

PARTÍCULAS DE GELATINA-SILOXANO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Navarro Segura Diana Laura (1), Ávila Rodríguez Mario (2), González Calderón José Amir (3), Vallejo Montesinos Javier (4)

1 [Licenciatura en Química, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [diananavarro2160@gmail.com]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [avilam@ugto.mx]

3 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [amir.gonzalez@iqcelaya.itc.mx]

4 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jvas210@ugto.mx]

Resumen

Debido al gran interés en desarrollar métodos para la separación o remoción de metales, una de las técnicas de gran importancia es la separación líquido-sólido, en este caso el sólido es el material que se desea sintetizar, el cual tiene como objetivo que tenga utilidad para el tratamiento de aguas residuales. Por lo que en este trabajo se presentan los resultados del estudio de la síntesis de diversos materiales de Gelatina-Siloxano para la remoción de metales. Se hicieron pruebas de absorción del metal cobre (II) en soluciones de ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico (H₂SO₄) a diferentes concentraciones y con agua desionizada. Los resultados obtenidos muestran que nuestros materiales sintetizados tienen cierto porcentaje de absorción por el agua, pero no en un medio ácido, lo cual nos lleva a buscar las condiciones adecuadas.

Abstract

Due to the great interest in the development of methods for the separation or removal of metals, one of the techniques importance in the liquid-solid separation, in this case, the solid is the material to be synthesized, which aims to Have utility for the treatment of waste water. In this work the results of the study of the synthesis of various Gelatine-Siloxane materials for the removal of metals are presented. Metal (II) copper absorption tests were performed on solutions of hydrochloric acid (HCl) and sulfuric acid (H₂SO₄) at different concentrations and with deionized water. The results obtained are shown in the materials synthesized with a certain percentage of absorption by the water, but not in an acid medium, which leads them to look for the appropriate measures.

Palabras Clave

Propiedades mecánicas; Hidrogel; Absorción; Sol-gel; Biomateriales

INTRODUCCIÓN

Uno de los recursos naturales más importantes en la tierra es el agua, que cada vez los mantos acuíferos, están siendo más contaminados con la rápida industrialización, los cuales contaminan de manera imprudente con diversos productos químicos orgánicos e inorgánicos, teniéndose enormes cantidades de diferentes metales, tintes de las industrias de curtiduría, pintura, papel y textiles que son descargados al ambiente los cuales son tóxicos e incluso carcinógenos, lo que provoca una grave amenaza ambiental para la vida acuática y humana. La disponibilidad y el acceso a una fuente limpia, segura y sostenible de agua pura es, por lo tanto, una necesidad urgente en el siglo actual [1]. Hoy en día las distintas industrias, petroquímicas, farmacéuticas entre otras, es común concentrar iones de cobre y de distintos metales para su electrorecuperación, y también para la separación de iones metálicos en sistemas complejos de un medio, estas separaciones se suelen hacer mediante diferentes técnicas como el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la ultra-extracción, la oxidación, la ozonización, la adsorción, etc. [2]. A lo largo de los años se ha implementado la extracción de diversos materiales a partir de un proceso solidoliquidado, utilizando los diferentes tipos de resinas ya industrializadas. En este trabajo se elabora un plan de búsqueda para la síntesis de partículas de gelatina-Siloxano las cuales deben tener propiedades de absorción de metales y sean biocompatibles con medio ambiente.

Hoy en día, los andamios híbridos procesados por Sol-gel construidos con fuentes inorgánicas y polímeros naturales (incluyendo quitosano, gelatina y colágeno) son matrices prometedoras que pueden usarse para la regeneración ósea y para la actividad de adsorción. Aquí se utilizan los andamios híbridos procesados sol-gel hechos de Gelatina-Siloxano (GS). En particular, nuestro objetivo es proporcionar funcionalidad adsorbente mediante la modificación de la síntesis GS con poldimetilsiloxano hidroxilado terminado y por lo tanto, la producción de andamios capaces de atraer metales [3]. El hidrogel es un biomaterial con una estructura tridimensional porosa. Ha atraído una gran cantidad de intereses debido a su potencial de aplicación en distintos campos en la medicina, sin

embargo, sus aplicaciones están restringidas por las limitadas propiedades físico-químicas y su biocompatibilidad. Como proteína natural, la gelatina se deriva del colágeno después de la degradación hidrolítica. La gelatina es también un biomaterial hidrogel importante debido a sus propiedades de transición sol-gel a aproximadamente 30 ° C. Debido a que el hidrogel de gelatina pura es usualmente soluble a temperatura corporal, es necesario un reticulado físico o químico apropiado para evitar la solvatación del hidrogel de gelatina y mejorar la resistencia mecánica. Los siloxanos son agentes comunes para el enlace químico cruzado de los hidrogeles de gelatina [4].

Debido a las propiedades de las partículas de gelatina-Siloxano, se logró ver que tiene un gran potencial en la aplicación para tratamientos de agua.

MATERIALES Y MÉTODOS

1- Síntesis de Partículas de Gelatina-Siloxano

Las partículas de Gelatina-Siloxano, se preparan utilizando gelatinas de (Tipo; Bovino, Comestible, Nutritivo y Bacteriano). Como reactivos para la solución híbrida se utilizaron, 3- (glicidoxipropil) trimetoxisilano (GPTMS) (98%, Aldrich) y tetrametoxisilano (TMOS).

Para cada gelatina se disolvió en agua a una concentración de 5% en peso, se sometió a una temperatura de 90°. Posteriormente se añadieron GPTMS y TMOS a una relación de 10% en peso con respecto a gelatina junto con una agitación vigorosa durante 30 min, produciendo una mezcla espesa. Se añadieron 20 microlitros de HCl 1 M a la suspensión para ser usado como el catalizador de la reacción. Los materiales se dejaron durante; (Bovino: 24 h, Comestible 16 h, Nutritivo 1h y Bacteriano 30 min), para completar la gelificación. Las muestras se congelaron y se liofilizaron, para eliminar completamente el agua de la suspensión y para producir un material poroso.

2- Síntesis de Gelatina-Siloxano modificadas con PDMS-OH

Las partículas de Gelatina-Siloxano modificadas con Poldimetilsiloxano hidroxilado terminado (PDMS-

OH). Es este caso se utilizó gelatina de tipo nutritivo, disolviéndola a una relación del 5 % en peso, sometiéndola a una temperatura de 90 °C. Enseguida se añadieron GPTMS Y TMOS a una relación de 15 % en peso con respecto a la gelatina con agitación vigorosa durante 30 min, justo después se añadieron PDMS-OH en una relación del 5% respecto a la gelatina, produciendo una suspensión espesa. Se utilizó H₂SO₄ para catalizar la reacción. El material se dejó durante 1 hora para completar la gelificación. La muestra se liofilizó para eliminar el agua y producir un material poroso.

3- Pruebas de absorción en agua.

Se hicieron pruebas de absorción en agua poniendo una fase sólida (FS) que es el material que se sintetizó, en contacto con una fase acuosa (FA) en este caso agua desionizada. Terminando el tiempo de contacto para cada muestra se procedió a extraer la FA. Posteriormente se quitó el exceso de agua en las partículas con papel filtro, para tener un resultado más preciso.

4- Pruebas de absorción de Cu(II).

Se preparó la FA en soluciones de HCl (0.0001, 0.001, 0.01, 0.1, 1, 2 y 3 mol /L) y soluciones de H₂SO₄ (1x10⁻⁸, 1x10⁻⁶, 1x10⁻⁴ y 1x10⁻² mol/L) con 10 ppm de Cu(II), para después ponerla en contacto con la FS con una agitación de ping pong (Eberbach modelo 6000) de 99.5 rpm, por un tiempo de 60 minutos. Posteriormente se procedió a la separación de FA, la cual se midió en un equipo de espectroscopia de absorción atómica (Perkin-Elmer 3110).

5- Análisis de DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Se utilizó un equipo TA DSC-2000, solo para la muestra que mejores resultados se habían obtenido en la cuestión de resistencia mecánica (agitación).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de partículas de Gelatina-Siloxano.

Se sintetizaron 5 tipos de partículas utilizando los diferentes agares (Agar: Bovino, Comestible, Bacteria y 2 del tipo nutritivo). Ver imagen 1.0.



IMAGEN 1.0: Partículas de Gelatina-Siloxano, utilizando los distintos agares, de izquierda a derecha (agar: Bovino, Comestible, Bacteriano, Nutritivo, Nutritivo modificado).

Pruebas de absorción en agua

Los resultados de las pruebas rápidas de adsorción de agua (tabla 1.0), se muestran los resultados obtenidos de cada tipo de agar con un tiempo de contacto de 120 minutos para todos con una relación de fase sólida sobre fase líquida de 0.1g / 5ml, los agares del tipo comestible, bacteriano y nutritivo sin modificar no muestran adsorción de agua, porque estas partículas mostraron poca resistencia al agua causando su difícil medición.

Tabla 1.0: Pruebas de absorción de agua utilizando papel filtro (P.F) y sin utilizar papel filtro (P.F), de las diferentes partículas sintetizadas, (-) No se analizó.

Tipo de Agar	Absorción sin P.F (g)	Absorción con P.F (g)
Bovino	0.6384	0.2827
Comestible	-	-
Bacteriano	-	-
Nutritivo	-	-
Nutritivo modificado	1.6632	1.0351

Se puede observar que, de las 5 síntesis de partículas, dos de ellas (Tipo: Bovino y nutritivo modificado) lograron absorber una gran cantidad de agua, por lo que mostraron resistencia al agua, aunque los dos tipos de partículas mostraron características físicas diferentes (ver imagen 1.1).



IMAGEN 1.1: Vista al microscopio de las partículas con mejores resultados de absorción en agua. Fotografía izquierda (Agar Bovino), Derecha (Agar nutritivo modificado).

Pruebas de absorción de Cu(II) utilizando como medio HCl y partículas de tipo Bovino.

Se hicieron pruebas rápidas de adsorción, utilizando soluciones a concentraciones de (0.0001, 0.001, 0.01, 0.1, 1, 2 y 3 mol/L con 10 ppm de Cu(II)), poniendo en contacto la fase sólida con la fase líquida con una relación de 0.0125 g / 12.5 ml para las primeras cinco muestras y 0.05g / 10 ml para las siguientes. Los resultados de la tabla 1.1 muestran que las primeras cuatro concentraciones no mostraron resistencia al ácido, sin embargo, las cuatro siguientes muestran cierta cantidad de absorbancia.

TABLA 1.1: Pruebas de absorción de Cu(II) utilizando ácido clorhídrico a distintas concentraciones. (-) No se analizó.

Tipo de agar	[HCl]mol/L	Absorbancia	Absorbancia muestra madre
Bovino	0.0001	-	-
	0.001	-	-
	0.01	-	-
	0.1	-	-
	1	0.104	0.114
	1	8.796	10.155
	2	10.476	10.613
	3	9.718	9.889

Pruebas de absorción de Cu(II) utilizando como medio H₂SO₄ y partículas de tipo Nutritivo modificado.

Las pruebas de absorción de Cu(II) en partículas de agar nutritivo modificado, se hizo la extracción de Cu(II) en una relación de fase sólida y fase líquida de 0.05 g / 5 ml, se muestra que estas

absorben una cantidad muy pequeña Cu(II), pero muestran resistencia mecánica. Ver tabla 1.3.

TABLA 1.3: Pruebas de absorción de Cu(II) utilizando ácido sulfúrico a diferentes concentraciones en partículas de agar nutritivo modificado.

Tipo de Agar	[H ₂ SO ₄] mol/L con 10 ppm Cu(II)	Cantidad de Cu(II) (ppm) absorbidos por las partículas
Nutritivo Modificado	0.01	1.605
	0.0001	2.275
	0.000001	1.34
	0.00000001	0.725

Pruebas de adsorción de Cu(II) utilizando como medio H₂SO₄ y partículas de tipo Bovino.

Las pruebas de absorción de Cu(II) en partículas de agar Bovino, se hizo la extracción de Cu(II) en una relación de fase sólida y fase líquida de 0.05 g / 5 ml, se muestra que estas absorben casi el 100 % de Cu(II), además de que mostraron resistencia mecánica. Ver tabla 1.4.

TABLA 1.4: Pruebas de absorción de Cu(II) utilizando ácido sulfúrico a diferentes concentraciones en partículas de agar bovino.

Tipo de Agar	[H ₂ SO ₄] mol/L con 10 ppm Cu(II)	Cantidad de Cu(II) (ppm) absorbidos por las partículas
Bovino	0.0001	9.595
	0.000001	9.645
	0.00000001	9.9

Análisis de DSC (Differential Scanning Calorimetry) para las partículas de agar nutritivo modificado y solo agar nutritivo.

El análisis por calorimetría diferencial de barrido que se llevó a cabo a la síntesis de las partículas de Gelatina-Siloxano, de tipo nutritivo y nutritivo modificado, para saber si presentan una transformación física y también si estas absorben o eliminan calor, en la imagen 2.0 y 2.1 claramente la (T_g) que es una transición vítrea y la curva hacia abajo solo es agua y esto existe en las dos imágenes, La (T_g) ocurre a una temperatura de

aproximadamente 125 °C, sin embargo, la imagen 2 la (T_g) ocurre a 150 °C.

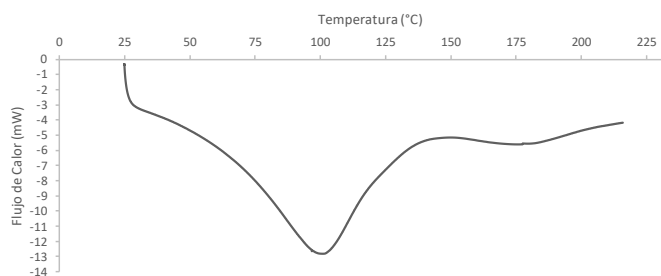


IMAGEN 2.0: Análisis de DSC para partículas de tipo agar nutritivo. Temperatura (°C) con respecto a flujo de calor (mW).

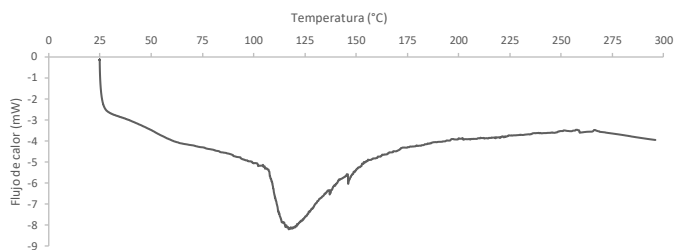


IMAGEN 2.1: Análisis de DSC para partículas de tipo agar nutritivo modificado. Temperatura (°C) con respecto a flujo de calor (mW).

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, las mejores síntesis que presentaron propiedades absorbentes hacia el metal cobre(II), fueron las de tipo agar nutritivo modificado y Bovino, sin embargo el nutritivo modificado mostro poca afinada por el metal Cu(II) pero una mejor resistencia mecánica, mientras tanto el de tipo Bovino mostro una gran afinidad sobre el Cu(II) pero presenta menos resistencia mecánica, lo cual nos indica que las características que se deben buscar es mejorar la síntesis y elaborar una mejor red de entrecruzamiento de Siloxano o sintetizar un tipo de hidrogel capaz de tener alguna afinidad hacia los metales.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Javier Vallejo Montesinos, por darme la oportunidad de entrar al campo de investigación de materiales.

Al Dr. Mario Ávila Rodríguez, por el apoyo incondicional hacia este verano de investigación y por sus enseñanzas que siempre son motivadoras, y sobre todo por esa gran amistad que me brindo y me brinda, por escucharme y aconsejarme siempre.

Al Dr. José Amir González Calderón, por sus enseñanzas que me brindo para la interpretación de resultados.

Y finalmente a la Dra. Alma Rosa Corrales Escobosa, por apoyarme con el material y el equipo necesario para que saliera adelante este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Sujoy K. Das, Md. Motiar R. Khan, T. Parandhaman, Fathima Laffir, Atun K. Guha, G. Sekaran and Asit Baran Mandal. (2013). Silver nanoparticles: antifouling adsorbent for efficient dye removal, effective water disinfection and biofouling control. *Nanoscale* 2013(5), 5549-5560.
- [2] Liliana Hernández P, Mario Ávila R, Felipe Legorreta G, Leticia E. Hernández Cruz. (2011). Extracción líquido-líquido de Zn(II) en diferentes medios empleando como extractante el líquido iónico Cyphos iL 109. 2011, 500-508. Recuperado de https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/icbi/LI_ProcSolNano/leticia_hdz/14
- [3] Khandmaa Dashnyam, Roman A, Perez, Rajendra K. Singh, Eun-Jung Lee and Hae-Won Kim.(2014). Hybrid magnetic scaffolds of gelatin-siloxane incorporated with magnetite nanoparticles effective for bone tissue engineering. *RSCdvances*. 2014(4), 40841-4851.
- [4] Yumeng Xue, Ling Wang, Yongping Shao, Jin Yan, Xiaofeng Chen, Bo Lei. (2014). Facile and Green fabrication of biomimetic gelatin-siloxane hybrid hidrogel with highly elastic properties for biomedical applications. *Chemical Engineering Journal*. 251,158-164.