminantes, los cuales son adsorbidos en la superficie de un sólido poroso o una membrana de filtración. Las características de este proceso así como los parámetros involucrados en el mismo son descritos a continuación.

2.5 Adsorción de colorantes

La adsorción es la acumulación de una sustancia que se encuentra en fase líquida sobre la superficie de un sólido al cual se le conoce como adsorbente. Este tipo de proceso ha sido implementado ampliamente en algunas aplicaciones industriales y en el tratamiento de aguas residuales.

Mediante este método de tratamiento se pueden alcanzar decoloraciones de hasta 100% y los niveles de demanda química de oxígeno (DQO) pueden reducirse hasta 91.15% en reactores de adsorción en serie, lo cual permite la reutilización de los efluentes tratados por la industria textil, la cual puede introducirse al proceso como agua de lavado.

Los sólidos que se utilizan como adsorbentes deben cumplir con ciertas características entre las que destacan la elevada área superficial y elevada porosidad, esto permitirá que las moléculas de adsorbato puedan difundir hasta los sitios activos del sólido en donde se llevará a cabo la interacción que genera que estas moléculas sean retenidas por el adsorbente. En la Figura 6 se muestra un esquema general del proceso de adsorción.

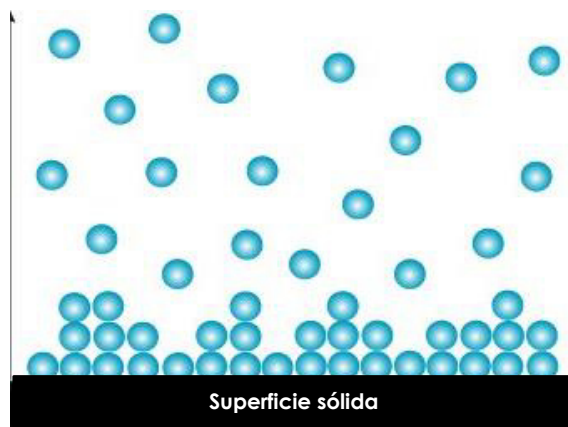


Figura 6.- Esquema general del proceso de adsorción

De acuerdo a la afinidad que presente el adsorbato hacia el sólido se pueden distinguir tres tipos de adsorción [31]:

- Atracción electrostática entre el soluto y el adsorbente (Adsorción por intercambio iónico)
- Atracción por fuerzas de van der Waals (Adsorción física)
- Reacción química (Quimisorción)

En el caso de los colorantes el proceso de adsorción es debido a interacciones entre las moléculas orgánicas y los grupos funcionales presentes en la superficie del sólido. Estas interacciones pueden definirse como adsorciones específicas, las cuales pueden poseer un amplio rango de energías de enlace que van desde valores asociados al proceso de adsorción física hasta valores más elevados que son característicos de procesos de quimisorción, estos valores dependen tanto de la molécula de adsorbato como al sólido utilizado como adsorbente así como a los grupos funcionales que posee cada uno de ellos.

En este proceso uno de los parámetros más importantes que debe ser controlado es el pH, ya que influye directamente en las características de la superficie del adsorbente, a pH ácido los grupos funcionales característicos de los polímeros están sujetos a dicho efecto debido a la competencia con iones intercambiables (H_3O^+) por los centros activos ionizables; el pH también influye sobre el tipo de especies del adsorbato que se encuentran presentes en la disolución, las cuales son condicionadas por la propia acidez de la molécula.

Entre los adsorbentes más utilizados se encuentran el carbón activado, zeolitas, gel de sílice, alúmina y los polímeros.

2.5.1 Equilibrio de adsorción

La adsorción da como resultado la remoción de impurezas presentes en disoluciones acuosas hasta que la concentración remanente en la solución se encuentra en equilibrio con la que se encuentra en el adsorbente.

Dicho equilibrio es descrito mediante la representación gráfica de la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (Q) [31], esta representación es conocida como isoterma de adsorción.

El estudio de la adsorción puede llevarse a cabo mediante la identificación de la forma y curvatura de las isotermas de adsorción y mediante su formulación matemática.

De acuerdo a la forma y curvatura las isotermas pueden ser clasificadas en cuatro grupos (C, S, L y H), los cuales a su vez se dividen en subgrupos, dicha clasificación se muestra en la Figura 7.

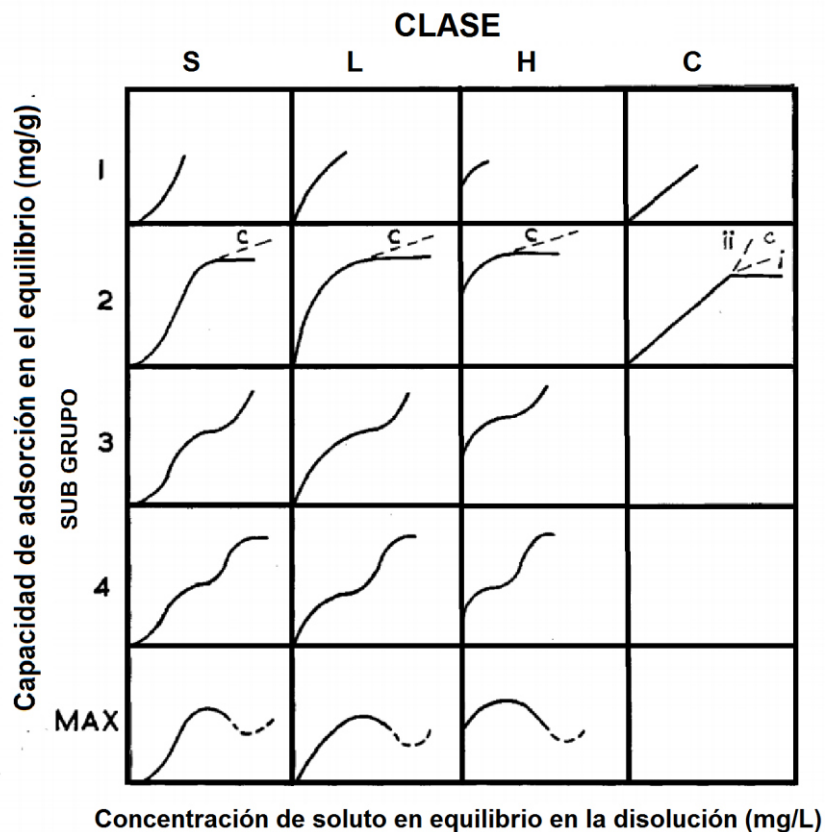


Figura 7.- Clasificación de las isotermas de adsorción [31]

La isoterma tipo S o sigmoideal corresponde al fenómeno de adsorción en multicapa, en este tipo de proceso se favorece la interacción adsorbato-adsorbato. El rápido ascenso inicial se atribuye a la formación de la primera capa sobre la superficie del adsorbente, al continuar el proceso se forman capas adicionales sobre la superficie, cada una de estas con menor velocidad que las anteriores [31].

En la isoterma tipo L o Langmuir la relación entre la concentración de adsorbato en la disolución y el adsorbido en la superficie sólida decrece a medida que se incrementa la concentración de soluto inicial, lo cual da como resultado

una curva que alcanza un máximo en un valor determinado a partir del cual se obtiene el valor de capacidad máxima de adsorción [31].

Las isothermas tipo H o de alta afinidad sugieren la existencia de interacciones fuertes entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente, esto se observa en la pendiente inicial elevada que poseen este tipo de isothermas como característica principal [31].

La isoterma tipo C es representada mediante un gráfico lineal, la relación entre las moléculas de adsorbato en la disolución y las adsorbidas en el sólido es constante independientemente de la concentración, dicho valor se denomina coeficiente de distribución (K_d) [31].

Existen además modelos matemáticos utilizados para describir la adsorción experimental, los más utilizados son los modelos de Freundlich y Langmuir que se describen a continuación.

2.5.1.1 Modelo de Langmuir

Este modelo se basa en la hipótesis de la presencia de sitios de adsorción equivalentes en la superficie del adsorbente y que la capacidad de las moléculas de adsorbato de unirse a dichos sitios activos es independiente de si hay o no sitios próximos ocupados. Representa la adsorción en monocapa y supone que no existen interacciones adicionales entre las moléculas de adsorbato.

Matemáticamente el modelo de Langmuir se define mediante la ecuación 1

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

C_e = Concentración en equilibrio (mg/L)

$Q_{m\acute{a}x}$ = Capacidad máxima de adsorción (mg/g)

k_L = Parámetro de afinidad (mg/L)

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

Generalmente este modelo se ajusta a su forma lineal con la finalidad de facilitar el cálculo de los parámetros implicados en dicho modelo mediante la ecuación 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L Q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Ecuación (2)}$$

2.5.1.2 Modelo de Freundlich

El modelo de isoterma de Freundlich asume que la adsorción es heterogénea, ya que la superficie del adsorbente está conformada por distintos sitios activos de energías características. También en este modelo se considera que puede existir la formación de varias capas de adsorbato en la superficie del sólido. Matemáticamente se define mediante la ecuación 3.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

C_e = Concentración en el equilibrio (mg/L)

k_F = Constante de proporcionalidad (L/mg)

n = Parámetro de afinidad del adsorbente hacia el colorante

La forma lineal del modelo de Freundlich permite calcular los valores asociados al proceso, así como también para describir los datos experimentales mediante la ecuación 4.

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad \text{Ecuación (4)}$$

2.5.2 Cinética de adsorción

Además de la determinación de la capacidad de adsorción existen distintos parámetros que pueden ser calculados mediante la implementación de distintos modelos matemáticos, entre ellos se encuentran los que involucran el tiempo en el que se lleva a cabo el proceso, es decir, la cinética de adsorción.

Existen diversos modelos matemáticos que tienen como finalidad la descripción de los procesos adsorptivos mediante el cálculo de las constantes de velocidad con las que se lleva a cabo la adsorción, entre ellos se encuentran los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden.

El modelo cinético de pseudo primer orden ha sido ampliamente utilizado para determinar la cinética de adsorción. Dicho modelo se describe mediante la ecuación de Lagergren en su forma lineal:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde q_e y q_t corresponden a las capacidades de adsorción en el equilibrio y a un tiempo determinado respectivamente, t es el tiempo en minutos y k_1 se conoce como la constante de velocidad o constante de Lagergren y está relacionada con la velocidad con la que se lleva a cabo el proceso de adsorción.

Los fenómenos descritos mediante este modelo, son aquellos en los cuales la adsorción se lleva a cabo debido a la diferencia de concentración de soluto que se presenta a un tiempo determinado y la presente en el equilibrio, además en este tipo de procesos existen interacciones débiles entre el adsorbente y las moléculas de adsorbato, por lo que la fisisorción es la principal fuente de la adsorción.

Por otro lado, el modelo de pseudo segundo orden en su forma linealizada es descrito mediante la ecuación 6

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde q_t y q_e corresponden a las concentraciones de adsorbato en un tiempo determinado y en el equilibrio y k_2 es la constante de velocidad que rige el proceso.

Este modelo sugiere que la adsorción se rige principalmente por la quimisorción o formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente.

Existe además el modelo de difusión intrapartícula, el cual tiene como finalidad la determinación del mecanismo con el que se lleva a cabo la adsorción, dicho modelo se describe mediante la ecuación 7 de Weber y Morris [32]:

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} + B \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde:

q_t = Capacidad de adsorción a tiempo t

k_{pi} = Constante de velocidad de difusión intraparticular para cada etapa

B = Constante que da una idea sobre el espesor de la película líquida que rodea al adsorbente.

En el gráfico que se obtiene mediante esta ecuación es posible identificar cada una de las etapas que se involucran en la adsorción tales como la adsorción externa, la difusión intrapartícula y la adsorción en el interior del adsorbente, además brinda información acerca del fenómeno que rige el proceso, ya sea la difusión, transferencia de masa o adsorción en sitios activos.

Cada uno de estos modelos son de gran utilidad en la descripción de una gran cantidad de procesos entre adsorbatos y adsorbentes, entre estos últimos se encuentran los polímeros, los cuales presentan excelentes características físicas y químicas que los sitúan como uno de los materiales con mayores aplicaciones dentro de esta área.

2.6 Polímeros como adsorbentes

El uso de polímeros como adsorbentes se ha incrementado considerablemente en las últimas décadas debido a que pueden ser fácilmente modificados para adaptarse a las necesidades que se requieren en un determinado proceso de adsorción.

Desde hace algunos años, ha surgido el uso de polímeros sintéticos y naturales como una alternativa al carbón activado en el tratamiento de aguas residuales.

Los polímeros sintéticos generalmente se producen por polimerización entre uno o varios monómeros, la variedad de monómeros que pueden ser

polimerizados y la posibilidad de obtener las propiedades deseadas mediante la variación de las condiciones de polimerización da una idea de la variedad tan amplia de los productos posibles.

La implementación de polímeros como adsorbentes presenta ciertas ventajas frente al uso de otros adsorbentes:

- Matriz de estructura estable
- Capacidad de regeneración del adsorbente para su reutilización en distintos ciclos de adsorción.
- Posibilidad de sintetizar gran variedad de productos que se adapten a las necesidades específicas del proceso de adsorción.
- Posibilidad de desarrollo de adsorbentes selectivos.

Entre las aplicaciones industriales de este tipo de adsorbentes cabe citar las de eliminación, con o sin recuperación, de distintas sustancias orgánicas presentes en aguas residuales tales como pesticidas, fenoles, o la eliminación del color de los efluentes de la industria textil.

Recientemente el uso de materiales poliméricos provenientes de desechos ha sido objeto de estudio, esto debido a la factibilidad de utilizarlos dentro de las aplicaciones antes mencionadas, por medio de la modificación de los grupos funcionales que se encuentran presentes en su estructura. Esta práctica además de ayudar en la disminución de la problemática presentada por los contaminantes en efluentes acuosos, también aporta a la disminución de la contaminación ambiental generada por la acumulación de materiales plásticos en el ambiente,

la cual también ha tomado gran importancia en épocas recientes debido a los efectos nocivos que produce en los distintos ecosistemas.

2.7 PET reciclado como adsorbente

Actualmente el uso de plásticos se ha incrementado considerablemente en todos los ámbitos de la vida cotidiana, uno de los más utilizados es el polietileno tereftalato (PET) que se emplea principalmente como contenedor para bebidas y su consumo mundial se estima en 200 billones de botellas anualmente [33].

El uso indiscriminado de este material ha ocasionado que su reciclaje se esté proyectando como parte fundamental del ámbito de protección ambiental que se vive actualmente, sin embargo, el proceso tanto de reciclaje como de reutilización de este polímero enfrenta una serie de retos para lograr ampliar su alcance por lo que actualmente únicamente se recicla alrededor del 20% del consumo anual total del mundo.

A pesar de que se exalta la reciclabilidad del PET como uno de sus principales beneficios, para la mayoría de las aplicaciones que tiene, la cantidad de material que es depositado en relleno sanitario o vertederos aún supera la cantidad que se recicla.

Debido a la problemática que representa la acumulación de PET en el ambiente, se han desarrollado distintos tratamientos que permitan la implementación de este material en distintas aplicaciones tales como la adsorción de contaminantes presentes en disoluciones acuosas, sin embargo, para posibilitar su incursión en este campo es necesario llevar a cabo la modificación de los grupos funcionales presentes en la estructura polimérica, esto con el fin

de incrementar la interacción entre la matriz polimérica y las especies que se desean remover de los efluentes a tratar.

Los distintos métodos de modificación de polímeros permiten el desarrollo de distintos tipos de adsorbentes. Entre estos destaca la metodología de impresión molecular, la cual permite la síntesis de polímeros selectivos hacia determinada molécula, esta técnica ha permitido la incursión de distintos polímeros en una gran variedad de áreas de aplicación.

2.8 Impresión molecular

La impresión molecular es una manera de sintetizar materiales poliméricos con sitios específicos de reconocimiento hacia determinada molécula, la cual es utilizada como plantilla en la síntesis del mismo.

Es considerada como una técnica prometedora que es capaz de reconocer moléculas específicas que incluyen contaminantes orgánicos, aminoácidos, proteínas, pesticidas, etc.

Este tipo de materiales ha sido utilizado en distintas áreas tales como separaciones, purificación, fabricación de sensores químicos, catalizadores y medicamentos [34].

Esta metodología se basa en la formación de un complejo entre el analito y un polímero funcional, los cuales reaccionan en presencia de una gran cantidad de agente entrecruzante formando una red tridimensional. Posteriormente la plantilla se eluye del polímero, generándose así sitios complementarios al analito en forma, tamaño y funcionalidad química. Generalmente existen interacciones moleculares, tales como puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo y fuerzas de van

der Waals entre las moléculas de la plantilla y los grupos funcionales presentes en el polímero impreso, las cuales generan el fenómeno de reconocimiento molecular.

Un factor importante para la caracterización de un polímero impreso es la determinación de la habilidad del MIP para reconocer al analito plantilla, la cual puede ser evaluada mediante el cálculo del coeficiente de reconocimiento molecular (α_r), el cual se determina mediante la ecuación 8, la cual implica la determinación de las capacidades de adsorción del polímero impreso y no impreso [35-36].

$$\alpha_r = \frac{q_{MIP}}{q_{NMIP}} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde q_{MIP} y q_{NMIP} son las capacidades de adsorción para el polímero impreso y no impreso respectivamente. Valores de α_r mayores a la unidad indican que existe reconocimiento molecular del polímero hacia el analito plantilla [35].

Esto se debe a que durante el proceso de síntesis, la presencia del analito plantilla genera cambios en la morfología y la estructura del polímero, los cuales se confirman mediante la comparación de las capacidades de adsorción entre el polímero impreso y el no impreso, ya que para este último la capacidad de adsorción no es atribuible a la existencia de reconocimiento molecular.

Otro de los parámetros que debe ser evaluado como parte de la caracterización de los MIPs es la selectividad que presentan estos materiales hacia la molécula plantilla en presencia de distintas moléculas relacionadas estructuralmente con el analito [1].

La selectividad se determina mediante el cálculo del coeficiente de selectividad (α), de acuerdo a la ecuación 9:

$$\alpha = \frac{k_{d1}}{k_{d2}} \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde k_{d1} y k_{d2} son las constantes de distribución de la molécula plantilla y del interferente respectivamente, las cuales se calculan mediante la ecuación 10.

$$k_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times \frac{V}{w} \quad \text{Ecuación (10)}$$

Donde:

C_i = Concentración inicial del analito (mg/L)

C_f = Concentración final del analito (mg/L)

V = Volumen de solución (L)

w = Masa de adsorbente (g)

Una de las ventajas del uso de este tipo de materiales en el tratamiento de agua residual es la selectividad que presentan hacia el analito de interés, ya que esto hace que sea posible aislar únicamente un tipo de molécula para su posterior recuperación.

Las características de estos materiales posibilitan su utilización en matrices complejas tales como los efluentes generados por la industria textil, las cuales contienen una alta cantidad de materia orgánica, así como una amplia variedad de colorantes, lo que dificulta el uso de adsorbentes convencionales para el tratamiento de este tipo de efluentes.

2.9 Antecedentes

En las últimas décadas se han incrementado considerablemente los esfuerzos encaminados hacia la disminución de la problemática representada por la contaminación de efluentes acuosos, causada por colorantes y iones metálicos, para resolver dicha situación se han utilizado gran cantidad de técnicas tales como fotocatalisis, electrocoagulación y adsorción; esta última ha sido estudiada ampliamente dentro del campo de la remoción de colorantes azoicos, algunas de las ventajas que presenta este tratamiento frente a los mencionados anteriormente es su bajo costo, la nula generación de lodos y que muy frecuentemente los materiales utilizados como adsorbentes pueden ser utilizados para adsorber contaminantes en más de una ocasión. A continuación se describen algunos de los trabajos enfocados a la remoción o degradación de este tipo de compuestos de agua residual.

En el año 2014, Natarajan *et al.* [37] evaluaron la capacidad de remoción de azul de metileno (colorante azoico) en presencia de rodamina B que presentaron nanotubos de TiO₂, los cuales fueron enriquecidos con grupos OH. Encontraron que al incrementar la cantidad de grupos hidroxilo presentes en la estructura del nanotubo se incrementaba la capacidad de adsorción de colorante, esto debido a la interacción electrostática que se presenta entre el colorante catiónico y los grupos cargados negativamente. Obtuvieron que la capacidad de remoción máxima para este sistema fue 36.6 mg/g a pH 8.1 y concentración inicial de colorante de 100 mg/g en 180 minutos de contacto.

En este mismo estudio demostraron que los nanotubos presentan preferencia a la adsorción de azul de metileno sobre rodamina B para la cual

obtuvieron 2.9 mg/g como capacidad máxima de adsorción. También estudiaron el efecto sobre la adsorción de colorante en presencia de distintos iones metálicos (Cu(II), Cr(III), Cd(II), Zn(II), Fe(III), Pb(II), Mg(II) y Bi(III)). Encontraron que la presencia de iones metálicos disminuye considerablemente la capacidad de adsorción de azul de metileno, debido a la competencia existente entre los iones y el colorante por ocupar los sitios activos del adsorbente.

Gao *et al.* [38] en el año 2013, evaluaron la capacidad de adsorción de un polímero entrecruzado formado a partir de cloruro de 1-hidroxietil-3-vilimidazol y divinilbenceno, frente al naranja 2 y amarillo FCF. Encontraron que las mejores condiciones para llevar a cabo la remoción de estos colorantes de los efluentes acuosos fueron las siguientes: pH=4, tiempo de contacto de 5 horas a temperatura ambiente y concentración inicial de colorante de 400 mg/L, bajo estas condiciones obtuvieron capacidades máximas de remoción de 2095.8 y 2100.98 mg/g para naranja 2 y amarillo FCF respectivamente. Mediante este estudio demostraron que la inserción de grupos funcionales hidroxilo a la cadena polimérica, favorece ampliamente la capacidad de remoción que presenta el material polimérico, ya que estos grupos interaccionan con los grupos funcionales presentes en la estructura de los colorantes azoicos.

En el caso del colorante azul maxilon (AM), este ha sido removido de aguas residuales mediante distintas técnicas, una de ellas es la utilizada por Bassim *et al.* [9], quienes estudiaron el proceso de adsorción de este contaminante mediante carbón activado obtenido de desechos agrícolas, ellos reportaron que, al incrementar el valor de pH desde 2 hasta 11 se ve favorecida la capacidad de adsorción del carbón por el colorante AM, esto debido a que a

valores mayores de pH se incrementa la atracción entre el colorante y la superficie del adsorbente, en valores bajos de pH se incrementa la competencia entre los protones presentes en el medio y las moléculas del colorante por ocupar los sitios activos del adsorbente, por lo tanto la capacidad de adsorción tiende a disminuir. Obtuvieron una capacidad máxima de remoción para este compuesto de aproximadamente 18 mg/g.

Serna-Bautista *et al.* [39] llevaron a cabo la degradación de una disolución 20 mg/L del colorante AM mediante fotocatalisis, utilizaron un semiconductor de TiO₂ como catalizador, el cual fue irradiado con una lámpara UV de 25 watts y obtuvieron un porcentaje de degradación de alrededor de 95% en 45 minutos, sin embargo, no determinaron los productos de degradación obtenidos, por lo que existe la posibilidad de la formación de subproductos con mayor toxicidad que el contaminante de partida.

Con respecto a la funcionalización de polímeros, se ha reportado la modificación de PET con una amplia variedad de grupos funcionales con el objetivo de incrementar la capacidad de adsorción de iones metálicos.

La modificación de PET mediante injerto de ácido acrílico generalmente se lleva a cabo mediante polimerización inducida por rayos gamma tal como lo reportaron Ping *et al.* [40] quienes en el año 2011 obtuvieron 48% de injerto utilizando esta metodología, y muestran un mecanismo basado en una reacción por vía de radicales libres que fue reportado por Campbell *et al.* [41]

Bajo estas mismas condiciones de radiación Xie *et al.* [42] llevaron a cabo la reacción de injerto sobre la cadena de PET y reportaron la obtención de entre

10 y 15% de injerto al igual que Rath *et al.* [43] quienes en 2010 obtuvieron porcentajes de injerto de 12.1%.

La modificación de PET mediante reacciones químicas ha sido ampliamente utilizada para la inserción de distintos grupos funcionales en las cadenas poliméricas, tal como lo reportaron Xu *et al.* [44] en el año 2012, donde añadieron grupos acilo a la estructura del PET, esto se llevó a cabo haciendo reaccionar el polímero con ácido acrílico y posteriormente con dimetilamina. En esta investigación también evaluaron la capacidad de adsorción de Cu(II), Ni(II) y ácido tánico que presentó el polímero, encontraron que al añadir nuevos grupos funcionales a la cadena hidrocarbonada, se obtuvo un incremento considerable en la capacidad de remoción comparado con la que presentó por sí mismo. Se obtuvieron capacidades máximas de adsorción de 115 mg/g para cobre (II) y 80 mg/g para níquel (II) y ácido tánico en 20 minutos de contacto bajo las mismas condiciones. En los tres casos la adsorción se atribuye a la interacción entre los grupos carboxílicos presentes en el adsorbente y los iones cargados positivamente.

En el mismo año Meng *et al.* [45] funcionalizaron PET con grupos acilamino y probaron su capacidad de remoción de Pb(II) de disoluciones acuosas, la capacidad máxima de remoción que obtuvieron fue 526.32 mg/L a 20°C, después de 250 minutos de contacto entre el polímero y el ion metálico.

El PET también fue modificado por Wang *et al.* [46] en 2012, quienes añadieron grupos amino a la estructura polimérica, esto con la finalidad de incrementar la capacidad de adsorción frente a Cu(II) y Ni(II), los mejores resultados se obtuvieron al utilizar pH=6 y tiempo de contacto de 30 minutos, las

capacidades máximas de remoción que obtuvieron fueron de 181.81 y 156.25 mg/L para Cu(II) y Ni(II) respectivamente.

La técnica de impresión molecular de polímeros se ha ido desarrollando durante los últimos años, actualmente existen una gran cantidad de trabajos que se han enfocado a este tema para generar adsorbentes específicos para distintas moléculas tales como pesticidas, fármacos, iones metálicos, colorantes, entre otros.

Dentro de esta área Fan *et al.* en el año 2012 [47] funcionalizaron quitosán mediante impresión molecular para llevar a cabo la remoción del colorante azoico rojo alizarina, encontraron que el polímero presentó mayor capacidad de remoción del colorante al llevar a cabo la modificación del mismo, y al mismo tiempo se incrementa la selectividad que presentó hacia el colorante. El pH óptimo de trabajo fue 3 a temperatura ambiente. Concluyeron que la impresión molecular es una técnica sencilla y eficaz para incrementar la capacidad de adsorción que presenta el polímero, debido a que éste tiende a reconocer las moléculas de colorante en sitios que se crean específicamente para estas moléculas. La capacidad máxima de remoción obtenida en este trabajo fue 40.12 mg/g a pH 3, por otra parte se evaluó la selectividad mostrada por este sistema al poner en contacto el polímero con otros colorantes azoicos (azul de metileno, negro remazol, naranja ácido 7 y 10), el adsorbente es selectivo para el colorante rojo alizarina, ya que la capacidad de adsorción del mismo que presentó el polímero molecularmente impreso por este colorante resultó tres veces mayor que la obtenida con el polímero sin impresión molecular, en presencia de cada uno de los diferentes colorantes. La relación entre las capacidades de adsorción

de los polímeros impreso y no impreso, indica que el reconocimiento molecular del material impreso, ocasiona la disminución en las interacciones entre el adsorbente y los colorantes interferentes, dando lugar al incremento en la capacidad de adsorción hacia el colorante rojo alizarina.

Monier *et al.* en el año 2013 [48] utilizaron mercurio como molécula de impresión sobre el PET, el cual previamente había sido sometido a modificaciones químicas al copolimerizarlo con acrilonitrilo, para posteriormente someterlo al proceso de impresión molecular. Ellos reportaron que la impresión molecular favorece la capacidad de adsorción presentada por el polímero, ya que al comparar los porcentajes de remoción obtenidos antes y después de llevar a cabo la modificación de la cadena polimérica se observó un incremento notable en la retención del ion metálico, esto se aprecia en las capacidades máximas de adsorción obtenidas, ya que para el polímero con impresión molecular se obtuvo 137.17 mg/g y en cambio para el polímero sin impresión molecular solamente 77.51 mg/g bajo las mismas condiciones (pH=4, 30°C y tres horas de contacto bajo agitación a 150 rpm).

2.10 Análisis crítico

De acuerdo a los trabajos reportados en la literatura, actualmente se ha desarrollado un creciente interés en el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de disminuir el problema de la contaminación de efluentes acuosos por colorantes azoicos que se generan en el proceso de la industria textil. Algunas de estas técnicas tales como las utilizadas por Gao [38] y Natarajan [37] han demostrado ser eficaces para la disminución de esta problemática, sin embargo,

la síntesis de nuevos materiales implica un aumento en el tiempo y el costo que presenta la realización de este tipo de técnicas.

Metodologías como la utilizada por Serna-Bautista [39] son capaces de degradar el contaminante, sin embargo, no se han estudiado los residuos que se generan mediante el proceso de fotocátalisis, esto haría imposible afirmar la inocuidad del efluente acuoso tratado, ya que en diversas ocasiones los productos generados podrían ser incluso más tóxicos que el contaminante de partida.

Algunas tecnologías son altamente específicas y con costos elevados, por lo que no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven totalmente el problema de la decoloración.

Los recientes estudios han comprobado que al incrementar el número de grupos funcionales presentes en la estructura del PET, se obtiene un incremento en la capacidad de retención de contaminantes que presenta el polímero, y al utilizar la técnica de impresión molecular para llevar a cabo dicho fin, además del incremento en la capacidad de adsorción también se favorece la selectividad del PET hacia el colorante de interés, lo cual disminuiría las interferencias que pudieran presentarse en el proceso de remoción del mismo de aguas residuales.

Al funcionalizar PET se busca incrementar la capacidad de adsorción que presenta este polímero hacia el colorante AM, además de la obtención de un material selectivo hacia el colorante, por lo que sería viable su incursión en aplicaciones de remediación de agua residual proveniente de la industria textil, en la cual pueden presentarse interferentes como otros colorantes e iones

metálicos utilizados como fijadores, tal es el caso del Cu(II) utilizado en el proceso de tinción con azul maxilon.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

El PET injertado con ácido acrílico se imprime molecularmente con azul maxilon.

3.2 Objetivo general

Modificar PET mediante la técnica de impresión molecular con azul maxilon y evaluar su capacidad de remoción frente a este colorante de disoluciones acuosas.

3.3 Objetivos específicos

- Funcionalizar el polímero mediante un injerto de ácido acrílico.
- Caracterizar el polímero después de la modificación mediante espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido.
- Obtener la impresión molecular del PET injertado, utilizando azul maxilon como molécula impresa.
- Caracterizar el PET después de la impresión molecular mediante espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido.

-
- Evaluar el efecto del tiempo de contacto entre el adsorbente y el colorante en la adsorción del mismo mediante el ajuste distintos modelos cinéticos.
 - Evaluar la capacidad de remoción de colorante presentada por el PET antes de su modificación mediante ensayos tipo batch.
 - Evaluar la capacidad de remoción de colorante presentada por el PET injertado con ácido acrílico mediante ensayos tipo batch.
 - Evaluar la capacidad de remoción de colorante presentada por el PET modificado mediante impresión molecular mediante ensayos tipo batch.
 - Evaluar la selectividad que presenta el PET modificado mediante ensayos de adsorción del colorante en presencia de Cu(II).
 - Determinar la capacidad máxima de adsorción que presenta el PET molecularmente impreso frente al colorante azul maxilon mediante el método de saturación.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Equipos y reactivos

4.1.1 Equipos

- Microscopio Electrónico de barrido FE-SEM JEOL JSM-6701F
- Espectrofotómetro FTIR marca Perkin Elmer modelo Spectrum one
- Espectrofotómetro UV-VIS marca GBC modelo CINTRA
- Calorímetro diferencial de barrido marca Netzsch DSC 204F1 modelo Phoenix
- Analizador térmico marca Netzsch TG 209F1 modelo Iris

4.1.2 Reactivos

- PET reciclado
- Ácido acrílico (99% de pureza, marca Sigma Aldrich)
- Persulfato de amonio (99% de pureza, marca Merck)
- *N,N'*-metilenbisacrilamida (99% de pureza, marca Sigma Aldrich)
- Peróxido de benzoílo (% de pureza, marca Sigma Aldrich)
- Acetona (grado reactivo, marca Merck)
- Etanol (Merck)

- Hidróxido de sodio (99% de pureza, marca Merck)
- Azul básico 41 (49% de pureza, marca Sigma Aldrich)
- Negro ácido 42 (51% de pureza, marca Sigma Aldrich)
- Azul ácido 129 (99% de pureza, marca Sigma Aldrich)
- Agua Milli Q

4.2 Injerto de PET con ácido arílico

La obtención del PET-g-AA se llevó a cabo mediante síntesis radicalica utilizando peróxido de benzoílo como iniciador, un esquema de la reacción se muestra en la Figura 8.

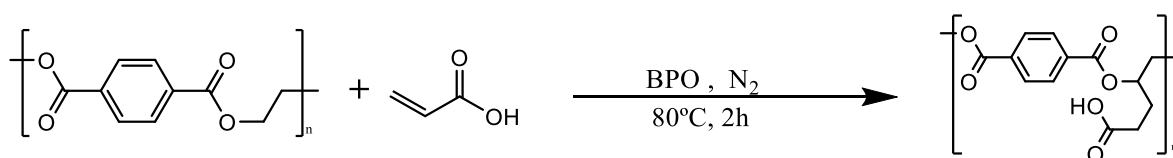


Figura 8.- Reacción de injerto de PET con ácido acrílico

Se probaron distintas condiciones de síntesis de PET-g-AA con variación en el tiempo de reacción así como la velocidad de adición del monómero al sistema de polimerización, las cuales se resumen en la Tabla 3, determinando para cada una de estas el porcentaje de injerto obtenido.

Tabla 3.- Condiciones de síntesis del PET-g-AA

Tiempo de reacción (h)	Velocidad de adición de monómero (mL/min)
2	Sin flujo de adición
2	0.2
4	0.07

Inicialmente se lavó el PET con 30 mL de metanol manteniéndolo en agitación durante 8 horas, posteriormente se secó en estufa a 50°C durante 24 horas. En un tubo Schlenk se colocaron 0.6 g del PET previamente lavado y 0.5 g de peróxido de benzoílo disuelto en 5 mL de acetona, se saturó el tubo de polimerización con N₂ para eliminar el oxígeno en el medio de reacción. En un embudo de adición de presión compensada se colocaron 0.6 g de ácido acrílico disueltos en 2 mL de agua.

Se ensambló el equipo mostrado en la Figura 9 y se mantuvo la mezcla en el tubo Schlenk bajo agitación magnética a 80°C en un baño de temperatura durante 10 minutos, posteriormente se añadió el ácido acrílico a velocidad constante y se mantuvo en agitación durante el tiempo de acuerdo a las condiciones de reacción elegidas.

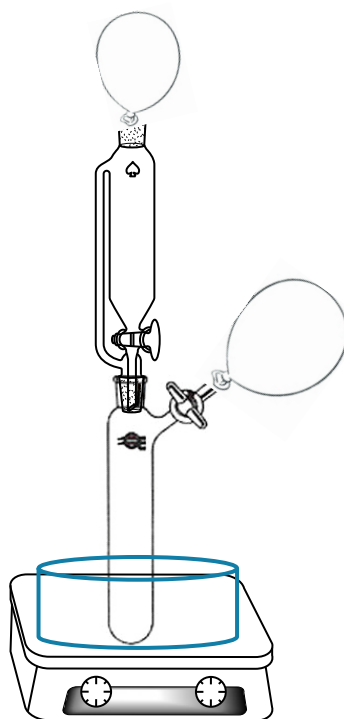


Figura 9.- Esquema del equipo utilizado en la reacción de injerto

El homopolímero formado durante la reacción se separó del producto de reacción mediante extracción con 50 mL de THF a 40 °C. El polímero injertado se secó en liofilizador durante 24 h.

4.3 Impresión molecular de PET-g-AA con azul maxilon

El proceso de impresión molecular se llevó a cabo en tres etapas: la formación de la plantilla, el entrecruzamiento y la elución del colorante.

4.3.1 Formación de plantilla

En un tubo Schlenk se colocó 1 g del producto injertado con 20 mL de una disolución acuosa de 20 mg/L de azul maxilon y se mantuvo en agitación durante 6 h a temperatura ambiente.

4.3.2 Reacción de entrecruzamiento

Al tubo que contenía la plantilla se añadieron distintas cantidades (0.05 o 0.1 g) de agente entrecruzante (*N,N'*-metilenbisacrilamida o formaldehído) y 0.1 g de persulfato de amonio, se saturó con N₂ para eliminar el oxígeno del tubo de reacción y se colocó en un baño de temperatura controlada a 60 °C bajo agitación durante 2 h.

4.3.3 Elución del colorante

El colorante se eluyó mediante variación de pH, colocando el polímero impreso en una disolución de hidróxido de sodio 1M, donde se mantuvo en agitación durante 8 h, posteriormente se lavó el material con metanol hasta obtener la decoloración completa del polímero, finalmente se secó en liofilizador durante 48 h.

4.4 Síntesis del polímero no impreso (NMIP)

En un tubo Schlenk se colocó 1 g del producto injertado con 20 mL de agua destilada y se mantuvo en agitación durante 6 h a temperatura ambiente.

Posteriormente al tubo que contenía el producto injertado se añadieron 0.05 g de agente entrecruzante *N,N'*-metilenbisacrilamida y 0.1 g de persulfato de amonio, se saturó con N₂ para eliminar el oxígeno del tubo de reacción y se colocó en un baño de temperatura controlada a 60 °C bajo agitación durante 2 h.

El polímero sintetizado se colocó en 20 mL de hidróxido de sodio 1M, donde se mantuvo en agitación durante 8 h, posteriormente se lavó el material con metanol, y finalmente se secó en liofilizador durante 48 h.

4.5 Caracterización

El material fue caracterizado antes y después de llevar a cabo cada etapa de síntesis mediante las siguientes técnicas:

4.5.1 Espectrofotometría de infrarrojo

Se realizó un barrido de 400 a 4000 cm⁻¹ antes y después de cada modificación del polímero. Mediante esta técnica se observó la presencia o ausencia de bandas características de cada uno de los grupos funcionales del polímero en cada una de las etapas de síntesis.

4.5.2 Microscopía electrónica de barrido

La morfología del PET, PET y PET-g-AA se determinó por medio de esta técnica, con la finalidad de observar los cambios en la misma ocasionados durante cada uno de los pasos llevados a cabo para obtener el polímero impreso.

4.5.3 Calorimetría diferencial de barrido

Se caracterizaron los polímeros (PET, PET-g-AA y MIP) mediante DSC para determinar los cambios en la estructura de dichos polímeros. El análisis se llevó a cabo mediante calentamiento-enfriamiento-calentamiento, utilizando crisoles de aluminio con velocidad de calentamiento y enfriamiento a 10°C/min en el rango de 15 - 300°C.

4.5.4 Análisis termogravimétrico

Para determinar cambios estructurales en los polímeros después de cada modificación, los materiales fueron analizados mediante análisis termogravimétrico utilizando crisoles de aluminio con velocidad de calentamiento de 20°C/min en el rango de 30 a 550°C.

4.6 Ensayos de adsorción

Se determinaron las capacidades de adsorción del PET, PET-g-AA y MIP mediante ensayos tipo batch bajo las condiciones presentadas en cada uno de los apartados siguientes.

4.6.1 Ensayos de adsorción utilizando PET, PET-g-AA, MIP y NMIP como adsorbentes.

Se pesó en tubos de ensayo 25 mg de adsorbente y a cada uno de los tubos se añadieron 20 mL de una disolución acuosa de 100 mg/L de colorante, se mantuvieron en agitación constante utilizando un shaker a 200 rpm durante 24 h a 25 °C, posteriormente la solución se separó del adsorbente mediante centrifugación y se determinó la cantidad de colorante remanente en la disolución mediante espectrofotometría UV-VIS a 608 nm.

4.6.2 Cinética de adsorción de azul maxilon con PET-g-AA como adsorbente

Se determinaron los parámetros cinéticos de la adsorción mediante ensayos tipo batch. Para ello, en 12 tubos de ensayo se colocaron 25 mg de adsorbente y 20 mL de disolución acuosa de azul maxilon de 100 mg/L, se mantuvieron en agitación constante en un shaker a 200 rpm y 25°C. Se retiró un tubo de ensayo cada 30 minutos durante 6 h. Las muestras se diluyeron 10 veces y se cuantificó el colorante remanente en la disolución mediante espectrofotometría UV-Vis.

4.6.3 Isotermas de adsorción de azul maxilon por el MIP

Se llevó a cabo la determinación de las isotermas de adsorción de azul maxilon por el MIP, con un tiempo de contacto de 24 h y bajo agitación a 200 rpm, colocando 25 mg de adsorbente en tubos con concentraciones iniciales de 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mg/L de colorante. Después de transcurrido el tiempo de contacto se cuantificó el colorante residual presente en la solución mediante espectrofotometría UV-VIS y se calculó la capacidad de adsorción mediante la ecuación 11:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio

C_0 = Concentración inicial de Pb(II)

C_e = Concentración de Pb(II) en el equilibrio

V= Volumen de la solución
w= Peso del PET modificado

4.6.4 Determinación de la capacidad máxima de adsorción de azul maxilon por el MIP mediante el método de contactos consecutivos.

En tubos de ensayo se pesaron 25 mg de MIP y a cada uno de los tubos de ensayo se añadieron 10 mL de disolución 150 mg/L de azul maxilon, se mantuvo bajo agitación a 200 rpm durante 10 horas a temperatura ambiente. Posteriormente la disolución se separó del adsorbente mediante centrifugación y se determinó la cantidad de colorante remanente en la disolución. El adsorbente se secó en estufa a 60 °C durante 24 horas y posteriormente se añadieron nuevamente 10 mL de disolución 150 mg/L de azul maxilon y se repitió el procedimiento anterior hasta alcanzar la saturación del polímero.

4.6.5 Selectividad del MIP hacia el azul maxilon en presencia de distintos colorantes

Se evaluó la selectividad del MIP hacia el colorante azul maxilon en un sistema cuaternario compuesto por los colorantes azul ácido 129, negro ácido 24, y azul maxilon mediante ensayos tipo batch, para los cuales se colocaron 25 miligramos de adsorbente con 5 mL de disolución acuosa 100 mg/L de cada uno de los colorantes, se mantuvo en agitación durante 24 h a 25 °C a pH 6.2 y posteriormente se determinó la concentración remanente de cada uno de los colorantes en la disolución mediante espectrofotometría UV-VIS. La longitud de onda de máxima absorbancia utilizada para la determinación de cada colorante

fue de 573, 670 y 608 nm para el negro ácido 24, azul ácido 129 y azul maxilon respectivamente.

4.5.6 Selectividad del MIP hacia el azul maxilon en presencia de Cu(II)

Se evaluó la selectividad del MIP hacia el colorante azul maxilon en un sistema binario compuesto por nitrato de cobre y azul maxilon mediante ensayos tipo batch, para los cuales se colocaron 25 miligramos de adsorbente con 5 mL de disolución de 200 mg/L de AM y 5 mL de disolución de Cu(II) 20 mg/L cada uno de los componentes, el pH se ajustó a 6.2 con buffer de fosfatos, se mantuvo en agitación durante 8 horas y posteriormente se determinó la concentración remanente del colorante en la disolución mediante espectrofotometría UV-VIS.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Injerto de PET con ácido acrílico

Se determinaron las condiciones para obtener mayores porcentajes de injerto, el cual depende principalmente de dos factores: el tiempo de reacción y la velocidad de adición del monómero al sistema de polimerización. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4.- Resultados de reacción de injerto a distinto tiempo de reacción

Tiempo de reacción (h)	% de injerto (antes de purificación)	% de injerto (después de purificación)
2	70	9.0
4	54	7.0

Los resultados mostrados en la Tabla 4 evidencian que el porcentaje de injerto muestra una marcada diferencia significativa entre los dos tiempos de reacción. Esto puede deberse a que la reacción de injerto y de homopolimerización ocurren en tiempo de reacción corto y posteriormente se lleva a cabo principalmente el crecimiento de las cadenas de poliácido acrílico

tanto injertado como homopolimerizado, por lo que se decidió fijar el tiempo en 2 horas para llevar a cabo la reacción de injerto.

De acuerdo a los resultados obtenidos, uno de los parámetros que más influyen en la cantidad de ácido acrílico injertado fue la velocidad con que se adiciona el monómero al matraz de reacción, esto debido a que la variación de este factor afecta principalmente a la reacción de homopolimerización y por consecuencia a la reacción de injerto.

Los resultados mostrados en la Tabla 5 denotan un incremento en el porcentaje de injerto al adicionar el ácido acrílico a velocidad mayor.

Tabla 5.- Resultados de reacción de injerto a distinta velocidad de adición de monómero

Flujo de adición de ácido acrílico (mL/min)	% de injerto (antes de purificación)	% de injerto (después de purificación)
Sin flujo	69.6 ± 3.35	9.02
0.07	82.8 ± 2.35	17.0
0.2	128 ± 7.44	23.5

De acuerdo a la literatura [40-41] el PET puede formar en su superficie radicales primarios al entrar en contacto con un agente iniciador radicalico, dichos radicales reaccionan con el doble enlace del metileno presente en las moléculas de acrílico de acuerdo al mecanismo mostrado en la Figura 10 llevando a cabo de esta manera la reacción de injerto.

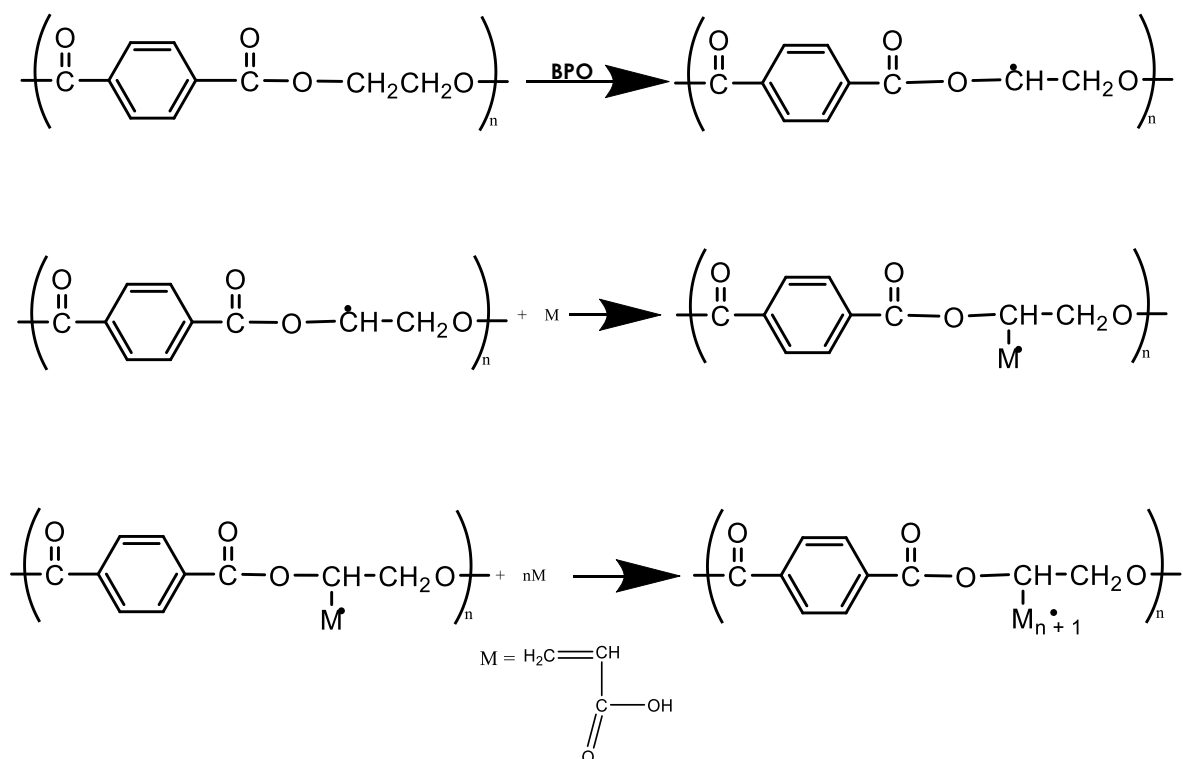


Figura 10.- Posible mecanismo de la reacción de injerto de PET con ácido acrílico por vía radicalica^[40]

La velocidad de adición del monómero influye en el mecanismo anterior, para el caso de la adición del monómero sin flujo, la reacción de homopolimerización se ve favorecida debido a que la formación de radicales no tendría lugar en la superficie del PET principalmente, sino que dichos radicales se formarían en las moléculas de monómero favoreciendo la polimerización del ácido acrílico, ocasionando bajo porcentaje de injerto.

Los resultados obtenidos sugieren también que a velocidad menor de adición del monómero el porcentaje de injerto disminuye, esto es debido a que al añadirse lentamente el ácido acrílico, los radicales formados en la superficie del PET pueden reaccionar con otros presentes en la disolución, inactivándose e impidiendo así que prosiga el curso de la reacción y se obtengan por consecuencia bajos porcentajes de injerto.

El mayor porcentaje de injerto obtenido fue de 23.5%, se obtuvo en 2 h de reacción adicionando el monómero a 0.2 mL/min, el polímero sintetizado bajo estas condiciones se seleccionó para continuar con el proceso de impresión molecular con el colorante azul maxilon.

5.2 Impresión molecular con azul maxilon

Para llevar a cabo la impresión molecular se probaron dos distintos agentes entrecruzantes (*N,N'*-metilenbisacrilamida y formaldehído), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6.- Resultados obtenidos en la impresión molecular con distintos entrecruzantes

Entrecruzante	Resultado
Formaldehído	No se logró fijar el colorante en el polímero
<i>N,N'</i> -metilenbisacrilamida (10%)*	5% de elución de colorante
<i>N,N'</i> -metilenbisacrilamida (5%)*	90% de elución de colorante

* % en peso con respecto a la masa del polímero

Mediante la implementación de formaldehído como agente entrecruzante no se obtuvieron los resultados deseados ya que la fijación del colorante al polímero no se llevó a cabo, esto debido a que el proceso de entrecruzamiento no se vio favorecido bajo las condiciones de reacción ya que a temperatura elevada tiene lugar la reacción de depolimerización del paraformaldehído dando lugar a moléculas de tamaño menor con respecto al colorante azul maxilon, lo que ocasiona que no se lleve a cabo la reacción de entrecruzamiento, y por lo tanto no se imprima molecularmente el polímero.

En el caso de la *N,N'*-metilenbisacrilamida se probaron dos distintos porcentajes de entrecruzante con respecto a la masa del polímero (5 y 10%) y de acuerdo a los resultados se observa que al incrementar dicho parámetro, se dificulta la elución del colorante de la red polimérica, esto debido a que dicha molécula es fuertemente retenida por la estructura polimérica, la cual es muy rígida debido al porcentaje de entrecruzamiento, dicha condición no favorece la elución del azul maxilon por lo que no es posible obtener de manera satisfactoria el polímero impreso.

Al utilizar entrecruzante al 5% en peso se logró eluir 90% del colorante de la red polimérica mediante variación de pH, lo cual generó la disminución en la fuerza de la interacción entre el polímero y el colorante, debido a la modificación en la carga del AM, tal como se observa en la Figura 11, de este modo se obtuvo el polímero molecularmente impreso que fue posteriormente utilizado en los ensayos de adsorción.

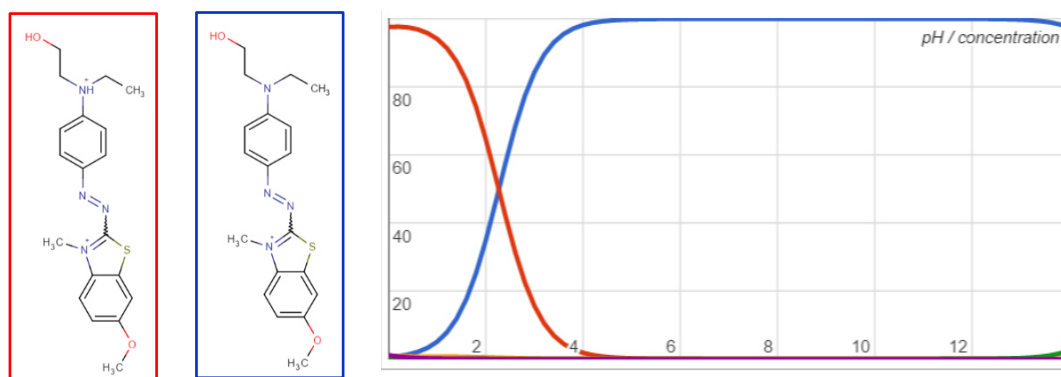


Figura 11. Diagrama de especiación de azul maxilon

5.3 Caracterización

Cada uno de los materiales poliméricos utilizados en el proceso tanto de injerto como de impresión molecular fueron caracterizados mediante distintas técnicas que permitieron corroborar la obtención del producto deseado, a

continuación se muestran los resultados obtenidos para cada una de dichas técnicas.

5.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier

Mediante esta técnica se caracterizaron el PET de partida, el producto obtenido de la reacción de injerto y el polímero molecularmente impreso, los resultados se muestran en la Figura 12.

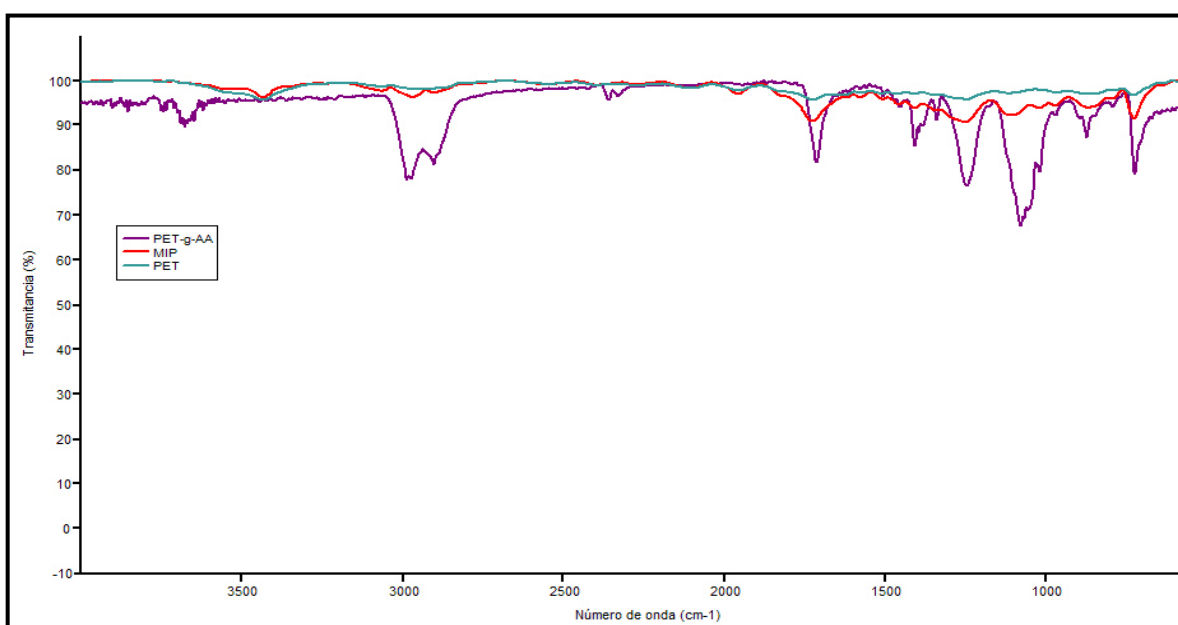


Figura 12.- Espectros infrarrojos de PET, PET-g-AA y MIP

La aparición de la señal en 3671.8 cm^{-1} en el espectro del PET-g-AA se atribuye al estiramiento O-H de las cadenas de ácido acrílico, esto es un claro indicio de la presencia de dichas cadenas en la estructura del PET.

De igual manera en el espectro del PET-g-AA se observa un marcado incremento en la intensidad de las bandas correspondientes al estiramiento C-H en 2902 y 2983 cm^{-1} y C=O en 1712 cm^{-1} así como también el corrimiento en

dichas señales hacia números de onda menores lo cual se muestra en la Tabla 7, dicho desplazamiento puede ocasionarse debido a la inserción de los grupos acrílicos en la estructura del PET [40] , ya que dichas moléculas presentan mayor movilidad que las cadenas de PET, por lo tanto será necesaria menos energía para que las moléculas vibren lo cual a la vez favorece el incremento de la intensidad de dichas bandas.

La señal correspondiente al estiramiento C-C-O en 1245 cm^{-1} también muestra desplazamiento, lo cual puede dar indicio de que la inserción de los cadenas de ácido acrílico se lleva a cabo de acuerdo al mecanismo descrito en la literatura [40-41] en el cual se indica que la modificación se lleva a cabo en el carbono adyacente al oxígeno del grupo éster, ya que no se observan modificaciones en las bandas del anillo aromático en el PET-g-AA ni en el MIP.

Tabla 7.- Vibraciones infrarrojas ν (cm^{-1}) del PET, PET-g-AA y MIP

Vibración	PET	PET-g-AA	MIP
	Vibración cm^{-1}	Vibración cm^{-1}	Vibración cm^{-1}
Ar C-H _(w)	725.1	725.1	725.1
Ar C-H _{(s) fuera del plano}	867.82	867.81	860.11
C-C-O _(s asymm)	1241.95	1245.79	1249.68
C-H _(b)	1411.66	1409.71	-----
C=O _(s)	1724.08	1712.48	1724.08
C-H _(s)	2923.6 3062.46	2902.34 2983.34	2962.17 3062.46
O-H _(s)	-----	3671.8	-----
N-H _(s)	-----	-----	3340.16

5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido

Esta técnica permitió identificar modificaciones estructurales que se llevaron a cabo en el PET reciclado en cada una de las etapas de síntesis, los termogramas obtenidos se presentan en la Figura 13.

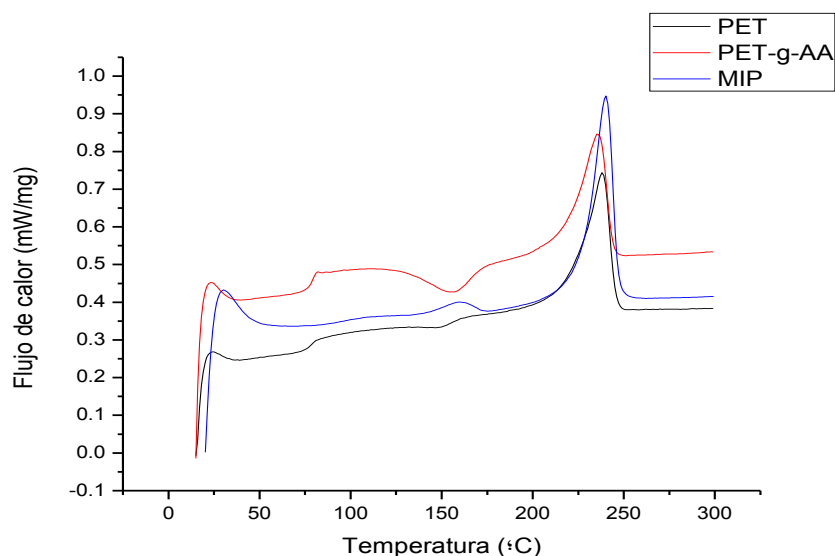


Figura 13.- Curvas de DSC para PET, PET-g-AA (23.5%) y MIP en atmósfera de N₂

En los termogramas se observan cambios tanto en la temperatura de transición vítrea (T_g) como en la temperatura de fusión (T_m), los cuales se generan debido a cambios estructurales en las cadenas poliméricas. Los parámetros termodinámicos (ΔH_m y ΔC_p) involucrados en cada una de las transiciones térmicas de igual manera se modifican para cada uno de los polímeros, dichos valores se muestran en la Tabla 8, lo cual implica que existen diferencias en la energía involucrada en cada una de las transiciones térmicas, esto es derivado de las diferencias estructurales en las cadenas poliméricas, ya que al incrementarse la rigidez de la misma será necesario aplicar mayor energía para llevar a cabo las transiciones de fase.

Tabla 8.- Transiciones térmicas del PET, PET-g-AA (23.5%) y MIP

	T_g (°C)	ΔC_p (J/g*K)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PET	78.00	0.10	238.00	39.15
PET-g-AA (23.5%)	77.00	0.20	235.70	36.70
MIP	155.00	-----	240.00	48.49

En la Figura 13 se observa que el PET presenta un pico de cristalización poco definido en la curva de DSC alrededor de 150 °C, lo cual se ve modificado mediante la reacción de injerto, ya que para el PET-g-AA, se observa un pico de cristalización a 160°C, esto debido a que la fracción amorfa del polímero se ve incrementada al injertar cadenas acrílicas dentro de la estructura del PET.

El MIP no presenta pico de cristalización lo cual se atribuye al incremento en el grado de cristalinidad del mismo, debido a la formación de una red polimérica entrecruzada, lo cual limita la movilidad de las cadenas y favorece el ordenamiento espacial de las mismas, reduciendo notablemente el carácter amorfo del polímero.

El incremento en la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión para el polímero impreso da indicio del entrecruzamiento de las cadenas acrílicas, las cadenas presentan mayor rigidez debido a la formación de una red polimérica, esto a su vez conlleva al incremento en los parámetros termodinámicos implicados en dichas transiciones tal como se observa en la Tabla 8.

Esta técnica contribuye para demostrar la obtención de los productos de interés en cada una de las etapas de reacción.

5.3.3 Análisis termogravimétrico

Se estudió la estabilidad térmica de los polímeros mediante análisis termogravimétrico de 0 a 550°C con velocidad de 10 °C/min.

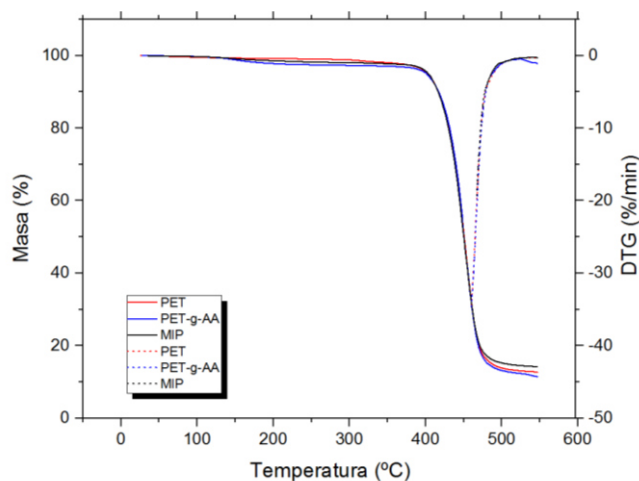


Figura 14.- Termogramas para PET, PET-g-AA (23.5%) y MIP de 0-700°C, 10°C/min

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14 en donde se puede apreciar que todos los materiales son térmicamente estables hasta temperaturas mayores a 400°C, sin embargo, se muestran etapas de pérdida de masa distintas para cada uno de ellos, así como desplazamiento en la temperatura en la cual se presenta la descomposición de cada uno de los polímeros tal como se aprecia en la Tabla 9, en la cual se muestra la principal etapa de pérdida de masa de cada uno de los polímeros de interés correspondiente a la etapa de carbonización primaria del polímero, esto denota que existen diferencias estructurales entre los materiales analizados .

Tabla 9.- Resultados del análisis termogravimétrico

	PET	PET-g-AA	MIP
T (°C)	452.1	448.9	451
% masa final	12.72 %	11.45 %	14.20 %

Adicionalmente a las etapas de pérdida de masa presentadas en la Tabla 9, en la Figura 15 se presenta una adicional alrededor de 150°C, la cual es atribuible a la pérdida de humedad presente en las estructuras. Para el PET-g-AA el porcentaje de masa correspondiente a dicha pérdida se incrementa debido al aumento de la capacidad para retener agua que presentan las cadenas de ácido acrílico debido a su carácter hidrofílico.

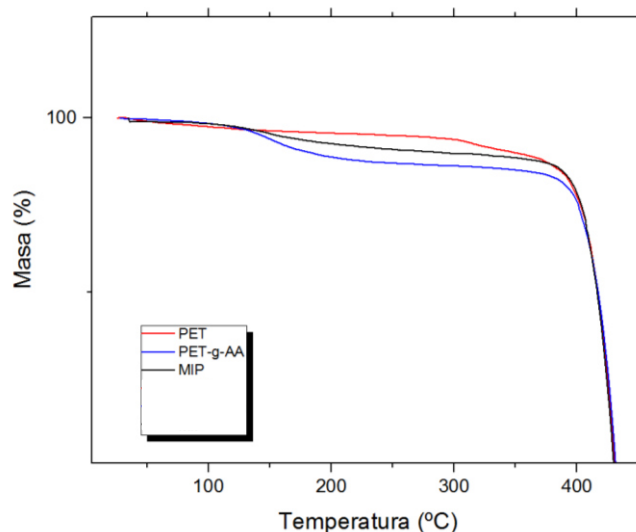


Figura 15.- Termogramas para PET, PET-g-AA y MIP de 0°C a 400°C, 10°C/min

Los resultados de TGA son consistentes con los obtenidos mediante IR y DSC y confirman la modificación estructural del PET en cada una de las etapas de síntesis.

5.3.4 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías obtenidas muestran cambios notables en la superficie del PET en cada una de las etapas de reacción. El PET inicial presenta superficie homogénea laminar con irregularidades de alrededor de $10\ \mu\text{m}$ (Figura 16).

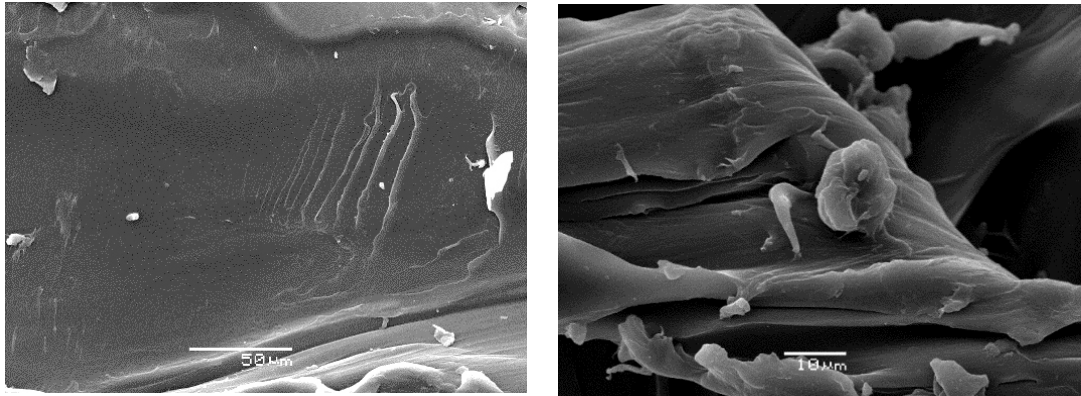


Figura 16.- Micrografías SEM del PET a 500x y 2x

La reacción de injerto genera la formación de aglomerados esféricos de aproximadamente $70\ \mu\text{m}$ distribuidos uniformemente en la superficie del polímero de partida (Figura 17), este tipo de conglomerados es característico de los polímeros injertados [44, 49, 50]. Dichas formaciones atribuibles al injerto del presentan escasa presencia de poros menores a $10\ \mu\text{m}$.

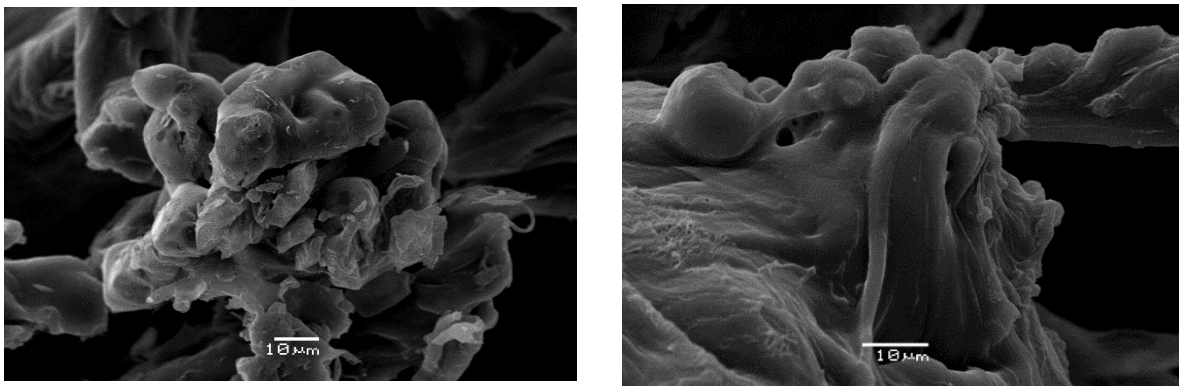


Figura 17.- Micrografías SEM del PET-g-AA a 500x y 2x

En las micrografías del polímero impreso (Figura 18) se observa que el polímero presenta superficie irregular y a diferencia del polímero injertado, se observa superficie homogénea, esto se debe al efecto del entrecruzante que se encarga de conformar una red polimérica, que propicia la formación de enlaces entre los grupos acrílicos presentes en la estructura. Las aglomeraciones presentes en la superficie muestran presencia de poros menores a $10\ \mu\text{m}$, en mayor proporción que los observados para el polímero injertado, esto debido a la formación de dichas cavidades en el proceso de impresión molecular

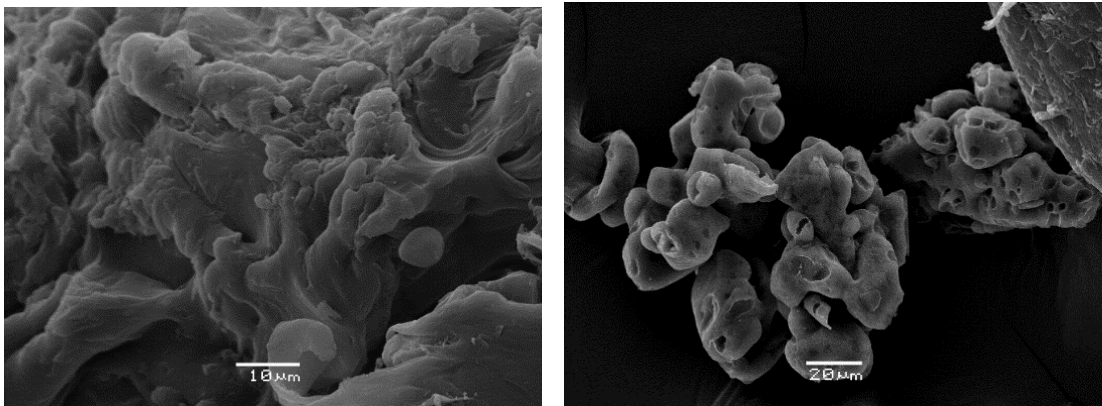


Figura 18.- Micrografías SEM del MIP a 2x y 500x

5.4 Ensayos de adsorción

Se llevaron a cabo distintos ensayos de adsorción utilizando como adsorbentes el PET, PET-g-AA y MIP.

Se determinó la capacidad de adsorción de cada uno de los polímeros mencionados anteriormente, bajo las condiciones descritas en cada uno de los apartados siguientes.

5.4.1 PET, PET-g-AA, MIP y NMIP como adsorbentes

Se determinaron las capacidades de adsorción de cada uno de los polímeros en estudio utilizando 20 mL de disolución 100 mg/L de azul maxilon y 25 miligramos de adsorbente. El pH se mantuvo fijo en 6.2 utilizando buffer de fosfatos. Los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla 10.

Tabla 10.- Capacidades de adsorción para PET, PET-g-AA, MIP y NMIP

Adsorbente	PET	PET-g-AA (15.23%)	PET-g-AA (23.48%)	MIP	NMIP
q_e (mg/g)	4.83	8,31	22.43	77.45	24.63
q_e (mmol/g)	0.010	0.017	0.047	0.162	0.051

La capacidad de adsorción se incrementa con el aumento del porcentaje de injerto en el PET, esto es debido a la interacción electrostática resultante de la interacción entre los grupos carboxílicos del ácido acrílico cargados negativamente y la molécula de colorante cargada positivamente a pH 6.2 tal como se muestra en la Figura 19.

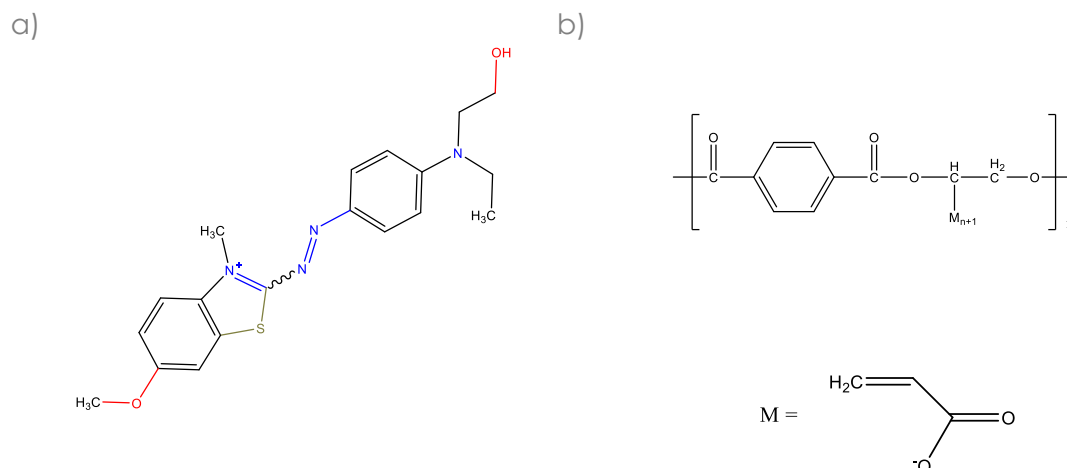


Figura 19.- Estructura del a) azul maxilon y b) PET-g-AA a pH 6.2

Se determinó bajo estas mismas condiciones la capacidad de adsorción que presentó el MIP (Tabla 10). Se observa un marcado incremento en dicho valor, esto debido a que el proceso de impresión molecular favorece la afinidad del polímero hacia el colorante en estudio mediante el reconocimiento molecular del mismo tal como lo describen diversos autores [35, 36, 47, 48, 51]. Lo anterior se corroboró mediante el cálculo del coeficiente de reconocimiento (α_r)

Se obtuvo un valor de α_r mayor a 1, esto indica que el MIP presenta mayor afinidad hacia el colorante, producto de la formación de sitios específicos de reconocimiento hacia la molécula plantilla.

Mediante los ensayos de adsorción se corroboró que la reacción de impresión molecular se llevó a cabo de manera satisfactoria, dando lugar al incremento en la afinidad entre el polímero y la molécula plantilla.

5.5 Cinética de adsorción de azul maxilon

Se evaluó el efecto del tiempo de contacto en la capacidad de adsorción del colorante utilizando PET injertado como adsorbente, a pH 6.2 y temperatura ambiente, bajo agitación a 200 rpm. La adsorción alcanzó el equilibrio en 250 minutos (Figura 20) obteniendo 13.1 mg/g como capacidad de adsorción en este punto.

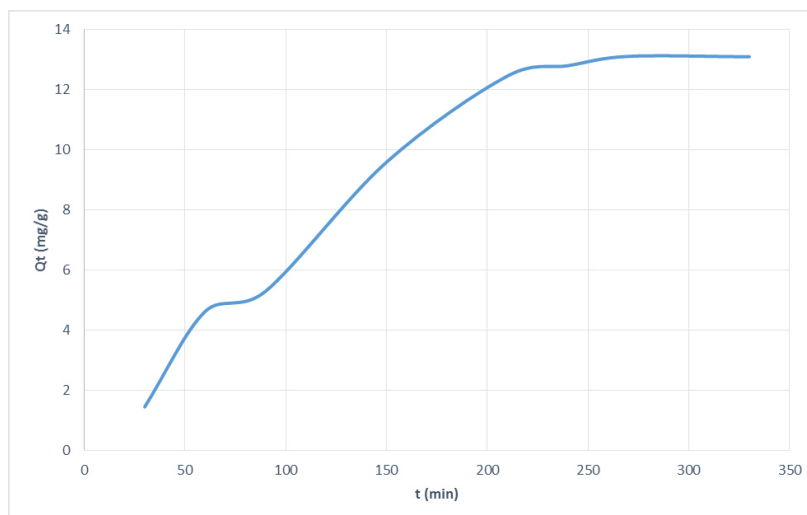


Figura 20.- Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de azul maxilon

En la gráfica que se aprecia en la Figura 20, se puede observar el aumento lineal de la capacidad de adsorción hasta 200 minutos, en donde comienza a disminuir el incremento de dicho parámetro hasta alcanzar el equilibrio. El comportamiento anterior se debe a que al inicio del proceso hay una cantidad mayor de sitios activos desocupados en el adsorbente, y conforme pasa el tiempo dichos sitios llegan a ocuparse hasta alcanzar el equilibrio.

Los datos experimentales fueron analizados utilizando los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden con la finalidad de obtener información acerca de la velocidad de adsorción del colorante.

5.5.1 Modelo de pseudo primer orden

Se analizaron los datos experimentales mediante la ecuación linealizada del modelo matemático, en la Figura 21 se muestra la gráfica obtenida asumiendo que los datos experimentales pueden ser representados por el modelo de pseudo primer orden.

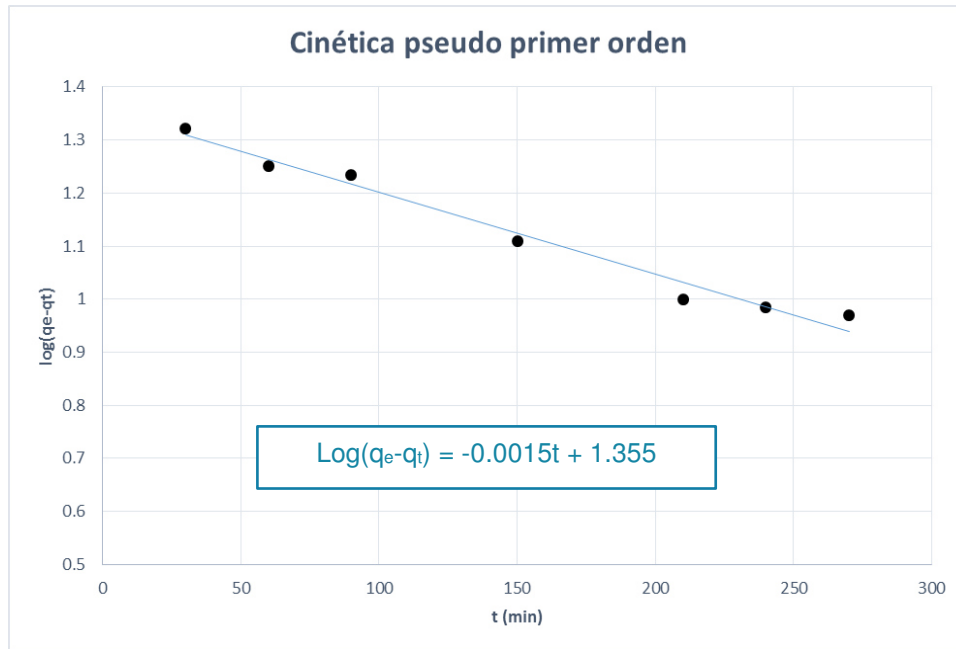


Figura 21.- Gráfica para el modelo cinético de pseudo primer orden

A partir de la ecuación de regresión mostrada en la gráfica, se obtuvieron los valores de cada uno de los parámetros de este modelo, el cual describe adecuadamente el 98% de los datos experimentales, los valores se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11.- Parámetros cinéticos para el modelo de pseudo primer orden

Q_e experimental (mg/g)	Q_e modelo (mg/g)	K₁ (min⁻¹)	R²
22.43	23.11	3.69x10 ⁻³	0.9775

Los datos se ajustan de manera adecuada al modelo de pseudo primer orden, el cual sugiere que la fuerza impulsora de la adsorción es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio en un tiempo determinado.

De acuerdo al modelo cinético de pseudo primer orden, el fenómeno que rige el proceso es la fisisorción implicando interacciones débiles electrostáticas o puentes de hidrógeno.

5.5.2 Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo sugiere que el proceso determinante de la adsorción es la quimisorción en los sitios activos del adsorbente. Los datos experimentales se analizaron mediante este modelo y el gráfico obtenido se muestra en la Figura 22.

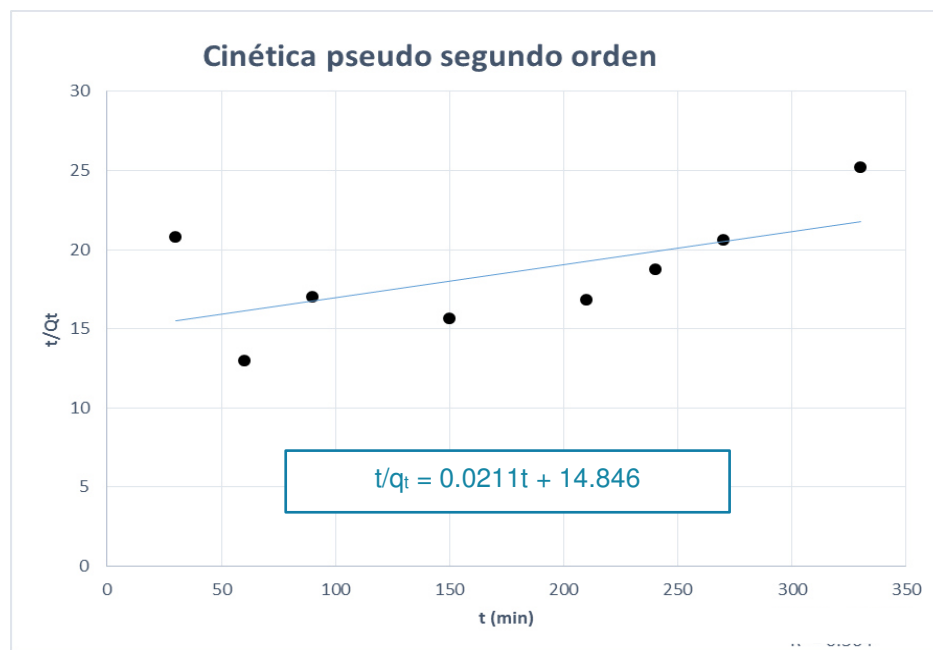


Figura 22.- Gráfica para el modelo cinético de pseudo segundo orden

De acuerdo a la ecuación de regresión obtenida, se calcularon los distintos parámetros del modelo de pseudo segundo orden, los valores se muestran en la Tabla 12, en la cual se observa que se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.364, lo cual indica que este modelo no describe adecuadamente los datos experimentales.

Tabla 12.- Parámetros cinéticos para el modelo de pseudo segundo orden

Q_e experimental (mg/g)	Q_e modelo (mg/g)	K_2 ($g\ mg^{-1}min^{-1}$)	R^2
22.43	50.76	2.53×10^{-5}	0.364

El error derivado del ajuste a este modelo es de 60%, lo cual indica que el proceso de adsorción de azul maxilon no es descrito por este modelo cinético.

5.5.3 Difusión intrapartícula

Se determinó el modelo de difusión intrapartícula para la adsorción del colorante mediante el modelo de Weber y Morris [29], el cual ha sido utilizado por diversos autores para describir el proceso de adsorción de polímeros molecularmente impresos [52-55], los resultados se muestran en la Figura 23, en la cual se observan tres cambios de pendiente en el gráfico destacando que el gráfico no cruza el eje de las ordenadas, por lo que cada uno de estos cambios de pendiente representa una etapa en el proceso de adsorción.

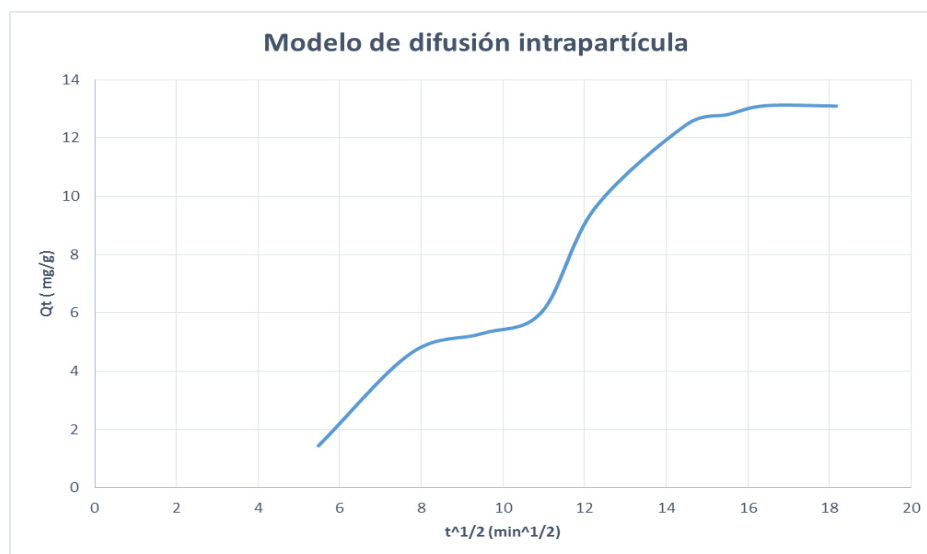


Figura 23.- Gráfica del modelo de difusión intrapartícula

La primera etapa corresponde a la difusión externa del adsorbato hacia la superficie del adsorbente, en la segunda etapa se lleva a cabo el proceso de difusión interna en la cual el adsorbato migra a través del sólido desde la superficie externa hasta los sitios activos del adsorbente, la tercera etapa es la adsorción en los sitios activos del adsorbente.

Se calcularon las constantes de velocidad y la constante de espesor de la película líquida para cada una de las etapas involucradas en el proceso, los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13.- Parámetros del modelo de difusión intrapartícula

Co. (mg/L)	Difusión exterior		Difusión interior		Adsorción	
	K_{p1} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	B (mg/g)	K_{p2} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	B (mg/g)	K_{p3} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	B (mg/g)
20	0.9823	-3.6499	1.7539	-12.6499	0.1612	10.196

La etapa limitante de difusión interior presenta una pendiente mayor, esto es debido a la presencia de huecos en la estructura del adsorbente, los cuales son derivados del proceso de impresión molecular, favoreciendo la velocidad de esta etapa. La tercera etapa representa el equilibrio entre el analito adsorbido y en la disolución.

Mediante este modelo es posible definir el mecanismo de adsorción de azul maxilon por el PET injertado como un proceso en tres etapas, en la que se involucran distintos fenómenos tanto como difusión, transferencia de masa y adsorción.

5.6 Isotermas de adsorción

En este trabajo se determinaron las isotermas de adsorción de azul maxilon utilizando MIP como adsorbente a 25, 35 y 45°C. Los gráficos de C_e vs. q_e se muestran en la Figura 24.

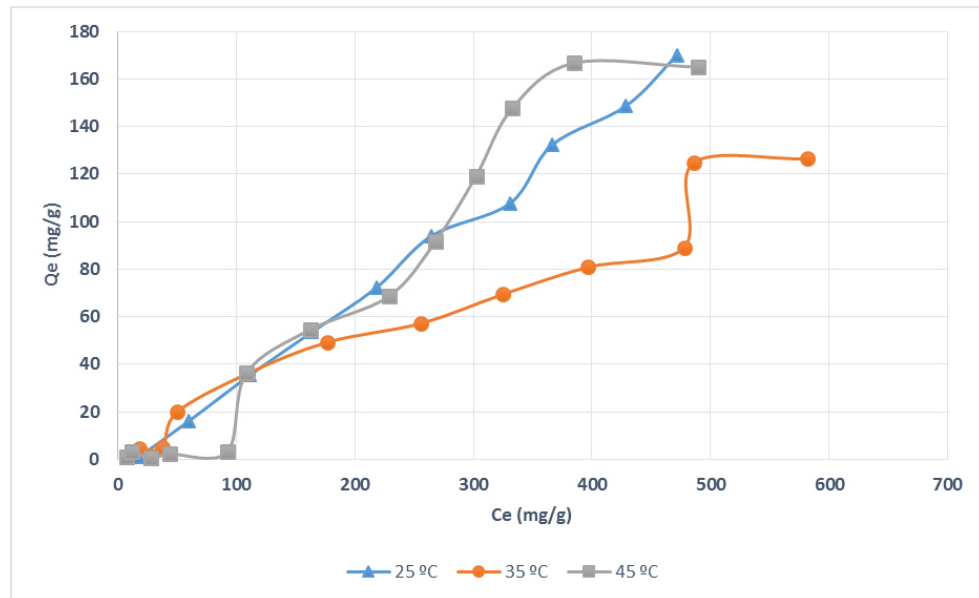


Figura 24.- Isotermas de adsorción de azul maxilon por el MIP a a) 25, b) 35 y c) 45°C

Los gráficos presentan isotermas tipo “s” subgrupo 4, conforme aumenta la concentración inicial se ve favorecida la capacidad de adsorción, esto es debido al proceso conocido como adsorción cooperativa producida por asociaciones entre las moléculas adsorbidas.

La ubicación dentro del subgrupo 4 indica que existe la formación de una monocapa que alcanza un punto de saturación determinado en la meseta que se observa en cada una de las gráficas, el aumento posterior representa la formación de distintas capas en el proceso de adsorción [56].

5.6.1 Modelos de Langmuir y Freundlich

Existen distintos modelos matemáticos para describir los fenómenos de adsorción, en este trabajo los datos experimentales se analizaron mediante los modelos de Langmuir y de Freundlich.

El modelo de Lagmuir propone que el proceso de adsorción tiene lugar mediante la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie del adsorbente y que la superficie polimérica tiene un número de sitios activos definidos en su estructura.

El ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir se muestra en la Figura 25.

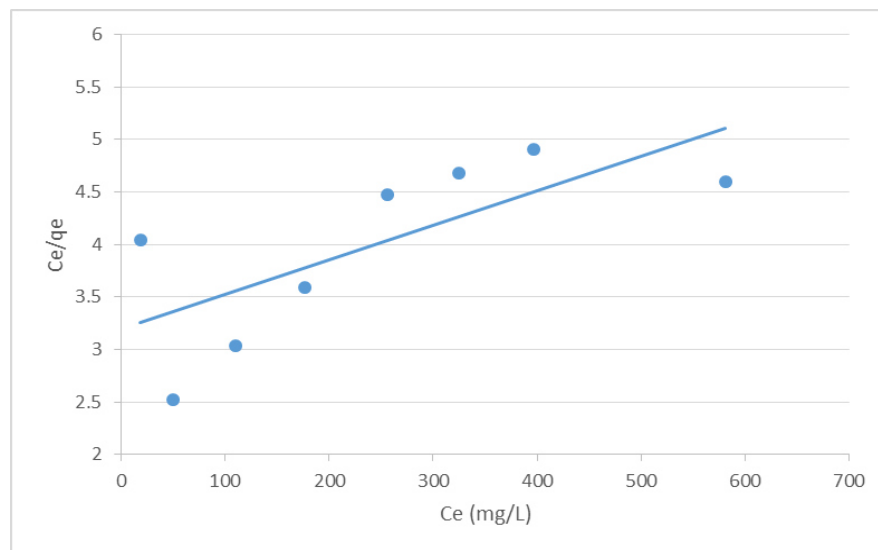


Figura 25.- Isoterma de Langmuir para la adsorción de azul maxilon utilizando MIP a pH 6.2 y 25°C

Por otra parte, el modelo de Freundlich, describe adecuadamente procesos de adsorción que implican la formación de multicapas de adsorbato en la superficie del adsorbente, además no asume que la superficie del adsorbente es homogénea.

Los datos experimentales se analizaron utilizando este modelo en su forma linealizada, los resultados se muestran en la Figura 26.

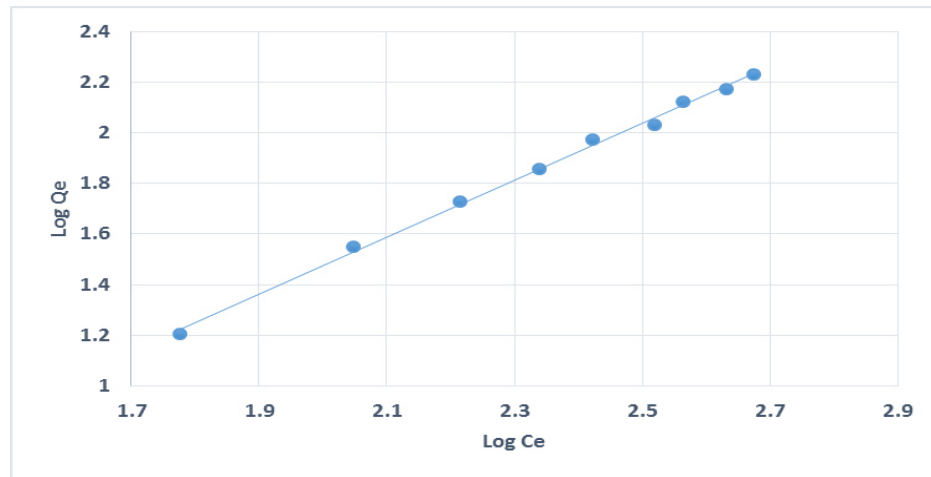


Figura 26.- Isoterma de Freundlich para la adsorción de azul maxilon utilizando MIP a pH 6.2 y 25°C

Se determinaron los parámetros de cada modelo utilizando las rectas de regresión obtenidas, dichos valores se resumen en la Tabla 14.

Tabla 14.- Parámetros de equilibrio de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich

Modelo	Parámetro	Valores
Langmuir	K_L	0.00103
	$Q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	303
	R^2	0.532
Freundlich	K_F	0.169
	N	0.890
	R^2	0.997

Los datos experimentales se ajustan adecuadamente al modelo de Freundlich de acuerdo al coeficiente de determinación obtenido para cada uno

de los modelos, por lo tanto la adsorción es probablemente un proceso en multicapa. El valor de n menor a 1 sugiere una interacción débil entre el adsorbato y el adsorbente, lo que da indicio a que únicamente se lleva a cabo el fenómeno de fisorción, en el cual se involucran fuerzas débiles de interacción tales como fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno.

La Figura 27 muestra una comparación entre los valores obtenidos experimentalmente y los calculados mediante los modelos de Freundlich y Langmuir, en donde se confirma que el proceso de adsorción de azul maxilon utilizando PET molecularmente impreso como adsorbente se representa de manera más adecuada mediante el modelo de Freundlich.

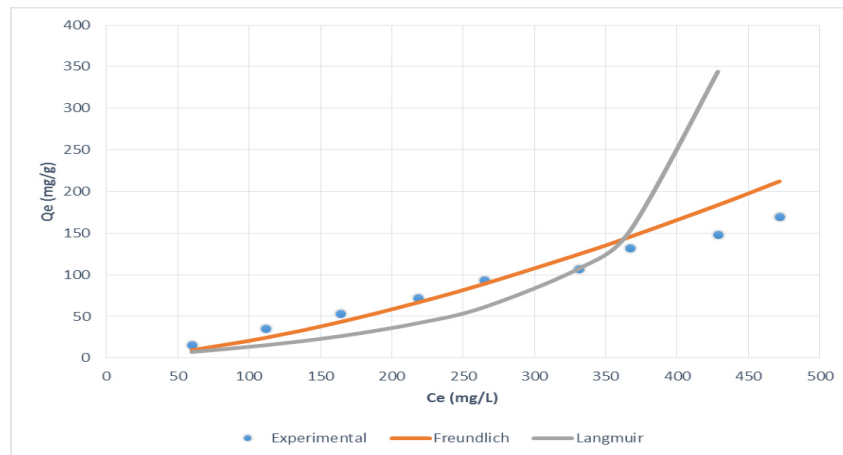


Figura 27.- Comparación de los modelos de Freundlich y Langmuir con respecto a los resultados experimentales

El modelo de Freundlich asume que la capacidad de adsorción seguirá incrementándose con el aumento de la concentración inicial de soluto, por lo que no permite el cálculo de capacidad máxima de adsorción, consecuentemente dicho parámetro se determinó mediante el método de contactos consecutivos.

5.6.2 Determinación de la capacidad máxima de adsorción

La capacidad máxima se determinó mediante el método de contactos consecutivos o de saturación bajo las siguientes condiciones: 20 mL de disolución acuosa de AM con concentración de 150 mg/L, 25 mg de MIP, pH = 6.2, 25 °C, 200 rpm y 6 h. Se llevaron a cabo cuatro contactos, los resultados se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15.- Resultados del método de contactos consecutivos

Contacto	Q (mg/g)
1	8.38
2	40.09
3	75.97
4	122.8
5	131.4
6	144.8

Después del sexto contacto se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 144.8 mg/g, este valor es comparable con las reportadas utilizando distintos adsorbentes para este colorante.

En la Tabla 16 se ilustra de manera comparativa las diferentes capacidades de adsorción de azul maxilon para diversos adsorbentes comercialmente disponibles. La capacidad obtenida es comparable con lo reportado en algunos casos, a pesar de que el equilibrio aún no se alcanza en este número de contactos, por lo que se espera que la capacidad de adsorción continúe incrementándose en contactos posteriores.

Tabla 16.- Capacidades de adsorción de AM de distintos adsorbentes

Adsorbente	Q _{máx} (mg/g)	Referencia
MIP	144.8	Estudio actual
Sepiolita	8.15	Dagan <i>et al.</i> [57]
<i>Bacillus maceran</i>	434.78	Atar <i>et al.</i> [58]
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	23.5	El-Gendy <i>et al.</i> [59]
Sílica nanoporosa	345	Zarezadeh-Meziri <i>et al.</i> [60]
Arena bituminosa	118	Müftüoğlu <i>et al.</i> [61]
Carbón activado	18	Bassim <i>et al.</i> [9]

El polímero sintetizado presenta como ventaja que se parte de un material de desecho, lo que significa un importante ahorro en el costo del polímero, además de coadyuvar en la disminución del impacto ambiental causado por la acumulación excesiva de plásticos. Además al ser un polímero molecularmente impreso presenta como ventaja la adsorción selectiva del colorante de interés.

5.7 Selectividad del MIP hacia el azul maxilon en presencia de distintos colorantes

Se estudió la selectividad mediante ensayos tipo batch a temperatura ambiente, pH 6.2 bajo agitación a 200 rpm, poniendo en contacto el adsorbente con el colorante de trabajo en presencia de negro ácido 24 y azul ácido 129 cuyas estructuras se muestran en la Figura 28.

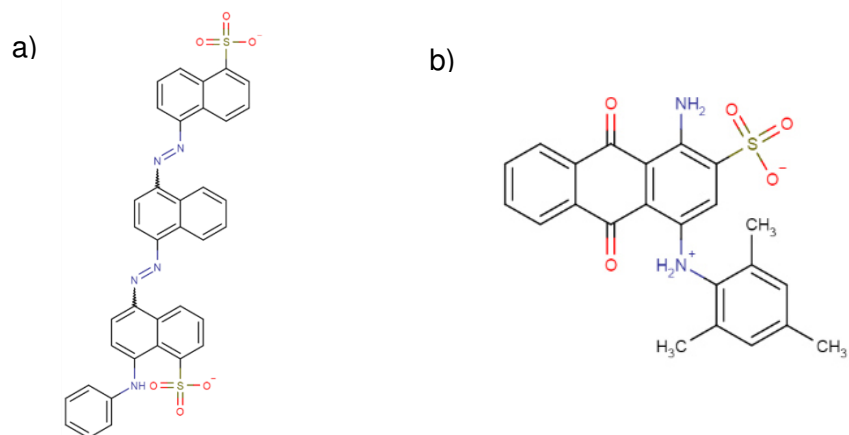


Figura 28.- Estructuras de los colorantes a) negro ácido 24 y b) azul ácido 129 a pH 6.2

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción individuales para cada uno de los colorantes así como también ensayos en disolución multicomponente de los tres analitos, los resultados se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17.- Capacidad de adsorción de distintos colorantes por el MIP

Colorante	Componentes individuales	Sistema multicomponente
	Q (mg/g)	Q (mg/g)
Azul maxilon	23.57	5.74
Azul ácido 129	4.57	2.78
Negro ácido 24	4.36	2.01

En los ensayos realizados individualmente para cada uno de los colorantes, se observa una marcada diferencia entre las capacidades de adsorción de azul maxilon en comparación con el azul y negro ácido, lo cual hace notar mayor afinidad hacia la molécula plantilla, sin embargo al estar en contacto con los tres colorantes se presenta interferencia en la adsorción, esto puede

deberse a la presencia de interacciones entre las moléculas de los distintos colorantes, ya que para cada uno de los casos, la capacidad de adsorción se ve notablemente afectado.

La selectividad se evaluó mediante el cálculo de las constantes de distribución (K_d) y los coeficientes de selectividad (α) los cuales se presentan en la Tabla 18, donde se aprecia que el α obtenido es mayor a la unidad, lo cual indica que el MIP es selectivo hacia el azul maxilon en presencia de colorantes de estructura similar, lo cual representa una gran ventaja para la aplicación de este adsorbente en efluentes derivados de la industria textil donde se encuentran una gran cantidad de colorantes que pueden actuar como interferentes en el proceso de remoción del analito de interés.

Tabla 18.- Parámetros de selectividad del MIP

Colorante	K_d (mg/L)	α^*
Azul maxilon	6826.89	---
Azul ácido 129	391.05	17.46
Negro ácido 24	1317.45	5.18

* Con respecto al azul maxilon

5.8 Selectividad del MIP hacia el azul maxilon en presencia de Cu(II)

Se estudió la selectividad mediante ensayos tipo batch a temperatura ambiente, pH 6.2 bajo agitación a 200 rpm, poniendo en contacto el adsorbente con el colorante de trabajo en presencia de Cu(II).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 19, donde se aprecia que la capacidad de adsorción de Cu(II) presenta un valor 40 veces menor que

el obtenido para el colorante, esto es debido a que el polímero molecularmente impreso no presenta reconocimiento molecular hacia el ion Cu(II), caso contrario al colorante. Además se observa que la presencia del metal en la disolución acuosa no ejerce efecto significativo sobre la capacidad de adsorción de colorante, ya que dicho parámetro se mantiene constante en presencia y ausencia de Cu(II).

Tabla 19.- Capacidades de adsorción de azul maxilon y Cu(II) por MIP

Co Cu(II) (mg/L)	pH	Q Azul maxilon (mg/g)	Q Cu(II) (mg/g)
0	6.2	29.3	----
10	6.2	26.1	0.65

A partir de las capacidades obtenidas para cada una de las especies se calcularon las constantes de distribución y los coeficientes de selectividad, dichos valores se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20.- Parámetros de selectividad del MIP hacia azul maxilon en presencia de Cu(II)

Kd AM	Kd Cu(II)	α AM
525.46	75.89	6.91

El valor del coeficiente de selectividad obtenido indica que el MIP es selectivo hacia el azul maxilon en presencia de Cu(II), por lo que la presencia de ion metálico en las disoluciones de azul maxilon no representa interferencia para el proceso de adsorción del colorante, lo cual corrobora que el proceso de impresión molecular se llevó a cabo de manera satisfactoria.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Se sintetizó PET-g-AA con 23.5% de injerto controlando la velocidad de adición de monómero a 0.2 mL/min a la reacción de injerto, el cual posteriormente se imprimió molecularmente el PET-g-AA con azul maxilon como plantilla y utilizando 5% *N,N'*-metilenbiscrilamida como entrecruzante.

Los análisis térmicos denotan cambios en la rigidez de las cadenas poliméricas en cada una de las etapas de síntesis, lo cual se aprecia en el desplazamiento de las transiciones térmicas y es atribuible a las modificaciones estructurales del polímero.

La impresión molecular se corrobora mediante análisis térmico donde se observa la disminución de la flexibilidad de las cadenas poliméricas producto del entrecruzamiento llevado a cabo en la impresión.

El espectro infrarrojo del PET-g-AA muestra la aparición de la banda correspondiente al estiramiento O-H del ácido acrílico así como incremento en la intensidad de las señales de estiramiento C-H y C=O lo cual da indicio de la presencia de ácido acrílico en la estructura del PET.

El análisis por SEM presenta modificaciones en la morfología del polímero, observándose formación de aglomeraciones en la superficie para el PET-g-AA y

MIP, así como incremento en la rugosidad de la misma debido al anclaje del ácido acrílico.

La capacidad de adsorción que presenta el polímero se favorece con el incremento del porcentaje de injerto, esto debido al aumento de los grupos carboxílicos presentes en la cadena, los cuales interaccionan con el colorante en disolución.

El fenómeno se lleva a cabo mediante la formación de multicapas, tal como lo indica el modelo de Freundlich y la clasificación de las isothermas dentro del tipo "S".

El material es selectivo hacia el azul maxilon en presencia de Cu(II) y de distintos colorantes de estructura similar en forma y tamaño .

El adsorbente obtenido mediante la impresión molecular es de bajo costo y presenta una capacidad de adsorción comparable con adsorbentes comerciales, además es un material selectivo, por lo que puede considerarse como un adsorbente prometedor para la remoción de azul maxilon de efluentes acuosos derivados de la industria textil.

REFERENCIAS

1. Cortázar, A., Coronel, C., Escalante, A., González, C. (s.f.) *Contaminación generada por colorantes de la industria textil*. Recuperado el 17 de Septiembre de 2014 del sitio web de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: <http://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
2. Piña, Scherezada. Decoloración biológica del colorante azul directo 2 en un filtro anaerobio/aerobio. Tesis (Maestro en ingeniería). México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, 2007, 98 p.
3. Aguilar, Octavio, Ángeles, César, Rodríguez, Raúl. Remoción de colorantes de efluentes de la industria textil. Tesis (Licenciatura en ingeniería química). México, D.F., Universidad Autónoma Metropolitana, 2010, 105 p.
4. Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97, 1061 - 1085.
5. Manu, B., Chaudhari, S. (2002). Anaerobic decolorization of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*, 82, 225 – 231.

6. Kuhad, R., Sood, N., Tripathi, K., Singh, A., Ward, A. (2004). Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents, *Advanced Applied Microbiology*, 56, 185 – 213.
7. Dos-Santos, A., Cervantes, F., Van-Lier, J., (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98, 2369 – 2385.
8. Ranganathan, K., Jeyapaul, S. (20017). Assessment of water pollution in different bleaching based paper manufacturing and textile deynig industries in India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 134, 363 – 372.
9. Bassim, M. (2014). Removal of textile dyes (Maxilon blue, and Methyl orange) by date stones activated carbon. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, 1, 48 - 59.
10. Secretaría de comunicaciones y transporte (2011) *Productos de exportación principales por entidad de origen*. Recuperado el 15 de Octubre de 2014 del sitio web de la Secretaría central de transporte: http://www.sct.gob.mx/fileadmin/CGPMM/U_DGP/estadisticas/2011/Anuario/Flash/Documents/Litoral_Golfo/11Tamaulipas/Altamira/GOTAAL12.pdf
11. Lockuán, F. (2012). *La industria textil y su control de calidad*. México

12. Bae, S., Freeman, S., Kim, D. (2006) Influences of new azo dyes to the aquatic ecosystem. *Fiber Polymer*, 7, 30 – 35.
13. NOM-001-ECOL-1996, límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario oficial de la federación, México, D.F., 24 de junio de 1996.
14. Conde, Mónica. (2012). *Presente futuro de la industria del plástico en México*. Recuperado el 14 de Octubre de 2014 del sitio web de Petróleos Mexicanos: <http://www.ptq.pemex.gob.mx/productosyservicios/eventosdescargas/Documents/Foro%20PEMEX%20Petroqu%C3%ADmica/2012/03%20Mercado%20pl%C3%A1sticos%202012.pdf>
15. Secretaría del medio ambiente (2013). El PET y su situación actual en el Distrito Federal. Recuperado el 14 de Octubre de 2014 del sitio web del gobierno de Distrito Federal: <http://www.sma.df.gob.mx/rsolidos/04/01clave.pdf>
16. Del Cacho, C. Polímeros de impresión molecular para la determinación de insecticidas. Tesis (Doctorado en ciencias). Madrid, España, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, 2009, 286 p.
17. Luo, X., Zhan, Y., Huang, Y., Yang, L., Tu, X., Luo, S. (2011). Removal of water soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic

- molecularly imprinted polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 274 – 282.
18. Walters, A., Santillo, D., Johnston, P.. (2005). El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales. Julio 20, 2015, de Greenpeace Sitio web: <http://www.greenpeace.org/espana/global/espana/report/other/el-tratamiento-de-textiles-y-s.pdf>
19. Juang, H., Bishop, P. (1994). Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Science and Technology*, 29, 525 - 530.
20. Hunger, K. (2003). *Industrial dyes chemistry, properties, applications*. Alemania : Wiley
21. Parker, J. (2011). *Advances in treating textile effluent*. Estados Unidos : INTECH.
22. Hoffmann, J. Pusynski, A. (2003). *Chemical engineering and chemical process technology volume 5 – Pigments and dyestuff*. Polonia : EOLSS
23. Wuhrmann, K., Mechsner, K. Kappeler, T. (1980). Investigation on rate-determining factors in the microbial reduction of azo dyes. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 9, 325 - 338.

24. Anliker, R. (1979). Ecotoxicology of dyestuff – a joint effort by industry. *Ecotoxicology and environmental safety*, 3, 59 – 74.
25. Shaoxing biying textile technology C.O. (s.f.) World dye variety. Recuperado el 19 de junio de 2016, de: www.worlddyevariety.com/basic-dyes/basic-blue-41.html.
26. Sigma Aldrich. (s.f.) Basic blue 41. Recuperado el 05 de septiembre de 2015, de: www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/324825
27. Sigma Aldrich. (s.f.) Hazard and precautionary statements. Recuperado el 05 de septiembre de 2015, de: www.sigmaaldrich.com/help-welcome/hzard-and-precautionary-statements.html
28. Organización panamericana de la salud (1995). Prevención de la contaminación en la industria textil. Recuperado el 10 de noviembre de 2015 de: www.bvsde.paho.org
29. Cortina, C., Márquez, R. Alternativa de tratamiento de aguas residuales de la industria textil. Tesis (Ingeniería civil). Ciudad de México, México, Instituto Politécnico Nacional, 2008, 215 p.
30. Crespi, M., Huertas, J. (1973). Industria textil: ¿Depuración biológica o fisicoquímica?, *Boletín Intexter*, 92, 75 – 90.

31. Walter, J., Weber, J. Adsorption processes. En: Congreso internacional de química pura y aplicada (24º, 1973, Hamburgo). Symposium S2. Hamburgo, Alemania, Butterworth-Heinemann, 2013, 375 – 392.
32. Weber, W., Morris, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbón from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division of American Society of Civil Engineers*, 89, 31 – 60.
33. International bottled water association (2014). Bottled water: sustaining vitality, U.S. and international developments and statistics. Recuperado el 10 de noviembre de 2015 de: www.bottledwater.org
34. Vasapollo, G., Del Sole, R., Mergola, L., Lazzoi, M., Scardino, A., Scorrano, S., Mele, G. (2011). MIPS present and future. *Journal of Molecular Sciences*, 12, 5908 – 5995.
35. Yang, K., Liu, Z., Mao, M., Zhang, X., Zhao, C., Nishi, N. (2005). Molecularly imprinted polyethersulfone microspheres for the binding and recognition of bisphenol A. *Analytica Chimica Acta*, 546, 30-36.
36. Zhao, C., Zhao, T., Liu, X., Zhang, H. (2010). A novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of sudan dyes by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1217, 6995 – 7002.

37. Natarjan, T., Bajaj, H., Tayade, R. (2014). Preferential adsorption behavior of methylene blue dye onto surface hydroxyl group enriched TiO₂ nanotube and its photocatalytic regeneration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 433, 104 – 114.
38. Gao, H., Wang, Y., Zheng, L. (2013). Hydroxyl-functionalized ionic liquid-based cross-linked polymer as highly efficient adsorbent for anionic azo dyes removal. *Chemical Engineering Journal*, 234, 372 – 379.
39. Serna-Bautista, E. Sandoval, G., García, R. (2009). Degradation of Maxilon Blue 5G Dye on Sn/TiO₂ by Photocatalysis. Instituto tecnológico de Ciudad Madero.
40. Ping, X., Wang, M., Ge, X. (2011). Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) film by gamma-ray induced grafting of poly(acrylic acid) and its application in antibacterial hybrid film. *Radiation Physics and Chemistry*, 80, 567 -572.
41. Campbell, D., Araki, K., Turner, D. (1966). ESR study of free radicals formed by γ -irradiation of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 4, 2597 – 2606.
42. Xie, L., Xie, Y., Wu, Q., Wang, M., Wu, Q., Zhou, X., Ge, X. (2015). Effect of Poly(acrylic acid)-Modified Poly(ethylene terephthalate) on Improving the

Integrated Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Elastomer Blend. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54, 4748 - 4755

43. Rath, S., Patri, M., Sharma, S., Sudarshan, K., Pujari, P. (2010). Free volume and microstructural investigation of poly(ethylene terephthalate)-g-acrylic acid (PET-g-AA) copolymer films. *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 745 – 750.
44. Xu, L., Wang, J., Meng, Y., Li, A. (2012). Fast removal of heavy metal ions and phytic acids from water using new modified chelating fiber. *Chinese Chemical Letters*, 23, 105 – 108.
45. Meng, Y., Nan, J., Xu, Li., Li, A. (2012). Fast removal of Pb^{2+} from water using new chelating fiber modified with acylamino and amino groups. *Chinese Chemical Letters*, 23, 496 – 499.
46. Wang, J., Xu, L., Cheng, C., Meng, Y., Li, A. (2012). Preparation of new chelating fiber with waste PET as adsorbent for fast removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from water: Kinetic and equilibrium adsorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 193, 31 – 38.
47. Fan, L., Zhang, Y., Li, X., Luo, C., Lu, F., Qiu, H. (2012). Removal of alizarin red from water environments using magnetic chitosan with Alizarin Red as imprinted molecules. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 91, 250 – 257.

48. Monier, M., Abdel-Latif, D. (2013). Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg(II), Cu(II) and Co(II) metal ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 250, 122 - 130.
49. Savina, I., Tuncel, A., Tuncel, M., Galaev, Y., Mattiason, B. (2007). Analysis of polymer grafted inside the porous hydrogel using confocal laser scanning microscopy. *Express Polymer Letters*, 4, 189 – 196.
50. Gupta, B., Anjum, N. (2002). Surface structure of radiation-grafted polyethylene-g-polyacrylamide films. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1118 – 1122.
51. Tamayo, F., Turiel, E., Martín-Esteban, A. (2007). Molecularly imprinted polymers for solid phase microextraction: Recent developments and future trends. *Journal of Chromatography A*, 1152, 32 – 40.
52. Pérez, Cela. Síntesis y caracterización de polímeros de impresión molecular para aplicaciones analíticas. Tesis (Doctor en ciencias). España, Universidad de La Coruña, Centro de Investigaciones Tecnológicas, 2015, 485 p.
53. Castro, M. Pérez, C., Dopico, M., López, J., González, M., Barral, L. (2012). Preparation, evaluation and characterization of quercetin-molecularly imprinted polymer for preconcentration and clean-up of catechins. *Analytica Chimica Acta*, 721, 68 – 78.
54. Pan, J., Zou, X., Wang, X., Guan, W., Yan, Y., Han, J. (2010). Selective recognition of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by uniformly sized molecularly imprinted microspheres with β -cyclodextrin/attapulgitite composites as support. *Chemical Engineering Journal*, 162, 910 – 918.

55. Pan, J., Yao, H., Guan, W., Ou, H., Huo, P., Wang, X., Zou, X., Li, C. (2011). Selective adsorption of 2,6-dichlorophenol by Surface imprinted polymers using polyaniline/ silica gel composites as functional support: Equilibrium, kinetics, thermodynamics modeling. *Chemical Engineering Journal*, 172, 847 – 855.
56. Giles, H., Smith, D. (1973). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755 – 765.
57. Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y., Özmetin, C. (2006). Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 124, 89 – 101.
58. Atar, N., Olgun, A., Çolak, F. (2008). Thermodynamic, equilibrium and kinetic study of the biosorption of Basic Blue 41 using *Bacillus macerans*. *Engineering in Life Sciences*, 5, 499 – 506.
59. El-Gendy, N., El-Salamony, R., Abu, S., Nassar, H. (2015). Statistical optimization of Basic Blue 41 dye biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* spent waste biomass and photo-catalytic regeneration using acid TiO₂ hydrosol. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 193 – 202.
60. Zarezadeh-Meziri, M., Badiei, A. (2014). Highly efficient removal of basic blue 41 with nanoporous silica. *Water Resources and Industry*, 5, 49 – 57.

61. Müftüoğlu, A., Karakelle, B., Ergin, M., Erkol, A., Yılmaz, E. (2003). The removal of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by bituminous shale. *Adsorption Science & Technology*, 21, 751 – 760.