

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ciencias



Tesis

*“MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALGINATO DE SODIO  
CON TIOSEMICARBAZIDA PARA LA REMOCIÓN DE  
PLOMO (II) Y CADMIO (II) EN SOLUCIONES ACUOSAS”*

Para obtener el Título Profesional de:

Licenciado en Química

Presentado por:

BRYAN MANUEL CÓRDOVA VÉLEZ

Asesor:

MSc. CHRISTIAN JACINTO HERNÁNDEZ

Lima - Perú

2017

## **DEDICATORIA**

Este trabajo va dedicado a mi familia que siempre me brindó su apoyo para no dejarme caer ante las adversidades de la vida...a mi madre Bertha que siempre me apoyó y me motivó a realizar lo que más me gusta y a mi abuelita María que desde el cielo siempre me cuida y me protege.

Para ellos, y todos aquellos que confiaron en mí...

## AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradecer a Dios por darme salud y la gracia de poder despertar día a día con anhelos y sueños que cumplir.

A mis padres por siempre haberme apoyado en mi formación académica y personal, con tal de lograr mis metas; al igual que a mi mamá Bertha, quién siempre me motivo a hacer lo que me gusta y poder así luchar por mis sueños.

Agradezco también a la Dra. Ana Valderrama Negrón quien en todo momento estuvo pendiente de todo lo necesario para trabajar en las mejores condiciones y obtener así óptimos resultados en el desarrollo de la investigación, así como también a mi asesor, el Mg. Christian Jacinto Hernández quien me invitó a formar parte de este equipo de investigadores y me facilitó el acceso al equipo de Absorción Atómica para realizar los múltiples ensayos con metales pesados.

Al profesor Hugo Alarcón por las facilidades en el uso del equipo del FTIR, así como también a todos los miembros del equipo de investigación de este gran proyecto.

Igualmente quisiera agradecer a INNOVATE PERÚ por promover la investigación en el país y financiar este proyecto Fincyt-187-IB-2013 dado que sin su apoyo, nada de esto hubiera sido posible.

Finalmente, un sincero agradecimiento a los doctores Luis Demetrio Miranda y Braulio Rodríguez Molina del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, quienes nos facilitaron una corta estancia para la caracterización del polímero tanto en las técnicas de DSC y TG, así como también los caracterización por Resonancia Magnética Nuclear en el Estado Sólido.

A mi compañero Ronny Genaro por ser un excelente amigo, colega y compañero de viajes congresales. A los muchachos del laboratorio del 4<sup>to</sup> piso así como a los de LIBIPMET, y sobre todo a la Universidad Nacional de Ingeniería por ser mi alma mater a la cual siempre le estaré agradecido.

A todos ellos, muchas gracias.

# RESUMEN

En el presente trabajo, se modificó químicamente al alginato de sodio con tiosemicarbazida (TSC), mediante una reacción oxidativa con peryodato de sodio en medio acuoso a temperatura ambiente bajo completa oscuridad. El producto sintetizado es un alginato parcialmente oxidado, el cual se hizo reaccionar con la TSC en medio acuoso entre 40 - 45 °C para finalmente obtener el alginato modificado (Alg-TSC). La tiosemicarbazida presenta en su estructura un grupo tiona (C=S) y un grupo amino libre (-NH<sub>2</sub>) lo que le permite actuar conjuntamente con el grupo carboxilato (COO<sup>-</sup>) propio del alginato, como un agente quelante cuya función principal es la de coordinarse a centros metálicos pesados, tales como el cadmio (Cd) y el plomo (Pb).

Se obtuvieron los espectros IR en modo reflectancia total atenuada, tanto del alginato de sodio sin modificar, del alginato oxidado, del alginato modificado con TSC (Alg-TSC) y del alginato modificado después de la sorción con plomo (Alg-TSC-Pb). Además, se obtuvieron los espectros de <sup>13</sup>C mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido con polarización cruzada, tanto del alginato de sodio, alginato oxidado, Alg-TSC y del Alg-TSC-Pb; se analizaron sus picos más característicos y se asignaron sus posibles señales. Asimismo, los termogramas y las curvas de flujo calorífico de estos mismos compuestos, permitió obtener información de la naturaleza del polímero en sus diferentes fases de síntesis y luego de la sorción.

Finalmente, se determinó la capacidad de sorción del polímero modificado (Alg-TSC) ante la única presencia de iones Pb<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup> mediante la elaboración de isothermas de sorción, reportándose un valor de q<sub>máx</sub> de 680 mg.g<sup>-1</sup> y 550 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente, conjuntamente con las condiciones adecuadas de pH para cada metal optimizando así el proceso de sorción.

# ABSTRACT

Chemical modification of alginate with thiosemicarbazide was achieved by an oxidative reaction between alginate and sodium peryodate in aqueous medium at room temperature in complete darkness. The obtained product is a partially oxidized alginate which reacts with thiosemicarbazide (TSC) in aqueous medium at around 40 – 45 °C giving a new modified structure of alginate (Alg-TSC). Thiosemicarbazide has a thione (C=S) and an amino free group (-NH<sub>2</sub>) in its structure which allows the molecule to behave as a chelate agent, whose main function is to coordinate heavy metal ions such as cadmium (Cd) and lead (Pb) combined with the carboxylate group (COO<sup>-</sup>) of the alginate.

ATR-IR spectra were obtained from the alginate and its derivatives including the spectra of modified alginate after the adsorption with lead (Alg-TSC-Pb). Besides this, <sup>13</sup>C CP-MAS NMR spectra were obtained of all alginate derivatives even the complex Alg-TSC-Pb. Its characteristic peaks were analyzed and its possible signals were assigned. As well as that, TG and DSC curves of these polymeric structures give very important information about the behavior of alginate during chemical modification and when it is surrounded by heavy metal ion.

Finally, the adsorption capacity of the modified polymer was estimated with only Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions in the aqueous medium reporting a maximum value of  $q_{\text{máx}} = 680 \text{ mg.g}^{-1}$  and  $q_{\text{máx}} = 550 \text{ mg.g}^{-1}$  respectively. Moreover, optimal conditions of pH were determined in order to enhance the adsorption process.

# PRÓLOGO

La modificación química del alginato empezó como un reto basado únicamente en la posibilidad de adherir moléculas blandas sobre una estructura biopolimérica a fin de remover metales pesados de sistemas acuosos. La tarea no fue fácil, pero los resultados obtenidos han sido satisfactorios dado que la sorción de plomo y cadmio bajo condiciones adecuadas de pH, se logró cuando en el medio existen elevadas concentraciones de cada uno de los metales por separado y así disminuir considerablemente el impacto ambiental generado por las industrias que trabajan con éstos; sin embargo, el mayor problema en la actualidad es la remoción de metales pesados a niveles de trazas, problema que también puede ser abarcado mediante la elaboración de nuevos materiales biopoliméricos que permitan incorporar este tipo de sustancias en filtros logrando así consumir un agua libre de metales pesados.

La parte más importante y crucial de la modificación química de biopolímeros es la caracterización de éstos – sin importar el tipo de matriz – dado que en cada etapa de síntesis es necesario conocer con certeza lo que realmente se obtiene para poder así direccionar adecuadamente la ruta de trabajo.

En la siguiente tesis se muestran los resultados espectroscópicos y calorimétricos obtenidos, además de las isotermas de adsorción tanto para el plomo como para el cadmio, una primera propuesta de la estructura del alginato modificado con tiosemicarbazida. El conocer cómo se origina la interacción polímero-metal es de suma importancia, razón por la cual se propone también la posible estructura del alginato modificado con la tiosemicarbazida interactuando con el plomo, dado que con la información recopilada a partir de los datos espectroscópicos se podría mejorar los resultados obtenidos teniendo en cuenta que existe una diversidad de moléculas tioladas y/o nitrogenadas que facilitarían la interacción entre una matriz polimérica modificada y un posible entorno metálico en general.

# ÍNDICE

<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>4</b>
<b>I. FUNDAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>5</b>
<b>1. El Alginato de Sodio.....</b>	<b>6</b>
1.1. Fuente Natural.....	7
1.2. Desarrollo histórico del Alginato y Ácido alginico.....	8
1.3. Estructura química del alginato.....	9
1.4. Caracterización del Alginato de Sodio.....	10
1.4.1. Caracterización mediante espectroscopía Infrarroja (ATR).....	11
1.4.2. Caracterización mediante espectroscopía de <sup>1</sup> H RMN.....	12
1.4.3. Caracterización mediante espectroscopía <sup>13</sup> C RMN.....	12
1.4.4. Caracterización mediante espectroscopía <sup>13</sup> C RMN en estado sólido.....	12
1.4.5. Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA).....	13
1.4.6. Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	14
1.5. Modificación química del alginato.....	14
1.5.1. Modificación química de los grupos hidroxilo (-OH).....	15
1.5.1.1. Oxidación.....	15
1.5.1.1.1. Caracterización mediante titulación potenciométrica.....	16
1.5.1.1.2. Caracterización por ATR-IR.....	17
1.5.1.1.3. Caracterización por <sup>1</sup> H RMN.....	17
1.5.1.1.4. Caracterización por <sup>13</sup> C RMN.....	18
1.5.1.1.5. Caracterización por <sup>13</sup> C RMN en estado sólido.....	18
1.5.1.2. Aminación – reductiva del alginato oxidado.....	19
1.5.2. Modificación química del grupo carboxilato (COO <sup>-</sup> ).....	20
1.5.2.1. Solubilidad del Alginato.....	21
1.5.3. Reactividad del Alginato.....	22
1.6. Ácidos y Bases duros y blandos.- (teoría de Pearson).....	22
1.6.1. La Tiosemicarbazida o Aminotiourea.- (TSC).....	24
1.7. Sorción de metales.....	25
1.7.1. Modelo de Langmüir.....	25
1.7.2. Modelo de Freundlich.....	26
<b>II. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>27</b>
<b>2. Procedimiento Experimental.....</b>	<b>28</b>
2.1. Reactivos y Materiales.....	28
2.2. Equipos.....	28
2.3. Procedimiento Experimental.....	28
2.3.1. Síntesis.....	28
2.3.2. Caracterización por espectroscopía ATR-IR.....	29
2.3.3. Ensayos de sorción de metales (Pb <sup>2+</sup> y Cd <sup>2+</sup> ).....	29
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>30</b>
3.1. Espectros ATR-IR.....	31

3.1.2.	Alginato Oxidado.....	32
3.1.3.	Alginato modificado con Tiosemicarbazida (Alg-TSC).....	36
3.1.4.	Alginato modificado con tiosemicarbazida y plomo (Alg-TSC-Pb).....	37
3.2.	Espectroscopía <sup>13</sup> C CP-MAS NMR.....	39
3.2.1.	Alginato de Sodio.....	39
3.2.2.	Alginato de Sodio Oxidado.....	43
3.2.2.1.	Primera etapa: Oxidación del Alginato.....	46
3.2.3.	Alginato modificado con Tiosemicarbazida (Alg-TSC).....	46
3.2.3.1.	Segunda etapa: Amino-reducción del Alginato.....	52
3.2.4.	Alginato modificado con tiosemicarbazida y plomo (Alg-TSC-Pb).....	52
3.3.	Análisis Termogravimétricos y Calorimétricos.....	55
3.3.1.	Alginato de Sodio (TG).....	55
3.3.2.	Alginato de Sodio (DSC).....	56
3.3.3.	Alginato de Sodio Oxidado (TG).....	57
3.3.4.	Alginato de Sodio Oxidado (DSC).....	58
3.3.5.	Alginato de Sodio Modificado con Tiosemicarbazida (TG).....	59
3.3.6.	Alginato de Sodio Modificado con Tiosemicarbazida (DSC).....	60
3.3.7.	Alginato de Sodio Modificado con Tiosemicarbazida y Plomo (TG).....	61
3.3.8.	Alginato de Sodio Modificado con Tiosemicarbazida (DSC).....	62
3.4.	Remoción de Pb <sup>2+</sup> y Cd <sup>2+</sup> .....	63
3.4.1.	Sorción de Pb <sup>2+</sup> .....	64
3.4.1.1.	Efecto del pH.....	65
3.4.1.2.	Isoterma de adsorción.....	66
3.4.2.	Sorción de Cadmio.....	69
3.4.2.1.	Efecto del pH.....	69
3.4.2.2.	Isoterma de adsorción.....	70
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>73</b>
<b>V.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>74</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> <i>Laminaria japonica</i> .....	7
<b>Figura 2.</b> <i>Macrocystis pyrifera</i> .....	7
<b>Figura 3.</b> Conformación ${}^4C_1$ de la sal del ácido manurónico de sodio (M) y de la sal del ácido galurónico de sodio (G). .....	9
<b>Figura 4.</b> Estructura de los bloques G y M del copolímero alginato de sodio .....	9
<b>Figura 5.</b> Formación de una “imina” .....	19
<b>Figura 6.</b> Solubilidad del ácido algínico, Na-Alginato y TBA-Alginato en solventes orgánicos.....	22
<b>Figura 7.</b> Estructura de la Tiosemicarbazida. ....	24
<b>Figura 8.</b> Ecuación linealizada de Freundlich y 5 maneras diferentes de linealizar la de Langmüir .....	26
<b>Figura 9.</b> Espectro ATR-IR de alginato de sodio de partida. ....	31
<b>Figura 10.</b> Espectro ATR-IR del alginato oxidado con 0,1M y 0,3M de $NaIO_4$ .....	32
<b>Figura 11.</b> Espectro ATR-IR del alginato oxidado en función de la concentración de peryodato en la zona de $4000-1800\text{ cm}^{-1}$ .....	33
<b>Figura 12.</b> Espectro ATR-IR de alginato oxidado en la región de $1800-1000\text{ cm}^{-1}$ .....	34
<b>Figura 13.</b> Espectro ATR-IR de alginato oxidado comprendido entre $1000-600\text{ cm}^{-1}$ .....	35
<b>Figura 14.</b> Espectro ATR-IR de alginato modificado con tiosemicarbazida (Alg-TSC). ..	36
<b>Figura 15.</b> Espectro ATR-IR de alginato modificado con TSC luego de la sorción con 500 ppm de $Pb^{2+}$ .....	37
<b>Figura 16.</b> Espectro de ${}^{13}C$ CP-MAS NMR de alginato de sodio. ....	39
<b>Figura 17.</b> Zoom del espectro de ${}^{13}C$ CP-MAS NMR de la zona correspondiente al enlace glucosídico y al anillo de la piranosa.....	41
<b>Figura 18.</b> Dos imágenes de la señal correspondiente al C6. La izquierda corresponde al pico visto de lejos mientras que la derecha corresponde a una vista detallada de la simetría del mismo. ....	42
<b>Figura 19.</b> Espectro de ${}^{13}C$ CP-MAS NMR del alginato oxidado.....	43
<b>Figura 20.</b> Superposición de espectros de ${}^{13}C$ CP-MAS NMR de alginato de sodio y de alginato oxidado. ....	44
<b>Figura 21.</b> Reacción de oxidación del alginato de sodio con $NaIO_4$ .....	45
<b>Figura 22.</b> Reacción de equilibrio entre el aldehído y los hemiacetales en medio acuoso. 45	
<b>Figura 23.</b> Espectro de ${}^{13}C$ CP-MAS del alginato de sodio modificado con TSC. ....	47
<b>Figura 24.</b> Superposición de espectro de ${}^{13}C$ CP-MAS del alginato de sodio, del alginato oxidado y del alginato modificado con TSC. ....	48
<b>Figura 25.</b> Dos imágenes de la señal correspondiente al C6. La izquierda corresponde a la superposición de los picos visto a detalle mientras que la derecha corresponde a una vista detallada a distancia donde se resalta la asimetría en la señal del Alg-TSC.....	49

<b>Figura 26.</b> Imágenes detalladas de los 3 espectros superpuestos. La izquierda es la posible señal de la imina formada mientras que la derecha corresponde a las señales del enlace glucosídico y hemiacetal con parte del espectro de los carbonos de la piranosa .....	50
<b>Figura 27.</b> Reacción de amino-reducción de alginato oxidado y la estructura propuesta de alginato modificado con tiosemicarbazida (Alg-TSC).....	51
<b>Figura 28.</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ CP-MAS de alginato de sodio modificado con TSC luego de la sorción de $\text{Pb}^{2+}$ .....	53
<b>Figura 29.</b> Superposición de espectros de $^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR de Alg-TSC y Alg-TSC-Pb en la región correspondiente a la posible imina formada (140-150) ppm y al grupo carboxilato (165-185) ppm. ....	54
<b>Figura 30.</b> Curva TG de alginato de sodio. ....	55
<b>Figura 31.</b> Curva DSC de alginato de sodio. ....	56
<b>Figura 32.</b> Curva TG de alginato de sodio Oxidado.....	57
<b>Figura 33.</b> Curva DSC de alginato de sodio oxidado .....	58
<b>Figura 34.</b> Curva TG de alginato de sodio modificado con TSC. ....	59
<b>Figura 35.</b> Curva DSC de alginato modificado con TSC. ....	60
<b>Figura 36.</b> Curva TG de alginato modificado con TSC cargado con plomo.....	61
<b>Figura 37.</b> Curva DSC de alginato modificado con TSC cargado con plomo. ....	62
<b>Figura 38.</b> Gráfico de q vs. pH para una $C_0$ de 500 ppm de $\text{Pb}^{2+}$ preparado a partir de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . ....	64
<b>Figura 39.</b> Fotografía del Alg-TSC luego de la sorción de plomo (500 ppm) a diferentes condiciones de pH. ....	65
<b>Figura 40.</b> Isoterma de adsorción de Pb(II) a pH= 3 en medio acuoso. ....	66
<b>Figura 41.</b> Isoterma de Langmüir para la sorción de Pb(II). ....	67
<b>Figura 42.</b> Propuesta de la formación de la estructura de Alg-TSC-Pb .....	68
<b>Figura 43.</b> Curva de pH con una $C_0$ de 500 ppm de $\text{Cd}^{2+}$ preparado a partir de una solución de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . ....	69
<b>Figura 44.</b> Fotografía del SA-TSC luego de la sorción con cadmio (500 ppm) a diferentes condiciones de pH. ....	70
<b>Figura 45.</b> Isoterma de adsorción del Cd (II) a pH= 7 en medio acuoso.....	71
<b>Figura 46.</b> Isoterma de Langmüir para la sorción de Cd (II). ....	72

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.-</b> Principales señales del espectro ATR-IR de alginato de sodio.....	32
<b>Tabla 2.-</b> Principales señales del espectro ATR-IR de alginato modificado con TSC.....	37
<b>Tabla 3.-</b> Principales señales del espectro ATR-IR de alginato modificado con TSC luego de la sorción en una solución de 500 ppm de $Pb^{2+}$ .....	38
<b>Tabla 4.-</b> Comparación de los desplazamientos químicos de alginato de sodio con los valores obtenidos según Salomonsen et, al. ....	42
<b>Tabla 5.-</b> Desplazamientos químicos reportados por Salomonsen et. al. ....	46
<b>Tabla 6.-</b> Comparación de los desplazamientos químicos con los valores obtenidos según López-Torres et. al., [46] para los desplazamientos de la tiona (C=S) y la imina (C=N)...	51
<b>Tabla 7.-</b> Perfil calorimétrico de alginato de sodio.....	56
<b>Tabla 8.-</b> Perfil calorimétrico de alginato oxidado. ....	58
<b>Tabla 9.-</b> Perfil calorimétrico de alginato modificado con tiosemicarbazida (Alg-TSC)...	61
<b>Tabla 10.-</b> Perfil calorimétrico de alginato modificado con TSC cargado con plomo. ....	63

## Lista de Abreviaturas

Alg = alginato de sodio

TSC = tiosemicarbazida

Alg-TSC = alginato de sodio modificado con tiosemicarbazida

Alg-TSC-Pb = alginato de sodio modificado con tiosemicarbazida y plomo

Alg-TSC-Cd = alginato de sodio modificado con tiosemicarbazida y cadmio

Grupo M = ácido  $\beta$ -D-manurónico

Grupo G = ácido  $\alpha$ -L-galurónico

COO<sup>-</sup> = grupo carboxilato

C2,C3,C6 = carbonos del alginato en las posiciones 2,3 y 6

H1,H5 = hidrógenos del alginato en las posiciones 1 y 5

M/G = relación entre el número de grupos G y M

ATR-IR = IR en modo reflectancia total atenuada

<sup>1</sup>H NMR = resonancia magnética nuclear de hidrógeno

<sup>13</sup>C NMR = resonancia magnética nuclear de carbono

<sup>13</sup>C CP-MAS NMR = cross polarization – magic angle spinning <sup>13</sup>C NMR

TG = termogravimetría

DSC = differential scanning calorimetry

ppm = partes por millón

q<sub>máx</sub> = cantidad máxima de metal por gramo de polímero

q<sub>m</sub> = constante de la ecuación de Langmuir

q<sub>e</sub> = cantidad de metal por gramo de polímero en el equilibrio

C<sub>o</sub> = concentración inicial del metal

C<sub>f</sub> = concentración final del metal

C<sub>e</sub> = concentración del metal en el equilibrio

PBI = producto bruto interno

PAM = pasivos ambientales mineros

v<sub>as</sub> = vibración asimétrica

v<sub>s</sub> = vibración simétrica

$\delta$  = movimiento de flexión y/o desplazamiento químico

A,B,C,D,E = denominación arbitraria para indicar los carbonos de la piranosa

$\Delta H$  = variación de entalpía

J/g = Joule por gramo

°C = grados Celsius

$\Delta T/°C$  = variación de temperatura por grado Celsius

M = molaridad

g = gramos

l = litros

mg/l = miligramos por litro

# INTRODUCCIÓN

El Perú es el segundo productor de plata, el tercero de zinc, el cuarto de plomo, el quinto de cobre y el sexto de oro a nivel mundial, convirtiendo a la minería en una actividad extremadamente importante dado que aporta el 57% del total de las exportaciones peruanas y el 6,6 % del PBI, según cifras de un estudio realizado por el Banco Mundial en el año 2005.<sup>[1]</sup> A causa de esta importante actividad, la presencia de metales pesados en los sistemas acuosos naturales se ha convertido en un grave problema medio ambiental debido a que industrias como las de manufactura de baterías, pinturas, petroquímica y sobretodo la minera, no le dan un adecuado tratamiento a sus efluentes acuosos ocasionando graves daños a los ecosistemas naturales.<sup>[2]</sup>

Por esta razón, el desarrollo de nuevos materiales que permitan disminuir el impacto ambiental generado por la contaminación de metales pesados en los efluentes acuosos, se proyecta como una nueva forma de tecnología en el futuro debido a su bajo costo por el uso de biopolímeros y biomasa como material “soporte” para modificar éstas estructuras poliméricas con el objetivo de remover este tipo de contaminantes y disminuir así el impacto ambiental generado por las industrias anteriormente mencionadas.<sup>[2]</sup>

Hoy en día, los procesos de sorción se han convertido en una técnica ampliamente utilizada debido a su simplicidad, bajo costo y efectividad para remover iones plomo ( $Pb^{2+}$ ) y cadmio ( $Cd^{2+}$ ) en diferentes concentraciones.<sup>[3]</sup> El uso de biopolímeros es una alternativa de solución a este problema, siendo el ALGINATO una matriz biopolimérica que posee grupos hidroxilos y carboxilato, los mismos que son factible de reaccionar con una diversidad de moléculas de carácter blando, las cuales de acuerdo al principio de Pearson de ácidos y bases duros y blandos, la interacción entre iones voluminosos como el  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  se ve favorecida por la interacción con bases blandas, en su mayoría formadas por grupos tiona ( $C=S$ ), tioles ( $S-H$ ) y amino ( $NH_2$ ).<sup>[4]</sup> Por esta razón, la modificación química del alginato con una molécula como la TIOSEMICARBAZIDA es una alternativa de modificación estructural con fines aplicativos en el área de química ambiental para descontaminar los sistemas acuosos que contengan elevadas concentraciones de plomo y cadmio en sus efluentes.

El impacto negativo y acumulativo de operaciones mineras y de fundición (los pasivos ambientales mineros o PAM) a lo largo de todo el territorio peruano, constituyen un serio

perjuicio para la salud y es una importante causa de malestar social entre las comunidades locales. La inadecuada disposición de relaves, así como los métodos inapropiados para la disposición de efluentes peligrosos y materiales contaminantes de las operaciones mineras, ya han causado casos graves de filtraciones, drenaje ácido y contaminación de cuerpos acuíferos, así como otros efectos negativos en la biodiversidad y los ecosistemas. Por ejemplo, algunas de las actividades mineras y metalúrgicas desarrolladas a lo largo del río Rímac, en conjunción con otras fuentes incluyendo las de tipo agrícola, contaminan las fuentes de agua potable que abastecen la región de Lima Metropolitana donde habitan más de 9 millones de personas, o bien, aproximadamente un tercio de la población peruana. Otras cuencas fluviales afectadas por la contaminación de PAM incluyen las del Mantaro, Pisco, Madre de Dios, Llaucano y Santa. [2]

Otro claro ejemplo es La Oroya, la cual ha sido catalogada como la quinta ciudad menos recomendable para vivir en el planeta. Los autores del informe de una prestigiosa ONG ambientalista neoyorquina se basaron en la estimación de la presencia de metales pesados como mercurio, arsénico, plomo y radionúclidos en el aire, el suelo y el agua; por esto, La Oroya supera a Linfen, en China, que contamina con carbón a 3 millones de personas; a Mailuu-Suu, en Kirguistán, con sus minas de uranio; a Norilsk, en Rusia, con sus fatales fundiciones de metales; a Ranipet, en India, con sus desperdicios venenosos de cromo y a Sumgait, en Azerbaiyán, que emite 120.000 toneladas de mercurio a la atmósfera. [5]

La minería es una actividad en el Perú que genera millonarias divisas para el país, por lo que el desarrollo de nuevos materiales que permita disminuir el impacto ambiental negativo generado por esta actividad, favorecería el lazo entre los pueblos aledaños a las zonas de explotación, con las compañías mineras. Los conflictos sociales ocurridos en los últimos años, son consecuencia de la contaminación generada principalmente en los ríos, lagos y lagunas que servían como fuente de agua para el desarrollo de estas comunidades tanto en el sector ganadero como agrícola, viéndose muy seriamente afectados por la contaminación de sus recursos hídricos que desencadenan serios problemas a la salud.

De acuerdo a una publicación en la revista médica peruana de la salud pública, se determinó que la prevalencia de intoxicación por plomo en zonas aledañas a relaves mineros en la zona de la Oroya, ( $Pb > 10 \mu\text{g/dl}$ ) fue de 84,7%, *la media de plumbemia fue  $15,79 \pm 4,85 \mu\text{g/dl}$  (rango: 6,17-34,53  $\mu\text{g/dl}$ ). La mayoría (55,8%) de los niños de ambas comunidades estaban con desnutrición crónica, 23,0% tenían anemia, y 5,9% tenían*

*retardo mental. Los niños de Quiulacocha tenían un desarrollo psicomotor normal en 79,2% de los casos y en Champamarca 85,4%. Finalmente, se concluye que cuatro de cada cinco niños de estas comunidades tiene intoxicación plúmbica. Los relaves mineros son una fuente de contaminación por plomo para los niños que viven en zonas aledañas, se deben realizar intervenciones en estas comunidades.*<sup>[6]</sup>

# OBJETIVOS

## OBJETIVOS GENERALES

- Modificación química del alginato de sodio con tiosemicarbazida para la remoción de Plomo (II) y Cadmio (II).

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar químicamente el alginato de sodio con la tiosemicarbazida
- Caracterizar el alginato de sodio, alginato oxidado, alginato modificado con tiosemicarbazida (Alg-TSC) y el alginato modificado con tiosemicarbazida después de la sorción con plomo (Alg-TSC-Pb) mediante técnicas espectroscópicas y de análisis térmico.
- Realizar pruebas de sorción en medio acuoso tanto para el plomo ( $Pb^{2+}$ ) como el cadmio ( $Cd^{2+}$ ) y su estudio de acuerdo a los modelos de las isothermas de Langmüir o Freundlich.



# **Capítulo I**

**FUNDAMENTO**

**TEÓRICO**

## 1.- EL ALGINATO DE SODIO

### 1.1 Fuente natural

Los alginatos son los polisacáridos más abundantes presentes en las algas pardas y comprenden hasta el 40% de su peso seco siendo los componentes estructurales de la pared celular, cuya función principal es dar rigidez, elasticidad, flexividad y la capacidad de almacenar agua a este tipo de algas; propiedades que fundamentalmente dependen de la zona geográfica en la cual se desarrolla el alga y las condiciones de crecimiento de la mismas dado que éstas están relacionadas con la composición en bloque del polímero. En su estado natural, los alginatos se presentan como una mezcla de sales de los cationes que comúnmente se localizan en el agua de mar (Ca, Mg, Na).<sup>[7]</sup>

Existen 265 especies de algas pardas (*Phaeophyceae*) de las cuales sólo 5 son usadas principalmente para la extracción del alginato. *Macrocystis* es el género más usado a nivel mundial y se cosecha en toda la costa oeste de los Estados Unidos; mientras que en el norte de Europa, cerca de Noruega y Dinamarca se extrae el alginato principalmente de la especie *Laminaria* y *Ascophyllum*. Existen otros géneros usados en menor cantidad como lo son *Durvillea* (India, Filipinas) y *Sargassum* en la zona del hemisferio sur como Chile y Australia.

El rápido crecimiento de la industria del alginato se vio reflejado a inicios de los años ochenta, produciéndose un promedio de 15 000 toneladas en peso seco del polisacárido a partir de 400 000 toneladas de peso húmedo del alga. El único país a nivel mundial el cual ha desarrollado una industria para la extracción del alginato es China, país en el que el cultivo de algas se desarrolla con fines de satisfacer la demanda mundial de la industria del alginato. En una mucho menor escala también lo hace Inglaterra con la *Laminaria japonica*, género el cual fue llevado a dicho país desde Japón y cubre un área de aproximadamente 19 000 hectáreas marinas, lo suficiente para cubrir la demanda interna de alginato en el Reino Unido.<sup>[8]</sup>

Actualmente, la producción anual de alginato excede las 30 mil toneladas métricas, y se estima que solo un 10% de toda esta producción es material biosintetizado a través de bacterias, lo que le da un nuevo potencial a este tipo de industria para la fabricación de biomateriales basado en alginatos.<sup>[9]</sup>

Algunos tipos de bacterias como la *Azotobacter vinelandii* y diferentes tipos de *Pseudomonas* producen un material exocelular que se asemeja mucho al alginato.

Otro ejemplo es la *Pseudomona aeruginosa*, un agente patógeno el cual aprovecha la debilidad en los pulmones debido a la fibrosis cística y se aloja en éstos produciendo una sustancia similar a una baba muy viscosa la cual contiene grandes cantidades de alginato. La secreción de alginato por *Pseudomonas syringae* ha sido reportada y asociada con la infección y colonización por parte de éstas sobre células vegetales.<sup>[8]</sup>



**Figura 1.** *Laminaria japonica* (Fuente: Wikipedia)



**Figura 2.** *Macrocystis pyrifera* (Fuente: Wikipedia)

## 1.2 Desarrollo histórico del alginato y ácido algínico

El químico británico E.C.C. Standford el 12 de enero de 1881 patentó un proceso el cual se basaba en la extracción del ácido algínico procedente de las algas pardas. Para el año de 1883, ya existían varias publicaciones acerca de dicho proceso de extracción en diferentes artículos de la época debido a que él pensaba que el ácido algínico poseía nitrógeno en su estructura, lo que dificultaba la elucidación de la misma.

En 1926, algunos grupos de investigación que trabajaban independientemente como Atsuki y Tamoda con Schmidt y Vocke, publicaron que el ácido urónico era un componente del ácido algínico. La naturaleza del ácido urónico reportado en 1926 fue investigado en los años siguientes por otros grupos de investigación los cuales llegaron a la misma conclusión: el ácido D - manurónico era un componente estructural del alginato

hidrolizado. El tipo de enlace existente entre cada residuo de ácido urónico era a través del carbono  $\beta$ -1,4 como también sucede con la celulosa.<sup>[9]</sup>

Todos los resultados obtenidos hasta ese momento, fueron de gran avance para el conocimiento de la estructura del ácido algínico; sin embargo, Dörfel y Fischer en 1955 mediante una técnica de cromatografía en papel descubrieron que el ácido D-manurónico no era el único ácido urónico existente en la estructura del ácido algínico, sino que además existía la presencia de otro componente y en cantidades muy considerables, al cual se le identificó como el ácido L- galurónico. Conjuntamente con este nuevo descubrimiento, se desarrollaron métodos analíticos para la cuantificación de cada uno de estos grupos presentes en la estructura del ácido algínico, además que se le empezó a considerar a éste como un “copolímero” el cual contenía en su estructura al ácido  $\alpha$ -L-galurónico y al ácido  $\beta$ -D-manurónico.

En el año de 1964, Haugh y sus colaboradores hicieron un estudio detallado acerca de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del ácido algínico para ver como variaban de acuerdo a la estructura en bloque y según la materia prima de la cual fueron extraídas, para lo cual pudieron aislar 3 fracciones de muestras de diferente composición: dos de éstas contenían exclusivamente grupos de ácido  $\alpha$ -L-galurónico y de ácido  $\beta$ -D-Manurónico respectivamente, así como una fracción que contenía ambos ácidos en iguales proporciones.<sup>[9]</sup>

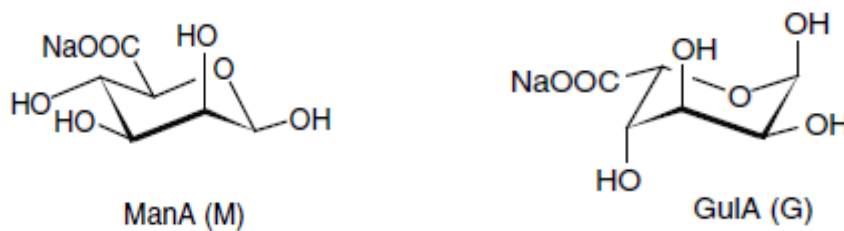
### **1.3 Estructura química del alginato de sodio**

El alginato es un biopolímero compuesto por una familia de polisacáridos lineales que no poseen una estructura secuencial única y repetitiva dado que contienen cantidades variables de ácido  $\beta$ -D-manurónico (Grupos M) y de ácido  $\alpha$ -L-galurónico (grupos G), por lo que también se le considera como un copolímero.

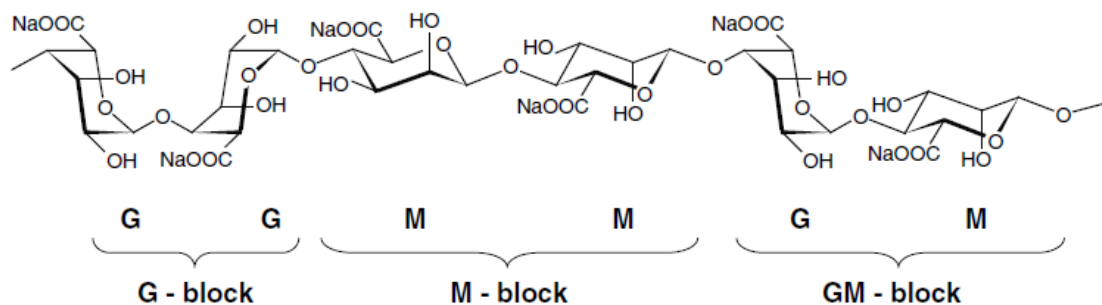
En su estructura se pueden encontrar secuencias repetitivas únicamente de bloques G como de bloques M, así como ambos de manera alternada y aleatoria a lo largo de la cadena polimérica. Los grupo G y M se encuentran unidos mediante enlaces 1 $\rightarrow$ 4 unidos ya sea a un mismo grupo (MM, GG) o diferentes (MGM, GMG).<sup>[10]</sup> Para el caso de los enlaces entre dos grupos M, se observa que están enlazados diecuatorialmente, lo que le genera una conformación plana en la estructura; a diferencia de los enlaces entre grupos G que presentan una unión diaxial lo que origina en la estructura una conformación más compacta y rígida a la vez. Los bloques GM o MG se caracterizan por tener un enlace

glucosídico axial – ecuatorial o ecuatorial - axial alternadamente, evidenciándose en la tacticidad del polímero, confiriéndole a éste una gran flexibilidad en comparación a las otras secuencias ya mencionadas.<sup>[9]</sup>

El alginato de sodio es un copolímero compuesto por grupos  $\alpha$ -L galurónicos (G) y  $\beta$ -D manurónicos (D) que van a influir considerablemente en las propiedades tanto físicas como químicas del alginato de acuerdo a la proporción de éstos en la cadena polimérica. Estos monómeros conforman la estructura del alginato confiriéndole diversas propiedades de acuerdo a su distribución secuencial; es así que la rigidez del polímero aumenta de acuerdo al orden:  $MG < MM < GG$ . Así también, la solubilidad del alginato a pH bajos aumenta de acuerdo al siguiente orden:  $GG < MM < MG$  lo que dificulta el proceso de gelificación aumentando la capacidad de hinchazón en el mismo orden. Una propiedad muy importante del alginato es la capacidad de coordinarse selectivamente a iones metálicos divalentes, formando geles en los cuales la fuerza de unión de los mismos intramolecularmente amente de acuerdo al orden:  $MM \leq MG \ll GG$ .<sup>[11]</sup>



**Figura 3.** Conformación  $^4C_1$  de la sal del ácido manurónico de sodio (M) y de la sal del ácido galurónico de sodio (G).<sup>[9]</sup>



**Figura 4.** Estructura en bloque del copolímero alginato de sodio con bloques G, M y GM.<sup>[9]</sup>

La estructura del alginato posee 4 grupos funcionales que contribuyen de gran manera en la reactividad química del biopolímero, incluyendo al ácido carboxílico y los grupos hidroxilo, además del carbono anomérico en el enlace 1→4 glicosídico y el oxígeno acetal del anillo de la piranosa. Propiedades como hidrofiliidad, solubilidad y algunas otras químicas y biológicas, pueden ser modificadas añadiendo nuevos grupos funcionales a la cadena polimérica a través de los grupos carboxilato e hidroxilo, los mismos que se encuentran del lado lateral de la cadena y que al ser modificados, mejoran considerablemente las propiedades anteriormente mencionadas. El sodio es uno de los contraiones más comunes con los que se puede encontrar al alginato en su forma de sal; sin embargo, ante la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  éstos tienden a desplazar a dos iones  $\text{Na}^+$  dado que cada catión divalente se coordina con dos cadenas poliméricas de alginato a través de los grupos OH presentes a lo largo de la misma causando una disminución en la flexibilidad de las cadenas poliméricas, formando una red tridimensional que cambia considerablemente las propiedades reológicas del material.<sup>[12]</sup>

#### **1.4 Caracterización de alginato de sodio**

Actualmente, la resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  es uno de los métodos más usados para la determinación estructural de alginatos de bajo peso molecular. Lamentablemente, el tratamiento previo que requiere la muestra, imposibilita su manejo para un elevado número de éstas mediante estas técnicas, además de alterar la estructura original debido a la despolimerización producto de la hidrólisis. Este tratamiento de muestra se hace con el objetivo de reducir la viscosidad del alginato, lo que influye de manera significativa en el peso molecular del polímero.

La caracterización del alginato de sodio, es de vital importancia porque nos permite conocer internamente la estructura del biopolímero y en algunos casos hasta conocer la relación M/G, propia de cada tipo de alginato. Esta relación depende del tipo de alga del cual se ha realizado la extracción del alginato, además de las condiciones de crecimientos de las mismas, siendo posible no obtener la misma relación M/G a pesar de haberse utilizado una misma fuente.

Algunos de los métodos utilizados para obtener la relación M/G van de la mano con la hidrólisis total del alginato, además de un complicado tratamiento de la muestra para poder separar los monómeros. Estos métodos pueden ser cromatografía en papel<sup>[13]</sup>, polarimetría<sup>[14]</sup>, entre otras técnicas como HPLC o UV-Vis. Sin embargo, los resultados a

menudo no son fiables por la despolimerización y la propia interacción entre los mismos monómeros. Es así, que la técnica de Dicroísmo Circular (CD), en vista de ser una técnica rápida y no destructiva para la determinación de monómeros en solución, podría ser factible para usar en la determinación de la relación M/G. Sin embargo, esta técnica es muy sensible ante la presencia de iones divalentes como el  $\text{Ca}^{2+}$ , el mismo que se encuentra presente en la mayoría de alginatos que se ofrecen en el mercado.<sup>[15]</sup> Por esta razón, las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo (IR), Raman e Infrarrojo Cercano (NIR) pueden ser utilizadas para analizar la composición estructural del alginato.<sup>[16]</sup> Con estos métodos, además de no ser destructivos, es posible determinar la relación M/G sin hacerle un tratamiento previo a la muestra; sin embargo, el único inconveniente que poseen éstos es la necesidad de contar con materiales de referencia, en los cuales se conozca dicha relación y poder así realizar una curva de calibración de manera rápida y sencilla. Cabe indicar que estos métodos son usados para la determinación de la relación M/G en análisis rutinarios de control de calidad del alginato, entre otros biopolímeros.<sup>[17]</sup>

#### **1.4.1 Caracterización mediante espectroscopía Infrarroja modo Reflectancia Total Atenuada**

El espectro ATR-IR del alginato de sodio presenta bandas muy características y que ya han sido ampliamente estudiadas, por lo que es posible dividirlo en dos regiones: de 3500-1200  $\text{cm}^{-1}$  (correspondiente a los grupos funcionales) y de 1200-800  $\text{cm}^{-1}$  (correspondiente a la zona característica del polisacárido). Entre los picos más característicos del alginato podemos resaltar la presencia de una banda muy amplia que va desde 2900-3500  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al movimiento de vibración ( $\nu$ ) del grupo OH característica en los polímeros, así como unos picos muy intensos debido al movimiento  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$  y  $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$  a 1600 y 1403  $\text{cm}^{-1}$ , señales propias del grupo carboxilato presente en la cadena polimérica. También es posible apreciar claramente un pico alrededor de 1030  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu_{\text{s}}\text{CO}$  y otros por 1290  $\text{cm}^{-1}$  y a 2933  $\text{cm}^{-1}$  pero de mucha menor intensidad, atribuidos a los movimientos de flexión ( $\delta$ ) y de vibración del enlace C-H respectivamente.<sup>[18]</sup> La aplicación de esta técnica radica en la posibilidad de observar cambios en la estructura del alginato conforme se realizan las diferentes modificaciones químicas. Sin embargo, se debe ser cauteloso para atribuir señales a ciertos grupos funcionales pudiendo interpretarse incorrectamente si no se complementa con otras técnicas instrumentales.

#### 1.4.2 Caracterización mediante espectroscopía de $^1\text{H}$ RMN en disolución

La resonancia magnética nuclear es una técnica espectroscópica muy poderosa que nos permite elucidar la estructura química de una diversidad de compuestos siempre y cuando éstos sean solubles en algún solvente deuterado. El alginato de sodio, al igual que la celulosa o el quitosano, es un biopolímero que requiere de un tratamiento previo para poder apreciar las señales claramente mediante esta técnica, lo que involucra elevar la temperatura del equipo entre (70-90°C), además de previamente realizar una despolimerización controlada para disminuir el tamaño de las cadenas poliméricas, favoreciendo de esta manera la resolución de las señales en los espectros de hidrógeno.

Las señales más representativas son las correspondientes al H1 y H5 correspondiente al hidrógeno del carbono anomérico del C1 y del C5 respectivamente, valores que se encuentran alrededor 4,5-5 ppm y 3,7-4,7 ppm respectivamente.<sup>[19]</sup>

#### 1.4.3 Caracterización mediante espectroscopía $^{13}\text{C}$ RMN en disolución

Hans Grasdalen *et. al.*,<sup>[20]</sup> realizó un estudio completo sobre la elucidación estructural de dos tipos de alginato mediante la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  en disolución. En dicha publicación se atribuyen todas las señales correspondientes a los carbonos presentes en dos tipos de alginato en función a su relación M/G (una mayoritaria en grupos M y la otra en grupos G) atribuyendo inequívocamente las diferentes señales de los diferentes carbonos presentes en el alginato con su respectivo desplazamiento. Es así que los C6 y C1 correspondientes a los carbonos del grupo carboxilato y del carbono anomérico, se encuentran a 177 ppm y 102-103 ppm respectivamente. El resto de carbonos pertenecientes al anillo de la piranosa se encuentran entre 65-85 ppm, región en la cual es posible identificar algunos tipos de carbonos característicos del grupo G o M.

#### 1.4.4 Caracterización mediante espectroscopía $^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR

Las moléculas de alginato están compuestas por hidrógeno, carbono y átomos de oxígeno, de los cuales el  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  son núcleos de relativa abundancia, mientras que la escasa abundancia del  $^{17}\text{O}$  lo convierte en un núcleo de muy poca relevancia; siendo muy importante el estado físico de la muestra para elegir el tipo de metodología a usar en la Resonancia Magnética Nuclear.

Los métodos más usuales en resonancia magnética de disolución son: (1D)  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  así como también experimentos 2D homo o heteronucleares tales como:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY o  $^1\text{H}$ -



$^{13}\text{C}$  HSQC; para muestras semi-sólidas como líquidos viscosos o geles también es posible utilizar estas técnicas pero combinadas con otras como el giro del ángulo mágico (MAS) lo que permite una alta resolución en los espectros. Sin embargo, el análisis de muestras en estado sólido o pulverizadas se ve poco favorecido a raíz de la gran fuerza homonuclear del acoplamiento dipolar  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , impidiendo una clara resolución del espectro como para poder asignar las posibles señales, siendo el  $^{13}\text{C}$  el núcleo de principal interés. Lamentablemente, la poca abundancia natural de este isótopo (1,1%) resulta comúnmente en tiempos muy prolongados de análisis. Es necesario resaltar que la técnica de polarización cruzada (CP) utiliza el acoplamiento dipolar  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  por lo que las señales primarias del carbono localizadas en la zona de movimiento nulo de la muestra son mejoradas por esta técnica siendo menos eficiente en las zonas de movimiento de la molécula. A fin de lograr la mejor resolución espectral posible, la polarización cruzada (CP) es combinada con el MAS y el desacoplamiento del  $^1\text{H}$ . Normalmente, tanto los experimentos de  $^{13}\text{C}$  de un solo pulso con MAS y el  $^{13}\text{C}$  CP-MAS son obtenidos para evaluar las señales de todos los carbonos incluyendo las señales de los carbonos en las regiones inmóviles.<sup>[21]</sup>

Para el caso del alginato de sodio, el espectro de carbono en estado sólido puede ser dividido en 3 regiones principales: una banda muy ancha correspondiente al anillo de la piranosa entre 60-90 *ppm*; el carbono anomérico presenta una señal muy notoria entre 90-110 *ppm* muy similar a la del carbono del grupo carboxilato ubicada entre 172-180 *ppm*. A diferencia de la resonancia magnética en disolución, los desplazamientos químicos del  $^{13}\text{C}$  en los espectros de CP-MAS por lo general resuenan a frecuencias más bajas (0,6-4,3 *ppm*) probablemente por la diferencia de los grados de hidratación del alginato tanto en el estado sólido como en disolución.<sup>[17]</sup>

#### **1.4.5 Caracterización mediante análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite obtener información acerca de la humedad así como también del contenido de cenizas de un determinado material de una manera rápida y sencilla. En el caso del alginato de sodio, el análisis termogravimétrico es importante porque permite saber hasta que temperatura se puede trabajar con el biopolímero sin que éste experimente procesos de degradación o descomposición tanto en un ambiente oxidante como inerte dado que elevadas temperaturas podrían afectar considerablemente las propiedades del material. En las curvas TG del alginato se

evidencian 3 procesos claramente definidos: El primero consiste en la deshidratación del material, que dependiendo del flujo de calor, la temperatura final de deshidratación puede variar desde la temperatura ambiente hasta los casi 200°C. Seguido de ello, se observa un proceso de descomposición el cual comienza entre los 200°C hasta los 580-600°C. Finalmente, la formación de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se produce entre los 600-750°C quedando esta sal como único residuo.<sup>[22]</sup>

#### **1.4.6 Caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite conocer el tipo de proceso involucrado en cada etapa de descomposición del material, pudiendo darse un proceso exotérmico en caso se libere energía o endotérmico en caso contrario. Además de esto, es posible conocer la energía involucrada en cada proceso pudiendo a partir de este dato conocerse la energía de activación del proceso, así como también la posible formación de determinadas especies explosivas que derivan en una gran liberación de calor en base a los grupos funcionales característicos que producen este tipo de procesos como los C=N-N o C=N-O.<sup>[23]</sup>

### **1.5 MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALGINATO**

Durante muchos años, fue un gran reto para los químicos el poder funcionalizar el alginato pero gracias al esfuerzo de una serie de grupos de investigación alrededor del mundo, la modificación química del alginato ha sido logrado con éxito utilizando técnicas como: oxidación, sulfonación, esterificación, amidación e inclusive por métodos de grafting.

El alginato posee en su estructura un gran número de grupos hidroxilo y carboxilato distribuidos a lo largo de toda la cadena polimérica, convirtiéndolo en un candidato ideal para aprovechar la química de estos grupos y funcionalizar la estructura del polímero. Es así que es posible utilizar la modificación química del alginato como una alternativa para tres fines principalmente:

- Mejorar las propiedades intrínsecas del polímero. (Ej. Aumentar la fuerza de los enlaces covalentes en los procesos de gelificación, aumentar la hidrofobicidad mediante la introducción de grupos alifáticos e incluso mejorar el proceso de biodegradación).
- Cambiar por completo las propiedades del alginato, confiriéndole nuevas aplicaciones incapaces de existir en alginatos sin modificar. (Ej. Producir alginatos

con propiedades anticoagulantes, así como con propiedades de flocculantes o el otorgar características dependientes de la temperatura tales como la disminución de la temperatura crítica de la solución).<sup>[24]</sup>

- Favorecer la interacción con centros metálicos divalentes mediante la modificación química estructural con moléculas de carácter blando. (Ej. Modificación de matrices de alginato con tiosemicarbazonas, tioureas, xantatos, etc).

### **1.5.1 Modificación química de los grupos hidroxilo (-OH)**

La modificación química de alginato vía los grupo hidroxilo, es una alternativa para la modificación estructural del polímero, para lo cual se debe tener en consideración las condiciones adecuadas de pH, así como también el uso de un solvente o medio adecuado para la modificación de los grupos hidroxilo (-OH) que se encuentran enlazado a los C2 y C3 del anillo hexurónico del alginato. El principal proceso de modificación química de alginato en base a la modificación del grupo hidroxilo es la oxidación; sin embargo, existen otras técnicas como la sulfonación, fosforilación, copolimerización, entre otras; que permiten modificar químicamente la estructura del alginato cambiando así sus propiedades según la aplicación deseada.<sup>[25]</sup>

#### **1.5.1.1 Oxidación**

Léon Malaprade descompuso el “manitol”, logrando romper los enlaces C-C del azúcar utilizando ácido peryódico. Años después, a este tipo de reacciones se le conocería como “Reacción de Malaprade” o “Reacción de oxidación” dado que se favorece la oxidación de los grupos -OH que se encuentran enlazados a los átomos de carbono de los polisacáridos. La reacción de oxidación del alginato ocurre a través del rompimiento del enlace C-C en las posiciones C2 y C3, convirtiendo los grupos hidroxilos (-OH) unidos a éstos, a 2 aldehídos (-CHO) consecuencia de la ruptura del enlace carbono-carbono por el uso del peryodato de sodio como agente oxidante.<sup>[25]</sup> Este tipo de reacción ocasiona una despolimerización afectando considerablemente el peso molecular, además de poder ser llevadas a cabo tanto en medio acuoso como etanólico – acuoso favoreciendo por este último método los rendimientos de reacción.<sup>[26-27]</sup> Sin embargo, existen otros agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno el cual se utiliza para reducir el peso molecular de alginato, dado que el rompimiento del enlace C-C se ve favorecido únicamente con el anión peryodato.<sup>[28]</sup>

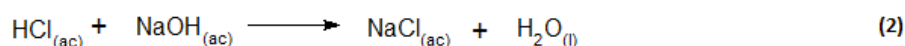
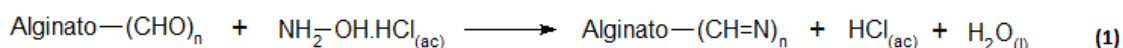
Los alginatos oxidados presentan grupos más reactivos que los alginatos nativos, y su obtención implica métodos amigables al medio ambiente, razón por la cual la oxidación de alginato ha recibido mucha atención en los últimos años y en diversas áreas debido a que éstos presentan propiedades muy particulares como una rápida degradación para la liberación controlada de fármacos<sup>[25]</sup>, además de poder funcionalizar su estructura con proteínas<sup>[29]</sup> o la elaboración de tejidos biocompatibles.<sup>[27]</sup>

La importancia de caracterizar el alginato oxidado es fundamental para asegurar la existencia del grupo aldehído en la estructura ya sea de manera directa o indirecta; para tal fin, es posible utilizar varios métodos espectroscópicos para la caracterización e identificación de los principales grupos funcionales del polímero oxidado.

#### 1.5.1.1.1 Caracterización mediante titulación potenciométrica:

Este método propuesto inicialmente por Zhao y Heindel<sup>[30]</sup> para el polisacárido “dextran”, consiste en la disolución de una cantidad conocida de polímero oxidado (0.100g) en 25 ml de una solución de 0.25N de hidroxilamina hidrociorhídrica con anaranjado de metilo a un pH = 4. Se titula la solución con hidróxido de sodio 0,1N previamente estandarizado obteniéndose una curva pH vs. ml de NaOH, la misma que al derivarla se obtiene el volumen de neutralización, pudiendo estimarse el grado de oxidación del polímero.

Las reacciones que ocurren son las siguientes:



En la ecuación (1) los grupos aldehídos del alginato oxidado reaccionan con la hidroxilamina hidrociorhídrica formando oximas a lo largo de toda la cadena polimérica, liberando además de agua, una mol de HCl<sub>(ac)</sub> por cada mol de reductor que reacciona con el alginato oxidado siendo éste titulado con hidróxido de sodio estandarizado como se puede observar en la ecuación (2). El ácido clorhídrico liberado es el responsable de que la solución de hidroxilamina hidrociorhídrica pase de anaranjado a rojo, produciéndose esta reacción por la formación de oximas, aunque también es posible que el peryodato remanente en el polímero consuma la hidroxilamina, originando una ligera variación en el resultado. Otra desventaja de este método es que para los cálculos matemáticos se debe considerar que ambos glicoles han sido oxidados pudiendo reaccionar estequiométricamente con la hidroxilamina hidrociorhídrica no siendo cierto esto siempre.

#### 1.5.1.1.2 Caracterización por ATR-IR:

La caracterización del alginato oxidado mediante la espectroscopía de ATR-IR permite en muy pocos casos observar el pico característico del grupo aldehído que se encuentra aproximadamente a  $1730\text{ cm}^{-1}$  [31] en muestras con un alto porcentaje de oxidación. La señal a esta longitud de onda evidencia la existencia del grupo aldehído en una molécula o estructura polimérica. Sin embargo, la caracterización del alginato de sodio o de algún otro polímero que presente grupos aldehídos producto de una oxidación controlada, es muy poco probable por la poca estabilidad de este grupo. Maia *et. al.*, [31] reporta la inexistencia del pico característico del aldehído a  $1730\text{ cm}^{-1}$  para muestras de dextran con un grado de oxidación no muy elevado debido a la formación de hemiacetales producto de la reacción entre los aldehídos formados y los grupos hidroxilo presentes en la misma cadena polimérica o en cadenas vecinas. Hyun-Ah Kang *et. al.*, [32] no reporta la existencia de esta señal característica en el alginato debido a la formación de hemiacetales a lo largo de la cadena polimérica como también sucede con el dextran.

#### 1.5.1.1.3 Caracterización por $^1\text{H}$ RMN en disolución

Una de las técnicas más importantes para la elucidación estructural de biopolímeros es sin duda alguna la resonancia magnética nuclear de hidrógeno. La importancia de esta técnica radica en la posibilidad de apreciar las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos funcionales que se tienen producto de una determinada reacción, o más aún, se puede estudiar la cinética y detectar la formación de intermediarios que no se podrían apreciar con la claridad y nitidez que es posible obtenerlos mediante esta técnica. Gómez y Rinaudo *et. al.*, [33] estudiaron a detalle la oxidación del alginato mediante esta técnica, atribuyendo las principales señales del alginato de sodio en el espectro de  $^1\text{H}$ . Para el caso del alginato oxidado, se registran cambios en los H1 y H5 de los bloques M y G. Además, la aparición de dos nuevas señales a 5,15 y 5,4 ppm, se atribuyen a la presencia de los protones hemiacetálicos formados por la reacción de los aldehídos con sus vecinos hidroxilos más próximos. Otra importancia de esta técnica radica en la posibilidad de calcular la relación M/G, aunque esto no siempre puede ser posible. Cabe resaltar además que para la obtención de los espectros de alginato oxidado, es necesario elevar la temperatura del equipo hasta  $80^\circ\text{C}$  y disolver la muestra en algún solvente deuterado como el  $\text{D}_2\text{O}$ .

#### **1.5.1.1.4 Caracterización por $^{13}\text{C}$ RMN en disolución**

La elucidación del espectro de  $^{13}\text{C}$  del alginato oxidado es de vital importancia para verificar si efectivamente se realiza una modificación química estructural en el polímero ya que es posible apreciar directamente las señales de todos los carbonos presentes en la cadena polimérica pudiendo de esta manera postularse posibles mecanismos de reacción. Al igual que para el caso de  $^1\text{H}$  RMN, la obtención de un espectro de  $^{13}\text{C}$  implica disolver la muestra en un solvente deuterado así como elevar la temperatura del equipo. Gómez y Rinaudo *et. al.*,<sup>[33]</sup> también caracterizaron el alginato oxidado mediante esta técnica afirmando que a diferencia del espectro de  $^{13}\text{C}$  del alginato de sodio, este último no presenta la aparición de señales entre 90-95 *ppm* correspondientes a los carbonos hemiacetálicos producidos como consecuencia de la reacción entre los aldehídos recién formados producto de la oxidación y los glicoles presentes tanto en cadenas vecinas como en la misma cadena. Otro aporte importante de estos investigadores se fundamenta en la relación de intensidades de los picos tanto en el alginato de sodio de partida como en el oxidado, lo que les permite afirmar que la oxidación del alginato se realiza preferentemente en los grupos G y no en los M ya que la intensidad de la señal de este último grupo no se ve considerablemente afectada luego del proceso de oxidación en relación al grupo G que si disminuye su intensidad considerablemente.

#### **1.5.1.1.5 Caracterización por $^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR**

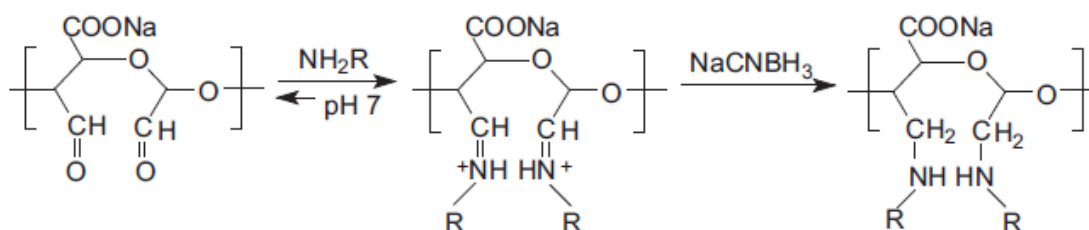
El tratamiento de muestra es una parte crucial para la obtención de un buen espectro en resonancia magnética nuclear en estado líquido dado que la presencia de impurezas podría interferir con las señales propias del polímero en el espectro. Además, existen ocasiones en las cuales no es posible disolver una determinada muestra en algún solvente deuterado que nos permita obtener un espectro en disolución por lo que la resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido se vuelve una opción muy viable dado que su principal ventaja en relación a la resonancia magnética en disolución, es que la muestra no requiere tratamiento previo, evitando en gran medida la despolimerización que ocurre al elevar la temperatura del equipo hasta 80°C en el caso del alginato oxidado. La elevada viscosidad de los alginatos nativos, imposibilita su manejo para la obtención de un espectro en disolución, por lo que la resonancia magnética nuclear en estado sólido de  $^{13}\text{C}$  permite la obtención de un espectro no tan definido como se obtiene en estado líquido, pero que presenta las señales del biopolímero sin haber sido alteradas por agentes externos. La principal

característica de un espectro de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido de una muestra de alginato oxidado, es la aparición de una señal a 92 *ppm* aproximadamente correspondiente al carbono del hemiacetal formado en la cadena polimérica.<sup>[34]</sup> Esta señal es la evidencia más clara de que el alginato ha sido oxidado y éste en su proceso de estabilización paso a formar hemiacetales con las cadenas vecinas aún sin reaccionar con el peryodato, o con los propios glicoles de los anillos urónicos vecinos. Al igual que su predecesor, el alginato oxidado muestra las mismas 3 regiones que el alginato nativo, con la diferencia de que se aprecia una nueva señal a 92 *ppm* correspondiente al carbono hemiacetal, y la posible resolución en los picos correspondientes al anillo de la piranosa producto del cambio en los anillos urónicos del grupo G a lo largo de todas las cadenas poliméricas.

### 1.5.1.2 Aminación – reductiva de alginato oxidado

La aminación-reductiva es un proceso que se lleva a cabo con matrices de alginato oxidado dado que reaccionan los grupos aldehídos del polímero con una molécula que posea una amina primaria y poder formar así, una imina entre el alginato oxidado y la molécula modificante, para posteriormente reducirla a una amina con un agente reductor como el borohidruro de sodio.

Las iminas son análogos nitrogenados de las cetonas y aldehídos, con un doble enlace carbono-nitrógeno en lugar del grupo carbonilo. A este proceso se le denomina “amino-reducción” y consta de dos etapas detalladas a continuación:



**Figura 5.** Formación de una “imina”.<sup>[25]</sup>

Como se observa en la Fig.5, el mecanismo para la formación de iminas comienza con la adición de un nucleófilo al grupo carbonilo en un medio neutro. El ataque de la amina, seguido de la protonación del átomo de oxígeno y la desprotonación del átomo de nitrógeno, da lugar a una hidrólisis seguida de la formación de una imina la cual en presencia de cianoborohidruro de sodio (NaCNBH<sub>3</sub>) se reduce a una amina con una mayor selectividad que utilizando borohidruro de sodio como agente reductor.<sup>[25]</sup>

Esta reacción tiene rendimientos muy elevados cuando se realiza tipo “one pot” y en condiciones libre de solventes; es decir, se hace reaccionar mediante trabajo mecánico (trituration) en un mortero al reactante que posee un grupo aldehído conjuntamente con la amina de la molécula blanda, dando lugar a la molécula condensada producto del proceso de amino-reducción en tiempos muy cortos y con elevados rendimientos.<sup>[35,36]</sup>

Este tipo de reacciones favorecen la formación de matrices hidrofóbicas dado que existen una serie de moléculas con cadenas alifáticas que tienen en un extremo un grupo amino (surfactantes), lo que permite la formación de estructuras hidrófobas con nuevas propiedades a comparación del polímero de partida.<sup>[32]</sup> No obstante, la funcionalización del alginato oxidado no sólo se busca favorecer la hidrofilidad o hidrofobicidad del biopolímero, sino que mayormente se quiere lograr la biocompatibilidad del material modificándolo con moléculas como la tirosina<sup>[37]</sup>, “gelatin”<sup>[27,34]</sup> así como también se reporta el uso de otras matrices como el dextran<sup>[31]</sup> y celulosa<sup>[23]</sup> a las cuales se le realizó el mismo proceso.

### **1.5.2 Modificación química a través del grupo carboxilato (COO<sup>-</sup>)**

Actualmente existe un gran interés por parte de una serie de grupos de investigación a nivel mundial, sobre el potencial del diseño de nuevos biomateriales basados en el alginato. Una de las maneras más directas y efectiva de diseñar éstos es a través de la funcionalización del alginato a través del grupo carboxilato, el mismo que le confiere la solubilidad al polímero dependiendo la acidez del medio. El alginato es un biopolímero soluble en medio acuoso, propiedad que se aprovecha para favorecer la reacción del 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida / N-hidrosuccinamida (EDC/NHS) para favorecer la obtención de ésteres/amidas. Mientras que la reacción en medio acuoso puede ser una buena opción para la modificación de polisacáridos, éstos no tienen la misma versatilidad en medio acuoso que un medio orgánico es capaz de ofrecer.<sup>[38]</sup> A comparación de la celulosa, el número de ejemplares en la literatura acerca de derivados del alginato es mucho menor debido a la presencia del ácido carboxílico en la cadena polimérica del alginato que juega un rol fundamental en la capacidad de disolverse el biopolímero en un medio orgánico; siendo Pawar y Edgar *et. al.*,<sup>[38]</sup> quienes lograron demostrar que es posible disolver el alginato en solventes polares y apróticos en dos fases orgánicas que consistía en la disolución del polímero modificado en dimetil sulfóxido, dimetil formamida



o dimetil isosorbida, con la sal de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF), logrando modificar la estructura química del polímero con moléculas insolubles en medio acuoso.

La ventaja de poder disolver el alginato en solvente orgánicos libres de agua, es la posible ventajosa aplicación de este en dos maneras. La primera sería la posibilidad del uso de reactivos orgánicos que son incompatibles con el agua, permitiendo así nuevas maneras de funcionalizar el biopolímero. Segundo, no sería posible realizar procesos basados en las propiedades del solvente que por lo general van de la mano con procesos acuosos, desviándose así del propósito inicial.<sup>[39]</sup>

#### **1.5.2.1 Solubilidad del alginato:**

La solubilidad del alginato depende en gran medida de los ácidos carboxílicos presentes a lo largo de toda la cadena polimérica. Las interacciones de hidrógeno producidas por el ácido carboxílico, sumadas a las ya existente por la presencia de los dos grupos hidroxilo por cada unidad de monosacárido, favorecen la insolubilidad de la forma protonada sin importar el sistema de solventes usado.

La neutralización del ácido algínico con los iones  $\text{Na}^+$  o  $\text{TBA}^+$ , origina las sales de Na-Alginato y TBA-Alginato. El alginato de sodio (Na-Alginato) es soluble en agua, pero no es soluble en ningún sistema de solventes orgánicos. Sin embargo, el alginato de tetrabutilamonio (TBA-Alginato) es soluble además del agua, en etilenglicol y solventes apróticos polares conteniendo TBAF.

La presencia de TBAF en solventes como DMSO, DMF, DMAc y DMI, favorece la solubilidad del TBA-Alginato. Es así que por un lado, los aniones fluoruro ( $\text{F}^-$ ) compiten con los hidroxilos y los oxígenos acetales de la cadena polimérica por interaccionar con los H, además del hecho ya sabido que el flúor puede formar “puente de hidrógeno” desfavoreciendo las interacciones polímero-polímero. El sodio al ser un ión más pequeño e hidrofílico que el  $\text{TBA}^+$ , no promueve la disolución del Na-alginato en medio acuoso; por otro lado, los cationes tetrabutilamonio ( $\text{TBA}^+$ ) favorecen la disolución en medios orgánicos debido a las 4 cadenas de los n-butyl alrededor del nitrógeno cuaternario, interrumpiendo las interacciones de hidrógeno en el bulk de la solución.<sup>[38]</sup> La elección del tipo de solvente que se va a utilizar para un determinado tipo de reacción es vital dado que influye en el tipo de reactivo a usar para la modificación estructural del biopolímero para un fin determinado.

	H <sub>2</sub> O	EG	DMAc	DMF	DMSO	DMAc/LiCl	DMF/TBAF	DMSO/TBAF	DMAc/TBAF	DMI/TBAF
alginic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na-alginate	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TBA-alginate	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+

<sup>a</sup>(+) Complete solubility and (-) partial or no solubility; EG = ethylene glycol.

**Figura 6.** Solubilidad del ácido algínico, Na-Alginato y TBA-Alginato en solventes orgánico. <sup>[37]</sup>

### 1.5.3 Reactividad del alginato:

El alginato está influenciado directamente por los 2 grupos OH secundarios (posición C-2 y C-3) y por el grupo carboxílico COOH (C6). La diferencia entre la reactividad de estos grupos puede usarse para modificar selectivamente estos grupos funcionales; más aún, la modificación selectiva ya sea del C2 ó del C3, es un desafío por su poca diferencia de reactividad entre ellos. Además, la reacción puede ser controlada en términos de selectividad modificando los grupos G o bien los grupos M. Hay que considerar también la reactividad del alginato frente a los ácidos, bases y agentes reductores, los mismos que generan cambios estructurales en el polímero que no pueden ser omitidos en reacciones de modificación química, dado que éstos agentes en el medio de reacción ocasionan una rápida pérdida del peso molecular debido a la degradación que sufre el polímero en muy cortos periodos de tiempo. <sup>[24]</sup>

### 1.6 ACIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS.- (TEORÍA DE PEARSON)

Para explicar la estabilidad de los complejos ácido-base, tales como A: B, es necesario considerar todos los factores que determinan la fuerza de los enlaces químicos. Cualquier explicación debe finalmente estar apoyada en las interacciones que se den en el propio complejo A: B. Los efectos de solvatación, aunque importantes, no serán por ellos mismos la causa de la separación de los ácidos de Lewis en dos clases, cada una con su comportamiento particular. Desde luego, una gran parte de las interacciones soluto-disolvente son en sí mismas interacciones ácido-base. La teoría iónico-covalente, proveniente de las ideas de Grimm y Sommerfield, es la más antigua y aceptada que explica las diferencias entre las propiedades del NaCl y el AgI. Se asume que los ácidos duros se unen a las bases principalmente por medio de fuerzas de tipo iónico. Dicho enlace iónico se vería favorecido por una elevada carga positiva y un pequeño radio iónico. Las bases con una carga negativa grande y un tamaño pequeño estarían unidas con más fuerza, por ejemplo el OH<sup>-</sup> y el F<sup>-</sup>. Los ácidos blandos se unen a las bases blandas principalmente

por medio de enlaces covalentes. Para que se forme un enlace covalente, los dos átomos deben ser de tamaño y electronegatividad similar. Para muchos ácidos blandos, el enlace iónico sería débil o no existente debido a la baja carga o a la ausencia de ésta. Debe señalarse que, un centro muy duro tal como el I(VII) en el peryodato o Mn(VII) en el permanganato, tendrá seguramente mucho carácter covalente en sus enlaces, de modo que la carga real se reduce muy por debajo del +7. De cualquier manera, existirá una fuerte polaridad residual. <sup>[40]</sup>

Podemos entonces definir a los ácidos y bases duras y blandas de la siguiente manera:

-Ácido duro: Son todos aquellos cationes pequeños de baja electronegatividad, alta carga y baja polarizabilidad. Ej.  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $I^{7+}$

-Ácido Blando: Son iones con baja o nula densidad de carga. Son de gran tamaño y generalmente poco electronegativos. Se polarizan con facilidad y por lo tanto tienden a formar enlaces covalentes. Ej.  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ .

-Base Dura: Son especies de alta electronegatividad como el ión fluoruro, óxidos, hidróxidos, nitratos, fosfatos, carbonatos, etc.

Es un ligante muy pequeño y electronegativo, cuya densidad electrónica se polariza difícilmente.

-Base Blanda: Son iones grandes que se polarizan con facilidad, tienen baja densidad de carga por lo que forman enlaces covalentes. Ej.  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CO$ ,  $PH_3$

Por lo tanto, podemos decir de acuerdo al principio de Pearson que:

*“Los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras, en tanto que los ácidos blandos prefieren a las bases blandas.”* <sup>[40]</sup>

### 1.6.1 La tiosemicarbazida o aminotiourea.- (TSC)

La Tiosemicarbazida, también conocida como “aminotiourea,” es una base cristalina que se obtiene calentando el hidrato de hidracina (al 85%) con un exceso de tiocianato amónico en atmósfera inerte. A diferencia de las tioureas, en la tiosemicarbazida un átomo de hidrógeno del grupo amino (H-NH) es reemplazado por una amina primaria (NH<sub>2</sub>-NH). La familia de las tioureas, cuentan con átomos de nitrógeno en su estructura pertenecientes a las aminas primarias, las mismas que pueden condensarse con una cetona o aldehído formando iminas, o también llamadas “bases de Schiff”.

La tiosemicarbazida posee en su estructura un átomo de azufre en forma de grupo “tiona” (C=S), el cual le otorga un carácter blando a la molécula, y de acuerdo al postulado de Pearson, es de esperarse que este átomo pueda coordinarse a centros metálicos voluminosos cargados positivamente (ácidos blandos) como el Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> o Hg<sup>2+</sup>.

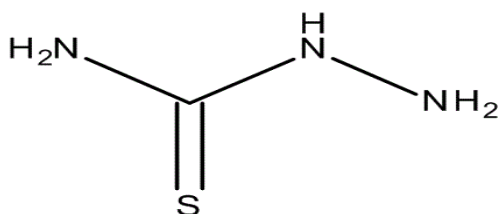


Figura 7. Estructura de la Tiosemicarbazida.

En base a este principio, es posible usar a la tiosemicarbazida como una molécula modificante en estructuras poliméricas y utilizarla como agente quelante de metales pesados.<sup>[41]</sup>El efecto quelato ocasiona que el extremo no enlazado al polímero por el efecto estérico, se coordine a iones divalentes voluminosos ya sea a través del átomo de azufre, o vía el átomo de nitrógeno que posee un carácter intermedio; es decir, entre duro y blando. En base a esta teoría, se plantea realizar la modificación química estructural del alginato de sodio oxidado con miras a su aplicación en sistemas acuosos con muestras metálicas tanto de Pb(II) y Cd(II).

Por esa razón, la modificación química del alginato de sodio con TSC es una propuesta muy atractiva para la elaboración de nuevos materiales capaces de remover metales pesados en efluentes acuosos aprovechando la sinergia que podría existir debido a la introducción de una molécula como ésta a la matriz biopolimérica pudiendo formarse redes o mallas entre las propias cadenas del polímero.

## 1.7 Sorción de metales

El proceso de sorción de metales a través de una determinada matriz puede ser mediante absorción o adsorción, siendo este último un proceso muy bien establecido para la remoción de bajas concentraciones de compuestos orgánicos u otros contaminantes nocivos para el ser humano, los mismos que provienen de grandes volúmenes de agua potable, efluentes procesados, aguas residuales y soluciones acuosas. La adsorción sobre matrices orgánicas como el uso de biomasa o carbón activado, se considera como uno de los procesos más económicos y eficientes en lo que a remoción de contaminantes orgánicos se refiere debido a su elevada capacidad de adsorción, área superficial, estructura de los microporos y principalmente por la elevada reactividad de su superficie. La adsorción luego de un determinado tiempo alcanza el equilibrio, parte crucial para el entendimiento del proceso sin importar cuantos componentes estén presentes en el sistema; la adsorción de equilibrio de elementos puros permite comprender como éstos puede ser acomodados en la superficie de un adsorbente sólido. La representación de las isotermas de adsorción puede basarse en modelos con dos, tres incluso con más parámetros. Para el caso de dos parámetros, las isotermas de Langmüir y Freundlich son ampliamente usadas para explicar los fenómenos de sorción. Otros modelos basados en las ecuaciones de Temkin, Fowler-Guggenheim, Kiselev y Hill-de Boer permiten determinar parámetros como la energía libre de adsorción, interacción energética entre moléculas adsorbidas y la formación de complejos entre el adsorbato.<sup>[42]</sup>

### 1.7.1 Modelo de Langmüir

El modelo de Langmüir asume que la energía es uniforme en toda la superficie donde se produce la adsorción, además de la no transmigración del adsorbato en el plano de la superficie. La ecuación de Langmüir puede escribirse de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración de equilibrio del soluto en el bulk de la solución ( $\text{mg.l}^{-1}$ ),  $q_m$  es la máxima cantidad de adsorción ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) y  $b$  es la constante relacionada a la energía libre de adsorción ( $\text{l.mg}^{-1}$ ). La ecuación de Langmüir puede ser linealizada de 5 maneras distintas como se puede apreciar en la Fig.8, y dependiendo del tipo de

linealización que se realice, los datos obtenidos se ajustarán con una mayor precisión al modelo. [42]

### 1.7.2 Modelo de Freundlich

La ecuación de Freundlich puede ser escrita de la siguiente manera:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

donde  $K_f$  es una constante que indica la capacidad relativa de adsorción del adsorbente,  $C_e$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio y  $n$  es una constante que indica la intensidad de la adsorción. La expresión de Freundlich es una relación del tipo exponencial y como tal, al asumir que la concentración del adsorbato aumenta, la concentración del mismo en la superficie del adsorbente aumenta también. Para determinar la máxima capacidad de adsorción, es necesario operar la concentración inicial  $C_o$  (que es constante) y las masas variables de los adsorbentes, por lo que  $\ln(q_m)$  se extrapola hasta el valor de  $\ln(q)$  para  $C=C_o$ .

De acuerdo a Hasley se puede estimar  $K_f$  según:

$$K_f = q_m / C_e^{1/n}$$

Donde  $C_o$  es la concentración inicial del soluto en el bulk de la solución ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) y  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción de Freundlich. La forma lineal de la ecuación de Freundlich se muestra en la Fig.8 [42]

Isotherm models and their linear forms

Isotherm		Linear form	Plot
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
Langmuir-1		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
Langmuir-2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. $C_e$
Langmuir-3	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e$ vs. $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir-4		$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs. $q_e$
Langmuir-5		$\frac{1}{C_e} = b q_m \frac{1}{q_e} - b$	$\frac{1}{C_e}$ vs. $\frac{1}{q_e}$

**Figura 8.** Ecuación linealizada de Freundlich y 5 maneras diferentes de linealizar la de Langmuir. [42]

# **Capítulo II**

**PARTE**

**EXPERIMENTAL**

## 2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

### 2.1 Reactivos y Materiales

El alginato de sodio, la tiosemicarbazida (TSC) y el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Chemistry. El alcohol isopropílico ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ) se obtuvo de Fermont, Monterrey S.A. El metaperyodato de sodio ( $\text{NaIO}_4$ ), el nitrato de plomo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) y el cloruro de cadmio hemi pentahidratado ( $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ) fueron adquiridos de Merck.

### 2.2 Equipo

Los espectros infrarrojos (IR) se obtuvieron de un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-1001R, modo reflectancia total atenuada en el rango de  $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Las medidas para la cuantificación de los metales se realizaron en un espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Analyst 200.

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR así como los termogramas de TG y curvas DSC se obtuvieron en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México gracias a la colaboración y apoyo de los doctores Luis Demetrio Miranda y Braulio Rodríguez Molina.

### 2.3 Procedimiento Experimental

La síntesis del alginato de sodio con tiosemicarbazida se hizo tomando como base el método de Meng Duo *et. al.*,<sup>[43]</sup> modificándose considerablemente parte del protocolo de síntesis, obteniéndose un producto con características diferentes al reportado en la literatura tanto por sus propiedades físicas como químicas.

#### 2.3.1 Síntesis

Se disolvió 1,5g de alginato de sodio en 100 ml de agua mediante agitación magnética por un periodo de 20 minutos. Luego, se agregó metaperyodato de sodio 0,08M de tal manera que la relación  $\text{Alg}/\text{NaIO}_{4(\text{ac})}$  sea 1:1 y se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente por un lapso de 6 horas en total oscuridad. Seguido de ello, la solución obtenida se precipitó gota a gota en etanol, se filtró al vacío y el precipitado se volvió a disolver en mínima cantidad de agua y se precipitó nuevamente en etanol. Este proceso de purificación



se repitió 3 veces hasta obtener un precipitado blanco muy similar a un gel, el cual se seca al vacío por 24 horas. Luego, se prepara una solución buffer de fosfatos de pH=7 al 1% con el alginato oxidado obtenido en el proceso anterior. Sobre esta mezcla se adiciona una solución de TSC 0,1M en la relación 2:1 (Alginato Oxidado: TSC). Se mantiene en agitación constante por 5 horas a 40°C aproximadamente y se agrega borohidruro de sodio 0.01M en agitación constante para luego precipitar la solución en etanol, filtrar al vacío y lavar el precipitado de color amarillo pálido con etanol varias veces. Finalmente, secar al vacío hasta sequedad y pulverizar el producto obtenido con un mortero.

### **2.3.2 Caracterización por espectroscopía ATR-IR**

La caracterización por la técnica de espectroscopía ATR-IR se realizó colocando aproximadamente 50 mg de cada muestra (Alginato de sodio, Alginato oxidado, Alg-TSC y Alg-TSC-Pb) sobre el diamante universal del plato superior del equipo, el mismo que se programó para realizar 20 scans por muestra.

### **2.3.3 Ensayos de sorción de metales ( $Pb^{2+}$ y $Cd^{2+}$ )**

Todos los ensayos de sorción se realizaron a temperatura ambiente (25 °C aproximadamente) con tubos Corning de 50 ml y agua destilada. Para la obtención del pH óptimo, se prepararon soluciones de 500 mg/l a partir de las sales respectivas de cada ión con una dosis de 0,2 g/l de Alg-TSC. En el caso de las isotermas, se varió la concentración desde 50 mg/l hasta 750 mg/l con la misma dosis de Alg-TSC y el pH se modificó utilizando HNO<sub>3</sub> al 1% v/v e hidróxido de sodio 0,05M.

# **Capítulo III**

## **RESULTADOS**

**Y**

## **DISCUSIONES**

### 3.1 Espectros ATR-IR

#### 3.1.1 Alginato de sodio

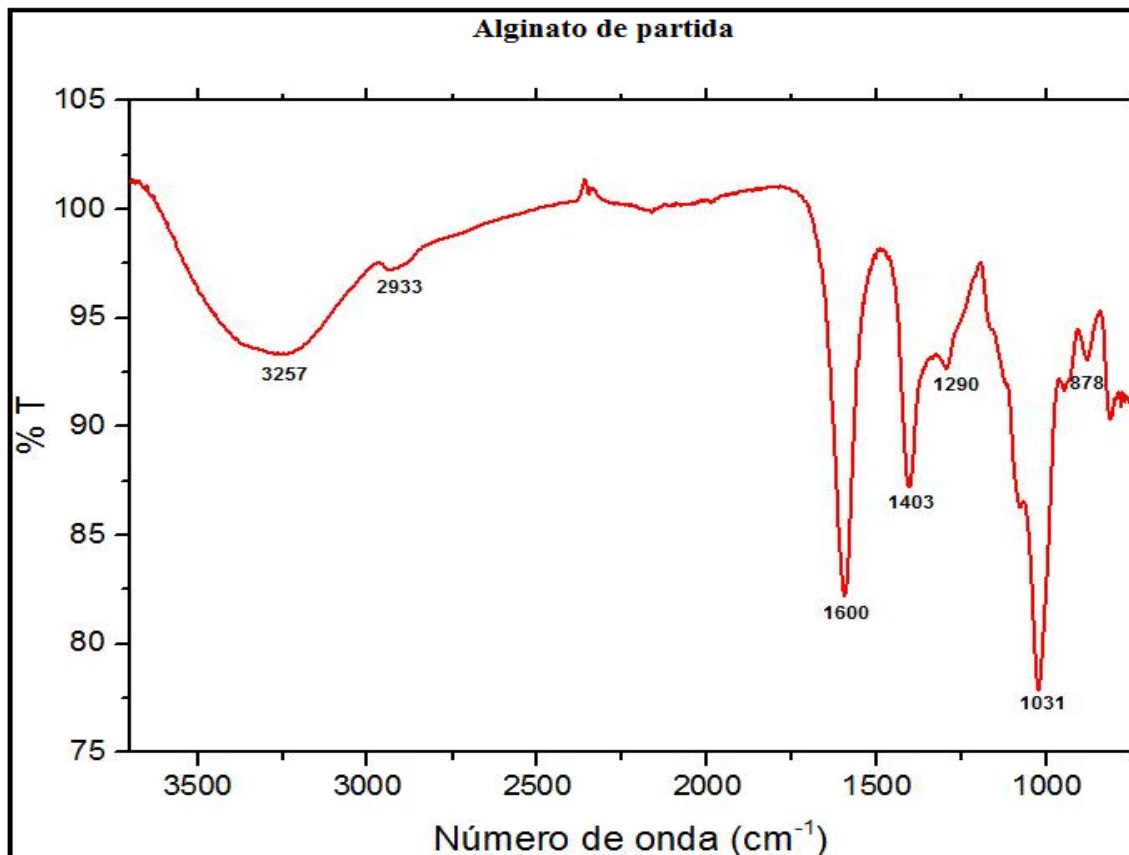


Figura 9. Espectro ATR-IR del alginato de sodio de partida.

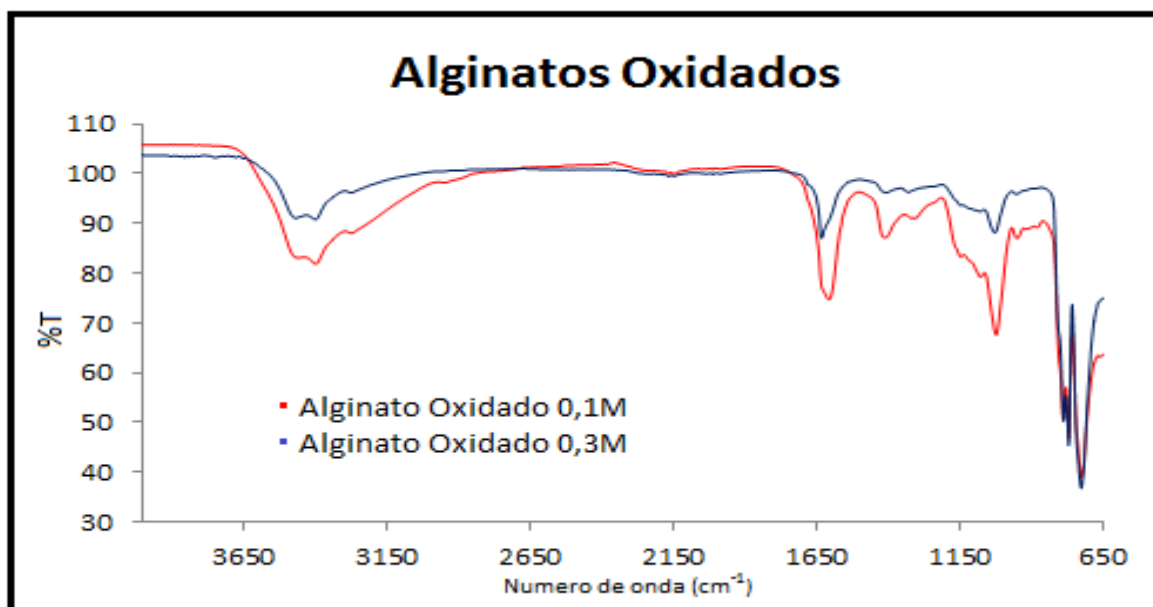
La espectroscopía ATR-IR nos permite visualizar algunos picos característicos de los grupos funcionales presentes en la estructura polimérica. El espectro ATR-IR del alginato de sodio se muestra en la Fig.9, el mismo que presenta bandas muy características en todo el espectro, por lo que es posible dividirlo en dos regiones: de 3500-1200 cm<sup>-1</sup> (correspondiente a los grupos funcionales) y de 1200-900 cm<sup>-1</sup> (correspondiente a la zona característica del polisacárido). Se aprecia una banda muy amplia que va desde 2900-3500 cm<sup>-1</sup> correspondiente al movimiento de vibración ( $\nu$ ) del grupo OH. Otras bandas muy intensas debido al movimiento  $\nu_{as}COO^-$  y  $\nu_sCOO^-$  a 1600 y 1403 cm<sup>-1</sup> respectivamente, propias del grupo carboxilato presente en la cadena polimérica, es posible apreciarlas, así como también un pico a 1031 cm<sup>-1</sup> correspondiente al  $\nu_sCO$ , movimiento característico del alginato. Una banda menos intensa a 1290 cm<sup>-1</sup> y otra similar a 2933 cm<sup>-1</sup> se atribuyen al movimiento de flexión ( $\delta$ ) y de vibración ( $\nu$ ) del enlace C-H respectivamente. <sup>[18]</sup>

**Tabla 1. Principales señales del espectro ATR-IR del alginato de sodio.**

Grupo funcional	v Experimental	v Referencia	Intensidad del pico
v OH	3500 - 3000	3500 - 2900	Fuerte
v CH	2933	2965	Débil
v <sub>as</sub> COO <sup>-</sup>	1600	1700-1600	Fuerte
v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>	1403	1414	Fuerte
δ CH	1290	1299	Débil
v <sub>s</sub> CO	1031	1030	Fuerte

### 3.1.2 Alginato oxidado

En la Fig.10 se observa el espectro ATR-IR del alginato oxidado bajo diferentes condiciones de concentración de oxidante (0,1M y 0,3M de peryodato de sodio), existiendo 3 zonas bien diferenciadas: la primera comprende de 3700-2700 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a los glicoles remanentes en la estructura polimérica; la segunda abarca desde 2700-1000 cm<sup>-1</sup> y representa la zona en la cual se encuentran los grupos funcionales del alginato oxidado.

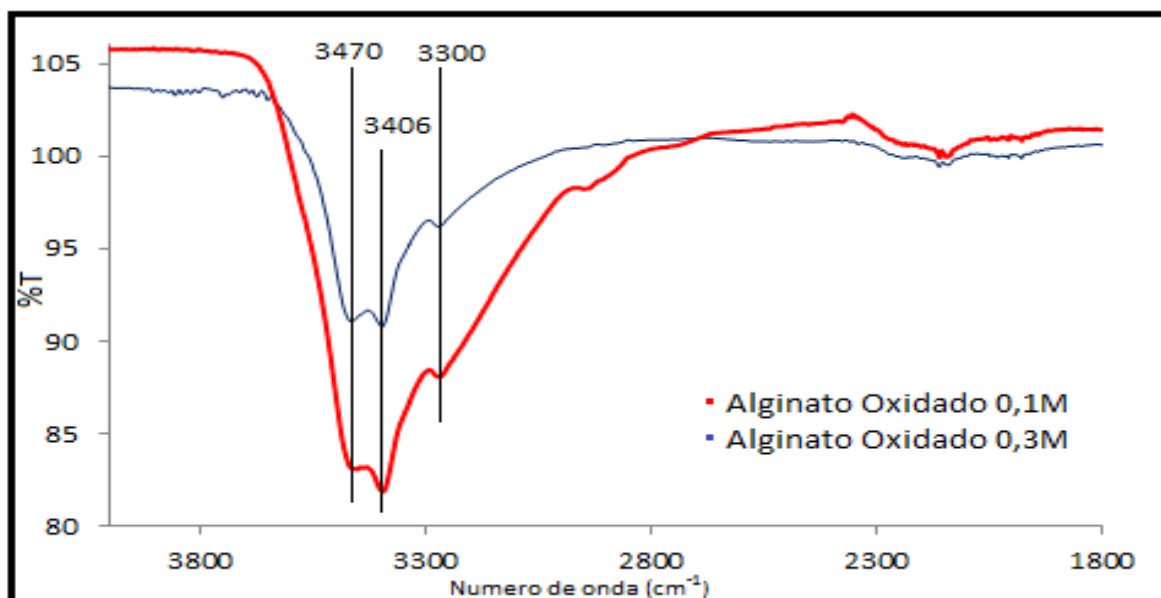


**Figura 10.** Espectro ATR-IR del alginato oxidado con 0,1M (rojo) y 0,3M (azul) de NaIO<sub>4</sub>.

Por último, se aprecia la zona de la huella digital del polímero que va desde 1000-650 cm<sup>-1</sup> en la cual casi no existe diferencias significativas. El espectro del alginato oxidado comparado con el del alginato de sodio, muestra una clara disminución en la forma y la

intensidad de la señal alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  producto de la reacción de oxidación con peryodato de sodio. Este resultado es una prueba indirecta que evidencia que la reacción de oxidación se está llevando a cabo favorablemente convirtiendo los alcoholes a grupos aldehídos que posteriormente pueden formar hemiacetales con los alcoholes vecinos propios de la estructura del polímero o con grupos hidroxilo de estructuras poliméricas cercanas.

En la Fig.11 se observa el espectro correspondiente a la primera zona de una misma muestra de alginato de sodio, oxidado con una solución 0,1M (rojo) y con 0,3M (azul) de peryodato de sodio.

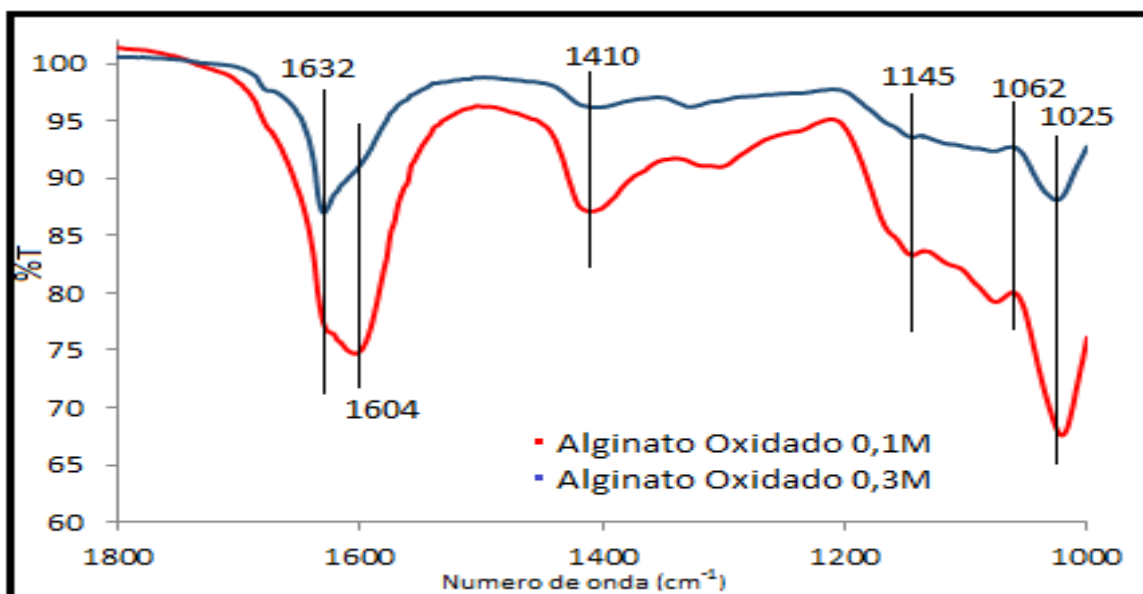


**Figura 11.** Espectro ATR-IR del alginato oxidado en función de la concentración de peryodato en la zona de  $4000-1800\text{ cm}^{-1}$ .

Se puede apreciar claramente que la muestra oxidada con una menor concentración posee señales más intensas, siendo la concentración de agente oxidante un factor que influye de manera significativa en la preservación de ciertos grupos funcionales. Se observa también que tanto para el alginato oxidado a 0,1M como para el oxidado a 0,3M, los picos a  $3470$ ,  $3406$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$  se mantienen sin mostrar desplazamiento alguno, variando únicamente la intensidad de los mismos.

La segunda zona que varía desde  $2700-1000\text{ cm}^{-1}$  se focaliza en la región comprendida entre  $1800$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ . En la Fig.12 se aprecia esta región y al igual que en el caso anterior, las señales del alginato oxidado con una menor concentración de oxidante son más intensas. Cabe resaltar que la banda correspondiente al  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$  ha variado

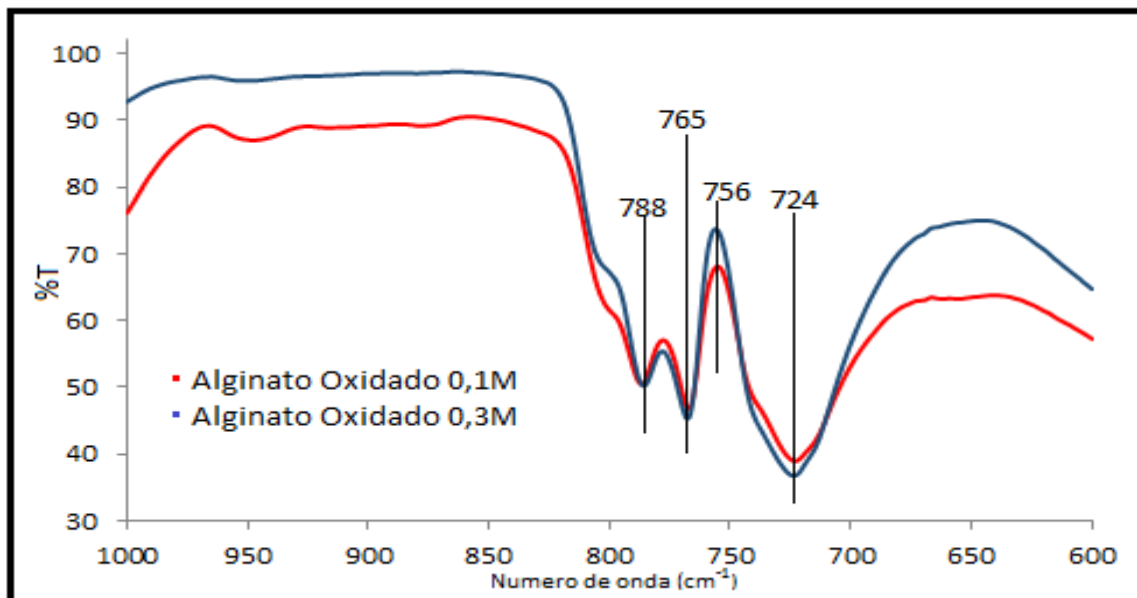
considerablemente dado que para el alginato oxidado con 0,1M de NaIO<sub>4</sub> (rojo), se logra observar la señal a 1604 cm<sup>-1</sup> mientras que para la otra muestra (azul), el pico aparece a 1632 cm<sup>-1</sup>, valor que coincide con un pequeño hombro en el espectro rojo pudiendo ser ésta una señal propia del alginato oxidado que no se logra apreciar en el espectro del alginato de sodio de partida.



**Figura 12.** Espectro ATR-IR del alginato oxidado en la región de 1800-1000 cm<sup>-1</sup>.

La señal a 1410 cm<sup>-1</sup> correspondiente al  $\nu_s\text{COO}^-$  no parece haber sido afectada salvo para la muestra oxidada con 0,3M de agente oxidante, dado que en ambos casos aparece manteniendo su desplazamiento y siendo casi proporcional a la intensidad, desapareciendo prácticamente en su totalidad para esta última condición de reacción. También es posible observar dos señales a 1145 y 1062 cm<sup>-1</sup> que en ambos casos varían únicamente en intensidad siendo la señal a 1025 cm<sup>-1</sup> la que se ha desplazado algunos cm<sup>-1</sup> con respecto a la otra muestra oxidada.

En la Fig.13 se observa la zona comprendida entre 800-650 cm<sup>-1</sup>, siendo en esta región donde se ha experimentado una serie de cambios en relación al espectro del alginato de sodio de partida. Las 3 señales a 788, 765, y 724 cm<sup>-1</sup> son un indicio de un cambio estructural considerable en la zona del anillo de la piranosa del alginato, pudiendo intuirse que una modificación química parcial está ocurriendo en la estructura polimérica producto de la oxidación con el peryodato de sodio como se suponía en la hipótesis inicial.

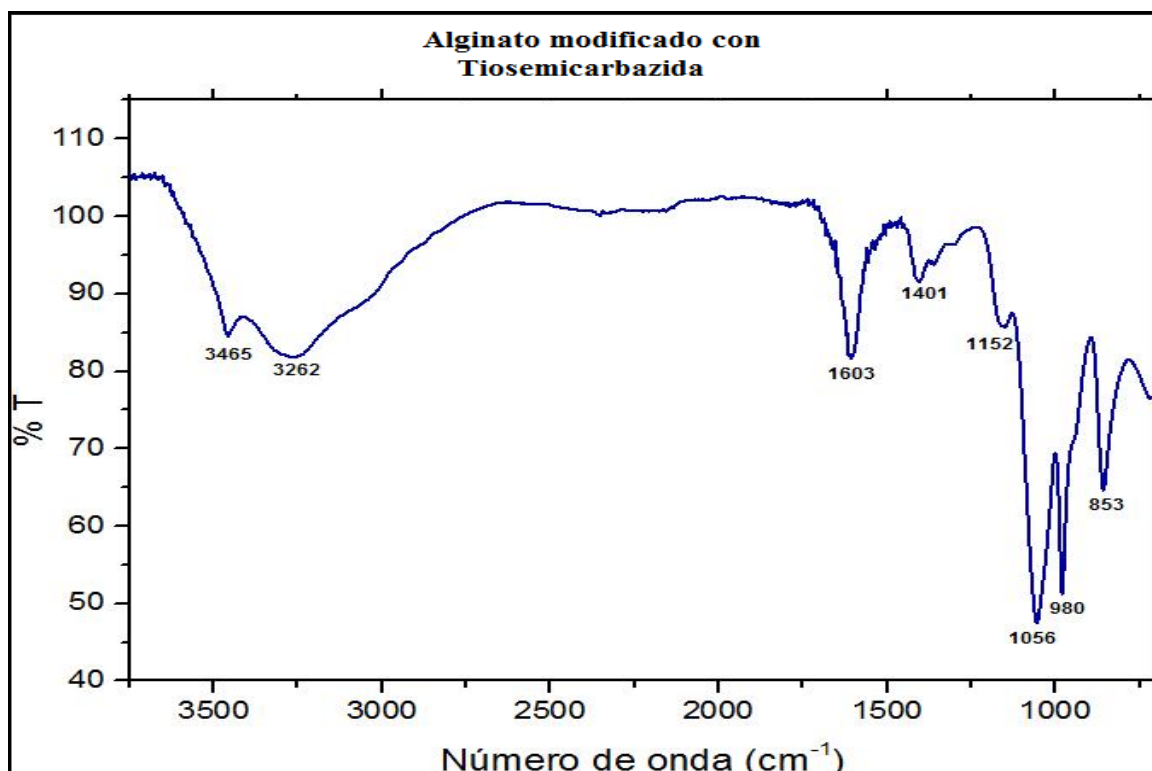


**Figura 13.** Espectro ATR-IR del alginato oxidado comprendido entre 1000-600  $\text{cm}^{-1}$ .

No existen estudios detallados acerca de las posibles atribuciones en las señales del alginato oxidado, por lo que la utilidad de la espectroscopía ATR-IR radica en evaluar los cambios significativos que pueden ocurrir tanto en la zona del anillo de la piranosa (800 - 600  $\text{cm}^{-1}$ ) como en la correspondiente al grupo hidroxilo.

### 3.1.3 Alginato modificado con tiosemicarbazida (Alg-TSC)

El espectro ATR-IR del alginato modificado con TSC puede dividirse en dos zonas como se observa en la Fig. 14; la primera entre 3500-2500  $\text{cm}^{-1}$  y la otra a partir de 1700 – 750  $\text{cm}^{-1}$  pudiendo evidenciarse algunos cambios significativos que pueden dar indicios de una posible modificación química en la estructura del polímero. Hay que tener en cuenta que la señal del grupo carbonilo (C=O) por ser muy intensa puede sobreponerse parcialmente a los movimientos de  $\delta(\text{NH-CS-NH})$  y  $\nu(\text{C=N})$  impidiendo verificar una posible modificación química con la aminotiourea.<sup>[44]</sup> A pesar de ello, el primer cambio se aprecia a 3465  $\text{cm}^{-1}$ ; dicho pico se reporta en la modificación de fibras de poliacrilonitrilo con TSC<sup>[41]</sup> y según Wiles y Suprunchuk,<sup>[45]</sup> esta señal podría atribuirse al movimiento de vibración del hidrógeno de la amina primaria enlazada al grupo tiona  $\text{H}_2\text{-N-(C=S)}$ ; además se observa a 3262  $\text{cm}^{-1}$  una señal que se atribuye al movimiento de vibración del H-N-(NH<sub>2</sub>) de la amina secundaria en la TSC.



**Figura 14.** Espectro ATR-IR del alginato modificado con tiosemicarbazida (Alg-TSC).

Los picos correspondientes al grupo carboxilato ( $1603$  y  $1401$   $\text{cm}^{-1}$ ) se observan prácticamente inalterados; sin embargo, muy cerca al pico de  $1401$   $\text{cm}^{-1}$  se aprecia un pico poco intenso aproximadamente a  $1350$   $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu(\text{C}=\text{S})$  <sup>[4,41]</sup> así como el pico a  $853$   $\text{cm}^{-1}$  <sup>[4,45,46]</sup> y  $1056$   $\text{cm}^{-1}$  <sup>[4,47]</sup> también atribuidos al grupo tiona de la TSC. Es posible notar también un ligero hombro a  $1152$   $\text{cm}^{-1}$  el cual es un indicio de la presencia de la TSC en la estructura polimérica debido a que es característico de los movimientos de tensión del grupo  $(-\text{N}-\text{CS}-\text{N}-)$ . <sup>[44]</sup> Un detalle importante a considerar es el pico muy intenso que se encuentra a  $980$   $\text{cm}^{-1}$ , el mismo que no aparece en la estructura inicial del alginato y del cual no se tiene referencia en la bibliografía pero posiblemente sea debido a la señal de algún grupo amino  $(-\text{NH}-)$  presente en la tiosemicarbazida.

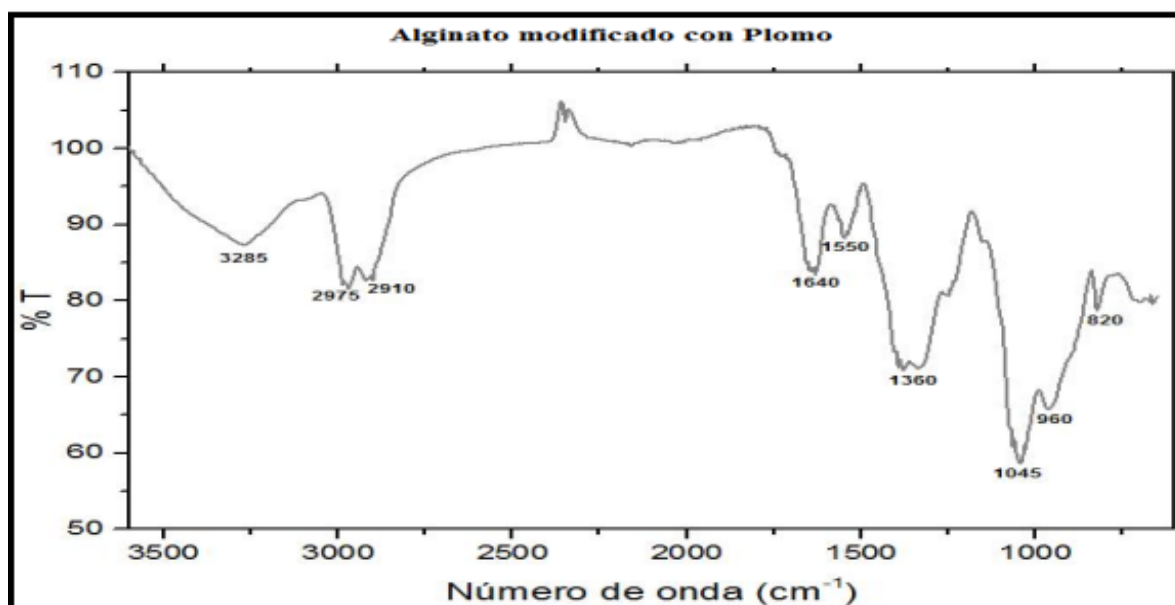


**Tabla 2. Principales señales del espectro ATR-IR del alginato modificado con TSC.**

Grupo funcional	$\nu$ Experimental (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ Referencia (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad del pico
$\nu(\text{OH})$	3500 - 3000	3500 – 2900	Fuerte
$\text{H}_2\text{-N-(C=S)}$	3465	3467	Medio - Fuerte
$\nu[\text{H-N-(NH}_2)]$	3262	3290-3240	Débil
$\nu_s \text{COO}^-$	1603	1700-1600	Fuerte
$\nu_{as} \text{COO}^-$	1401	1414	Medio – Débil
$\nu(\text{C=S})$	1350	1372	Débil
$\nu(\text{C=S})$	1056	1058	Fuerte
No identificado	980	?	Fuerte
$\delta(\text{C=S})$	853	830-805	Fuerte

### 3.1.4 Alginato modificado con tiosemicarbazida y plomo (Alg-TSC-Pb)

En la Fig.15 se observa el espectro del Alginato con Tiosemicarbazida y Plomo el cual muestra 2 zonas, siendo la primera zona (3500-2500 cm<sup>-1</sup>) la que muestra dos cambios significativos pero no menos importantes que los otros cambios en el espectro.



**Figura 15.** Espectro ATR-IR del alginato modificado con TSC luego de la sorción con 500 ppm de Pb<sup>2+</sup>.

Se observa la aparición de un pico muy intenso con dos hombros a 2975 y 2910 cm<sup>-1</sup> los cuales no se tiene referencia en la literatura y no se puede atribuir claramente a un grupo funcional en particular. Sin embargo, el segundo cambio es la desaparición del pico a 3465cm<sup>-1</sup> que posiblemente sea por las interacciones de hidrógeno entre la TSC y los grupo

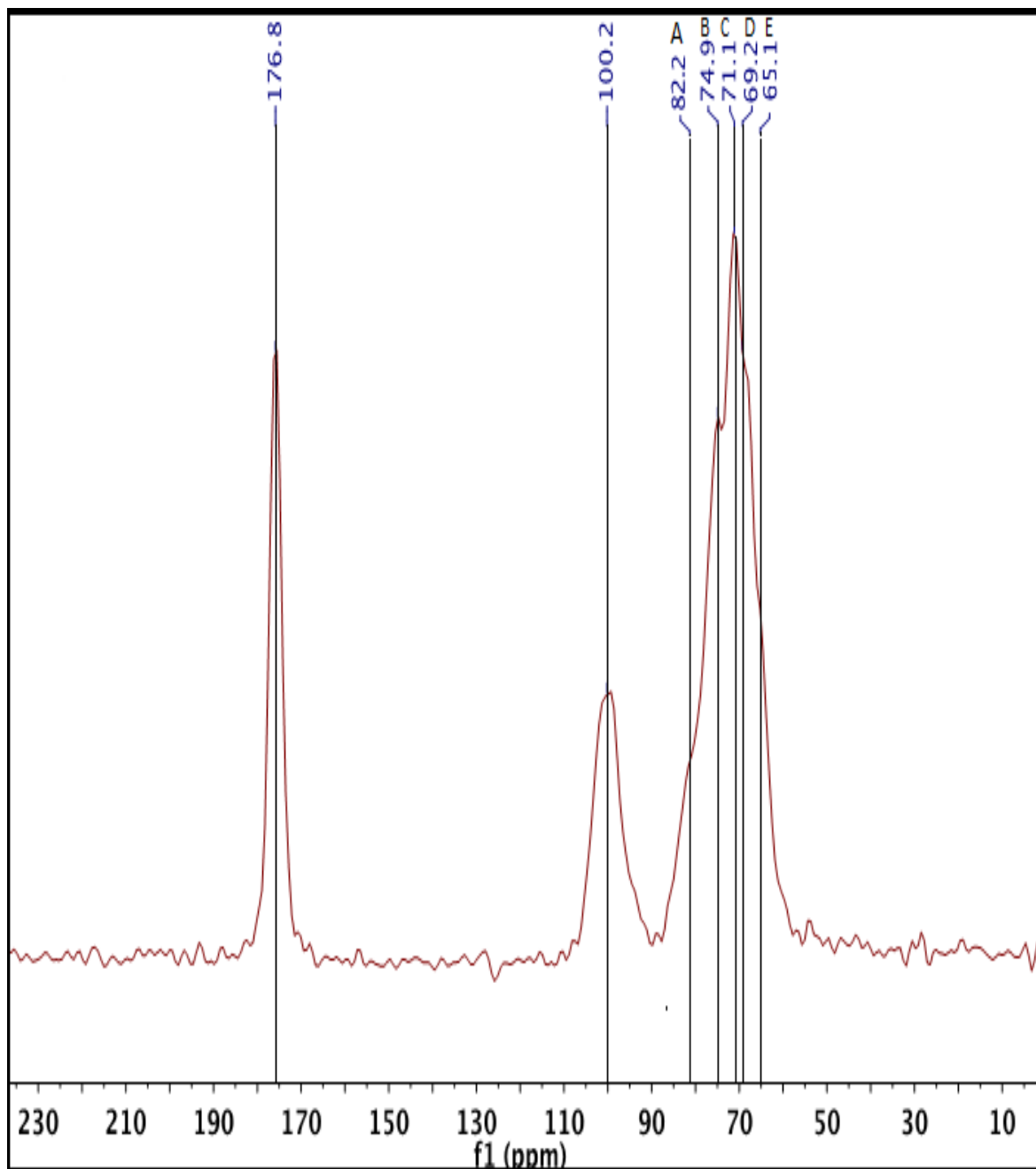
COO<sup>-</sup> presentes a lo largo de la cadena polimérica lo que explica la insolubilidad del alginato modificado en la presencia del metal. La solubilidad del alginato depende en gran medida de los ácidos carboxílicos presentes en la estructura<sup>[38]</sup>, y dado que la sorción del metal se realiza a pH = 3, la solubilidad del alginato modificado debería ser inminente en este medio; sin embargo, esto no sucede debido a que el alginato oxidado puede entrecruzarse con la TSC reduciendo así la solubilidad del mismo. Además, los grupos carboxilato del Alg-TSC compiten en el medio con los H<sup>+</sup> y Pb<sup>2+</sup><sup>[48]</sup> observándose un desplazamiento de 37 cm<sup>-1</sup> hacia mayores frecuencias de vibración correspondiente al  $\nu_{as}COO^-$  posiblemente por un efecto de compensación de la densidad electrónica perdida por el carboxilato al interactuar con el metal y favorecer así la retrodonación.<sup>[4]</sup> Además, todos los alginatos son estructuras polianiónicas que van a poder interactuar con cationes di o multivalentes; más aún, la región de los poligaluronatos pueden incluso coordinarse a iones metálicos debido al arreglo espacial entre las piranosas y los oxígenos de los grupos hidroxilo formando un tipo de interacción más fuerte que la generada únicamente por los grupos carboxilato.<sup>[8]</sup> Finalmente, en la segunda zona correspondiente a la huella digital del compuesto, se aprecian los picos correspondientes al grupo C=S que se han desplazado a menores frecuencias indicando la posible coordinación del metal a través del átomo de azufre<sup>[4,44,46]</sup> siendo las nuevas de 1045 y 820 cm<sup>-1</sup>. Más aún, se aprecia un pico a 960 cm<sup>-1</sup> que en el espectro anterior aparecía a 980 cm<sup>-1</sup> y que al no pertenecer ni al alginato ni al grupo tiona, lo más probable es que sea de una amina de la TSC que participa de la coordinación con el ión metálico.

**Tabla 3.- Principales señales del espectro ATR-IR del alginato modificado con TSC luego de la sorción en una solución de 500 ppm de Pb<sup>2+</sup>.**

Possible grupo funcional	$\nu$ SA-TSC (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ SA-TSC-Pb(cm <sup>-1</sup> )	Intensidad del pico
$\nu$ OH	3500 – 3000	3500 - 3000	Fuerte
$\nu_{as}CH_2$	No aparece	2975	Medio - fuerte
$\nu_{as}CH_2$	No aparece	2910	Medio - fuerte
$\nu_sCOO^-$	1603	1640	Fuerte
$\nu_{as}COO^-$	1401	No aparece	No aparece
$\nu(C=N)$	No aparece	1550	Medio - débil
No identificado	No aparece	1360	Fuerte
$\nu(C=S)$	1056	1045	Fuerte
No identificado	980	960	Medio - débil
$\nu(C=S)$	853	820	Medio - débil

## 3.2 Espectroscopía $^{13}\text{C}$ CP-MAS NMR

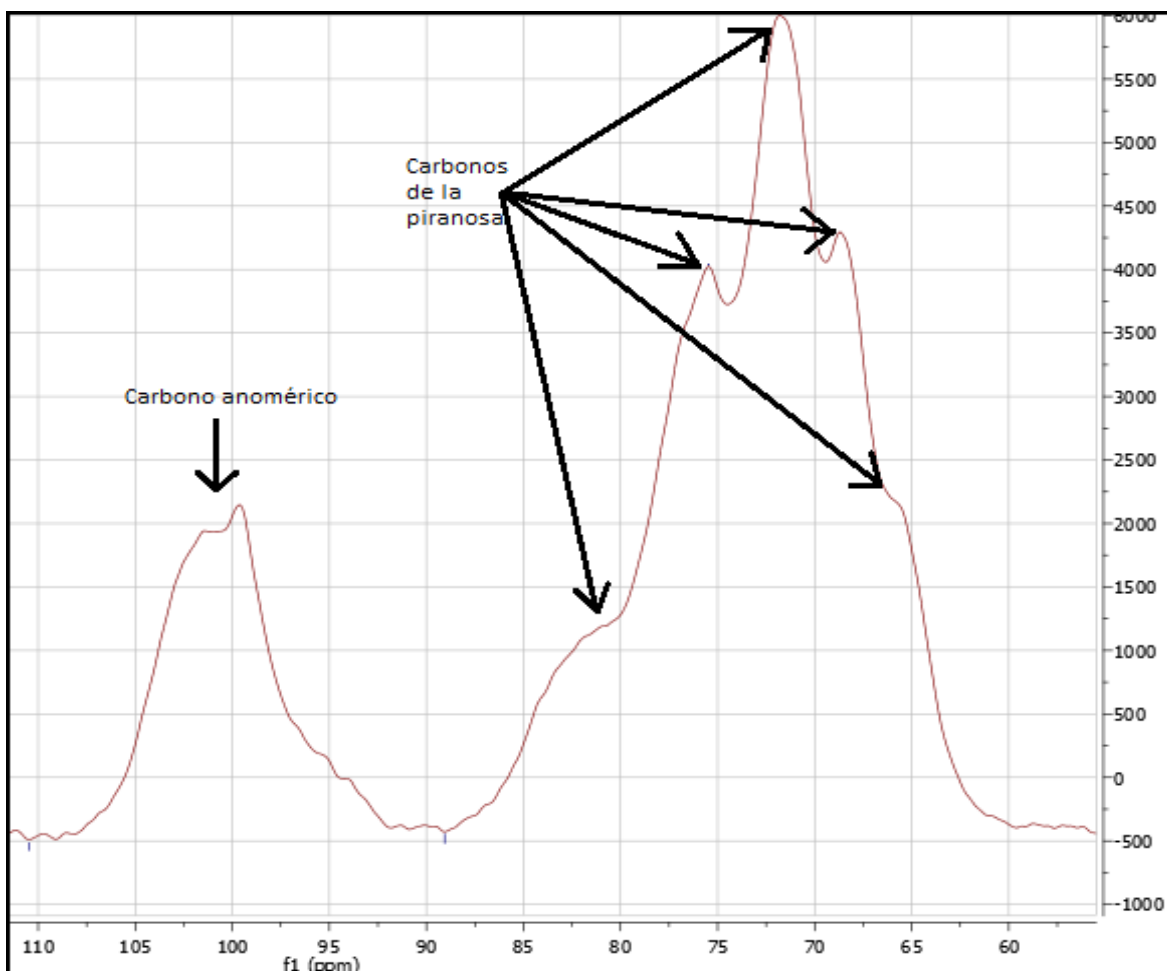
### 3.2.1 Alginato de sodio



**Figura 16.** Espectro  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR del alginato de sodio.

El espectro de  $^{13}\text{C}$  del alginato de sodio como se aprecia en la Fig. 16 se divide en tres zonas: la región correspondiente a los carbonos de la piranosa (60-90 *ppm*), el carbono anomérico (90-110 *ppm*) y el carbono carboxílico (172-180 *ppm*). En la región de la piranosa se observan 3 picos muy bien definidos (B, C y D) producto de la contribución de

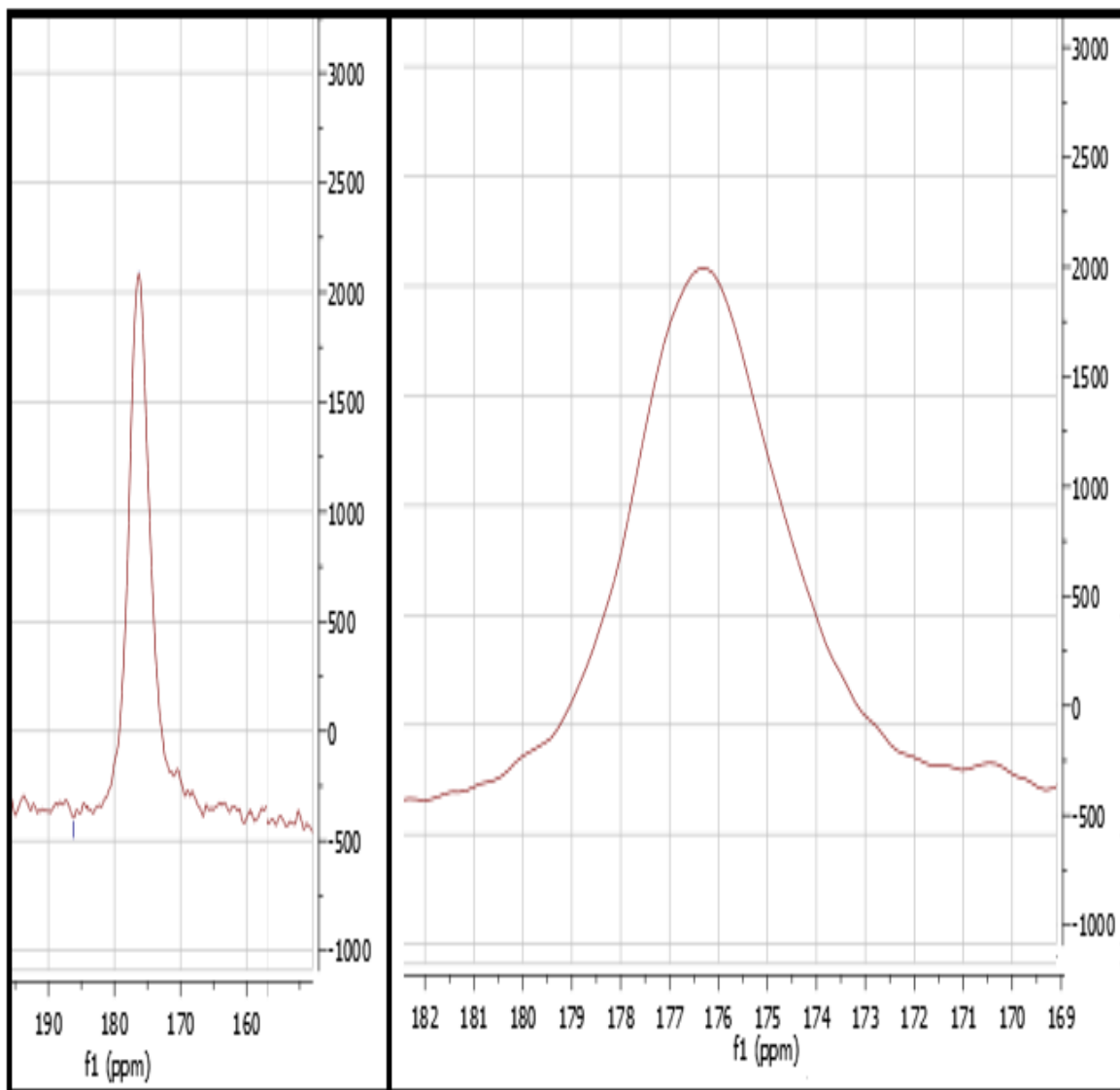
los carbonos presentes en la estructura de la piranosa de los cuales el de mayor intensidad es el más definido y corresponde a la señal C (71,1 ppm); los otros dos picos contiguos a este último corresponden a la señal D (69,2 ppm) y B (74,9 ppm). Las líneas anchas en los espectros CP-MAS hacen que no sea posible asignar con suma precisión todos los carbonos correspondientes a la estructura de la piranosa como si ocurre en los espectros obtenidos en disolución. Algunas de las señales en el espectro CP-MAS están conformadas por la contribución de más de un carbono de cada residuo de ácido manurónico y galurónico. Un claro ejemplo de este tipo de contribuciones son las señales B, C y D para las cuales su desplazamiento químico no coincide con los valores conocidos ya reportados en la literatura. Por lo general, en los espectros de CP-MAS se reportan valores de resonancia a menores frecuencias (0,6 - 4,3 ppm) en relación a los espectros obtenidos en disolución. Estas diferencias ya anteriormente reportadas en otros biopolímeros, posiblemente sean consecuencia del grado de hidratación del alginato,<sup>[17]</sup> el mismo que difiere mucho dependiendo si el polímero se encuentra disuelto o en estado sólido. Por el contrario, las señales A y E corresponden a una única contribución correspondiente al G4 y G2 respectivamente; las mismas que al no estar muy definidas ni tampoco presentar una intensidad considerable en relación a los picos vecinos, podrían ser un indicio de que el polímero presenta una mayor proporción de grupos M que grupos G. Otra señal muy importante es la que se encuentra a 100,2 ppm correspondiente al carbono anomérico, los mismos que son más sensibles a los cambios en su vecindad exhibiendo una banda que no presenta finura en comparación a la señal C como se puede apreciar en la Fig.17



**Figura 17.** Zoom del espectro  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR de la zona correspondiente al enlace glucosídico y al anillo de la piranosa.

Mientras que en los espectros en disolución es posible diferenciar las señales de los carbonos en el anillo de la piranosa debido a sus desplazamientos químicos, en los espectros de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS las señales son más anchas, además de estar superpuestas, pudiendo obtenerse información de la estructura en bloque únicamente.<sup>[17]</sup>

Finalmente a 176,8 ppm aparece la señal correspondiente al carbono del grupo carboxilato presente en la estructura polimérica como se aprecia en la Fig.18. Una característica importante del pico correspondiente al grupo carboxilato es la simetría, lo que implica que los carbonos del  $\text{COO}^-$  del alginato se encuentran uniformemente repartidos en la región correspondiente al ambiente químico del  $\text{COO}^-$ . Por esa misma razón, cualquier alteración sobre esta señal, es un indicio evidente de que químicamente está cambiando el entorno de los carbonos del grupo carboxilato, siendo esto una primera señal de que la estructura química del polímero ya no es la misma que al inicio.



**Figura 18.** Dos imágenes de la señal correspondiente al C6. La izquierda corresponde al pico visto de lejos mientras que la derecha corresponde a una vista detallada de la simetría del mismo.

**Tabla 4.-** Comparación de los desplazamientos químicos del alginato de sodio con los valores obtenidos según Salomonsen et, al.,<sup>[17]</sup>

<b>RESULTADOS DE <math>^{13}\text{C}</math> CP-MAS NMR DEL ALGINATO DE SODIO</b>			
<b>Grupo funcional</b>	<b><math>\delta</math> Experimental (ppm)</b>	<b><math>\delta</math> Referencia (ppm)</b>	<b>Intensidad del pico</b>
<b>COO-</b>	<b>176,8</b>	<b>172-180</b>	<b>Fuerte</b>
<b>C-O-C</b>	<b>100,2</b>	<b>90-110</b>	<b>Medio –fuerte</b>
<b>A = G4</b>	<b>82,2</b>	<b>82,8</b>	<b>Fuerte</b>
<b>B</b>	<b>74,9</b>	<b>76,4</b>	<b>Medio-fuerte</b>
<b>C</b>	<b>71,1</b>	<b>71,6</b>	<b>Muy débil</b>
<b>D</b>	<b>69,2</b>	<b>68,4</b>	<b>Medio</b>
<b>E = G2</b>	<b>65,1</b>	<b>65,5</b>	<b>Muy débil</b>

### 3.2.2 Alginato de sodio oxidado

El espectro de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido del alginato oxidado se muestra en la Fig.19 y al igual que en el caso del alginato de sodio, se puede dividir en las mismas 3 regiones que el caso anterior: la correspondiente a los carbonos de la piranosa (60-85 ppm), el carbono anomérico junto con los carbonos hemiacetálicos (85-110 ppm) y el carbono del grupo carboxilato (172-180 ppm).

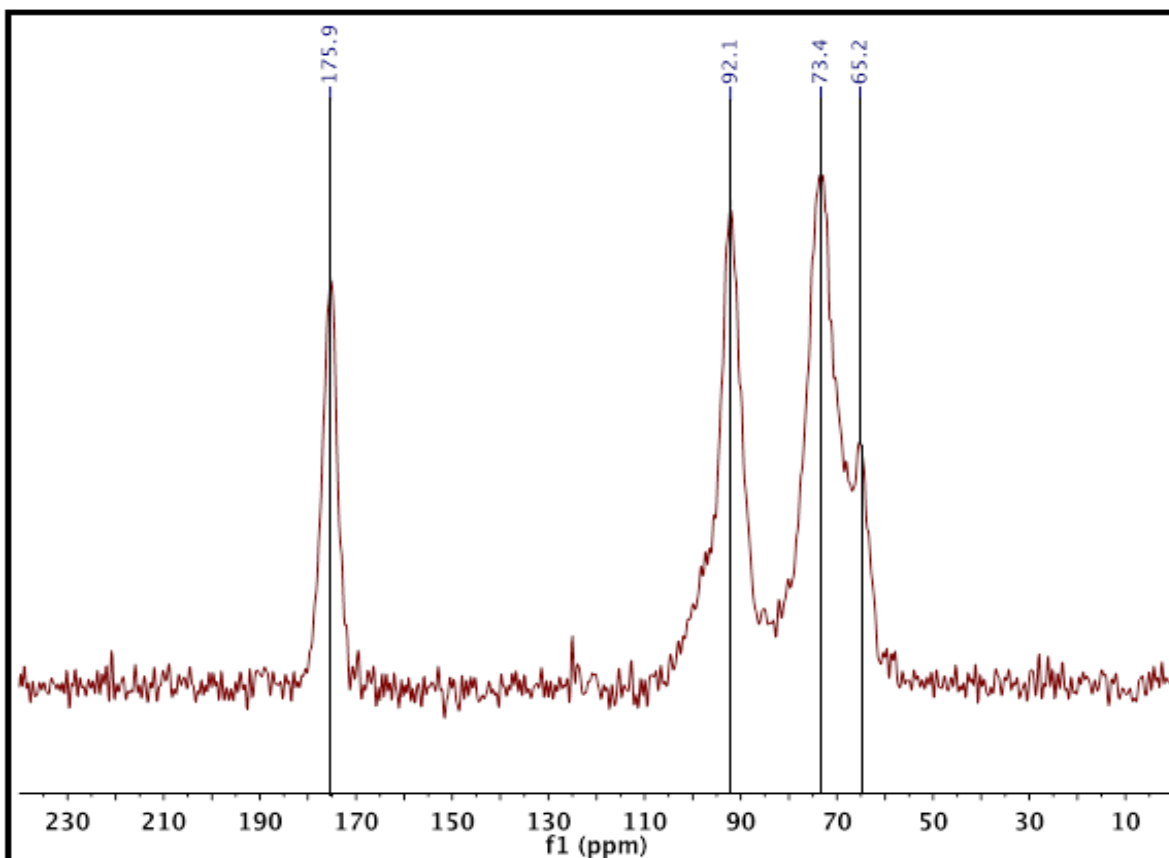
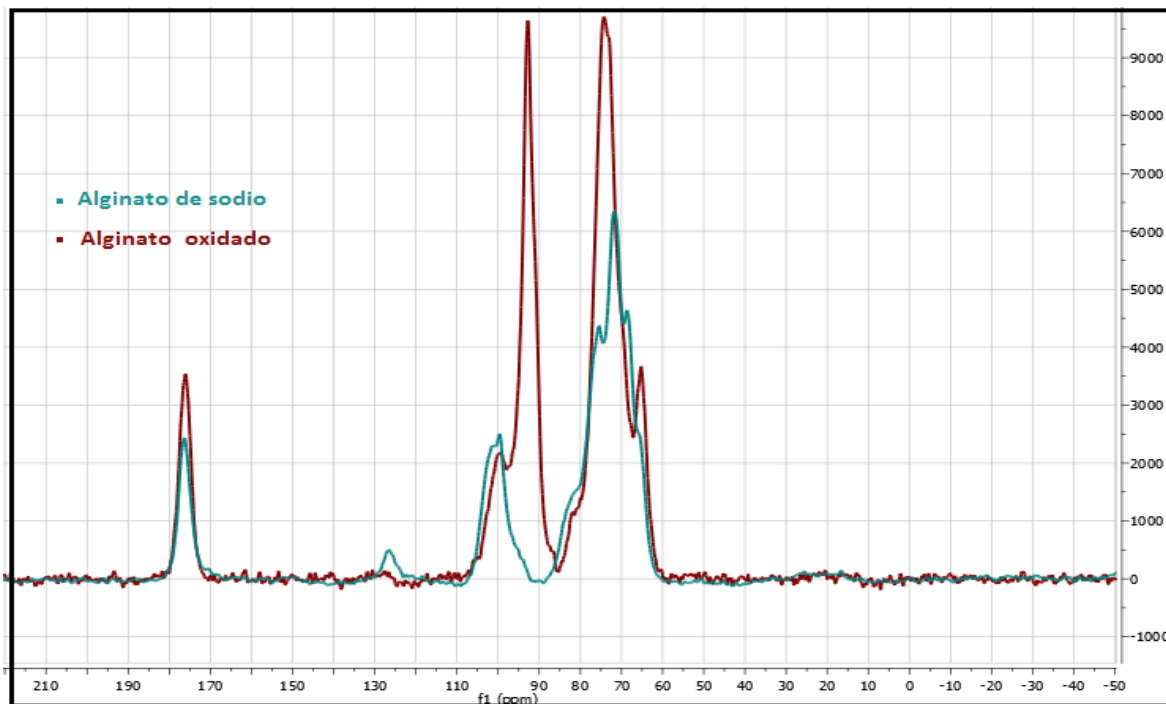


Figura 19. Espectro  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR del alginato oxidado.

En la zona de los carbonos de la piranosa, se aprecia que a 65,2 ppm y 73,4 ppm aparecen dos posibles nuevas señales no observadas en el espectro anterior. La primera corresponde al carbono G2 y se ubica a 73,4 ppm, y a diferencia del espectro del alginato de sodio, su resolución y definición permiten suponer que no se ha visto seriamente afectado durante la oxidación, cosa que si ocurre con el pico más intenso del alginato de partida correspondiente a la señal C y que según Salomonsen *et. al.*,<sup>[17]</sup> representa la contribución de los carbonos M2 y M3 y que ya no se aprecia en el espectro del alginato oxidado. Este singular resultado desdice lo que afirman algunos autores acerca de que la oxidación se produce preferentemente sobre los bloques G.<sup>[11,33]</sup>

La desaparición de las señales denominadas como A, C y D que se apreciaban en el espectro del alginato y ya no se observan en la Fig.19, son propias de las contribuciones de los grupos G y M del polímero, y su ausencia es debido a la oxidación que altera el entorno químico de los carbonos de la piranosa, desapareciendo sus señales en el espectro del alginato oxidado a consecuencia de que la reacción de Malaprade no ocurre exclusivamente sobre los bloques G. Sin embargo, la prueba irrefutable que confirma la oxidación del alginato es la señal que aparece a 92,1 ppm correspondiente a los carbonos de los hemiacetales formados con los grupos –OH vecinos a los aldehídos producto de la oxidación con el peryodato de sodio como ya está reportado en la literatura. [31,33,34]

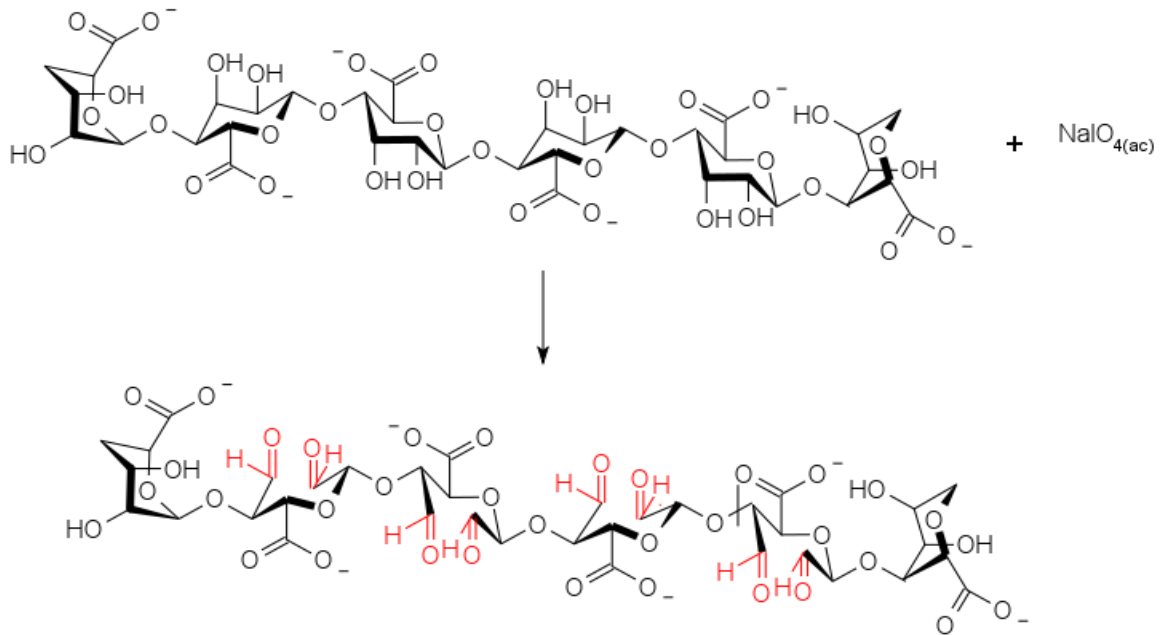
En la Fig. 20 se observa las diferencias existentes entre la estructura inicial del biopolímero con relación al alginato oxidado habiendo diferencias tanto en la zona correspondiente al enlace glucosídico como en el anillo de la piranosa. El pequeño pico que se aprecia a 130 ppm aproximadamente en el espectro del alginato es producto de las impurezas propias del material debido a la presencia de polifenoles. [49] El pico correspondiente al carbono del carboxilato se mantiene sin alterarse a 175,4 ppm, lo que corrobora la hipótesis inicial de que la oxidación se produce exclusivamente en los glicoles presentes en el alginato sin afectar a los grupos carboxilato.



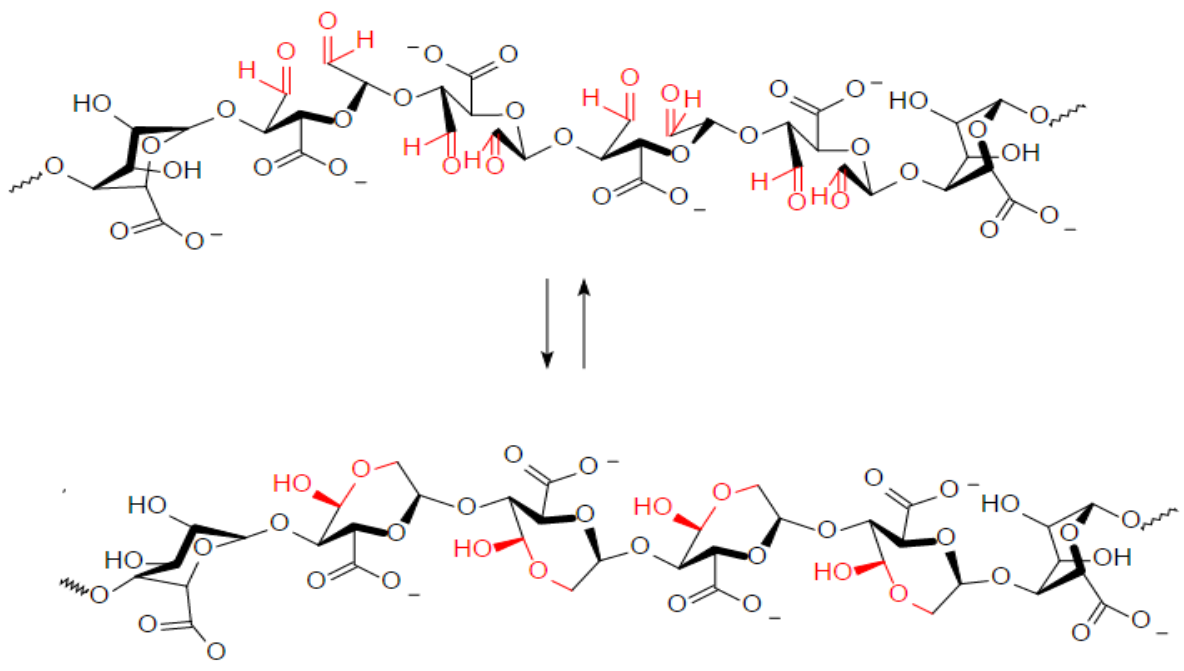
**Figura 20.** Superposición de espectros  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR del alginato de sodio (celeste) y del alginato oxidado (guinda).



En la Fig. 21 se propone la reacción que ocurre con al alginato oxidado en medio acuoso y en la Fig 22 el equilibrio existente entre los aldehídos y hemiacetales.



**Figura 21.** Reacción de oxidación del alginato de sodio con  $\text{NaIO}_4$ .



**Figura 22.** Reacción de equilibrio entre el aldehído y los hemiacetales en medio acuoso.

Tabla 5.- Desplazamientos químicos reportados por Salomonsen et. al., [17] \* El valor de referencia para el carbono del hemiacetal corresponde a la ref. [34].

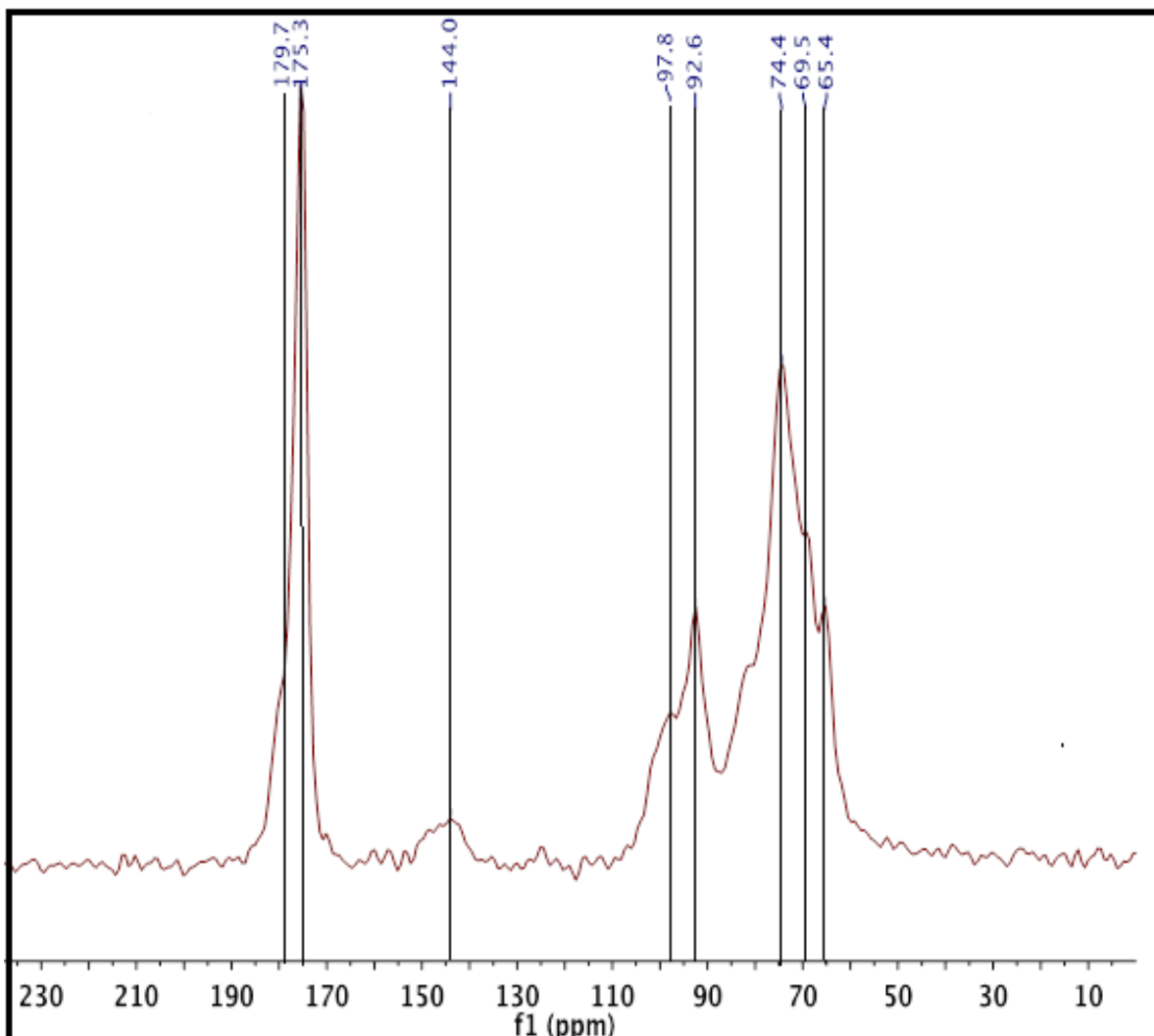
<b>RESULTADOS DE <math>^{13}\text{C}</math> CP-MAS NMR DEL ALGINATO DE SODIO OXIDADO</b>			
<b>Grupo funcional</b>	<b><math>\delta</math> Experimental (ppm)</b>	<b><math>\delta</math> Referencia (ppm)</b>	<b>Intensidad del pico</b>
COO-	175,4	172-180	Fuerte
R <sub>1</sub> HC(OH)OR	92,1	92,2*	Muy fuerte
B	73,4	71,6	Muy fuerte
G2	65,2	65,5	Medio - débil

### 3.2.2.1 Primera etapa: Oxidación del alginato de sodio

La reacción de oxidación del alginato se lleva a cabo en un medio acuoso bajo total oscuridad a temperatura ambiente para evitar una excesiva despolimerización, dado que durante este proceso se forman algunos radicales alcóxido que favorecen la despolimerización al igual que la luz.<sup>[26,33]</sup> La formación de los aldehídos ocurre en una primera estancia (aproximadamente los 10 primeros minutos de la reacción de oxidación) para luego de un corto tiempo dar paso a la formación de los hemiacetales<sup>[31]</sup> dado que los aldehídos reaccionan con los hidroxilos de su entorno cercano para dar paso a la formación de hemiacetales como se evidencia en el espectro de  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR de la Fig.20. La formación de los hemiacetales de alguna u otra manera favorece la modificación química indirectamente dado que protegen a los aldehídos que de no encontrarse en esta forma, probablemente podrían reaccionar y sobreoxidarse pasando a formar ácido carboxílico, cosa que no se evidencia en los resultados espectroscópicos.

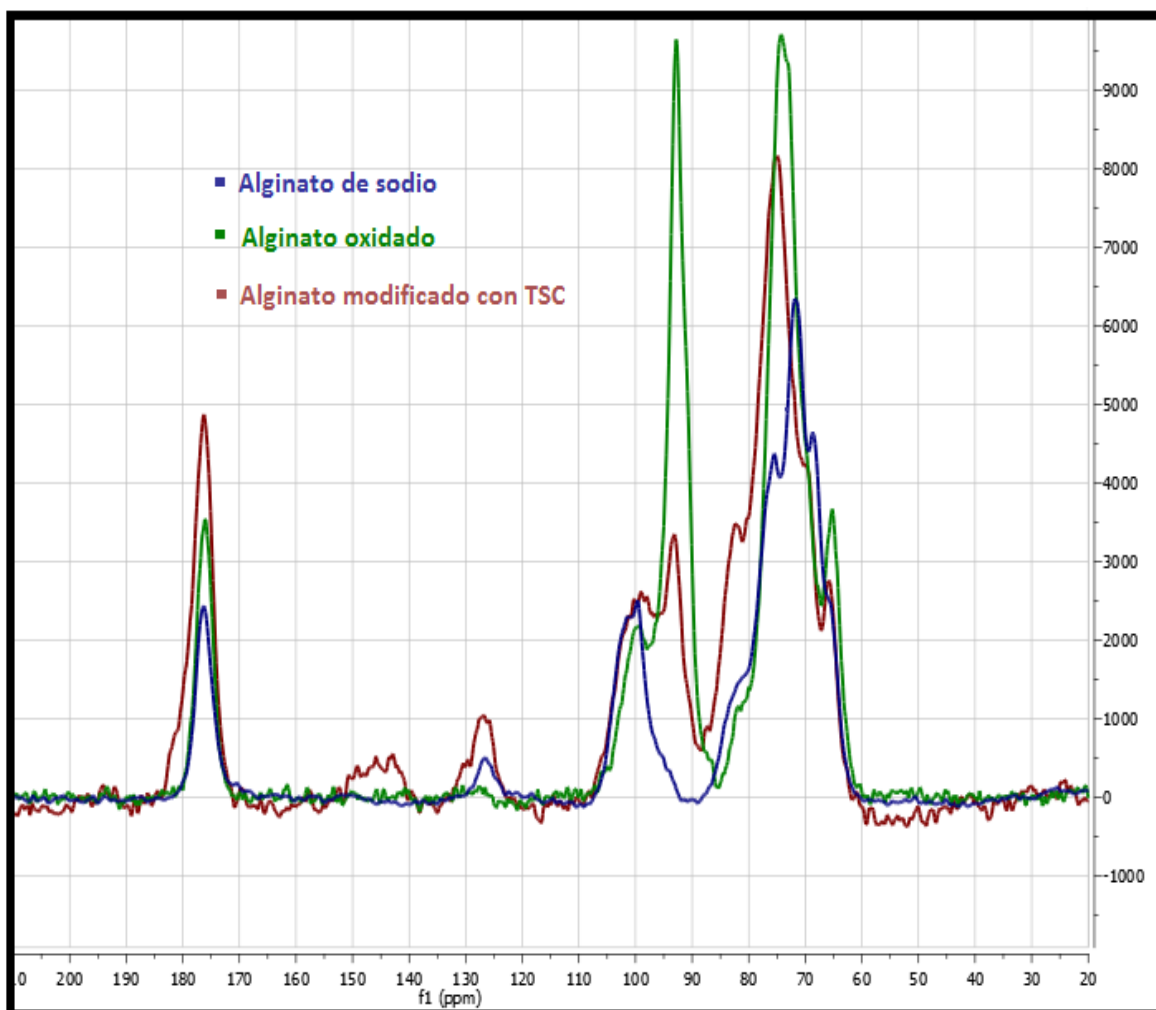
### 3.2.3 Alginato modificado con tiosemicarbazida (Alg-TSC)

La modificación química del alginato de sodio con tiosemicarbazida se fundamenta entre la reacción de los grupos aldehídos presentes en las cadenas poliméricas del alginato oxidado con los grupos amino (-NH<sub>2</sub>) de la tiosemicarbazida. Esta reacción entre un aldehído y un grupo amino produce una imina que se procede a reducir con borohidruro de sodio para dar paso a una amina. Cabe indicar que este proceso de síntesis depende mucho de las condiciones de pH y temperatura para favorecer un adecuado enlace entre la amina primaria de la TSC y los carbonos hemiacetálicos que pasan a su forma de aldehído para verse así favorecido el ataque nucleofílico por parte del par de electrones libre de la amina hacia los C2 y C3 que post oxidación, son susceptibles a reaccionar modificándose de esta manera la estructura del biopolímero.



**Figura 23.** Espectro  $^{13}\text{C}$  CP-MAS del alginato de sodio modificado con TSC.

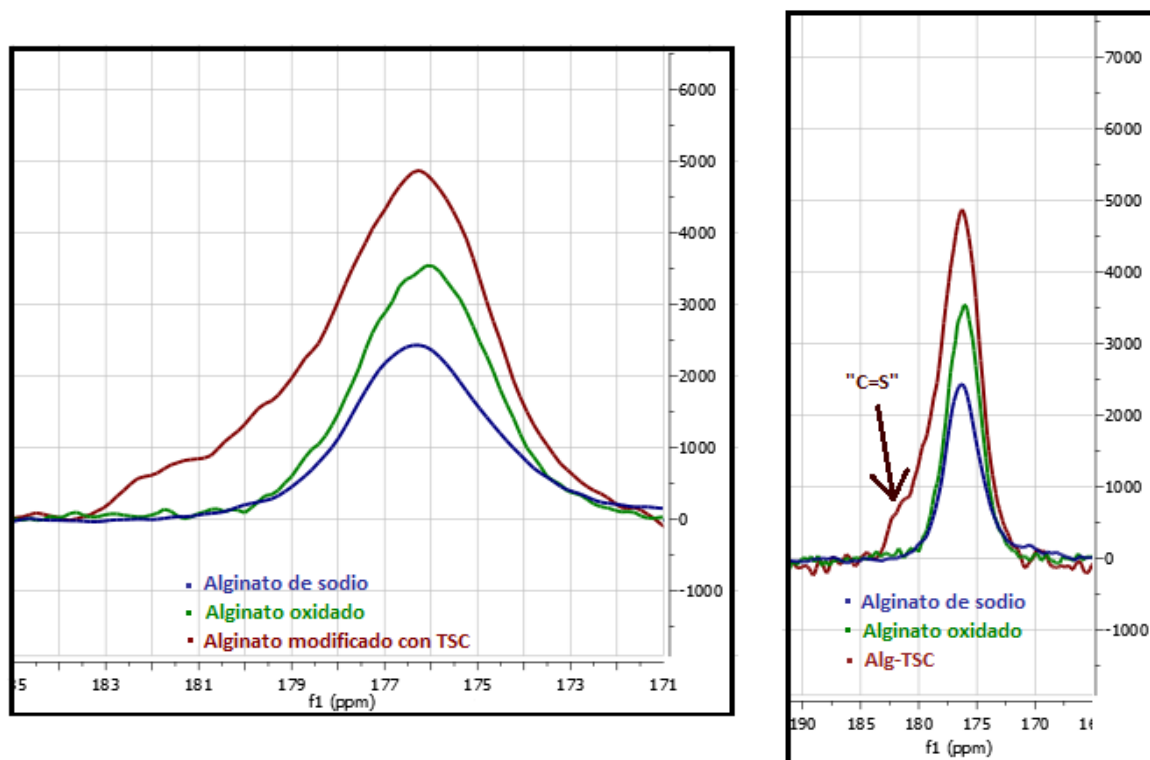
En el espectro de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR del Alg-TSC (Fig.23) se puede apreciar 4 zonas a diferencia de los espectros del alginato de sodio y el alginato oxidado. La primera zona correspondiente al anillo de la piranosa (60-85 *ppm*) evidencia ligeros cambios en comparación al espectro del alginato oxidado; siendo todo lo contrario lo que evidencia la segunda zona atribuida a los hemiacetales no modificados y al carbono anomérico (85-110 *ppm*). La tercera zona que corresponde a una banda ancha y muy poco intensa que no se aprecia ni en el espectro del alginato de sodio ni en el del alginato oxidado se ubica entre (140-150 *ppm*). Por último, se observa entre (170-185 *ppm*) la banda correspondiente a los carbonos del grupo carboxilato.



**Figura 24.** Superposición de espectro de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS del alginato de sodio (azul), del alginato oxidado (verde) y del alginato modificado con TSC (guinda).

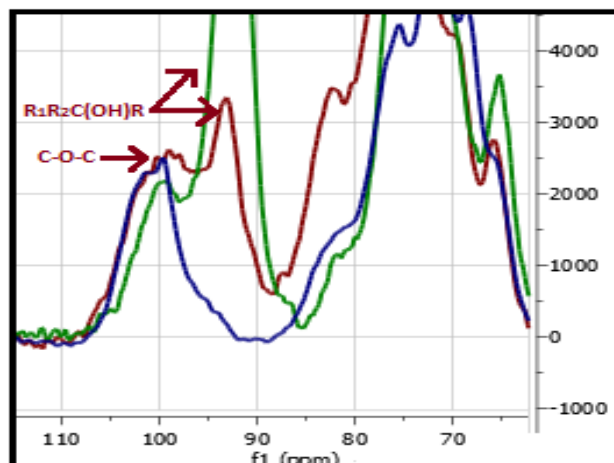
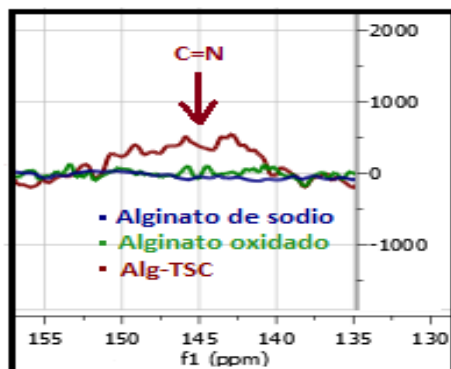
Un detalle a resaltar para el caso particular de esta banda, es que a parte de la intensidad que presenta con respecto a los dos espectros anteriores, la asimetría alrededor de los 180 *ppm* es posiblemente un indicio de que un nuevo grupo funcional en la estructura del alginato está presente tal como se aprecia en la superposición de espectros en la Fig 24. La mayor intensidad del pico se podría atribuir al hecho de que los carbonos del grupo carboxilato se encuentran más expuestos producto de la despolimerización ocurrida tanto en la reacción de oxidación como en el proceso de aminoficación reductiva en el cual se produce el ataque de las aminas primarias de la tiosemicarbazida a los aldehídos del alginato oxidado; no obstante, la asimetría a campos bajos no puede atribuirse a este hecho siendo lo más probable que dicha anomalía en la forma del pico sea consecuencia del movimiento del carbono del grupo tiona ( $\text{C}=\text{S}$ ) dado que sus desplazamientos de acuerdo a la literatura corresponde a la zona de dicho fenómeno. Este resultado respalda la hipótesis

inicial acerca de la modificación química; López-Torres *et al.*,<sup>[46]</sup> reporta mediante el análisis de CP-MAS que el desplazamiento del carbono de la tiona se encuentra a 181 ppm, valor que prácticamente coincide con lo obtenido en el Alg-TSC como se aprecia en la Fig. 25.



**Figura 25.** Dos imágenes de la señal correspondiente al C6. La izquierda corresponde a la superposición de los picos visto a detalle mientras que la derecha corresponde a una vista detallada a distancia donde se resalta la asimetría en la señal del espectro del Alg-TSC.

Es notoria la casi superposición de los picos tanto del alginato de sodio como del alginato oxidado, observándose a partir de 180 ppm un ligero hombro hasta los 183 ppm que a esperar de la reacción entre la amina libre del agente modificante y los grupos aldehídos del alginato oxidado, sea consecuencia del carbono de los grupos tiona de la tiosemicarbazida que se encuentran formando parte de la nueva estructura polimérica corroborando de esta manera lo ya observado en el espectro ATR-IR del Alg-TSC. Otro indicio que respalda la modificación química del alginato de sodio, es la señal ubicada en la tercera zona que según López-Torres *et al.*,<sup>[46]</sup> corresponde al desplazamiento característico de las iminas ubicado entre (141,5-149,5 ppm), rango de valores que coincide con el obtenido en el espectro de <sup>13</sup>C CP-MAS NMR como se observa en la Fig. 26.



**Figura 26.** Imágenes detalladas de los 3 espectros superpuestos. La izquierda corresponde a la posible señal de la imina formada mientras que la derecha corresponde a las señales del enlace glucosídico y hemiacetal con parte del espectro de los carbonos de la piranosa.

Cabe resaltar que la intensidad del pico de la imina formada es muy poco intenso debido a que la formación de éstas no se ve favorecida en medio acuoso, sino principalmente en medio metanólico como también con solventes iónicos.<sup>[50]</sup> Además, al llevarse a cabo la reacción de aminación reductiva en solución acuosa, no se favorece la reducción de la posible imina formada<sup>[35,36]</sup> porque el borohidruro de sodio reduce preferentemente al agua dado que durante el proceso de síntesis se observa el desprendimiento de burbujas como consecuencia de la reducción de la misma, además de olores desagradables característicos del sulfuro de hidrógeno, disminuyendo de esta manera la capacidad quelante del posible modificado dado que la propuesta se basa en la coordinación a los iones metálicos a través del átomo de azufre como de las aminas libres. La disminución de la intensidad del pico de los carbonos hemiacetálicos, indica que se ha producido una reacción entre los carbonos que en un principio formaban los hemiacetales, con la amina libre de la TSC. Esto se debe a que el proceso de amino-reducción se favorece la desprotección de los hemiacetales desplazando el equilibrio hacia la formación de aldehídos, los mismos que reaccionan con la tiosemicarbazida; esto se evidencia en la clara disminución de la intensidad del pico como se aprecia en la imagen derecha de la Fig. 24. El pico que se encuentra contiguo al carbono anomérico (C-O-C) es un indicio de que a pesar de haberse llevado a cabo la modificación, no todos los hemiacetales pasaron a la forma aldehído, observándose su presencia en el espectro del alginato modificado con la tiosemicarbazida. En la Fig. 27 se propone la posible estructura del Alg-TSC teniendo en cuenta los resultados obtenidos por los espectros de CP-MAS.

Tabla 6.- Comparación de los desplazamientos químicos con los valores obtenidos según López-Torres et. al.,<sup>[46]</sup> para los desplazamientos de la tiona (C=S) y la imina (C=N).

RESULTADOS DE <sup>13</sup> C CP-MAS NMR DEL ALGINATO DE SODIO MODIFICADO CON TIOSEMICARBAZIDA			
Grupo funcional	δ Experimental (ppm)	δ Referencia (ppm)	Intensidad del pico
C=S	180-183	181	Muy débil
COO-	175,8	172-180	Fuerte
C=N	140-150	140-150	Muy débil
C-O-C	100,2	90-110	Medio -Débil
R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> C(OH)OR	97,8	90-110	Medio -Fuerte
Piranos	69,2 – 75	60-90	Débil

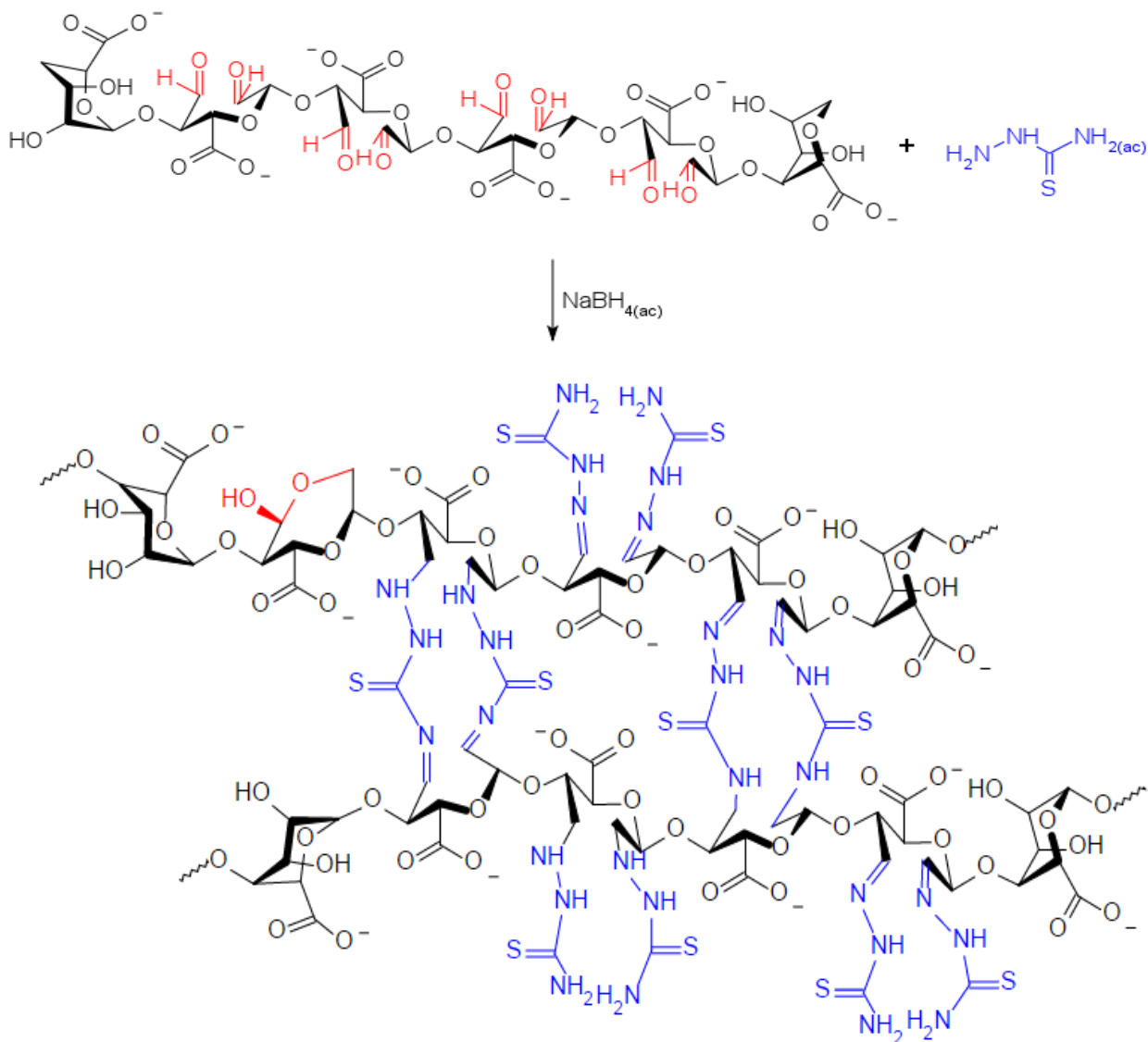


Figura 27. Reacción de amino-reducción de alginato oxidado y la estructura propuesta del alginato modificado con tiosemicarbazida (Alg-TSC).

### **3.2.3.1 Segunda etapa: amino-reducción de alginato oxidado**

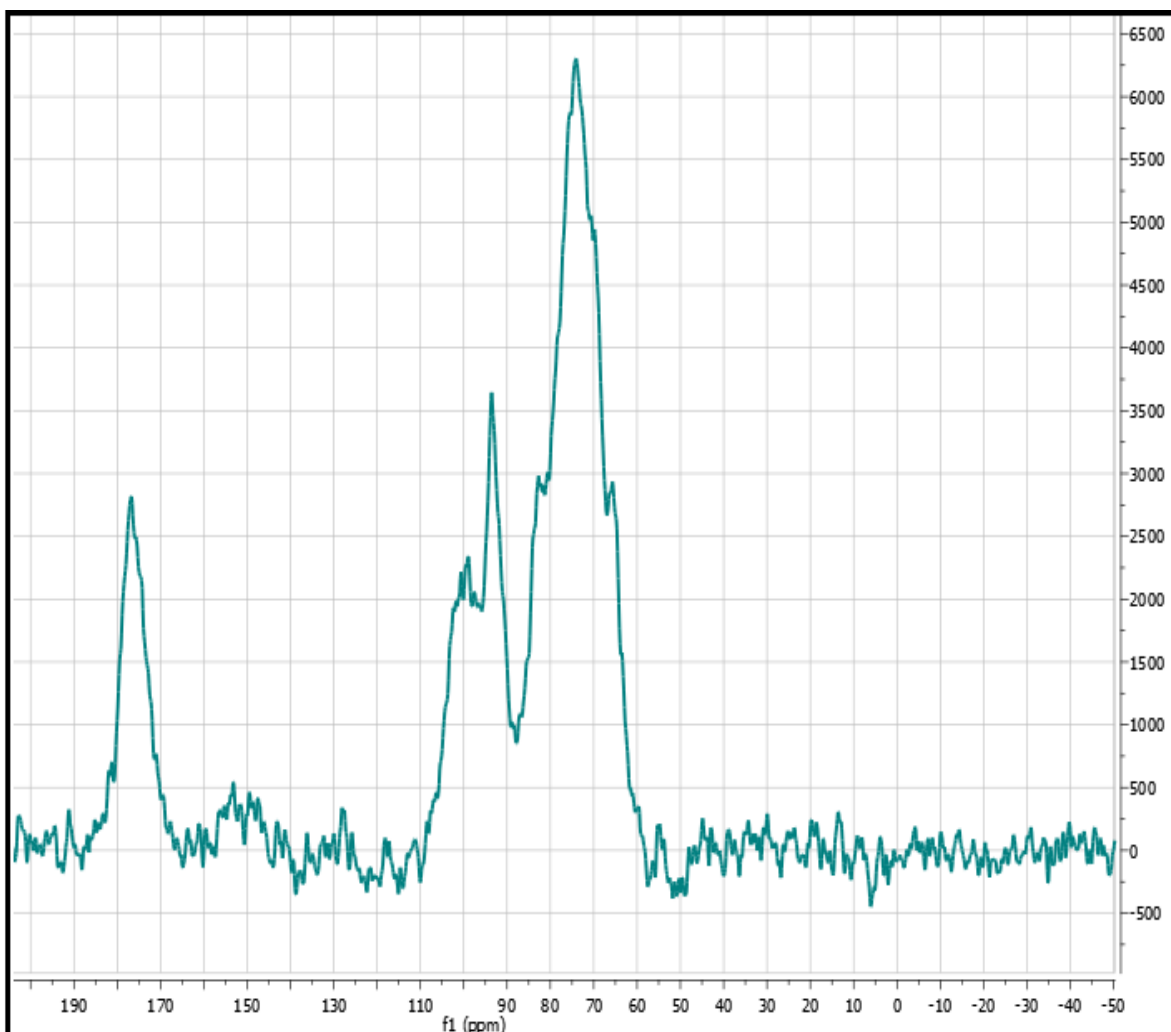
La aminación reductiva de aldehídos se lleva a cabo en la mayoría de ocasiones bajo el tipo de reacciones one pot; sin embargo, la aminación reductiva indirecta mediante una reacción de dos pasos, involucra la formación de iminas que conllevan a elevar los rendimientos de reacción. Existen dos tipos de agentes reductores empleados para la aminación reductiva directa entre aldehídos y aminas. El primero consiste en el uso de catalizadores metálicos, pero éstos tienen algunas limitaciones dependiendo el tipo de sustrato que puede reducir otras especies en lugar de la imina.<sup>[51]</sup> El segundo consiste en el uso de cianoborohidruro de sodio, un defecto de este reactivo es que genera derivados altamente tóxicos como el ácido cianhídrico (HCN) o el cianuro de sodio (NaCN), siendo más efectivo el uso de la Si-CBH como reporta la literatura.<sup>[52]</sup> Por esa razón, la propuesta de la estructura básicamente se basa en la formación de iminas entre la tiosemicarbazida y la estructura polimérica, y no mediante aminas, propuesta que se corroboró mediante la información brindada en el espectro de <sup>13</sup>C CP-MAS NMR del alginato modificado. También se podría explicar debido a que el enlace imínico C=N se encuentra mucho menos expuesto al entorno del medio a diferencia de los átomos de azufre. Finalmente, hay que tener en consideración que la tiosemicarbazida posee dos aminas primarias libres, pudiendo enlazarse al polímero no únicamente por el extremo menos impedido estéricamente, sino también por el otro que sumado al efecto quelato y la labilidad de los aldehídos, genera una especie de red de cadenas poliméricas que ocasiona la insolubilidad del polímero en casi la mayoría de solventes.

### **3.2.4 Alginato modificado con tiosemicarbazida y plomo (Alg-TSC-Pb)**

El espectro de <sup>13</sup>C CP-MAS NMR del alginato modificado con tiosemicarbazida luego de la sorción de plomo (Fig.28) no presenta muchos cambios en comparación al espectro del Alg-TSC. Probablemente el ambiente químico del carbono no se ve afectado de una manera tan directa por el ambiente metálico ocasionado por el plomo, salvo en lo concerniente a la relación señal ruido del espectro. Un análisis a través de un espectro de <sup>15</sup>N CP-MAS NMR podría dar más indicios del desplazamiento químico por parte del nitrógeno de las aminas que posiblemente forman un enlace coordinado con el plomo, conjuntamente con el azufre del grupo tiona. Los principales cambios en el espectro del Alg-TSC-Pb se presentan en la región correspondiente al grupo carboxilato ubicado entre



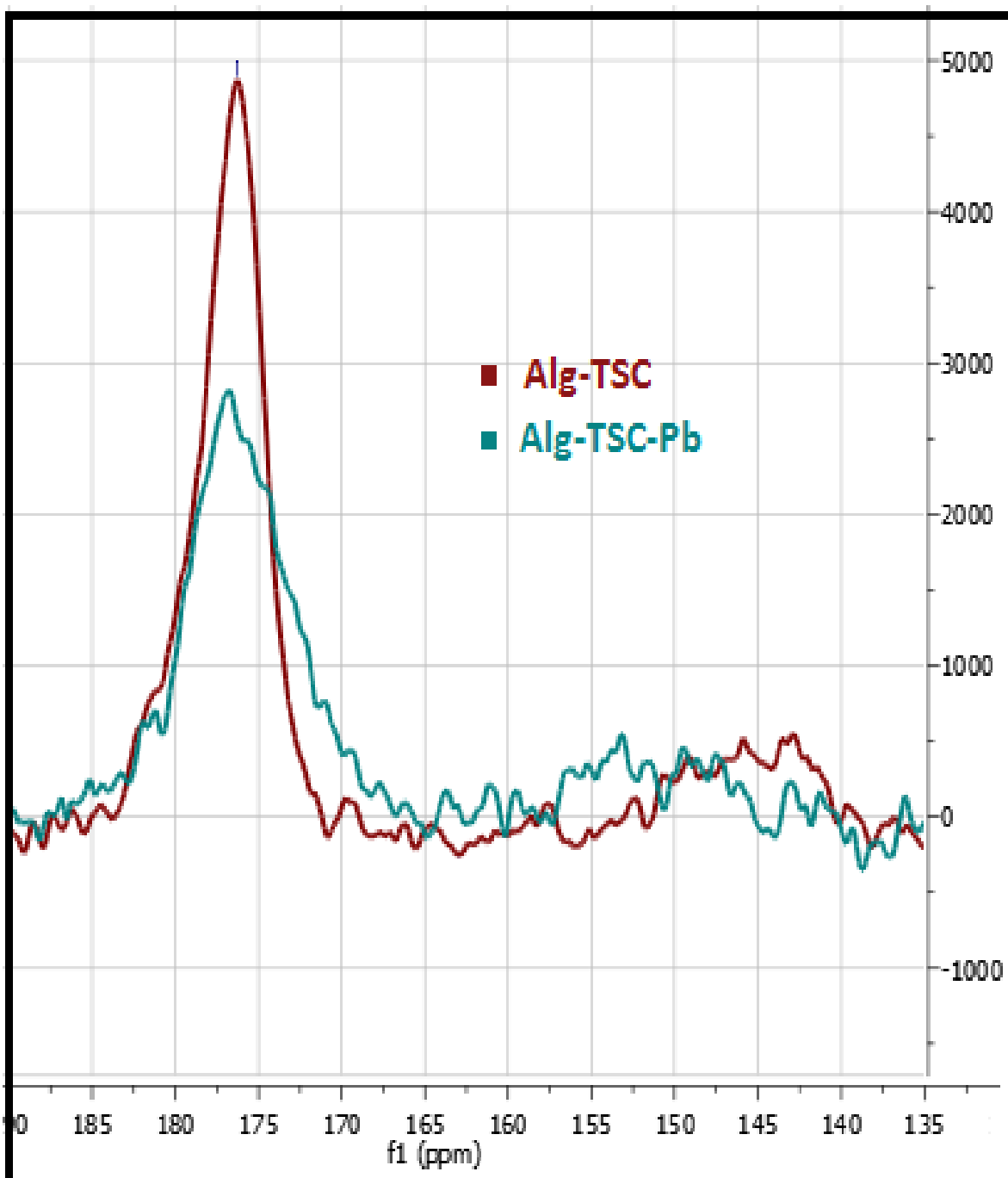
(170-185 ppm) y muy pocos cambios se evidencian en la zona correspondiente a los carbonos de la piranosa.



**Figura 28.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS del alginato de sodio modificado con TSC luego de la sorción de  $\text{Pb}^{2+}$ .

Esto quizás es debido a que el átomo de azufre se está coordinando al plomo generando un desplazamiento en el carbono que va enlazado a este azufre que participa del enlace polímero-metal. En la Fig.29 se puede apreciar cómo se ha distorsionado el pico disminuyendo considerablemente su intensidad con respecto al Alg-TSC, indicio de que el grupo carboxilato también está participando de la coordinación al plomo. Es muy evidente la asimetría del pico pero a diferencia del caso del Alg-TSC, esta vez la asimetría se presenta entre (170-177 ppm) pudiendo evidenciar ello de que el ambiente químico del C6 ha cambiado considerablemente por la presencia del ión metálico que podría estar formando parte de la estructura del polímero generando así estos cambios tan significativos. La resolución del espectro de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR del Alg-TSC-Pb no es de mucha utilidad para visualizar la posible imina formada dado que la relación señal ruido es

muy baja dificultando en gran medida una posible propuesta de enlace mediante la amina libre de la tiosemicarbazida que de alguna u otra manera podría afectar la vecindad del carbono que va enlazado al nitrógeno imínico y que éste a su vez va enlazado a la estructura polimérica.



**Figura 29.** Superposición del espectro de <sup>13</sup>C CP-MAS NMR del Alg-TSC y el Alg-TSC-Pb en la región correspondiente a la posible imina formada (140-150 ppm) y al grupo carboxilato (165-185 ppm).

### 3.3 Análisis Termogravimétricos (TG) y Calorimétricos (DSC)

#### 3.3.1 Termograma del alginato de sodio

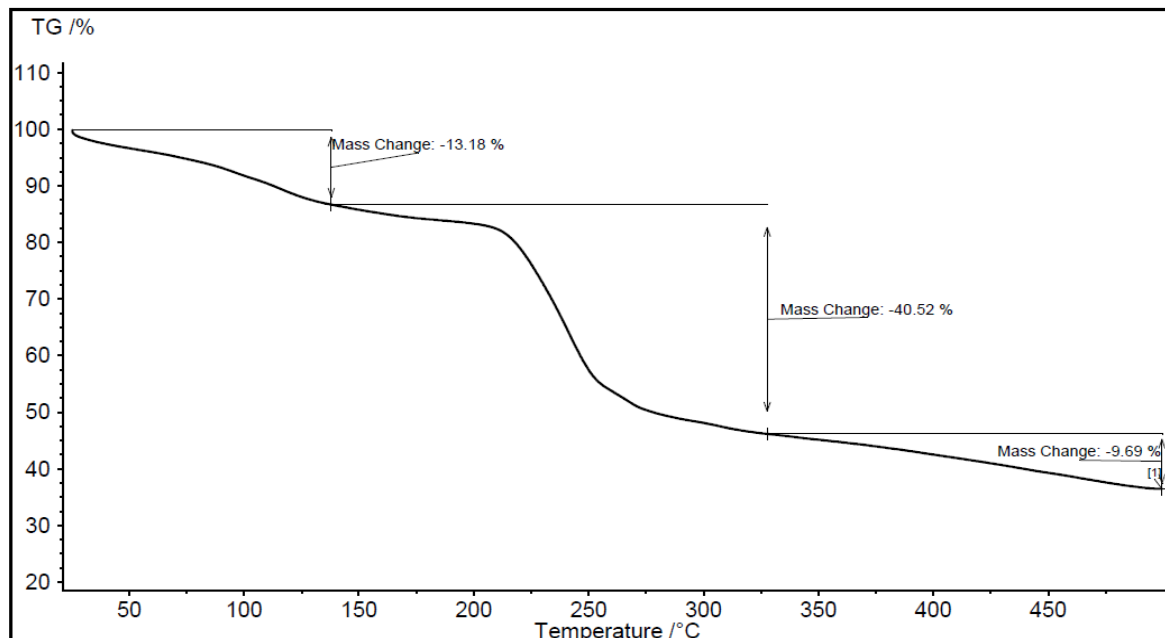
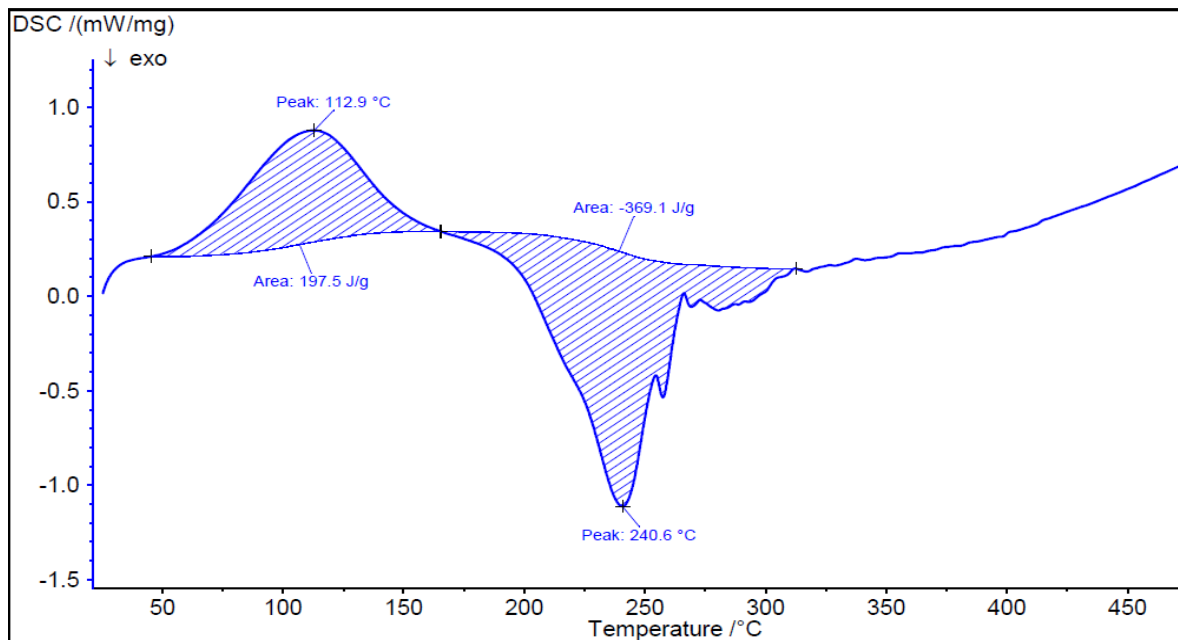


Figura 30. Curva TG del alginato de sodio.

En el termograma del alginato de sodio (Fig.30), se puede observar 3 etapas claramente definidas. La primera ocurre hasta los 130°C aproximadamente y corresponde a la deshidratación del polímero, fenómeno que ocurre tanto a los polímeros sintéticos como a los naturales ya que presentan grupos con carácter hidrofílico por lo que se evidencia la presencia de moléculas de agua en el interior de la estructura polimérica.<sup>[22]</sup> Terminada esta etapa, lo siguiente es el colapso de la estructura polimérica debido al rompimiento de los enlaces C-O-C glicosídicos y los enlaces C-H<sup>[34]</sup>. La última etapa corresponde a la degradación total del polímero liberándose gases de carbono (CO) además de la formación de  $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ , pudiendo verificarse esto adicionando un poco de ácido clorhídrico sobre las cenizas y observar la liberación de  $\text{CO}_2$ .<sup>[22]</sup> Estos resultados son muy importantes ya que corroboran la existencia de moléculas de agua en la estructura inicial del polímero, justificando de esta manera la poca definición en los picos correspondientes al anillo de la piranosa en el análisis de espectroscopía  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR, además de poder conocer la naturaleza del polímero y así poder someterlo a procesos que favorezcan la termodinámica de la reacción.

### 3.3.2 Curva DSC del alginato de sodio



**Figura 31.** Curva DSC del alginato de sodio.

La Fig.31 muestra 2 procesos llevados a cabo durante la degradación del alginato. El primero corresponde a un proceso endotérmico que tiene una temperatura pico de 112,9 °C y corresponde a la energía necesaria para retirar de la estructura del polímero la humedad presente. Esta energía tiene un valor de 197,5 J/g, energía necesaria para que las moléculas de agua en el interior del polímero, se evaporen dando lugar a una estructura deshidratada, condición adecuada para una serie de análisis espectroscópicos.

El segundo proceso llevado a cabo corresponde a una exoterma producto de la energía liberada tras el rompimiento de los enlaces glucosídicos (C-O-C) así como de los enlaces C-H. Esta etapa tiene una temperatura pico de 240,6 °C, lo que implica que a este nivel de agitación térmica, la estructura del polímero se degrada totalmente liberándose -369,1 J/g y dando origen a la formación de carbonato de sodio  $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$  y la liberación de gases propios de la descomposición de la materia orgánica (CO).

**Tabla 7.- Perfil calorimétrico del alginato de sodio.**

TERMOGRAMA DEL ALGINATO DE SODIO					
TGA			DSC		
Fenómeno atribuido	$\Delta T/^\circ\text{C}$	%Masa perdida	Energía (J/g)	Pico/ $^\circ\text{C}$	Proceso
Deshidratación	25-130	13,18	197,5	112,9	Endotérmico
Degradación	130-325	40,52	369,1	240,6	Exotérmico
Formación de óxidos	325-500	9,70	-	-	-

### 3.3.3 Termograma del alginato de sodio oxidado

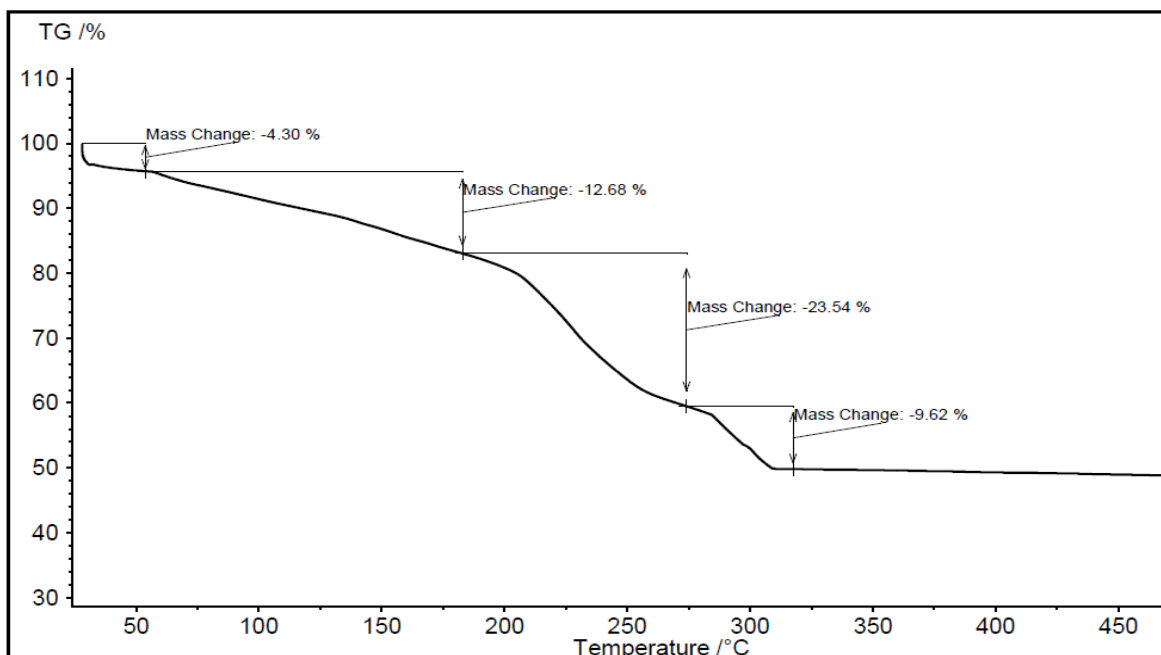


Figura 32. Curva TG del alginato oxidado.

El termograma del alginato oxidado mostrado en la Fig. 32 presenta 4 sucesos. El primero se debe a una pérdida de masa producto de la evaporación del alcohol isopropílico utilizado como solvente para precipitar el alginato oxidado, dicho fenómeno ocurre a 75°C en promedio; el segundo suceso es debido a la pérdida de hidratación por parte de la estructura polimérica, esto se produce porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en medio acuoso, por lo que la presencia de agua al interior del polímero es consecuencia de la reacción de oxidación. El tercer evento se origina por el colapso de la estructura polimérica; esto implica ruptura de los enlaces glucosídicos y rompimiento de los enlaces C-H. Por último, entre 270 y 310 °C se observa una disminución de la masa no observada en el alginato de partida, posiblemente por la pérdida de restos de compuestos yodados remanentes en la estructura polimérica como consecuencia de la oxidación. Un adecuado proceso de purificación podría corroborar esta hipótesis, para lo cual sería necesario el uso de membranas de diálisis para la obtención del alginato oxidado puro, y no mediante el método de precipitación por solubilidad. Los restos de yodo permanecen en el medio alcohólico-acuoso, dado que el agua y el alcohol isopropílico son miscibles, por lo que una separación mediante la técnica de diálisis podría corroborar si dicha pérdida de masa se debe al yodo aún presente en la estructura polimérica.

### 3.3.4 Curva DSC del alginato de sodio oxidado

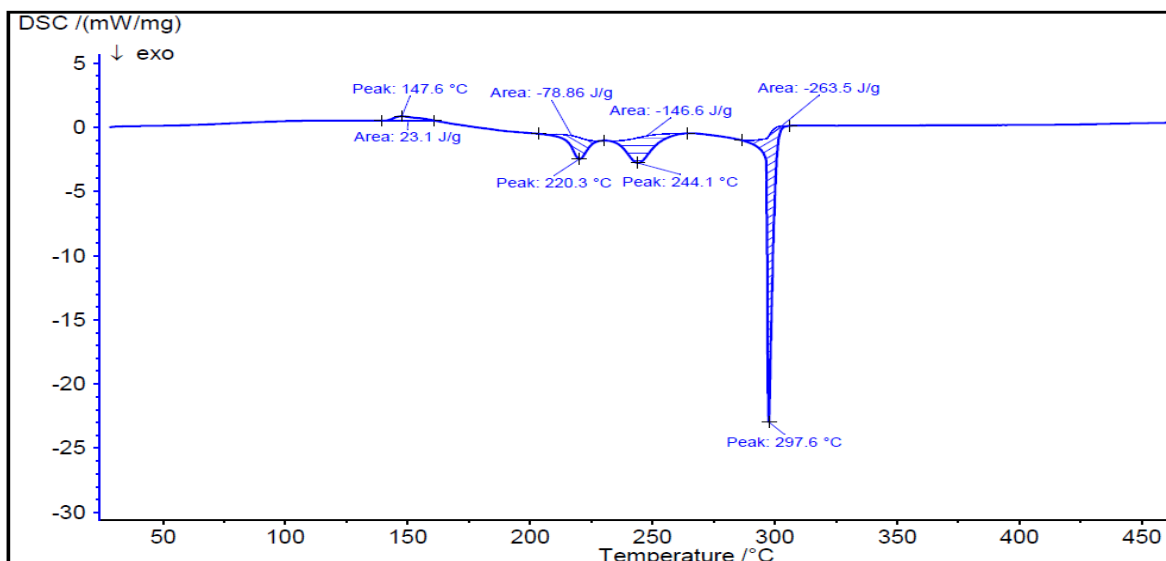


Figura 33. Curva DSC del alginato oxidado.

En la Fig.33 podemos apreciar un primer proceso endotérmico que sucede a una temperatura pico de 147°C atribuido a la absorción de energía para la liberación del agua presente en el interior de la estructura polimérica. Debido a que la formación del alginato oxidado se lleva a cabo en medio acuoso, es lógico pensar que la estructura polimérica se va a hidratar en un mayor grado que el alginato sin oxidar. A 220°C y 244°C se observan dos procesos exotérmicos posiblemente como consecuencia del colapso de la nueva estructura polimérica desprendiendo -79 J/g y -146,6 J/g respectivamente. Un último proceso exotérmico se evidencia a casi 300°C presumiblemente por la formación de algún compuesto yodado presente en la estructura polimérica que genera una explosión liberándose semejante cantidad de energía<sup>[23]</sup>. El pico es muy fino y a su vez muy intenso comparado con las otras exotermas, dando una energía de -263,5 J/g.

Tabla 8.- Perfil calorimétrico del alginato oxidado.

TERMOGRAMA DEL ALGINATO DE SODIO OXIDADO					
TGA			DSC		
Fenómeno atribuido	$\Delta T/^\circ C$	%Masa perdida	Energía (J/g)	Pico/ $^\circ C$	Proceso
Pérdida del solvente	25-60	4,30	23,1	147,6	Endotérmico
Deshidratación	60-175	12,68	78,86	220,3	Exotérmico
Degradación	175-275	23,54	146,6	244,1	Exotérmico
Desconocido	275-310	9,62	263,6	297,6	Exotérmico

### 3.3.5 Termograma de Alg-TSC

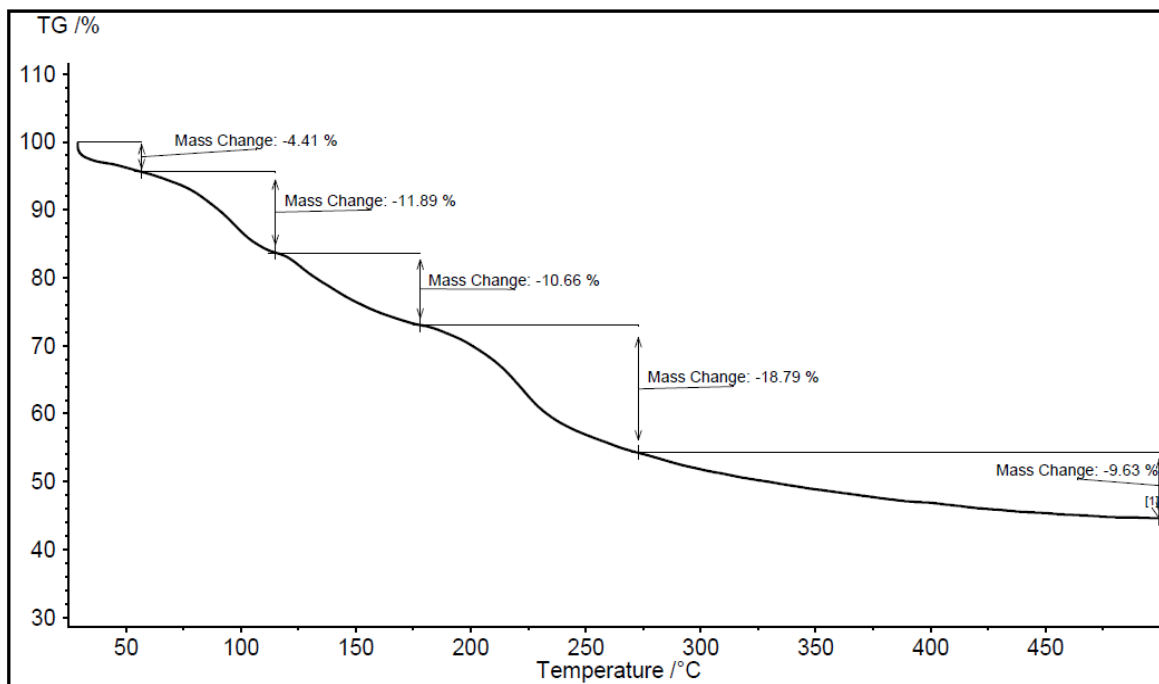


Figura 34. Curva TG del Alg-TSC

La caracterización del Alg-TSC, es de suma importancia debido a que se demostraría la naturaleza del enlace C-N, lo que evidencia la modificación de la estructura polimérica por parte del agente modificante (TSC); además de la presencia del grupo tiona (C=S) en la estructura como principales grupos funcionales en la nueva estructura del polímero.

El termograma del Alg-TSC mostrado en la Fig.34 presenta 5 etapas. La primera se atribuye a la pérdida del solvente (alcohol isopropílico) debido a su volatilidad, seguida de la pérdida de hidratación y un proceso aún no identificado el cual sucede entre 125 y 175 °C. El cuarto evento se debe a la degradación de la estructura polimérica que al igual que el alginato de sodio y el alginato oxidado, el colapso de la estructura polimérica ocurre aproximadamente a partir de los 175°C hasta los 275°C, temperatura a la cual comienza la última etapa en la cual se forman carbonatos y posiblemente algunos óxidos de fósforo dado que la reacción de modificación se lleva a cabo en una solución buffer de fosfatos (PBS).

### 3.3.6 Curva DSC de Alg-TSC

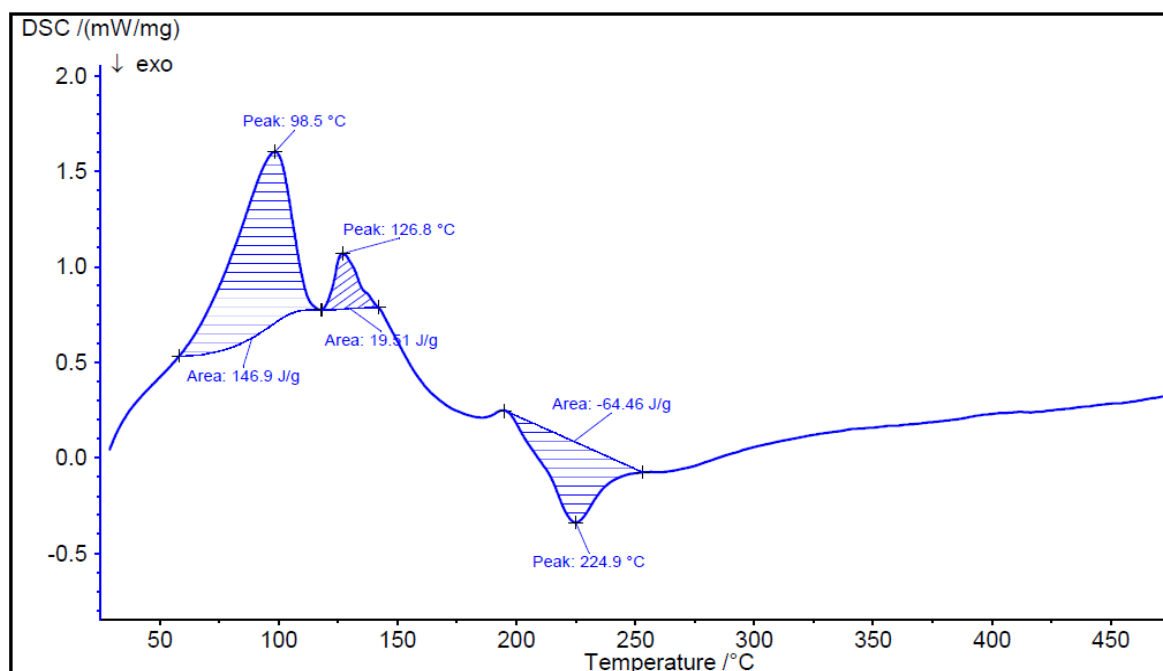


Figura 35. Curva DSC del Alg-TSC.

En la Fig.35 se observan 3 fenómenos. El primero corresponde a una endoterma que ocurre a una temperatura pico de 98°C y se atribuye a la pérdida de hidratación del polímero así como la salida de las moléculas del solvente presentes en la estructura polimérica. El segundo fenómeno endotérmico que ocurre a una temperatura pico de 126,8°C se debe a la salida de las moléculas de agua, pero que se encuentran al interior de la red polimérica, lo que no significa que se necesite una mayor energía porque es lógico esperar que el interior del polímero, no se encuentre tan hidratado como sus partes más superficiales, evidenciándose con un  $\Delta H=19,5$  J/g para el segundo proceso, a diferencia del  $\Delta H=146,9$  J/g usado para el primer evento.

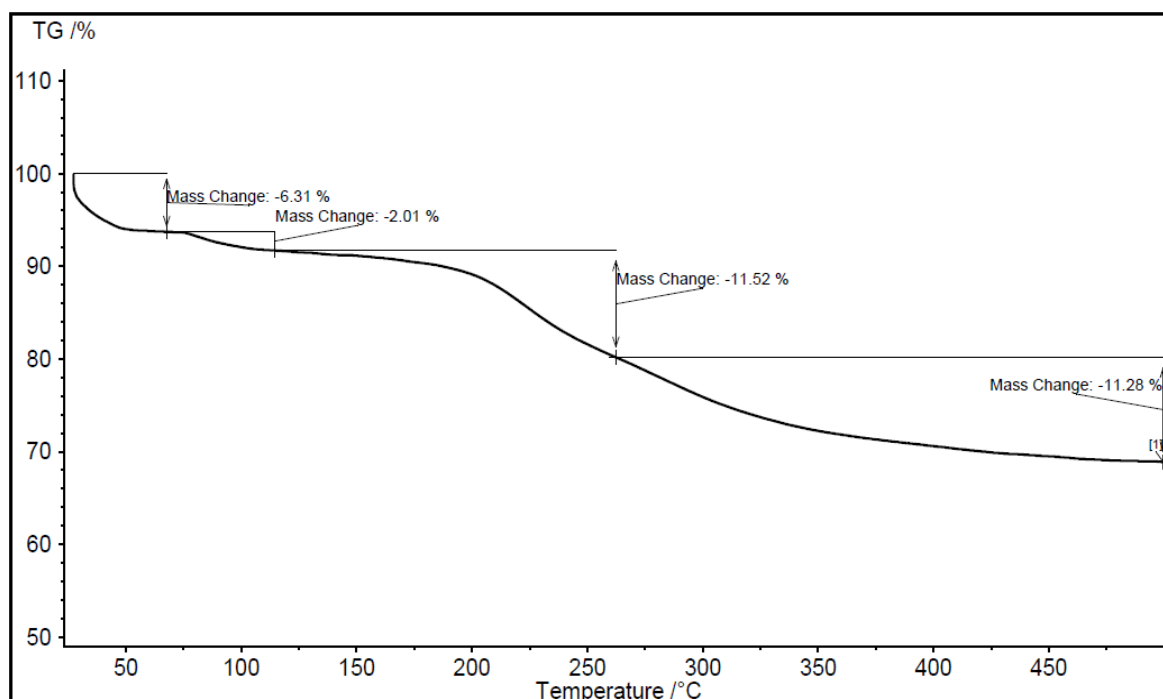
Finalmente, a una temperatura pico de 224,9 °C podemos observar un último proceso exotérmico con un  $\Delta H= -64,5$  J/g correspondiente a la energía liberada tras la descomposición del polímero. Este mismo fenómeno se presume que sucede en el alginato oxidado a una temperatura de 220 °C y un  $\Delta H= -78,9$  J/g. Al no existir los otros dos procesos exotérmicos que suceden para el polímero oxidado, se puede presumir la modificación química en la estructura química del mismo la cual ha sido modificada por la presencia de la tiosemicarbazida como agente modificante.



**Tabla 9.- Perfil calorimétrico del alginato modificado con tiosemicarbazida (Alg-TSC).**

TERMOGRAMA DEL ALGINATO DE SODIO MODIFICADO CON TIOSEMICARBAZIDA					
TGA			DSC		
Fenómeno atribuido	$\Delta T/^{\circ}C$	%Masa perdida	Energía (J/g)	Pico/ $^{\circ}C$	Proceso
Pérdida del solvente	25-60	4,41	-	-	-
Deshidratación	60-110	11,89	146,9	98,5	Endotérmico
Deshidratación	110-175	10,66	19,51	126,8	Endotérmico
Degradación	175-260	18,79	64,46	224,9	Exotérmico
Formación de óxidos	275-475	9,63	-	-	-

### 3.3.7 Termograma de Alg-TSC-Pb



**Figura 36.** Curva TG del Alg-TSC-Pb

Este termograma (Fig36) muestra 4 etapas. La primera se atribuye a la pérdida del alcohol isopropílico utilizado en la síntesis del alginato modificado con TSC que ocurre aproximadamente a 75°C. La segunda se debe a la pérdida del agua presente en la estructura polimérica debido a que la sorción se realiza en medio acuoso, libre de interferentes. El tercer evento se atribuye a la degradación por parte de la cadena polimérica la cual se puede apreciar tanto en el espectro del alginato oxidado, como el del alginato modificado con TSC que ocurre a partir de 175°C y culmina entre 250-275 °C

aproximadamente. Finalmente, la última etapa se debe presumiblemente a la salida del metal de la estructura polimérica formando posiblemente óxidos de plomo así como también el desprendimiento de CO y la formación de carbonato de sodio y/o calcio. De acuerdo a la literatura, aproximadamente a los 700 °C se descompone totalmente el alginato pudiendo recuperarse el metal en forma de óxido, ya sea como  $\alpha$ -PbO o como  $\beta$ -PbO. [53]

### 3.3.8 Curva DSC de Alg-TSC-Pb

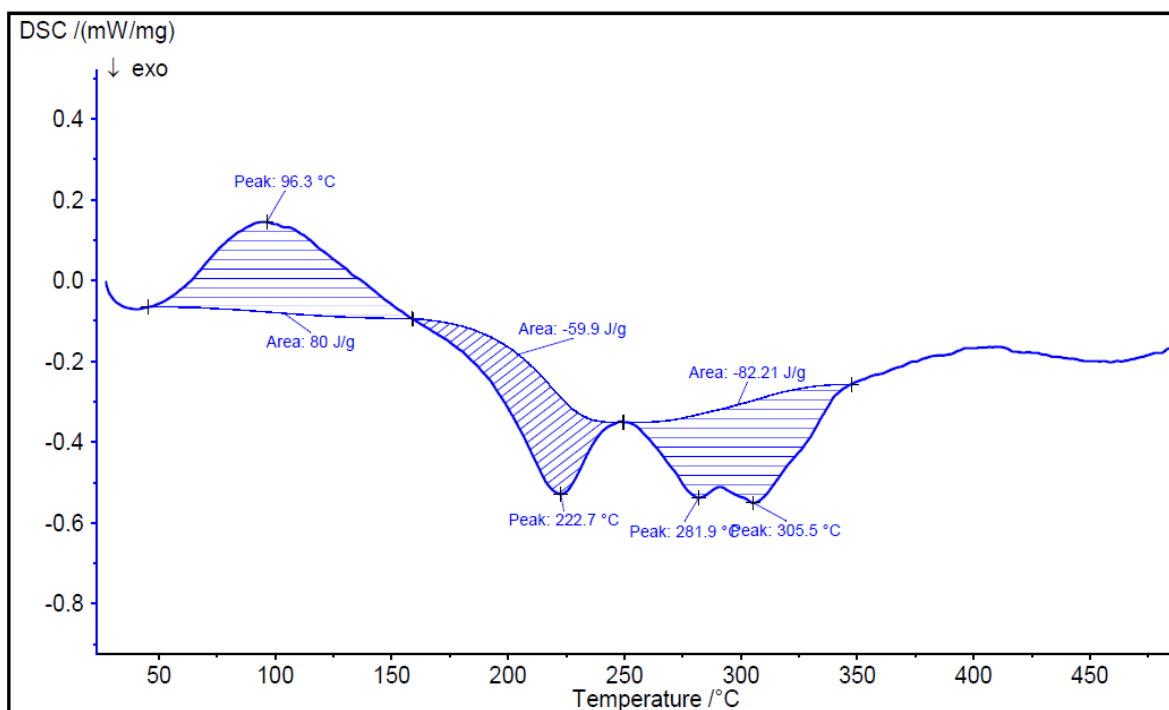


Figura 37. Curva DSC del Alg-TSC-Pb

De los 3 eventos que se muestran en la Fig.37, podemos afirmar que el primer suceso ocurre a una temperatura pico de 96,3 °C debido a la pérdida del agua presente en la estructura polimérica. El segundo evento es una exoterma que al igual que en el termograma del alginato modificado con TSC, presenta una temperatura pico de 222,7°C, siendo la de éste último de 224,9 °C siendo la energía liberada muy similar en ambos casos (-59,9 J/g y -64,5 J/g) por lo que el colapso de la estructura polimérica comienza a partir de los 175° C aproximadamente. La última exoterma refleja 2 picos a 282 y 305 °C que se presume es debido a la liberación del plomo por parte del polímero modificado. La propuesta de coordinación entre el polímero modificado y el metal es a través de los átomos tanto de nitrógeno como azufre presentes en la tiosemicarbazida y probablemente

también del C6 del carboxilato, por lo que una propuesta a la formación de estos picos es que cada uno corresponde a la rotura del enlace S-Pb o COO-Pb.

**Tabla 10.- Perfil calorimétrico del alginato modificado con TSC cargado con plomo.**

TERMOGRAMA DEL ALGINATO DE SODIO MODIFICADO CON TIOSEMICARBAZIDA Y PLOMO					
TGA			DSC		
Fenómeno atribuido	$\Delta T/^{\circ}C$	%Masa perdida	Energía (J/g)	Pico/ $^{\circ}C$	Proceso
Pérdida del solvente	25-75	6,31	80		
Deshidratación	75-120	2,01		96,3	Endotérmico
Degradación	120-250	11,52	59,9	222,7	Exotérmico
Salida del metal de la red polimérica	250 - 290	11,28	382,21	281,9	Exotérmico
	290-475			305,5	Exotérmico

### 3.4 Remoción de $Pb^{2+}$ y $Cd^{2+}$

La presencia de metales pesados en los sistemas acuosos naturales, se ha convertido en un grave problema medio ambiental desde hace varios años; esto debido a que industrias como las de manufactura de baterías, pinturas, petroquímica, minería, entre otras; no le dan un adecuado tratamiento a sus efluentes, por lo que esto se ha convertido en una grave amenaza para el medio ambiente a causa de la presencia de PLOMO (Pb) y CADMIO (Cd) en las descargas acuosas de éstas industrias.<sup>[3]</sup>

La presencia de estos dos metales en el agua genera un grave daño para los organismos vivos y el ecosistema en general; su alta toxicidad y casi nula biodegradabilidad los convierten en una amenaza por su impacto negativo en los seres vivos.<sup>[54]</sup>

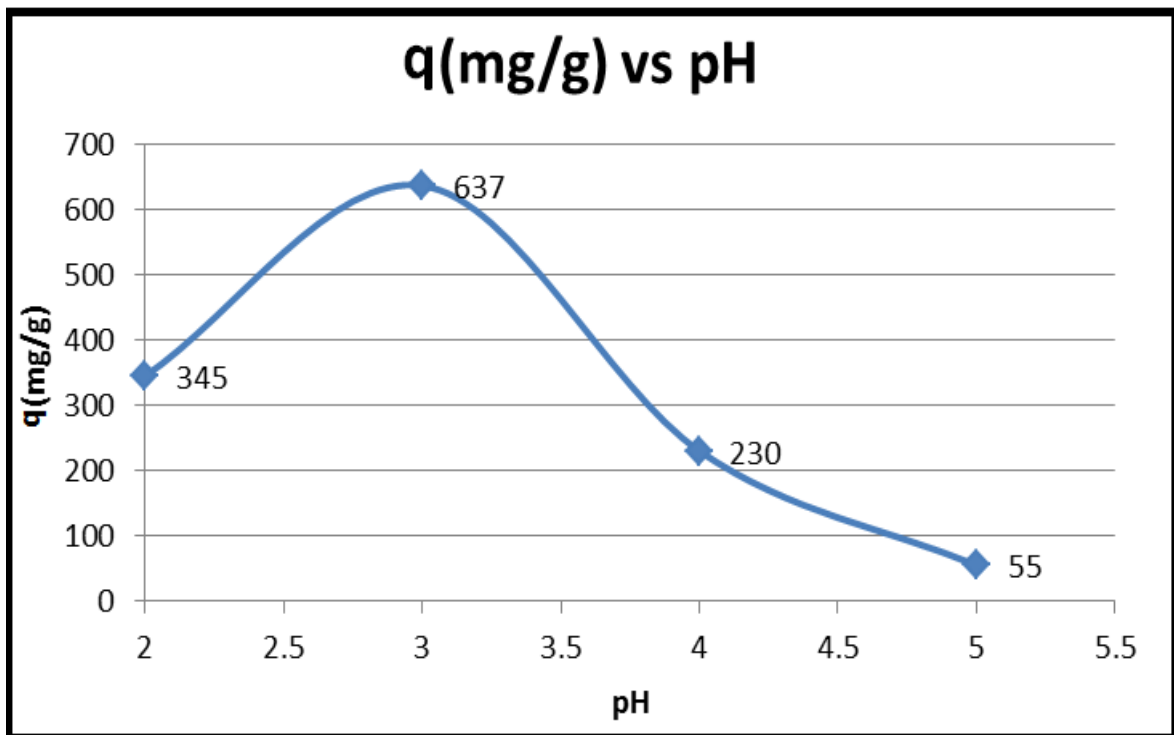
El envenenamiento con estos metales en los seres humanos, causa serios daños en los riñones, hígado, sistema reproductor, sistema nervioso y el cerebro. La exposición excesiva tanto al plomo como al cadmio, es nociva para el ser humano, siendo la causa de problemas relacionados a la esterilidad, amenazas de aborto, mortinatos y muertes neonatales.<sup>[55]</sup>

Actualmente, entre las técnicas más usadas para la remoción de metales pesados de efluentes acuosos incluyen intercambio iónico, precipitación química, osmosis inversa, evaporación, membranas de filtración y adsorción. Hoy en día, la adsorción se ha convertido en una técnica ampliamente usada debido a su simplicidad, bajo costo y efectividad para remover iones plomo ( $Pb^{2+}$ ) en variables concentraciones.<sup>[54]</sup>

Es así que surge la necesidad de la elaborar nuevos materiales, en lo posible biodegradables y que presenten la capacidad de adsorber metales pesados para tratar de reducir el impacto ambiental generado por estas industrias.

### 3.4.1 Sorción de plomo

#### 3.4.1.1 Efecto del pH



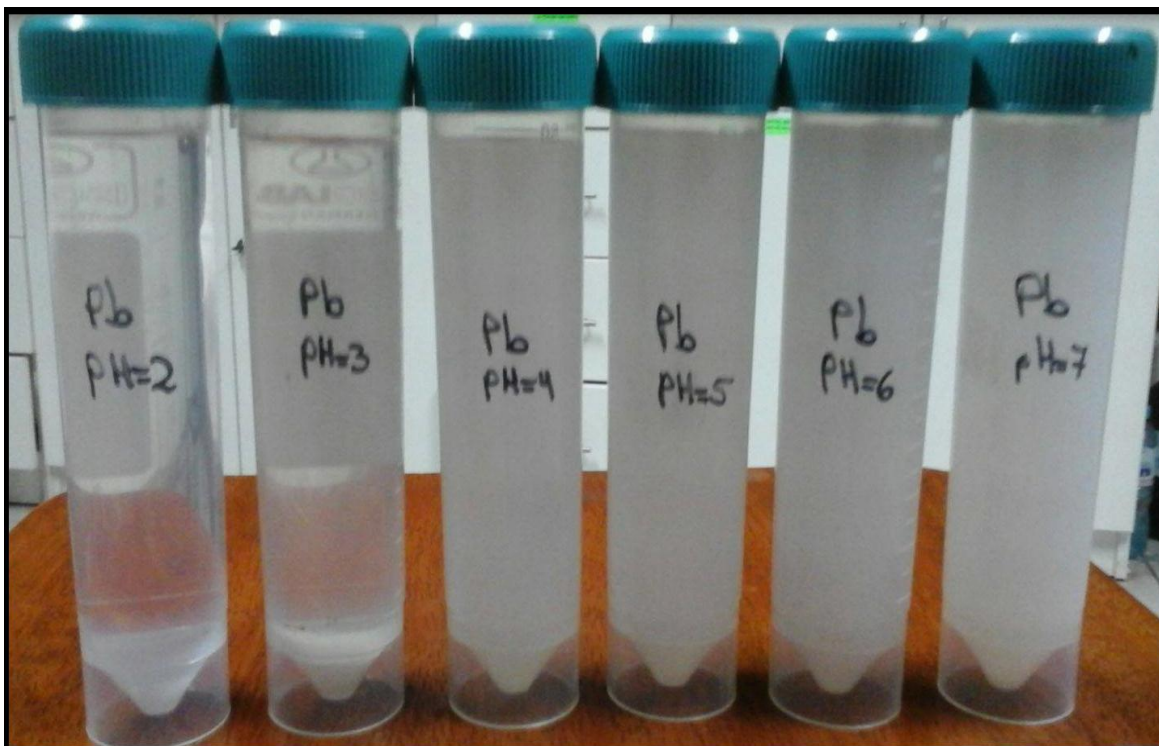
**Figura 38.** Gráfico de q vs. pH para una  $C_o$  de 500 ppm de  $Pb^{2+}$  preparado a partir de una solución de  $Pb(NO_3)_2$ .

En la Fig.38 se observa el efecto del pH es un factor muy importante en la sorción de metales pesados. <sup>[53]</sup> Es de suma importancia evaluar la capacidad de sorción de un nuevo material a diferentes pH, porque esto nos da un indicio de que es lo que posiblemente sucede a nivel atómico entre el material sintetizado y los metales. Es así que para el caso del plomo, la mayoría de estudios reportan que el pH adecuado para la sorción está entre 5 y 7. <sup>[2,48,56]</sup> Esto se debe en gran medida a que las modificaciones químicas realizadas con el alginato y/o polisacáridos similares, utilizan al grupo carboxilato como quelante del plomo, existiendo una competencia entre los iones  $H^+$  y el  $Pb^{2+}$  por los sitios de coordinación en el alginato, los mismos que se ven desfavorecidos a  $pH < 5$ , por la protonación de los grupo carboxilato en cierta medida. Hay que considerar que a pH

inferior a 5, los iones plomo son las especies dominantes en el medio<sup>[57]</sup> y conforme aumenta el valor del pH, se producen especies como el  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  y el  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , siendo la formación de este último compuesto termodinámicamente más favorable, mientras que los complejos como el  $\text{Pb}(\text{OH})^-$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^{2-}$  se ven favorecidos a elevadas concentraciones del metal y/o valores de  $\text{pH} > 9$ .<sup>[48]</sup>

Para el caso particular del Alg-TSC, se observa que el pH óptimo es 3, valor de pH en el cual es posible tener al grupo carboxilato como un posible quelante del plomo<sup>[53]</sup> como se aprecia en el espectro ATR-IR y en el de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR; además de la posible participación de la tiosemicarbazida a través de los átomos de nitrógeno y azufre.

Esta propuesta se sustenta en los resultados obtenidos por espectroscopía ATR-IR, en el cual se aprecia que la banda del carboxilato a  $1603\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del Alg-TSC se desplaza hacia mayores frecuencias después de la sorción con el plomo, ubicándose a  $1640\text{ cm}^{-1}$ ; por el contrario, se aprecia que las bandas correspondientes a la tiosemicarbazida (frecuencias de vibración  $< 1100\text{ cm}^{-1}$ ) se han desplazado hacia menores frecuencias corroborando la propuesta de la posible formación de un complejo metálico entre el alginato modificado con la tiosemicarbazida y el ión plomo (Alg-TSC-Pb) presente en el medio.



**Figura 39.** Fotografía del Alg-TSC luego de la sorción de plomo (500 ppm) a diferentes condiciones de pH.

### 3.4.1.2 Isoterma de adsorción

Las isotermas nos permiten obtener información acerca de la naturaleza del fenómeno específico de sorción, conocer como las moléculas del adsorbato (el ión  $Pb^{2+}$ ) están repartidas en el adsorbente (Alg-TSC) y la fase líquida. Los datos de concentraciones en equilibrio obtenidos para la sorción del  $Pb^{2+}$  en el Alg-TSC se ajustaron al modelo de Langmüir<sup>[58-59]</sup>, el cual predice que la sorción mediante un fenómeno químico, esto implica por lo general el desprendimiento de energía en un rango de 100-500 J/g dado que se produce la formación de enlaces químicos que liberan energía formando una monocapa.

Para el caso particular del plomo, se obtuvo la siguiente grafica (Fig.40) en la cual se aprecia que se obtuvo un valor de 680 mg de  $Pb^{2+}$  por gramo de Alg-TSC. Este resultado es muy alentador ya que de acuerdo a la bibliografía reportada,<sup>[53,56,59]</sup> supera ampliamente la capacidad de adsorción de una seria de materiales, lo que implica que la modificación química del alginato es una excelente propuesta para la remoción de plomo en soluciones acuosas.

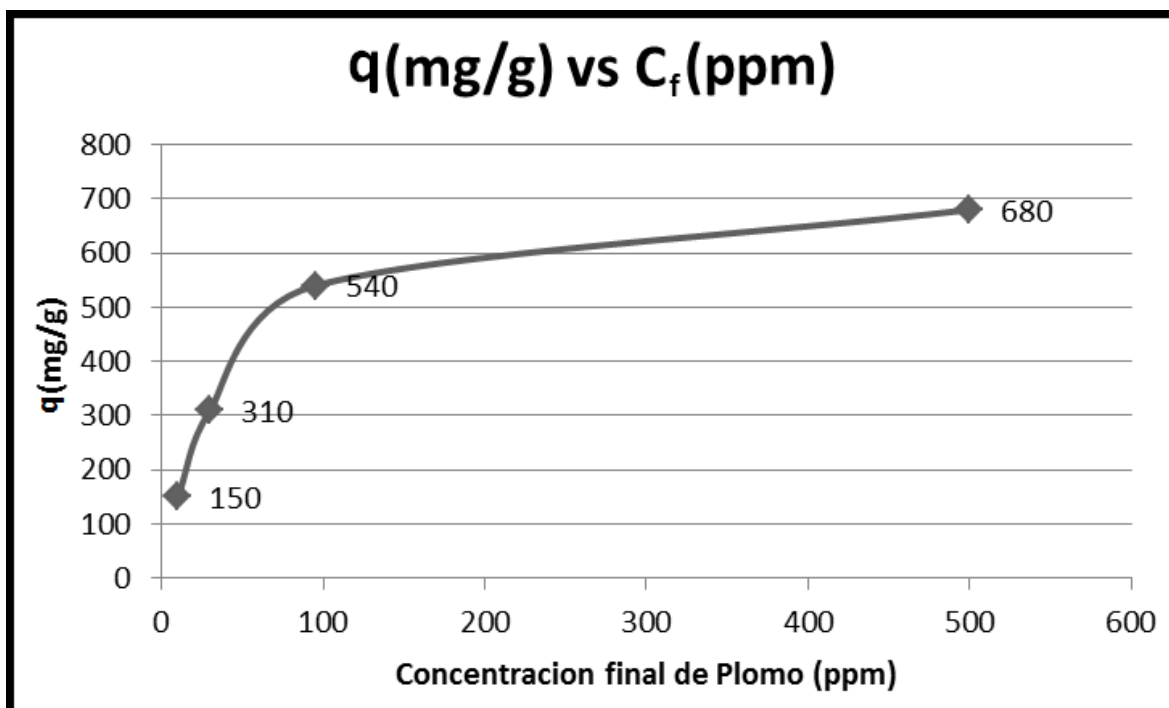


Figura 40. Isoterma de adsorción del Pb (II) a pH= 3 en medio acuoso.

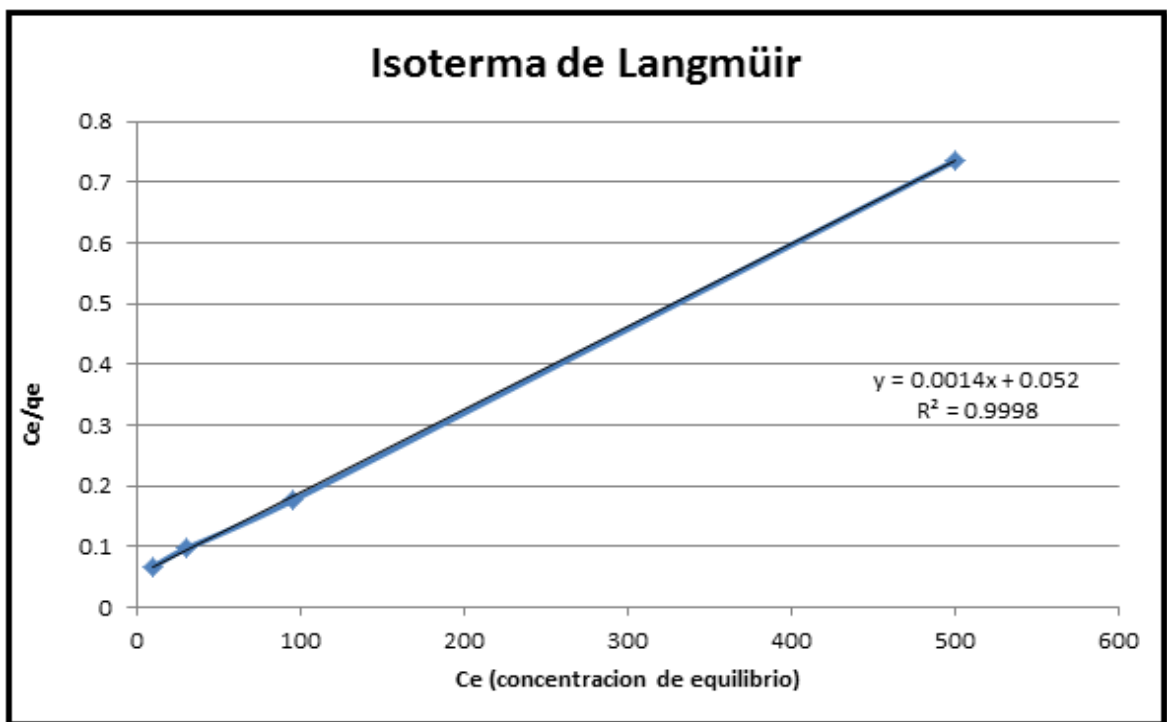
Un detalle a tener en cuenta es que el comportamiento del polímero modificado se ve favorecido para la sorción de plomo cuando en el medio existen concentraciones elevadas del metal y no en forma de trazas. Se aprecia que a concentraciones finales menores a 100 ppm, existe un aumento en la capacidad de adsorción del polímero modificado llegando a

un  $q_{m\acute{a}x}$  de  $680 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  cuando la soluci3n se encuentra saturada de iones  $\text{Pb}(\text{II})$ . Dado que la isoterma de Langmüir presenta una forma muy similar a la observada en el comportamiento del Alg-TSC, se linealizaron los datos obtenidos para evaluar sus parámetros dentro de la ecuaci3n y ver si se ajusta o no a dicho modelo.

Una de las formas de escribir la ecuaci3n linealizada de Langmüir es de la forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b}$$

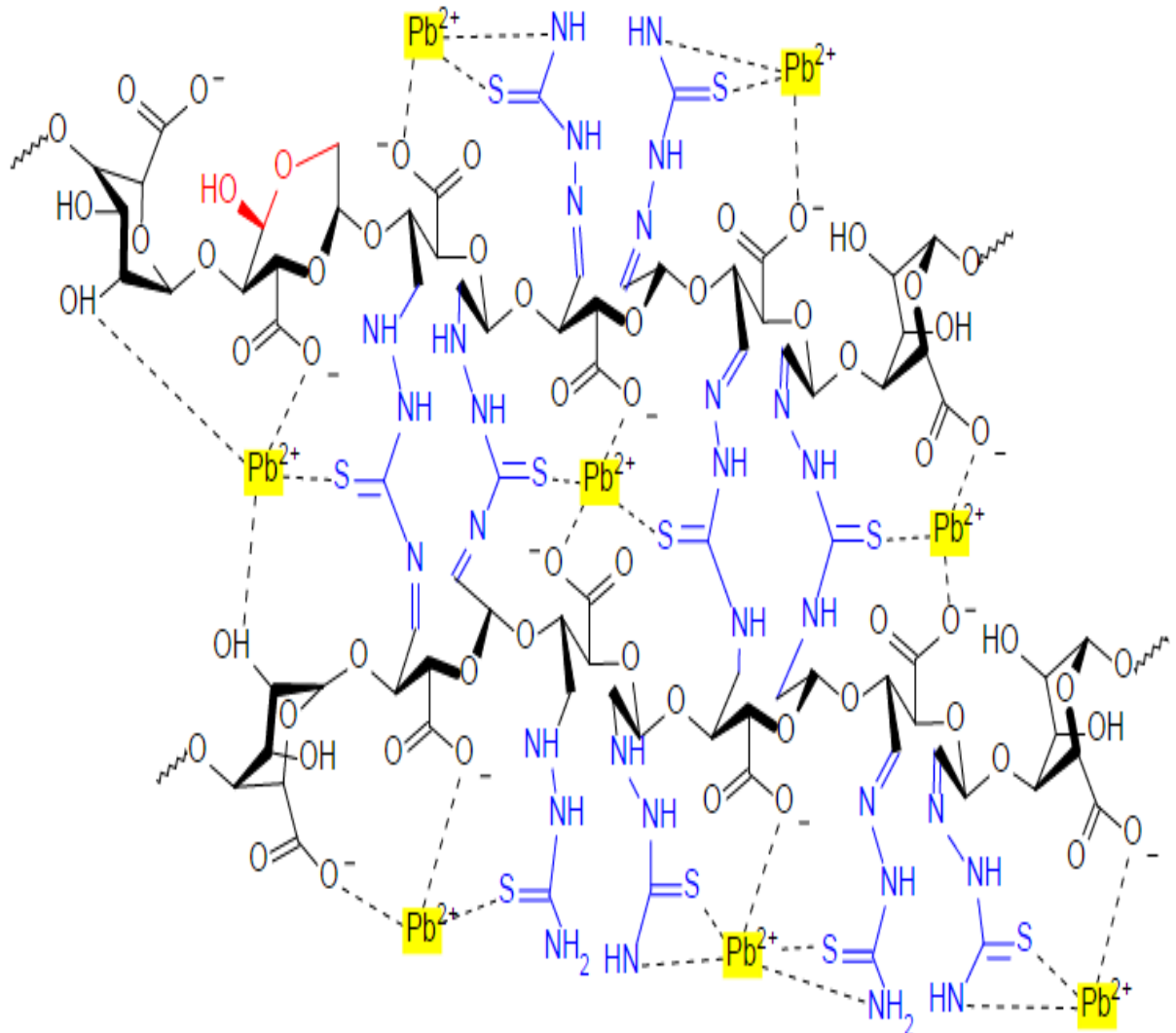
Donde  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentraci3n de equilibrio en el bulk de la soluci3n ( $\text{mgL}^{-1}$ ),  $q_m$  es la capacidad maxima de adsorci3n ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y “b” es la constante relacionada a la energía libre de adsorci3n ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ). Se observa en la Fig.41 la isoterma de Langmüir linealizada con un  $R^2 = 0,9998$  lo que indica que los datos se ajustan muy bien al modelo.



**Figura 41.** Isoterma de Langmüir para la sorci3n de  $\text{Pb}(\text{II})$ .

El valor de  $q_m$  obtenido de la ecuaci3n linealizada es de  $714,3 \text{ mg}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  por gramo de polímero modificado. Este valor concuerda con los resultados obtenidos experimentalmente porque  $q_{m\acute{a}x} < q_m$  evidenciando así que posiblemente se está dando la formaci3n de posibles enlaces entre el plomo y el alginato modificado con TSC. Además, los resultados obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido, se observa que para el caso de la Fig.37 el último suceso tiene una energía de aproximadamente  $-80 \text{ J/g}$ , valor

superior al obtenido para el colapso de la estructura polimérica que es de aproximadamente -60 J/g y que implica necesariamente la aparición de nuevos enlaces que en la estructura polimérica modificada sin metal no habían y que al existir en la estructura del polímero modificado con el metal, podría indicar la liberación de éste.

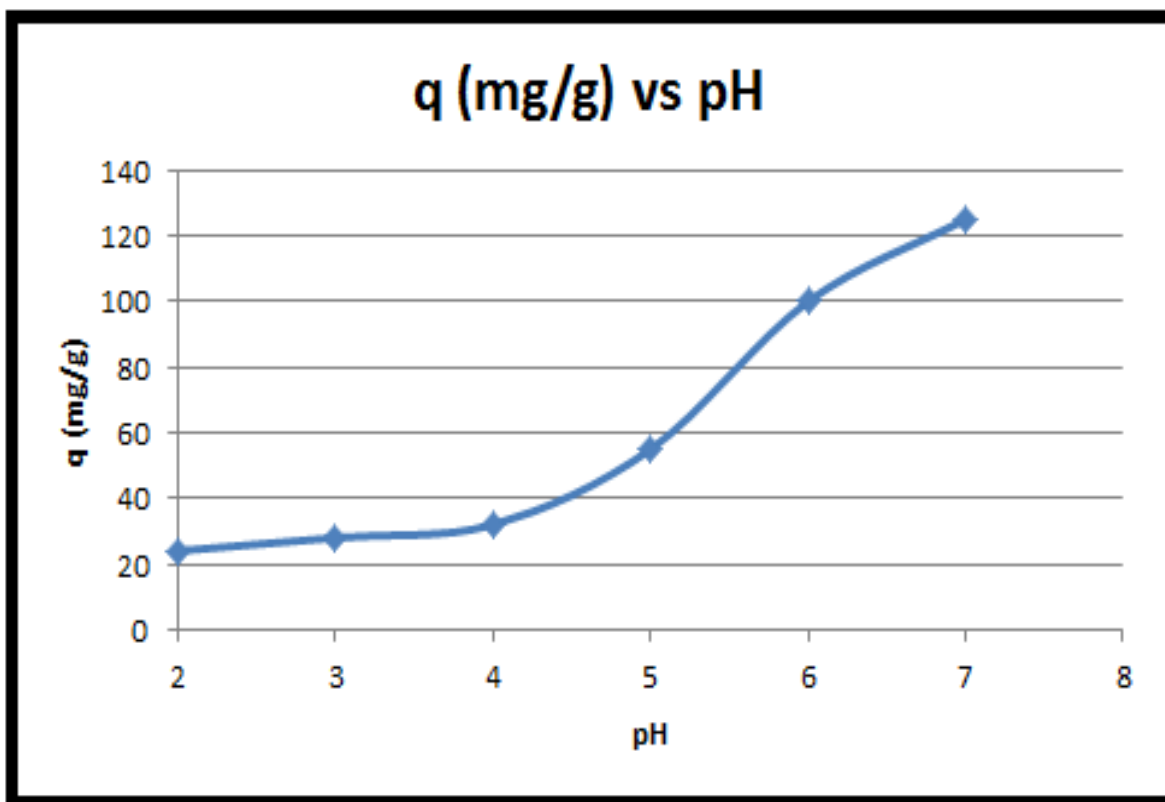


**Figura 42.** Propuesta de la formación de la estructura del Alg-TSC-Pb.



### 3.4.2 Sorción de cadmio

#### 3.4.2.1 Efecto del pH



**Figura 43.** Curva de pH con una  $C_o$  de 500 ppm de  $Cd^{2+}$  preparado a partir de una solución de  $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ .

Como se aprecia en la Fig.43, el efecto del pH en la sorción del  $Cd^{2+}$  se evaluó desde un valor de 2 hasta 7 debido a que a partir de un pH de 7,2 se forma la especie  $Cd(OH)_2$  la cual precipita en el medio acuoso.<sup>[60]</sup> A  $pH < 7$  el metal se encuentra de la forma  $Cd^{2+}$  o como  $CdCl^+$ <sup>[60]</sup> cualquiera de estas dos formas es susceptible de coordinarse al polímero modificado porque el SA-TSC al tener el grupo tiona ( $C=S$ ), la densidad electrónica del azufre será orientada hacia aquellas especies que se encuentren cargadas positivamente y darse posiblemente la formación de un complejo Alg-TSC-Cd.

El nivel de pH en el medio favorece la comprensión del mecanismo a través del cual se realiza la adsorción dado que es un factor importante porque afecta a los grupos funcionales propios del polímero ( $COO^-$ ) como a los grupos funcionales del agente modificante ( $NH_2$  y  $C=S$ ). El valor óptimo para la sorción de cadmio es de  $pH=7$  lo que implica que el grupo carboxilato del alginato se encuentra casi en su totalidad

desprotonado pudiendo participar de esta manera en la coordinación del metal, así como el grupo amino y tiona de la tiosemicarbazida que también son propensos a coordinarse con el centro metálico. Se observó que para  $\text{pH} > 7$  la sorción aumenta considerablemente siendo mayor para un  $\text{pH} = 8$  y aún mayor a  $\text{pH} = 9$ . Esto se observa en la Fig.44 en la cual se aprecia un aumento considerable de precipitado (masa blanca) a  $\text{pH} > 7$ . Posiblemente, exista una sinergia entre el alginato modificado con tiosemicarbazida y el  $\text{pH}$  básico del medio debido a la formación de especies neutras como el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , las mismas que por efecto de la gravedad sumado al proceso de agitación para la sorción, origine que posiblemente el polímero modificado actúe como una especie de “red” o “malla” que favorezca la precipitación de esta especie neutra propia de medios básicos. La mayoría de investigadores reportan que la sorción de cadmio se ve favorecida a  $\text{pH}$  relativamente neutro ( $6 < \text{pH} < 7$ )<sup>[61,62]</sup> siendo el óptimo para la sorción de cadmio con Alg-TSC un valor de  $\text{pH} = 7$ , evitando así la formación de precipitados de sales de hidróxidos que se forman a concentraciones mayores a 100 ppm como se observa en el caso del plomo.



**Figura 44.** Fotografía del Alg-TSC luego de la sorción con cadmio (500 ppm) a diferentes condiciones de  $\text{pH}$ .

### 3.4.2.2 Isotherma de adsorción

Se observa en la Fig.45 que para el caso del ión  $\text{Cd}^{2+}$ , la forma de la isoterma también es del tipo I, lo que implica la posible formación de una monocapa debido a los posibles enlaces producto de la interacción entre el ión cadmio y la TSC del polímero modificado. No obstante, no se tiene información ni calorimétrica ni de espectros  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR que respalden esta propuesta; pero al igual que en el caso del ión  $\text{Pb}^{2+}$ , para elevadas concentraciones del metal en el medio se observa que existe una relación lineal entre las variables de concentración en el equilibrio ( $C_e$ ) y  $q_e$  ajustándose muy bien al modelo de Langmüir. A diferencia del Pb (II), la sorción de Cd (II) por parte del Alg-TSC alcanza un valor de  $q_{\text{max}} = 550$  mg de  $\text{Cd}^{2+}$  por gramo de polímero modificado, evidenciando que el polímero modificado tiene mayor afinidad hacia el plomo que el cadmio.

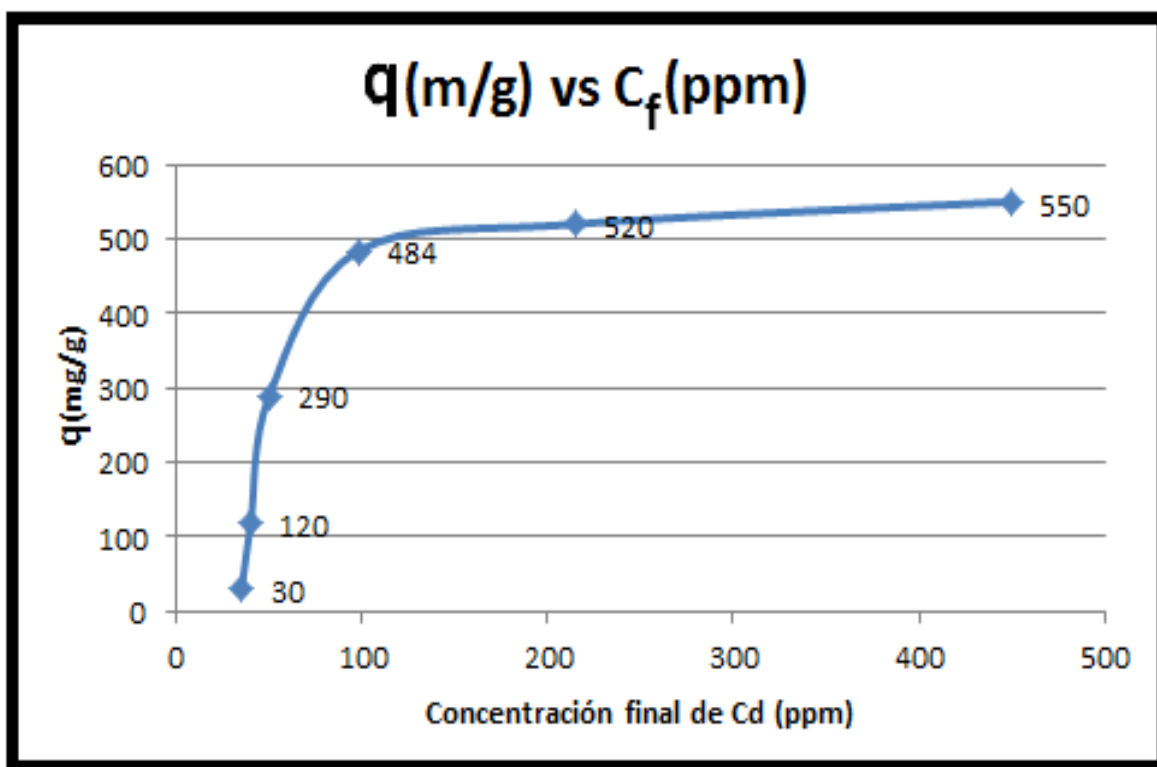
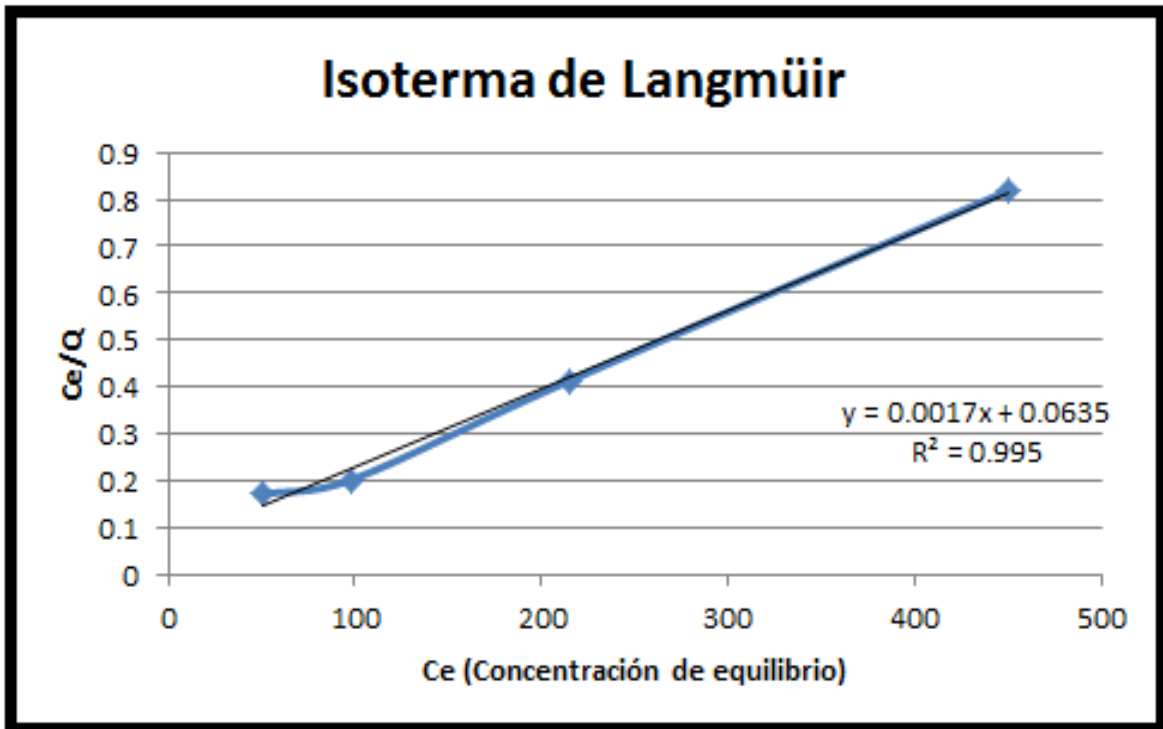


Figura 45. Isotherma de adsorción del Cd (II) a pH= 7en medio acuoso.

El valor de  $q_m$  obtenido para el cadmio, supera ampliamente los valores reportados por la literatura<sup>[61,63]</sup> en cuanto a la remoción de cadmio por procesos de sorción se refiere. Además, los datos obtenidos para concentraciones superiores a los 100 ppm se ajustan muy bien al modelo de Langmüir, justificando nuevamente la propuesta de la posible formación de enlaces químicos por parte del polímero modificado a través de los grupos funcionales presentes en la tiosemicarbazida y el metal como ya se ha reportado en alginos

sulfonados en los que se favorece la coordinación al cadmio mediante los grupos carboxilatos.<sup>[60]</sup>



**Figura 46.** Isoterma de Langmüir para la sorción de Cd (II).

De la ecuación linealizada de Langmüir (Fig.46), se obtuvo la ecuación de la recta que se ajusta a los puntos obtenidos con un coeficiente de regresión lineal  $R^2=0,995$ , además de obtener un valor de  $q_m$  de 588 mg de Cd (II) por gramo de polímero modificado, valor que concuerda con la teoría dado que  $q_{m\acute{a}x} < q_m$ .

#### 4.- CONCLUSIONES

- Se logró modificar el alginato de sodio con tiosemicarbazida obteniéndose un producto capaz de remover iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  a elevadas concentraciones bajo determinadas condiciones de pH.
- Se propone un modelo estructural en base a los resultados obtenidos por espectroscopía  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR y ATR-IR del alginato de sodio modificado con tiosemicarbazida.
- Se caracterizó el alginato de sodio al igual que todos sus derivados (alginato oxidado, Alg-TSC y Alg-TSC-Pb) a excepción del Alg-TSC-Cd mediante técnicas de espectroscopía ATR-IR como  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR, además de analizarse sus perfiles calorimétricos.
- Se realizaron las isotermas de sorción del alginato modificado tanto con plomo como con cadmio ajustándose en ambos casos al modelo de Langmüir obteniéndose valores de  $q_m$  de  $714,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $588 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivamente.

## 5.- BIBLIOGRAFÍA

1. Mundial, B. Riqueza y Sostenibilidad: Dimensiones Sociales y Ambientales de la Minería en el Perú Unidad de Gestión del País-Perú Desarrollo Ambiental y Social Sostenible Región Latinoamérica y El Caribe. (2005).
2. Chiew, C. S. C. *et al.* Stability and reusability of alginate-based adsorbents for repetitive lead (II) removal. *Polym. Degrad. Stab.* **123**, 146–154 (2016).
3. Örnek, A., Özacar, M. & Şengil, I. A. Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: Equilibrium and kinetic studies. *Biochem. Eng. J.* **37**, 192–200 (2007).
4. El-Gammal, O. A., Abu El-Reash, G. M. & El-Gamil, M. M. Structural, spectral, pH-metric and biological studies on mercury (II), cadmium (II) and binuclear zinc (II) complexes of NS donor thiosemicarbazide ligand. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **123**, 59–70 (2014).
5. Lead, Cadmium, Arsenic in La Oroya Peru \_ La Oroya Lead Pollution.
6. Astete, J. *et al.* Intoxicación por plomo y otros problemas de salud en niños de poblaciones aledañas a relaves mineros. *Rev. Peru. Med. Exp. Salud Publica* **26**, 15–19 (2009).
7. Romero, G. C. A., Malo, A. L. & Palou, E. Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. **1**, 87–96 (2013).
8. Gacesa, P. Alginates. **8**, 161–182 (1988).
9. Rehm, B. H. A. *Alginates : Biology and Applications.*
10. Yong, K. & Mooney, D. J. Progress in Polymer Science Alginate : Properties and biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 106–126 (2012).
11. Draget, K. I., Strand, B., Hartmann, M., Valla, S. & Smidsrød, O. Ionic and acid gel formation of epimerised alginates ; the effect of. **27**, 117–122 (2000).
12. Zia, K. M., Zia, F., Zuber, M., Rehman, S. & Ahmad, M. N. International Journal of Biological Macromolecules Alginate based polyurethanes : A review of recent advances and perspective. *Int. J. Biol. Macromol.* **79**, 377–387 (2015).
13. Kruli, L. H. & Cote, G. L. Determination of gulose and / or guluronic acid by ion chromatography and pulsed amperometric detection. **17**, 205–207 (1992).
14. Scilntfic, E. & Company, P. polarimetric acid/guluronic. **67**, 289–293 (1978).
15. Edwin r. morris, david a. rees., **81**, 305–314 (1980).

16. Salomonsen, T., Max, H., Stenbæk, D. & Engelsen, S. B. Chemometric prediction of alginate monomer composition : A comparative spectroscopic study using IR , Raman , NIR and NMR. **72**, 730–739 (2008).
17. Salomonsen, T., Jensen, H. M., Larsen, F. H., Steuernagel, S. & Engelsen, S. B. Direct quantification of M/G ratio from <sup>13</sup>C CP-MAS NMR spectra of alginate powders by multivariate curve resolution. *Carbohydr. Res.* **344**, 2014–2022 (2009).
18. Petrone, L. & Mcquillan, A. J. Alginate Ion Adsorption on a TiO<sub>2</sub> Particle Film and Interactions of Adsorbed Alginate with Calcium Ions Investigated by Attenuated Total Reflection Infrared ( ATR-IR ) Spectroscopy. **65**, 1162–1169 (2011).
19. Leal, D., Matsuhira, B., Rossi, M. & Caruso, F. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. **343**, 308–316 (2008).
20. Grasdalen, H., Larsen, B. & Smisrod, O. <sup>13</sup>C-n.m.r. studies of monomeric composition and sequence in alginate. *Carbohydr. Res.* **89**, 179–191 (1981).
21. Salomonsen, T. *Alginate Composition by Solid-State Spectroscopy and Chemometrics*.
22. Soares, J. P., Santos, J. E., Chierice, G. O. & Cavalheiro, E. T. G. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. **29**, 53–56 (2004).
23. Kim, U. & Kuga, S. Thermal decomposition of dialdehyde cellulose and its nitrogen-containing derivatives. **369**, 79–85 (2001).
24. Pawar, S. N. & Edgar, K. J. Biomaterials Alginate derivatization : A review of chemistry , properties and applications. *Biomaterials* **33**, 3279–3305 (2012).
25. Yang, J. S., Xie, Y. J. & He, W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. *Carbohydr. Polym.* **84**, 33–39 (2011).
26. Balakrishnan, B., Lesieur, S., Labarre, D. & Jayakrishnan, A. Periodate oxidation of sodium alginate in water and in ethanol-water mixture: A comparative study. *Carbohydr. Res.* **340**, 1425–1429 (2005).
27. Balakrishnan, B. & Jayakrishnan, A. Ñ. Self-cross-linking biopolymers as injectable in situ forming biodegradable scaffolds. **26**, 3941–3951 (2005).
28. Fan, L. *et al.* Preparation and characterization of sodium alginate modified with collagen peptides. *Carbohydr. Polym.* **93**, 380–385 (2013).
29. Gong, Y., Liu, G., Peng, W., Su, X. & Chen, J. Immobilization of the proteins in the natural rubber with dialdehyde sodium alginate. *Carbohydr. Polym.* **98**, 1360–1365 (2013).

30. Zhao, H. & Heindel, N. D. Determination of Degree of Substitution of Formyl Groups in Polyaldehyde Dextran by the Hydroxylamine Hydrochloride Method. *Pharmaceutical Research: An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists* **8**, 400–402 (1991).
31. Maia, J., Carvalho, R. A., Coelho, J. F. J., Simões, P. N. & Gil, M. H. Insight on the periodate oxidation of dextran and its structural vicissitudes. *Polymer (Guildf)*. **52**, 258–265 (2011).
32. Kang, H., Shin, M. S. & Yang, J. Preparation and characterization of hydrophobically modified alginate. **435**, 429–435 (2002).
33. Gomez, C. G., Rinaudo, M. & Villar, M. A. Oxidation of sodium alginate and characterization of the oxidized derivatives. *Carbohydr. Polym.* **67**, 296–304 (2007).
34. Sarker, B. *et al.* Fabrication of alginate–gelatin crosslinked hydrogel microcapsules and evaluation of the microstructure and physico-chemical properties. *J. Mater. Chem. B* **2**, 1470 (2014).
35. Byung, T. C. & Sang, K. K. Direct and indirect reductive amination of aldehydes and ketones with solid acid-activated sodium borohydride under solvent-free conditions. *Tetrahedron* **61**, 5725–5734 (2005).
36. Alinezhad, H., Tajbakhsh, M. & Hamidi, N. Reductive amination of aldehydes and ketones using sodium borohydride in the presence of silica chloride under solvent-free conditions. *Chinese Chem. Lett.* **21**, 47–50 (2010).
37. Dalheim, M. Ø. *et al.* Biomaterials Efficient functionalization of alginate biomaterials. **80**, 146–156 (2016).
38. Pawar, S. N. & Edgar, K. J. Chemical Modification of Alginates in Organic Solvent Systems. (2011).
39. Pawar, S. N. & Edgar, K. J. Alginate esters via chemoselective carboxyl group modification. *Carbohydr. Polym.* **98**, 1288–1296 (2013).
40. Pearson, R. G. Ácidos y bases duros y blandos \*. 112–118 (1997).
41. Deng, S., Wang, P., Zhang, G. & Dou, Y. Polyacrylonitrile-based fiber modified with thiosemicarbazide by microwave irradiation and its adsorption behavior for Cd(II) and Pb(II). *J. Hazard. Mater.* **307**, 64–72 (2016).
42. Hamdaoui, O. & Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **147**, 381–394



- (2007).
43. Meng, Duo. *et al.* Synthesis of modified alginate flocculant and its adsorption properties for heavy metal ions. *Environmental Chemistry* **32**, 249-252 (2013).
  44. Orysyk, S. I. *et al.* Synthesis, structural and spectral characterization of Zn(II) complexes, derived from thiourea and thiosemicarbazide. *Inorganica Chim. Acta* **382**, 127–138 (2012).
  45. D.M.Wiles & T.Suprunchuk. The infrared absorption spectra of thiosemicarbazide and related compounds: NH, and NH vibrations1. *Can. J. Chem.* **47**, 1087–1089 (1968).
  46. López-Torres, E. *et al.* Synthesis and characterisation of zinc, cadmium and mercury complexes of benzilbisthiosemicarbazone. Structure of cadmium derivative. *Inorganica Chim. Acta* **323**, 130–138 (2001).
  47. Ahmed, S. A. Alumina physically loaded by thiosemicarbazide for selective preconcentration of mercury(II) ion from natural water samples. *J. Hazard. Mater.* **156**, 521–529 (2008).
  48. Ahmed, Y. M., Al-Mamun, A., Al Khatib, M. F. R., Jameel, A. T. & AlSaadi, M. A. H. A. R. Efficient lead sorption from wastewater by carbon nanofibers. *Environ. Chem. Lett.* **13**, 341–346 (2015).
  49. Martínez-gómez, F., Mansilla, A., Matsuhira, B., Matulewicz, M. C. & Troncoso-valenzuela, M. A. Chiroptical characterization of homopolymeric block fractions in alginates. *Carbohydr. Polym.* **146**, 90–101 (2016).
  50. Reddy, P. S., Kanjilal, S., Sunitha, S. & Prasad, R. B. N. Reductive amination of carbonyl compounds using NaBH<sub>4</sub> in a Brønsted acidic ionic liquid. *Tetrahedron Lett.* **48**, 8807–8810 (2007).
  51. Uday Kumar, N., Sudhakar Reddy, B., Prabhakar Reddy, V. & Bandichhor, R. Iron triflate catalyzed reductive amination of aldehydes using sodium borohydride. *Tetrahedron Lett.* **53**, 4354–4356 (2012).
  52. Grenga, P. N., Sumbler, B. L., Beland, F. & Priefer, R. Reductive amination agents: comparison of Na(CN)BH<sub>3</sub> and Si-CBH. *Tetrahedron Lett.* **50**, 6658–6660 (2009).
  53. Wang, F., Lu, X. & Li, X. Y. Selective removals of heavy metals (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery. *J. Hazard. Mater.* **308**, 75–83 (2016).
  54. Demiral, H. *et al.* Preparation and Characterization of Activated Carbon from

- Chestnut Shell and its Adsorption Characteristics for Lead. *Sep. Sci. Technol.* **49**, 2711–2720 (2014).
55. Mahmoud, M. E., Osman, M. M., Hafez, O. F., Hegazi, A. H. & Elmelegy, E. Removal and preconcentration of lead (II) and other heavy metals from water by alumina adsorbents developed by surface-adsorbed-dithizone. *Desalination* **251**, 123–130 (2010).
  56. Soltani, R. D. C., Khorramabadi, G. S., Khataee, A. R. & Jorfi, S. Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 973–980 (2014).
  57. Ghazy, S. E. & Gad, A. H. M. Lead separation by sorption onto powdered marble waste. *Arab. J. Chem.* **7**, 277–286 (2014).
  58. Geetha, P., Latha, M. S. & Koshy, M. Biosorption of malachite green dye from aqueous solution by calcium alginate nanoparticles : Equilibrium study. *J. Mol. Liq.* **212**, 723–730 (2015).
  59. Bée, A., Talbot, D., Abramson, S. & Dupuis, V. Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.* **362**, 486–492 (2011).
  60. Fourest, E. & Volesky, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 277–282 (1996).
  61. Purkayastha, D., Mishra, U. & Biswas, S. A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *J. Water Process Eng.* **2**, 105–128 (2014).
  62. Vimala, R. & Das, N. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study. *J. Hazard. Mater.* **168**, 376–382 (2009).
  63. Wei, W., Bediako, J. K., Kim, S. & Yun, Y. S. Removal of Cd(II) by poly(styrenesulfonic acid)-impregnated alginate capsule. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **61**, 188–195 (2016).