

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPOSITOS
CON BASE EN ÓXIDO DE GRAFENO Y POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)
PARA LA REMOCIÓN Y/O DETECCIÓN DE CONTAMINANTES EN
AGUA.**

Tesis que presenta
Areli Bejarano Jiménez

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias Aplicadas

En la opción de
Ciencias Ambientales

Directores de Tesis
Dr. Vladimir A. Escobar Barrios
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

San Luis Potosí, S.L.P., Septiembre de 2012



Constancia de Aprobación de Tesis

La tesis “**Síntesis y Evaluación electroquímica de compositos con base en óxido de grafeno y poli(ácido acrílico) para la remoción y/o detección de contaminantes en agua**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por Areli Bejarano Jiménez y aprobada el **12 de Septiembre de 2012** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Director de Tesis

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Director de Tesis

Dra. Ma. Catalina Alfaro De la Torre
Sinodal

Dra. Alma Gabriela Palestino
Escobedo
Sinodal



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. bajo la codirección de los Doctores Vladimir Alonso Escobar Barrios y Luis Felipe Cházaro Ruiz.

Para la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología, (CONACYT-375980).

La autora realizó una estancia de investigación durante 3 meses en Wageningen UR, Países Bajos, con apoyo de una beca académica por parte del CONACYT en modalidad mixta, así mismo recibió apoyo por parte de la División de Ciencias Ambientales del IPICyT.

Durante la realización del trabajo experimental y caracterización la autora recibió ayuda por parte de los Técnicos de Académicos de la División de Ciencias Ambientales, M. en C. Dulce Isela de Fatima Partida Gutiérrez y M. en C. Juan Pablo Rodas Ortiz y de la División de Materiales Avanzados M. en C. Gladis Judith Labrada Delgado. De la misma recibió ayuda del estudiante Eduardo Toral Sánchez para obtener datos experimentales fundamentales en la discusión de resultados de esta tesis.



Productos de la Tesis

El trabajo realizado en esta tesis, se presentó en los siguientes foros en modalidad cartel.

Effect of degree of neutralization in thermal behavior and water absorption capacity of hydrogels based on acrylic acid. Areli Bejarano Jiménez, Luis Felipe Cházaro-Ruiz, Vladimir A. Escobar Barrios. En el Segundo encuentro Binacional México-USA, "Avances en Ciencia de los polímeros" y XXIV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México.

Control of the Electrical Properties, Water and Metal Ion Absorption Capacity of Hydrogel/Graphene Oxide Composites. Effect of Degree of Neutralization of the Hydrogel Based on Acrylic Acid. Luis F. Chazaro-Ruiz Areli Bejarano-Jiménez, Mieke Kleijn, Vladimir A. Escobar-Barrios. En el 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Prague, Czech Republic.

Así mismo generó un manuscrito de artículo de divulgación científica para ser publicado en una revista internacional.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 060 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 12 días del mes de septiembre del año 2012, se reunió a las 17:15 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dra. Ma. Catalina Alfaro de la Torre	Presidente	UASLP
Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo	Secretario	UASLP
Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Sinodal	IPICYT
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

Areli Bejarano Jiménez

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y evaluación electroquímica de compositos con base en óxido de grafeno y poli(ácido acrílico) para la remoción y/o detección de contaminantes en agua

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 19:15 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 12 días del mes de septiembre de 2012.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Contenido

Constancia de Aprobación de Tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Productos de la Tesis	iv
Acta de Examen	v
Lista de Tablas	viii
Lista de Figuras	ix
Resumen	xi
Abstract	xii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Introducción	1
1.2 Justificación	3
1.3 Hipótesis.....	4
1.4 Objetivos General	4
1.5 Objetivos Particulares.....	4
Capítulo 2. Marco Teórico.....	6
2.1 Metales Pesados	6
2.2 Metales Pesados en Ecosistemas	6
2.3 Cadmio	8
2.4 Efectos sobre la salud y el ambiente	8
2.5 Hidrogeles	9
Capítulo 3. Materiales y Métodos.....	19
3.1 Reactivos.....	19
3.2 Síntesis de los materiales.....	20
3.2.1 Síntesis de hidrogeles	20

3.2.2 Síntesis de nanocompositos con base en poli(ácido acrílico) y óxido de grafeno	22
3.3 Caracterización de los superabsorbentes y nanocompositos	24
3.3.1 Peso Molecular Promedio Viscosimétrico, (<i>M_v</i>)	24
3.3.2 Capacidad de Hinchamiento	25
3.3.3 Análisis por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	26
3.3.4 Análisis Termogravimétrico TGA	26
3.3.5 Análisis Morfológico (SEM)	27
3.3.6 Determinación de Punto de Carga Cero	27
3.3.7 Determinación del grado de sorción de iones Cd(II)	27
3.4 Estudio Electroquímico de hidrogeles y nanocompositos	28
Capítulo 4. Discusión de Resultados	32
4.1 Peso Molecular	32
4.2 Capacidad de absorción de agua de los Hidrogeles y de los Compositos con Óxido de Grafeno	33
4.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	37
4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	40
4.5 Análisis Morfológico por Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)	41
4.7 Determinación del grado de absorción de iones Cd(II)	46
4.8 Evaluación del grado de absorción de cadmio por parte de los materiales empleando electrodos de pasta de carbón modificados	47
4.8.1 Voltamperometría cíclica	49
4.8.2 Voltamperometría de Redisolución Anódica	52
Capitulo 5. Conclusiones y Perspectivas	74
Anexo 1. Respuestas Voltamperometricas	80

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Reactivos.....	19
Tabla 3.2 Mililitros de NaOH empleados para neutralizar el AA en la síntesis de los materiales.....	21
Tabla 3.3 Proporciones de materiales modificantes en los EPC.....	30
Tabla 4.1 Peso Molecular.....	32
Tabla 4.2 Porcentajes de hinchamiento en medios con diferentes valores de pH.....	34
Tabla 4.3 Evolución de pH para la determinación del PCC	44
Tabla 4.4 Potenciales e intensidades de corriente correspondientes al pico I...57	
Tabla 4.5 Potenciales e intensidades de corriente correspondientes a los picos del III al VIII	61

Lista de Figuras

Figura 2.1 Esquema de red polimérica del hidrogel.....	12
Figura 2.2 Estructura química del poli(ácido acrílico).....	13
Figura 3.1 Diagrama de la celda de 3 electrodos	29
Figura. 4.1 Imágenes de Hidrogeles y compositos secos e hidratados	35
Figura 4.2 Porcentaje de Hinchamiento de los compositos a pH 6.....	36
Figura 4.3 Espectro Infrarrojo de los Hidrogeles.....	38
Figura 4.4 Espectro Infrarrojo de los Compositos	40
Figura 4.5 Curvas de TGA de Hidrogeles	41
Figura 4.6 Imágenes SEM Hidrogeles y Compositos	42
Figura 4.7 Microestructura de los compositos PAA-OG	43
Figura 4.8 Diagrama de Pourbaix para cadmio.....	45
Figura 4.9 Decaimiento de la concentración de Cd^{2+} en presencia de los Hidrogeles.....	46
Figura 4.10 Decaimiento de la concentración de Cd^{2+} en presencia de los Compositos.....	47
Figura 4.11 Respuesta Voltamperométrica a diferentes tiempos de exposición a una solución de $Cd(NO_3)_2$ $1 \times 10^{-3} M$ empleando un EPC sin modificar.....	50
Figura 4.12 Respuesta Voltamperométrica a diferentes tiempos de exposición a una solución de $Cd(NO_3)_2$ $1 \times 10^{-3} M$ empleando un EPCM con PAA-OG10N	52
Figura 4.13 Diagrama de flujo de la metodología empleada	53
Figura 4.14 Respuesta Voltamperométrica de $Cd(NO_3)_2$ $1 \times 10^{-3} M$ empleando un EPC sin modificar	57
Figura 4.15 Respuestas Voltamperométricas a diferentes tiempos de exposición a una solución de $Cd(NO_3)_2$ $1 \times 10^{-3} M$ empleando un EPCM con PAA0N	59
Figura 4.16 Respuestas Voltamperométricas a diferentes tiempos de exposición a una solución de $Cd(NO_3)_2$ $1 \times 10^{-3} M$ empleando un EPCM con PAA-OG0N	59
Figura 4.17 Captación de cadmio vs tiempo de inmersión en la solución $Cd(NO_3)_2$ de los EPCM con PAA10N y PAA20N	62

Figura 4.18 Captación de cadmio vs tiempo de inmersión en la solución $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de los EPCM con PAA-OG10N y PAA-OG20N	63
Figura 4.19 Respuestas Voltamperométricas a 2 y 10 Minutos a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M empleando un EPCM con PAA-OG0N	64
Figura 4.20 Dependencia de la captación de cadmio vs tiempo de inmersión en la solución $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de los EPCM con los materiales PAA0N y PAA-OG0N	65
Figura 4.21 Respuestas Voltamperométricas de dos barridos anódicos consecutivos empleando un EPCM con PAA-OG10N	66
Figura 4.22 Respuestas Voltamperométricas variando el potencial de inicio de barrido empleando un EPCM con PAA-OG0N	63
Figura 4.23 Respuestas Voltamperométricas variando el valor de potencial de pulso de reducción y de inicio de barrido empleando un EPCM con PAA-OG0N	64
Figura 4.24 Respuestas Voltamperométricas de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M empleando un EPCM con PAA-OG0N , PAA-OG10N y PAA-OG20N	70
Figura 4.25 Respuestas Voltamperométricas de una mezcla de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ empleando EPCM con PAA-OG10N	71
Figura 4.26 Captación de cadmio vs concentración de soluciones $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ en las que se expusieron los EPCM con PAA-OG0N , PAA-OG10N y PAA-OG20N	73

RESUMEN

Recientemente, el óxido de grafeno (**OG**) se ha utilizado para reforzar diferentes materiales, por ejemplo su incorporación en polímeros, puede aumentar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de éstos. Los hidrogeles son polímeros con una disposición tridimensional y son capaces de retener grandes cantidades de agua. Debido a esto, los hidrogeles se pueden aplicar para eliminar contaminantes del agua. Este estudio se enfoca a la preparación de nuevos polímeros compuestos con base en poli(ácido acrílico) (**PAA**) y óxido de grafeno (**GO**). Se realizaron experimentos para evaluar la capacidad de absorción de iones metálicos por parte de los compositos, dicho estudio se llevó a cabo utilizando Electroodos de Pasta de Carbón Modificados (**EPCM**). Los hidrogeles o los compositos PAA-OG se añadieron a la pasta de carbón. El comportamiento electroquímico de los **EPCM** fue estudiado mediante Voltamperometría Linear de Redisolución Anódica (**VLRA**).

Se propone que las hojas de **OG** pueden estar actuando como un agente entrecruzante para formar más uniones en el composito PAA-OG y aumentar la densidad de entrecruzamiento, lo que conduce a la reducción de la capacidad de absorción de agua en algunos casos.

La absorción de Cd(II) es mayor en el compuesto **PAA-GOON**. Este fenómeno puede ser debido al hecho de que las hojas de **OG** en la matriz polimérica puede mejorar la transferencia de electrones debido al aumento de la conductividad eléctrica, después del impulso de reducción en la **VLRA**, que a su vez facilita la detección de Cd (II) compositos PAA-GO.

ABSTRACT

Recently, graphene oxide (**GO**) has been used to make stronger composite materials, for example when it is incorporated into polymers because it can increase the mechanical and thermal properties of the polymer hosts. Hydrogels are polymers in a three-dimensional arrangement, and they are able to retain large amounts of water. Due to this swelling capacity, hydrogels can be easily rinsed to remove pollutant residues. This study is concerned with the preparation of novel composite systems in which the hydrogel base on crosslinked poly(acrylic acid) (**PAA**) is a matrix and graphene oxide (**GO**) is an electroconducting component. Experiments were performed to evaluate the capacity of these hydrogels to uptake metal ions, which was studied using modified carbon paste electrodes (**MCPE**). The parent hydrogels or hydrogel/**GO** composites were added into the carbon paste. The electrochemical performance of the **MCPE**'s was studied by Linear Anodic Stripping Voltammetry (**LASV**).

It is proposed that the **GO** sheets could act as a multifunctional cross-linker to form more junctions in **PAA-GO** composites and increase the crosslink density, leading to the reduction of swelling capacity in some cases.

The absorption of Cd(II) is higher in the composite **PAA-GOON**. This phenomenon may be due to the fact that **GO** sheets in the network can enhance the electron transfer owing to their increase in electrical conductivity, after the reduction pulse in **LASV**, which in turn facilitates the detection of Cd(II) of the **PAA-GO** nanocomposites.

Capítulo 1. Introducción

A continuación se plantea el problema central del trabajo de investigación enunciando las motivaciones y finalidades que justifican su abordaje, hipótesis, y objetivos. Con lo cual se enfatiza la relevancia del estudio realizado.

1.1 Introducción

La contaminación por metales pesados, incluso en bajas concentraciones, tiene efectos tóxicos sobre diferentes organismos vivos, generando grandes riesgos a la salud humana [1]. Esta contaminación tiene diferentes fuentes, dentro de las cuales se encuentran las actividades humanas que generan residuos que contienen metales pesados los cuales migran y se depositan en el ambiente, pudiendo incorporarse en cadenas alimenticias. Debido a esto, es de suma importancia desarrollar tecnologías que permitan remover eficientemente los metales pesados de efluentes contaminados.

Algunos métodos de amplia aplicación incluyen procesos fisicoquímicos como la precipitación química, procesos de filtración por membrana, intercambio iónico, extracción líquida y electrodiálisis, por mencionar algunas. Sin embargo, estos métodos tienen desventajas importantes como altas demandas de energía y de agentes químicos, generación de lodos y subproductos que requieren confinamiento. En contraste, las técnicas de absorción han sido probadas como un excelente método para tratar efluentes industriales ofreciendo ventajas significativas como bajo costo, fácil operación, alta disponibilidad y eficiencia [2]. A pesar de ello las técnicas de absorción se ven limitadas, ya que el

contaminante es trasladado de una fase a otra, además de que no existe la posibilidad de aprovechar los metales pesados absorbidos para su reutilización, de esta manera el material absorbente ahora contaminado con iones metálicos tiene como destino final el confinamiento.

Es por ello que materiales absorbentes como los que se proponen en esta tesis, generan expectativas en el proceso de separación de los iones metálicos de efluentes contaminados.

La propiedad de absorción de los materiales sintetizados en este trabajo, permite la concentración de los contaminantes en una matriz polimérica en base a poli(ácido acrílico), mientras que la inclusión del óxido de grafeno a dicho polímero incrementa la respuesta eléctrica de los materiales. Debido a lo anterior y a que el cadmio, usado como contaminante modelo en este trabajo, es una especie electroactiva, es decir puede oxidarse o reducirse, es posible, mediante técnicas electroanalíticas como la voltamperometría de redisolución anódica, evaluar el grado de absorción de este tipo de iones metálicos por parte del polímero, así como su consecuente extracción y recuperación.

De la misma manera, el zinc y cobre fueron utilizados como contaminantes modelo, en experimentos complementarios para identificar posibles tipos de interacciones polímero-ion metálico, y evaluar la selectividad de los materiales.

Para llevar a cabo dichas evaluaciones se recurrió al uso de electrodos de pasta de carbón, los cuales han sido ampliamente usados en conjunto con técnicas voltamperométricas para el estudio de especiación de metales pesados. Dentro

de las ventajas que ofrece el uso de dichos electrodos, son su fácil y económica construcción, poseen una amplia ventana de potencial de trabajo, así como la facilidad con la que pueden ser modificados con diferentes materiales con la finalidad de aumentar su selectividad en la determinación de metales pesados [3].

1.2 Justificación

Existe una imperiosa necesidad de mejorar y optimizar los procesos de separación en los que se emplean materiales absorbentes en el área de tratamiento fisicoquímico de aguas que contienen metales pesados, debido a que éstos constituyen un peligro para el ecosistema en general y para la salud humana.

En particular el cadmio es uno de los metales pesados tóxicos que afectan al ambiente y a los organismos vivos, el cual es generado por procesos industriales, y es importante conocer su comportamiento en procesos de remoción en los desechos acuosos derivados de dichas actividades.

El desarrollo y perfeccionamiento de la legislación ambiental ha impuesto valores de emisión más estrictos en lo que se refiere a las descargas de iones metálicos en aguas de desecho. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) establece una norma para el contenido máximo de cadmio en agua potable de 5 µg/L (EPA, 1999). En México, la Norma Oficial Mexicana establece como límite máximo permisible en agua potable 5 µg/L de cadmio (NOM-127-SSA1-1994), y en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, una concentración de cadmio total entre 100 y 200

$\mu\text{g/L}$ como promedio mensual, dependiendo del uso que reciban estas aguas (NOM-001-SEMARNAT-1996). Además, está establecido también un límite máximo de concentración de cadmio total en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal de $500\mu\text{g/L}$ como promedio mensual (NOM-002-SEMARNAT-1996).

Por esto, es necesario para toda esta gama de industrias desarrollar e implementar procesos de tratamiento adicionales capaces de remover incluso bajas concentraciones de iones metálicos de sus efluentes, contribuyendo al control del deterioro de la calidad del agua.

1.3 Hipótesis

La integración de óxido de grafeno al hidrogel con base en poli(ácido acrílico) generará un hidrogel electroactivo, el cual absorberá iones metálicos al mismo tiempo que facilitará reacciones redox de éstos, contribuyendo a su remoción y recuperación.

1.4 Objetivos General

Realizar la síntesis de los compositos con base en poli(ácido acrílico) y óxido de grafeno, fomentando su conductividad eléctrica, capaz de reducir iones metálicos para su detección y/o recuperación en efluentes contaminados.

1.5 Objetivos Particulares

Para la consecución del objetivo general, se plantean los siguientes objetivos particulares.

- Síntesis de hidrogeles con diferentes grados de neutralización, con la finalidad de estudiar el efecto de dicho grado de neutralización en su comportamiento fisicoquímico.
- Evaluación de las propiedades de absorción de iones metálicos y agua por parte de los hidrogeles en función del grado de neutralización y a la presencia de óxido de grafeno.
- Evaluación mediante técnicas electroanalíticas del grado de absorción de iones metálicos de los hidrogeles en función del grado de neutralización y a la presencia de óxido de grafeno.

Capítulo 2. Marco Teórico

A lo largo de este capítulo se ofrece una serie de conceptos enfocados a la descripción del problema planteado, así como de los casos que han servido de guía para la realización de este trabajo.

2.1 Metales Pesados

Una de las características de los iones metálicos disueltos en agua es que pueden existir unidos reversiblemente a aniones inorgánicos, pueden estar presentes en forma de complejos metálicos, o pueden ocurrir como compuestos organometálicos que contienen enlaces carbono-metal. La solubilidad, propiedades de transporte, y los efectos biológicos de dichas especies son a menudo muy diferentes de las de los iones metálicos por si solos sin interacciones con ligantes [4].

2.2 Metales Pesados en Ecosistemas

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre. Estos se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera. En general, esto puede ocurrir de manera natural y/o mediante actividades humanas, tales como la extracción minera, el refinamiento de productos mineros o por la emisión al ambiente de efluentes industriales. Además, la inadecuada disposición de residuos metálicos también ha ocasionado la contaminación del suelo, agua superficial, subterránea y de ambientes acuáticos.

Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos y a su toxicidad, los metales se han considerado como uno de los contaminantes que más afectan al medio ambiente, pues aunque se encuentren presentes en bajas concentraciones y a veces a indetectables concentraciones, son causantes de efectos tóxicos. Además su persistencia en cuerpos de agua, implica que a través de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración puede llegar a ser tan elevada que se convierta en tóxica.

Los metales pesados difieren de otros contaminantes por no ser biodegradables y por bioacumularse en los casos en los que no son parte de los elementos trazas necesarios para el organismo como el zinc, hierro, cobre o manganeso. Por ejemplo el Cd, Ni, y Cu son capaces de unirse con una gran variedad de moléculas orgánicas, sustituyendo a los elementos traza. Al estar presentes en altos niveles en los vertimientos industriales, pueden causar cambios físicos, químicos y biológicos dentro de los cuerpos de agua, tales como turbidez, viscosidad, aumento de la demanda de oxígeno, cambios en el pH. Además, pueden comprometer seriamente la calidad del agua requerida para el consumo humano [5].

En México, uno de los metales pesados que genera mayor preocupación es el Cadmio, debido a que está presente en fertilizantes químicos, compuestos estabilizadores para plásticos, acumuladores eléctricos de níquel-cadmio, así como pigmentos a base de este metal, cuya disposición final no tiene regulación, provocando así un problema ambiental [6].

2.3 Cadmio

El Cadmio es un metal pesado tóxico, no se encuentra en estado libre en la naturaleza. El estado de oxidación de casi todos los compuestos de cadmio es +2, aunque en algunos compuestos ha sido reportado en +1 y su movilidad es controlada por el pH.

La fuente más importante de liberación de cadmio al ambiente es el empleo de combustibles fósiles, como carbón y petróleo. La minería de metales no ferrosos es la principal fuente de liberación de cadmio al medio acuático. La contaminación puede provenir del agua de drenado de minas o de derrames de los depósitos de desechos del proceso, así como una mala disposición de sólidos y aguas residuales, y mal manejo de aceites para motores, fertilizantes y pesticidas [7].

2.4 Efectos sobre la salud y el ambiente

Debido a su similitud con el metal esencial zinc, las plantas absorben el cadmio del agua, por esto, el empleo de fertilizantes a base de fosfatos que contienen cadmio en su forma iónica como contaminante natural, o su presencia en el lecho de los ríos y mares contaminados por las descargas industriales aumentan los niveles del elemento en los suelos y, por lo tanto, en las plantas. La concentración de cadmio biodisponible aumenta cuando disminuye el pH del suelo, propiciando el aumento de los niveles de cadmio en los alimentos y por consecuencia su entrada en la cadena alimenticia, siendo ésta la principal vía de exposición de los humanos a este contaminante [8].

Una vez adsorbido, el cadmio es transportado por la sangre a los diversos órganos y tejidos, la vida media del cadmio en el organismo es muy larga y se calcula entre 10 y 30 años, periodo en el cual permanece almacenado en varios órganos, particularmente en hígado y riñones.

El cadmio ha sido asociado con la aparición de cáncer en animales de experimentación, así como con casos de cáncer de próstata en humanos.

Varios procesos fisicoquímicos han sido empleados para la remoción de cadmio disuelto en soluciones acuosas. La absorción es uno de los procesos más utilizados en la eliminación de metales pesados gracias a su bajo costo y alta eficiencia.

Debido a lo anterior en este trabajo se buscó abordar este problema a través de compositos con base en hidrogeles y óxido de grafeno para la remoción y posible recuperación de este contaminante en soluciones acuosas. A continuación se ofrece una revisión bibliográfica.

2.5 Hidrogeles

Los Hidrogeles son redes poliméricas que poseen características particulares. Son hidrófilos, insolubles en agua, blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan aumentando su volumen, mientras que en estado deshidratado son cristalinos.

Debido a que pueden absorber grandes cantidades de agua, cuando están en contacto con soluciones acuosas, han sido aplicados en muchas áreas, desde usos higiénicos, en la agricultura (como reservorio de agua, liberación controlada

de químicos), dosificación de medicamentos, biosensores, absorbentes de agua, así como en tecnologías de separación (*Kabiri et al.*, 2011).

Las características particulares de los hidrogeles son consecuencia de los siguientes factores:

- Su carácter hidrófilo es debido a la presencia en su estructura molecular de grupos funcionales hidrófilos como, por ejemplo: -OH, -COOH, -CONH₂, -CONH-, etc
- Su insolubilidad en agua es debida a la existencia de una red tridimensional en su estructura polimérica, generada por puntos de entrelazamiento debidos a la existencia de fuerzas cohesivas débiles, como de van der Waals, y puentes de hidrógeno, así como un entrecruzamiento originado por enlaces covalentes.
- Su tacto suave y consistencia elástica se encuentra determinada por el monómero hidrófilo de partida y su densidad de entrecruzamiento.

En un sistema para realizar la síntesis de un hidrogel, se requiere además del monómero, un agente iniciador, el cual es el responsable de la formación de los radicales libres monoméricos que propician el crecimiento de las cadenas macromoleculares y un agente entrecruzante, ya que una característica de los hidrogeles es su estructura reticulada, la cual se consigue con la ayuda de dicho agente (*Katime et al.*, 2004).

Se ha comprobado que tanto el grado como la naturaleza del entrecruzamiento, la tacticidad y la cristalinidad del polímero, son los responsables de las características observadas durante el hinchamiento del hidrogel (*Katime et al.*, 2005).

Otras propiedades importantes de los superabsorbentes son su capacidad para controlar el proceso de difusión, su respuesta a la fuerza iónica, pH y temperatura. Adicionalmente, el fácil uso, regeneración y las altas eficiencias de estos materiales estimulan su aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

Debido a que la capacidad de absorción de agua es la característica que determina las aplicaciones de los hidrogeles, se han buscado maneras de modificarla, para ello, la neutralización, generalmente por medio de Hidróxido de Sodio, de los grupos ácidos presentes en las cadenas poliméricas ha sido una opción estudiada.

En la Figura 2.1 se presenta un esquema de una red polimérica, donde predomina el grupo carboxílico y su forma neutralizada, este esquema permite representar y entender el comportamiento hidrofílico de los superabsorbentes una vez neutralizados.

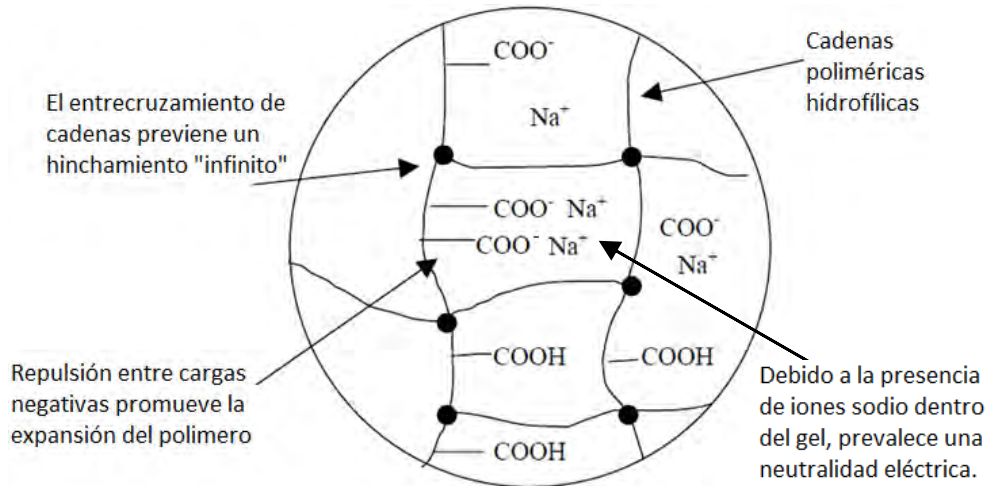


Figura 2.1 Esquema de red polimérica del hidrogel.

Existen puntos de entrecruzamiento a partir de los cuales las cadenas poliméricas forman una red, de esta manera se previene que el polímero se disuelva, cuando es expuesto al agua, la cual se incorpora al hidrogel. Al entrar en contacto con agua los iones sodio son hidratados, lo que reduce su atracción a los iones carboxilato, esto permite que los iones sodio se muevan libremente dentro de la red y se generen cargas negativas provocando repulsión entre las cadenas, lo cual promueve la expansión del polímero y por consiguientes la difusión del agua hacia su interior [9].

Debido a la carga negativa de los grupos carboxilato COO^- es que los cationes en soluciones acuosas pueden ser atraídos e incluso retenidos, mediante mecanismos de adsorción.

Recientemente se han realizado estudios sobre las propiedades de absorción de agua de hidrogeles como poli(acrilamida) y geles débilmente cargados como acrilatos de sodio o poli(ácido acrílico) [10].

El poli(ácido acrílico) es un hidrogel, transparente, no tóxico, cada unidad repetitiva que conforma el polímero es un grupo ionizable el cual se caracteriza por un grupo carboxilo. La estructura química de este hidrogel se muestra en la Figura 2.2.

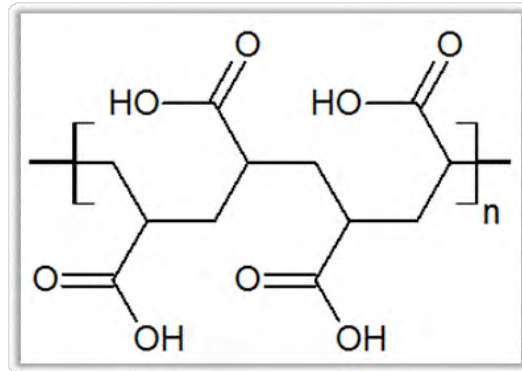


Figura 2.2 Estructura química del poli(ácido acrílico)

Los grupos carboxilo característicos del poli(ácido acrílico) son ionizables, debido a la deslocalización de los electrones π y a que éstos son atraídos fuertemente hacia el oxígeno debido a su mayor electronegatividad. Los átomos de oxígeno se encuentran disponibles para interactuar con iones metálicos. El carbono del carbonilo es deficiente de electrones mientras que el oxígeno posee electrones disponibles para ser donados a los iones metálicos a través de una interacción de coordinación, esto favorece la adsorción de los iones metálicos en la matriz polimérica [11].

El poli(ácido acrílico) ha recibido mucha atención en aplicaciones en las que se exploran sus propiedades para la absorción de iones metálicos en soluciones acuosas. En este sentido varios autores (Saraydin *et al*, Karadag *et al*, Akkas y Güven, Peke y Güven) desde el año 1995, han estado trabajando en la síntesis

de hidrogeles, cuya aplicación ha sido orientada a la absorción de iones metálicos de importancia ambiental (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}). Katime *et al.* [12 y 13], han liderado estudios en este campo sintetizando hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos derivados de acrilamida y ácido acrílico para preparar homopolímeros, o también una combinación de ellos para obtener copolímeros del tipo poli(ácido acrílico-coácido itacónico) con la finalidad de investigar la captura de distintos cationes metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}). Así mismo, han estudiado las condiciones necesarias para la desorción selectiva de los cationes capturados.

Los hidrogeles de poli(ácido acrílico) han recibido atención debido a que sus cadenas poliméricas contienen grupos ionizables, dichos grupos pueden sufrir una completa o parcial disociación en solución para formar grupos electrólitos fuertes o débiles a lo largo de sus cadenas. Estos nuevos grupos cargados producen una fuerza de repulsión electrostática entre sí, lo que aumentará la expansión de la red aniónica que da lugar a la presencia de los grupos carboxilato, la ionización tiene lugar cuando el pH del medio aumenta. La red polimérica se vuelve más hidrófila conforme incrementa el grado de ionización. Así, el hinchamiento de estos hidrogeles polielectrolíticos en una solución acuosa con metales disueltos, seguido por la complejación de dichos metales, se puede aplicar al tratamiento de efluentes para recuperar metales pesados, para eliminar elementos tóxicos procedentes de diversos efluentes, y para preconcentrar metales para el análisis de muestras ambientales [13].

Recientemente, ha crecido el interés en la preparación de compuestos superabsorbentes mediante la introducción de un compuesto o un nanocompuesto como refuerzo a la matriz polimérica, debido a que los hidrogeles convencionales muestran desventajas en sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, en su estructura y en muchas ocasiones se busca mejorar sus capacidad de absorción de agua [14].

Un trabajo pionero sobre la preparación de nanocompuestos poliméricos fue llevado a cabo por *Usuki y col.* [15], utilizando un sistema polímero-arcilla donde las cadenas del polímero (poliamida-6) se intercalaron entre los estratos de los silicatos. Estos sistemas han tenido gran aceptación debido a las sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas respecto a los polímeros puros y a otros compuestos con cargas convencionales. De igual manera otras nanopartículas han sido ampliamente utilizadas para obtener nanocompuestos poliméricos, como las nanocerámicas, nanopartículas metálicas, distintos materiales carbonosos, fullerenos, nanotubos de carbono, diferentes tipos de grafeno.

De todos ellos el grafeno ocupa un lugar destacado y está permitiendo abrir nuevas vías al desarrollo de materiales funcionales. Debido a sus excelentes propiedades y su obtención a partir de un material barato como es el grafito, es lo que explica el interés por este material y las altas prestaciones que se consiguen en distintos nanocompuestos poliméricos. Recientes estudios demuestran la alta conductividad térmica del grafeno [16], la resistencia mecánica comparable a los nanotubos de carbono [17], las buenas propiedades de transporte [18], y su considerable efecto termoeléctrico [19]. Con el fin de

explotar estas propiedades, el grafeno se viene incorporando a matrices poliméricas, aunque es esencial disponer de una determinada organización morfológica, control estricto de la interfase, dispersión adecuada y fácil procesamiento para alcanzar las mejores propiedades del nanocompuesto resultante.

Por otro lado, el óxido de grafeno (**OG**), un producto intermediario en el proceso de preparación de grafeno mediante oxidación química o exfoliación de polvos de grafito, ha recibido atención ya que es un compuesto de fácil y barata obtención para la preparación de polímeros nanocompuestos [20].

El óxido de grafeno consiste esencialmente de una hoja de grafeno la cual contiene en los bordes grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxilo y epóxicos. Se sabe que el **OG** se dispersa bien en agua por lo que se considera hidrófilo, este carácter es atribuido principalmente a los grupos COOH ionizables que se encuentran en los bordes. Estos grupos dotan al grafeno de una propiedad que permite resolver los problemas de agregación y dispersión de las hojuelas dentro de las matrices poliméricas [21].

Además, el **OG** se puede caracterizar por dos escalas de longitud diferentes, mientras que su espesor está determinado por una sola capa atómica, la dimensión lateral se extiende hasta decenas de micrómetros [22].

Actualmente muchos nanocompuestos basados en polímeros-OG, sintetizados mediante la incorporación de **OG** en la matriz polimérica, incluyen a poli(metil metacrilato) (PMMA), polietileno de alta densidad, y polímeros catiónicos, o por intercalación de capas de polímeros en hojuelas de **OG** han sido desarrollados

[20]. Así mismo existen reportes de trabajos como los de *Wu et al.*, en los que prepararon hidrogeles con base en poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), intercalando hojuelas de **OG** mediante enlaces covalentes, composites de hidrogeles con base en poli(vinil alcohol)-OG han sido sintetizados y utilizados para la liberación de fármacos en un medio dependiente del pH [23]. Sin embargo, hasta la fecha no existen muchos reportes de investigaciones dirigidas al estudio de las características de polímeros con base en poli(ácido acrílico)-OG. Tampoco se encontraron antecedentes de reportes que evalúen el grado de absorción de iones metálicos o especiación de éstos, mediante técnicas electroquímicas.

En este sentido, el poli(ácido acrílico) en su forma lineal, es decir sin entrecruzar, se ha utilizado como un compuesto ligante modelo en conjunto de una extensa variedad de técnicas electroquímicas, las cuales han sido enfocadas a la especiación de metales pesados dentro de la química ambiental. Las técnicas voltamperométricas han sido ampliamente usadas, en específico la Voltamperometría de Redisolución Anódica permite distinguir entre las distintas formas químicas, libres o complejadas de trazas de metales pesados en medios naturales, cadmio y zinc [24], cadmio, plomo y zinc [25], en estos sistemas se encuentran presentes ligantes naturales como los ácidos húmicos ó polisacáridos que debido a su carácter polielectrolítico, polifuncional y a su gran tamaño molecular los convierten en sistemas complejos. Una manera de estudiar este tipo de sistemas es mediante el uso de modelos sintéticos, en los cuales la mayoría de las complicaciones experimentales son minimizadas y es

posible enfocarse a aspectos específicos, en este sentido se ha decidido utilizar modelos polielectrolitos homofuncionalizados, como el poli(ácido acrílico) y el poli(ácido metacrílico) en sus formas lineales hidrosolubles [26, 27], de los cuales se conoce bien su composición y estructura, facilitando el estudio cinético, la determinación de coeficientes de difusión, fenómenos de adsorción, entre otros.

Por otro lado, el poli(ácido acrílico) en su forma lineal, hidrosoluble ha sido empleado como agente floculante dentro del área de tratamiento de aguas tanto naturales para producir agua potable como en residuales antes de liberarlas al ambiente, con la finalidad de eliminar contaminantes como metales pesados presentes en bajas concentraciones. En muchos trabajos se han investigado las interacciones que dan lugar a reacciones de complejación que ocurren entre iones metálicos y estas moléculas [28-30]. En esta serie de estudios el electroanálisis ha sido pieza fundamental para la caracterización de las propiedades ligantes del polímero, la cual ha sido descrita en términos de saturación de los sitios de complejación, en donde los polímeros deben ser considerados como macromoléculas centrales en las cuales es posible concentrar cierto número de iones metálicos, por lo tanto la capacidad de complejación, puede ser definida como la máxima capacidad de una macromolécula de concentrar un ión metálico[31].

Capítulo 3. Materiales y Métodos

A continuación se describen materiales y equipos empleados para la síntesis y la caracterización de los hidrogeles y compositos, se detalla la metodología experimental que se siguió durante la realización de este trabajo.

3.1 Reactivos

En la Tabla 3.1 se presentan los reactivos utilizados tanto en la síntesis, así como en las diferentes pruebas de caracterización de los materiales. Los reactivos fueron empleados sin tratamiento previo, es decir, se utilizaron tal y como se recibieron. Las soluciones empleadas en la realización de toda la experimentación fueron preparadas utilizando agua desionizada.

Tabla 3.1 Reactivos

Reactivo	Marca
Ácido Acrílico	Sigma Aldrich
Azo-Isobutironitrilo	Du Pont
Metilénbisacrilamida	Alfa Aesar
NaOH	Fermont
Óxido de Grafeno*	Graphene Supermarket
KNO ₃	Merck
Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	Merck
ZnNO ₃ 4H ₂ O	Merck
CuSO ₄ 5H ₂ O	Merck
Polvo de Grafito	Sigma Aldrich
Aceite Minera Nujol	Alfa Aesar

*Se utilizó una dispersión acuosa con alto contenido de óxido de grafeno, con una concentración de 5g/L, con un tamaño de hojuela de 0.5-0.7 micras.

3.2 Síntesis de los materiales

3.2.1 Síntesis de hidrogeles

La síntesis de hidrogeles con diferentes grados de neutralización (**0%**, **10%**, **20%** y **40%**) de los grupos hidroxilo del ácido acrílico, se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

En un matraz bola de 3 cuellos de 250 mL equipado con agitador magnético, termómetro y refrigerante, se disolvieron 10 mL de ácido acrílico (**AA**) en 40 mL de agua desionizada, posteriormente se neutralizó con una solución 2 M de hidróxido de sodio (NaOH). La neutralización que se realizó es equimolar, por lo que para cada caso se utilizó la cantidad de hidróxido de sodio correspondiente para neutralizar 10, 20 y 40% de los moles en 10 mL de **AA**, los cual corresponde a las cantidades que se muestran en la Tabla 3.2.

La síntesis de los materiales se llevó a cabo mediante una polimerización por radicales libres, la cual requiere de un iniciador, es decir, una molécula que genera radicales libres en condiciones suaves, en este caso se trata del compuesto, azo-isobutironitrilo, el grupo lábil de este compuesto se rompe con calentamiento, en cuya descomposición genera nitrógeno y dos radicales cianoisopropílicos, siendo este radical el que ataca al monómero, propiciando el crecimiento de cadenas poliméricas, en cuyos extremos se genera la adición de mas monómeros, hasta la terminación del crecimiento de la cadena polimérica, generalmente por combinación de los extremos activos de los radicales libres.

Debido a que una característica de cualquier hidrogel es su estructura reticulada, es necesario agregar un agente entrecruzante, en este caso se adicionó uno con base en acrilamida a la solución, durante la reacción de polimerización en constante agitación.

El iniciador y el agente entrecruzante se agregaron en los tiempos en los que los materiales resultantes presentaron mejores características físicas.

Una vez terminada la polimerización, los materiales resultantes se lavaron varias veces con agua desionizada con la finalidad de eliminar reactivos remanentes y por último fueron secados a 60 °C durante 5 días. Una vez secos, el aspecto de los materiales es amarillo ámbar, mientras que húmedos son traslúcidos, así mismo se vuelven bastante rígidos cuando están secos y muy suaves cuando están humectados.

Los hidrogeles se denominaron **PAA0N**, **PAA10N**, **PAA20N** y **PAA40N**, de acuerdo con el grado de neutralización antes mencionado con el que se obtuvo el material.

Tabla 3.2 Mililitros de NaOH empleados para neutralizar los materiales

10 mL AA = 0.144512 mol		
% Neutralización	Moles	mL 2M NaOH
0	0	0
10	0.01445	7.225
20	0.02890	14.451
40	0.05780	28.902

3.2.2 Síntesis de nanocompositos con base en poli(ácido acrílico) y óxido de grafeno

La síntesis de los nanocompositos superabsorbentes se realizó siguiendo la misma metodología empleada para la síntesis de los hidrogeles originales, y teniendo el mismo grado de neutralización descritos en la sección anterior. Estos materiales fueron identificados con la siguiente denominación **PAA-OG0N**, **PAA-OG10N**, **PAA-OG20N**. El composito con 40% de neutralización, no se logró obtener bajo las mismas condiciones de reacción que se utilizaron para los demás materiales, es por ello que no se menciona. La coloración de estos materiales es café mientras está húmedo, una vez seco es mucho más oscuro casi de color negro.

Durante la síntesis de los compositos fue de suma importancia determinar el momento indicado para la adición del óxido de grafeno, ya que de esto dependía la buena inmovilización de éste en la matriz polimérica, para ello, dicha adición se realizó durante diferentes etapas de la polimerización del hidrogel. Las cuales son enunciadas y descritas a continuación.

- Posterior a la polimerización, por medio de ultrasonido
- Previo a la adición del agente iniciador
- Posterior a la adición del agente iniciador

3.2.2.1 Síntesis de nanocompositos, posterior a la polimerización

En este caso, se llevó a cabo la síntesis de los hidrogeles de la manera ya descrita en la sección 3.2.1. Posteriormente, 0.1 g de cada hidrogel seco

(**PAA0N**, **PAA10N** y **PAA20N**), se introdujeron en una solución de óxido de grafeno, considerando que con tal concentración se pudiera obtener una muestra del nanocomposito con el 1% en peso de óxido de grafeno. La mezcla del óxido de grafeno y el hidrogel se sometió a ultrasonido durante 3 horas. Con este método, se esperaba que el óxido de grafeno se introdujera a la matriz polimérica al mismo tiempo que ocurría la absorción de agua.

Después de las 3 horas en el ultrasonido, se dejó que la muestra absorbiera el resto de la solución por un día, después se secaron y volvieron a colocarse en agua desionizada para comprobar que el óxido de grafeno quedara inmerso e inmobilizado en la matriz polimérica. Sin embargo se observó que el óxido de grafeno se liberó a la solución mientras el polímero absorbía agua. Debido a este efecto, este método fue descartado, ya que no hubo retención del óxido de grafeno en el seno de la matriz polimérica, lo cual es un indicio de que no existió una interacción adecuada entre ambos materiales.

3.2.2.2 Síntesis de nanocompositos, previo a la adición del agente iniciador

La adición del óxido de grafeno se realizó previa a la adición del agente iniciador. La proporción empleada fue 99% del polímero y 1% en peso de óxido grafeno. En este caso la adición de óxido de grafeno, inhibe el proceso de polimerización. Por lo que este método también fue descartado.

3.2.2.3 Síntesis de nanocomposito, posterior a la adición del agente iniciador

En este caso, la adición del óxido de grafeno posterior a la del agente iniciador, se realizó utilizando una proporción de 99% del polímero y 1% en peso de óxido de grafeno.

Durante la síntesis se observó que la adición del entrecruzante debe ser inmediatamente después de la adición del óxido de grafeno, permitiendo que la polimerización se lleve a cabo, de otra manera la polimerización se inhibe y no es posible obtener el nanocomposito.

Debido a que la incorporación del agente entrecruzante debe realizarse inmediatamente después de agregar el óxido de grafeno, la dispersión de este último, previo a su adición es muy importante. Es por ello que la solución de óxido de grafeno es sometida a ultrasonido por 15 minutos antes de adicinarla.

3.3 Caracterización de los superabsorbentes y nanocompositos

3.3.1 Peso Molecular Promedio Viscosimétrico, (\bar{M}_v)

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero y se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros solubles.

La viscosidad de soluciones diluidas, sin embargo, no es una medida directa de la masa molecular, su valor reside en la sencillez de la técnica y el hecho de que puede relacionarse empíricamente con la masa molecular para muchos sistemas mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

$$[\eta] = K\overline{M}_v^a$$

Donde M_v es el peso molecular promedio relacionado con la viscosidad intrínseca $[\eta]$, para una distribución de pesos moleculares, k y a son constantes empíricas específicas para cada sistema polímero-solvente-temperatura [32].

Debido a lo anterior, la determinación del peso molecular promedio viscosimétrico de los polímeros sin entrecruzar, es decir, en su forma soluble, fueron disueltos en una solución 2 M de Hidróxido de Sodio (NaOH), para lograr concentraciones iguales a 0.01, 0.015, y 0.02 gmL^{-1} , a las que mediante un viscosímetro Cannon-Fenske y a temperatura constante de 25 °C, se les determinó la $[\eta]$.

3.3.2 Capacidad de Hinchamiento

Para realizar estas pruebas se utilizaron muestras de cada material con un peso cercano a 0.10 g. Cada muestra se sumergió en agua desionizada a temperatura ambiente durante 2 horas para los hidrogeles y 4.5 horas para los nanocompositos respectivamente, esta diferencia se debe a que los primeros son más frágiles y comienzan a romperse. Se determinó el peso inicial (w_i) y el peso del polímero a diferentes tiempos (w_t) para observar el grado con el que ocurre el proceso de absorción. Con estos datos el porcentaje de hinchamiento (capacidad de absorción de agua) es calculado con la siguiente ecuación [33].

$$s (\%) = \frac{w_t - w_i}{w_i} * 100$$

La misma prueba se realizó en soluciones con diferentes valores de pH, 4, 6, 8 y 10. Para ajustar los diferentes pH de las soluciones en las que los geles fueron sumergidas, se utilizó un estándar de HCl 1 M para disminuir el pH hasta 4 y 6, mientras que para los pH de 8 y 10, se utilizó una solución de NaOH 1 M, todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

3.3.3 Análisis por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

El espectro IR de los hidrogeles se obtuvo usando un espectrofotómetro FTIR Nicolet-1700 con el accesorio ATR (Attenuated Total Reflectance), en el intervalo de número de onda de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la región del infrarrojo medio, con 64 barridos para los hidrogeles y 132 para los compositos. Una pequeña porción del material previamente secado al alto vacío a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, fue colocado en la platina sobre la ventana de diamante donde se llevan a cabo la irradiación de energía durante el análisis de infrarrojo.

3.3.4 Análisis Termogravimétrico TGA

La determinación de estabilidad térmica se realizó mediante el uso de un analizador termo gravimétrico Thermo-Cahn Versa Therm HS en un intervalo de $25-650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, usando nitrógeno como gas de purga a una velocidad de flujo de $20\text{ mL}/\text{min}$. Para cada determinación se utilizaron pequeñas porciones de material, las cuales fueron colocadas en la pequeña canastilla de cuarzo.

3.3.5 Análisis Morfológico (SEM)

La morfología de hidrogeles y nanocompositos se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido ambiental, ESEM QUANTA 200, con un detector GSED y a 950 Mpa. Cada muestra húmeda se colocó en un porta muestra que contiene en su superficie una cinta de carbono, los porta muestras se introdujeron en la cámara del microscopio, en donde un haz concentrado de electrones se hace incidir en la muestra, obteniendo las imágenes por medio de un dispositivo electrónico.

3.3.6 Determinación de Punto de Carga Cero

El punto de carga cero (PCC) se determinó para los hidrogeles con los diferentes grados de neutralización, para ello se colocaron 100 mg de cada material en 50 mL de agua desionizada, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 8 h. Al inicio, cada hora y al término del experimento se registró el pH de cada muestra, este tiempo fue suficiente para alcanzar un valor constante de éste, el cual representa el PCC de cada material.

3.3.7 Determinación del grado de sorción de iones Cd(II)

Para determinar la capacidad de adsorción de iones Cadmio en la matriz polimérica se llevaron a cabo experimentos en lote. Se colocaron muestras de los materiales con diferentes grados de neutralización en vasos de precipitados de 150 mL, con un peso cercano a 0.10 g. Se agregaron 80 mL de una solución que contenía una concentración inicial de 20 ppm de Cd^{2+} . Dichas soluciones se mantuvieron en agitación y a pH = 5 constante durante 10 h, los volúmenes de la solución, así como el peso de cada composito se registraron cada hora. La

concentración inicial, a cada hora y final de cadmio fueron determinadas por medio Espectroscopia de Plasma ICP-OES.

3.4 Estudio Electroquímico de hidrogeles y nanocompositos

La evaluación electroquímica se llevó a cabo en un equipo Potenciostato/Galvanostato μ Autolab Type II, incorporado a una computadora con el software General Purpose Electrochemical (Ecochemie B-V), System Version 4.9. Se utilizó un pH-metro para medir el pH durante la realización de las pruebas. Así mismo se utilizó un Potenciostato/Galvanostato Biologic, incorporado a una computadora con el software EC-Lab V10-10.

Los experimentos se realizaron en una celda con arreglo de tres electrodos, mostrada en la Figura 3.1,

El electrodo de referencia de Ag/AgCl en KCl 3 M, se colocó dentro de un puente salino que contenía la misma solución electrolítica de KNO_3 0.2 M, sin el analito, para evitar su contaminación, como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito y como electrodo de trabajo se emplearon electrodos de pasta de carbón modificados (**EPCM**).

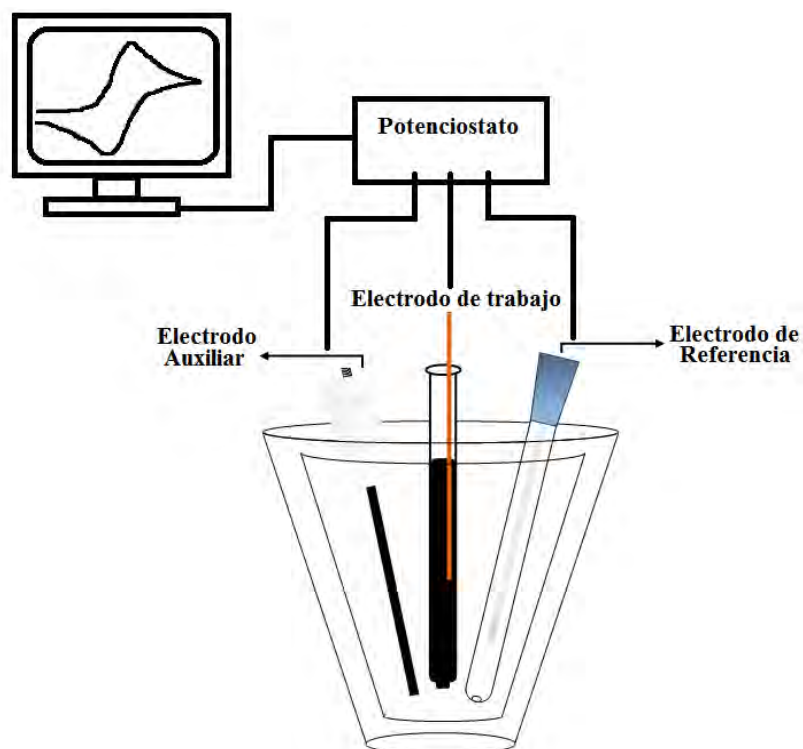


Figura 3.1 Diagrama de la celda de 3 electrodos empleada para las pruebas electroquímicas

La preparación de los EPCM consistió en la mezcla de polvo de grafito, con una cierta cantidad de material polimérico pulverizado, el material puede ser de un hidrogel o nanocomposito, siendo estos los componentes que modifican al electrodo y un aceite mineral hidrofóbico utilizado como agente aglomerante. Todos los componentes son mezclados en un mortero de ágata hasta lograr una pasta homogénea [34], la cual es introducida en un tubo de plástico, que tiene una longitud de 7 cm, y un diámetro interior de 1 cm, mientras que en la parte expuesta en la punta es de 0.2 cm, la pasta se empacó hasta la mitad del tubo. Para lograr un contacto eléctrico con la pasta de carbón se introdujo un alambre de cobre en la mezcla del tubo y de esta manera completar el electrodo.

En la Tabla 3.3 se muestran las proporciones de los materiales utilizados en la preparación de los **EPCM**. Las diferentes proporciones utilizadas, se deben a

que los materiales con cierto grado de neutralización absorben más agua que los que no están neutralizados, lo cual provocó que estos compositos sobresalieran de la punta del tubo, y se desprendieran hacia la solución provocando irreproducibilidad de los experimentos.

Tabla 3.3 Proporciones de material modificante para los EPC

Componente	Proporción (% en peso)	
	Materiales 0N	Materiales 10N y 20N
Polvo de grafito	50	55
Material Modificante	10	5
Aceite Mineral (Nujol)	40	40

Las técnicas empleadas para la evaluación electroquímica de la capacidad de absorción de un contaminante por parte de los materiales poliméricos fueron la Voltamperometría Cíclica y la Voltamperometría de Redisolución Anódica.

La metodología que se siguió para la realización de este trabajo se describe a continuación y fue modificada del trabajo de (J.M. Flores-Álvarez *et al.* 2011).

Una vez preparado el **EPCM**, éste es sumergido en una solución electrolítica KNO_3 0.2 M, a pH = 5, libre de iones Cd^{2+} y previamente deaerada con nitrógeno de alta pureza por al menos 10 minutos para remover el oxígeno disuelto. Bajo estas condiciones inertes se aplicó un pulso de potencial a -1.0 V durante 20 segundos seguido de un barrido lineal en dirección anódica a partir de -1.0 V y hasta 1.5 V, con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} . El resultado es considerado como la curva de referencia. Esta respuesta voltamperométrica es utilizada para confirmar que el **EPCM** no presenta reacciones redox del sistema

libre de cadmio. Estas condiciones experimentales corresponden a una Voltamperometría de Redisolución Anódica (**VRA**).

Después el **EPCM** fue colocado en una solución que contuvo solamente $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{M}$, con la finalidad de que los iones metálicos se acumularán en la matriz polimérica, que quedó expuesta en la superficie del electrodo. Este paso se realizó a diferentes tiempos, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos, bajo condiciones de circuito abierto y en agitación constante.

Después de cada tiempo de exposición del electrodo a la solución con iones Cd^{2+} , se aplicó un pulso de potencial a -1.0 V durante 40 segundos, para reducir el cadmio acumulado en el electrodo. Enseguida se realizó un barrido lineal en dirección anódica en el mismo intervalo de potenciales en el que se obtuvo la curva de referencia. Este barrido de potencial da lugar a la re-oxidación del cadmio que se redujo durante el pulso previamente aplicado, y provoca la redisolución de los iones Cd^{2+} .

Al final de este procedimiento la superficie del electrodo es renovada, para lo cual se utilizó un embolo para expulsar 0.3 cm de pasta de carbón, la punta del electrodo se limpió con un trozo de papel, de esta manera el ciclo de **VRA** puede ser repetido.

Capítulo 4. Discusión de Resultados

En este capítulo se describen los resultados obtenidos durante la caracterización de los hidrogeles, los cuales servirán como referencia para la modificación de las propiedades del composito al incorporar el óxido de grafeno a la matriz polimérica.

4.1 Peso Molecular

Para obtener el peso molecular de los hidrogeles es necesario hacerlo en su forma no entrecruzada, dado que se requiere que sea posible disolverlo, ya que la ecuación 1 (Mark-Houwink-Sakurada) relaciona la viscosidad intrínseca del polímero disuelto y el peso molecular (Fried J. R. 1995).

$$[\eta] = K\overline{M}_v^a \quad \text{ec. (1)}$$

Se realizaron soluciones diluidas de los polímeros de poli(ácido acrílico) sin entrecruzar en NaOH 2M, las concentraciones empleadas fueron 0.01, 0.015, y 0.02 gmL⁻¹. A estas soluciones se les determinó la viscosidad y por medio de la ecuación antes mencionada se obtuvieron los pesos moleculares promedio viscosimétricos, los cuales son mostrados en la Tabla 4.1

Material	\overline{M}_v gmol ⁻¹
PAA0N	2,201
PAA20N	841
PAA40N	200

Se observó que el grado de neutralización tiene una gran influencia en el peso molecular de los hidrogeles, ya que éste decrece conforme la neutralización aumenta, esto puede ser debido a que la presencia de NaOH limita el crecimiento de las cadenas poliméricas.

Debido a que los coeficientes K y a empleados en la ecuación (1) son característicos del sistema polimérico lineal soluble, y no existen valores reportados para un sistema polimérico que contenga óxido de grafeno (**OG**). Por tanto la determinación del peso molecular de los compositos no se realizó. Sin embargo, como una aproximación se puede suponer que los pesos moleculares de éstos últimos no se verán modificados significativamente en comparación a los hidrogeles, ya que la proporción del óxido de grafeno incorporado es de solo el 1% en peso total.

4.2 Capacidad de absorción de agua de los Hidrogeles y de los Compositos con Óxido de Grafeno.

En la Tabla 4.2 se muestran los porcentajes de hinchamiento en soluciones acuosas a diferentes valores de pH, para los materiales **PAA0N** y **PAA-OG0N**, tomando como referencia el pH del agua desionizada, para tener una mejor apreciación del efecto del pH en la capacidad de absorción de agua, por parte de los materiales. Los datos que se discuten corresponden a tres zonas de la Figura 4.2, las cuales han sido delimitadas en el minuto 60, 120 y 270.

Se presentan resultados solamente de estos materiales, ya que se consideran representativos debido a que con ellos se puede discutir el comportamiento de absorción de agua por parte de los materiales modificando el pH.

Tabla 4.2 Porcentajes de Hinchamiento en medios con diferentes valores de pH

pH	tiempo (min)	PAA0N	PAA-OG0N
4	60	363	467
	120	590	566
	270		848
5	60	500	323
	120	689	411
	270		581
6	60	434	380
	120	717	546
	270		758
8	60	778	360
	120	1311	481
	270		684
10	60	431	462
	120	686	568
	270		934

En la Tabla 4.2 se puede observar que la capacidad de absorción de agua por parte de los materiales se ve modificada dependiendo del pH en el que se encuentren, a pH's ácidos esta capacidad se ve reducida ya que algunos de los grupos COO^- cambian a $-\text{COOH}$, provocando que las repulsiones entre las cadenas poliméricas disminuyan y por lo tanto que los espacios de la red se reduzcan dando lugar a una disminución en la capacidad de absorción de agua, presentándose el fenómeno contrario a pH básicos.

Cabe mencionar que para los hidrogeles la última medición se hizo al minuto 120 debido a que minutos antes comenzaron a fragmentarse, lo que dificultó su manipulación pudiendo provocar errores al continuar midiendo sus pesos. En cambio los compositos, presentaron mayor resistencia mecánica, es decir mayor integridad física y no se fragmentaron conforme absorbían agua durante el transcurso de esta prueba.

Para ejemplificar la discusión anterior se presenta la Figura 4.1 donde se pueden observar imágenes representativas del cambio de volumen que experimentan los materiales después de absorber agua. Del lado izquierdo se presenta el hidrogel **PAA10N** antes y después de la prueba de absorción de agua, y del lado derecho a su contraparte **PAA-OG10N**, al comparar los recuadros **c** y **d** se puede observar una diferencia en el volumen de las muestras, en donde el composito no presenta fragmentaciones.

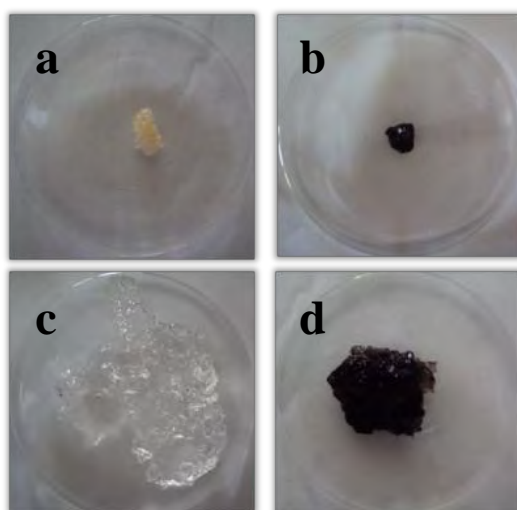


Figura. 4.1 Imágenes de a) **PAA10N** y b) **PAA-OG10N** secos, c) **PAA10N** y d) **PAA-OG10N** hidratados al minuto 120 como ejemplos representativos

En general se observó que en agua desionizada y en los diferentes pH's la capacidad de hinchamiento de los materiales sin neutralizar fue más baja respecto a los materiales parcialmente neutralizados. La Figura 4.2 muestra un caso representativo a pH 6, donde se observa este fenómeno.

La gran capacidad de hinchamiento de los materiales con cierto grado de neutralización puede ser atribuida a que la neutralización del **AA** con NaOH incrementa la cantidad de grupos carboxilato (COO^-) en la matriz polimérica, aumentando la repulsión electrostática entre las cadenas así como la elasticidad de las mismas, lo que permite que el agua difunda hacia el interior del gel.

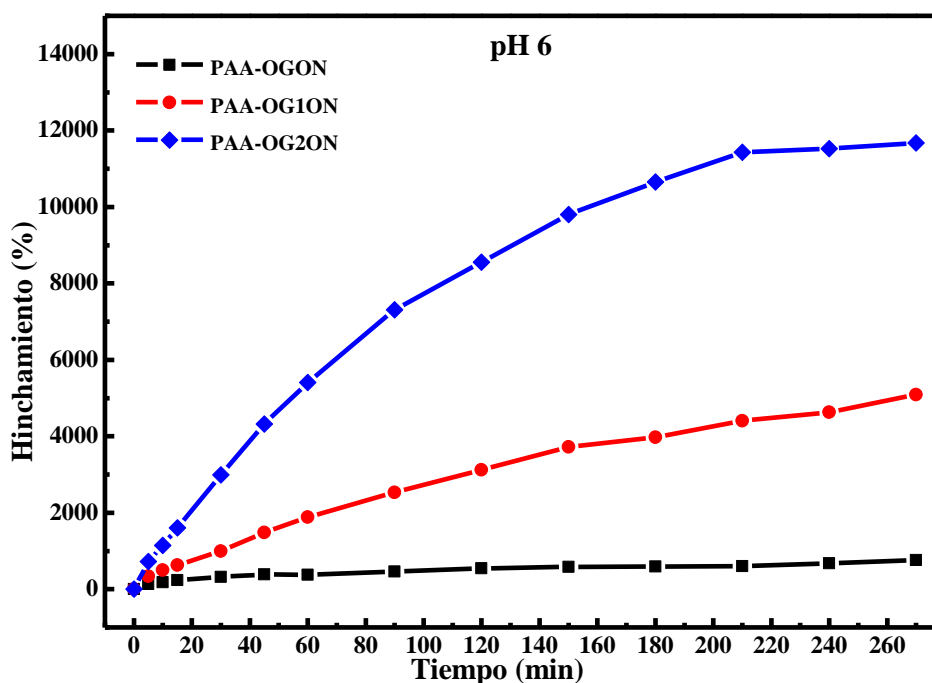


Figura 4.2 Porcentaje de Hinchamiento de los compositos a pH 6, a temperatura ambiente

La disminución de los grupos carboxílicos $-\text{COOH}$, resultado de la neutralización parcial del **AA** propicia que una vez que se formen las cadenas poliméricas entrecruzadas ocurra la disminución del número de interacciones por puente de

hidrógeno entre estos grupos, lo que reduce significativamente la densidad de puntos de entrelazamiento, dando lugar a mayores grados de hinchamiento [35].

Por otro lado, el que los compositos mantengan su integridad física conforme se hinchan puede deberse a que el **OG** esté ofreciendo nuevos puntos de entrecruzamiento (Jianfeng Shen *et al.* 2012), dando como resultado una mayor estabilidad física a los materiales.

Los autores antes mencionados encontraron que la capacidad de absorción de agua por parte de los materiales que contienen óxido de grafeno fue mayor, contrario a lo que sucedió en este trabajo, ya que los para los compositos esta capacidad disminuye, esta discrepancia puede deberse a la cantidad de óxido de grafeno agregada al composito, en el trabajo citado se agregó 0.05% en peso, mientras que en el actual trabajo fue 1% en peso.

4.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

En la Figura 4.3 se presenta el espectro de infrarrojo correspondiente a los hidrogeles con diferentes grados de neutralización. En dicha figura se puede observar que en los tres espectros se presenta una banda alrededor de 2930 cm^{-1} la cual se atribuye al movimiento de extensión del grupo $-\text{CH}_2-$. Las bandas a 1700 y 1400 cm^{-1} son atribuidas al movimiento de extensión del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ del ácido carboxílico, en contraste con la banda a 1540 cm^{-1} que solo está presente en los polímeros parcialmente neutralizados **PAA10N** y **PAA20N**, y es atribuida al movimiento de extensión del grupo ionizado carboxilato ($-\text{COO}^-$). Además se puede apreciar la disminución de la intensidad de las bandas a 1700 y 1400 cm^{-1} así como el aumento de la intensidad de la

banda a 1540 cm^{-1} conforme se incrementa el grado de neutralización de los materiales. Lo anterior confirma que a mayor grado de neutralización existe mayor presencia de grupos ionizados en las cadenas poliméricas, mismos que pueden estar asociados al Na^+ que proviene del NaOH . La banda a 1170 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C-O presente en todos los casos.

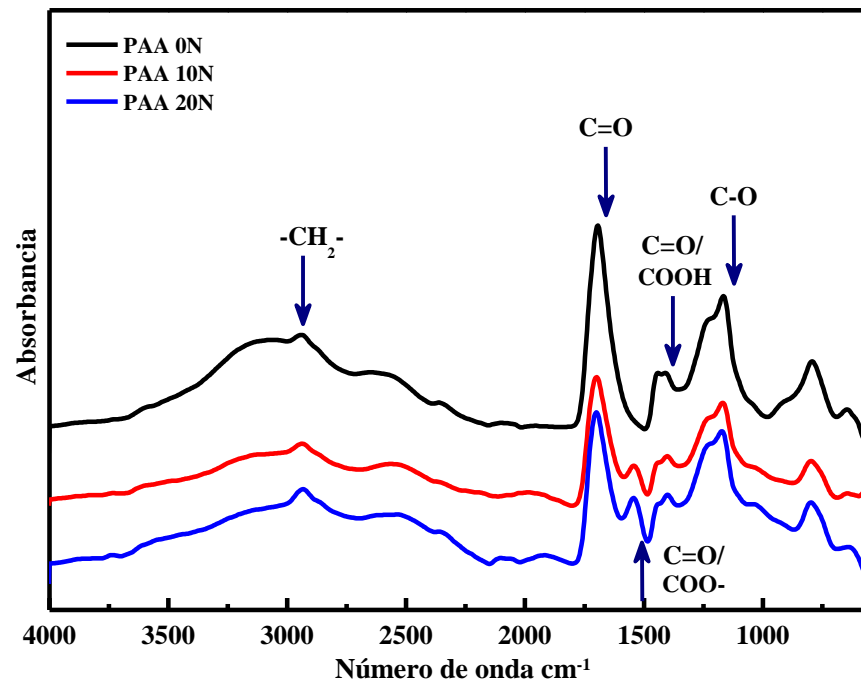


Figura 4.3 Espectro Infrarrojo de los hidrogeles, PAA0N, PAA10N y PAA20N

En la Figura 4.4, se comparan los espectros del infrarrojo del óxido de grafeno como referencia, así como de los composites. El espectro correspondiente al óxido de grafeno, presenta una banda alrededor de 3440 cm^{-1} la cual puede ser asignada a grupos OH del agua, a pesar de que la muestra fue secada a alto vacío, es posible que durante la obtención del espectro de infrarrojo, el óxido de grafeno haya absorbido cierta cantidad de humedad del ambiente. Por otro lado la banda a 1720 cm^{-1} se atribuye al movimiento de extensión del C=O , mientras que la banda a 1600 cm^{-1} se atribuye a la deformación del enlace OH del agua y

la banda que se presenta a 1040 cm^{-1} puede estar asociada a grupos epoxi presentes en la superficie del **OG**.

En el caso de los espectros de infrarrojo que se obtuvieron de los compositos, los cuales se muestran en la Figura 4.4 y en comparación con los hidrogeles mostrados en la Figura 4.3, no se aprecian diferencias significativas aun con la incorporación del óxido de grafeno, lo cual puede ser resultado de la diferencia en la proporción del óxido de grafeno la cual es solamente del 1% en peso respecto al peso total del composito. Por tal razón es posible que la contribución de los grupos funcionales pertenecientes al óxido de grafeno no sea notoria en el espectro de infrarrojo.

Todos los datos de infrarrojo que se obtuvieron en este trabajo concuerdan con los reportados recientemente por diferentes autores, (-Qunwei Tang *et al.* 2009, Rojas de Gáscue *et al.* 2010, Zhao-Qi Zhu *et al.* 2012-).

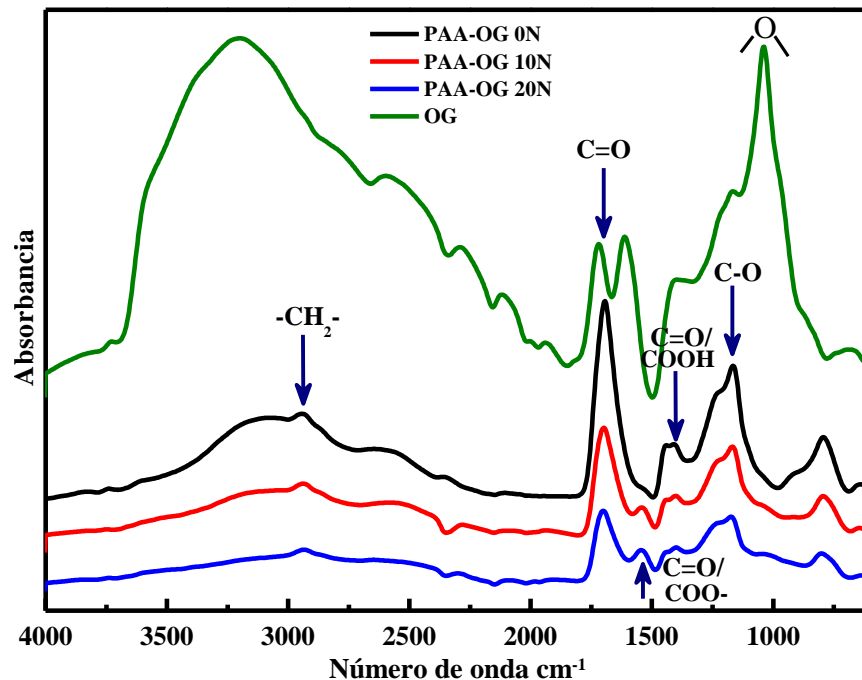


Figura 4.4 Espectro Infrarrojo de los compositos **PAA-OG0N**, **PAA-OG10N**, **PAA-OG20N** y **OG**

4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En términos de resistencia térmica de los materiales sintetizados, se observó que esta propiedad se redujo conforme el grado de neutralización aumentó. Por ejemplo en la Figura 4.5, se aprecia que la pérdida de peso del 3%, asociado a la temperatura a la cual comienza a degradarse el material, disminuye conforme el grado de neutralización de los hidrogeles aumenta, (150, 137 y 120°C). La descomposición de la muestra **PAA0N** ocurre en un paso con un intervalo de 150-450°C, mientras que las muestras **PAA20N** y **PAA40N** se descomponen en múltiples etapas y en un intervalo de temperaturas más amplio, de 137-450°C para **PAA20N** y 120-450°C para **PAA40N**. Los residuales de las muestras son consistentes con el porcentaje de neutralización. Lo anterior también podría estar asociado con la diferencia en los pesos moleculares obtenidos en los hidrogeles, los cuales disminuyeron al aumentar el grado de neutralización, y ello se refleja finalmente en el comportamiento térmico del material, dado que la cantidad de entrelazamiento así como la longitud de las cadenas poliméricas se reducen, conforme se reduce el peso molecular y ello efectivamente reduce la resistencia térmica al parecerse más a moléculas pequeñas que a macromoléculas.

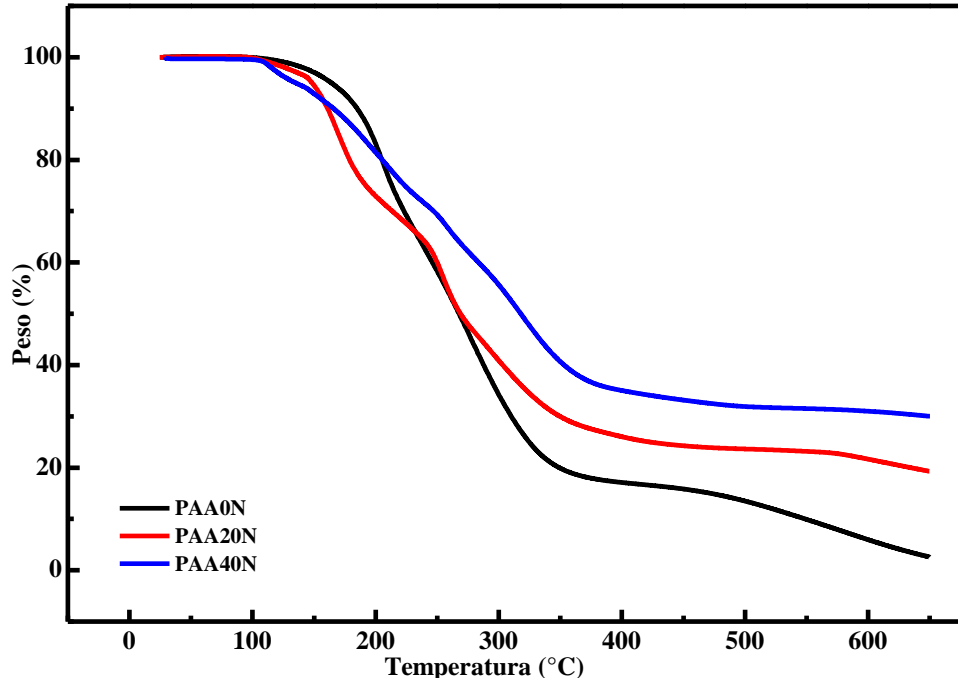


Figura 4.5 Curvas de TGA de PAA0N, PAA20N y PAA40N

4.5 Análisis Morfológico por Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)

La caracterización morfológica de los hidrogeles y composites se realizó mediante microscopia SEM, las diferentes muestras fueron observadas húmedas, ya que en este estado es posible observar la estructura porosa de los materiales, semejante a una esponja.

En las microscopias es posible observar poros conectados en diferentes orientaciones, comprobándose la red tridimensional, y con lo que se espera que ocurra una difusión de agua a través de la red polimérica, promoviendo el contacto entre el catión metálico, y los sitios activos del hidrogel en donde se lleva a cabo la adsorción

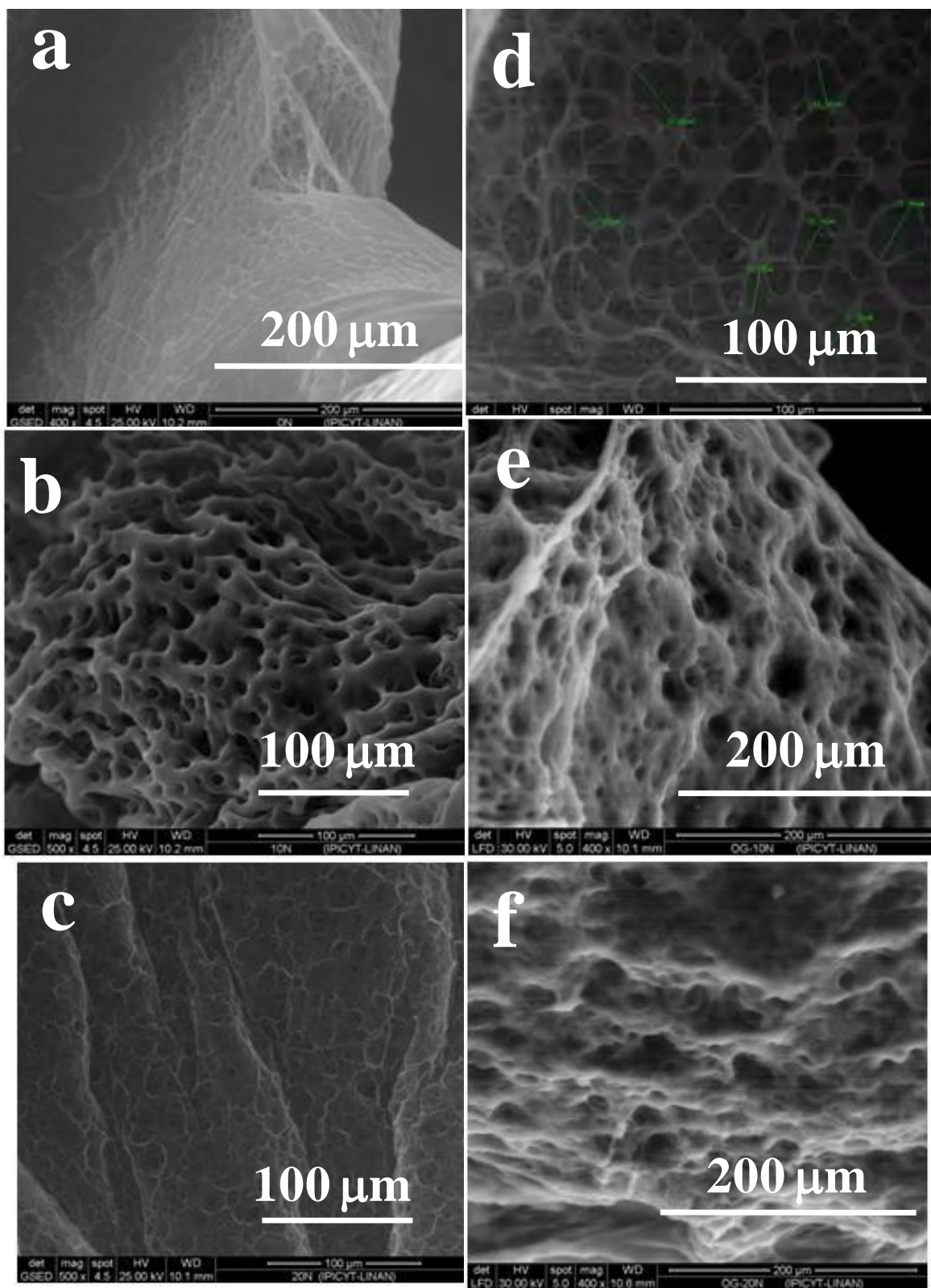


Figura 4.6 Imágenes SEM de a) PAA0N b) PAA10N c) PAA-OG20N d) PAA-OG0N e) PAA-OG10N f) PAA20N

Es importante destacar que las imágenes presentadas, no tienen la misma magnificación, debido a que fue necesario utilizar diferentes detectores para la observación de los hidrogeles y los compositos con óxido de grafeno, ya que el equipo presentó fallas para lograr tomarlas bajo las mismas condiciones.

Pese a lo anterior es posible observar en las imágenes correspondientes a los compositos, (segunda fila) una estructura ondulante más gruesa, lo que puede sugerir que el **OG** esté actuando como un agente entrecruzante (Jianfeng Shen, *et al.* 2012)., debido a los múltiples grupos funcionales presentes en éste, los cuales pueden dar lugar a enlaces covalentes, dando como resultado un incremento de puntos de entrecruzamiento, esto puede limitar la expansión del polímero, ya que una misma hojuela de óxido de grafeno puede originar múltiples puntos de entrecruzamiento.

La Figura 4.7 es una ilustración de la microestructura que puede estar resultando en los compositos (**PAA-OG**), donde las cadenas entrecruzadas del PAA rodean a las láminas de **OG**.

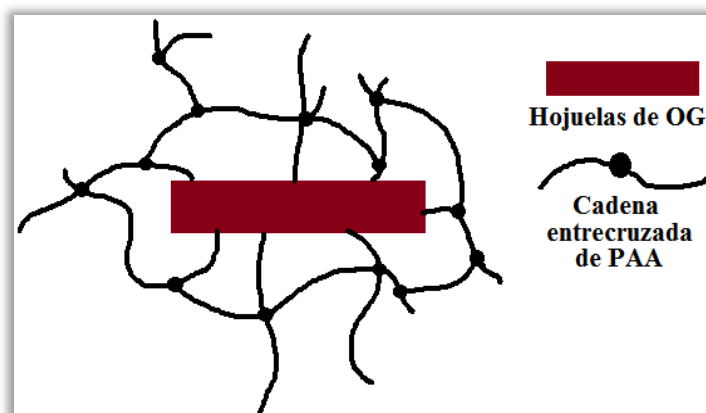


Figura 4.7 Microestructura de los compositos (**PAA-OG**)

4.6 Determinación del Punto de Carga Cero

Cuando los superabsorbentes entran en contacto con una solución acuosa, se genera cierta carga en el material debido a la liberación de protones de los grupos activos, en este caso el grupo carboxílico. La distribución de esta carga respecto al pH de la solución afecta la capacidad del material para retener iones comprometiendo la absorción de iones.

En la Tabla 4.3 se muestra la evolución de los pH registrados durante el transcurso del experimento para determinar el punto de carga cero (PCC) de los materiales. La determinación se realizó durante 8 horas, como tiempo máximo ya que desde un tiempo de 4 horas se observó una estabilización del pH para todos los materiales.

Tabla 4.3 Evolución del pH

Tiempo Horas	PAA-0N	PAA-10N	PAA-20N
0	5.23	5.66	5.97
2	4.00	4.03	4.73
4	3.66	3.83	4.53
6	3.61	3.80	4.06
8	3.58	3.78	3.92

Se decidió emplear un pH = 5 debido a que al trabajar por encima del PCC se asegura que la carga de los materiales sea negativa, lo que promueve las interacciones electroestáticas entre los hidrogeles y los cationes metálicos.

Por otro lado, se ha reportado que el fenómeno de complejación entre el poli(ácido acrílico) en su forma lineal y soluble en agua, e iones metálicos como Ni²⁺ y Cu²⁺ se presenta en valores de pH de 4, 5 y 6. Este intervalo se

estableció, debido a que debajo de pH 4 la complejación no es tan viable, debido a la disminución de grupos -COO^- por su conversión a grupos -COOH , mientras que a pH's superiores a 6 existe la posibilidad de formación de hidróxidos metálicos [31].

También se debe contemplar que entre las especies de cadmio que pueden presentarse en solución acuosa, dependiendo del pH de la solución, se encuentran Cd^{2+} , Cd(OH)_2 , CdOH^+ . Además se ha reportado que a un pH menor de 6 el cadmio se encuentra presente como Cd^{2+} en un 100% [36] por lo tanto trabajar a un pH = 5 asegura que ésta sea la especie predominante. Este comportamiento puede observarse en el diagrama de Pourbaix o diagrama de predominio para el cadmio que se muestra en la Figura 4.8. La zona en la que se estuvo trabajando está indicada con el punto verde.

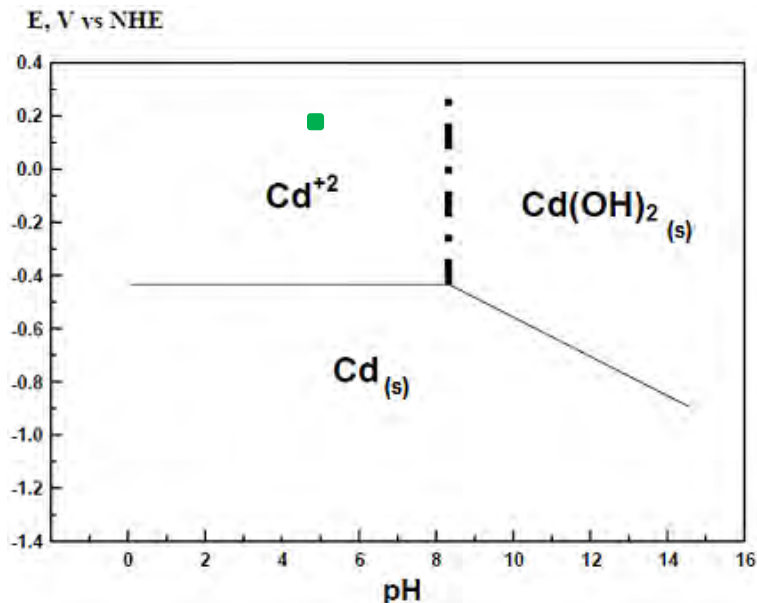


Figura 4.8 Diagrama de Pourbaix para cadmio

4.7 Determinación del grado de absorción de iones Cd(II)

El grado de absorción de cadmio de iones Cd^{2+} , se realizó durante 10 h, en un experimento en lotes, donde la concentración a cada hora y final fue cuantificada por medio de ICP-OES. La concentración inicial fue de 20 ppm. En las Figuras 4.9 y 4.10 se observa la disminución de la concentración de Cd^{2+} en solución, en presencia de los hidrogeles y los compositos con óxido de grafeno respectivamente.

En la Figura 4.9 se observa la disminución de la concentración a lo largo del tiempo, sin embargo parece llevarse una absorción y desorción, por ejemplo para el caso de **PAA10N** en la hora 5 parece ser el tiempo en el alcanza un máximo de absorción ya que a partir de la siguiente hora comienza a aumentar la concentración, esto mismo sucede con **PAA20N** en la hora 4.

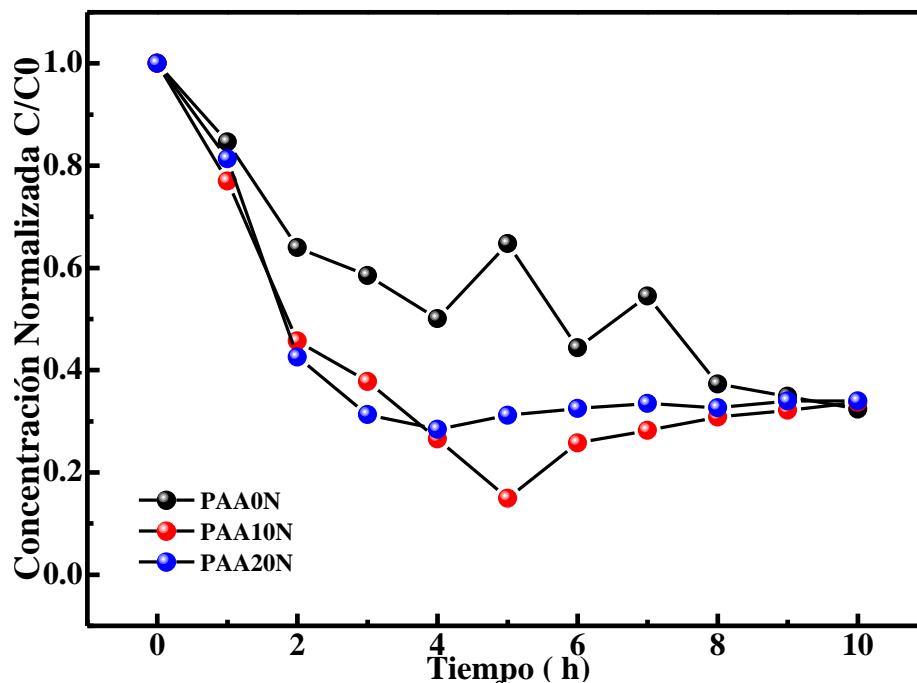


Figura 4.9 Decaimiento de la concentración de Cd^{2+} en solución, en presencia de los Hidrogeles a pH 5 y T = 25 °C

En cambio en la Figura 4.10 se observa que el decaimiento de la concentración es constante en todos los casos, tendiendo al equilibrio, las concentraciones removidas de Cd^{2+} por parte de los compositos son menores en comparación con las obtenidas por los hidrogeles, sin embargo, los compositos parecen tener mayor estabilidad ya que no se observa un aumento en la concentración de Cd^{2+} a lo largo del tiempo, esto sugerir que el óxido de grafeno inmerso en la matriz polimérica tiene influencia en este comportamiento, debido a su carácter electronegativo.

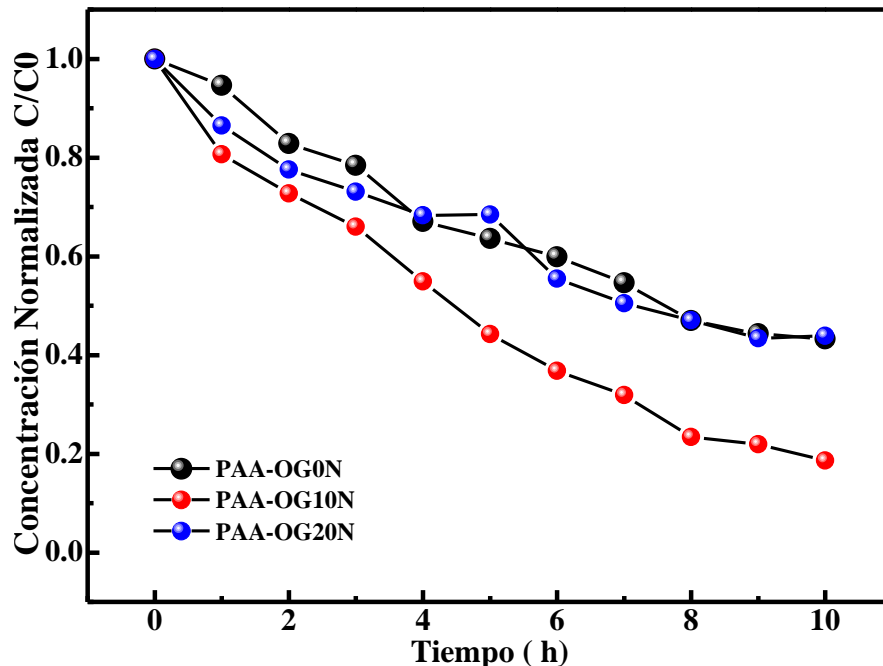


Figura 4.10 Decaimiento de la concentración de Cd^{2+} en solución, en presencia de los Compositos con óxido de grafeno a pH 5 y $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.8 Evaluación del grado de absorción de cadmio por parte de los materiales empleando electrodos de pasta de carbón modificados

Para llevar a cabo la evaluación del grado de absorción de cadmio de los materiales se emplearon electrodos de pasta de carbón modificados (**EPCM**)

con los materiales sintetizados, en conjunto con técnicas electroquímicas basadas en la respuesta corriente-potencial del electrodo, asociada con la transferencia de electrón que experimenta el analito de interés, en este caso las técnicas fueron la voltamperometría cíclica y la voltamperometría de redisolución anódica.

Se decidió utilizar inicialmente la voltamperometría cíclica debido a que se trata de una técnica electroquímica versátil y efectiva para estudiar mecanismos de sistemas redox. Permite efectuar un barrido de potencial y localizar rápidamente la presencia de algún par redox en el medio electrolítico. Una vez encontrado, se puede caracterizar mediante los potenciales y las corrientes de pico del voltamperograma, las cuales forman parte del conjunto de parámetros voltamperométricos que permiten caracterizar un mecanismo de reacción electroquímico específico. Otra de las ventajas que proporciona el uso de esta técnica es conocer el intervalo de potencial que delimita la ventana de electroactividad, la cual está determinada por el sistema electrolíticos y en este caso por un electrodo de pasta de carbón modificado.

Enseguida se utilizó la Voltamperometría de Redisolución Anódica (**VRA**), una técnica conveniente para medir las trazas de iones de metales pesados, en particular debido a que en la primera etapa se aplica un pulso de potencial de reducción controlado, provocando que el analito se reduzca y preconcentre en la superficie del electrodo de trabajo, mientras que en la segunda etapa se lleva a cabo la detección del ion metálico acumulado mediante la aplicación de un barrido de potencial en dirección anódica. Este paso implica la re-oxidación, y

por consiguiente la redisolución, es decir la expulsión del analito de los componentes del electrodo hacia el seno de la solución.

4.8.1 Voltamperometría cíclica

Los experimentos realizados con esta técnica tuvieron la finalidad de determinar el comportamiento de los **EPCM** dentro de la ventana de electroactividad del sistema, los potenciales de óxido-reducción del Cd^{2+} y su eficacia para la detección del grado de absorción del ión Cd^{2+} por parte de la matriz polimérica inmovilizada en estos electrodos.

Debido a que estas pruebas son consideradas como representativas y que se realizaron con fines cualitativos, no se realizaron con todos los materiales modificantes.

Uno de estos experimentos consistió en la realización de pruebas de voltamperometría cíclica con los **EPC** sin modificar para demostrar que estos electrodos no presentan señales redox en el intervalo de potenciales que definen la ventana de electroactividad, la cual está determinada por el sistema KNO_3 -Agua desionizada-Cadmio(II). La Figura 4.11, muestra el comportamiento voltamperométrico del cadmio, empleando un **EPC** a diferentes tiempos de exposición de éste a una solución con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{M}$. En estas respuestas voltamperométricas se observa un incremento en la intensidad de corriente catódica en el valor del potencial de inversión $E_{\lambda} = -1.1 \text{V}$, a medida que aumenta el tiempo de exposición del electrodo a la solución electrolítica, lo cual puede estar asociada tanto al proceso de reducción del ion Cd^{2+} como a un incremento

en la cantidad acumulada de cadmio sobre el electrodo a mayor tiempo de inmersión del electrodo en la solución.

Así mismo se realizó un experimento para determinar el grado de absorción del ión Cd^{2+} , en uno de los composites, el **PAA-OG10N** inmovilizado en la pasta de carbono, en donde el **EPCM** se sometió a diferentes tiempos de exposición a una solución con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

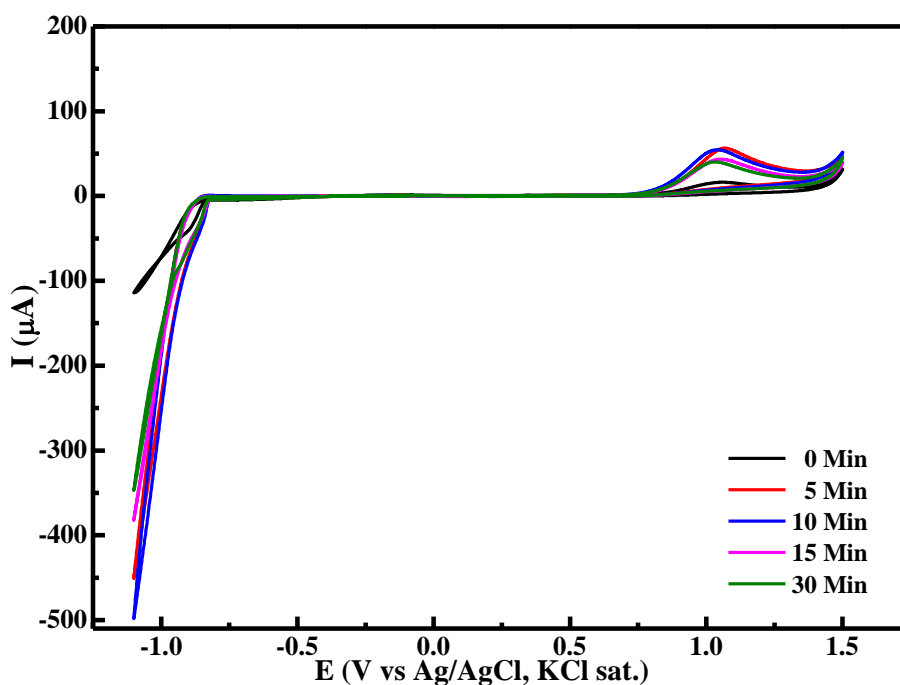


Figura 4.11 Respuesta Voltamperométrica a diferentes tiempos de exposición del electrodo a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{M}$ en dirección catódica, a partir de 0 V, en solución acuosa 0.2 M de KNO_3 , empleando un **EPC** sin modificar ($\phi = 2 \text{ mm}$), a 0.1 Vs^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 4.12 muestra la serie de respuestas voltamperométricas obtenidas mediante barridos en dirección catódica a partir de un potencial de corriente nula de 0.0V, hasta $E_\lambda = -1.1 \text{ V}$ y que continúa en dirección anódica hasta $E_\lambda = 1.5 \text{ V}$, en donde nuevamente se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar el valor inicial. Se puede apreciar que en la zona de potenciales negativos se presenta

un incremento de la corriente catódica en función del tiempo de exposición del electrodo, y tal como se sugirió a partir de la Figura 4.11 puede estar asociado a la reducción del Cd^{2+} . Dicha corriente puede alcanzar un valor de hasta $-950 \mu\text{A}$ con un tiempo de exposición de 15 minutos. Este incremento puede ser un indicio de que a mayor tiempo de exposición del **EPCM** mayor cantidad del ion Cd^{2+} es acumulado en la matriz del composito.

En el recuadro b de la Figura 4.12, el cual es una ampliación de los picos obtenidos en el barrido en dirección anódica, se observa el mismo comportamiento, es decir un aumento en las intensidades de corriente, lo que estaría confirmando que el cadmio reducido dentro de la matriz polimérica podía ser oxidado de nueva cuenta a un E_{pa} aproximado de -0.6 V , considerando que hay un ligero desplazamiento de este valor hacia valores más negativos de potencial a mayores tiempos de inmersión del electrodo. Es de esperar que la re-oxidación dé lugar a la re-disolución del Cd^{2+} al medio electrolítico. Este aspecto permitió confirmar la conveniencia de utilizar la siguiente técnica para complementar la evaluación del comportamiento electroquímico del Cadmio en los diferentes materiales, ya que surge la necesidad de conocer la cantidad de Cd^{2+} que puede ser acumulada en el composito, y como ésta se ve influenciada por el tiempo de inmersión del electrodo y por las interacciones que pueden ocurrir en el ión metálico y el composito. Así es que con propósitos cuantitativos se recurrió a la técnica de Voltamperometría de Redisolución Anódica, y los resultados obtenidos se describen a continuación.

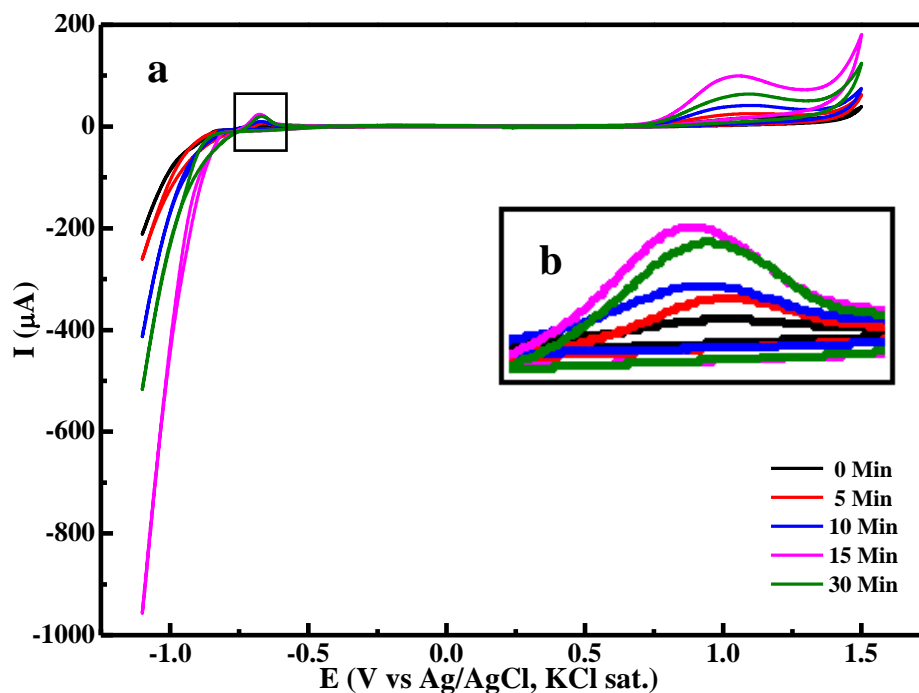


Figura 4.12 a) Respuesta Voltamperométrica a diferentes tiempos de exposición a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ en dirección catódica, a partir de 0 V, en solución acuosa 0.2 M de KNO_3 , empleando un **EPCM** con **PAA-OG10N** ($\phi = 2 \text{ mm}$), a 0.1 Vs^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, b) ampliación del área donde se presenta el incremento de las intensidades de corriente conforme aumenta el tiempo de exposición del **EPCM** a la solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

4.8.2 Voltamperometría de Redisolución Anódica

En la Figura 4.13, se esquematiza la metodología empleada en la realización de los experimentos de esta sección, para mayor detalle de ésta se sugiere consultar la sección 3.4 del Capítulo 3 de materiales y métodos.

Durante la implementación de la metodología, un aspecto importante que se exploró, fue el tiempo de duración del pulso de reducción durante el proceso de medición de Cd^{2+} acumulado, al aplicar la **VRA**. Se comenzó con un pulso de 20 segundos y se realizaron aumentos de 20 segundos hasta alcanzar un minuto, sin embargo se observó que entre los 40 segundos y un minuto no se presentaban diferencias en las intensidades de corriente obtenidas, por lo que

para el resto de los experimentos se aplicó el pulso de reducción por 40 segundos.

Las respuestas voltamperométricas a diferentes tiempos de exposición de los electrodos a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ $1 \times 10^{-3} \text{M}$, graficadas en las Figuras 4.15, 4.16 y las mostradas en el Anexo 1, se obtuvieron bajo las mismas condiciones de trabajo, es decir se llevaron a cabo en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , a una velocidad de barrido de 0.1Vs^{-1} en dirección anódica a partir de -1.0 V, empleando electrodos con 2 mm de diámetro de superficie de pasta expuesta a la solución y a una temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C.

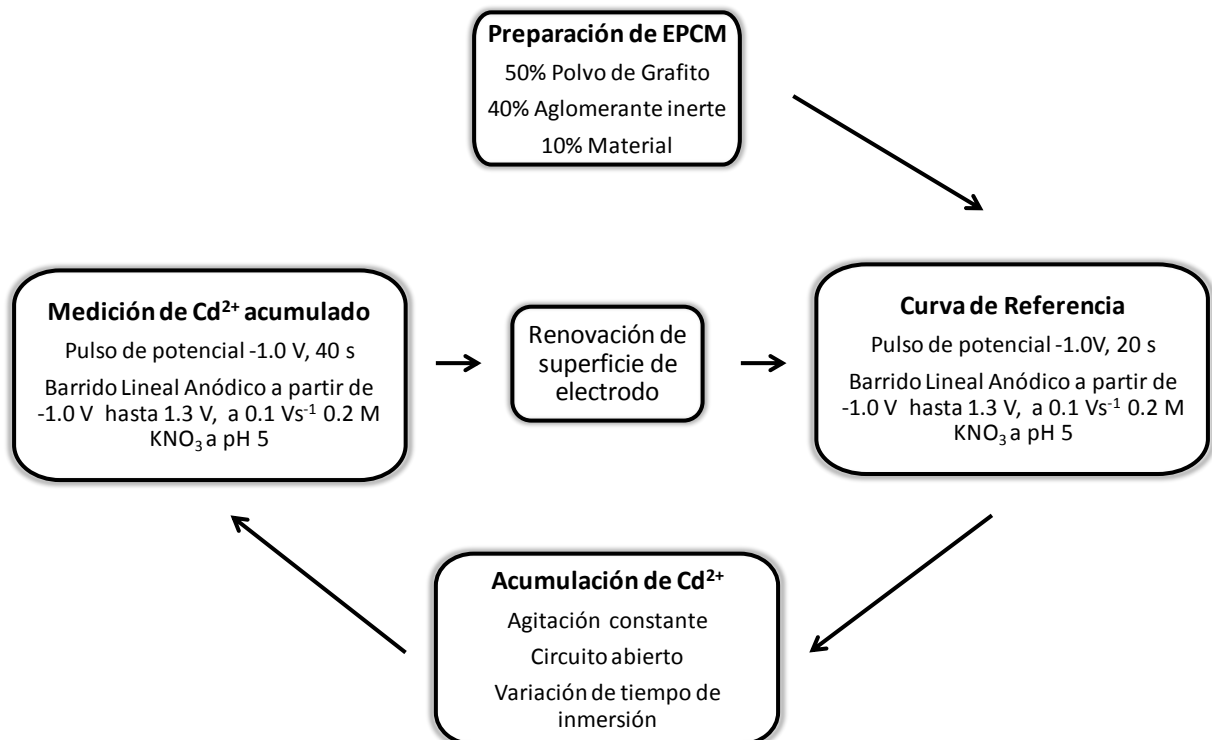


Figura 4.13 Diagrama de flujo de la metodología empleada en la evaluación del grado de absorción de cadmio por parte de los materiales

Se observó que durante la realización de los experimentos para obtener las respuestas de **VRA**, que la trituración manual en mortero de ágata de los materiales no fue suficiente para obtener un tamaño de partícula homogénea, ya que conforme se exponían los **EPCM** con los diferentes materiales poliméricos a las soluciones, éstos modificaban su volumen sobresaliendo un poco del tubo en el cual se empacó la pasta, este fenómeno permitió identificar diferencias en la morfología de las partículas hinchadas, algunas tenían formas cercanas a cubos o prismas rectangulares, mientras que otras eran completamente amorfas. Estas diferencias se relacionaron con variaciones de intensidades de corriente obtenidas al realizar los experimentos, ya que cuando se presentaba una diferencia importante de la morfología de las partículas entre dos experimentos, los resultados de las intensidades de corriente variaban, éstas podían ser más altas o bajas, generando así la necesidad de realizar por lo menos 5 veces cada experimento, para obtener reproducibilidad y por lo tanto confiabilidad en los datos.

Otro punto que sobresalió durante la realización de los experimentos, es que la pasta de carbón resultante no fue homogénea, ya que en ocasiones al renovar la superficie del electrodo no se lograba exponer alguna partícula polimérica y no se obtenía ninguna señal, por lo que este aspecto también influyó en la necesidad de llevar a cabo varias veces el mismo experimento.

Debido a que los materiales con cierto grado de neutralización absorben mayor cantidad de agua, a mayores tiempos de inmersión en la solución con cadmio, los materiales se expandieron al punto de sobresalir del tubo de plástico en el

que se coloca la pasta de carbón, o incluso desprenderse por completo del electrodo.

Para darle solución a este problema se redujo por la mitad la proporción de estos materiales modificantes en la preparación de los **EPC**. Sin embargo, la nueva proporción no fue la adecuada para resolver por completo este problema, ya que para los materiales con un grado de neutralización del 20 % no fue posible obtener datos con reproducibilidad confiable a tiempos mayores a 8 minutos.

Debido a lo anterior a los **EPCM** con los materiales sin modificar, es decir con **PAA0N** y **PAA-OG0N**, son considerados como los electrodos modelos y representativos para esta sección del trabajo, sin omitir algunos resultados que pudieran ser interesantes con los demás electrodos, ya que ofrecen varias perspectivas a este trabajo.

Un aspecto importante, era descartar que el cadmio se absorbiera en la pasta de carbón sin modificar, para tener certeza de que los datos obtenidos con esta técnica se debieran exclusivamente al comportamiento asociado a los materiales con los que se modificaron los electrodos, se realizó un experimento con un **EPC** sin modificar en el mismo medio electrolítico. En la Figura 4.14 se observa la curva referencia (línea gris), la cual no presenta ninguna respuesta de óxido-reducción, la curva roja, correspondiente a la respuesta de **VRA**, presenta una banda ancha poco intensa, que puede estar asociada a la oxidación de cadmio.

Esta banda es poco perceptible, es decir que la absorción de cadmio por parte de la pasta de carbón no es significativa.

Por otro lado se sabe que el **PCC** del grafito es 11.17, por lo que en el pH que se estuvo trabajando durante la realización de estos experimentos, el grafito está, en su mayoría cargado positivamente lo que significa que en estas condiciones no existe ningún tipo de atracción entre el grafito y el cadmio.

En la Tabla 4.4 se presentan los potenciales y corrientes correspondientes al pico I, obtenidos al realizar los experimentos de **VRA** a diferentes tiempos de exposición de los **EPCM** a una solución 1×10^{-3} M de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, este pico se considera el más importante debido a que corresponde al proceso de oxidación del cadmio, de acuerdo a lo discutido anteriormente con base en las respuestas Voltamperométricas de la Figura 4.12.

En la Tabla 4.4 es posible observar que entre los diferentes grados de neutralización de los materiales, se presenta una diferencia en las intensidades de corriente significativa, lo que sugiere que este factor tiene influencia en el comportamiento de los materiales.

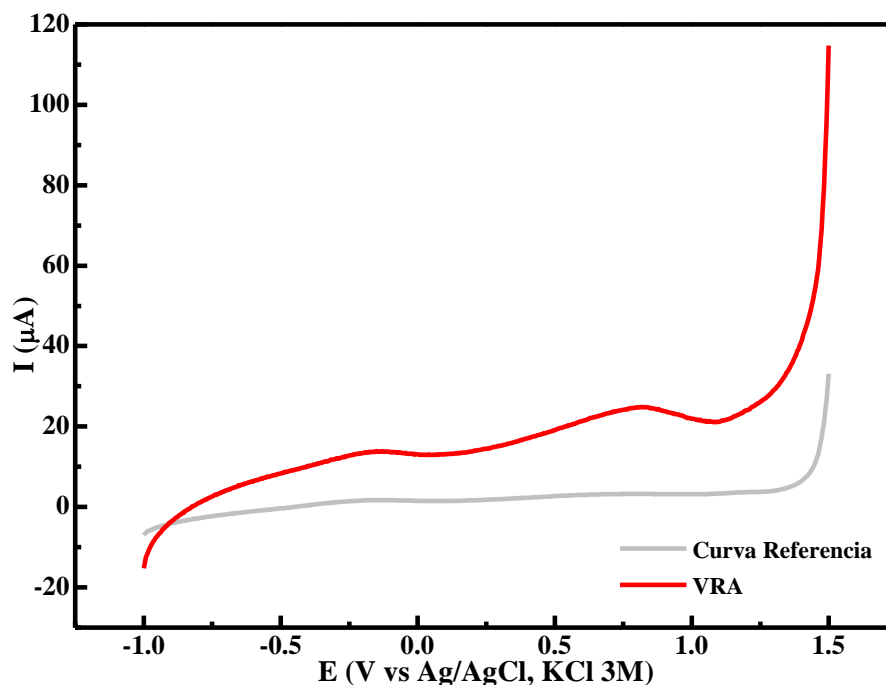


Figura 4.14 Respuesta Voltamperométrica de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M a partir de -1 V a $v=0.1$ Vs^{-1} , en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 empleando un **EPC** sin modificar ($\phi=2$ mm), $T=25$ °C

Tabla 4.4 Potenciales y corrientes correspondientes al pico I

	Tiempo (min)	PAA0N		PAA10N		PAA20N	
		E_p (V)	I_p (μA)	E_p V	$I_p/(\mu\text{A})$	E_p V	$I_p/(\mu\text{A})$
P I C O	2	-0.67	12.44	-0.71	7.63	-0.73	5.09
	4	-0.65	20.85	-0.72	11.16	-0.73	6.67
	6	-0.66	32.90	-0.71	20.69	-0.73	7.26
	8	-0.65	36.94	-0.70	34.23	-0.61	9.80
	10	-0.59	52.01	-0.69	38.39	-	-
I		PAA-OG0N		PAA-OG10N		PAA-OG20N	
	2	-0.63	35.02	-0.70	23.32	-0.72	25.23
	4	-0.64	71.42	-0.65	51.28	-0.73	28.99
	6	-0.61	94.59	-0.67	54.10	-0.71	39.20
	8	-0.58	105.35	-0.70	57.61	-0.70	38.33
10	-0.60	106.52	-0.69	<u>82.89</u>	-	-	

De esta Tabla cabe destacar que tanto para los hidrogeles como para los compositos con óxido de grafeno con 10% y 20% de neutralización, los datos de 2 y 4 minutos corresponden a **EPCM** con el 10% de material modificante, y los

datos correspondientes a 6, 8 y 10 minutos se obtuvieron usando un **EPCM** con el 5%, debido a los problemas de hinchamiento que se han discutido previamente. Así mismo es importante resaltar que la ausencia de datos a 10 minutos para los materiales con una neutralización del 20%, es debida a que, aun reduciendo el porcentaje del contenido de los materiales en los electrodos, a este tiempo de exposición a la solución siguieron presentando un hinchamiento que sobresalió de la punta del tubo, y por consiguiente una inestabilidad en el material que provocó una fragmentación, con ello no fue posible obtener respuestas voltamperométricas confiables.

Haciendo una comparación de los datos obtenidos con los electrodos modificados con los compositos con óxido de grafeno respecto a los electrodos modificados con los hidrogeles se puede apreciar una diferencia importante entre las intensidades de corriente obtenidas, por ejemplo al tiempo de 10 minutos se registró una intensidad de corriente para el pico $I_p = 38.39 \mu\text{A}$ para **PAA10N**, mientras que para **PAA-OG10N** la $I_p = 82.89 \mu\text{A}$, esta diferencia es apreciable en las Figuras 4.15 y 4.16

En dichas Figuras se pueden apreciar las respuestas voltamperométricas que sirven como curva de referencia (líneas grises) para los electrodos. En éstas se puede observar que no ocurre ningún proceso de óxido-reducción del sistema, de esta manera y en conjunto con lo que se concluyó a partir de la Figura 4.14, se confirma que los componentes del electrodo no presentan ningún comportamiento electroactivo, y que las condiciones empleadas, así como el intervalo de potencial que establece el sistema electrolítico no produce ninguna

corriente que pueda generar incertidumbre en los datos obtenidos al realizar la **VRA** en presencia de Cd^{2+} .

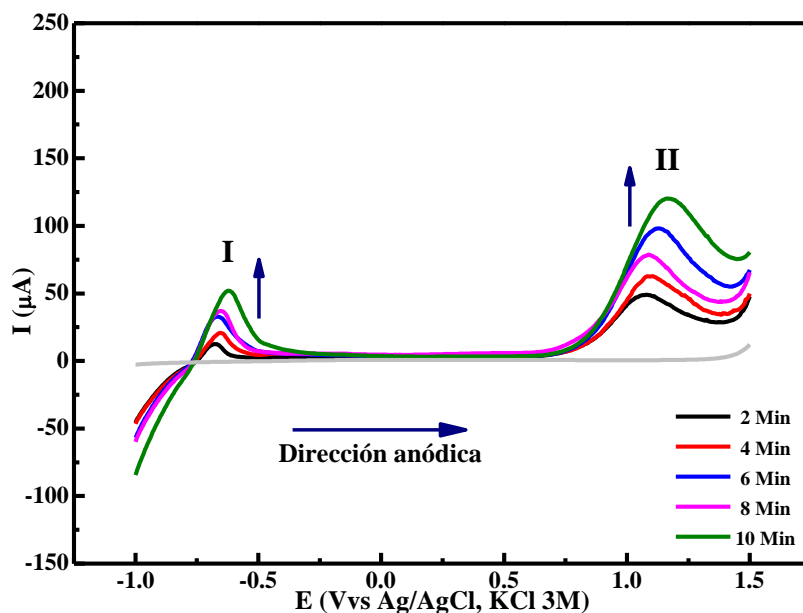


Figura 4.15 Respuestas Voltamperométricas a diferentes tiempos de exposición a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M a partir de -1.0 V a $v=0.1$ Vs^{-1} , en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , empleando un **EPCM** con **PAA0N** ($\phi=2$ mm), $T=25$ °C

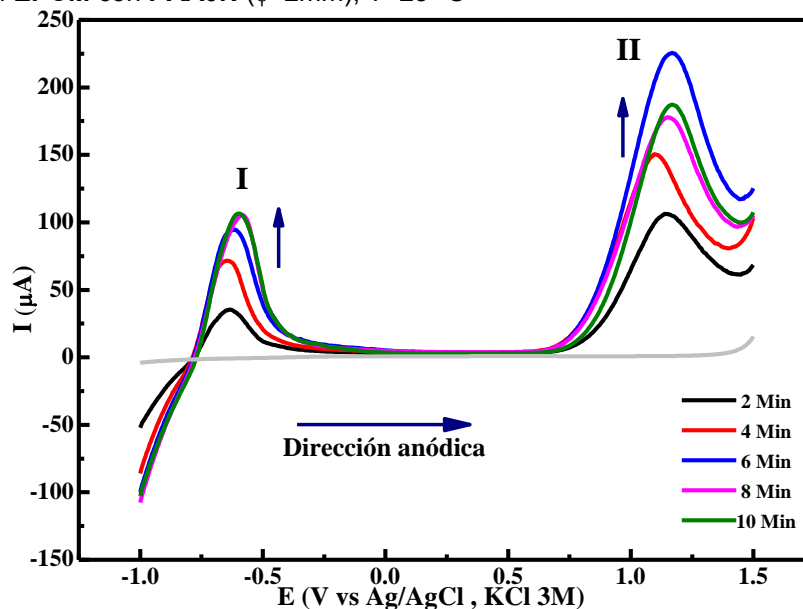


Figura 4.16 Respuestas Voltamperométricas a diferentes tiempos de exposición a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M a partir de -1.0 V a $v=0.1$ Vs^{-1} , en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , empleando un **EPCM** con **PAA-OG0N** ($\phi=2$ mm), $T=25$ °C

La intensificación de las corrientes obtenidas con los **EPCM** con los compositos, previamente mencionadas, puede atribuirse a un incremento de sitios activos en los compositos que pueden interactuar como ligantes con los iones cadmio, estos sitios consisten en grupos funcionales de tipo hidroxilo, carbonilo, carboxilo y lactona presentes en la estructura del óxido de grafeno incorporado en la matriz polimérica. Así mismo, el óxido de grafeno puede estar contribuyendo con sitios en los que se realiza la transferencia de electrones, aumentando la cantidad de cadmio detectada con esta técnica. El óxido de grafeno puede estar brindando un mayor número de puntos de intercambio electrónico, por lo que los iones Cd^{2+} no tienen que difundir a través del polímero hasta alcanzar algún punto de contacto con la pasta de carbón, para ser detectados mediante la señal eléctrica que se genera al aplicar el sobrepotencial correspondiente. Además de que durante el uso de potencial de reducción se podría estar generando óxido de grafeno reducido, material que se sabe puede ser hasta 8 veces más conductor que el óxido de grafeno de partida [37].

Como ya se mencionó anteriormente, la respuesta voltamperométrica obtenida al realizar un barrido de potencial en dirección anódica, posterior a la preconcentración de cadmio en los electrodos, generó una señal, que se ha denominado pico I, esto ocurre aproximadamente a un potencial de -0.6 V, correspondiente al proceso de oxidación de cadmio. En todos los casos se puede observar un aumento en la intensidad de la corriente anódica conforme el electrodo es expuesto por más tiempo a la solución con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Debido a que la intensidad de corriente está directamente relacionada con la concentración del

analito, entonces se puede concluir que a mayores tiempos de exposición, mayor cantidad de cadmio es absorbida por los materiales inmovilizados en los diferentes electrodos.

En la Tabla 4.5 se recopilan los valores de potenciales y corrientes para una serie de picos voltamperométricos que se aprecian en las respuestas mostradas en las Figuras correspondientes al Anexo 1. Dichas respuestas se obtuvieron al realizar las **VRA** de los electrodos modificados con los materiales que tienen cierto grado de neutralización. La aparición de estos picos ocurre a valores de potenciales más positivos, y podrían ser atribuidas a diferentes interacciones entre los materiales y el cadmio.

Tabla 4.5 Potenciales y corrientes correspondientes a los picos del III al VIII.

Pico	Tiempo (min)	PAA10N		PAA20N	
		E_p V	$I_p/(\mu A)$	E_p V	$I_p/(\mu A)$
III	10	-0.55	20.39	-	-
IV	2	-	-	-0.57	3.39
	4	-	-	-0.39	3.71
V	8	-	-	-0.13	7.22
		PAA-OG10N		PAA-OG20N	
VI	8	<u>-0.50</u>	18.64	-	-
	10	-0.49	21.79	-	-
VII	4	-	-	-0.55	6.98
	8	-	-	-0.54	13.96
VIII	2	-	-	-0.14	4.69
	8	-	-	-0.13	8.55

En las Figuras 4.17 y 4.18 la zona que está dentro del cuadro punteado corresponde a los electrodos que contenían 10% de material modificante, mientras que el resto corresponde al 5%. Se puede apreciar que aun reduciendo la cantidad de material modificante, las intensidades de corriente conservaron

una tendencia ascendente, conforme aumentó el tiempo de exposición de los electrodos a la solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

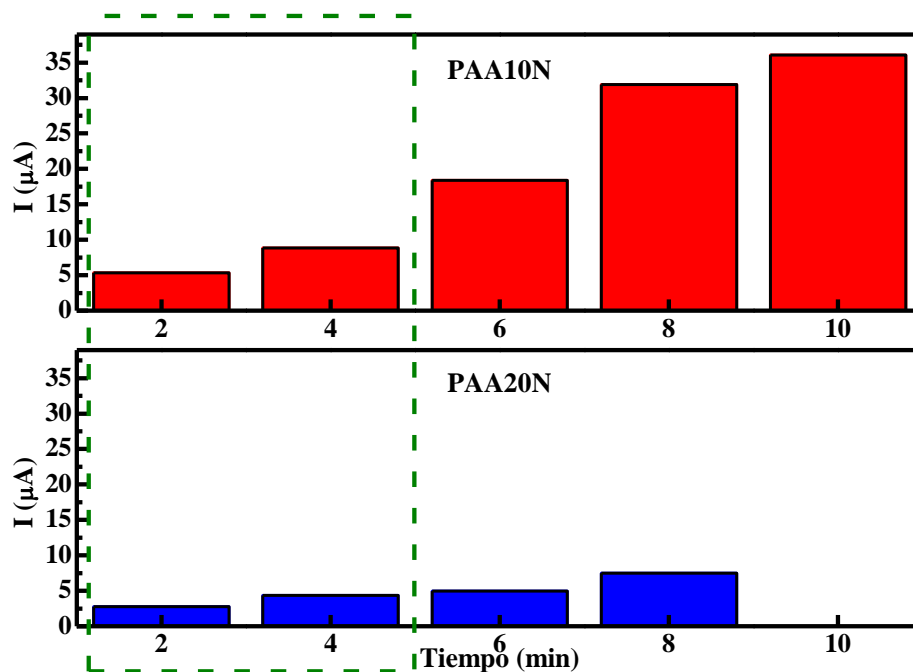


Figura 4.17 Captación de cadmio (corriente pico anódica) vs tiempo de inmersión en la solución $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de los EPCM con los materiales PAA10N y PAA20N

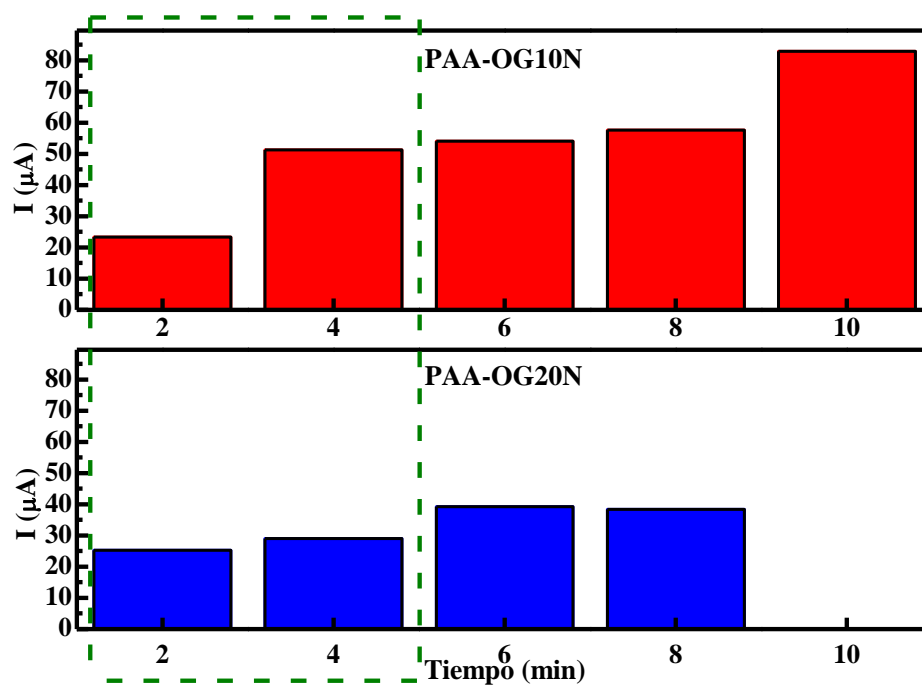


Figura 4.18 Captación de cadmio (corriente pico anódica) vs tiempo de inmersión en la solución $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de los **EPCM** con los materiales **PAA-OG10N** y **PAA-OG20N**

Se construyó un electrodo modificado con el 5% de **PAA-OG0N**, buscando tener reproducibilidad de los datos con diferentes proporciones de materiales modificantes, sin embargo para este electrodo no fue posible, ya que a un mismo tiempo de exposición a la solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ se obtuvieron intensidades de corriente distintas, este comportamiento se observa en la Figura 4.19, por ejemplo el recuadro **a)** corresponde a exposiciones de dos minutos, en dichas respuestas, las corrientes pico tienen valores de $22.98 \mu\text{A}$ y $15.08 \mu\text{A}$ respectivamente e incluso a tiempos de exposición de 10 minutos se puede apreciar diferencias entre las intensidades obtenidas. Este comportamiento no se observó cuando se construyó un **EPCM** con el 10% de este material, lo que sugiere que esta proporción sea la óptima para obtener resultados confiables, además esto confirma que la cantidad de material expuesto en la superficie del electrodo tiene influencia directa en la sensibilidad del electrodo, es decir con la cantidad de analito absorbido y por tanto detectado con el electrodo y bajo esta técnica.

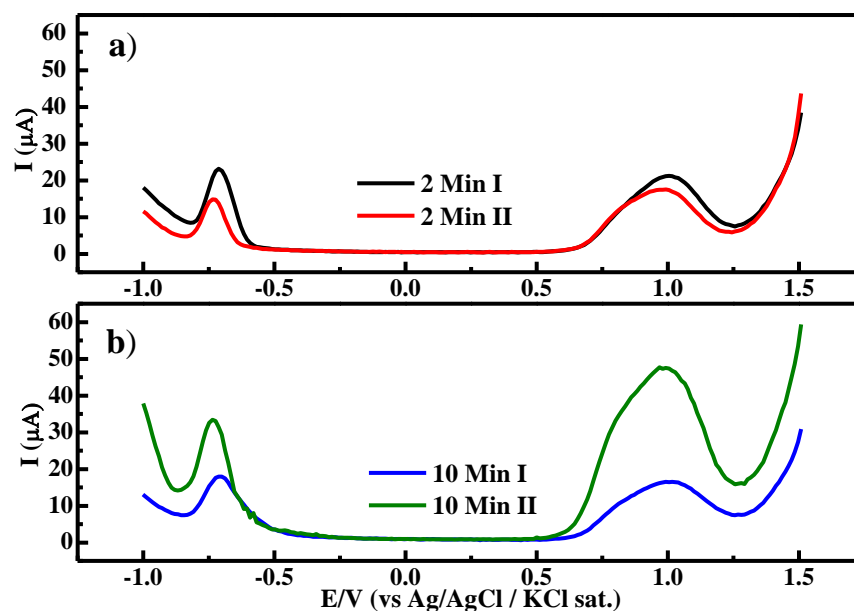


Figura 4.19 Respuestas Voltamperométricas a a) 2 Minutos y b) 10 Minutos a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M a partir de -1.0 V a $v=0.1 \text{ Vs}^{-1}$, en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , empleando un **EPCM** con **PAA-OG0N** ($\phi=2\text{mm}$), $T=25$ °C.

En la Figura 4.20 construida a partir de los datos de la Tabla 4.1, se observa la corriente asociada con la cantidad de cadmio que se incorpora en los materiales a lo largo del tiempo, lo que permite apreciar si se han alcanzado niveles de saturación de Cd^{2+} en los materiales a los tiempos máximos de exposición de los electrodos modificados a la solución.

Es posible apreciar que el compuesto con óxido de grafeno **PAA-OG0N** presenta un comportamiento asintótico, sin embargo para el caso del hidrogel **PAA0N** esta situación de saturación no se alcanza o no se aprecia de manera contundente. Esta comparación se realizó solamente con estos electrodos, ya que todas las mediciones se realizaron con la misma cantidad de material modificante en cada uno.

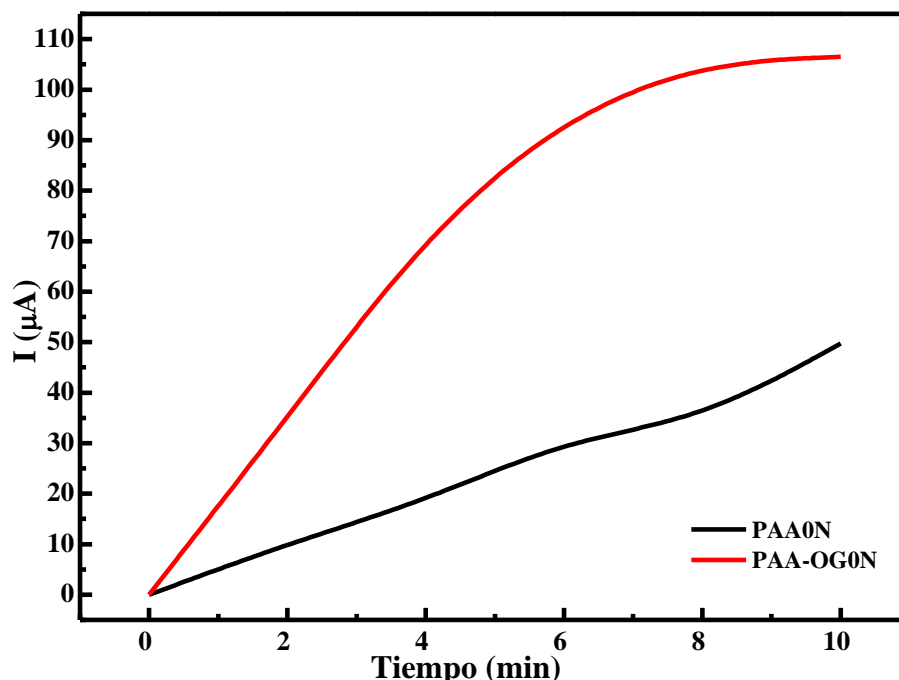


Figura 4.20 Dependencia de la captación de cadmio (corriente pico anódica) vs tiempo de inmersión en la solución $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de los EPCM con los materiales **PAA0N** y **PAA-OG0N** ($\phi=2\text{mm}$), $T=25^\circ\text{C}$

En esta Figura también es evidente que con el EPCM con el compuesto de óxido de grafeno se obtienen mayores intensidades de corriente para los mismos tiempos de exposición a la solución con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

En la Figura 4.21 se muestran dos respuestas voltamperométricas correspondientes a dos VRA de un EPCM con **PAA-OG10N** a un tiempo de exposición a la solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de 6 minutos, estos experimentos son consecutivos, es decir el segundo barrido se realizó sin renovar la superficie del electrodo. En la segunda respuesta se puede observar una clara disminución en la intensidad de corriente, esta disminución indica que la concentración de cadmio inmovilizado en la matriz polimérica se redujo considerablemente durante el primer barrido anódico. Este experimento confirma que una cantidad

importante del cadmio puede ser removida del polímero, aumentando las expectativas de un material absorbente reutilizable.

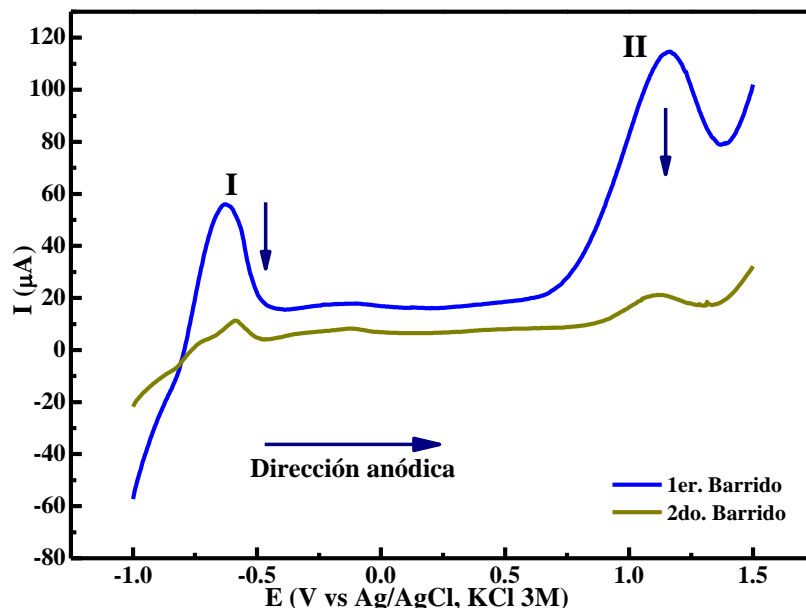


Figura 4.21 Respuestas Voltamperométricas de dos barridos anódicos consecutivos a partir de -1 V a $\nu=0.1 \text{ Vs}^{-1}$, en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , empleando un **EPCM** con **PAA-OG10N** ($\phi=2 \text{ mm}$), $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$

Los valores para los E_{pa} son de -0.63 V para el primer barrido anódico y de -0.58 V para el segundo, es decir este valor se desplaza ligeramente hacia potenciales más positivos, y se acerca a un valor de potencial asociado al pico VI cuyo valor se puede identificar en la Tabla 4.2, correspondiente a un **EPCM** con el mismo material usando en la Figura 4.21. Como ya se ha mencionado estos desplazamientos pueden ser atribuidos a diferentes tipos de interacciones, lo que significaría que al realizar el segundo barrido se estaría detectando cadmio remanente en la matriz polimérica debido a otra clase de interacciones.

Sin embargo, considerando los principios en los que se basa la técnica de redisolución anódica, se espera que después del primer ciclo de **VRA** el cadmio

se oxide de nueva cuenta y por ende se reintegre a la solución, por lo que la aparición del pico II en las respuestas de **VRA**, la disminución de intensidad de corriente después del segundo barrido anódico, así como su intensificación a mayores tiempos de exposición de los electrodos a la solución con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ mostrada desde la Figura 4.15 generó nuevas interrogantes, ¿a qué se debe la aparición de este pico?, ¿se debe a una modificación del material a partir de la absorción de cadmio?, estos cuestionamientos fueron tratados de responder mediante la realización de los siguientes experimentos.

Se realizaron **VRA** con un **EPCM** con **PAA-OG0N**, aplicando el mismo de valor de potencial para el pulso de reducción de Cd^{2+} , pero variando el potencial de inicio de barrido, es decir en todos los casos se aplicó un pulso de -1 V y el barrido inició a diferentes valores de potencial. En la Figura 4.22 se aprecia la serie de respuestas voltamperométricas, en las cuales, es claro que aun iniciando el barrido a potenciales más positivos, el pico II continua apareciendo, lo que significa que este pico no está relacionado al proceso de oxidación del cadmio, por ejemplo, si se observa **b)** cuyo barrido de potenciales inicia en -0.66 en donde el proceso de oxidación de cadmio es más favorable que en **c)** que inicia en -0.31, el pico II en éste último es más evidente, lo que lleva a concluir que, el pico II podría estar más relacionado al pulso de reducción a -1 V que al proceso de oxidación.

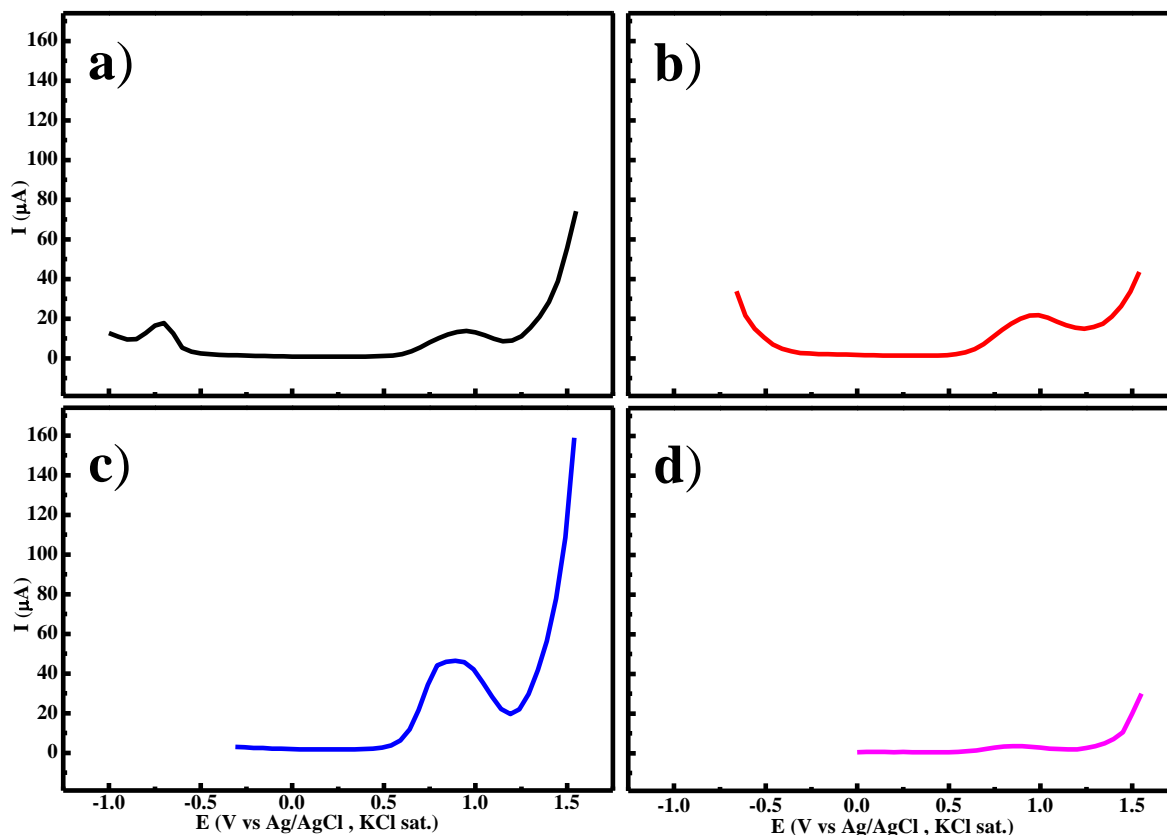


Figura 4.22 Respuestas Voltamperométricas a 6 minutos de exposición a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, aplicando un pulso de reducción de -1V , variando el potencial de inicio de barrido a) -1V b) -0.66V c) -0.31V d) 0V , $\nu=0.1\text{Vs}^{-1}$, en una solución electrolítica 0.2M de KNO_3 , empleando un **EPCM** con **PAA-OG0N** ($\phi=2\text{mm}$), $T=25\text{ }^\circ\text{C}$

Para la realización de la Figura 4.23 se aplicó el mismo valor de potencial para el pulso de reducción de Cd^{2+} así como para el inicio de barrido de potencial, empleándose valores de -0.66V , -0.31V y 0V . Al observar las respuestas voltamperométricas no se identifica la aparición del pico II, con esto se puede concluir que la imposición del potencial de reducción a -1V genera alguna modificación en el material polimérico. Otro de los factores que lleva a concluir esto es que el pico II también aparece en las respuestas de **VRA** con **EPCM** con hidrogeles. El recuadro **a)** de esta figura corresponde a una curva de referencia

del electrodo, la cual sigue confirmando que el **EPCM** no presenta ninguna actividad redox para la solución electrolítica que se empleó en el experimento.

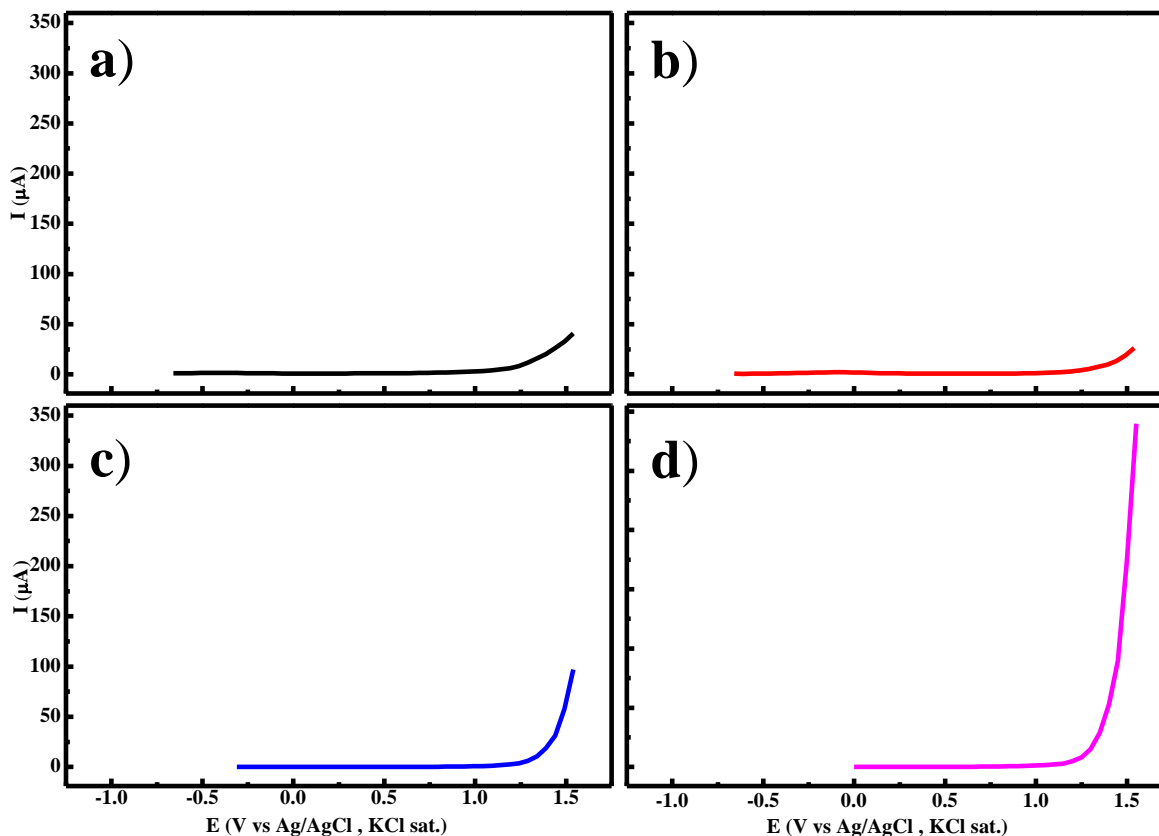


Figura 4.23 Respuestas Voltamperométricas a 6 minutos de exposición a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, aplicando el mismo valor de potencial para el pulso de reducción y en el inicio de inicio de barrido a) Curva de referencia b) -0.66 V c) -0.31 V d) 0 V , $\nu=0.1 \text{ Vs}^{-1}$, en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , empleando un **EPCM** con **PAA-OG0N** ($\phi=2 \text{ mm}$), $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$

Para descartar que el pico II estuviera asociado a una reacción de transferencia de electrón experimentada por el Cadmio remanente en el polímero, se decidió usar otro ión metálico, por lo que se llevó a cabo un experimento bajo las mismas condiciones, sustituyendo al cadmio por zinc, empleando una solución $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y una velocidad de barrido más baja de 0.05 Vs^{-1} .

En la respuesta voltamperométrica del **EPCM** con compuesto **PAA-OG0N** de la Figura 4.24 se observa que aproximadamente a -0.8 V la aparición de un pico

anódico IX, que corresponde al proceso de oxidación del Zinc. Así mismo hay una clara aparición del pico II. Esto da indicios que no está relacionado con el cadmio, sino que podría deberse a alguna modificación del material polimérico después del proceso de absorción, ya que este pico II tampoco está presente en las curvas de referencia en todos los casos, al tiempo cero.

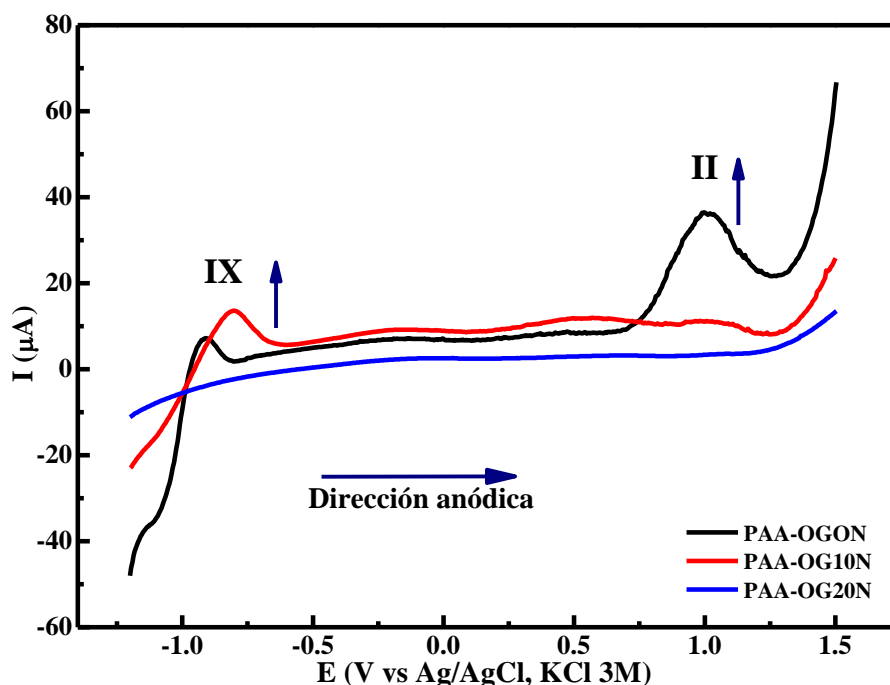


Figura 4.24 Respuestas Voltamperométricas de $Zn(NO_3)_2$ $1 \times 10^{-3} M$ a partir de $-1.2 V$ a $v=0.05 V s^{-1}$, en una solución electrolítica $0.2 M$ de KNO_3 empleando **EPCM** con los compositos **PAA-OG0N**, **PAA-OG10N** y **PAA-OG20N** ($\phi=2 mm$), $T=25 ^\circ C$

Continuando con la explicación de la aparición del pico II se realizó un experimento en las mismas condiciones que el experimento anterior, empleando exclusivamente un **EPCM** con **PAA-OG10N** durante 6 minutos en una mezcla de Zn^{2+} - Cu^{2+} a diferentes concentraciones de los iones.

En la respuesta voltamperométrica de la Figura 4.25 se observa que para la concentración de $1 \times 10^{-3} M$ de la mezcla de los iones, aproximadamente a $0.0V$

un pico X, el cual corresponde al proceso de oxidación del Cu, mientras que el pico IX mostrado en la Figura 4.24 asociado con la oxidación del Zn no aparece a ninguna concentración utilizada de la mezcla de los iones, esto sugiere que el material puede tener cierta selectividad en una mezcla de iones metálicos.

La aparición de nueva cuenta del pico II, permanece sin una clara explicación y por ende no pueda ser identificado hasta el momento.

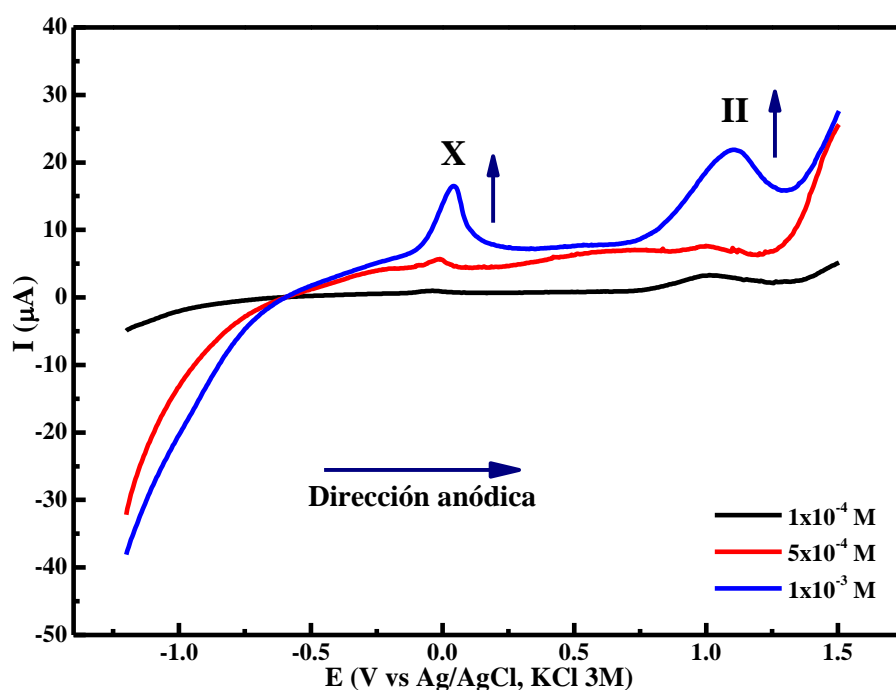


Figura 4.25 Respuestas Voltamperométricas de una mezcla de $Zn(NO_3)_2$ y $Cu(NO_3)_2$ a partir de -1.2 V a $\nu = 0.05\text{ Vs}^{-1}$, en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 empleando **EPCM** con **PAA-OG10N** ($\phi = 2\text{ mm}$), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

En la Figura 4.26 se muestran las corrientes de pico anódicas obtenidas en función de las concentraciones 0.01 , 0.1 , 0.5 , 1.0 y 1.5 mM de soluciones de $Cd(NO_3)_2$ a las que se expusieron por 6 minutos los **EPCM** con los compositos. Este experimento tuvo como finalidad determinar la sensibilidad de los electrodos a diferentes concentraciones.

En la Figura se puede apreciar un buen ajuste lineal de los datos experimentales empleando el electrodo **EPCM** con **PAA-OG10N** con un ajuste del 98.75% con los que se obtiene una calibración del electrodo asociada con su sensibilidad al cadmio a diferentes concentraciones.

Para realizar el ajuste de los puntos para los **EPCM** con **PAA-OG0N** y **PAA-OG20N** el último punto correspondiente a la concentración 1.5 mM no fue considerado para ambos debido a que, para el primer caso, como previamente se describió en la Figura 4.20, en la concentración 1 mM alcanza un estado de saturación. Para **PAA-OG20N** la exclusión del punto en el ajuste se debió a que, la gran diferencia que muestra puede estar originada por un error experimental, ya que este material modificante, se expande y sobresale del tubo de plástico. Así mismo para ese electrodo no se logró obtener señal en la concentración de 0.01 mM, lo que puede significar que a esa concentración, el electrodo requiere más tiempo para que el cadmio sea absorbido por el polímero inmovilizado en el electrodo.

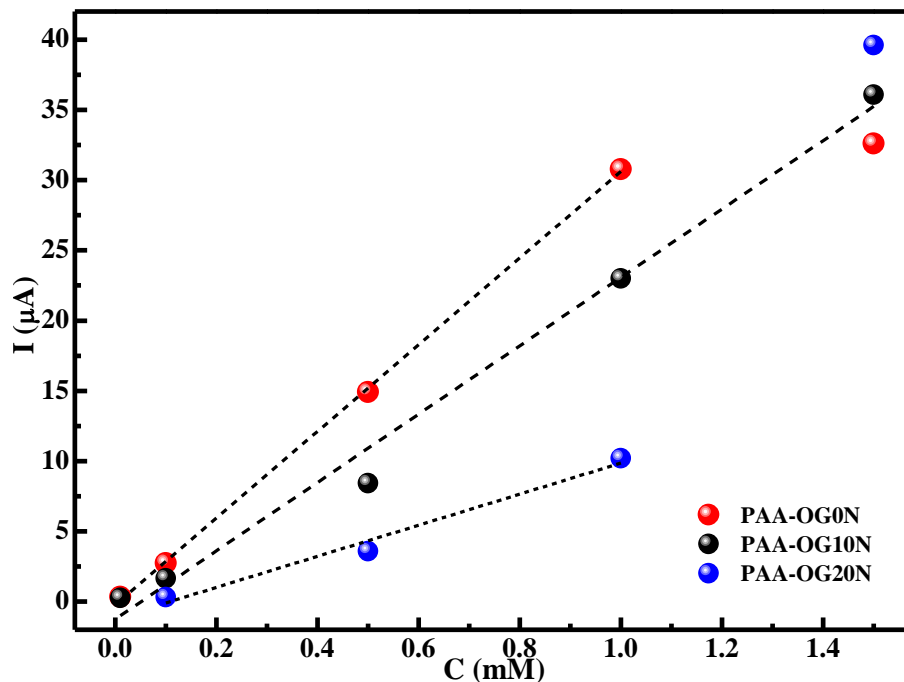


Figura 4.26 Captación de cadmio (corriente pico anódica) vs concentración de soluciones Cd(NO₃)₂ en las que se expusieron los EPCM con composites PAA-OG0N, PAA-OG10N y PAA-OG20N ($\phi=2$ mm), T=25

Capítulo 5. Conclusiones y Perspectivas

De acuerdo a los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo, las conclusiones y perspectivas son las siguientes.

Se demostró que la integración del óxido de grafeno a la matriz polimérica le confirió mayor resistencia a los materiales, conservando su integridad física durante la realización de las pruebas de hinchamiento.

Se observó durante el proceso de absorción de cadmio, que el óxido de grafeno contribuye a que no haya una desorción del contaminante, lo cual puede estar relacionado a la atracción secundaria entre la gran densidad electrónica que posee el óxido de grafeno y el catión.

Durante la evaluación electroquímica del grado de absorción de cadmio, se confirmó que el óxido de grafeno mejoró el carácter electroactivo de los hidrogeles, ya que la respuesta medida en intensidad de corriente, obtenida de los compositos fue superior a la de los materiales originales.

Dentro del último aspecto mencionado surge una serie de perspectivas, ya que tanto la construcción de los electrodos como las condiciones de trabajo para los experimentos ofrecen posibilidades de mejorar los resultados obtenidos.

Respecto a la construcción del electrodo se observó que los diferentes tamaños y morfología de las partículas, afectan las intensidades de corriente detectadas con los electrodos, reflejando que esto genera diferentes grados de absorción de cadmio; para mejorar esto, se propone triturar mecánicamente y separar los

materiales con la finalidad de obtener un tamaño de partícula homogéneo, esperando así una mayor reproducibilidad de los experimentos.

En relación a las condiciones de trabajo se podría modificar el pulso de potencial aplicado para la reducción de Cd^{2+} , y observar si éste tiene influencia tanto en la cantidad de cadmio detectado durante el proceso de oxidación, como en la aparición del pico II, para el cual hasta el momento no se encontró una explicación contundente.

Así mismo la variación del pH de la solución electrolítica en la que se trabajó, ya que, a pH's ácidos se observaron los menores grados de hinchamiento, sin embargo, es a pH ácido donde se tiene la seguridad de trabajar con la forma catiónica del cadmio, esto quiere decir que, sería importante determinar el pH en el cual el material no sufre un cambio de volumen drástico, generando estabilidad para los electrodos y obtengan mejores resultados en la detección de cadmio.

Finalmente, una perspectiva que queda abierta es determinar la proporción de material modificante para la construcción de los electrodos, ya que se observó que para **PAA-OG0N** la disminución del 10% genera problemas de reproducibilidad, sin embargo para los materiales neutralizados con el 20% incluso la reducción de hasta el 5% sigue presentando inestabilidades.

Referencias

- [1] Jiung Li, Shaojun Guo, Yumeng Zhai, Erkang Wang, High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film *Analytica Chimica Acta* (2009) **649**, 196-201
- [2] Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M. and Zhou. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, (2007) **141**, 163-167
- [3] Ivan Svancara, Karel Vytras, Kurt Kalcher, Alain Walcarius, Joseph Wang. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis* (2009) **1**, 7-28
- [4] S. E. Manahan. Environmental Chemistry. 7th Edition Lewis Publishers.
- [5] Metales. Vega Gleason, Sylvia. En: Argentina. Ministerio de Salud y Acción Social. Dirección Nacional de Calidad Ambiental. Evaluación epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales. p. 127-80. Buenos Aires; Ministerio de Salud y Acción Social; 1988. ilus; tablas. Auspiciada por ECO, OMS y OPS.
- [6]http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/documents/sniarn/pdf/yelmedioambiente/version_2008/5_contaminacion_v08.pdf
- [7] Cadmio. Osorio Saldívar, Liliana; Tovar Tovar, Araceli; Fortoul van der Goes, Teresa I. En: Albert Palacios, Lilia América; ECO. Introducción a la toxicología ambiental. p. 211-26. Metepec; ECO; 1997.
- [8] Cadmio. Galvão, Luiz Augusto Cassanha; Corey, Germán; ECO. Metepec; ECO; 1987. 75 p. Tab. (ECO serie vigilancia, 4)
- [9] Buchholz & Graham, Modern Superabsorbent Polymer Technology John Wiley & Sons, 1997
- [10] Tomofumi Harada, Yumiko Hirashima, Atsushi Suzuki, Motoaki Goto, Naohisa Kawamura, Masayuki Tokita, Synthesis, swelling behavior and surface microstructure of poly(sodium acrylate) gels cross-linked by aluminum ions. *European Polymer Journal* (2005) **41** 2189–2198
- [11] Qunwei Tang, Jihuai Wu, Hui Sun, Shijun Fan, De Hu, Jianming Lin. Synthesis of Polyacrylate/Poly(ethylene glycol) Hydrogel and its Absorption Properties for heavy Metal Ions and Dye. *Polymer Composites*, **30** (2009) 1183-1189

- [12] Katime, I., Rodríguez, Absorption Of Metal Ions And Swelling Properties Of Poly(Acrylic Acid-Co-Itaconic Acid) Hydrogels. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, (2001). A38 (5&6): 543-558.
- [13] Katime, I., Rodríguez, Behavior of Acrylic Acid–Itaconic Acid Hydrogels in Swelling, Shrinking, and Uptakes of Some Metal Ions from Aqueous Solution. *J. App. Pol. Sci.* (2003) **90** 530-536
- [14] K. Kabiri, H. Omidian, M. J. Zohuriaan-Mehr, S. Doroudiani. Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review. *Polymer Composites*, (2011) **32** 277-289.
- [15] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O, *J. Mater. Res.*, (1993) **8** 1179
- [16] Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo D, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN, *Nano Lett.* (2008) **8** 902
- [17] Geim AK, *Science*, (2009) **324** 1530
- [18] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA, *Science*, (2004) **306** 666
- [19] Dragoman D, Dragoman M, *Appl. Phys. Lett.*, (2007) **91** 203116
- [20] Zhao-Qi Zhu, Han-Xue Sun, Xiao-Juan Qin, Lei Jiang, Chun-Juan Pei, Li Wang, Ying-Qiu Zeng, Shu-Hao Wen, Pei-Qing La, An Li, Wei-Qiao Deng, Preparation of poly(acrylic acid)–graphite oxide superabsorbent nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, (2012) **22** 4811
- [21] Beidi Wang, Dong Yang, Jin Zhong Zhang, Chenbin Xi, Jianhua Hu, Stimuli-Responsive Polymer Covalent Functionalization of Graphene Oxide by Ce(IV)-induce Redox Polymerization. *J. Phys. Chem.* (2011) **115** 24636-24641
- [22] Jaemyung Kim, Laura J. Cote, Franklin Kim, Wa Yuan, Kenneth R. Shull, Jiaying Huang. Graphene Oxide Sheets at Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* (2010) **132** 8180–8186
- [23] Jianfeng Shen, Bo Yan, Tie Li, Yu Long, Na Li and Mingxin Ye. Mechanical, thermal and swelling properties of poly(acrylic acid)–graphene oxide composite hydrogels. *Soft Matter*. (2012) **8** 1831-1836
- [24] José M. Díaz Cruz, Miquel Esteban, Marc A. G. T. van den Hoop, H. P. Van Leeuwen Stripping Voltammetry of Metal Complexes: Interferences from Adsorption onto Cell Components. *Anal. Chem.* (1992) **64** 1769-1778

- [25] M. Esteban, H. G. De Jong and H. P. Van Leeuwen. Metal Speciation in Polyelectrolytic Systems by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* (1990) **38** 75-83
- [26] M. Esteban, Enric Casasas, H. G. De Jong and H. P. Van Leeuwen. Direct-current, normal-pulse and reverse-pulse polarography of some heavy metal-polycarboxylate complexes. *Analytica Chimica Acta.* (1990) **229** 93-100
- [27] José M. Díaz Cruz, Cristina Ariño, Miquel Esteban, Enric Casasas. Polarography and Stripping Voltammetry of Metal - Polycarboxylate Complexes: Complexes of Cadmium and Zinc with Polyacrylic and Polymethacrylic Acids. *Electroanalysis* (1991) **3** 299-307
- [28] Catherine Morlay, Monique Cromer, Yolande Mougnot, Olivier Vittori. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids). *Talanta* (1998) **45** 1177–1188
- [29] Catherine Morlay, Monique Cromer, Yolande Mougnot, Olivier Vittori. Potentiometric study of Cd(II) and Pb(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids), comparison with Cu(II) and Ni(II). *Talanta* (1999) **48** 1159–1166
- [30] Samuel Perret, Catherine Morlay, Monique Cromer, Olivier Vittori. Polarographic study of the removal of cadmium(ii) and lead(ii) from dilute aqueous solution by a synthetic flocculant. Comparison with copper(ii) and nickel(ii). *Wat. Res.* (2000) **34** 3614-3620
- [31] Catherine Morlay, Monique Cromer, Olivier Vittori. The removal of copper (ii) and nickel (ii) from dilute aqueous solution by a synthetic flocculant: A polarographic study of the complexation with a high molecular weight poly(acrylic acid) for different pH values. *Wat. Res.* (2000) **34** 455-462
- [32] Fried J. R. 1995. *Polymer Science and Technology*. University of Cincinnati. Prentice Hall PTR. 120-122
- [33] Dursun Saraydin, Erdener Karadag, Olgun Gu Ven. Use of Swelling Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels for Monovalent Cationic Dye Adsorption. *J. of Applied Polymer Science.* (2001) **79** 1809–1815
- [34] Feng Li, Jingjing Li, Yan Feng, Limin Yang, Zongfeng Du. Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid. *Sensors and Actuators B* (2011) **157** 110-114
- [35] Hidrogeles Hinchamiento congreso

[36] J.R. Rangel-Mendez, M. Streat, Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Wat. Res.* (2002) **36** 1244-1252

[37] Martin Pumera, Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* (2010) **39** 4146–4157

J.M. Flores-Álvarez, I. González, L.A. García-de la Rosa, F. Mancilla-Peña, J. Reyes-Gómez, Carbon paste electrodes modified with biosolids, soils and biocomposites utilized to study the interaction between organic matter and copper. *J. of Environmental Management* (2011) **92** 448-456

Anexo 1 Respuestas Voltamperométricas

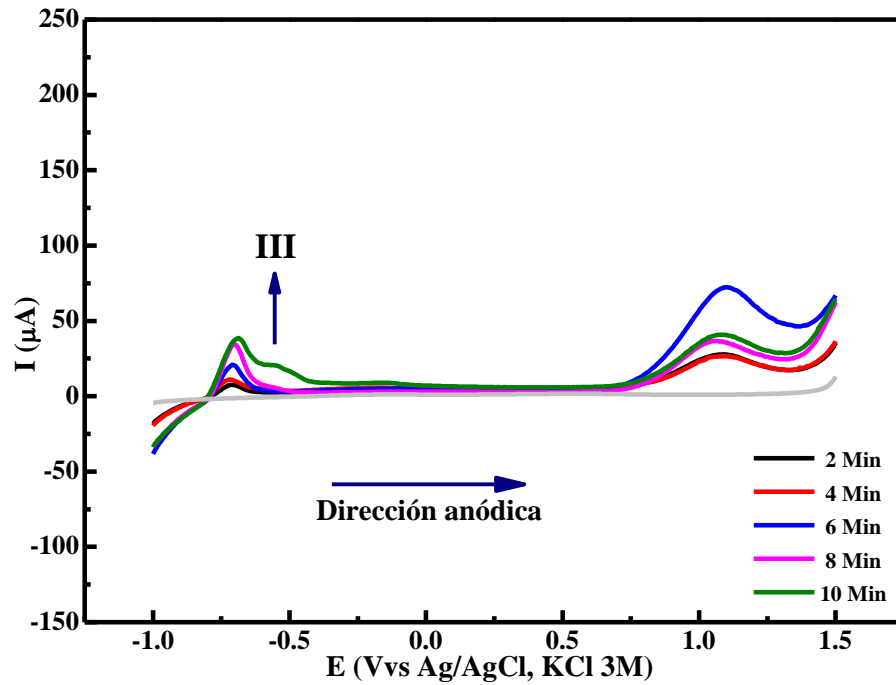


Figura 1 Respuestas Voltamperométricas a diferentes tiempos de exposición a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M a partir de -1.0 V a $\nu=0.1$ Vs^{-1} , en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , empleando un EPCM con PAA10N ($\phi=2$ mm), $T=25$ °C

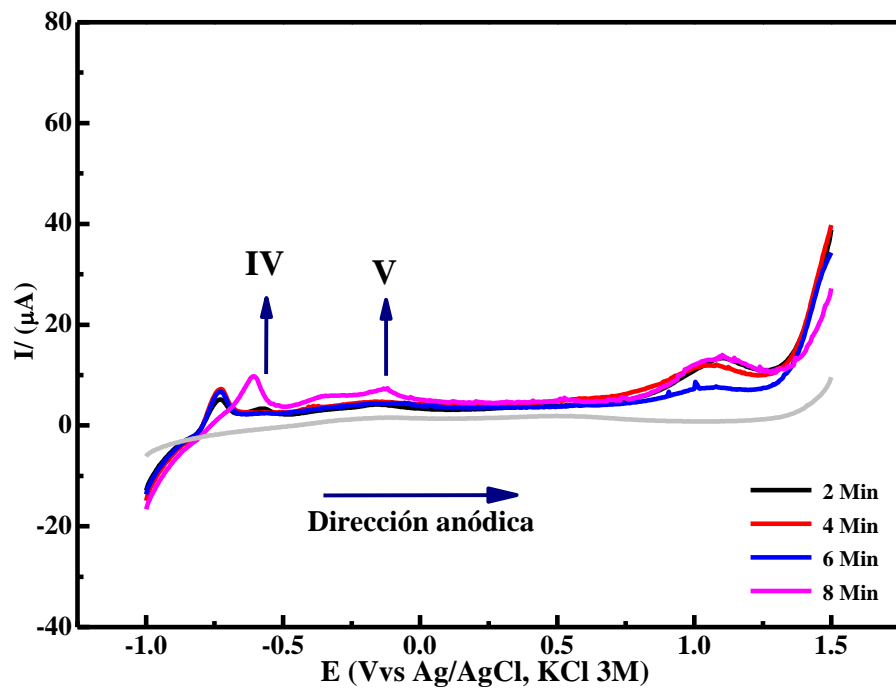


Figura .2 Respuestas Voltamperométricas a diferentes tiempos de exposición a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M a partir de -1.0 V a $\nu=0.1$ Vs^{-1} , en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , empleando un EPCM con PAA20N ($\phi=2$ mm), $T=25$ °C

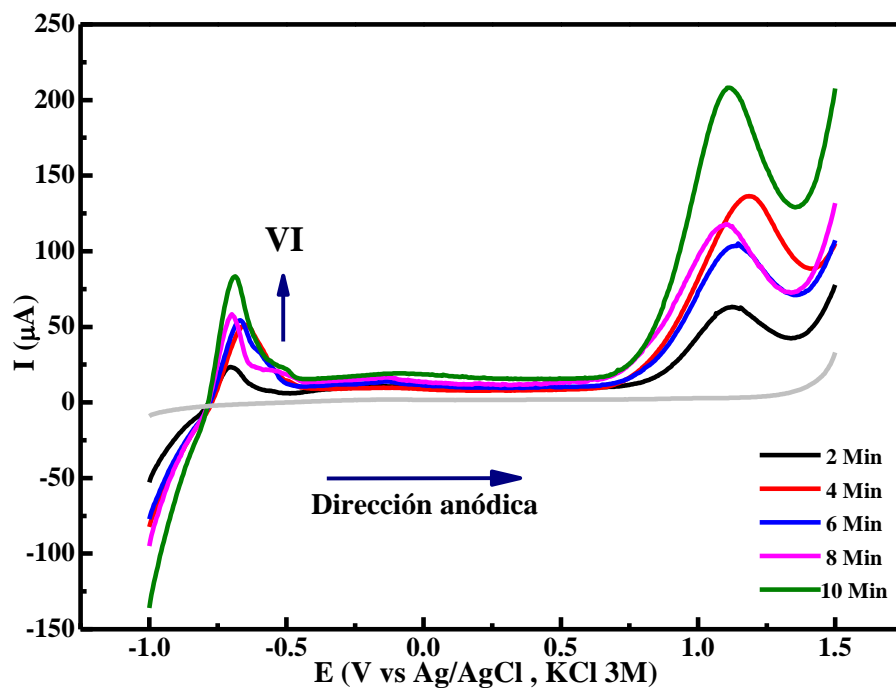


Figura 3 Respuestas Voltamperométricas a diferentes tiempos de exposición a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M a partir de -1.0 V a $v=0.1$ Vs^{-1} , en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , empleando un EPCM con PAA-OG10N ($\phi=2$ mm), $T=25$ °C

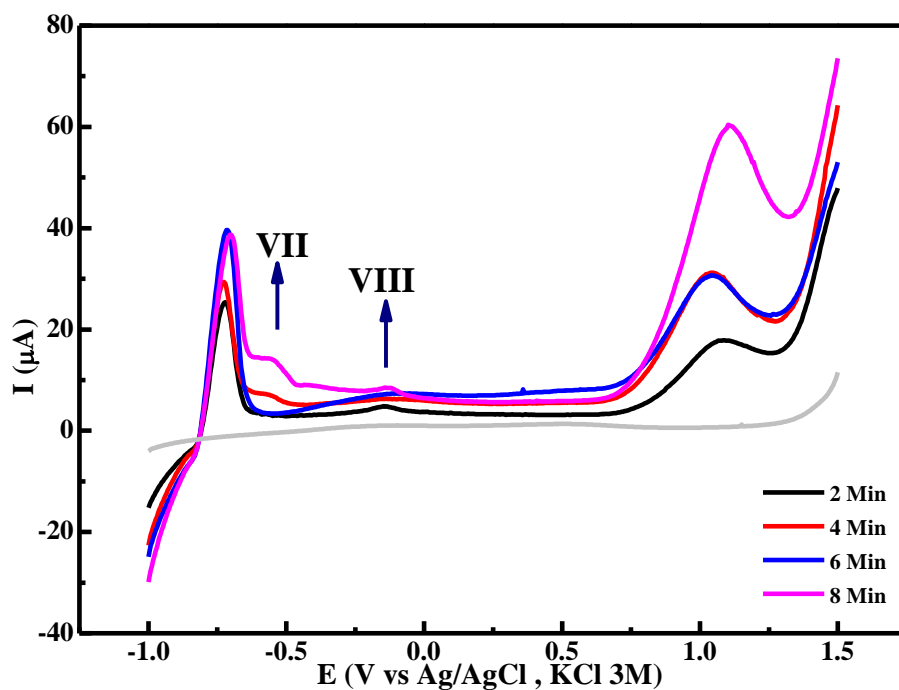


Figura 4 Respuestas Voltamperométricas a diferentes tiempos de exposición a una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1×10^{-3} M a partir de -1.0 V a $v=0.1$ Vs^{-1} , en una solución electrolítica 0.2 M de KNO_3 , empleando un EPCM con PAA-OG20N ($\phi=2$ mm), $T=25$ °C