

Trabajo Fin de Grado

Facultad de Ciencias Experimentales



Grado en Química

Síntesis, caracterización y evaluación de hidrogeles híbridos como adsorbentes para la eliminación de azul de metileno en aguas.

Synthesis, characterization and evaluation of hybrid hydrogels as adsorbents for the removal of methylene blue in waters.

Marina Aguado Clemente
Curso académico 2020-2021
Junio, 2021

Tutor/es
Dra. D^a María del Mar Socías Viciana
Departamento de Química y Física
Dra. D^a María Dolores Ureña Amate
Departamento de Química y Física

Síntesis, caracterización y evaluación de hidrogeles híbridos como adsorbentes para la eliminación de azul de metileno en aguas.

Memoria del Trabajo Fin de Grado en Química presentada por
Marina Aguado Clemente

Almería, junio de 2021

Fdo: Marina Aguado Clemente

Fdo: Dra. D^a María del Mar Socías Viciano

Fdo: Dra. D^a María Dolores Ureña Amate

El más importante de mis descubrimientos fue sugerido por mis fracasos.

Humphry Davy

«Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas.»

Marie Curie

Agradecimientos

He de agradecer a D. Eduardo Manuel Cuerda Correa, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Extremadura por el suministro de la muestra de carbón activado empleada en la elaboración de este TFG y que fue sintetizado por su grupo de investigación FQM016.

MEMORIA

ÍNDICE

1. RESUMEN	4
2. ABSTRACT.....	4
3. INTRODUCCIÓN	5
3.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA	5
3.2. CONTAMINACIÓN POR LA INDUSTRIA TEXTIL	6
3.2.1. Colorantes. Azul de metileno.....	7
3.2.2. Métodos utilizados para la eliminación de colorantes en aguas residuales	8
3.3. USO DE HIDROGELES EN PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN	9
3.3.1. Hidrogeles	9
3.3.2. Clasificación de hidrogeles	10
3.3.3. Síntesis de hidrogeles	12
3.3.4. Hidrogeles híbridos	13
4. OBJETIVOS.....	14
5. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	15
5.1. SÍNTESIS DE XEROGELES.....	15
5.2. ESTUDIOS DE LAVADO Y SECADO.....	16
5.3. CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES.....	17
5.3.1. Espectroscopía de FTIR.....	17
5.3.2. Estudios de hinchamiento	17
5.4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO	18
5.4.1. Método analítico.....	18
5.4.2. Cinética de adsorción de azul de metileno.....	18
5.4.3. Isotermas de adsorción de azul de metileno.....	19
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
6.1. ESTUDIOS DE LAVADO Y SECADO.....	19
6.1. CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES.....	20
6.1.1. Espectroscopia de IR	20
6.1.2. Estudios de hinchamiento	22
6.2. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO.....	24
6.2.1. Método analítico.....	24
6.2.2. Cinética de adsorción de azul de metileno.....	24
6.2.3. Isotermas de adsorción de azul de metileno.....	26

6.3. APLICACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS AL PROCESO DE ADSORCIÓN	28
7. CONCLUSIONES	29
8. ACRÓNIMOS	30
9. BIBLIOGRAFIA	31

1. RESUMEN

Se han sintetizado hidrogeles híbridos basados en acrilamida y ácido itacónico con diferentes proporciones de un carbón activado, estudiándose la influencia del proceso de lavado en la capacidad de adsorción de los xerogeles. Igualmente, se ha evaluado su potencial aplicación en tratamientos de descontaminación de azul de metileno en agua. Los hidrogeles se han caracterizado mediante espectroscopía de FTIR y estudios de hinchamiento en medio acuoso. Los resultados han puesto en evidencia el doble papel que desempeña el carbón activado, como agente entrecruzante y adsorbente en los materiales poliméricos. Los resultados mostraron, por un lado, que los materiales híbridos incrementan su capacidad de adsorción frente al hidrogel puro; y por otro, que el lavado de las muestras favorece el proceso de adsorción. El efecto del aumento de la cantidad de carbón activado en la composición de los hidrogeles dependió del tratamiento dado a las muestras.

Palabras clave: *descontaminación, azul de metileno, hidrogeles híbridos, carbón activado, adsorción.*

2. ABSTRACT

Hybrid hydrogels based on acrylamide and itaconic acid with different proportions of an activated carbon have been synthesized, studying the influence of the washing process on the adsorption capacity of xerogels. Likewise, their potential application in methylene blue decontamination treatments in water has been evaluated. Hydrogels have been characterized by FTIR spectroscopy and performing swelling studies in aqueous environment. The results have revealed the dual role that activated carbon represents, as a cross-crossing agent and adsorbent, in polymeric materials. Results showed, on the one hand, that hybrid materials increase their adsorption capacity against pure hydrogel; and on the other hand, that the washing of the samples favours the adsorption process. Increasing the amount of activated carbon on the composition of hydrogels depended on the treatment given to the samples.

Keywords: *decontamination, methylene blue, hybrid hydrogels, activated carbon, adsorption.*

3. INTRODUCCIÓN

3.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación del agua se define como la introducción directa o indirecta, como consecuencia de la actividad humana, de sustancias o energía en el agua, que puedan ser perjudiciales para la salud humana o para la calidad de los ecosistemas acuáticos, o de los ecosistemas terrestres que dependen directamente de ecosistemas acuáticos, y que causen daños a los bienes materiales o deterioren o dificulten el disfrute y otros usos legítimos del medio ambiente.¹ En la **Tabla 1** se recogen algunos tipos de contaminantes y el efecto que ejercen en la salud y medio ambiente:

Tabla 1. Tipos de contaminantes en el agua y su efecto.²

Contaminante	Efecto
Microorganismos patógenos (bacterias, virus, protozoos...)	Causan cólera, tifus, hepatitis, etc.
Desechos orgánicos procedentes de las actividades del ser humano	Se fomenta el crecimiento de bacterias aerobias para la descomposición de la materia orgánica provocando así que descienda el nivel de oxígeno en el agua
Sustancias químicas inorgánicas (sales, ácidos y metales tóxicos)	En concentraciones elevadas causan graves daños en los seres vivos y corrosión en los equipos de trabajo
Nutrientes vegetales inorgánicos (nitratos y fosfatos) para el crecimiento de las plantas	Se induce a la eutrofización de las aguas
Compuestos orgánicos (petróleo, gasolina, plásticos, colorantes...)	Estas sustancias pueden permanecer largos periodos de tiempo en el agua al ser difíciles de degradar por los microorganismos
Sedimentos y materiales suspendidos	Causan turbidez y dificulta la vida de los organismos bajo el agua
Sustancias radiactivas (isótopos radiactivos solubles)	Se acumulan en las cadenas tróficas de distintas especies y finalmente se acumulan en los tejidos del individuo
Contaminación térmica	El vertido de agua a elevadas temperaturas disminuye el nivel de oxígeno en agua

Según el origen de la contaminación del agua se distingue la contaminación antrópica y la contaminación natural. La primera se produce por la actividad agrícola, ganadera, industrial o el uso urbano del agua. Cada uno de estos usos aporta contaminantes específicos y además causa problemas en las aguas subterráneas. Ejemplos de contaminantes originados por la acción del ser humano son los compuestos de nitrógeno y fosforo empleados para el abono, productos de síntesis procedentes de la industria, como los PCB (bifenilos policlorados) empleados en la fabricación de plásticos, el BrCH₃ (bromuro de metilo), un agroquímico protector de suelos, los detergentes, que generan espuma e impiden la oxigenación del agua y proporcionan gran cantidad de sulfatos, etc. Por su parte, la contaminación natural se produce sin intervención humana y es consecuencia de la presencia de partículas sólidas formadas por los procesos erosivos naturales o debida al arrastre de restos vegetales y animales.³

3.2. CONTAMINACIÓN POR LA INDUSTRIA TEXTIL

La creciente actividad industrial conlleva la contaminación del agua con la descarga de compuestos químicos de amplia y diversa naturaleza. La producción y consumo de textiles es responsable de importantes impactos ambientales, climáticos y sociales por la utilización de recursos, las emisiones de gases de efecto invernadero y los vertidos de residuos textiles debido en parte, a tecnologías inadecuadas de reciclaje. Dicha industria utiliza recursos como agua en grandes cantidades y tierra para cultivar algodón y otras fibras. La industria textil es la responsable del 10% de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero y aproximadamente del 20% de la contaminación mundial de agua potable por el uso de tintes y productos de acabado.⁴ Los tintes además de ser usados en la industria textil se utilizan en la industria alimenticia, farmacéutica, de cosméticos, papel y cuero, entre otras. Sin un tratamiento correcto, estos compuestos pueden estabilizarse y permanecer en el agua durante mucho tiempo. Por estas razones, los efluentes coloreados son un problema ambiental grave y, por lo tanto, es necesario desarrollar procesos de tratamiento adecuados.^{5,6}

Los tintes pueden ser divididos en dos grandes grupos, los colorantes que son solubles en agua y los pigmentos que son insolubles. Los colorantes pueden ser definidos como sustancias que tienen la capacidad de impartirle color a una fibra, sin verse afectadas por factores como la luz, agua y jabones. Hoy en día existen más de 10.000 colorantes disponibles comercialmente, la mayoría de los cuales son difíciles de biodegradar debido a su compleja estructura molecular aromática y su origen sintético. La descarga de efluentes que llevan colorantes sintéticos, a la vez que origina un impacto visual, debido a que pequeñas concentraciones de éstos colorean grandes masas de agua, puede ser muy perjudicial para las aguas receptoras ya que estos compuestos pueden absorber fuertemente la luz solar, lo que disminuye la intensidad de la luz absorbida por las plantas acuáticas y la capacidad fotosintética del fitoplancton y provocando la reducción de oxígeno del agua y causando así su eutrofización. También pueden ser tóxicos para algunas especies acuáticas debido a la presencia de metales, estructuras aromáticas, etc. Además, pueden causar graves daños a la salud del ser humano, provocando disfunción del riñón, alteraciones en el sistema reproductivo, en el hígado, cerebro y sistema nervioso central.^{7,8}

En España las dos grandes comunidades en las cuales se concentra la actividad textil son Cataluña (65% del total) y Valencia (25% del total), el 10% restante se reparte entre otras Comunidades Autónomas. Según datos encontrados en bibliografía, aproximadamente el 30% de las empresas textiles que vierten el 60% de las aguas residuales generadas por dicho sector, disponen de algún tipo de tratamiento previo. Del 70% restante, el 10% de las empresas vierten a cauce público, de forma directa o indirecta, sin ningún tipo de tratamiento de sus aguas.⁹

Entre las operaciones llevadas a cabo en la industria textil destacan algunas de ellas por presentar una mayor carga de contaminante en el efluente, estas operaciones son: lavado y aclarado de las prendas después de la tintura, descarga del sobrante y limpieza del equipo, esta última presenta bajas concentraciones de contaminantes, pero puede contener sustancias peligrosas cuando se usan agentes reductores e hipoclorito.¹⁰

3.2.1. Colorantes. Azul de metileno

El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes, cromóforos y auxocromos. Los grupos cromóforos, del griego “portador del color”, son la causa inmediata de la aparición del color, aunque ellos mismos tengan colores muy débiles. En la **Tabla 2** se indican los principales grupos, caracterizándose todos ellos por poseer un doble enlace. Los grupos auxocromos, auxiliares del color, no comunican color por sí mismos, pero tienen la propiedad de intensificar la acción de los grupos cromóforos. Ejemplos de estos últimos son el grupo amino (-NH₂) e hidroxilo (-OH).¹¹

Tabla 2. Cromóforos importantes.^{11,12}

Grupo	Nombre
-N=N-	Azo
-N=O	Nitroso
-NO ₂	Nitro
-CH=Ar	Arilmetina
-CH=	Metina
-N=Ar	Iminoquinona
O=Ar	Quinona
-C=O	Carbonilo
-C=S	Tiocarbonilo

Teniendo en cuenta las estructuras químicas generales de los colorantes y la densidad electrónica que en ellos se presenta, la propiedad de teñir depende principalmente del carácter ácido o básico del cromóforo.¹² En la **Tabla 3** se detalla la clasificación de los colorantes atendiendo a su carácter básico, ácido o neutro:

Tabla 3. Clasificación de colorantes atendiendo a su carácter ácido, básico o neutro. Elaboración propia.

Colorantes neutros	Se obtienen a partir de los precipitados provenientes de disoluciones acuosas en las que se encuentran disueltos cromóforos con características ácidas y básicas. Por ejemplo, la giemsa (carácter básico del azul de metileno y el carácter ácido de la eosina). ¹²
Colorantes básicos	La acción colorante está a cargo del catión. El catión puede ser sal amónica, complejos formados por cloruros de Zinc o por aminas. Por ejemplo, el azul de metileno. El grupo amino (básico) es el grupo funcional activo en la molécula. Otros ejemplos son: básico azul, básico rojo y básico violeta.
Colorantes ácidos	La acción colorante está a cargo del anión. Estos colorantes son solubles en agua y se usan en condiciones ácidas, poseen grupos ácidos sulfónicos o ácidos carboxílicos que precipitan en las fibras. Un ejemplo es la eosina, el grupo carboxilo es el grupo funcional en la molécula. Otros ejemplos son: ácido naranja y ácido violeta. ¹⁰

El cloruro de metiltionina o más conocido como azul de metileno (AM) o cloruro de 3,7-bis[dimetilamina]-fanazationio es un colorante catiónico básico (**Figura 1**). Se utiliza tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial. Por una parte, es un colorante modelo para colorear fácilmente cualquier superficie y para realizar experimentos científicos, además es abundante y fácil de obtener y, por otra parte, se utiliza en la industria textil, cosmética, farmacéutica, alimenticia, de plásticos, de papel, en investigación, entre otras.¹³

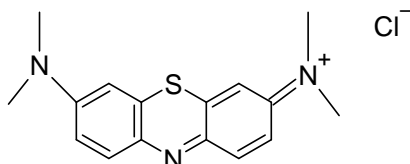


Figura 1. Estructura azul de metileno. Elaboración propia.

El azul de metileno se clasifica dentro del grupo de las tiazinas¹⁴, éstos son compuestos orgánicos que contienen un anillo de cuatro átomos de carbono con nitrógeno y azufre. El azul de metileno tiene una carga neta positiva por lo que será favorablemente adsorbido por fuerzas electrostáticas en una superficie con carga negativa. Este colorante tiene forma de cristales o polvo cristalino de color verde oscuro que se transforma en azul intenso en disoluciones acuosas o alcohólicas. Es inodoro y estable al aire.¹⁵

3.2.2. Métodos utilizados para la eliminación de colorantes en aguas residuales.

Con el objeto de dar una solución a la contaminación de aguas residuales por colorantes, existen diferentes métodos para su tratamiento. En la **Tabla 4** se presenta una clasificación de los distintos métodos utilizados de forma convencional.

Tabla 4. Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales en la industria textil. Elaboración propia.^{16,17}

Métodos físicos	Adsorción	
	Filtración por membrana	
	Intercambio iónico	
Métodos químicos	Fotoquímico	
	Coagulación y precipitación	
	Oxidación	Ozonización
		Oxidación electroquímica
		NaOCl
Reacciones de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})		
Métodos biológicos	Bioabsorción	
	Biodegradación	
	Enzimático	

Entre todas las tecnologías de tratamiento, la adsorción se considera una de las técnicas más prometedoras que se han empleado para la eliminación de colorantes en agua. Se han investigado diferentes procesos de adsorción para el tratamiento de aguas residuales, especialmente para reducir la DQO y para la eliminación de tintes. Las

principales ventajas del empleo de este recurso son una menor inversión en términos de costo, diseño simple y fácil operación, menor consumo energético y ausencia de efectos por sustancias tóxicas.¹⁷ Los adsorbentes son a menudo materiales inorgánicos u orgánicos tales como carbón activado, montmorillonita, zeolitas, biomasa, quitosano modificado e hidrogeles poliméricos.¹⁸

La adsorción comprende la acumulación de una sustancia en la interfaz entre dos fases. Estas fases pueden ser líquido-sólido o gas-sólido. La sustancia que se acumula en la interfaz se llama adsorbato y el sólido sobre el que se produce la adsorción es el adsorbente. El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción (**Figura 2**)

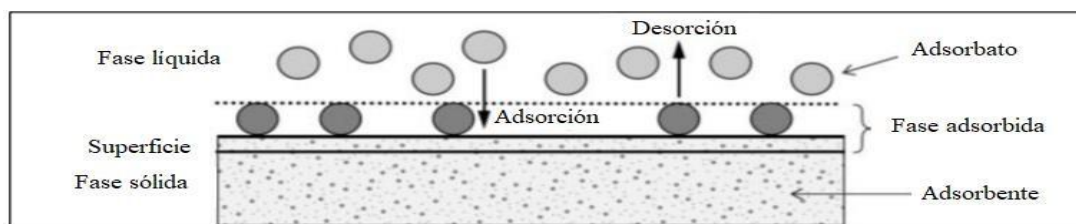


Figura 2. Esquema del proceso de adsorción y desorción.¹⁹

En general se identifican dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física, o fisisorción y la adsorción química, o quimisorción. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la adsorción física las interacciones predominantes son débiles y de largo alcance (Fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrogeno, interacción dipolo-dipolo...), mientras que en la adsorción química las interacciones son enlaces químicos fuertes y de corto alcance entre adsorbato y adsorbente.¹⁶

3.3. USO DE HIDROGELES EN PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN

3.3.1. Hidrogeles

Los geles poliméricos representan un gran campo de estudio debido a sus aplicaciones en procesos de descontaminación de aguas, aplicaciones sanitarias, biomédicas, como fertilizantes, en aplicaciones químicas, etc. Las propiedades que presentan y que los hacen útiles para dichas aplicaciones son: capacidad de absorción, cinética de hinchamiento, características mecánicas y propiedades ópticas.²⁰

Un gel polimérico está constituido por una reticulación de polímeros, que se unen entre sí formando una red de estructura tridimensional y cuya red es capaz de absorber un líquido. Si el líquido es agua hablamos de un hidrogel.²¹ Las cadenas de polímeros que conforman el hidrogel presentan carácter hidrófilo, tienen capacidad de absorber e interactuar con soluciones acuosas, manteniendo una consistencia sólida.

Algunas de las principales características de los hidrogeles son:²¹

- **Hidrofilia:** este carácter es debido a la presencia en su estructura molecular de grupos funcionales hidrófilos como -OH, -COOH, -CONH₂, -CONH y SO₃H.

- Insolubilidad en agua: originada por la existencia de una malla o red tridimensional de polímeros.
- Blandos y elásticos, en presencia de agua se hinchan, aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico.

El grado de entrecruzamiento es uno de los factores más importantes que afectan al hinchamiento de los hidrogeles. Los hidrogeles muy entrecruzados tienen una estructura más compacta y se hinchan mucho menos en agua comparándolos con el mismo hidrogel con un entrecruzamiento menor. Durante el hinchamiento, las cadenas que conforman la red se van dilatando. Durante este proceso aparece una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, que actúa como una presión que las cadenas de la malla ejercen sobre el disolvente contenido en ella. A medida que la malla se hincha con el disolvente, aumenta dicha presión elástica y el hinchamiento alcanza su valor máximo o de equilibrio cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas. Por lo tanto, el estado de equilibrio del hidrogel hinchado es el resultado del balance entre las fuerzas osmóticas originadas por el agua al entrar en la red macromolecular y las fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares que se oponen a esa expansión. El grado y la naturaleza de entrecruzamiento, la tacticidad y la cristalinidad del polímero son responsables de las características en el estado hinchado. La forma no hidratada del hidrogel se denomina xerogel.^{21,22}

3.3.2. Clasificación de hidrogeles

Los hidrogeles pueden clasificarse de varias formas dependiendo de qué características particulares se tomen como referencia (**Figura 3**):^{23,24}

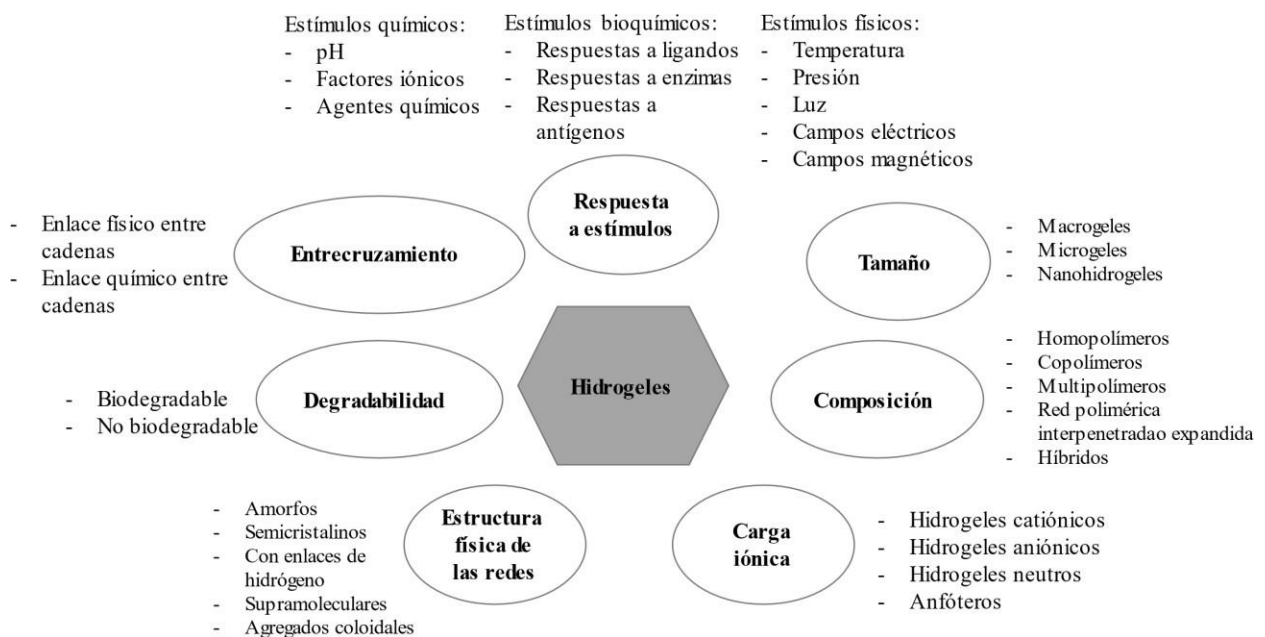


Figura 3. Clasificación de hidrogeles. Elaboración propia.

A continuación, se describen brevemente las distintas clasificaciones:^{25,26}

- Los hidrogeles responden a gran cantidad de estímulos que causan un aumento o descenso de su volumen. Los estímulos a los que responden están condicionados por la funcionalidad de los monómeros que los forman. Según los estímulos a los que responden se encuentran: hidrogeles sensibles al pH, sensibles a la temperatura, sensibles a la luz, a estímulos eléctricos, sensibles a enzimas...
- Atendiendo al tamaño, los hidrogeles se clasifican en geles macroscópicos, microgeles y nanogeles. Los microgeles y nanogeles son hidrogeles en partículas con dimensiones del orden de micrómetros y nanómetros, respectivamente. Los hidrogeles macroscópicos son típicamente del tamaño de milímetros a centímetros.
- Según su composición la red resultante puede ser: homopolimérica (la cadena principal está formada por un monómero), copolimérica (la cadena principal está formada por dos monómeros), multipolimérica (la cadena principal está formada por más de dos monómeros), red polimérica interpenetrada o expandida (una red entrecruzada es hinchada en una mezcla de monómeros, los cuales son subsecuentemente polimerizados, formándose dos redes poliméricas independientes) o híbridos o compuestos (hidrogeles con ensamblaje de ligandos orgánicos – inorgánicos que permite conjugar propiedades y características de los ligandos orgánicos con las propiedades intrínsecas de las especies inorgánicas para obtener materiales con mejores propiedades).
- Según los grupos funcionales presentes en los polímeros que constituyen al hidrogel se diferencian hidrogeles aniónicos (el polímero contiene grupos laterales como el ácido carboxílico o sulfónico), hidrogeles catiónicos (el polímero contiene grupos como la amina), neutros (carga neta cero), anfóteros (contiene ambos iones).
- La morfología de red final de un hidrogel puede ser amorfa, semicristalina, con enlaces de hidrogeno, supramolecular o constituida por agregados hidrocoloidales.
- Según su degradabilidad, existen hidrogeles biodegradables o no biodegradables. En el campo de la biomedicina los materiales biodegradables son muy útiles ya que no requieren cirugía para su extracción.
- Teniendo en cuenta la naturaleza de las uniones que posee la red que los constituye: los geles físicos, son aquellos que poseen una red tridimensional formada por uniones iónicas o de tipo Van der Waals, dando lugar a redes reversibles, es decir, una vez formados (transcurrida la transición sol-gel) pueden sufrir la transición inversa (gel-sol) sin degradarse. Por su parte, reciben la denominación de geles químicos, aquellos en los que la red está formada por enlaces covalentes, originándose una red irreversible, en la que es necesario su degradación para volver al estado sol inicial.

3.3.3. Síntesis de hidrogeles

Uno de los procedimientos más usualmente utilizados en la síntesis de hidrogeles, es el de polimerización que generalmente necesita de un disolvente, uno o más monómeros, un agente iniciador y un agente entrecruzante.²¹ El disolvente que se utiliza es generalmente agua, pero en algunos casos se utiliza otros disolventes (puros o mezclas binarias). Los monómeros son la unidad estructural básica del hidrogel. Según sea la naturaleza de sus cadenas laterales se encuentran: monómeros con sustituyentes laterales no ionizables, monómeros con grupos funcionales ionizables y monómeros que consisten en dos grupos cargados y unidos a la cadena principal. Lo habitual es emplear un agente desencadenante de la reacción o iniciador como son los iniciadores formadores de radicales libres, (el más utilizado es el AIBN, 2,2'-azobisisobutironitrilo), iniciadores iónicos (suelen ser compuestos organometálicos), radiación gamma y, por último, pares redox (persulfato potásico/bisulfito sódico). La red tridimensional del polímero es estabilizada por el agente entrecruzante el cual puede presentar enlaces covalentes, cargas complejas, enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals o interacciones hidrofóbicas.²⁷

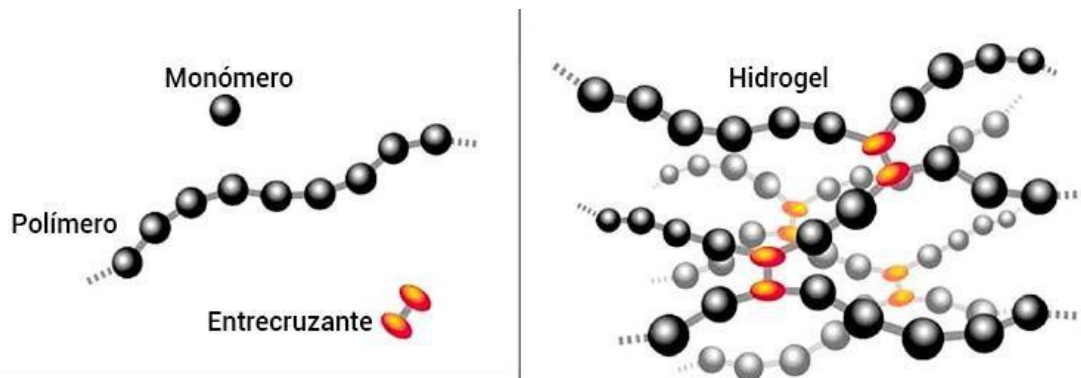


Figura 4. Esquema molecular de un hidrogel.²⁸

En la síntesis de los hidrogeles la práctica más habitual consiste en copolimerizar distintos monómeros para obtener propiedades finales adecuadas a la aplicación deseada. Por lo general, a un monómero hidrófilo (que asegura una mayor entrada de agua a la red molecular, y por tanto, un mayor contenido de agua) se le añade uno hidrófobo (que mejora sensiblemente las propiedades mecánicas del hidrogel resultante).²²

Las técnicas empleadas son:²¹

- Polimerización en bloque: Se añade el iniciador más el agente entrecruzante a los monómeros. Se obtiene así el polímero sólido en fase cristalina.
- Polimerización en disolución: En este caso el proceso se lleva a cabo en presencia de un disolvente. Si no se utiliza un agente entrecruzante, se obtiene una disolución del polímero que más tarde puede precipitar y entrecruzarse. Si se emplea un agente entrecruzante, el resultado final no es una disolución sino un gel solvatado.

3.3.4. Hidrogeles híbridos

Los hidrogeles basados en polímeros con redes entrecruzadas han mostrado capacidades superabsorbentes, así al entrar en contacto con el contaminante en un medio acuoso son capaces de retenerlo o liberarlo bajo condiciones específicas. Recientemente se han realizado estudios de la incorporación de otros componentes de carácter inorgánico como montmorillonita, caolín, mica, bentonita, nanopartículas, carbón activado, grafeno y mezclas con diferentes tipos de polímeros naturales y/o sintéticos, para desarrollar hidrogeles híbridos, con la finalidad de poder potenciar su capacidad de adsorción y controlar sus propiedades.^{29,30} Aunque no existe bibliografía abundante sobre hidrogeles híbridos y sea un campo relativamente desconocido, se han podido encontrar diferentes publicaciones en las que la incorporación de una sustancia inorgánica como es el carbón activado¹⁸, el óxido de grafeno³¹ o la bentonita³² a la estructura de hidrogeles mejoran las propiedades de adsorción de tintes para el tratamiento de aguas residuales y la capacidad de absorción en agua.

El término “carbón activado” (CA) se refiere a un material de carbono poroso que se utiliza principalmente como adsorbente de gases, vapores y sustancias químicas disueltas en agua y también como catalizador y soporte de catalizador. El CA es un sólido muy útil para purificar el agua de pequeñas moléculas orgánicas que están presentes en concentraciones bajas. La capacidad de este material de eliminar contaminantes del agua y de mejorar su sabor, color y olor, se conoce desde hace mucho tiempo; de hecho, los egipcios utilizaban recipientes revestidos de carbón vegetal para almacenar agua destinada al consumo.³³

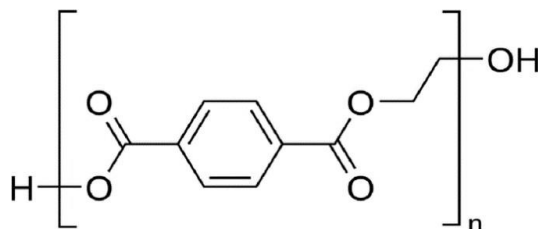
El carbón activado se produce carbonizando anaeróbicamente un material con elevado contenido en carbono (**Tabla 5**) a una temperatura por debajo de los 600°C, seguido de un proceso de activación física o química. Si la activación es del primer tipo se trata de un proceso de oxidación parcial utilizando dióxido de carbono o vapor de agua a una temperatura ligeramente mayor. Por el contrario, si es de tipo químico el método consta de tres etapas sucesivas bien diferenciadas, una primera de impregnación del precursor con el agente activante (se favorece la incorporación efectiva del agente activante a la matriz del material precursor), una segunda de tratamiento térmico o carbonización/activación (se lleva a cabo calentando el producto impregnado a una temperatura normalmente comprendida entre 450°C y 900°C en una atmósfera inerte, generalmente de nitrógeno), y una última de lavado del carbón activado resultante (se eliminan los posibles residuos presentes en el carbón activado, como son el propio agente activante en exceso y sus productos de reacción con el precursor y/o de descomposición térmica).^{33,34}

La característica que hace al carbón activado ser un excelente adsorbente, es su gran superficie específica. La estructura interna del sólido involucra una serie de canales (“poros”), que progresivamente disminuyen de tamaño por medio del carbonizado y la oxidación parcial.³³

Tabla 5. Materiales de partida empleados en la preparación de carbón activado.³⁴

Origen	Precursor
Fósil	Lignito
	Leonardita
	Carbón Bituminoso
	Antracita
Vegetal	Madera de Jara, castaño, cedro y nogal
	Hueso de albaricoque, melocotón, aceituna y dátil
	Cáscara de coco, almendra y pistacho
	Bambú
	Corcho
Sintético	Estireno-divinilbenzeno
	Neumáticos usados
	Poliuretano
	Poliaramida Nomex
	Fibras textiles
	Plásticos (PET, PVC)

Los materiales de partida empleados para la preparación de carbón activado presentan alto contenido de carbono y bajo contenido de materia inorgánica. Entre estos materiales se encuentra el poli (tereftalato de etileno) o PET, cuya unidad estructural se representa en la **Figura 5**. Tiene uso en botellas de bebidas, alimentos, envases de productos de limpieza y fabricación de fibras.³³

**Figura 5.** Unidad estructural del PET.

Un análisis elemental del PET llevado a cabo por *R. Mendoza-Carrasco y col.* (2016) reveló que este material presenta contenidos muy altos de carbono e hidrógeno (62,91 y 4,27%, respectivamente), así como una ausencia total de azufre, nitrógeno y materia inorgánica (0,0 % de cenizas). Así, según su constitución química, se hace evidente que el PET es un material adecuado para ser utilizado como precursor en la preparación de CA, especialmente por su alto contenido en carbono.³⁵

4. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo ha sido la síntesis y caracterización de un hidrogel compuesto por acrilamida (AAm) y ácido itacónico (AI) empleando como agente entrecruzante N,N'- metilenbisacrilamida (MBA) y los obtenidos mediante la mezcla anterior y la adición de carbón activado (hidrogeles híbridos). Igualmente, se ha evaluado el uso potencial de estos materiales para su empleo en los tratamientos de descontaminación de aguas, en concreto la eliminación del colorante azul de metileno (AM) a través de la técnica de adsorción.

Para poder alcanzar dichos objetivos, se llevó a cabo el siguiente plan de trabajo:

- Síntesis y caracterización de los materiales adsorbentes.
- Puesta a punto del método analítico para la cuantificación de AM.
- Estudios cinéticos de hinchamiento de los materiales poliméricos.
- Estudios cinéticos e isothermas de adsorción de AM.
- Aplicación de diferentes modelos matemáticos a los datos de adsorción con objeto de obtener de forma cuantitativa la capacidad de adsorción de los distintos sistemas y clarificar así su comportamiento en la adsorción de AM.

5. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

5.1. SÍNTESIS DE XEROGELES

Se escogió el método de copolimerización en bloque para la síntesis de xerogeles. Como monómeros se utilizaron ácido itacónico (AI) (**Figura 6**) ($C_5H_6O_4$, 99%, Aldrich Chemistry) y acrilamida (AAm) (**Figura 7**) (C_3H_5NO , 98%, Sigma Aldrich). Como agente entrecruzante se empleó MBA (N, N'- metilenbisacrilamida) (**Figura 8**) ($C_7H_{10}N_2O_2$, 99%, Sigma Aldrich) y como reactivos iniciadores se utilizaron persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$, 99%, Fluka Analytical) y bisulfito sódico ($NaHSO_3$, 99%, Sigma Aldrich). Para obtener xerogeles híbridos se utilizó diferentes cantidades (5 mg y 10 mg) de un carbón activado (CA) obtenido de los residuos de poli(tereftalato de etileno) (PET) activado químicamente con KOH (PET KOH 1:3). Este carbón fue suministrado por el Grupo de investigación Adsorbentes Carbonosos de la Universidad de Extremadura y sus características son: área superficial específica ($1564 \text{ m}^2/\text{g}$), volumen total de poros ($3,25 \text{ cm}^3/\text{g}$) y densidad ($0,31 \text{ g}/\text{cm}^3$).³⁶

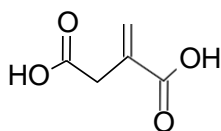


Figura 6. Ácido itacónico.
Elaboración propia

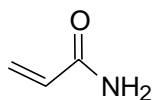


Figura 7. Acrilamida.
Elaboración propia

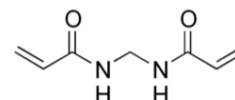


Figura 8. MBA
Elaboración propia

Los xerogeles sintetizados se denominaron de la siguiente manera:

- H: hidrogel sintetizado sin CA.
- H 5CA: hidrogel híbrido sintetizado con 5 mg de CA (0,027% de CA).
- H 10CA: hidrogel híbrido sintetizado con 10 mg de CA (0,054% de CA).

Así para la síntesis del xerogel H se disolvieron a T^a ambiente en 12,5 mL de agua destilada, 0,60 g de ácido itacónico y 5,05 g de acrilamida. Posteriormente se añadieron 0,0283 g de MBA, 0,05 g de bisulfito sódico y 0,075 g de persulfato potásico. La mezcla se llevó a un baño de ultrasonidos (Ultrasonds, JP Selecta) durante 5 min con el fin de obtener una homogenización completa de los compuestos. Transcurrido este tiempo se sometió a una corriente de N_2 para eliminar el oxígeno del medio. Seguidamente se

pipeteó 0,2 mL de la disolución y se adicionó a tubos Eppendorf, dejándose secar a temperatura ambiente durante 72 h. Por último, se introdujeron en una estufa de desecación de aire forzado Memmert serie Excellent. Mod, UFE500 durante 72 horas a 35°C.

Para la síntesis de los xerogeles híbridos, se utilizó un procedimiento similar al anterior. Se agregaron las mismas cantidades de los compuestos anteriores en 12,5 mL de agua destilada, pero con la diferencia de que después de agregar los monómeros se adicionó a la disolución 5 mg de CA para los xerogeles H 5CA y 10 mg de CA para los xerogeles H 10CA, continuándose con el mismo procedimiento descrito anteriormente.



Imagen 1. Xerogeles H.



Imagen 2. Xerogeles H 5CA.



Imagen 3. Xerogeles H 10CA.

5.2. ESTUDIOS DE LAVADO Y SECADO

Con el objetivo de eliminar restos de compuestos que hayan podido quedar sin reaccionar en el proceso de síntesis de los xerogeles y para el estudio de las posibles interacciones en el proceso de sorción de azul de metileno, se realizaron lavados a una parte de los xerogeles anteriormente sintetizados para su posterior comparación de los resultados obtenidos con los xerogeles sin lavar.

Para el lavado de los xerogeles se adicionaron 100 mL de agua destilada en un recipiente de plástico con tapón de rosca y se introdujo un xerogel de cada tipo. Tras 24 h se procedió a reemplazar el volumen de agua destilada, proceso que se repitió durante 3 días tomando el valor de pH cada día y utilizándose un pH-metro marca Hach, modelo SENSION+ pH3. Todas las muestras se pusieron por cuadruplicado.

Estas muestras lavadas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 7 días hasta alcanzar un peso constante.

La nomenclatura empleada para las muestras que han sido sometidas a lavado es la siguiente:

- H-L: hidrogel sintetizado sin CA y lavado.
- H 5CA-L: hidrogel híbrido sintetizado con 5 mg de CA y lavado.
- H 10CA-L: hidrogel híbrido sintetizado con 10 mg de CA y lavado.

5.3. CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES

5.3.1. Espectroscopía de FTIR

La caracterización de los xerogeles mediante espectroscopía FTIR se realizó utilizando un espectrofotómetro Bruker, modelo Alpha I, que contiene un accesorio de ATR. El análisis se realizó en un rango de número de onda comprendido entre 4000- 600 cm^{-1} , empleando 160 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

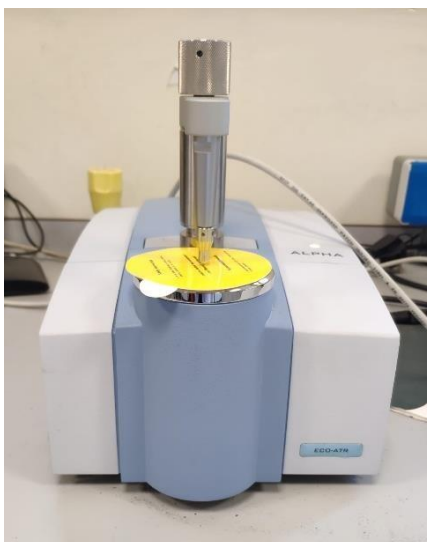


Imagen 4. Espectrofotómetro con accesorio ATR.

5.3.2. Estudios de hinchamiento

El grado de hinchamiento (PH %) se determinó utilizando el método gravimétrico. Para ello, los distintos xerogeles se sumergieron en 100 mL de agua destilada contenida en recipientes de plástico con tapón de rosca. Estos recipientes se introdujeron en un agitador orbital refrigerado con incubador Comecta Mod. 22D a 25°C y 150 rpm. A intervalos de tiempo previamente establecidos, se extrajo el hidrogel, se secó cuidadosamente con papel de filtro para eliminar el exceso de agua y se determinó su masa en una balanza analítica (Mettler Toledo AG245). Todas las muestras se pusieron por duplicado. Este procedimiento se repitió durante 6 días.

Para determinar el porcentaje de hinchamiento se aplicó la **Ecuación 1**:

$$\text{PH}(\%) = \frac{P_{\text{húmedo}} - P_{\text{seco}}}{P_{\text{seco}}} \times 100$$

Donde **P_{húmedo}** es la masa del hidrogel hinchado y **P_{seco}** es la masa del xerogel.

5.4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

5.4.1. Método analítico

Para llevar a cabo los estudios de cinética de adsorción de azul de metileno en las distintas muestras, se utilizó un método espectrofotométrico basado en la absorción molecular en el UV-Visible. Para ello, se registró previamente el máximo de absorción del AM y se comprobó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer a ese máximo de absorción entre una serie de disoluciones de concentraciones perfectamente conocidas, determinándose asimismo los correspondientes intervalos de óptima aplicabilidad, siguiendo el método propuesto por Ringbom.³⁷ El equipo utilizado fue un espectrofotómetro UV-Visible, modelo Genesys 150, de doble haz, perteneciente al área de Química Inorgánica de la Universidad de Almería. Se utilizaron cubetas de plástico de 1 cm de paso óptico.

Para determinar el máximo de absorción del AM se utilizó una disolución de 2 mg/L de concentración y el barrido espectral se llevó a cabo en un rango entre 400 - 750 nm.

Para comprobar el intervalo de concentración en el que se cumple la ley de Lambert-Beer se preparó una disolución acuosa de azul de metileno de concentración 50 mg/L y mediante diluciones de esta disolución se obtuvieron disoluciones estándares de concentraciones: 1; 1,5; 2; 2,5; 3 y 3,5 mg/L. Asimismo, para la aplicación del criterio de Ringbom se representó el logaritmo de concentraciones frente a 100-T.

5.4.2. Cinética de adsorción de azul de metileno

Con el objeto de determinar la cinética de adsorción de AM y el tiempo de equilibrio correspondientes a cada adsorbente se tomó un xerogel de cada tipo y 5 mg de CA y, por separado se introdujeron en recipientes de plástico que contenían 100 mL de una disolución de 50 mg/L de AM. Dichos recipientes se introdujeron en un baño termostático a una temperatura constante de 25°C y a una agitación de 150 rpm, extrayéndose cada cierto periodo de tiempo alícuotas de 1 mL de cada recipiente, midiendo a continuación su concentración. Cada muestra se puso por duplicado.

Para calcular la capacidad de adsorción de los distintos hidrogeles se utilizó la **Ecuación 2:**

$$X = \left(\frac{C_i - C_f}{\text{masa adsorbente (g)}} \right) \times V$$

Donde:

- **X** es la masa de AM que es adsorbida por el hidrogel (mg/g).
- **C_i** es la concentración inicial de la disolución de AM (mg/L).
- **C_f** es la concentración de AM medida en cada intervalo de tiempo (mg/L).
- **V** es el volumen de la disolución de AM (L).

5.4.3. Isotermas de adsorción de azul de metileno

Una vez determinado el tiempo de equilibrio de adsorción y con el fin de poder estudiar el comportamiento de los distintos hidrogeles a diferentes concentraciones de AM se procedió a realizar las isotermas de adsorción. Para ello, se depositaron en recipientes de plástico con tapón de rosca un xerogel de cada tipo (a excepción del xerogel H-L) y se les adicionó 100 mL de disolución de diferente concentración de azul de metileno: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg/L. Para la obtención de la isoterma de AM en carbón activado se llenaron recipientes de plástico con 50 mL de las disoluciones anteriores y se le adicionaron 2,5 mg de CA a cada recipiente. Las muestras de hidrogeles se introdujeron en un baño termostático a 25°C y 150 rpm durante el tiempo necesario para que avanzara el equilibrio de adsorción. Transcurrido el tiempo de equilibrio de cada muestra se analizó la concentración final de las distintas disoluciones y mediante la **ecuación 2** se calculó la cantidad adsorbida. Cada muestra se puso por duplicado.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. ESTUDIOS DE LAVADO Y SECADO

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.2 los valores de pH obtenidos en los estudios de lavado se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Valores de pH obtenido del lavado de hidrogeles.

Muestra	Valor pH			
	Réplicas	1º lavado	2º lavado	3º lavado
H	1	4,95	5,67	5,38
	2	4,98	5,29	5,28
	3	5,08	5,41	5,40
	4	5,03	5,36	5,26
H 5CA	1	4,16	5,86	5,53
	2	4,15	5,62	5,67
	3	4,17	5,54	5,68
	4	4,17	5,62	5,62
H 10CA	1	4,50	5,45	5,57
	2	4,47	5,45	5,58
	3	4,50	5,54	5,64
	4	4,53	5,54	5,64

Según los datos reflejados en la **Tabla 6**, el pH aumenta en el segundo lavado y, en general, se mantiene constante en lavados posteriores. La justificación de este incremento se debería a la eliminación de restos de grupos -COOH del ácido itacónico que han quedado sin reaccionar.

En el proceso de secado a temperatura ambiente de las muestras H, una vez lavadas, se observó que algunas de ellas se fracturaban mientras que los hidrogeles híbridos no presentaron ningún tipo de alteración. Este hecho, podría ser justificado por la mayor reticulación de estos polímeros debido a la presencia de CA, el cual actuaría como agente entrecruzante proporcionando una mayor consistencia a la estructura.

6.1. CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES

6.1.1. Espectroscopía de FTIR

Las **Figuras 9 y 10** muestran una combinación de los espectros de carbón activado, azul de metileno e hidrogel puro, con los obtenidos de las muestras híbridas con y sin azul de metileno.

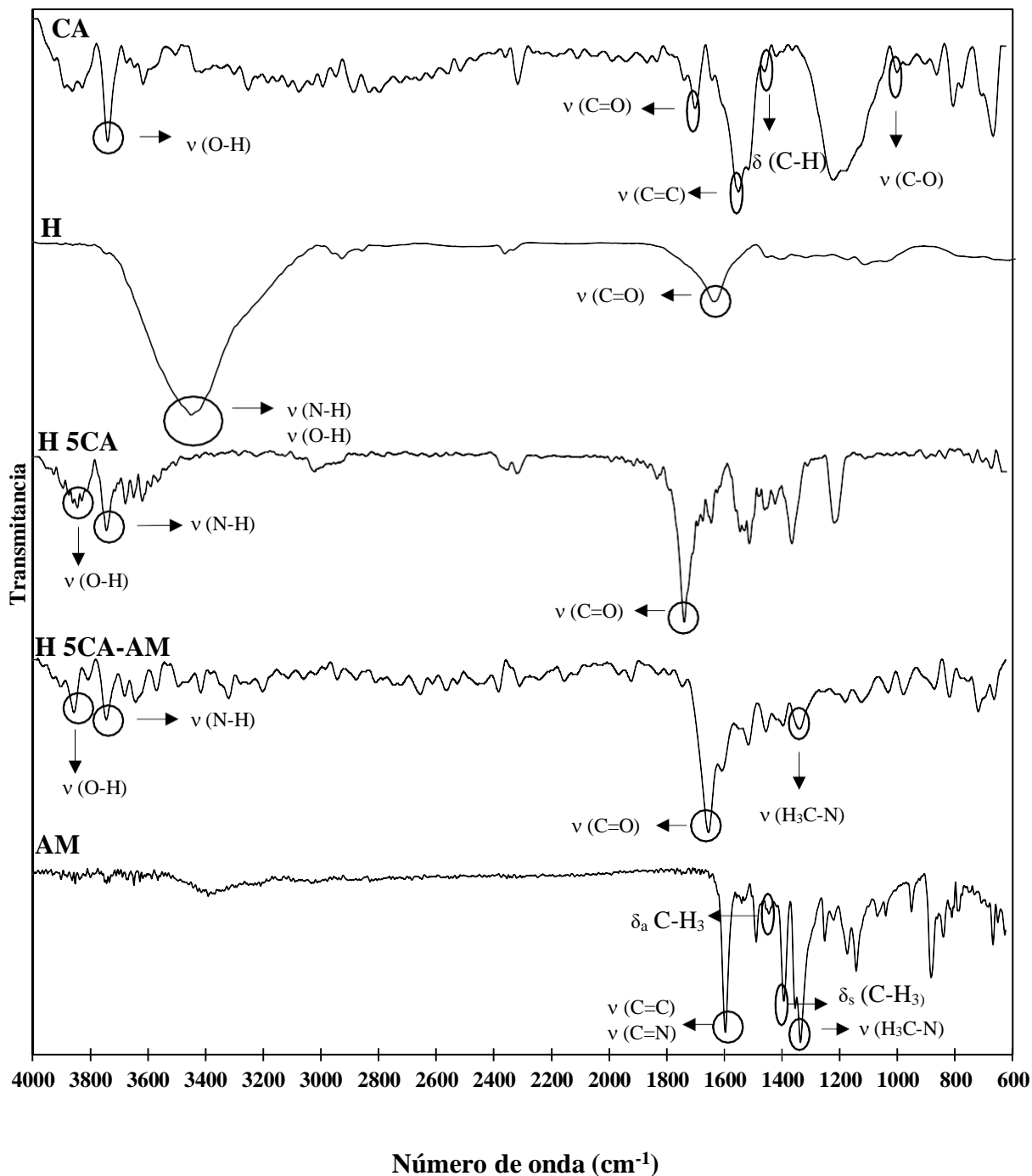


Figura 9. Espectros FTIR de las muestras H, H 5CA, H 5CA-AM, CA y AM.

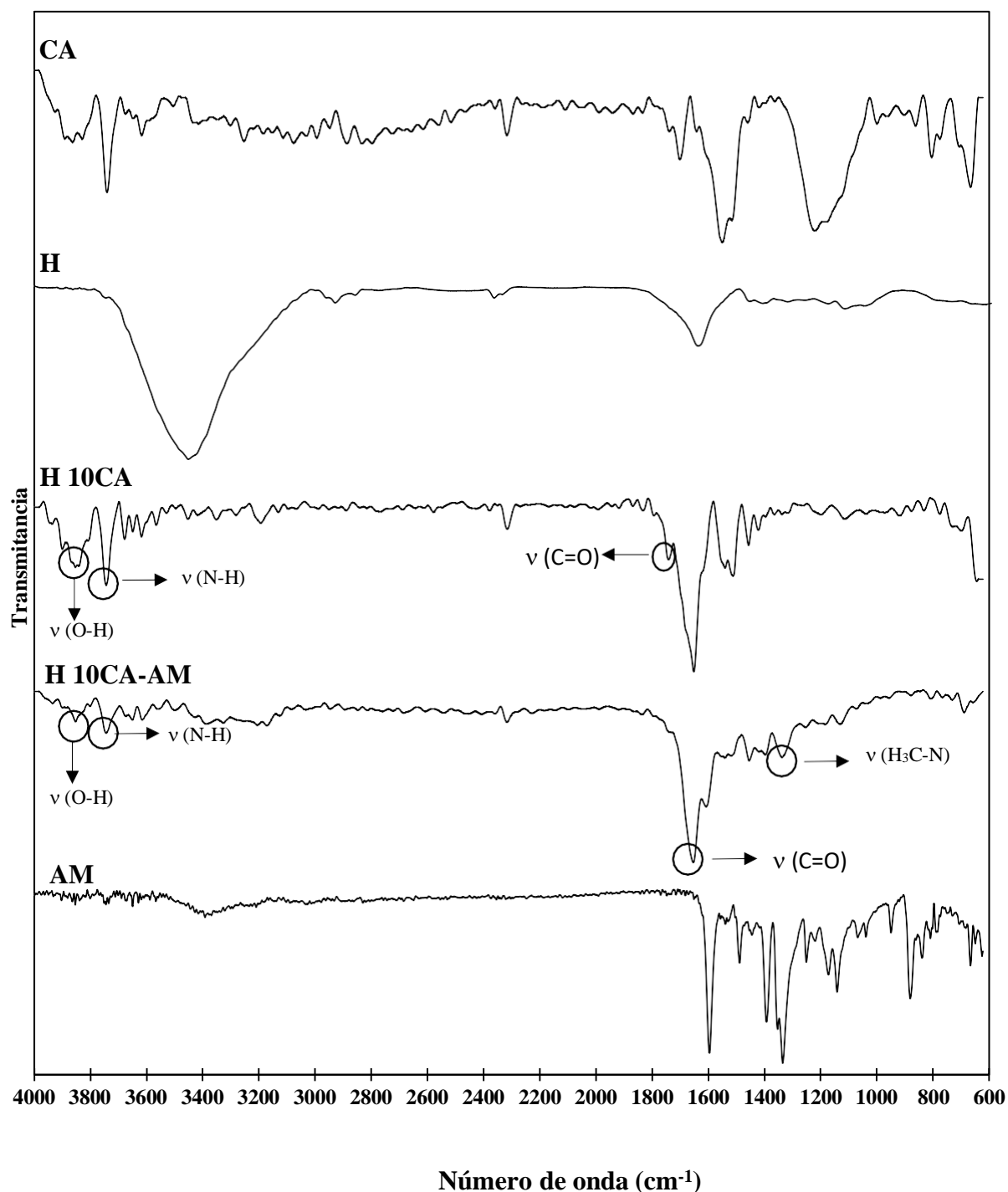


Figura 10. Espectros FTIR de las muestras H, H 10CA, H 10CA-AM, CA y AM.

El espectro FTIR correspondiente al compuesto azul de metileno, mostrado en las dos figuras anteriores para facilitar la comparación con las muestras, presenta a 1596 cm^{-1} una banda intensa perteneciente al estiramiento de los enlaces C=C y C=N, y a 1445 y 1394 cm^{-1} se encuentra la flexión asimétrica y simétrica del enlace C-H de los grupos metilo terminales, respectivamente. También, se diferencia una banda a 1335 cm^{-1} correspondiente al estiramiento $\text{H}_3\text{C-N}$ de los grupos terminales.^{38,39,40} Todos los espectros a excepción del CA presentan bandas atribuidas al estiramiento de grupos N-H perteneciente a la amida del monómero acrilamida y O-H perteneciente al grupo carboxilo

del ácido itacónico.^{41,42} La banda atribuida al grupo carbonilo C=O en la muestra H se encuentra a 1630 cm^{-1} ^{41,42}, desplazándose hacia números de onda mayores, 1740 cm^{-1} , en el compuesto H 5CA y 1742 cm^{-1} en la muestra H 10CA. Este desplazamiento podría ser debido a interacciones electrostáticas, entre otras, por la unión de los grupos carbonilo de los monómeros que componen el hidrogel y los grupos -OH pertenecientes a la estructura del carbón activo.

En aquellas muestras donde se ha producido la adsorción de azul de metileno (H 5CA-AM y H 10CA-AM) se observa en sus respectivos espectros, que la banda de los grupos carbonilo C=O se desplaza hacia números de onda mayores, 1653 cm^{-1} , en relación a las muestras H 5CA y H 10CA (alrededor de 1740 cm^{-1}). Esto podría justificarse debido a la posible formación de enlaces de hidrógeno entre el hidrogel híbrido y el AM. Igualmente, la presencia de azul de metileno en estas muestras se puede confirmar por: a) la banda encontrada en torno a 1609 cm^{-1} que corresponde a la alteración de los grupos C=N y C=C de la molécula de colorante; b) la banda centrada a 1335 cm^{-1} perteneciente al estiramiento H₃C-N de los grupos terminales presentes en la molécula de azul de metileno.

En relación con el espectro FTIR del carbón activado, se observan bandas características de este tipo de muestras a 1000 cm^{-1} , 1426 cm^{-1} , 1551 cm^{-1} , 1702 cm^{-1} y 3738 cm^{-1} atribuidas al estiramiento C-O de los grupos -OH primarios, deformación C-H de los -CH₂-, estiramientos del enlace C=C conjugado, C=O perteneciente a los grupos éster y vibraciones de estiramiento de los grupos -OH unidos por enlace de hidrogeno, respectivamente.^{35,36}

6.1.2. Estudios de hinchamiento

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.3.1. se han obtenidos las curvas de las cinéticas de hinchamiento para los distintos hidrogeles (**Figuras 11 y 12**).

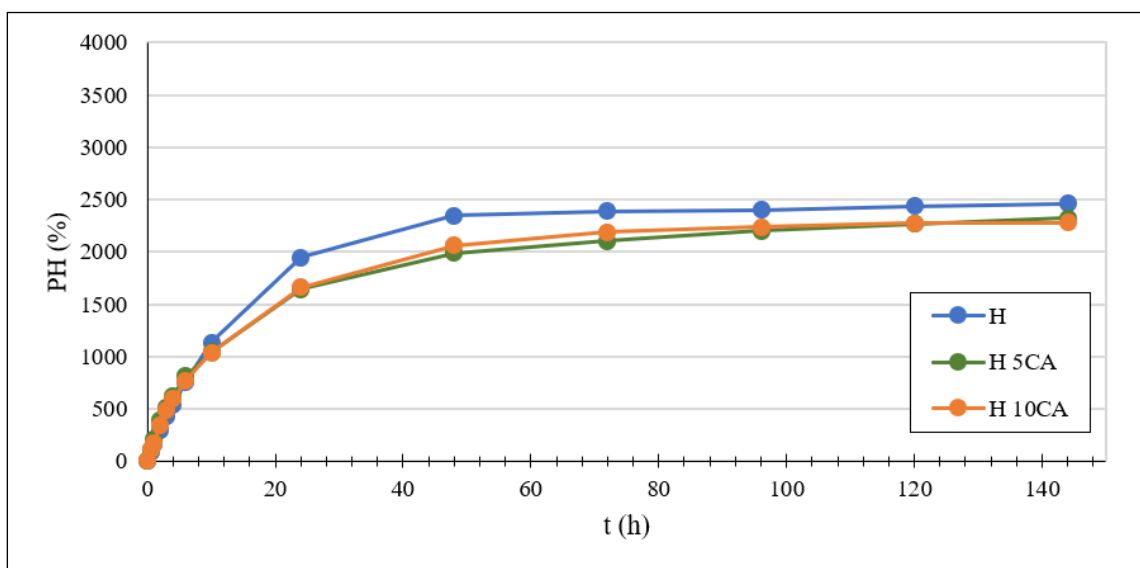


Figura 11. Curva de la cinética de hinchamiento obtenidas para las muestras sin lavar.

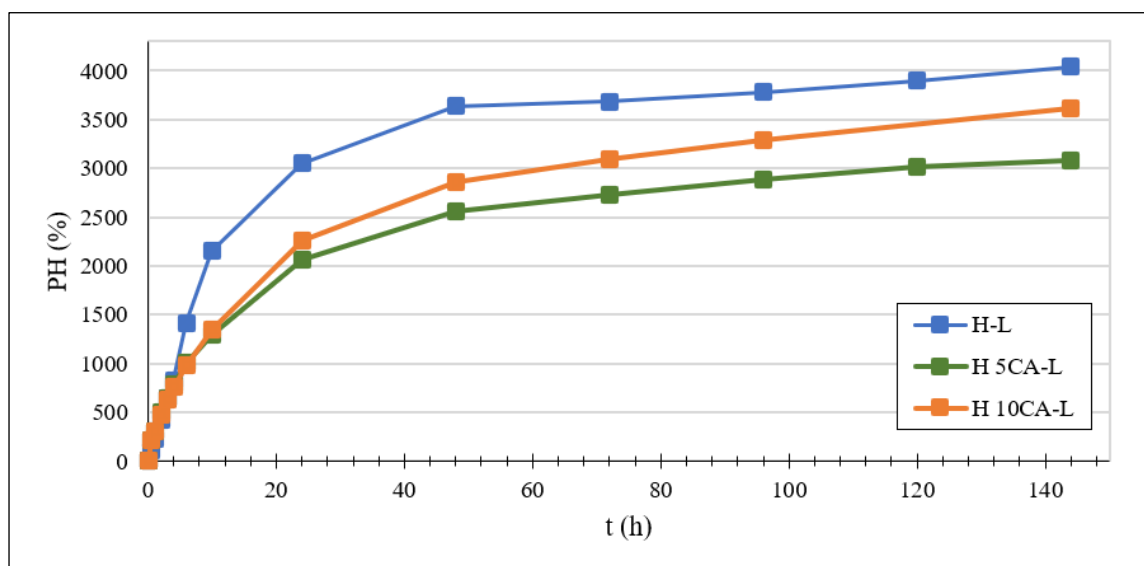


Figura 12. Curvas de la cinética de hinchamiento obtenidas para las muestras lavadas.

Las curvas obtenidas muestran que los hidrogeles que no contienen carbón activado en su estructura permiten la entrada de una mayor cantidad de agua en comparación con los hidrogeles híbridos independientemente del proceso de lavado. Este hecho puede ser explicado debido a que el carbón activado, además de su papel como adsorbente podría estar actuando como agente entrecruzante de los monómeros que conforman el hidrogel junto con el MBA por lo que, la red del polímero presenta un mayor grado de entrecruzamiento en comparación con la red polimérica que conforma el hidrogel sin CA. Por lo tanto, la red del polímero que no contiene carbón activado se encuentra más abierta y permite una mayor entrada de moléculas de agua. Resultados similares fueron obtenidos por *D. Andrade y col.* (2010) donde la incorporación de arcilla al hidrogel compuesto por acrilamida, maleato de sodio y ácido maleico redujo el grado de hinchamiento en agua debido a que cuando la arcilla se dispersa en el polímero y los grupos funcionales presentes en esta forman puentes de hidrógeno con los grupos funcionales de la matriz ocasionan una mayor reticulación del hidrogel, lo que dificulta la movilidad de las cadenas y por consiguiente la entrada de agua a la matriz.⁴³

Del análisis de las figuras anteriores igualmente se observa que, para los hidrogeles previamente lavados, el porcentaje de hinchamiento es superior en todos los casos al que presentan las muestras no lavadas. Este hecho podría estar asociado a una mayor facilidad de entrada de las moléculas de agua en la estructura del hidrogel debido a la eliminación de parte de reactivos que no hayan reaccionado en el proceso de síntesis.

Por último, indicar que, a la vista de la **Figura 11**, el porcentaje de hinchamiento apenas se ve afectado por la proporción de carbón activado presente en las muestras que no han sido lavadas, mientras que la **Figura 12** pone de manifiesto cómo el proceso de lavado provoca una mayor diferenciación en la cinética de hinchamiento entre los hidrogeles híbridos lavados, siendo la muestra H 10CA-L la que presenta un mayor PH. Según lo observado, podría inferirse que cuando el contenido de CA aumenta en el intervalo comprendido entre 0,027 y 0,054% la capacidad adsorbente de este material juega un papel predominante frente a su poder de entrecruzamiento y, por tanto, aumenta la capacidad de hinchamiento de la muestra de mayor contenido en CA. Igualmente, el proceso de lavado permite que sitios activos que pudieran haber estado ocupados por

restos de reactivos ahora estén disponibles para las moléculas de agua. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores, tales como *Shengfang Li y col.* (2013), quienes observaron que los valores de hinchamiento de equilibrio de los hidrogeles compuestos de poli(acrilamida) y carbón activado aumentaron cuando la concentración de CA aumentó de 0,002 a 0,007 g/mL.¹⁸ Por otra parte, *Reza-Mahdaviniala y col.* (2012) concluyeron que, un tipo de arcilla (laponita), actúa como un reticulante junto con la acrilamida en hidrogeles de carragenina. Los resultados revelaron que la capacidad de hinchamiento se mejoró aumentando el contenido de arcilla del 2,7 al 17,6% en peso.⁴⁴

6.2. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

6.2.1. Método analítico

Del espectro de absorción de AM se obtuvo un máximo de absorción a 664 nm ($\lambda_{\text{máx}}=664\text{nm}$). A la citada longitud de onda se observó que la ley de Lambert-Beer se cumplía para el intervalo de valores de concentraciones comprendidos entre 1 mg/L-3,5 mg/L. Para confirmar cual es el intervalo óptimo de concentraciones, se aplicó el criterio de Ringbom (**Figura 13**).

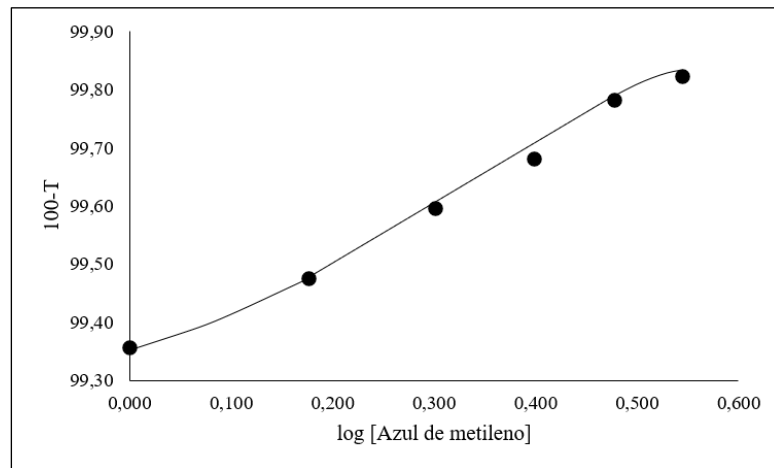


Figura 13. Aplicación del criterio de Ringbom a las disoluciones de AM.

A la vista de la representación gráfica de la figura anterior, se observa que el intervalo de mínimo error del método analítico utilizado se encuentra comprendido entre 1,5 mg/L y 3 mg/L.

6.2.2. Cinética de adsorción de azul de metileno

Siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 5.4.2., se ha procedido a comparar las cinéticas de adsorción de AM para los hidrogeles híbridos y puros, tanto para las muestras sin lavar (**Figura 14**) como lavadas (**Figura 15**), así como para el CA (**Figura 16**).

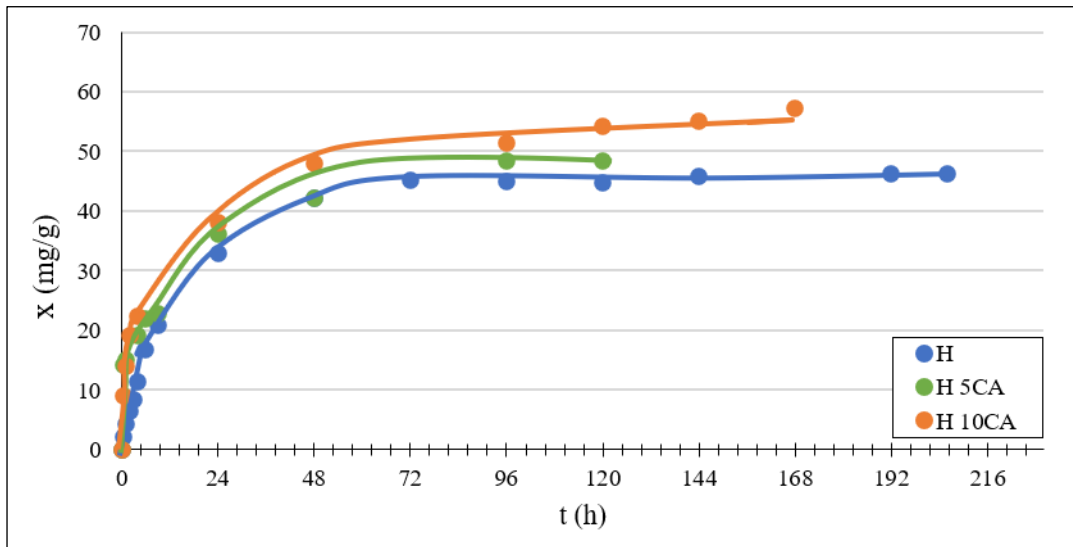


Figura 14. Cinética de adsorción de AM en muestras sin lavar.

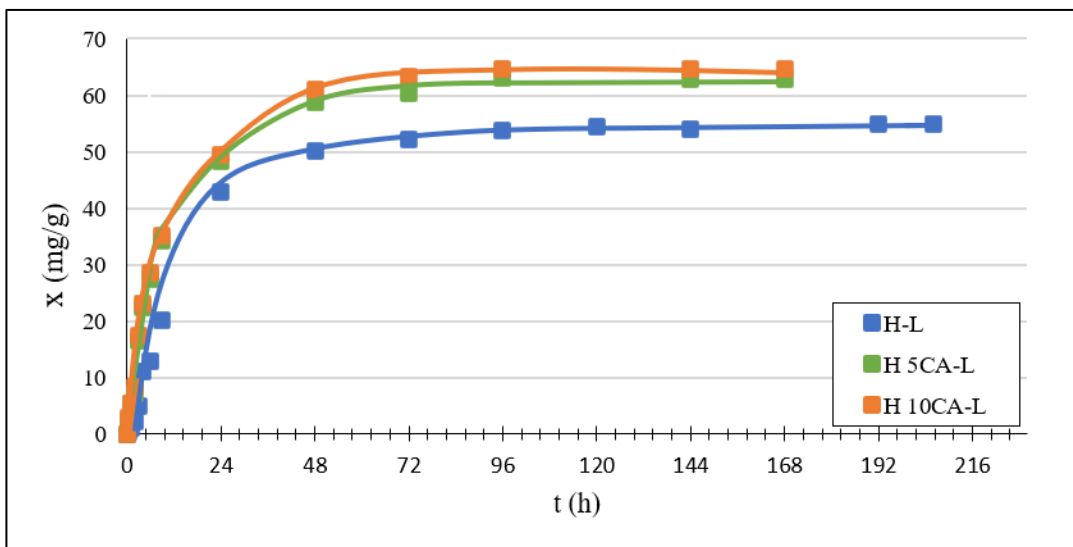


Figura 15. Cinética de adsorción de AM en muestras lavadas.

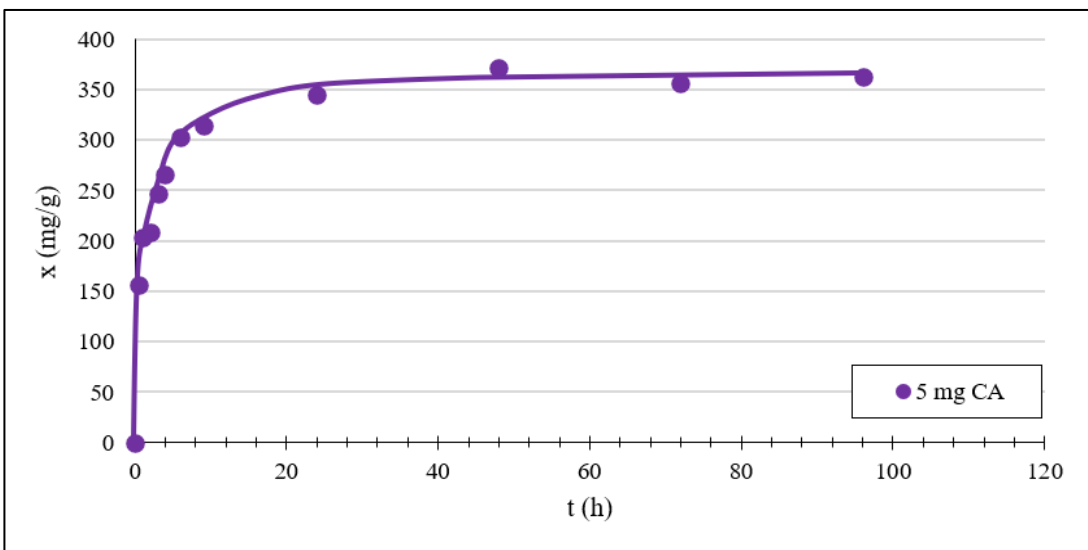


Figura 16. Cinética de adsorción de AM sobre CA.

A la vista de las **Figuras 14 a 16** se pueden diferenciar tres fases: i) una fase inicial hasta las primeras 10 horas para las muestras de hidrogeles, y para la muestra de CA hasta las 6 horas, caracterizada por altas pendientes, ii) una segunda fase en la que las pendientes de las curvas van disminuyendo, y por tanto indica que la velocidad de adsorción de AM disminuye, iii) una tercera fase, donde la velocidad de adsorción se estabiliza.

Con el fin de tener la seguridad de que todos los puntos obtenidos en las isotermas de adsorción correspondiesen al estado de equilibrio se estableció en 7 días el tiempo de contacto entre los hidrogeles y el AM y 4 días para el CA y el AM.

6.2.3. Isotermas de adsorción de azul de metileno

En las siguientes figuras se representan las isotermas de adsorción de azul de metileno sobre las muestras sintetizadas.

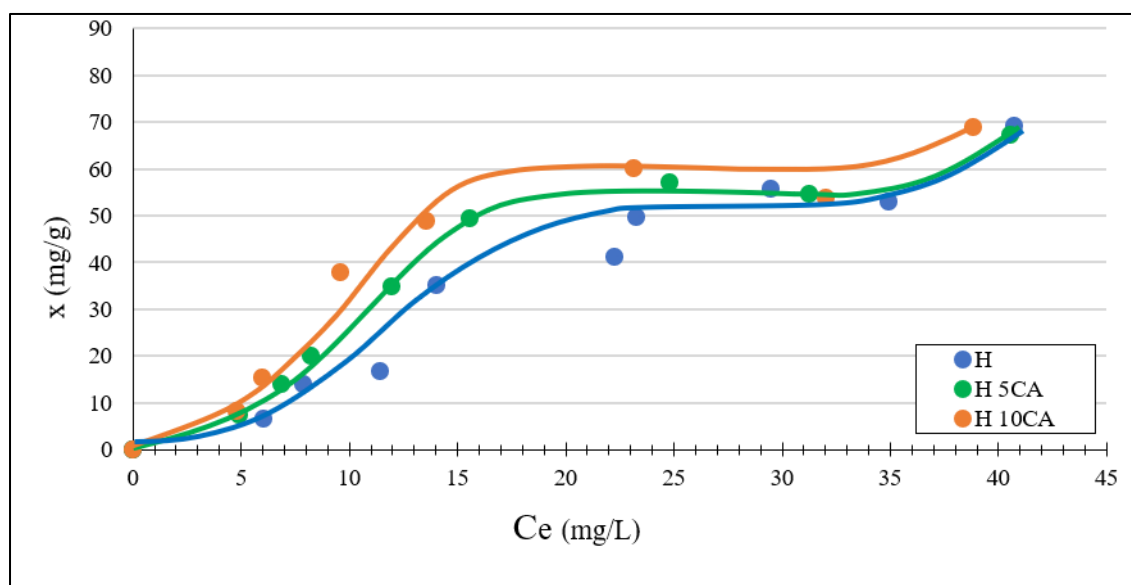


Figura 17. Isoterma de adsorción de azul de metileno en hidrogel puro y en hidrogeles híbridos.

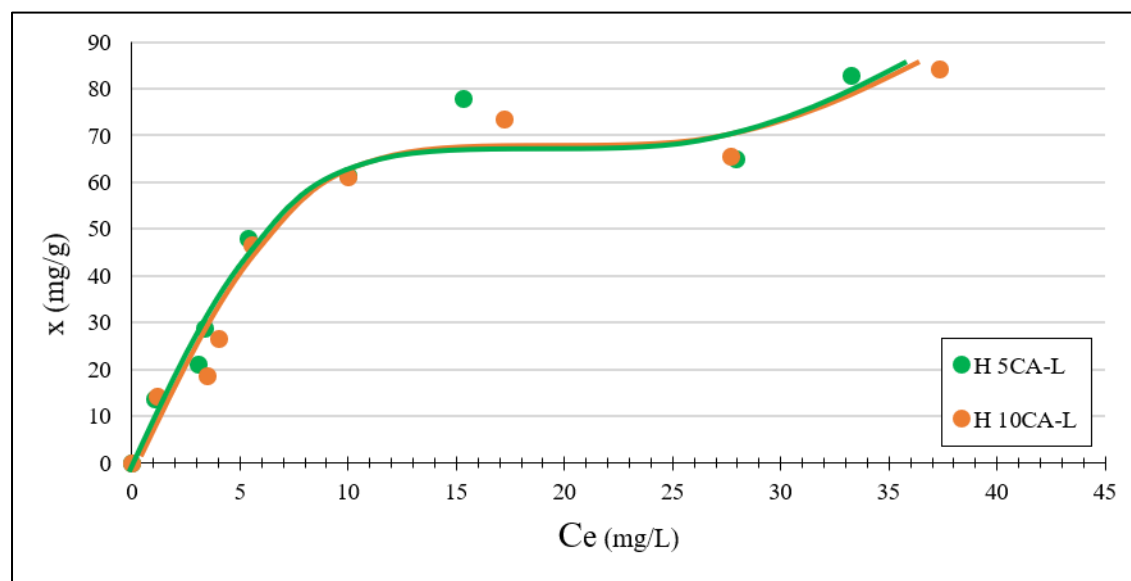


Figura 18. Isoterma de adsorción de azul de metileno en hidrogeles híbridos lavados.

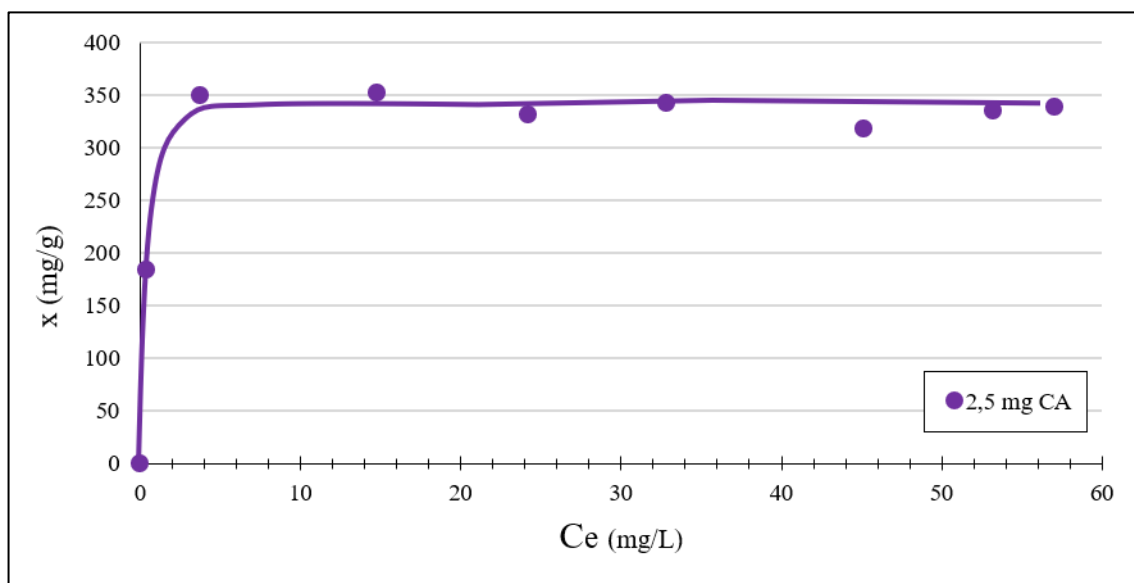


Figura 19. Isoterma de adsorción de azul de metileno en CA.

Una primera observación de las isotermas de las **Figuras 17 a 19**, hace ver fácilmente que existe una clara diferencia en el comportamiento de las distintas muestras. A la vista del tramo inicial de la comparación de las isotermas de hidrogeles lavados y sin lavar se observa una afinidad diferente por las moléculas de AM. En hidrogeles sin lavar se observa un tramo cóncavo que indica la débil afinidad de estos tipos de hidrogeles, mientras que para los hidrogeles lavados se diferencia un tramo inicial convexo indicado una mayor afinidad de los hidrogeles lavados por el AM. Por otra parte, en las isotermas de las muestras híbridas no lavadas se observa que una mayor cantidad de CA aumenta la capacidad de adsorción del hidrogel, indicándose también que la muestra de hidrogel que no contiene CA presenta una capacidad de adsorción por debajo de los hidrogeles híbridos.

A la vista de la **Figura 17** las isotermas obtenidas para las muestras sin lavar (H, H 5CA y H 10CA) se puede decir que son “tipo S” según la clasificación descrita por Giles y col.⁴⁵ Esto implica que hay una gran competencia por los sitios activos del adsorbente entre el disolvente y el soluto para concentraciones bajas de éste. Igualmente, se observa que una vez cubierta la monocapa (plateau) se produce una nueva etapa de adsorción sobre las moléculas de AM (tramo ascendente). Por esta razón, dichas isotermas podrían pertenecer al subtipo 3 de la clasificación de Giles.

Por otro lado, en la **Figura 18** se observa que los hidrogeles híbridos lavados siguen el comportamiento de las isotermas “tipo L”, subtipo 3 de la citada clasificación. En este tipo de isotermas no existe una competencia importante entre el adsorbato y el disolvente por los sitios activos del adsorbente.

No se han podido obtener las isotermas correspondientes a las muestras H-L ya que al lavar estos hidrogeles varias veces la red de polímero al estar poco reticulada se fracturaba al hincharse.

La isoterma de adsorción de AM sobre CA (**Figura 19**) podría ser clasificada del “tipo L”, subtipo 2, según la clasificación de Giles, aunque en este caso la pendiente inicial es muy alta, lo que sugiere una alta afinidad de este adsorbente por las moléculas de AM, presentando los valores más altos de X para cualquier concentración de equilibrio.⁴⁵

6.3. APLICACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS AL PROCESO DE ADSORCIÓN

En el presente trabajo, se han ajustado los datos experimentales obtenidos de las experiencias de adsorción a dos de los modelos más clásicos, Langmuir⁴⁶ y Freundlich.³⁰

➤ Ajuste a la ecuación de Langmuir

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{b \cdot X_m} + \frac{C_e}{X_m}$$

Ecuación 3. Ecuación de Langmuir.

Donde:

- C_e concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L).
- X cantidad de adsorbato adsorbido por el adsorbente (mg/g).
- b constante de energía relacionada con el calor de adsorción (L/mg).
- X_m capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg/g).

➤ Ajuste a la ecuación de Freundlich

$$\log X = \log K_f + n \cdot \log C_e$$

Ecuación 4. Isoterma de Freundlich.

Donde:

- K_f coeficiente de Freundlich; cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente para una concentración unitaria en el equilibrio (mg/g).
- n parámetro que representa la intensidad de adsorción y que está relacionado con el tipo de isoterma:
 - $n = 1$ Tipo C
 - $n > 1$ Tipo S
 - $n < 1$ Tipo L

Los datos experimentales obtenidos de las isotermas se ajustaron a las **ecuaciones 3 y 4** calculándose en cada una de ellas la pendiente y la ordenada en el origen. A partir de tales datos se han obtenidos los parámetros indicados en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Parámetros de la ecuación de Langmuir y Freundlich correspondientes a la adsorción de azul de metileno sobre los distintos adsorbentes.

Adsorbente	Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich			
	X_m (mg/g)	b (L/mg)	(R^2)	K_f (mg/g)	n	(R^2)	X_{20}
H	217,4	0,01	0,0666	1,19	1,131	0,9208	35,20
H 5CA	357,14	0,006	0,0877	1,88	1,048	0,9190	43,46
H 10CA	196,08	0,015	0,2188	1,41	1,256	0,9344	60,96
H 5CA-L	93,46	0,147	0,9358	13,87	0,537	0,9206	69,33
H 10CA-L	101,01	0,105	0,9191	14,99	0,509	0,9016	68,86
CA	333,3	-10	0,9979	240,43	0,099	0,6498	323,83

A la vista de los datos que aparecen en la Tabla anterior se observa cómo el modelo de Langmuir no se ajustó en todos los casos, siendo el modelo de Freundlich el que presentó el mejor coeficiente de determinación (R^2) a excepción de la muestra de CA. Los valores de n confirmaron el tipo de isoterma obtenido para las diferentes muestras.

Dado que el parámetro K_f del modelo de Freundlich indica la cantidad retenida para una concentración de equilibrio unitaria y, tal y como se observa en las figuras anteriores, no existe una separación clara a dicha concentración, se ha definido el parámetro X_{20} calculado para obtener la cantidad de adsorbato adsorbida a una concentración de equilibrio de 20 mg/L.

Los valores de X_{20} (**Tabla 7**) muestran como los hidrogeles híbridos presentan valores mayores que para el hidrogel puro, confirmándose que las muestras híbridas adsorben una mayor cantidad de AM. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores, como *Shengfang y col.* (2013) quienes en su trabajo mostraron que los hidrogeles compuestos de poliacrilamida hibridados con CA tenían capacidades de adsorción más altas del colorante cristal violeta. La razón a este comportamiento podría encontrarse en el hecho de que el CA aportaría grupos funcionales adicionales a los existentes en el hidrogel, aumentando por tanto la capacidad de adsorción del material polimérico.¹⁸

En relación con la influencia que ejerce la cantidad de CA en el proceso de adsorción de AM se observa que, para el caso de las muestras no lavadas, es el hidrogel H 10CA el que presenta una mayor capacidad de adsorción de AM. Igualmente, *Shengfang y col.* (2013) observaron que al aumentar la cantidad de CA en la estructura de los hidrogeles de poliacrilamida se incrementaba la capacidad de adsorción del colorante.¹⁸ Por otra parte, en el caso de las muestras lavadas (H 5CA-L y H10CA-L) no se observa una diferencia significativa entre los valores de su capacidad de adsorción.

Por otro lado, los valores de K_f y X_{20} obtenidos para los hidrogeles híbridos ponen de manifiesto que el proceso de lavado influye notablemente en su capacidad de adsorción. Este hecho podría estar asociado a una mayor facilidad de entrada de las moléculas de AM en la estructura del hidrogel lavado debido a la eliminación de parte de reactivos que no hayan reaccionado en el proceso de síntesis.

Por último, en relación con la muestra de carbón activado, dado su buen ajuste al modelo de Langmuir se concluye que su capacidad de adsorción es con diferencia la más elevada, tal y como era de esperar. Resultados similares fueron obtenidos por *Castellar y col.* (2013) para la adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado comercial.⁴⁷

7. CONCLUSIONES

Se ha conseguido sintetizar hidrogeles híbridos de AAm y AI con diferentes cantidades de CA. A partir de los resultados obtenidos y discutidos en el presente trabajo se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Los estudios de caracterización mediante espectroscopía FTIR ponen de manifiesto la inclusión del CA y AM en los hidrogeles sintetizados.
- El CA incorporado en los materiales poliméricos actúa de forma simultánea de dos maneras: por un lado, como agente entrecruzante y, por otro lado, como adsorbente.

Estudios de hinchamiento

- Un lavado previo de los xerogeles sintetizados mejoró el grado de hinchamiento en agua.
- La presencia de carbón activado en los materiales poliméricos, que no habían sido lavados, disminuyó la capacidad de hinchamiento en relación con el hidrogel puro, evidenciando de esta manera su papel como agente entrecruzante.
- El aumento del porcentaje de CA entre 0,027% -0,054% produjo en las muestras lavadas un incremento en su porcentaje de hinchamiento, siendo en este caso su capacidad como adsorbente la que predominaría sobre la de efecto entrecruzante.

Estudios de adsorción

Los datos experimentales de adsorción de AM en los materiales poliméricos presentaron un buen ajuste al modelo de Freundlich poniendo de manifiesto:

- Los hidrogeles híbridos presentaron capacidades de adsorción superiores al hidrogel puro.
- En relación con la influencia que ejerce la cantidad de CA, en el caso de las muestras sin lavar, se observó que el sistema de mayor contenido en carbón activado fue el que presentó una mayor capacidad de adsorción, no existiendo una diferencia clara de comportamiento en el caso de las muestras lavadas.
- La afinidad de los materiales poliméricos por la adsorción de las moléculas de AM estuvo fuertemente influenciada por el proceso de lavado. El cambio de isoterma Tipo S a Tipo L evidenció la mayor afinidad en las muestras lavadas.
- Los xerogeles H 5CA y H 10CA conteniendo aproximadamente una cantidad de CA de 100 a 50 veces menor que la empleada en los estudios de adsorción (2,5mg) presentaron un incremento en sus capacidades de adsorción del 25 al 75%, respectivamente. Este hecho viene a indicar como pequeñas cantidades de CA pueden llegar a mejorar de forma significativa las propiedades adsorbentes de los materiales poliméricos.

8. ACRÓNIMOS

- AAm: acrilamida.
- AI: ácido itacónico.
- MBA: N, N'- metilenbisacrilamida.
- CA: carbón activado.
- AM: azul de metileno.
- H: hidrogel sintetizado sin CA.
- H 5CA: hidrogel híbrido sintetizado con 5 mg de CA.
- H 10CA: hidrogel híbrido sintetizado con 10 mg de CA.
- H-L: hidrogel sintetizado sin CA y lavado.
- H 5CA-L: hidrogel híbrido sintetizado con 5 mg de CA y lavado.
- H 10CA-L: hidrogel híbrido sintetizado con 10 mg de CA y lavado.
- H 5CA-AM: hidrogel híbrido sintetizado con 5 mg de CA tras la adsorción de AM.
- H 10CA-AM: hidrogel híbrido sintetizado con 10 mg de CA tras la adsorción de AM.

9. BIBLIOGRAFIA

- (1) Blasco Hedo, E. Real Decreto 817/2015, de 11 de Septiembre, Por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. *Actualidad jurídica ambiental*. **2015**, pp 38–40.
- (2) Tipos de contaminantes del agua | iAgua [Online] <https://www.iagua.es/respuestas/tipos-contaminantes-agua> (acceso 10 Febrero 2021).
- (3) Fernando Alfonso Cervel; Ricardo Basco López de Lerma; Ángel Calleja Pardo; Santos Martín Sánchez; Alfonso Mora Peña; Juan Ramos Sanchez; José Manuel Rivero Martín; Ana María Trinidad Nuñez; *Ciencias de la Tierra y medioambientales*, Oxford Edu.; Madrid, 2006.
- (4) El impacto de la producción textil y de los residuos en el medio ambiente [Online] <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20201208STO93327/el-impacto-de-la-produccion-textil-y-de-los-residuos-en-el-medio-ambiente> (acceso 10 Marzo de 2021).
- (5) Álvarez Herazo, M.; Alemán Romero, A.; Hormaza Anaguano, A. Removal of basic red from a simulated textile effluent: A rice husks application case. *Prod. + Limpia* **2011**, 6 (1), 66–75.
- (6) Benhouria, A.; Islam, M. A.; Zaghouane-Boudiaf, H.; Boutahala, M.; Hameed, B. H. Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chem. Eng. J.* **2015**, 270, 621–630.
- (7) Garzón Jiménez, R. C. Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana webber var azul, 2009. Tesis doctoral, Universidad Javeriana, enero de 2009.
- (8) Aksu, Z.; Isoglu, I. A. Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of gemazol turquoise blue-G reactive dye and copper(II) ions: equilibrium modeling. *Chem. Eng. J.* **2007**, 127 (1–3), 177–188.
- (9) Industria textil en los países del mediterráneo. Centro de Actividad Regional para la Producción Limpia (CAR/PL). **2002**.
- (10) Ministerio de Medio Ambiente. *Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector textil*; 2004.
- (11) Cortazar, A.; González, C.; Coronel, C.; Escalante, J.; Castro, J.; Villagómez, J. Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Univ. y Cienc.* **2012**, 28 (2), 187–199.
- (12) Corrales Ramírez, L. C.; Caycedo Lozano L. Principios físicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología. *NOVA*. **2020**, 18 (33): 73-10
- (13) Albis Arrieta, A. R.; López Rangel, A. J.; Romero Castilla, M. C. Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (Manihot Esculenta) modificada con ácido fosfórico. *Prospectiva* **2017**, 15 (2), 60–73.
- (14) Marcano, D.; *Introducción a la química de los colorantes, 2ª Edición*; Colección Divulgación Científica y Tecnológica: Caracas, Venezuela, 2018.
- (15) Santillán, F. Síntesis de nuevos hidrogeles pH- y termo- sensitivos a base de N,N- dimetilacrilamida, N-Isopropilacrilamida y macromonomero de 2- oxazolona. Tesis doctoral, Universidad Católica del Perú, 2019.
- (16) Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 209, 172–184.
- (17) Noroozi, B.; Sorial, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *J. Environ. Sci. (China)* **2013**, 25 (3), 419–429.
- (18) Li, S.; Huang, H.; Tao, M.; Liu, X.; Cheng, T. Frontal polymerization preparation of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/activated carbon composite hydrogels for dye removal. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129 (6), 3737–3745.
- (19) Castelló Torre, L. Diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de colorantes presentes en disolución acuosa. Universidad politecnica de Valencia, julio de 2017.
- (20) Bucarito, J.; Fuentes, M. V.; Prin, J. L.; García, A.; Rojas, L.; Astudillo, D.; Barrios, E.; Gáscue, B. R. de. intersticiales de los sedimentos del golfo de Cariaco. *7 Rev. Iberoam. Polim.* **2014**, 15 (1), 7–20.

- (21) Katime Amashta, I. A.; Katime Trabanca, O.; Katime Trabanca, D. Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones; Universidad del País Vasco; 1 edición, 2004.
- (22) Amashta, I. K.; Feynman, R. Nanogeles inteligentes. *Rev. Iberoam. Polímeros* **2020**, *21* (5), 225–253.
- (23) Mahinroosta, M.; Jomeh Farsangi, Z.; Allahverdi, A.; Shakoori, Z. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. *Mater. Today Chem.* **2018**, *8*, 42–55.
- (24) Ullah, F.; Othman, M. B. H.; Javed, F.; Ahmad, Z.; Akil, H. M. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *57*, 414–433.
- (25) Sánchez Villafrance, P. Nuevos sistemas de administración de fármacos sobre la superficie ocular II: “Hidrogeles termosensibles para la administración de fármacos en la superficie ocular.” Junio de **2018**.
- (26) Reyes Ortega, F.; Rodríguez, G.; Rosa Aguilar, M.; García-Sanmartín, J.; Martínez, A.; San Román, J. Comportamiento reológico de geles biodegradables para aplicaciones en medicina regenerativa. *Biomecánica* **2012**, *20* (1), 7–19.
- (27) García, D.; Escobar, J.; Bocourt, M.; Bada, N. Influencia del agente entrecruzante y la composición en hidrogeles de poli (ácido itacónico-co-ácido metacrílico). *Rev. Iberoam. polímeros* **2003**, *4* (1), 13.
- (28) Hidrogeles agrícolas - ¿Cómo funcionan? • Eficagua [Online]<https://eficagua.cl/hidrogeles-agricolas-como-funcionan/> (acceso 13 febrero de 2021).
- (29) Burciaga-Montemayor, N. G.; Claudio-Rizo, J. A.; Cano-Salazar, L. F.; Martínez-Luévanos, A.; Vega-Sánchez, P. Compósitos en estado hidrogel con aplicación en la adsorción de metales pesados presentes en aguas residuales. *TIP Rev. Espec. en Ciencias Químico-Biológicas* **2020**, *23*, 1–13.
- (30) Zendejdel, M.; Barati, A.; Alikhani, H. Removal of heavy metals from aqueous solution by Poly(acrylamide-co-acrylic acid) modified with porous materials. *Polym. Bull.* **2011**, *67* (2), 343–360.
- (31) Pashaei-Fakhri, S.; Peighambaroust, S. J.; Foroutan, R.; Aرسالani, N.; Ramavandi, B. Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel. *Chemosphere* **2021**, *270*, 129419.
- (32) Xie, Y.; Wei, Y.; Huang, Y.; Lin, J.; Wu, J. Synthesis and characterization of Poly(sodium acrylate)/bentonite superabsorbent composite. *J. Phys. Conf. Ser.* **2012**, *339* (1).
- (33) Baird, C. *Environmental Chemistry. Second Edition.*, Español.; EDITORIAL REVERTÉ S.A.: Barcelona, **2001**.
- (34) Troca Torrado, C. Adsorbentes carbonosos a partir de materiales de desecho de origen industrial: Preparación, caracterización y aplicaciones. Tesis doctoral, Universidad de Extremadura, **2017**.
- (35) Mendoza-Carrasco, R.; Cuerda-Correa, E. M.; Alexandre-Franco, M. F.; Fernández-González, C.; Gómez-Serrano, V. Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution. *J. Environ. Manage.* **2016**, *181*, 522–535.
- (36) Gómez-Serrano, V.; Adame-Pereira, M.; Alexandre-Franco, M.; Fernández-González, C. Adsorption of bisphenol a by activated carbon developed from PET waste by KOH activation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**.
- (37) Suárez, R.; Arévalo, E. Validación de un método analítico para la determinación de magnesio eritrocitario; *Av. Quim.* **2009**, *4*(2), 53–62.
- (38) Ovchinnikov, O. V.; Evtukhova, A. V.; Kondratenko, T. S.; Smirnov, M. S.; Khokhlov, V. Y.; Erina, O. V. Manifestation of intermolecular interactions in FTIR spectra of methylene blue molecules. *Vib. Spectrosc.* **2016**, *86*, 181–189
- (39) Grumelli, D.; Méndez De Leo, L. P.; Bonazzola, C.; Zamlynyy, V.; Calvo, E. J.; Salvarezza, R. C. Methylene blue incorporation into alkanethiol SAMs on Au(111): Effect of hydrocarbon chain ordering. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8226–8232.
- (40) Ovchinnikov, O. V.; Chernykh, S. V.; Smirnov, M. S.; Alpatova, D. V.; Vorob’Eva, R. P.; Latyshev, A. N.; Evlev, A. B.; Utekhin, A. N.; Lukin, A. N. Analysis of interaction between the organic dye methylene blue and the surface of AgCl(I) microcrystals. *J. Appl. Spectrosc.* **2007**, *74* (6), 809–816.

(41) Urbano-Juan, M. M.; Socías-Viciano, M. M.; Ureña-Amate, M. D. Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. *React. Funct. Polym.* **2019**, *141* (Febrero), 82–90.

(42) Rojas De Gáscue, B.; Ramírez, M.; García, A.; Aguilera, R.; De Souza, M. G.; Prin, J. L.; Rojas De Astudillo, L.; Murillo, M.; Astudillo, H.; Muñoz, F.; Quintero, L.; Katime, I. Efecto de diferentes variables en la síntesis de hidrogeles copolímeros de poli (acrilamida – co – ácido maleico) y poli (acrilamida – co – ácido itacónico) sobre su capacidad de absorción. *Rev. Iberoam. Polímeros Vol. Iberoam. Polim* **2016**, *17* (1), 1–19.

(43) Andrade, D.; García, D.; Inciarte, H.; González, I.; Soto, D.; Oliva, H. Síntesis y caracterización de hidrogeles basados en acrilamida y ácido maleico. *Rev. Iberoam. Polímeros Vol. Iberoam. Polím* **2010**, *11* (111), 1–16.

(44) Mahdavinia, G. R.; Massoudi, A.; Baghban, A.; Massoumi, B. Novel carrageenan-based hydrogel nanocomposites containing laponite RD and their application to remove cationic dye. *Iran. Polym. J. (English Ed.)* **2012**, *21* (9), 609–619.

(45) Giles, C.H, MacEwan, T.H, Nakhwa, S.N. and Smith. D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **1960**.

(46) Duff, D., Ross, S., Vaughan, D., Adsorption from solution. An experiment to illustrate the Langmuir adsorption isotherm, *Journal of Chemical Education*, *65*, 815-816, **1988**.

(47) Castellar, G.; Angulo, E.; Zambrano, A.; Charris, D. Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado. *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica* **2013**, *16* (1), 263–271.