



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE POSTGRADO EN QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES HÍBRIDOS OBTENIDOS
A PARTIR DE ACRILAMIDA, ÁCIDO MALEICO Y DIÓXIDO DE TITANIO Y
SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES
(Modalidad: Investigación)

ALEXANDER JOSÉ GARCÍA ROQUE

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGÍSTER SCIENTIARUM EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2021



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
 NÚCLEO DE SUCRE
 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
 PROGRAMA DE POSTGRADO EN QUÍMICA

Núcleo: SUCRE
 Postgrado en: QUÍMICA

N° 006-2019

ACTA DE DEFENSA DE TRABAJO DE GRADO

Nosotros, **Dra. Blanca Rojas de Gáscue, Dr. Jesús Lezama y Dr. Arnaldo Ramírez**, integrantes del jurado designado por la Comisión Coordinadora del Postgrado en Química, para examinar el Trabajo de Grado intitulado: **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES HÍBRIDOS OBTENIDOS A PARTIR DE ACRILAMIDA, ÁCIDO MALEICO Y DIÓXIDO DE TITANIO Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES”**, presentado por el **Lcdo. Alexander José García Roque**, portador de la C.I. N° **15.288.407**, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de **MAGISTER SCIENTIARUM EN QUÍMICA**, hacemos constar que hemos evaluado el mismo y debatido la exposición pública del postulante, celebrada hoy a las 9:00 am en el **AULA DE USOS MÚLTIPLES DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN BIOMEDICINA Y CIENCIAS APLICADAS “DRA. SUSAN TAI”**.

Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió APROBARLO por considerar que el mismo se ajusta a lo dispuesto y exigido por el Reglamento de Estudios de Postgrado de la institución. En fe de lo anterior, se levanta la presente Acta, que firmamos junto con el Coordinador del Postgrado en Química.

En la ciudad de Cumaná el cuarto día del mes de julio de dos mil diecinueve.

Jurado Examinador:

Dra. Blanca Rojas de Gáscue (tutora) Blanca Rojas de Gascue

Dr. Jesús Lezama Jesús Lezama

Dr. Arnaldo Ramírez Arnaldo Ramírez


Coordinador del Programa de Postgrado Euclides Velazco

Dr. Euclides Velazco



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES HÍBRIDOS OBTENIDOS
A PARTIR DE ACRILAMIDA, ÁCIDO MALEICO Y DIÓXIDO DE TITANIO Y
SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES

APROBADO POR:



Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora



Prof. Jesús Lezama, D.Sc.
Jurado Principal



Dr. Arnaldo Ramírez
Jurado Principal

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	iv
DEDICATORIA	vi
AGRADECIMIENTOS	vii
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
INTRODUCCIÓN	1
Hidrogeles: Síntesis y clasificación	2
Los hidrogeles se pueden clasificar en:	3
Hidrogeles híbridos	6
Grado de hinchamiento	7
Procesos de oxidación avanzada (POA)	8
Fotocatálisis heterogénea	11
TiO ₂ como fotocatalizador	14
Colorantes	16
ANTECEDENTES	20
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	30
Reactivos	30
Síntesis de los hidrogeles convencionales	30
Síntesis de los hidrogeles híbridos	32
Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua desionizada y en solución de colorante orgánico	34
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT)	35
Preparación de las curvas de calibración para determinar la concentración de colorantes orgánicos	35
Evaluación de la capacidad de remoción de colorante orgánico por parte de los hidrogeles híbridos	36
Caracterización de los hidrogeles híbridos mediante difracción de rayos X	37
Caracterización morfológica de los hidrogeles mediante microscopia electrónica de barrido (MEB)	37
Reutilización de los hidrogeles híbridos	37
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
Caracterización de los monómeros acrilamida y ácido maleico y agente entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida mediante IR-TF	37
Caracterización del dióxido de titanio mediante IR-TF	41
Caracterización del dióxido de titanio por difracción de rayos X	42
Caracterización de los hidrogeles convencionales e hidrogeles híbridos mediante IR- TF	43
Estudio comparativo de los espectros de infrarrojo del hidrogel convencional e hidrogel híbrido	49
Caracterización de los hidrogeles híbridos mediante DRX	50
Caracterización de los hidrogeles mediante MEB	55
Determinación de la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles híbridos	59

Efecto del monómero ácido	60
Efecto del contenido de TiO ₂	63
Efecto del porcentaje de agente entrecruzante.....	66
Efecto del colorante orgánico	66
Determinación de los parámetros cinéticos m_{∞} y k de los hidrogeles híbridos en agua y azul de metileno	69
Curva de calibración de colorantes	72
Fotólisis de los colorantes en disolución acuosa	74
Evaluación de la capacidad de remoción de colorante orgánico por parte de los hidrogeles híbridos.....	75
Efecto del monómero ácido	75
Efecto de la presencia y ausencia de luz ultravioleta (UV)	76
Efecto del contenido de TiO ₂	78
Efecto de la concentración del catalizador (TiO ₂)	80
Evaluación de la capacidad de remoción de naranja de metilo por parte de los hidrogeles híbridos.....	81
Evaluación de la capacidad de remoción de rojo congo por parte de los hidrogeles híbridos	82
Cálculo de la constante de velocidad	84
Reutilización de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ en la remoción de azul de metileno	86
CONCLUSIONES	89
RECOMENDACIONES.....	91
BIBLIOGRAFÍA	92
APÉNDICE A.....	103
APÉNDICE B	104
APÉNDICE C	107
APÉNDICE D.....	108
APÉNDICE E	110
HOJAS DE METADATOS	112

DEDICATORIA

A Dios, por haberme concebido la dicha de existir, por siempre estar en mi vida, por llenarme de bendiciones, por guiarme y llenarme de fortaleza durante el curso de mis estudios en la Universidad, por darme la sabiduría que me ha llevado a lograr lo que soy y la constancia necesaria para alcanzar esta meta.

A mi madre Marisela Roque, por su infinito amor y comprensión, por educarme, cuidarme y guiarme por buen camino, a ella por ser padre y madre a la vez, además de ser mi apoyo y motivación en la culminación de esta nueva etapa de mi vida.

A mi padre Edgar García, por estar siempre dispuesto a ayudarme y a brindarme su apoyo cuando más lo necesite. Por hacer de mí una persona emprendedora para lograr alcanzar mis sueños tanto en lo personal como en lo profesional.

A mis hermanos Edgar Ramón, Jhonny José, Alejandro José y Marianny del Carmen, a quienes quiero con todo el corazón por haber contribuido en mi formación apoyándome incondicionalmente en los momentos más difíciles de mi carrera. Especialmente a mi hermano Wilmer José (†), quien partió al cielo sin verme alcanzar esta meta, pero que desde allá me ha guiado, cuidado e inspirado para lograr alcanzar este sueño.

A mi familia en especial a Miguel Flores, Maritza de Flores, Marluis Flores y Luismar Flores, por estar siempre pendiente de mí, por su apoyo moral y motivación a seguir adelante a lo largo de mis estudios.

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento va dirigido:

A la Dra. Blanca Rojas de Gáscue, quien amablemente me abrió las puertas del laboratorio de polímeros del IIBCA-UDO para la realización de esta investigación, por todo lo que me ha enseñado durante muchos años, por su paciencia y comprensión, por haber estado pendiente de todo en todo momento, por estar siempre dispuesta a ayudarme y por su dedicación. Mil gracias por su valiosa asesoría, sin su apoyo esta investigación no habría sido posible.

A la Dra. Caribay Urbina de Navarro, por su valiosa colaboración en los análisis de microscopia electrónica de barrido (MEB).

Al Dr. Arnaldo Ramírez y al Lcdo. José Luis Prin, por su amistad, dedicación y asesoría en la realización de los análisis químicos experimentales de esta investigación.

Al Ing. Hernán Subero, por su valiosa colaboración en los análisis de difracción de rayos X (DRX).

A todos los profesores que participaron en mi formación académica, así como aquellos que me expresaron en todo momento su amistad entre ellos: Dra. Luisa Rojas, Dr. Edgar Márquez, Dr. Benjamín Hidalgo, Dr. Euclides Velazco, Dra. Shailili Hernández, Dra. Sheila Aranda, *M.Sc.* Rita Tenia, *M.Sc.* Pedro López y Lcdo. José Benítez.

A los TSU. Gronnys Rondón y Carlos González, por su valiosa amistad, apoyo y su inmensa colaboración en la realización de este trabajo de investigación.

A la Universidad de Oriente Núcleo de Sucre, al Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA-UDO) y a la Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre Clodosbaldo Russián por facilitarme sus instalaciones y equipos para la culminación de este trabajo.

Finalmente y no menos importante a todos mis colegas del grupo de Nuevos Materiales de la UPTOSCR, especialmente al Lcdo. José Bucarito, Lcdo. Alfredo Díaz, *M.Sc.* Johnny Ramos, Lcda. Andreina Maita y Lcda. Karleydis Vallejo. Por haber mantenido la amistad durante tantos años, pero sobre todo por la confianza depositada en mí en todo aquello que he llevado a cabo. Por estar incondicionalmente animándome y apoyándome. Las palabras que aquí les dedico no son suficiente para expresar lo mucho que les debo. Qué pena no ser más ducho en el discurso de la palabra.

A todos muchas gracias.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
1 Potencial de oxidación de algunas especies químicas.....	10
2 Bandas de energía de algunos semiconductores utilizados como fotocatalizadores.....	15
3 Componentes que intervienen en la síntesis de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂	32
4 Proporciones de los reactivos a copolimerizar para los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂	33
5 Vibraciones características de los enlaces del monómero acrilamida.....	38
6 Vibraciones características de los enlaces del monómero ácido maleico.....	39
7 Vibraciones características de los enlaces del agente entrecruzante <i>N,N'</i> -metilénbisacrilamida.....	41
8 Vibraciones características de los enlaces de la fase inorgánica TiO ₂	42
9 Vibraciones características de los enlaces presentes en el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20 y 1 % de NNMBA).....	45
10 Vibraciones características de los enlaces presentes en el hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico) /TiO ₂ (sintetizados a partir de 3 % de TiO ₂ y alimentando una relación de monómeros AAm/AM, 80/20 y 1 % de NNMBA).....	49
11 Comparación de las bandas de absorción en el infrarrojo para los hidrogeles convencional e híbrido con 3 % de TiO ₂ . Ambos sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20 con 1 % de NNMBA.....	52
12 Constante de rapidez (<i>k</i>) y de hinchamiento en el equilibrio (<i>m</i> _∞) para los hidrogeles de poli(acrilamida)/TiO ₂ y poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ , sumergidos en agua a 28 °C.....	71
13 Constante de rapidez (<i>k</i>) y de hinchamiento en el equilibrio (<i>m</i> _∞) de hidrogeles convencionales e hidrogeles híbridos a 25 °C de	72

copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido maleico).....	
14 Constante de velocidad aparente y tiempo de vida media de los hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ durante la remoción de azul de metileno.....	86

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1 Representación esquemática del proceso de hidratación de un hidrogel.....	3
2 Representación esquemática de la síntesis del hidrogel híbrido Nano-TiO ₂ /CS/PNIPAAm.....	5
3 Tipo de red formada en los hidrogel en función de la naturaleza de los enlaces entre cadenas.....	6
4 Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica con TiO ₂ y luz UV para la descomposición de compuestos orgánicos.....	12
5 Esquema de las estructuras de las fases cristalinas del dióxido de titanio: a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita.....	16
6 Estructura molecular del azul de metileno.....	17
7 Estructura molecular del naranja de metilo.....	18
8 Estructura molecular del rojo congo.....	18
9 Rapidez de remoción del colorante RR usando diferentes hidrogel de poli(vinilpirrolidona-co-ácido acrílico)/TiO ₂	24
10 Porcentaje de remoción de MB usando TiO ₂ encapsulado en copolímeros de poli(AAm-co-AAc) y poli(AAm-co-AAc)/TiO ₂	26
11 Representación esquemática de la síntesis de los hidrogel híbridos.....	33
12 Reactor utilizado para la eliminación de colorante orgánico.....	36
13 Espectro infrarrojo del monómero acrilamida.....	38
14 Espectro infrarrojo del monómero ácido maleico.....	39
15 Espectro infrarrojo de la N,N'-metilenbisacrilamida.....	40
16 Espectro infrarrojo del dióxido de titanio.....	42
17 Diagrama de difracción de rayos X obtenido para el TiO ₂	43

18	Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (La relación de alimentación de monómeros fue AAm/AM, 80/20 y 1 % de NNMBA).....	44
19	Formación del radical de persulfato.....	45
20	Esquema de las posibles etapas de propagación durante la polimerización del hidrogel a partir de acrilamida, ácido maleico y N,N'-metilbisacrilamida.....	47
21	Espectro infrarrojo del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ (La relación de monómeros alimentados fue de AAm/AM, 80/20 con 3 % de TiO ₂ y 1 % de NNMBA).....	48
22	Espectros infrarrojo de: a) hidrogel convencional (sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20 con 1 % de NNMBA) b) hidrogel híbrido con 3 % de TiO ₂ (AAm/AM, 80/20 y 1 % de NNMBA).....	51
		Pág.
23	Difractogramas de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, 3 % de NNMBA) convencional e híbrido (cargado con 3 % TiO ₂).....	52
24	Etapas de iniciación y polimerización de la red de poliacrilamida....	53
25	Esquema propuesto para la estructura del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂	54
26	Apariencia física del hidrogel híbrido con 1 % TiO ₂ de (poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ , sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20 con 1 % NNMBA).....	55
27	Micrografía MEB del hidrogel de poliacrilamida con 1 % de NNMBA.....	55
28	Micrografía MEB del hidrogel híbrido de poliacrilamida con (1 % TiO ₂ y 1 % NNMBA).....	56
29	Acercamiento en la micrografía MEB de la figura 28 a la micropartícula de TiO ₂ en el hidrogel híbrido de poliacrilamida/TiO ₂ . Medidas obtenidas con el programa TPSDig..	57
30	Micrografía MEB del hidrogel híbrido de poliacrilamida con 3 % TiO ₂ y 1% NNMBA.....	58
31	Micrografía MEB del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20 con, 1 % TiO ₂ y 3 % NNMBA).....	59
32	Isotermas de hinchamiento de los hidrogeles de poliacrilamida y	60

	poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ , sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 100/0, 90/10 y 80/20 con 1 % de NNMBA y cargados con 3 % de TiO ₂	
33	Esquema de las posibles interacciones enlace de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos funcionales presentes en las cadenas del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂	62
34	Porcentaje de hinchamiento en los primeros 240 minutos para los hidrogeles cargados con 3 % TiO ₂ de poliacrilamida y poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 100/0 y 80/20 con 1 % de NNMBA.....	62
35	Cambios cualitativos apreciados en la apariencia física y en la dureza del hidrogel híbrido cargados con 3 % TiO ₂ de poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20 durante las dos primeras horas.....	63
36	Isotermas de hidratación de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 90/10 con 1 % de NNMBA) puro y cargado con 1 % de TiO ₂	65
37	Apariencia física del hidrogel híbrido (sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20, con 1% de NNMBA y 3% TiO ₂) luego de 7 días de hidratación.....	65
38	Isotermas de hidratación de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ , sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20 con 3 % de TiO ₂ a diferentes proporciones de NNMBA.....	67
39	Isotermas de hinchamiento en agua y en solución de azul de metileno del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ , sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, 3 % de NNMBA cargados con 3 % de TiO ₂	67
40	Esquema propuesto de las posibles interacciones entre el azul de metileno y los grupos funcionales presentes en las cadenas del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂	68
41	Isotermas de hidratación en solución de azul de metileno de	69

hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ (3 % de NNMBA y 3 %TiO ₂) a diferentes proporciones de ácido maleico...	
42 Representación de la ecuación cinética de hidratación de los hidrogeles de poliacrilamida/TiO ₂ y poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 100/0 y 80/20 con 1 % de NNMBA y 3 % de TiO ₂	70
43 Espectro de UV/Vis de: a) disolución acuosa de azul de metileno a 7 mg/l, b) disolución acuosa de naranja de metilo a 7 mg/l y c) disolución acuosa de rojo congo a 20 mg/l.....	73
44 Curva de calibración de: a) azul de metileno a $\lambda = 664$ nm y b) naranja de metilo a $\lambda = 464$ nm.....	73
45 Curva de calibración de rojo congo a $\lambda = 497$ nm.....	74
46 Estabilidad de una disolución de concentración inicial de: a) 5 mg/l de MB, b) 5 mg/l de NM y c) 10 mg/l de RC a 28 °C.....	75
47 Porcentaje de remoción de azul de metileno por parte de los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/TiO ₂ y de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ , sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 100/0, 90/10 y 80/20, 1 % de NNMBA convencional y cargados con 1 % de TiO ₂	76
48 Porcentaje de remoción de azul de metileno por parte del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂ (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 70/30, con 3 % de NNMBA y cargado con 3 % de TiO ₂) en presencia y ausencia de luz.....	77

	Pág.
49 Porcentaje de remoción de azul de metileno por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, 1 % de NNMBA puro y cargado con 1 % de TiO ₂	79
50 Esquema propuesto para la eliminación de colorante orgánico por parte de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂	80
51 Porcentaje de remoción de azul de metileno por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, con 1 % de NNMBA) y cargados con 1 y 3 % de TiO ₂	81
52 Porcentaje de remoción de naranja de metilo por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, con 1 % de NNMBA) y cargados con 1 y 3 % de TiO ₂	82
53 Porcentaje de remoción de rojo congo por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20, con 1 % de NNMBA) y cargado con 1 y 3 % TiO ₂	83
54 Valores de las constantes de velocidad aparente de reacción.....	86
55 Reutilización de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 100/0, 90/10 y 80/20, con 1 % de NNMBA cargado con 1 % de dióxido de titanio, durante el proceso de remoción del colorante azul de metileno.....	88

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los problemas ecológicos relacionados con la contaminación han ganado mucha atención. Las principales fuentes de contaminación de aguas residuales con metales pesados y colorantes tóxicos provienen de actividades industriales tales como la industria minera y textil, representando una amenaza al ser humano y al ambiente, debido a su persistencia y toxicidad. Por esta razón, estos contaminantes deben ser removidos o degradados a un nivel aceptable, antes de ser descargados a los cuerpos de agua (Hidalgo y Miranda, 2015).

Existen distintos tratamientos para aguas residuales contaminadas con colorantes, entre los procesos más usados se encuentran: coagulación química, tratamiento biológico, proceso Fenton, oxidación electroquímica, ozonización, adsorción, ultrafiltración y electrocoagulación (Ríos y cols, 2013; Yun y cols, 2010; Zhou y cols, 2010; Wang y cols, 2008).

Pocos casos han sido reportados como exitosos cuando se utiliza un solo método, por lo que se usa una combinación de diferentes procesos para así obtener agua de la calidad deseada a un bajo costo. Entre las técnicas fisicoquímicas de eliminación de colorantes, el proceso de adsorción es a menudo considerado uno de los métodos más apropiados para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, debido a su alta eficiencia, facilidad de manejo y la disponibilidad de diferentes adsorbentes (Ríos y cols, 2013; Kangwansupamonkon y cols, 2010; Rios y cols, 2013). Además, el proceso de adsorción es económico, efectivo y posee pocos problemas. En años recientes ha recibido especial atención el uso de polímeros hidrogeles superabsorbentes, por las características adsorbentes de su superficie que ayudan en la eliminación de colorantes orgánicos del agua (Im y cols, 2010; Paulino y cols, 2007).

Hidrogeles: Síntesis y clasificación

Los geles son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional, que tienen la capacidad de absorber una gran cantidad de fluido en su estructura sin disolverse en él, formando materiales blandos y elásticos (Carhuapoma y cols, 2005). Cuando el gel absorbe agua se les denomina hidrogeles (figura 1) (Rojas y cols, 2004; Rudzinski y cols, 2002), sin embargo un gel capaz de hincharse en presencia de un líquido orgánico y de retener en su interior una alta cantidad del mismo, se le llama organogel (González, 2010). En estado seco el gel es un material sólido y duro, pero cuando entra en contacto con una solución acuosa, esta se difunde hacia el interior y el gel se hincha hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico. La difusión incluye la migración de agua en los espacios preexistentes o dinámicamente formados entre las cadenas del hidrogel (Ramírez y cols, 2016).

Debido al alto contenido de agua y la estructura de red porosa, que permite la difusión de solutos a través de su estructura, los hidrogeles han atraído especial atención para el tratamiento de agua. Sin embargo, las pobres propiedades mecánicas dificultan su aplicación práctica (Jing y cols, 2013).

Los hidrogeles, además de su inmediata definición de ser geles conteniendo agua, son polímeros con unas características particulares: son hidrofílicos, insolubles en agua, blandos, elásticos y aumentan considerablemente su volumen (ver figura 1), manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico-químico (Sáez y cols, 2003).

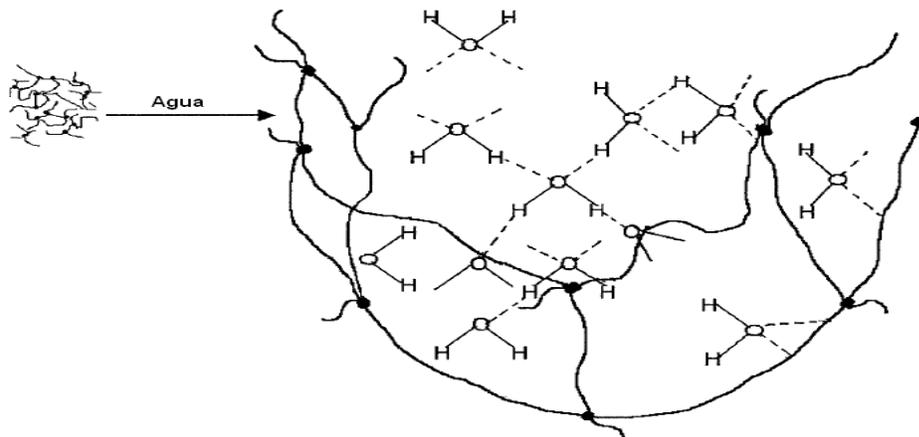


Figura 1. Representación esquemática del proceso de hidratación de un hidrogel (Rudzinski y cols, 2002).

En la síntesis de un hidrogel además de monómeros se precisa de un iniciador, responsable de la formación de especies activas que van a permitir la polimerización, por otra parte es indispensable la utilización de un agente entrecruzante, ya que una característica de cualquier hidrogel es su estructura reticulada la cual se consigue con la ayuda de dicho agente (González y cols, 1992), éste debe poseer varios grupos reactivos en su estructura, para así poder entrecruzar distintas cadenas poliméricas, siendo habituales compuestos tetra y hexafuncionales (Sáez y cols, 2003).

Los hidrogeles se pueden clasificar en:

Hidrogeles homopoliméricos: formado por un solo monómero, que es la unidad estructural básica de la red de polímeros (Ahmed, 2015).

Hidrogeles copoliméricos: formados por redes poliméricas estructuradas con dos o más diferentes monómeros, uno de ellos necesariamente hidrofílico, formando cadenas de composición aleatoria o formando bloques (dependiendo de la reactividad de los monómeros y demás condiciones de reacción) (Ahmed, 2015; Ramírez y cols, 2016).

Hidrogeles de redes semi-interpenetradas (semi-IPN): se forman mediante la polimerización y reticulación de un monómero en presencia de un polímero ya formado; de esta manera el polímero queda ocluido en la red tridimensional del hidrogel (Hacker y Mikos, 2011; Ahmed, 2015).

Hidrogeles de doble red (DN): se componen de dos redes interpenetradas que lo hacen blando pero resistente, por lo que se espera un mejor rendimiento de sus propiedades mecánicas (Ramírez y cols, 2016).

Hidrogeles híbridos: a este grupo pertenecen los hidrogeles que presentan además de la fase orgánica constituida por las cadenas de polímeros entrecruzadas, una fase inorgánica con la que puede interactuar físicamente con otro sustrato (ejemplo: enlaces de hidrógeno) o químicamente (en este caso originando una nueva estructura) (Haraguchi y cols, 2003; Ramírez y cols, 2016).

En los últimos años, los investigadores se han enfocado en la síntesis de materiales híbridos para producir nuevos materiales con novedosas aplicaciones en diferentes áreas, tales como la liberación controlada de fármacos, agricultura, eliminación de iones metálicos y colorantes orgánicos, entre otras. Sin embargo, la investigación de la aplicabilidad potencial de los hidrogeles híbridos en el proceso de eliminación de colorantes ha sido poca estudiada (Noriega, 2016).

En la figura 2 se muestra la representación esquemática de la síntesis de un hidrogel híbrido obtenido a partir de poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAm) y quitosano (CS), agregando *N,N'*-metilenbisacrilamida (NNMBA) como agente entrecruzante y como fase inorgánica nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂).

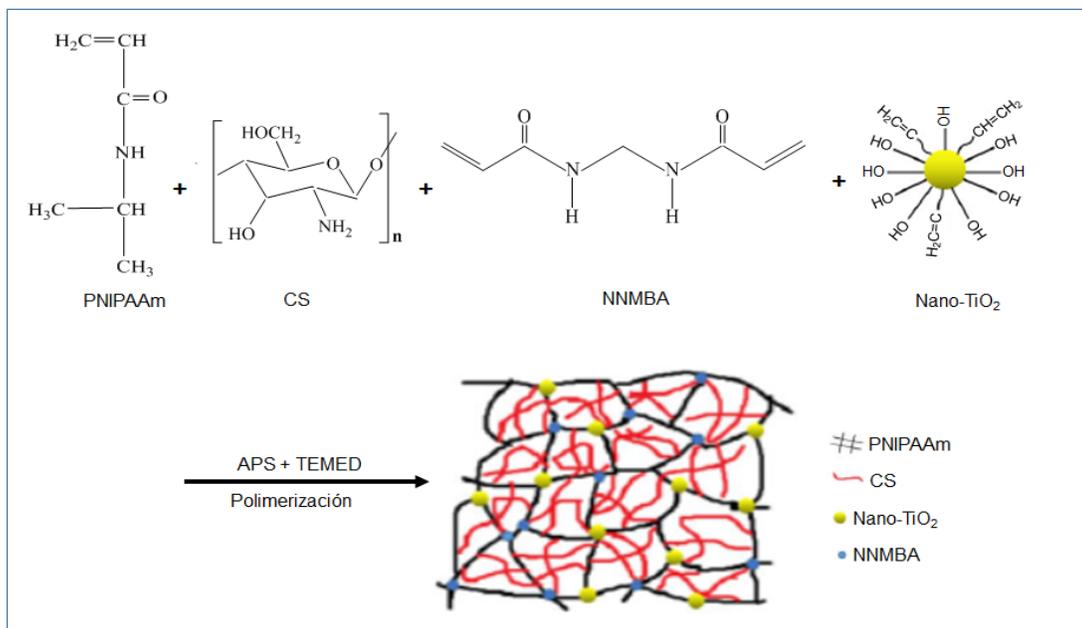


Figura 2. Representación esquemática de la síntesis del hidrogel híbrido Nano-TiO₂/CS/PNIPAAm (Zhou y cols, 2016).

Por otra parte, en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen los hidrogeles se pueden clasificar en dos tipos: físicos y químicos (ver figura 3). Los geles físicos, poseen una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables que surgen de enredos de cadenas poliméricas o interacciones físicas (iónicas y/o enlaces de hidrógeno o interacciones hidrófobas) (Hacker y Mikos, 2011). Por otro lado, los geles químicos, son aquéllos en los que la red está formada a través de enlaces covalentes. Estos enlaces son muy fuertes y su ruptura conduce a la degradación del gel (Corrales y cols, 2006).

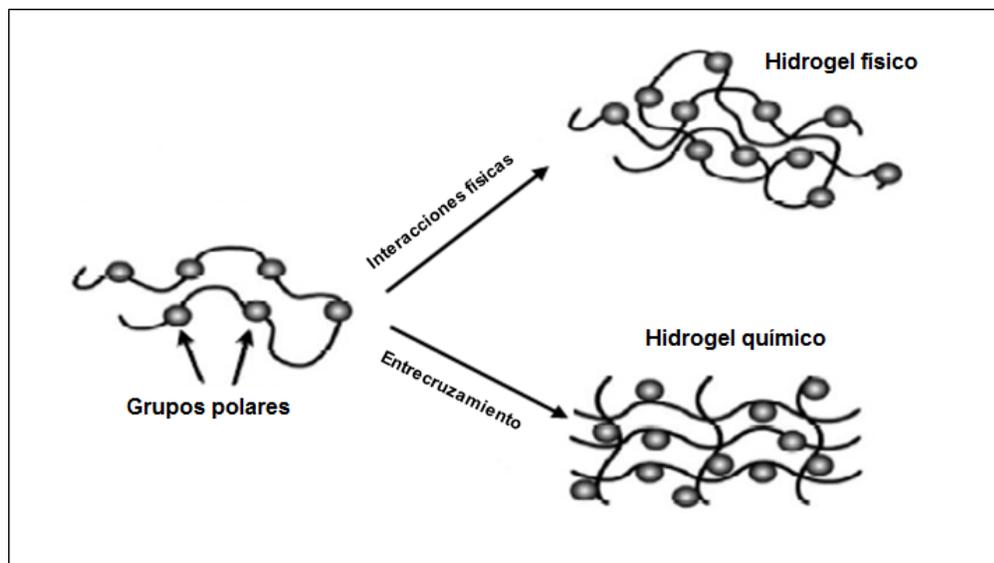


Figura 3. Tipo de red formada en los hidrogeles en función de la naturaleza de los enlaces entre cadenas (Sáez y cols, 2003).

Hidrogeles híbridos

Los hidrogeles híbridos pueden definirse como materiales compuestos por una mezcla íntima de componentes orgánicos e inorgánicos, los cuales se combinan a escala manométrica (Haraguchi y cols, 2003; Das y cols, 2016; Jing y cols, 2013).

Existe una gran diversidad de procesos con los cuales se pueden obtener hidrogeles híbridos, sin embargo el más reportado consiste en una polimerización en solución, donde las partículas inorgánicas se suspenden en un disolvente mediante agitación mecánica o ultrasonido y luego se le añaden a la mezcla de monómeros disueltos, una vez que se consigue que las partículas se intercalen o encapsulen dentro de la matriz del polímero se detiene la reacción. (Covarrubias y cols, 2013).

La introducción de partículas en una matriz polimérica es una estrategia para producir nuevos materiales híbridos con mejores propiedades eléctricas, térmicas, ópticas, mecánicas, reológicas y de barrera de gases. La anisotropía

de las partículas (fibras, cilíndricas, elípticas o laminadas) juega un rol importante en el reforzamiento de la matriz polimérica, especialmente en lo que concierne a las propiedades reológicas y comportamiento de fase. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los nanocompuestos poliméricos dependen en gran medida de una dispersión homogénea de la carga anisotrópica (Cabrera y cols, 2007).

Entre las cargas introducidas en los polímeros figuran principalmente las arcillas, silicatos, nanotubos de carbono y óxidos metálicos. Entre estos últimos se puede resaltar la utilidad del TiO_2 para impartir propiedades específicas, como fotocatalizadores, filtros UV y buenas propiedades mecánicas.

Los hidrogeles híbridos presentan muchas ventajas como adsorbentes en el tratamiento del agua. Por ejemplo, la incorporación de dióxido de titanio (TiO_2) y magnetita (Fe_3O_4) en hidrogeles puede formar hidrogeles híbridos fotocatalíticos e hidrogeles híbridos magnéticos, respectivamente (Jing y cols, 2013). La mayoría de los hidrogeles híbridos poseen buenas propiedades mecánicas y fuerte tolerancia a la agitación externa, esto es importante para la reutilización de estos materiales adsorbentes (Chatterjee y cols, 2010). Debido a estas ventajas, los hidrogeles híbridos pueden ser potencialmente utilizados como adsorbentes selectivos para el tratamiento del agua.

Grado de hinchamiento

Dentro de las propiedades que hacen útiles a los hidrogeles se encuentran su capacidad de absorción, la cual está relacionada con su cinética de hinchamiento, su permeabilidad para disolver solutos y propiedades superficiales como por ejemplo la adhesividad, características mecánicas y propiedades ópticas. El grado de hinchamiento, es una medida de la cantidad de fluido que puede absorber el hidrogel en su interior (Katime y cols, 2004). Una red polimérica puede absorber una gran cantidad de agua o fluido con el

que se ponga en contacto, así que durante el hinchamiento, las cadenas que conforman la red asumen una configuración elongada y esta dilatación va acompañada de la aparición de 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 (Rojas y cols, 2007).

Adicionalmente se ha observado que los hidrogeles experimentan una marcada reducción en el máximo contenido de agua que pueden almacenar a medida que el tamaño de poro de la red decrece. Esta característica puede regularse al incrementar el porcentaje de agente entrecruzante durante la reacción de polimerización. Un aumento del grado de entrecruzamiento reducirá el volumen libre dentro de la estructura de la red del hidrogel, reduciendo el tamaño de los poros (Ramírez y cols, 2016).

El grado de hinchamiento, se puede expresar matemáticamente de acuerdo a la ecuación [1]:

$$(\%)H = \left(\frac{m - m_0}{m_0} \right) \times 100 \quad [1]$$

donde m es la masa del hidrogel a un tiempo t y m_0 es la masa del hidrogel seco (xerogel) (Katime y cols, 2004).

Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada, son aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo (HO^\bullet) en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio y degradarlos (Apolinar, 2009). Mediante el uso de los POA se pueden alcanzar grados de pureza

mucho más altos que los que se logran conseguir mediante métodos químicos convencionales (cloración, oxidación térmica, ozonización, entre otras), lo cual ha despertado recientemente un gran interés en la comunidad científica por el uso de estos procesos para la descontaminación del agua.

Los POA son clasificados como procesos no fotoquímicos y fotoquímicos.

Los procesos no fotoquímicos son los que trabajan bajo ausencia de luz, los cuales originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet) a través de la transformación de especies químicas.

Por otro lado, los procesos fotoquímicos son los que requieren de una fuente de luz, los cuales presentan ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, ya que aumentan la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz, evitan el uso de O_3 o reducen su proporción, ocasionando una reducción de costos, riesgos para la salud y problemas ambientales. Así mismo, reducen el costo de operación debido a un menor consumo de energía para generar el radical hidroxilo (HO^\bullet) (Domenech y cols, 2001).

Una de las principales ventajas que tienen los POA frente a los procesos de oxidación convencionales, es que generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante sin formar subproductos de reacción, o se forman en baja concentración. Por otro lado, son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección. Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada, y en muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración). Finalmente, permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por métodos más económicos como el tratamiento biológico.

En la tabla 1 se muestra un listado de los potenciales de oxidación en medio ácido de algunas especies, donde se puede observar el elevado poder oxidante del radical hidroxilo con respecto a otros agentes oxidantes (Neyens y Baeyens, 2003).

Tabla 1. Potencial de oxidación de algunas especies químicas.

Agente oxidante	E° (V, 25 °C)
Flúor	3,03
Radical hidróxilo (HO [•])	2,80
Oxígeno	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09

La fotocatalisis heterogénea es un POA cuyas investigaciones, han dado resultados eficientes en la degradación de compuestos orgánicos, provenientes de la industria textil (colorantes), farmacéutica y de cosméticos, entre otras. Por lo anterior, se ha considerado a esta técnica como una herramienta útil y eficiente para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales (Wu y Zhang, 2004; Bahnemann, 2004; Aarthi y Madras, 2007).

El producto final mediante este tipo de procesos puede permitir su reciclaje y reutilización dentro de la propia industria, por lo que es posible solucionar el problema de vertidos de aguas contaminadas de una forma económica y ambientalmente viable (Rodríguez y cols, 2002).

Fotocatálisis heterogénea

Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de la luz por parte de un catalizador o sustrato.

Ésta puede ser dividida en dos tipos:

- ❖ La fotocatalisis homogénea, en la cual la interacción de especies que absorben fotones (metales de transición), un sustrato (el contaminante) y el uso de luz pueden conducir a la modificación o eliminación química del sustrato. En este proceso el catalizador está en solución con los reactivos.
- ❖ En la fotocatalisis heterogénea interviene más de una fase, por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos o productos están en forma líquida o gaseosa (Fogler, 2001).

La fotocatalisis heterogénea consiste en la degradación del contaminante a través de la utilización de catalizadores (óxidos semiconductores), radiación ultravioleta y/o solar, generando con ello radicales (O_2^{\bullet} , HO_2^{\bullet} y HO^{\bullet}) los cuales son responsables de la oxidación de los contaminantes orgánicos (Hernández y cols, 2008). La actividad de un fotocatalizador está influenciada por el área superficial disponible, propia o aportada por otros materiales, la cual posibilita y potencia fenómenos como la adsorción y reacciones catalíticas, y además por la eficiencia en la absorción de fotones, la cual es definida por el tamaño de sus partículas primarias.

En los procesos fotocatalíticos heterogéneos, es necesario que un cuanto de luz (UV y/o visible) incida sobre el catalizador para que éste inicie su actividad. Cuando el fotón impacta la superficie del catalizador, provoca un desbalance en sus cargas [2], debido a que un electrón excitado de la banda de valencia (h^+_{BV}), pasa a la banda de conducción (e^-_{BC}), lo que forma el denominado par electrón-hueco (figura 4). Este movimiento de electrones provoca que el catalizador presente zonas de carga parcial negativa y positiva, que son los

espacios en donde se llevan a cabo las diferentes reacciones tales como, degradaciones directas de contaminantes [3], reducción del estado de oxidación de metales [8] y formación de diferentes radicales oxidantes [4-7].

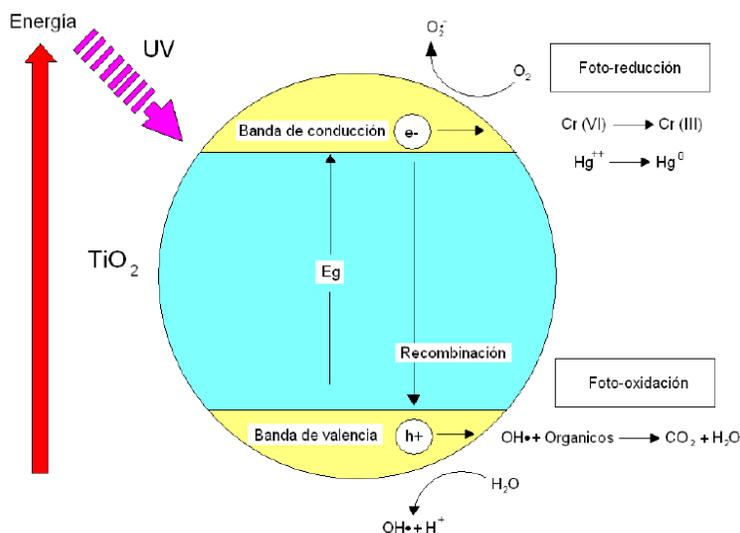
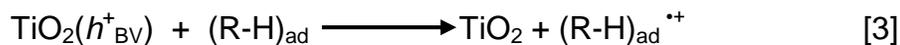
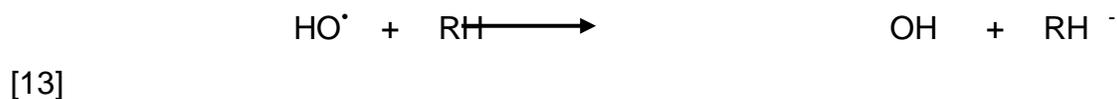
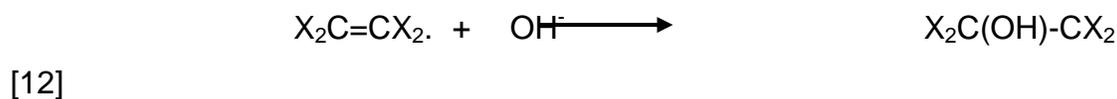
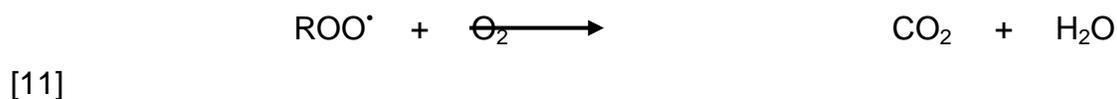
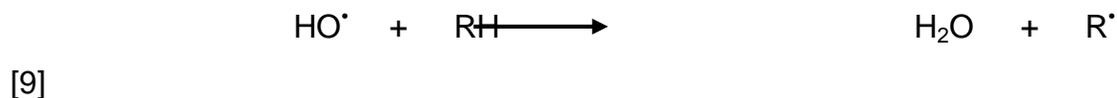


Figura 4. Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica con TiO_2 y luz UV para la descomposición de compuestos orgánicos (Zaleta, 2010).



Una gran cantidad de sustancias semiconductoras han sido probadas para la degradación de compuestos orgánicos, entre ellos el ZnO y TiO_2 (Hidalgo y cols, 2015), siendo el TiO_2 el que ha arrojado los mejores resultados (Cáceres, 2002), además de poseer las características de ser un material semiconductor, es insoluble, estable, no tóxico y de bajo costo.

Algunas de las reacciones necesarias que se producen entre los radicales oxidantes generados y los compuestos a degradar, para que se lleve a cabo la mineralización de las moléculas orgánicas a los compuestos terminales de CO₂ y H₂O mostradas en las ecuaciones [9] a [14] (Garcés y cols, 2004), se pueden describir a partir de la formación del radical hidroxilo (HO[•]) sobre la superficie del catalizador, donde éste migra hacia el seno del fluido e inicia la interacción química con las moléculas presentes en el agua residual. El radical HO[•] inicia la reacción de oxidación por medio de la abstracción de un protón de la molécula orgánica [9] para formar un radical orgánico R[•], el cual al encontrar condiciones de oxidación pasa a un estado peroxidado, formando el radical peróxido ROO[•] [10]; cuando el oxígeno es suficiente en el medio acuoso, el radical peróxido reacciona para convertirse en las especies CO₂ y H₂O [11] en una reacción denominada de Kolbe (Lachheb y cols, 2002). El radical HO[•] también puede reaccionar de forma aditiva con algún componente insaturado como se muestra en la reacción [12], o por transferencia de electrones [13]. Los radicales orgánicos formados R[•] producto de la abstracción del protón también pueden reaccionar y formar nuevos compuestos [14].



[14]

TiO₂ como fotocatalizador

Un fotocatalizador es una especie química capaz de producir, por la absorción de cuantos de luz, transformaciones químicas entre los participantes de una reacción, interviniendo en su mecanismo pero regenerándose al final (Restrepo, 2002). Existen diversos materiales semiconductores con propiedades adecuadas para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas fotónicamente activadas.

Una característica de los óxidos metálicos semiconductores, es que pueden excitarse con radiación de no muy alta energía, lo cual incrementa el interés por un posible aprovechamiento de la luz solar, en particular debido a la alta capacidad de producción de vacancias h^+ . Ellas pueden reaccionar con agua para producir radicales hidroxilos (HO \cdot) los cuales, son de las especies con mayor carácter oxidativo. Ambos, huecos y radicales, son oxidantes muy poderosos que pueden ser usados para destruir la mayoría de los contaminantes orgánicos (Wang y cols, 2005).

La fotoactividad del TiO₂ es bien conocida actualmente y hay diversas evidencias de su eficiencia para degradar moléculas contaminantes, así como para disociar moléculas de agua lo cual conduce a la producción de hidrógeno que puede ser usado como combustible limpio (Wang y cols, 2005; Hernández y cols, 2008). El TiO₂ es un semiconductor cuya energía de separación de bandas (E_{bg}) es de 3,2 eV para sus fases cristalinas, anatasa y/o rutilo. Esta energía corresponde a una $\lambda = 385$ nm por lo que el TiO₂ puede aprovechar alrededor de un 5 % a 8 % de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400$ nm.

En la tabla 2 se muestra una lista de algunos materiales semiconductores, los cuales se han empleado en reacciones fotocatalíticas, indicando la separación de energía de bandas (E_{bg}) y la longitud de onda (λ) requerida para activar el catalizador (Shalini y cols, 2005).

El TiO_2 es un material cerámico que ha sido extensamente aplicado en biomedicina, catálisis, purificación ambiental, producción de hidrógeno, optoelectrónica e industrias de los pigmentos (Zaleta, 2010). Es uno de los semiconductores más investigados dentro de los POA, debido a que éste posee propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otras (Hernández y cols, 2008).

Tabla 2. Bandas de energía de algunos semiconductores utilizados como fotocatalizadores.

Semiconductor	E_{bg} (eV)	Longitud de onda (nm)
TiO ₂	3,2	387
SnO ₂	3,9	318
ZnO	3,2	387
ZnS	3,7	335
WO ₃	2,8	443
CdS	2,5	496
CdSe	1,7	729
GaAs	1,4	886
GaP	2,3	539

El TiO_2 es un material polimorfo que existe en tres formas cristalinas, anatasa, brookita y rutilo (figura 5). Siendo la estructura rutilo la más estable. Sin embargo, la estructura anatasa presenta la mayor actividad fotocatalítica, y es utilizada habitualmente en aplicaciones de descontaminación ambiental (Fernández, 2003). Tanto la estructura anatasa como rutilo pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la

distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígeno de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) mientras que la estructura anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y los otros cuatro compartiendo el vértice) como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen densidades de masas y estructuras de bandas electrónicas diferentes (Pacheco y cols, 2013).

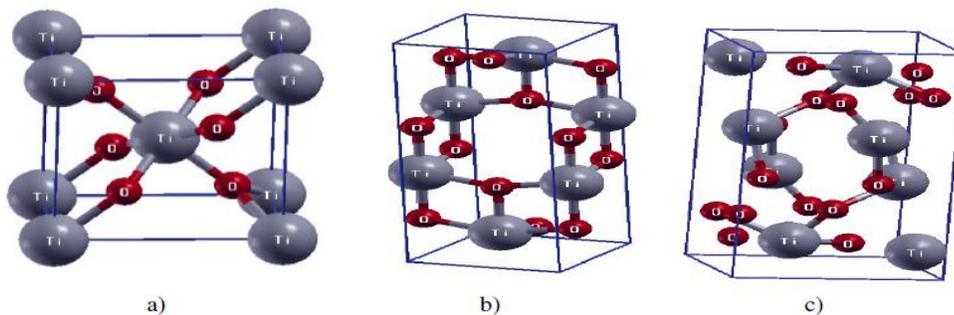


Figura 5. Esquema de las estructuras de las fases cristalinas del dióxido de titanio: a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita (Pacheco y cols, 2013).

Colorantes

Los colorantes sintéticos son compuestos orgánicos altamente solubles en agua, y se utilizan en el teñido de textiles, alimentos, flores, medicinas, entre otros. La mayor parte de estos compuestos tienen como característica un doble enlace nitrógeno-nitrógeno ($N=N$). La generación de efluentes que contienen estos colorantes, constituyen uno de los mayores problemas de contaminación ya que durante el proceso de teñido de un 15 % a 50 % del colorante utilizado queda remanente y se vierte como agua residual sobre los cuerpos de agua, con la consiguiente interferencia en los procesos de la vida acuática, ya que impiden el paso de la luz y ocasionan su deterioro (Ríos y cols, 2013).

El azul de metileno, cuyo nombre científico es cloruro de metiltionina (figura 6), es un sólido cristalino de color verde oscuro, inodoro y estable al aire. Su disolución en agua o en alcohol son de color azul intenso (Skoog y Leary, 2000). La principal aplicación que posee este compuesto es como colorante de telas y antiséptico (Kangwasupamonkong y cols, 2010), aunque no es muy peligroso, puede causar efectos, tales como aumento del latido cardíaco, vómitos, shock, cianosis, cuadriplejía y necrosis tisular en humanos (Jing y cols, 2013).

El azul de metileno, es uno de los mayores desechos tóxicos de la industria textil y el gran problema que representa es que reacciona lentamente con compuestos oxidantes o reductores, por lo que es complicado eliminarlo del medio ambiente por métodos convencionales.

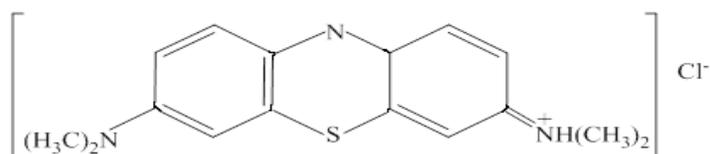


Figura 6. Estructura molecular del azul de metileno.

El naranja de metilo (NM) es un colorante de tipo azoico con características de ácido débil que es utilizado como patrón para el estudio de oxidación (decoloración) de efluentes coloreados de la industria textil. El NM es utilizado comúnmente como indicador de pH, cambia de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4,4. El nombre del compuesto químico del colorante es sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno. La fórmula molecular de esta sal sódica es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su masa molar es de 327,34 g/mol. Está formado por dos anillos bencénicos, enlazados entre sí por un enlace azo ($N=N$) y tiene un grupo amino (donador) en posición para respecto al enlace azo en uno de los anillos, y en el otro anillo un grupo sulfonato ($-SO_3^-$, receptor), que en conjunto permiten la resonancia entre todos los dobles enlaces

otorgándole propiedades de color a la molécula. El NM es considerado como un material alergénico, al contacto con la piel puede provocar erupciones o incluso intoxicación si es ingerido (Herald y cols, 2011).

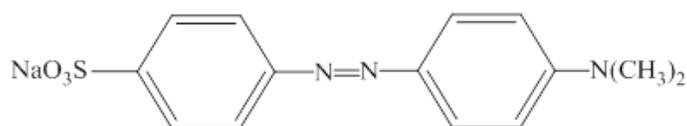


Figura 7. Estructura molecular del naranja de metilo.

El rojo congo (RC) es un colorante diazo comercial que tiene un éxito por su capacidad para teñir algodón por simple inmersión y se utiliza en la industria como un colorante directo (Kamel y cols, 2009; Sema y cols, 2008). Los colorantes azoicos son los colorantes más utilizados especialmente en la industria textil debido a sus propiedades tales como la resistencia a la luz, ácidos, bases y oxígeno (Erdemoglu y cols, 2008; Mohanta y cols, 2013). También se utiliza como indicador en el cambio de pH de 3 a 5 en los laboratorios de análisis químicos (Cano y cols, 2017).

Físicamente, el rojo congo es un polvo cristalino de color rojo, inodoro, soluble en agua (máxima solubilidad 25 g/l), es estable a condiciones acidas y neutras, pero difícil de descomponer a temperatura ambiente, por lo que se le identifica como compuesto no biodegradable (Chong y cols, 2009).

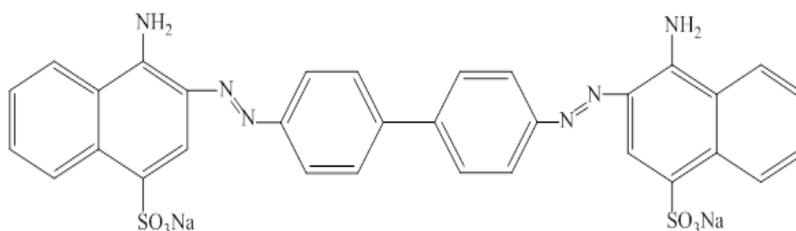


Figura 8. Estructura molecular del rojo congo.

El rojo congo se encuentra dentro de una categoría de alta toxicidad (altamente peligroso), debido al fuerte color y la presencia de altos niveles de anillos aromáticos orgánicos, que le confiere un elevado potencial carcinogénico (Murcia y cols, 2011; Guo y cols, 2012), de todos los colorantes disponibles, aproximadamente el 50 % al 70 % son compuestos azo aromáticos (Erdemoglu y cols, 2008), en los cuales su principal propiedad química que afecta la salud humana es la bencidina ($C_{12}H_{12}N_2$) que causa el cáncer de la vejiga en los seres humanos (Mohanta y cols, 2013; Zang y cols, 2007). Este colorante es muy resistente a los tratamientos de degradación de manera que actualmente se buscan alternativas de remediación más eficientes.

La búsqueda de nuevos materiales y técnicas eficaces destinadas a la remoción de contaminantes orgánicos, constituye una tarea de singular importancia, en este sentido en el presente trabajo de investigación se propone la síntesis de hidrogeles híbridos, variando la composición de acrilamida, ácido maleico, agente entrecruzante y de dióxido de titanio con la finalidad de obtener un material que sume por una parte las propiedades de los hidrogeles y por otra parte las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 . Pudiéndose desarrollar de esta manera, un nuevo material potencialmente útil en la remoción de colorantes presentes en agua

ANTECEDENTES

Uno de los mayores desafíos en la ingeniería de materiales y la química es el diseño y preparación de sistemas catalíticos ambientalmente amigables, que permitan la oxidación selectiva de moléculas de interés, o la degradación y eliminación de contaminantes en cuerpos de agua (Noriega, 2016). Entre los materiales desarrollados en los últimos años, con el enfoque mencionado anteriormente, se encuentran los llamados materiales híbridos (hidrogeles) los cuales resultan de la combinación de compuestos orgánicos con compuestos inorgánicos como aditivos por ejemplo. El resultado es la fusión de un material con las propiedades de dos productos sintetizados generalmente por separado (González, 2010). En la actualidad los hidrogeles híbridos están siendo estudiados activamente como una herramienta en la descontaminación de aguas residuales.

Esta sección es llevada a cabo con la finalidad de mostrar aquellos estudios de interés relacionados con la síntesis de hidrogeles híbridos, así como el uso del TiO_2 e hidrogeles híbridos en el proceso de remoción de colorantes orgánicos provenientes de la industria textil. De esta manera entre los estudios realizados sobre la síntesis de hidrogeles híbridos se puede citar el realizado por Santiago y cols. (2007), quienes sintetizaron hidrogeles híbridos utilizando bentonita como componente inorgánico. Estos investigadores estudiaron el grado de hinchamiento de los hidrogeles en soluciones acuosas y salinas. Los resultados de la investigación determinaron que el grado de hinchamiento para estos materiales resultó afectado significativamente por las características de la solución externa, siendo mayor en agua desionizada que en las soluciones salinas. Resultados análogos relacionados con el proceso de hinchamiento han sido reportados por Can y cols. (2007); Kokabi y cols. (2007), en hidrogeles cargados con arcilla laponita (LP). Ambos grupos concluyeron que el grado de

hinchamiento y la cantidad de agua absorbida en equilibrio disminuyen al incrementar la cantidad de arcilla hidrofílica en el material y que el grado de hinchamiento en el equilibrio y el tiempo para alcanzarlo dependen en gran medida del medio que esté en contacto con el hidrogel.

En otra investigación Yi y Zhang. (2007), estudiaron el efecto del contenido de humeato de sodio (SH) y de arcilla laponita sobre la capacidad de hinchamiento de hidrogeles de poliacrilamida. Estos investigadores determinaron que el grado de hinchamiento disminuyó con el aumento del contenido de SH, debido a que esta sal ocupa grupos funcionales de la matriz por lo que disminuye la hidrofilia de la misma. En cuanto a la arcilla LP, los estudios mostraron que el grado de hinchamiento aumentó con la cantidad de arcilla en el gel. Este fenómeno se atribuyó al hecho de que la arcilla LP puede interaccionar con la poli(acrilamida) y el SH presente a través de la enorme cantidad de grupos funcionales hidrófilos que contiene, lo cual mejora significativamente la capacidad de absorción del hidrogel.

El aumento de la magnitud en la contaminación del agua con colorantes orgánicos producto de la actividad industrial, en constante crecimiento, ha derivado en un aumento de la motivación en el campo de la investigación para desarrollar métodos y materiales más efectivos, rentables y ecológicos (González, 2010), que permitan la oxidación selectiva de moléculas orgánicas y la degradación de contaminantes en cuerpos de agua (Noriega, 2016).

La oxidación fotocatalítica utilizando un semiconductor, como el TiO_2 , es uno de los POA en desarrollo. Varias investigaciones han reportado que la fotocatalisis basada en TiO_2 es un método efectivo para decolorar y oxidar colorantes orgánicos en aguas residuales. Sin embargo, como fotocatalizador, el TiO_2 se usa generalmente en forma de polvo formando una suspensión acuosa, lo que requiere la separación de las partículas de TiO_2 del agua purificada después de

la reacción de decoloración, lo que lleva a un aumento considerable en el costo de la operación (Kangwansupamonkong y cols, 2010).

Entre los estudios realizados en el área de fotocatalisis se encuentra el realizado por Lachheb y cols. (2002), quienes evaluaron la degradación fotocatalítica de cinco colorantes diferentes en suspensiones acuosas de TiO_2/UV . Los resultados indican que las remociones del color se alcanzaron en 3 horas, y los comportamientos cinéticos de las reacciones de degradación fueron de primer orden. Por otro lado la fotocatalisis utilizando el TiO_2 Degussa P-25 y fotoactivado con luz UV tipo B, fue capaz simultáneamente de oxidar completamente el color, con una completa mineralización del carbono a CO_2 .

Guo y cols. (2012), prepararon fotocatalizadores de TiO_2 modificados con ácido sulfanílico (AS) para la degradación de rojo congo mediante luz visible. Se observó que la decoloración y fotodegradación aumentó con el incremento del tiempo de irradiación, y que la reacción de degradación de RC bajo la catálisis de TiO_2/AS obedece a una cinética de reacción de primer orden. Otro resultado interesante que se deriva de este trabajo es que bajo las mismas condiciones de trabajo las partículas de TiO_2 modificadas con ácido muestran mayor actividad fotocatalítica que la del TiO_2 puro.

Ljubas y cols. (2015), investigaron la degradación fotocatalítica del naranja de metilo y rojo congo en solución acuosa, utilizando partículas de TiO_2 activadas mediante el uso de la radiación solar natural y una radiación solar artificial, creada mediante el uso de una lámpara. Estos investigadores reportaron que para ambos casos se observó un potencial considerable en la degradación de NM y RC, y la decoloración total de la solución se logró en un tiempo de 30 a 60 min. Por otro lado las soluciones de naranja de metilo y rojo congo irradiadas sin partículas de TiO_2 no mostraron cambios observables, ni en la decoloración ni en la mineralización.

En la misma línea de investigación otros autores Min y cols. (2015), estudiaron la degradación fotocatalítica de mezclas simples y binarias de soluciones acuosas de dos colorantes azoicos, utilizando TiO_2 comercial en suspensión bajo irradiación solar. Este grupo de investigadores encontraron que la degradación fotocatalítica de los colorantes en solución simple fue más rápida que en solución binaria de colorante azoico.

Al-Amin y cols. (2016), evaluaron la degradación fotocatalítica de colorantes azoicos asistida por energía solar en presencia de TiO_2 . Los resultados obtenidos demostraron que al aumentar la cantidad de fotocatalizador incrementó la degradación de colorante, y se ha explicado debido a un aumento en los sitios activos disponibles en la superficie del catalizador para la reacción, que a su vez aumenta la rapidez de formación de radicales HO^\bullet , los cuales son capaces de degradar a los colorantes. Se encontró que la degradación máxima para remazol naranja (RN) y remazol rojo (RR) alcanzó el 91 % y 85 %, respectivamente, para las condiciones experimentales específicas de ambos a pH 3 y 180 min de irradiación.

Recientemente, una serie de estudios se han reportado con respecto a los equilibrios de absorción y la cinética de procesos de remoción de colorantes utilizando hidrogeles cargados con diversos materiales inorgánicos (Ekici y cols, 2006). En este sentido Jing y cols. (2013), han reportado la síntesis de hidrogeles híbridos para la eliminación de cationes y aniones metálicos, colorantes y diversos contaminantes del agua. Demostrando la potencial aplicación de estos polímeros compuestos para la remoción de diferentes contaminantes acuáticos.

Entre estos polímeros, los hidrogeles sintetizados con TiO_2 , son los que en la actualidad están siendo más ampliamente estudiados por su potencial aplicación como herramienta en la descontaminación de aguas coloreadas.

Entre los trabajos más resaltantes está el desarrollado por Hafez y cols. (2005), quienes reportaron el estudio de la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 encapsulado en membranas de hidrogeles de poli(vinilpirrolidona-co-ácido acrílico) para la eliminación del colorante remazol rojo en aguas residuales. Estos investigadores encontraron que cuando se utilizó un hidrogel convencional la rapidez de degradación era menor en comparación a cuando se utilizó el hidrogel cargado con partículas de TiO_2 . Estos resultados permitieron demostrar la eficiencia fotocatalítica para la eliminación del colorante RR por parte de los copolímeros cargados con partículas de TiO_2 . En la figura 9 se resume los resultados arrojados por dicha investigación.

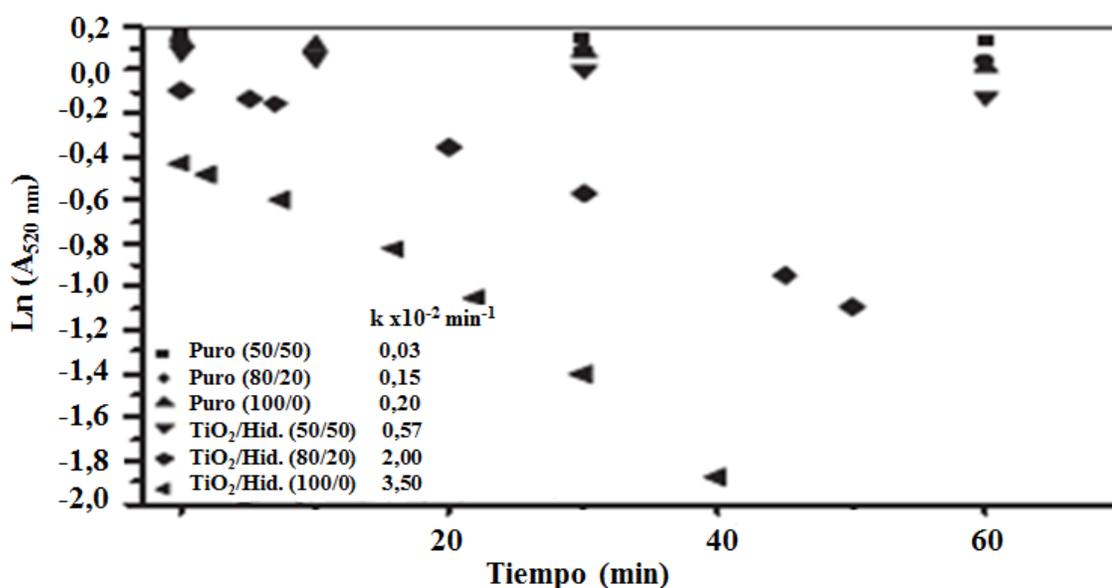


Figura 9. Rapidez de remoción del colorante RR usando diferentes hidrogeles de poli(vinilpirrolidona-co-ácido acrílico)/ TiO_2 . (Hafez y cols, 2005).

Tang y cols. (2007), estudiaron el uso de un hidrogel sintetizado a partir poli(acrilamida)/ TiO_2 para la eliminación de naranja de metilo. Estos investigadores reportaron que al aumentar la proporción de TiO_2 durante la síntesis del material incrementó la descomposición del colorante. De igual

forma, encontraron que el porcentaje de degradación del colorante disminuyó de 88 a 47,28 % después de seis ciclos de reutilización del material polimérico. Carhuapoma y cols, (2008), sintetizaron hidrogeles de polivinil alcohol (PVA) cargado con partículas de TiO_2 y los utilizaron en la degradación fotocatalítica de azul de metileno a diferentes pHs. Estos investigadores determinaron que la rapidez de descomposición del colorante orgánico aumentó con el incremento del pH, y esto era debido al mayor número de grupos HO^\bullet los cuales son capaces de degradar el azul de metileno.

Yun y cols. (2010), estudiaron el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales ácidas utilizando hidrogeles de poli(*N,N*-dimetilaminopropil acrilamida)/poli(vinil alcohol)/ TiO_2 , estos investigadores reportaron que la incorporación de partículas de TiO_2 a la matriz del polímero aumentó la eficiencia de descomposición del colorante. Adicionalmente, encontraron que un aumento en el tiempo de sonicación de las partículas inorgánicas durante la síntesis del material, incremento significativamente la capacidad de descomposición hasta de un 90 % de MB, lo que atribuyeron, en gran medida, a una mayor dispersión de la fase inorgánica en la matriz del polímero, lo cual contribuyó a la incorporación de un mayor número de sitios catalíticos capaces de degradar el colorante orgánico.

En la misma línea de investigación Kangwansupamonkong y cols. (2010), reportaron la eficiencia del TiO_2 encapsulado en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) en la eliminación de colorantes textiles. Los resultados de este estudio mostraron que cuando se utilizó un hidrogel cargado con partículas de TiO_2 , la rapidez de remoción del colorante aumentó significativamente alcanzando 91 % en 40 min. De igual manera, determinaron que cuando se usaron solo partículas de TiO_2 , se logró eliminar el 53 % de MB, mientras que cuando se utilizó el hidrogel convencional, no se observó eliminación

significativa del colorante. En la figura 10 se resume los resultados arrojados por dicha investigación.

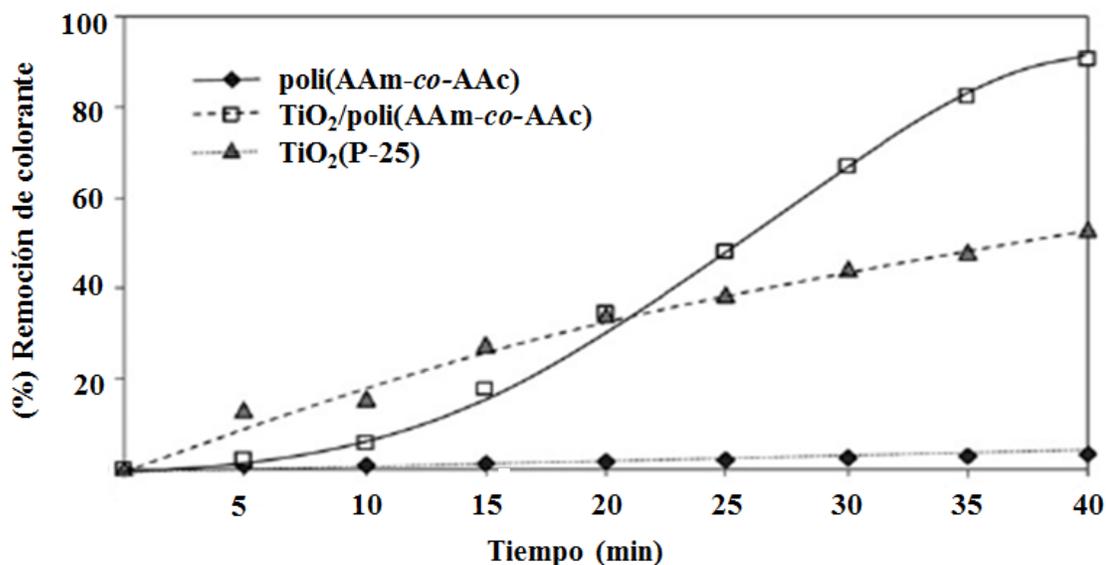


Figura 10. Porcentaje de remoción de MB usando TiO₂ encapsulado en copolímeros de poli(AAm-co-AAc) y poli(AAm-co-AAc)/TiO₂ (Kangwansupamonkong y cols, 2010).

Moon y cols. (2013), sintetizaron hidrogeles sensibles al pH de poli(vinil alcohol)/poli(ácido acrílico)/TiO₂/óxido de grafeno (PVA/PAAc/TiO₂/OG) para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos. La actividad fotocatalítica de los hidrogeles fue estudiada variando el pH y el contenido de OG. Estos investigadores encontraron que el hidrogel con mayor porcentaje de OG logró descomponer el 95 % de MB después de 200 min de reacción fotocatalítica a pH 10, mientras que a pH 2 se logró descomponer solo un 40 % de colorante durante el mismo período de tiempo. Esto se atribuyó principalmente a las propiedades de hinchamiento que muestran estos hidrogeles cuando varía el pH.

Badranova y cols. (2016), estudiaron el proceso de descomposición del colorante orgánico naranja de metilo utilizando partículas de TiO₂ encapsuladas en hidrogeles de iota carragenano (CRG) y polivinil alcohol. Estos

investigadores reportaron que cuando se incrementó el porcentaje de TiO_2 durante la síntesis del material polimérico de 0,25 a 0,75 %, aumentó la eficiencia de degradación del colorante por parte del hidrogel. Esto pudo ser explicado debido a que al aumentar el porcentaje de las partículas de TiO_2 durante la síntesis de los materiales se lograba introducir en las macromoléculas que componen el copolímero una mayor cantidad de sitios catalíticos capaces de degradar el colorante orgánico.

Zhuo y col. (2016), estudiaron la degradación del colorante fucsina ácido utilizando hidrogeles de nano- TiO_2 /CS/PNIPAAm. Los resultados obtenidos del experimento de eliminación del colorante, indican que el hidrogel exhibió una alta eficiencia de la degradación fotocatalítica del ácido de fucsina logrando alcanzar el 90,5 % de eliminación bajo irradiación UV durante 160 min.

Poder utilizar los hidrogeles híbridos como materiales que ayuden en el proceso de degradación de colorantes orgánicos ayudaría a la recuperación paulatina de las grandes masas de aguas servidas, esperando que éstas puedan ser, otra vez, aptas para el consumo humano (Dilek y cols, 2008).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Reactivos

Para la síntesis de los hidrogeles, necesarios para la ejecución de este trabajo, se emplearon los monómeros de acrilamida (AAm) (Promega) con 99 % de pureza y ácido maleico (AM) (Hopking & Williams) con 99 % de pureza. Como agente entrecruzante se utilizó, *N,N'*-metilenbisacrilamida (NNMBA) (Riedel de Haën) con 98 % de pureza. El iniciador persulfato de sodio (PSNa) (fue suministrado por Hopking & Williams) y como fase inorgánica se utilizó dióxido de titanio (TiO_2) el cual fue suministrado por Sigma-Aldrich con un tamaño de partícula de 25 nm, el cual fue utilizado directamente en la reacción de polimerización, sin ningún tipo de tratamiento. La selección del TiO_2 como fase inorgánica se realizó con base a que su composición cristalina, es con la que se ha observado una amplia actividad fotocatalítica por varios investigadores (Hernández y cols, 2008). El solvente utilizado en todas las reacciones fue agua desionizada.

En la tabla 3 se presentan las estructuras químicas de los componentes de la polimerización: monómeros, iniciador y agente entrecruzante.

Síntesis de los hidrogeles convencionales

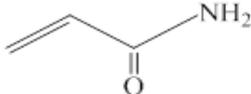
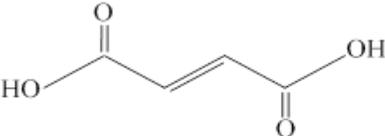
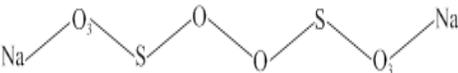
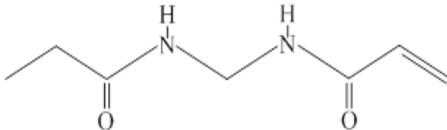
La síntesis de los hidrogeles se llevó a cabo vía polimerización iniciada por radicales libres en solución acuosa, para esto se pesaron y disolvieron en agua desionizada las cantidades correspondientes de acrilamida y ácido maleico para cada una de las proporciones a sintetizar (tabla 4). Como agente entrecruzante se utilizó *N,N'*-metilenbisacrilamida en diferentes cantidades (0,02 y 0,06 g con respecto a la cantidad total de monómeros) y como iniciador el persulfato de sodio, cuya concentración se mantuvo constante (0,5 % para todas las composiciones), pues fue optimizada previamente (Rojas y cols, 2007;

Rodríguez y cols, 2009; González y cols, 2012). El disolvente utilizado fue agua desionizada

La mezcla se colocó en un baño de aceite a 60 °C, donde permaneció por 3 h de reacción hasta la formación de los geles (Rojas y cols, 2007).

Una vez finalizada la reacción de polimerización, el gel obtenido se cortó en forma de discos de unos 3 mm de espesor los cuales fueron colocados en 1 l de agua desionizada, cambiándole el agua cada 48 h, hasta que las medidas de pH del agua indicaron que se eliminaron efectivamente los restos de monómeros residuales. Una vez purificadas las muestras (discos) se dejaron secar a temperatura ambiente hasta que alcanzaron su estado seco, conocido como xerogel.

Tabla 3. Componentes que intervienen en la síntesis de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂.

Reactivo	Estructura	Abreviatura
Acrilamida		AAm
Ácido maleico		AM
Persulfato de sodio		PSNa
<i>N,N'</i> metilenbisacrilamida		NNMBA

Síntesis de los hidrogeles híbridos

Para la síntesis de los hidrogeles híbridos se procedió a dispersar la fase inorgánica (TiO₂) en 2 ml de agua desionizada contenida en un tubo de ensayo en un ultrasonido. Posteriormente se incorporaron los monómeros (AAm y AM) y el agente entrecruzante (NNMBA) los cuales fueron previamente disueltos en 6 ml de agua desionizada con la finalidad de facilitar su incorporación al medio en forma de solución acuosa. Finalmente se añadió el agente iniciador de la reacción de polimerización en este caso 0,01 g de PSNa el cual había sido disuelto en 1 ml de agua desionizada. Se mantuvo el tubo de ensayo dentro del ultrasonido a 60 °C durante 3 h para favorecer la distribución homogénea de los componentes de la mezcla hasta la formación de los geles (Yun y cols, 2010).

En la figura 11 se ilustra esquemáticamente la síntesis de los hidrogeles híbridos.

Una vez finalizada la reacción de polimerización, el hidrogel se cortó en forma de discos delgados los cuales fueron colocados en 1 l de agua desionizada para su purificación.

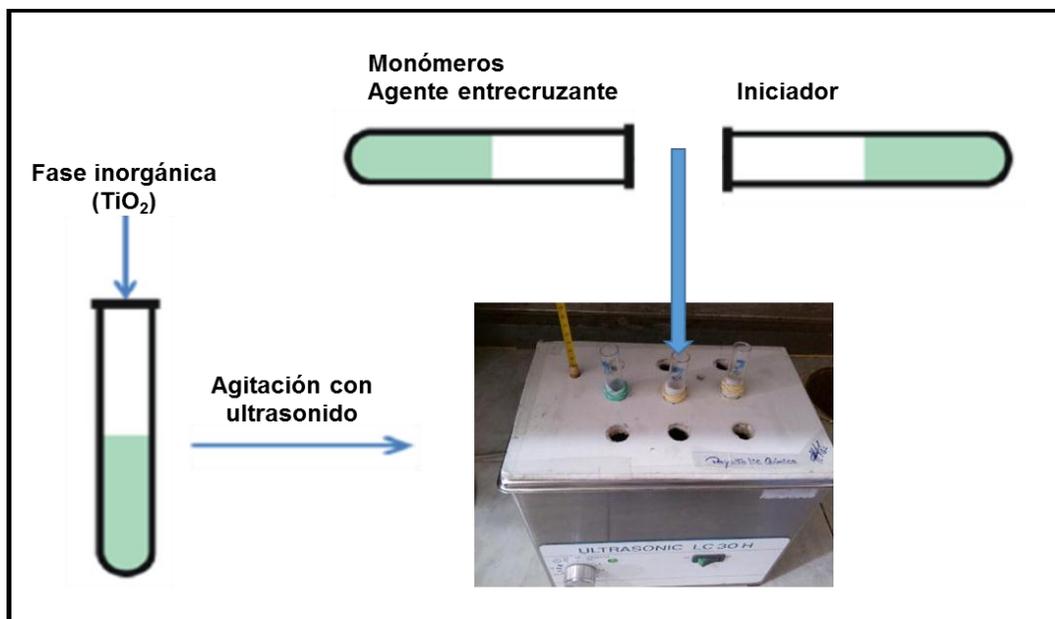


Figura 11. Representación esquemática de la síntesis de los hidrogeles híbridos.

Tabla 4. Proporciones de los reactivos a copolimerizar para los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂.

Hidrogel	Monómeros		Agente entrecruzante (NNMBA)		Dióxido de titanio (TiO ₂)	
	AAm (g)	AM (g)	1%	3%	1%	3%
100/0	2,00	0,00	0,02	0,06	0,02	0,06
90/10	1,80	0,20	0,02	0,06	0,02	0,06
80/20	1,60	0,40	0,02	0,06	0,02	0,06
70/30	1,40	0,60	0,02	0,06	0,02	0,06

AAm: Acrilamida; AM: Ácido maleico; NNMBA: *N,N'*-metilenbisacrilamida. El iniciador usado fue persulfato de sodio, cuya concentración se mantuvo constante (0,5% para todas las composiciones).

Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua desionizada y en solución de colorante orgánico

El grado de hinchamiento es la característica más importante de los hidrogeles. Frecuentemente estas medidas se realizan sobre discos o pastillas de hidrogeles a partir del incremento en su masa o su diámetro (Andrade y cols, 2010). Es por ello que los hidrogeles se caracterizaron no solo en agua, sino también en soluciones de colorante orgánico. Para el estudio de la capacidad de hidratación, las pastillas secas (xerogeles) fueron devastadas previamente con un lijado (inicialmente se utilizó una lija N° 180 y después una de N° 240) hasta tener una masa constante de 0,1 g (Rodríguez y cols, 2009). La determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles se realizó gravimétricamente a 25 °C de la siguiente forma: se colocó 0,1 g de la pastilla seca, en un beaker que contenía 70 ml de agua desionizada o de solución de colorante orgánico, a intervalos fijos de tiempo fue extraída la pastilla, se secó cuidadosamente su superficie con papel de filtro, se pesó y se volvió a colocar en agua. Este procedimiento se repitió sucesivamente hasta que no se observaron variaciones de la masa con el tiempo (Rojas y cols, 2007; Carhuapoma y cols, 2005). Luego, con estos datos se calcularon los grados de hidratación y se graficaron las isothermas de absorción, utilizando la ecuación [1].

Por otro lado para obtener los parámetros cinéticos de los polímeros hidrogeles se ha reportado (Schoot, 1992) que representando el cociente t/m en función del tiempo, se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es igual a $1/k$ y de la pendiente se puede calcular $1/m_\infty$, donde k es la rapidez de hinchamiento y m_∞ es el contenido de agua en el equilibrio.

$$\frac{t}{m} = \frac{1}{km_\infty^2} + \frac{1}{m_\infty} t \quad [15]$$

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT).

De cada muestra se pulverizó 0,015 g, el polvo obtenido fue colocado en una estufa a 60 °C durante una semana para eliminar el agua presente. Transcurrido el tiempo previsto, la muestra se mezcló con 0,450 g de bromuro de potasio (KBr). La mezcla obtenida fue comprimida para formar una pastilla, la cual fue colocada en un porta muestra para luego ser introducida en un espectrofotómetro IR-FT, marca Perkin Elmer. Los espectros fueron obtenidos después de 24 barridos con una resolución de 2 cm⁻¹ (González y cols, 2012). El mismo procedimiento se realizó para las pastillas xerogel extraídas después de estar en contacto con las soluciones de colorante orgánico.

Preparación de las curvas de calibración para determinar la concentración de colorantes orgánicos

El seguimiento de la degradación fotocatalítica de los colorantes orgánicos se realizó mediante un método colorimétrico, utilizando la longitud de onda máxima de absorción de cada uno de los colorantes utilizados, esto es λ_{\max} = 664, 464 y 497 nm para el azul de metileno (MB), naranja de metilo (NM) y rojo congo (RC) respectivamente.

Se realizó para cada colorante una curva de calibración determinando la concentración del colorante en función de la absorbancia bajo irradiación con luz ultravioleta.

El procedimiento utilizado para preparar los patrones fue el siguiente, en un matraz aforado de 100 ml se preparó la solución de referencia de MB a 1000 mg/l, a partir de esta solución se prepararon patrones de: 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, y 7 mg/l. Se siguió el mismo procedimiento para los otros 2 colorantes, sólo hubo variación en la concentración de los patrones que se prepararon.

Para obtener la curva de calibración y el espectro de absorción de los colorantes se utilizó un espectrofotómetro UV-visible mini 1240v Shimadzu, registrando los valores de absorbancia que arrojó el equipo a cada una de las longitudes de onda de trabajo.

Evaluación de la capacidad de remoción de colorante orgánico por parte de los hidrogeles híbridos

Para el estudio de la remoción de colorante orgánico las pastillas secas de los hidrogeles cargados con dióxido de titanio, fueron sumergidas en 200 ml de una solución de colorante orgánico preparada a una concentración de 5 mg/l y 10 mg/l para (MB) y (RC) respectivamente, manteniendo el sistema en agitación constante e iluminándolo con 6 lámparas de luz UV (figura 12). A intervalos de tiempo fijo, se tomaron alícuotas de 5 ml de cada solución por triplicado y se determinó la variación de la concentración por espectroscopia UV-visible a la longitud de onda máxima de absorción de cada colorante (Hafez y cols, 2005; Kanguasupamonkong y cols, 2010). Este procedimiento se repitió en ausencia de luz ultravioleta.



Figura 12. Reactor utilizado para la eliminación de colorante orgánico.

Caracterización de los hidrogeles híbridos mediante difracción de rayos X

La caracterización estructural de las muestras de los hidrogeles sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando para dicho propósito un Difractómetro de rayos X Siemens (D5000) con una fuente de radiación monocromática ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) operado a 40 kV y 30 mA. Las mediciones de las intensidades de los picos de difracción se hicieron en el intervalo desde 5 hasta 60° en la escala 2θ (Yanxiang y cols, 2016), con un tamaño de paso de 0,05° y un tiempo de 1 segundo por cada paso. El análisis se realizó utilizando un portamuestra de aluminio.

Caracterización morfológica de los hidrogeles mediante microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para estudiar la morfología de los materiales, los hidrogeles fueron fracturados y luego hidratados en agua desionizada hasta alcanzar el equilibrio fisicoquímico, la muestra fue colocada en un portamuestra y analizada en un microscopio electrónico de barrido marca Quanta FEG 250, operado en bajo vacío. Para estimar el promedio en el tamaño de poros y de las partículas de la fase inorgánica en las muestras, se realizaron mediciones en las imágenes digitalizadas utilizando el software TPSDig 2.

Reutilización de los hidrogeles híbridos

Una vez que se llevó a cabo el proceso de remoción de azul de metileno, se estudió la factibilidad de reutilización de los hidrogeles híbridos luego de un ciclo de remoción de colorante. Para ello, las muestras coloreadas (hidrogeles) extraídas de la solución se dejaron secar durante una semana a temperatura ambiente hasta que alcanzaron nuevamente su estado xerogel. Cuando las muestras alcanzaron su estado seco estas fueron sometidas a un segundo proceso de remoción de azul de metileno, siguiendo para ello la metodología descrita previamente. El procedimiento fue realizado durante tres ciclos para cada muestra con el fin de evaluar la capacidad de reuso de estos materiales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los monómeros acrilamida y ácido maleico y agente entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida mediante IR-TF

En la figura 13 se muestra el espectro infrarrojo del monómero acrilamida, en donde se pueden observar dos bandas entre 3377 y 3200 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de alargamiento asimétrico y simétrico del enlace N-H, respectivamente; características de las amidas primarias. A 2874 cm^{-1} , se aprecia un pequeño pico característico del alargamiento del enlace C-H olefínico ($\text{C}=\text{CH}_2$). A 1675 cm^{-1} se observan dos bandas intensas y bien definidas, una a perteneciente al alargamiento del doble enlace del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ y a la flexión del enlace N-H de las amidas primarias y otra a 1613 cm^{-1} la cual corresponde al estiramiento del doble enlace $\text{C}=\text{C}$. A los 1431 cm^{-1} se presenta un pico característico del estiramiento del enlace C-N, entre 990 - 960 cm^{-1} se observan dos picos correspondientes a la flexión fuera del plano del enlace C-H olefínico, y finalmente a 627 cm^{-1} se aprecia una banda amplia de intensidad media proveniente de la flexión fuera del plano del enlace N-H de la amida primaria. La asignación de todos estos picos se resume detalladamente en la tabla 5.

El espectro infrarrojo del monómero ácido maleico se muestra en la figura 14, en donde se observa una banda amplia entre los 3500 y 2500 cm^{-1} , característica del alargamiento del enlace del grupo hidroxilo -OH del ácido. A 2923 cm^{-1} , se aprecia un pico sobrepuesto a la banda del grupo hidroxilo, que corresponde al alargamiento del enlace C-H vinílico ($\text{C}=\text{CH}-$), a 1709 cm^{-1} se presenta una banda intensa y bien definida la cual corresponde al alargamiento del enlace del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$, por su parte a los 1638 cm^{-1} se aprecia un pico correspondiente al alargamiento del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, además a 1435 cm^{-1} se observa una banda que corresponde a la flexión en el plano del enlace C-O-H.

La banda destacada a los 1235 cm^{-1} se puede atribuir al alargamiento del enlace C-O. La asignación de todas estas bandas se resume en la tabla 6.

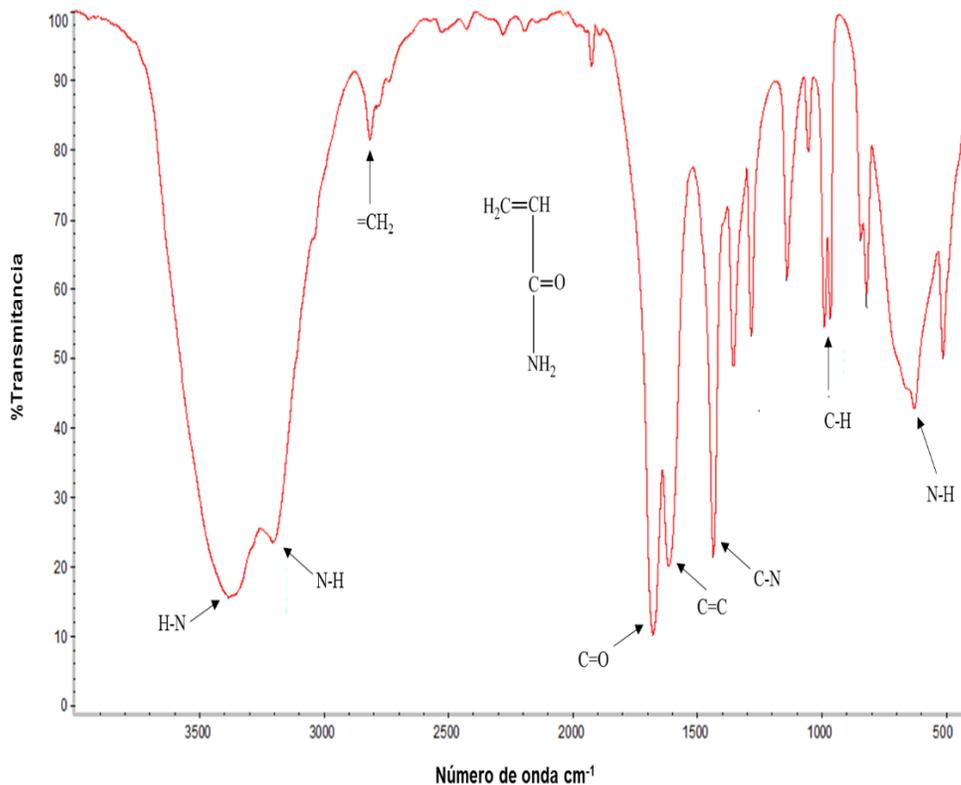


Figura 13. Espectro infrarrojo del monómero acrilamida.

Tabla 5. Vibraciones características de los enlaces del monómero acrilamida.

Compuesto	Vibración	Enlace	Nº de Onda (cm^{-1})
Acrilamida	Alargamiento(asimétrico)	N-H	3377
	Alargamiento (simétrico)	N-H	3200
	Alargamiento	=CH ₂	2784
	Alargamiento	C=O	1675
	Alargamiento	C=C	1613
	Alargamiento	C-N	1431
	Flexión	=CH ₂	990-960
	Flexión	N-H	627

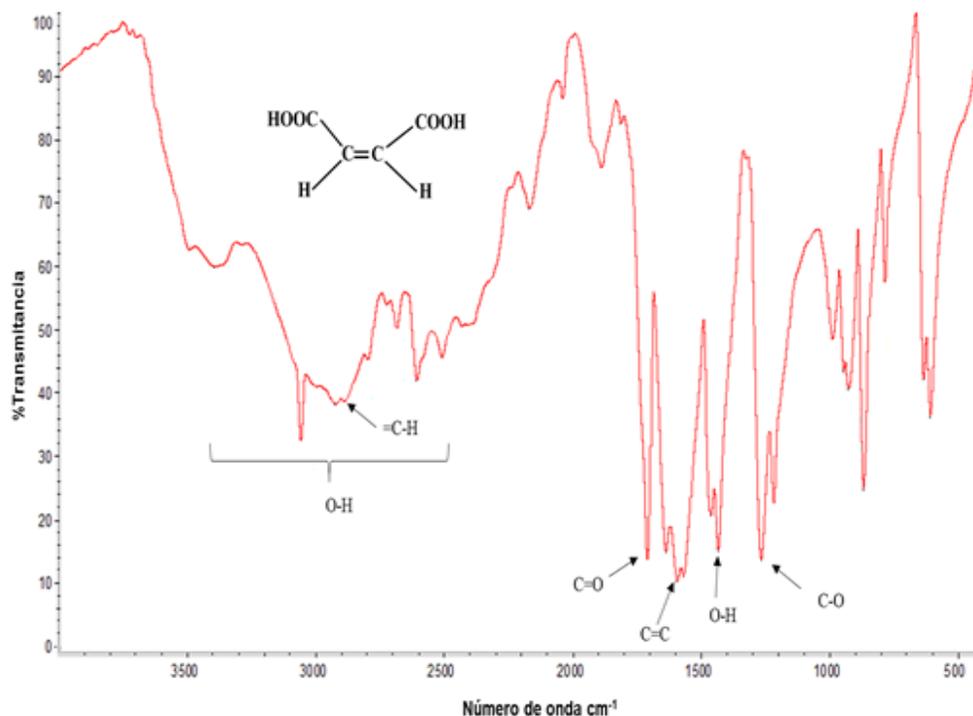


Figura 14. Espectro infrarrojo del monómero ácido maleico.

Tabla 6. Vibraciones características de los enlaces del monómero ácido maleico.

Compuesto	Vibración	Enlace	Nº de Onda (cm ⁻¹)
Ácido maleico	Alargamiento	O-H	3500-3200
	Alargamiento	=CH-	2923
	Alargamiento	C=O	1709
	Alargamiento	C=C	1683
	Flexión	C-OH	1435
	Alargamiento	C-O	1235

Para el espectro infrarrojo del agente entrecruzante (NNMBA) (figura 15) se observa una banda intensa a 3308 cm⁻¹ característica del alargamiento del enlace N-H de la amida secundaria, los picos que aparecen entre 3066 y 2993 cm⁻¹ se pueden atribuir a las vibraciones de alargamiento del enlace =CH₂. Entre 2957 y 2850 cm⁻¹ se observan dos picos correspondientes a las vibraciones de

alargamiento del grupo metileno CH_2 . A 1660 cm^{-1} se observa una banda correspondiente al alargamiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ de la amida secundaria, mientras que a los 1625 cm^{-1} se destaca un pico intenso atribuible a las vibraciones de alargamiento del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y a 1545 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a las vibraciones de flexión del enlace $\text{N}-\text{H}$. El pico que aparece a 1435 cm^{-1} se puede atribuir al alargamiento del enlace $\text{C}-\text{N}$, a 1411 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a la flexión del enlace $-\text{CH}_2$, a 991 cm^{-1} se destaca un pico perteneciente a la flexión fuera el plano del enlace $=\text{CH}_2$, y por último a 680 cm^{-1} se observa una banda de intensidad media correspondiente a la flexión fuera del plano del enlace $\text{N}-\text{H}$. Todas estas bandas se asignan detalladamente en la tabla 7.

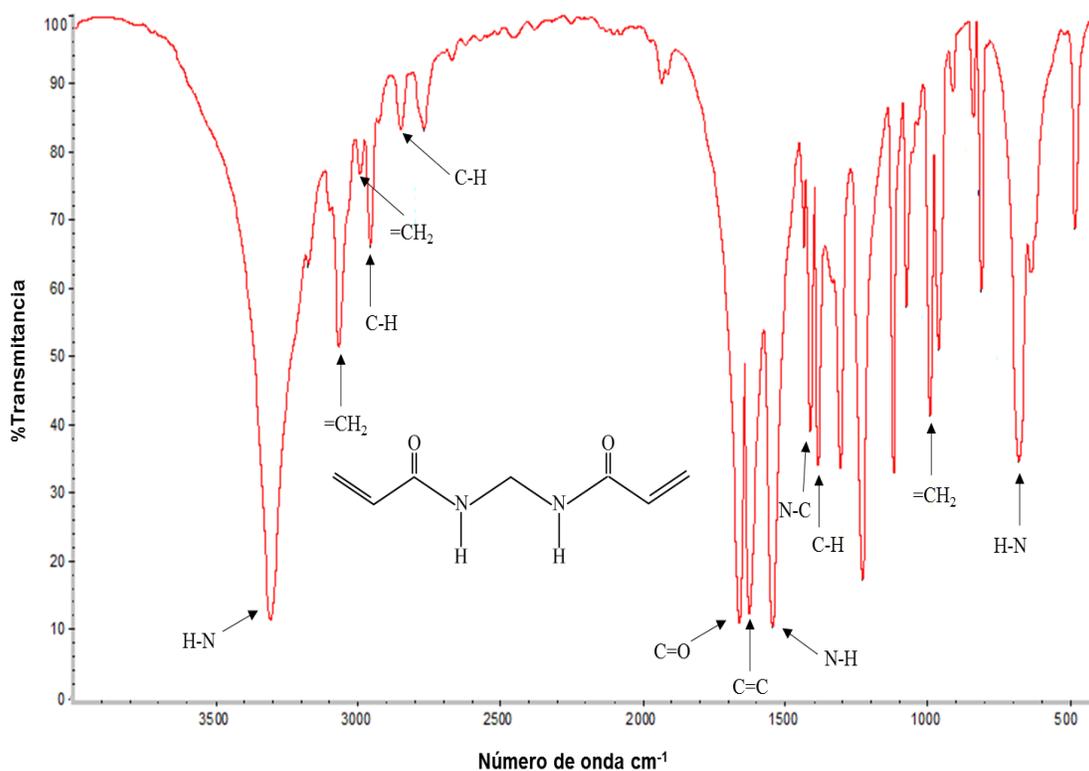


Figura 15. Espectro infrarrojo de la *N,N'*-metilenbisacrilamida.

Tabla 7. Vibraciones características de los enlaces del agente entrecruzante *N,N'*-metilenbisacrilamida.

Compuesto	Vibración	Enlace	N° de Onda (cm ⁻¹)
<i>N,N'</i> -metilenbisacrilamida	Alargamiento	N-H	3308
	Alargamiento	=CH ₂	3066-2993
	Alargamiento	-CH ₂	2957-2850
	Alargamiento	C=O	1660
	Alargamiento	C=C	1625
	Flexión	N-H	1545
	Alargamiento	C-N	1435
	Flexión	-CH ₂	1411
	Flexión	=CH ₂	911
	Flexión	N-H	680

Caracterización del dióxido de titanio mediante IR-TF

La figura 16, muestra el espectro infrarrojo del dióxido de titanio, donde se puede observar una banda en el rango entre 3600 y 3300 cm⁻¹ correspondiente al modo de vibración de alargamiento que identifica a los grupos hidroxilos -OH del agua presente en los poros del dióxido de titanio. A 1646 cm⁻¹ se presenta un pico correspondiente al modo de vibración de flexión de tipo tijera de los grupos hidroxilos -OH del agua, asociado principalmente a humedad absorbida por este sólido. Por otro lado, en el espectro se observa que el material de partida exhibe dos bandas en el rango entre 400-800 cm⁻¹ atribuidas al enlace Ti-O. El pico a 683 cm⁻¹ corresponde al estiramiento simétrico del enlace O-Ti-O y el pico a 503 cm⁻¹ es atribuido al estiramiento del enlace Ti-O. (Mosquera y cols, 2015; Ochoa y cols, 2010; Carrillo y cols, 2009; Hernández y cols, 2008). Estas bandas y su asignación se detallan en la tabla 8.

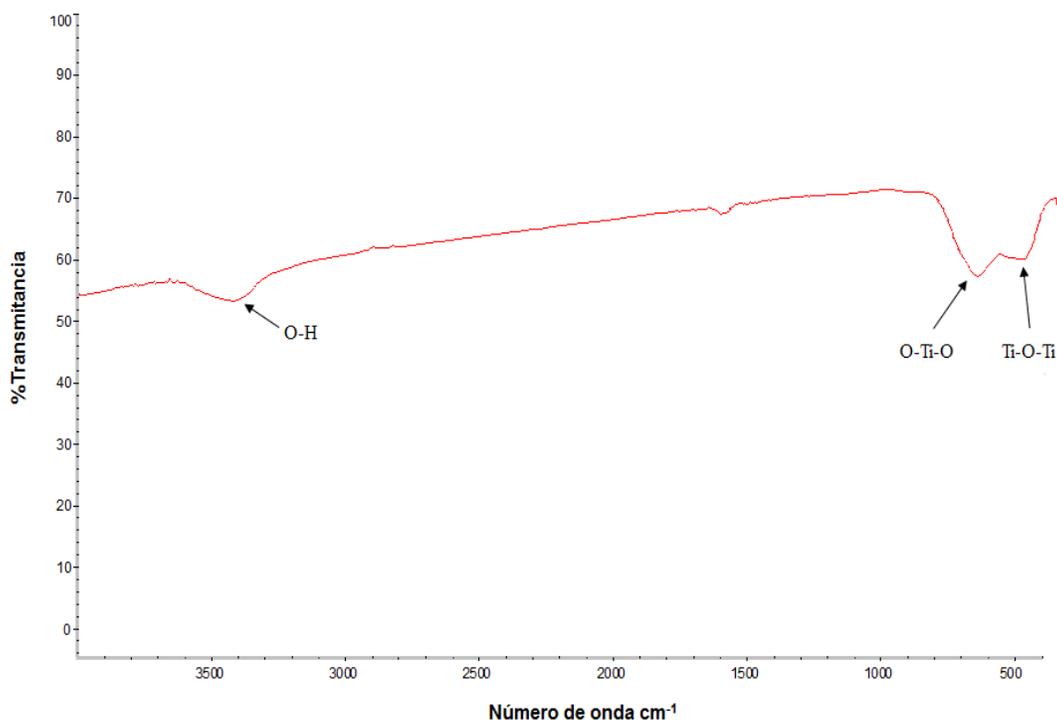


Figura 16. Espectro infrarrojo del dióxido de titanio.

Tabla 8. Vibraciones características de los enlaces de la fase inorgánica TiO_2 .

Compuesto	Vibración	Enlace	N° de Onda (cm^{-1})
TiO_2	Alargamiento	-OH	3600-3000
	Flexión	-OH	1646
	Alargamiento	O-Ti-O	683
	Alargamiento	Ti-O	503

Caracterización del dióxido de titanio por difracción de rayos X

En la figura 17 se muestra el difractograma de rayos X del dióxido de titanio comercial utilizado, donde se puede observar que el material exhibe intensidades de difracción a $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55^\circ$, que caracterizan la fase anatasa (tetragonal) del dióxido de titanio (ver figura 5). Adicionalmente a estas reflexiones, en el patrón se observa la presencia de dos picos de muy baja intensidad en un intervalo de ángulo de $2\theta = 36^\circ$ y 44° , que de acuerdo con la literatura corresponda a la fase rutilo del TiO_2 . Sin embargo los resultados con

las mayores intensidades demuestran que el dióxido de titanio utilizado es un material completamente rico en la fase polimórfica anatasa (Yun y cols, 2010; Mozia y cols, 2009; Carhuapoma y cols, 2008; Hernández y cols, 2008). Es bien sabido que la cristalinidad y la fase cristalina son factores importantes en la actividad fotocatalítica del TiO_2 y que la fase anatasa es la forma más activa del TiO_2 , mientras que el rutilo se cree que es relativamente inactivo (Im y cols, 2010).

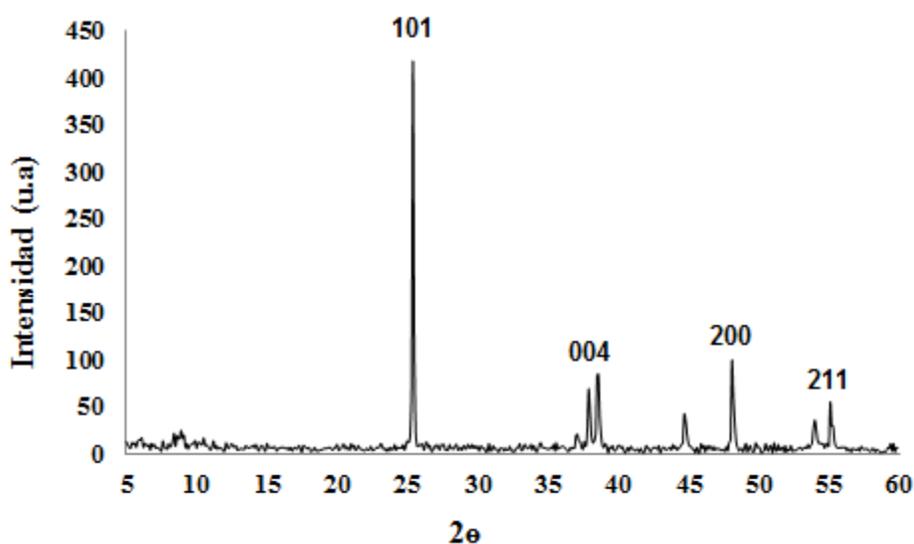


Figura 17. Diagrama de difracción de rayos X obtenido para el TiO_2 .

Caracterización de los hidrogeles convencionales e hidrogeles híbridos mediante IR-TF

En la figura 18, se muestra el espectro infrarrojo del hidrogel obtenido de manera convencional a partir de acrilamida y ácido maleico en una relación AAm/AM 80/20 con 1% de NNMBA. En dicho espectro se observa una banda a 3427 cm^{-1} correspondiente al alargamiento del enlace O-H proveniente del ácido maleico, que se solapa con la señal a 3189 cm^{-1} que se puede atribuir al alargamiento del enlace N-H proveniente de la acrilamida. A 2934 cm^{-1} se observa un pico característico del alargamiento del enlace C-H alifático. Entre

1660 y 1605 cm^{-1} se observan dos bandas que corresponden al alargamiento del enlace C=O originado por el ácido maleico y el alargamiento del enlace C=O proveniente de la acrilamida, el ultimo de 1605 cm^{-1} solapado con la flexión del enlace NH, por otra parte a 1453 cm^{-1} se visualiza un pico característico de la flexión del enlace C-H, a 1416 cm^{-1} se muestra un pico característico de la flexión del enlace C-N, a 1352 cm^{-1} se destaca una banda proveniente del alargamiento del enlace C-O y finalmente a 560 cm^{-1} se presenta una banda originada por la flexión fuera del plano del enlace N-H de la amida primaria (Benitez y cols, 2015). Las bandas presentes en el espectro del copolímero poli(acrilamida-co-ácido maleico) demuestran la efectiva adición de los monómeros durante la etapa de propagación a las cadenas poliméricas. La asignación de estas bandas se resume detalladamente en la tabla 9.

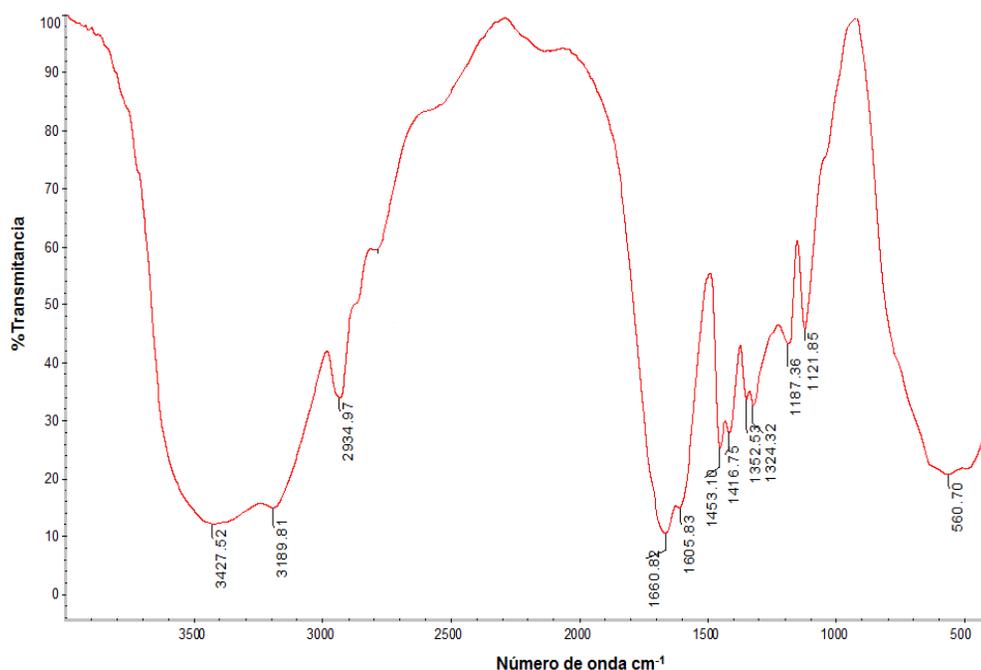


Figura 18. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (La relación de alimentación de monómeros fue AAm/AM, 80/20 y 1 % de NNMBA).

Tabla 9. Vibraciones características de los enlaces presentes en el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20 y 1 % de NNMBA).

Hidrogel	Vibración	Enlace	Nº de Onda (cm ⁻¹)
Poli(acrilamida-co-ácido maleico)	Alargamiento	-OH	3427
	Alargamiento	-NH	3189
	Alargamiento	-CH	2934
	Alargamiento	C=O	1660
	Flexión	N-H	1605
	Flexión	C-H	1453
	Flexión	O-H	1416
	Alargamiento	C-O	1352
	Flexión	N-H	560

La síntesis de los hidrogeles se realizó en solución acuosa. La polimerización comenzó por una etapa de iniciación del radical, que se obtiene de la ruptura homolítica del persulfato de sodio (PSNa) (figura 19) a la temperatura de reacción 60 °C (Pine y cols, 1994; Paulino y cols, 2007).

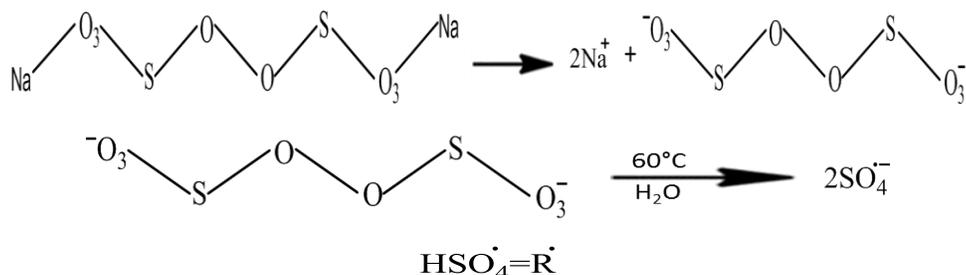
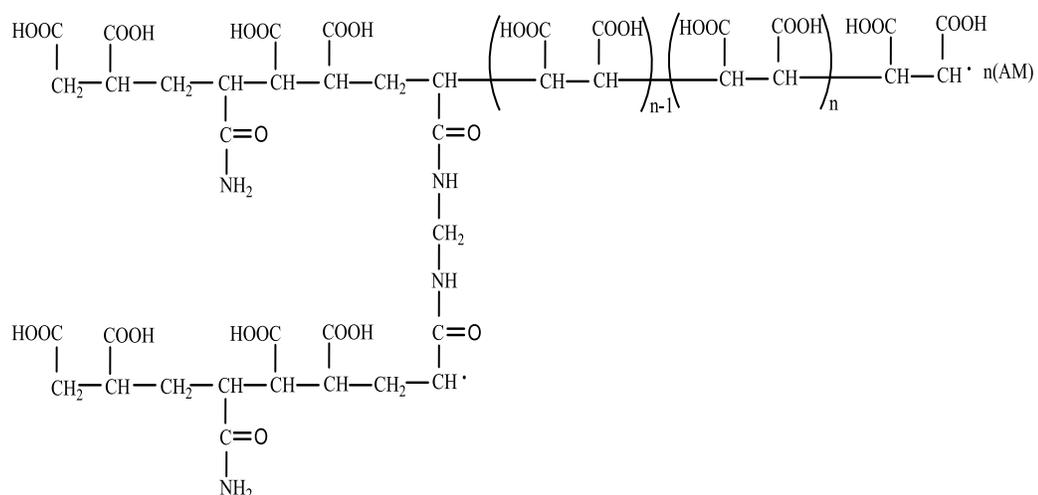


Figura 19. Formación del radical de persulfato (Paulino y cols, 2007).

En la etapa de iniciación el radical, obtenido a partir de la disociación del iniciador, reacciona con las moléculas de los monómeros de acrilamida y/o ácido maleico para formar las cadenas activas, mientras que en la etapa de propagación ocurre la polimerización vía adición; donde los monómeros

acrilamida y ácido maleico se adicionan a la cadena que se propaga (Rojas y cols, 2007). Por otra parte, el agente entrecruzante *N,N'*-metilenbisacrilamida es el responsable de generar enlaces covalentes entre él y las macromoléculas que se forman durante la etapa de propagación. Una de las numerosas posibilidades en que se pueden combinar los dos monómeros se ilustra en el esquema de la figura (20), en ella se muestra cómo se puede formar la red tridimensional durante la etapa de propagación a partir de la macromolécula que está creciendo.



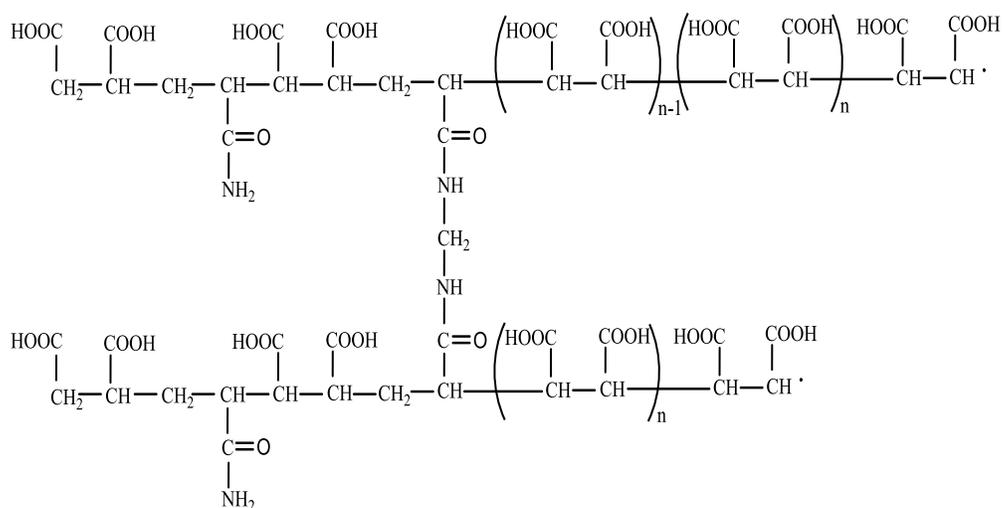


Figura 20. Esquema de las posibles etapas de propagación durante la polimerización del hidrogel a partir de acrilamida, ácido maleico y *N,N'*-metilenbisacrilamida (Rojas y cols, 2007).

Muchos investigadores, han reportado la síntesis de hidrogeles de acrilamida con el ácido maleico para obtener copolímeros con mejores propiedades en el hidrogel (Rojas y cols, 2007; Karadag y cols, 2002).

Posteriormente, se realizó el espectro infrarrojo del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico) sintetizado con la misma relación de alimentación de monómeros (AAm/AM, 80/20 con 1 % de NNMBA) pero ahora añadiéndole 3 % de TiO₂. En la figura (21) se observa el espectro del hidrogel híbrido destacando una banda a 3417 cm⁻¹ correspondiente al alargamiento del enlace O-H proveniente del ácido maleico, al comparar con el espectro del hidrogel sin TiO₂ se puede apreciar un desplazamiento de la señal, el cual es significativo pues es de 10 cm⁻¹, de igual forma el pico característico de la flexión del enlace O-H se manifestó a 1409 cm⁻¹, apreciándose al comparar un desplazamiento de 7 cm⁻¹. Por otra parte, la señal característica del alargamiento del enlace C=O proveniente de la acrilamida se desplazó a 1616 cm⁻¹, reflejando una diferencia de 11 cm⁻¹. Y por su parte, en menor proporción (de 4 cm⁻¹) se reflejó también un desplazamiento hasta 1356 cm⁻¹ de la banda atribuida al alargamiento del enlace C-O.

No obstante, varias señales se presentaron sin diferencias a las del espectro del hidrogel sin titanio, que fueron las señales a: 3189 cm^{-1} de la acrilamida. Una banda intensa a 1661 cm^{-1} del enlace C=O del ácido maleico, a 1453 cm^{-1} del enlace C-H, a 560 cm^{-1} del enlace N-H de la amida primaria (Tang y cols, 2007; Zainal y cols, 2009; Hamzah y cols, 2014).

Las diferencias en frecuencia detectadas al comparar los espectros de los hidrogeles convencionales versus los hidrogeles híbridos indican los grupos funcionales cuya vibración varía al estar interaccionando con el TiO_2 incorporado.

Una discusión más completa de estas diferencias se presenta en la siguiente sección.

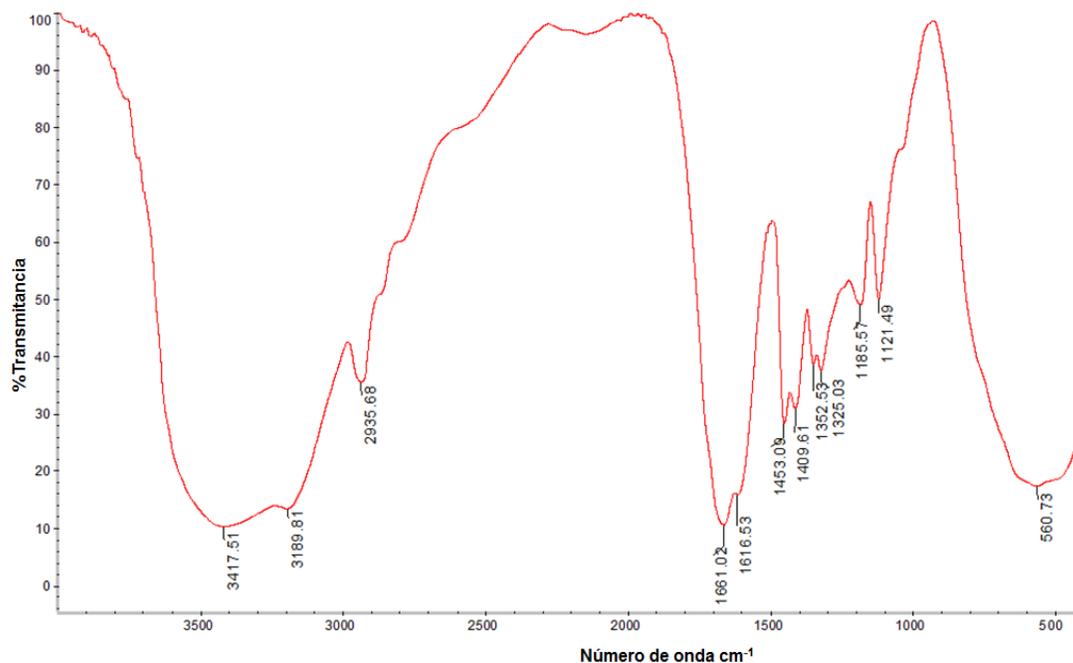


Figura 21. Espectro infrarrojo del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO_2 (La relación de monómeros alimentados fue de AAm/AM, 80/20 con 3 % de TiO_2 y 1 % de NNMBA).

Tabla 10. Vibraciones características de los enlaces presentes en el hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico) /TiO₂ (sintetizados a partir de 3 % de TiO₂ y alimentando una relación de monómeros AAm/AM, 80/20 y 1 % de NNMBA).

Hidrogel	Vibración	Enlace	N° de Onda (cm ⁻¹)
Poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO ₂	Alargamiento	-OH	3417
	Alargamiento	-NH	3189
	Alargamiento	-CH	2935
	Alargamiento	C=O	1661
	Alargamiento	C=O	1616
	Flexión	C-H	1453
	Flexión	O-H	1409
	Alargamiento	C-O	1352
	Flexión	N-H	560

Estudio comparativo de los espectros de infrarrojo del hidrogel convencional e hidrogel híbrido

En la figura 22 y en la tabla 11, se muestra el estudio comparativo de los espectros de absorción en el infrarrojo para el hidrogel convencional (sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20 con 1 % de NNMBA) (figura 22a) y el hidrogel híbrido (AAm/AM, 80/20, 1% de NNMBA y con 3 % de TiO₂) (figura 22b), en el cual se pueden observar mejor los desplazamientos de las bandas como la del grupo -OH de 3427 a 3417 cm⁻¹, esto puede ser debido a algún tipo de interacción entre el TiO₂ y los grupos hidroxilos del ácido maleico presente en la matriz del polímero. En concordancia con ello se aprecia un desplazamiento del pico correspondiente a la flexión del enlace O-H de 1416 a 1409 cm⁻¹. De igual manera se observa una variación en el pico correspondiente al enlace C=O proveniente de la acrilamida de 1605 a 1616 cm⁻¹.

Estos resultados demuestran la sinergia entre la parte orgánica y la inorgánica del material, por lo tanto se postula que existen diferentes tipos de interacción entre las nanopartículas del TiO_2 y la matriz polimérica del hidrogel.

Caracterización de los hidrogeles híbridos mediante DRX

Con el fin de obtener información sobre el contenido de TiO_2 y la estructura de los hidrogeles compuestos, se realizó el análisis de difracción de rayos X. En la figura 23, se muestran los difractogramas de los materiales sintetizados donde se puede visualizar que no se obtuvieron picos de difracción en el difractograma para el hidrogel poli(acrilamida-co-ácido maleico) sintetizado de manera convencional (sin TiO_2). En contraste, para el hidrogel cargado con la fase inorgánica (TiO_2) se manifestó un pico de difracción a $25,8^\circ$ lo que indica la presencia de restos cristalinos de la fase polimórfica anatasa en la muestra del material polimérico (Carrillo y cols, 2009), la cual se ha reportado como la fase cristalina principal del TiO_2 (Urbano y cols, 2011) y que corresponde a la reflexión del plano 101 (Mendoza y cols, 2004).

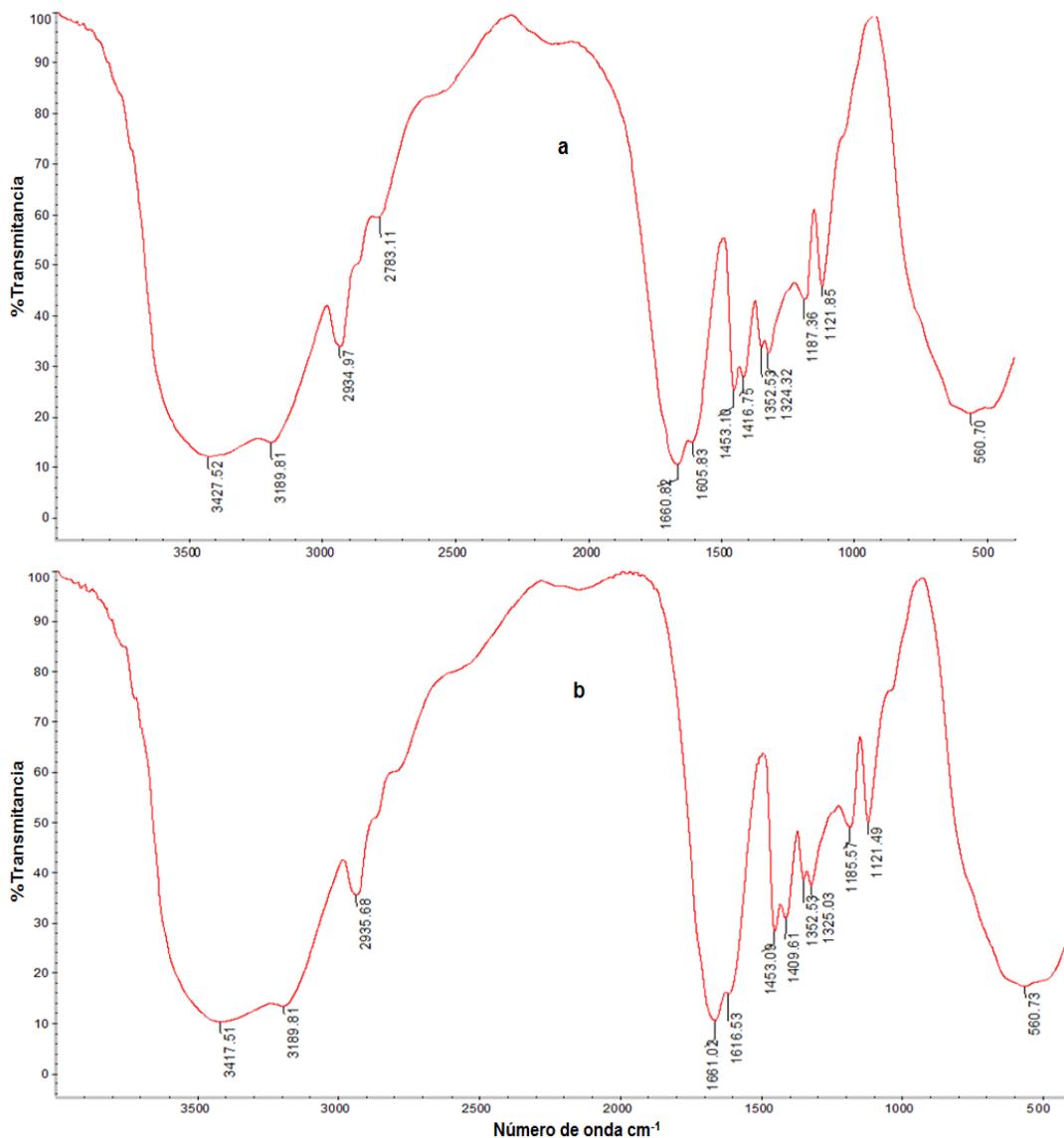


Figura 22. Espectros infrarrojo de: a) hidrogel convencional (sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20 con 1 % de NNMBA) b) hidrogel híbrido con 3 % de TiO₂ (AAm/AM, 80/20 y 1 % de NNMBA).

Tabla 11. Comparación de las bandas de absorción en el infrarrojo para los hidrogeles convencional e híbrido con 3 % de TiO₂. Ambos sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20 con 1 % de NNMBA.

Enlace	Hidrogel convencional	Hidrogel híbrido
	N° de Onda (cm ⁻¹)	N° de Onda (cm ⁻¹)
O-H	3427	3417
C=O	1605	1616
O-H	1416	1409

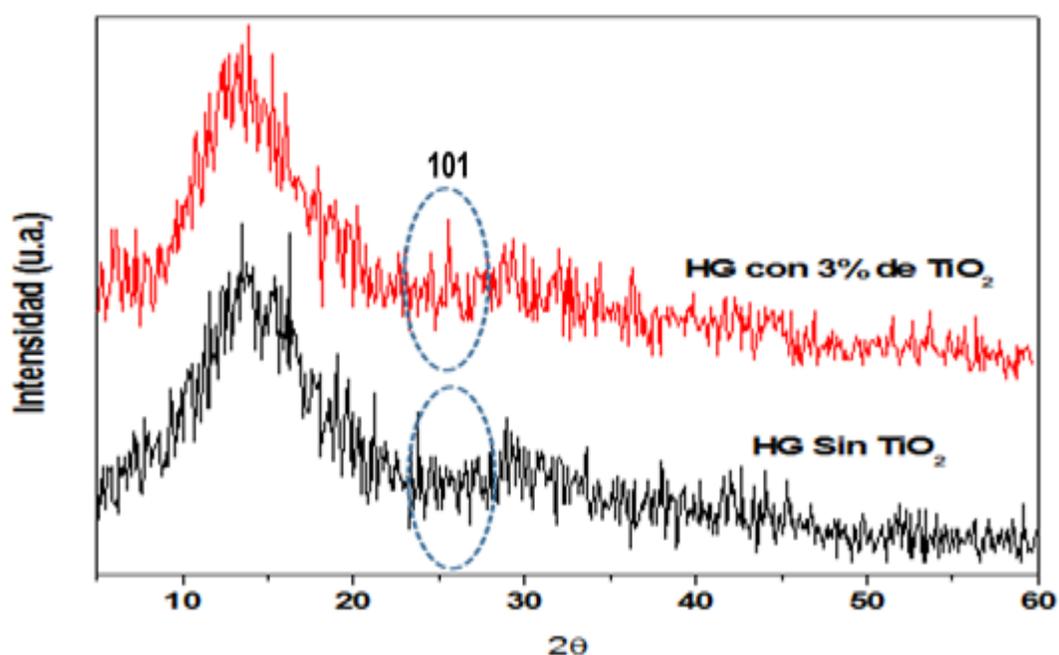


Figura 23. Difractogramas de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, 3 % de NNMBA) convencional e híbrido (cargado con 3 % TiO₂).

La información obtenida de los espectros infrarrojos, así como la aparición de fases cristalinas en los diagramas de difracción de rayos X de los hidrogeles analizados, permitió comprobar que se originaron interacciones entre los grupos funcionales de las unidades repetitivas del hidrogel y el TiO₂ durante el proceso de síntesis, formando los respectivos geles híbridos.

Estos resultados permiten postular la estructura final de los hidrogeles híbridos, de acuerdo con las etapas ilustradas en la figura (24) y la estructura propuesta en la figura (25).

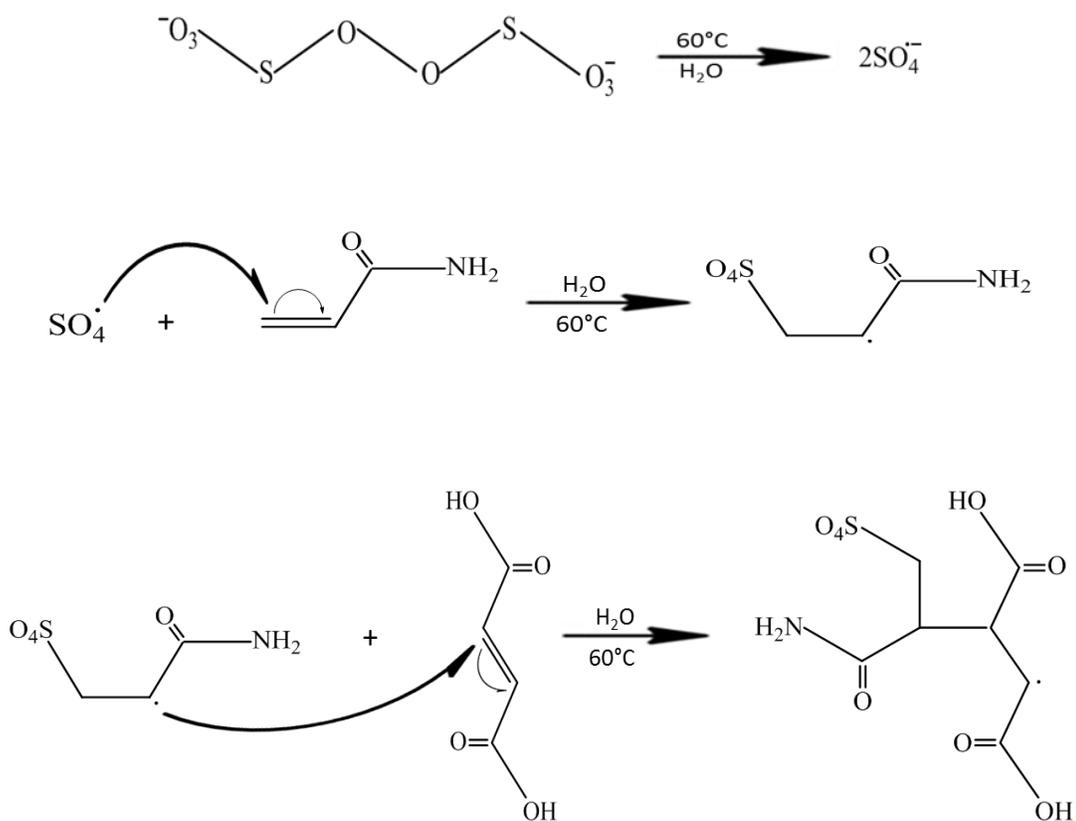


Figura 24. Etapa de iniciación y polimerización de la red de poliacríalmida (Paulino y cols, 2007).

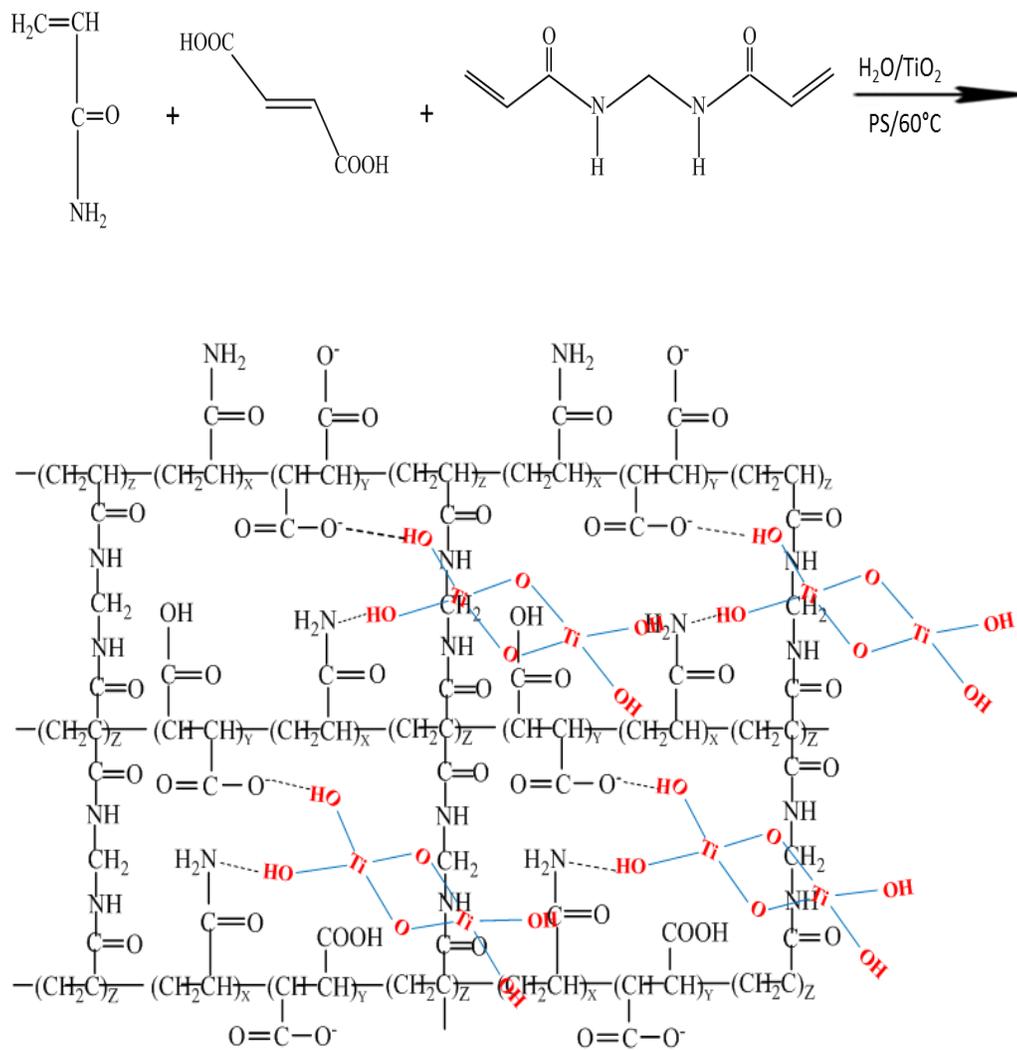


Figura 25. Esquema propuesto para la estructura del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO_2 .

Durante la síntesis de los hidrogeles no se observó precipitación en ninguna de las formulaciones. Una vez que se produjo la polimerización de los hidrogeles, estos materiales fueron extraídos de los tubos de ensayos que se usaron para sintetizarlos a fin de evaluar la apariencia física de los mismos, observándose que los materiales presentaban una apariencia uniforme, debido a que el cilindro formado se ve de color blanco a lo largo de su extensión (ver figura 26).



Figura 26. Apariencia física del hidrogel híbrido con 1 % TiO_2 de (poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO_2 , sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20 con 1 % NNMBA).

Caracterización de los hidrogeles mediante MEB

En la figura 27 se muestra la micrografía del hidrogel convencional de poliacrilamida sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 100/0 y con 1 % NNMBA, en dicha figura se observa que este material presenta una topografía muy irregular porque la matriz del polímero presenta deformaciones tipo escalones en su superficie, por otro lado se puede visualizar la presencia de partículas esféricas en la superficie del material.

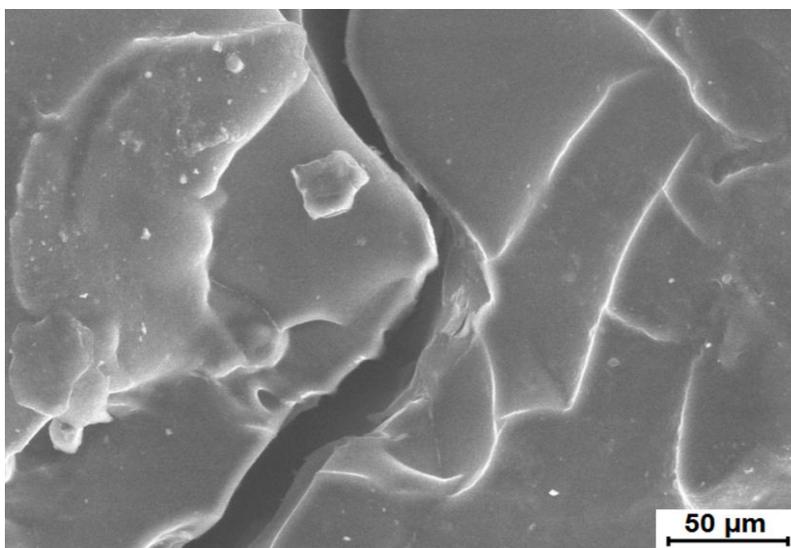


Figura 27. Micrografía MEB del hidrogel de poliacrilamida con 1 % de NNMBA.

Por otra parte, a fin de determinar el efecto de la presencia del TiO_2 en algunas formulaciones de los materiales sintetizados, se procedió a tomar micrografías a los hidrogeles híbridos. En este sentido en la figura (28), se muestra la micrografía del hidrogel híbrido de poliacrilamida/ TiO_2 con 1 % de TiO_2 y 1 % de NNMBA, en donde se observa que el hidrogel muestra una superficie rugosa con presencia de micropartículas (de forma esférica) distribuidas de manera no uniforme en la superficie del material. Para medir los diferentes tamaños de partícula se utilizó el programa TPSdig y tal como se refleja en la figura (29), la distribución es amplia, donde los tamaños de los aglomerados de TiO_2 variaron entre 3 y 4 μm .

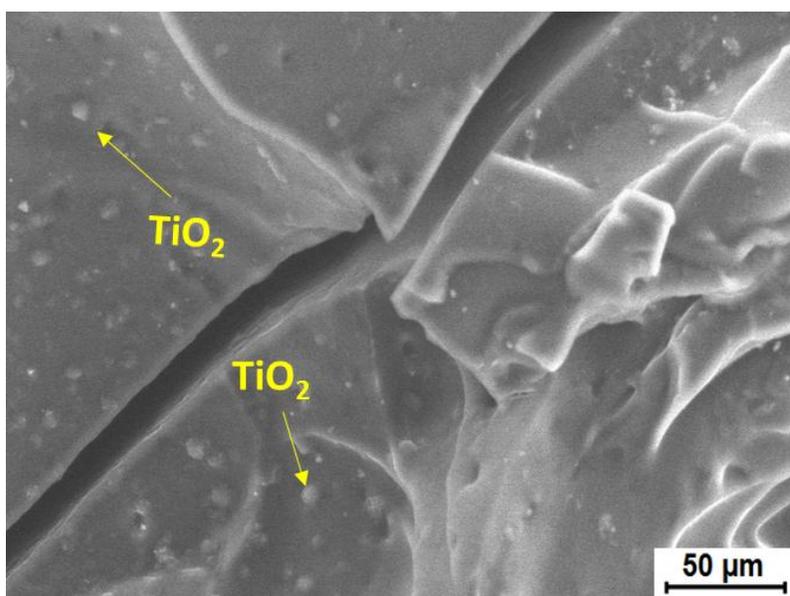


Figura 28. Micrografía MEB del hidrogel híbrido de poliacrilamida con (1 % TiO_2 y 1 % NNMBA).

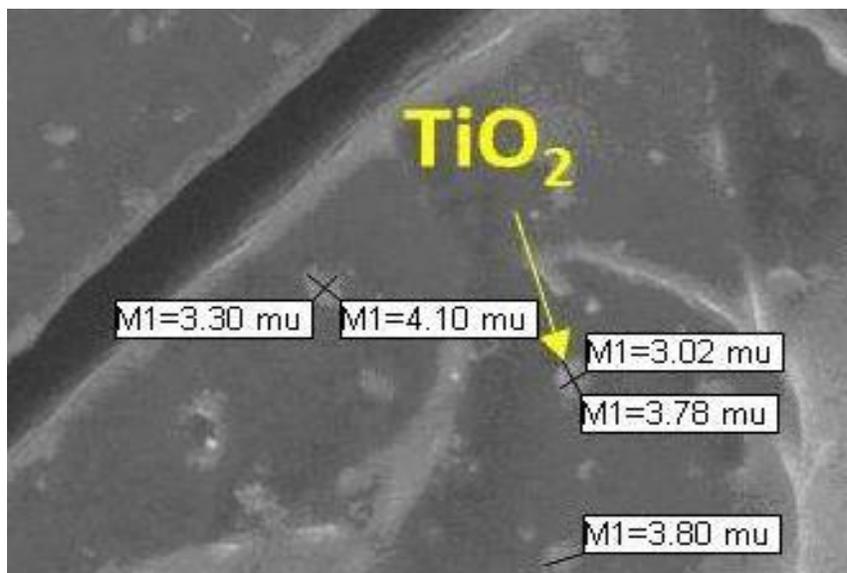


Figura 29. Acercamiento en la micrografía MEB de la figura 28 a la micropartícula de TiO_2 en el hidrogel híbrido de poliacrilamida/ TiO_2 . Medidas obtenidas con el programa TPSdig.

En la figura 30 se muestra la micrografía del hidrogel de poliacrilamida/ TiO_2 sintetizados con 3% de TiO_2 y 1% de NNMBA, en la imagen mostrada de manera general se aprecia que el hidrogel presenta una estructura de red tridimensional característica de un material altamente poroso, con diferentes cavidades de poro distribuidos por todo el material. Por otro lado se observa claramente la presencia de pequeños y grandes aglomerados de micropartículas, lo que evidencia la incorporación del TiO_2 en la matriz del material polimérico, investigadores como Kangwansupamonkon y cols. (2010) han reportado el incremento en el tamaño de los aglomerados de las partículas de TiO_2 en matrices de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico)/ TiO_2 a medida que se aumenta la proporción de la fase inorgánica durante la síntesis del material.

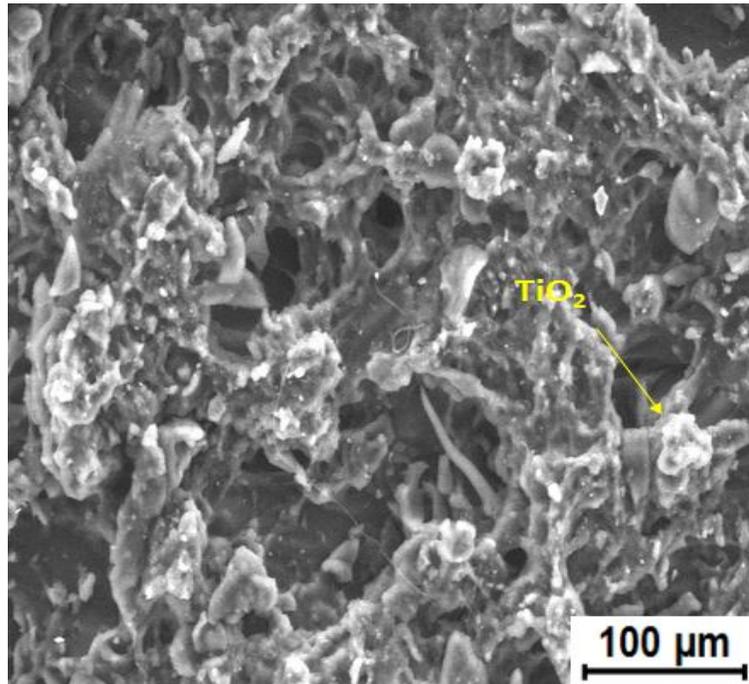


Figura 30. Micrografía MEB del hidrogel híbrido de poliacrilamida con 3 % TiO_2 y 1 % NNMBA.

En la figura 31 se observa la micrografía del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO_2 sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros 80/20 con 1% de TiO_2 y 3% de NNMBA, en la imagen se evidencia nuevamente la presencia de partículas de TiO_2 distribuidas por toda la matriz del polímero. Las morfologías ilustradas están de acuerdo con las capacidades de degradación fotocatalíticas de los hidrogeles investigados (Kangwansupamonkon y cols, 2010). Estos resultados refuerzan a los ya obtenidos mediante IR-TF y DRX.

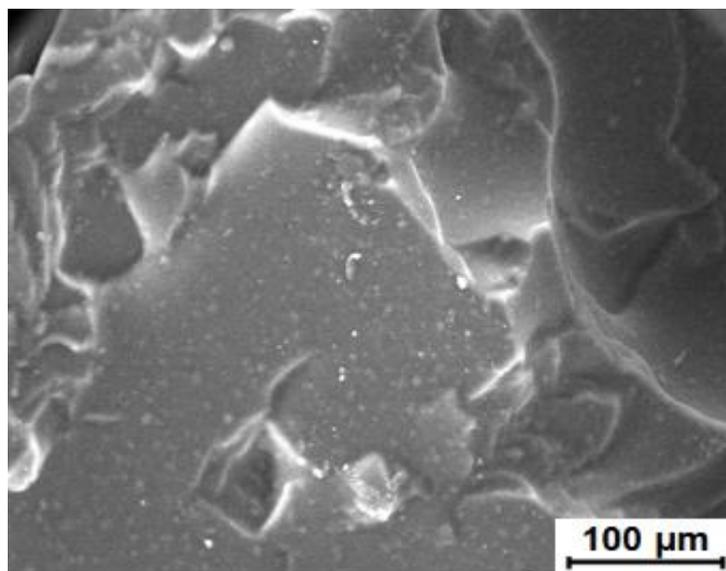


Figura 31. Micrografía MEB del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20, con 1 % de TiO₂ y 3 % NNMBA).

Determinación de la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles híbridos

Existe una relación fundamental entre el hinchamiento de un gel polimérico en un líquido, como el agua, la naturaleza del gel y el líquido mismo (Benitez y cols, 2018). Las propiedades de hinchamiento de los hidrogeles neutros pueden ser explicados como el balance de dos efectos: el osmótico, debido a las interacciones polímero/disolvente y las contribuciones elásticas de las cadenas poliméricas. Por el contrario, si las cadenas poliméricas que componen la red contienen grupos ionizables, las fuerzas que influyen en el hinchamiento podrían incrementarse grandemente, debido a la localización de estos grupos iónicos dentro del hidrogel (Saez y cols, 2003). A continuación se discuten los diferentes factores que influyeron en la capacidad de hidratación de los hidrogeles sintetizados.

Efecto del monómero ácido

En la figura 32, pueden observarse las isotermas de hinchamiento de los copolímeros obtenidos a partir de acrilamida (AAm), ácido maleico (AM) y dióxido de titanio (TiO_2) a 25 °C. La diferencia entre estas isotermas se puede explicar debido que al adicionar ácido maleico en la reacción, se logra la incorporación en las macromoléculas que componen el copolímero una mayor cantidad de grupos carboxílicos ($-\text{COO}^-$), esto debido al fuerte carácter hidrofílico del monómero (AM), lo que genera una mayor cantidad de sitios activos para la absorción de las moléculas de agua. Así se observa que para el hidrogel sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20 el nivel máximo de hinchamiento es 4363 % mientras que para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO_2 es 1062 %.

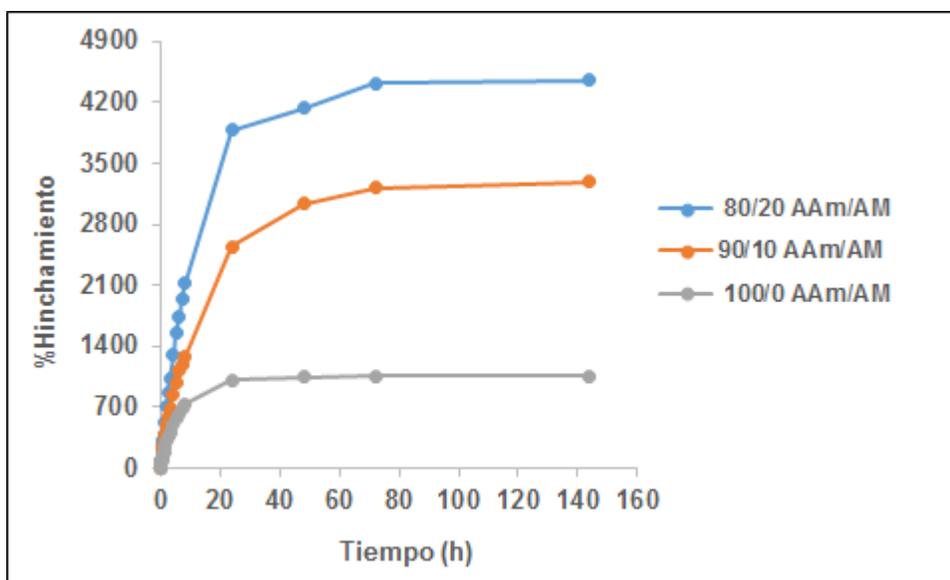


Figura 27. Isotermas de hinchamiento de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO_2 , sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 100/0, 90/10 y 80/20 con 1 % de NNMBA y cargados con 3 % de TiO_2 .

Katime y cols. (2000), reportan que al aumentar la cantidad de monómero con mayor número de grupos funcionales hidrófilos incrementa el grado de hinchamiento del gel, debido al aumento de las fuerzas repulsivas entre los grupos $-\text{COO}^-$ entre cadenas adyacentes y a la mayor interacción del polímero con el medio, producto de la presencia de un mayor número de grupos ionizables. Esta misma tendencia ha sido reportada por otros investigadores (Carrillo y cols, 2009; Bejarano y cols, 2008; Rojas y cols, 2007; Escobar y cols, 2003). En la figura (33) se postula un esquema de las posibles interacciones enlace de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos funcionales presentes en las cadenas del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO_2 .

Por otra parte en las isotermas se pudieron dilucidar dos etapas, una primera etapa en la cual la absorción de agua es acelerada ya que los hidrogeles tienen un mayor volumen libre y una segunda etapa en la cual la absorción del hidrogel se hace más lenta debido a que el volumen libre de la red polimérica disminuye hasta que se alcanza el equilibrio fisicoquímico (Rojas y cols, 2007).

De igual manera en la figura 34, se observa que durante los primeros 240 minutos la rapidez de hinchamiento del xerogel se favoreció con la presencia del contenido de ácido maleico en el hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico), respecto al hidrogel híbrido de poli(acrilamida). Este hidrogel se hinchó 1400 veces su tamaño inicial en los primeros 200 min, en contraste, con el hidrogel de poli(acrilamida) que se hinchó cerca de 400 veces su tamaño inicial, en el mismo periodo de tiempo.

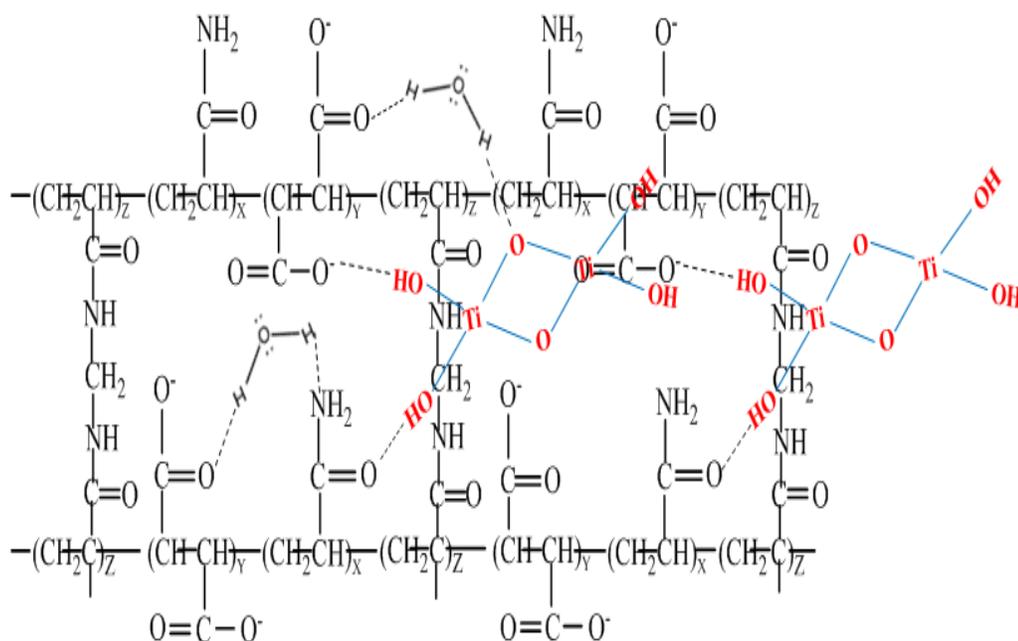


Figura 28. Esquema de las posibles interacciones enlace de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos funcionales presentes en las cadenas del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂.

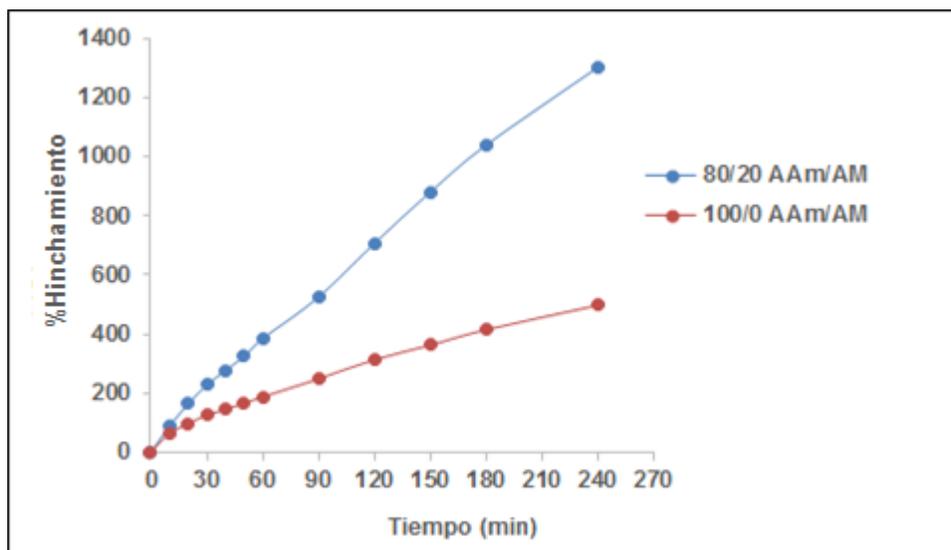


Figura 29. Porcentaje de hinchamiento en los primeros 240 minutos para los hidrogeles cargados con 3 % TiO₂ de poli(acrilamida y poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 100/0 y 80/20 con 1 % de NNMBA.

Cualitativamente, se pudo observar durante el proceso de hinchamiento que en las dos primeras horas luego de sumergidos los discos del xerogel en el agua éstos además de presentar una variación apreciable en su espesor (observándose un incremento considerable de sus dimensiones) tomaron una consistencia blanda y ligeramente elástica a diferencia de cuando estaban secos que eran rígidos figura (35).

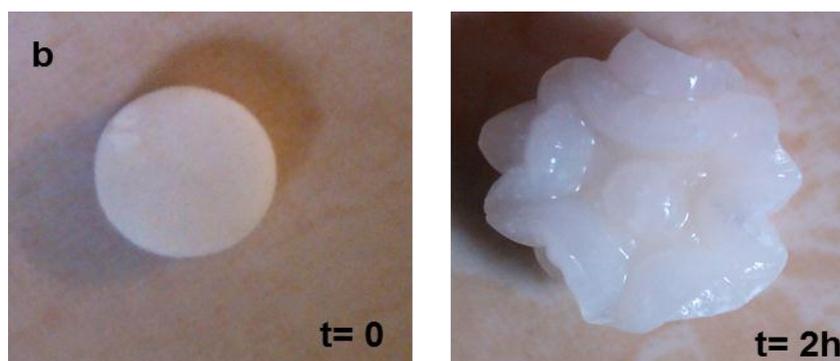


Figura 30. Cambios cualitativos apreciados en la apariencia física y en la dureza del hidrogel híbrido cargados con 3 % TiO_2 de poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20 durante las dos primeras horas.

Efecto del contenido de TiO_2

La figura 36 muestra las isotermas de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados con una alimentación AAm/AM, 80/20 (convencional y cargado con 1 % de TiO_2). En dicha figura se puede observar que la incorporación de partículas de TiO_2 en la estructura del polímero influye significativamente en la capacidad de hinchamiento del hidrogel híbrido, evidenciándose una disminución en la capacidad de absorción del mismo. Estos resultados se pueden explicar en base a que las partículas de TiO_2 ocupan un espacio adicional en la red polimérica lo cual reduce la disponibilidad de volumen libre en la matriz del hidrogel (haciéndola más densa) lo que disminuye la disponibilidad de las moléculas de agua hacia el interior del mismo. Además el TiO_2 reemplaza algunas de las uniones entre los grupos funcionales del

polímero y el agua por la formación de interacciones entre el TiO_2 y dichos grupos funcionales. Es por esta razón que el grado de hinchamiento es menor para los copolímeros con dióxido de titanio.

Muchos investigadores, han reportado el grado hinchamiento de hidrogeles híbridos utilizando diferentes tipos de arcillas como fase inorgánica (Can y cols, 2007; Kokabi y col, 2007; Yi y Zhang, 2007; Ramírez y cols, 2014). Cuando la arcilla se dispersa en el polímero, estos grupos forman enlaces de hidrógeno con los grupos funcionales presentes en la matriz ocasionando una mayor reticulación del hidrogel, lo cual dificulta la movilidad de las cadenas y por consiguiente la entrada de agua a la matriz.

Por otra parte, los hidrogeles híbridos presentan una mayor rigidez que los no modificados ya que las partículas se dispersan sobre la red macromolecular proporcionándole una mayor resistencia, lo cual influye directamente en la elasticidad de la red polimérica del hidrogel y por ende en su capacidad de hinchamiento durante la absorción de agua (González, 2010).

En la figura 37 se observa el cambio de volumen del hidrogel copolímero sintetizado desde su estado totalmente seco (xerogel) hasta alcanzar el equilibrio luego de siete días de experimentos de hinchamiento. En esta figura se presenta cualitativamente un estudio comparativo del hidrogel de manera que se puede apreciar la capacidad de absorción de agua de los mismos. Se concluye que los copolímeros sintetizados mantuvieron su forma sin desintegrarse a pesar de haber logrado altos índices de hinchamiento (mayores al 1000 %), corroborando que clasifican como materiales superabsorbentes (Katime y col. 2004).

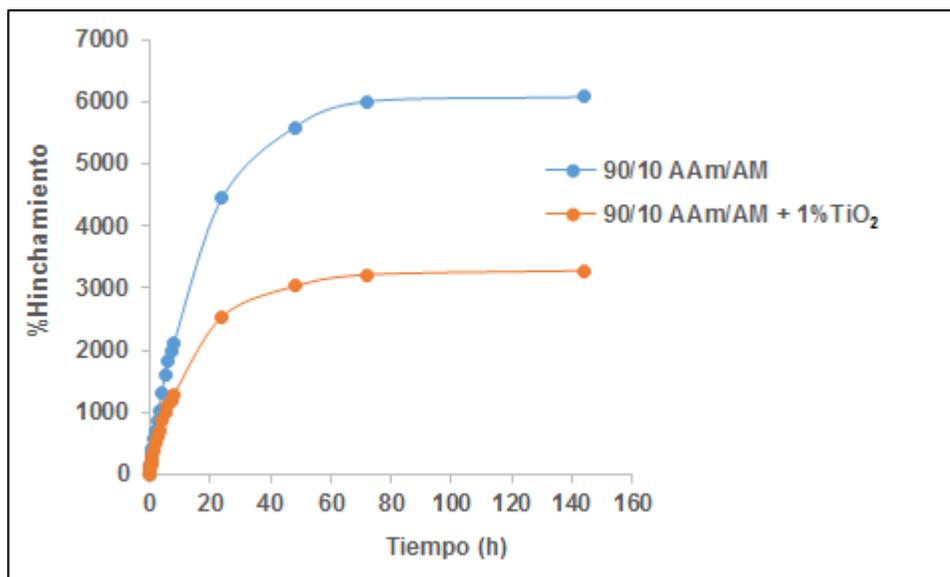


Figura 31. Isothermas de hinchamiento de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) /TiO₂ (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 90/10 con 1 % de NNMBA) convencional y cargado con 1 % de TiO₂.

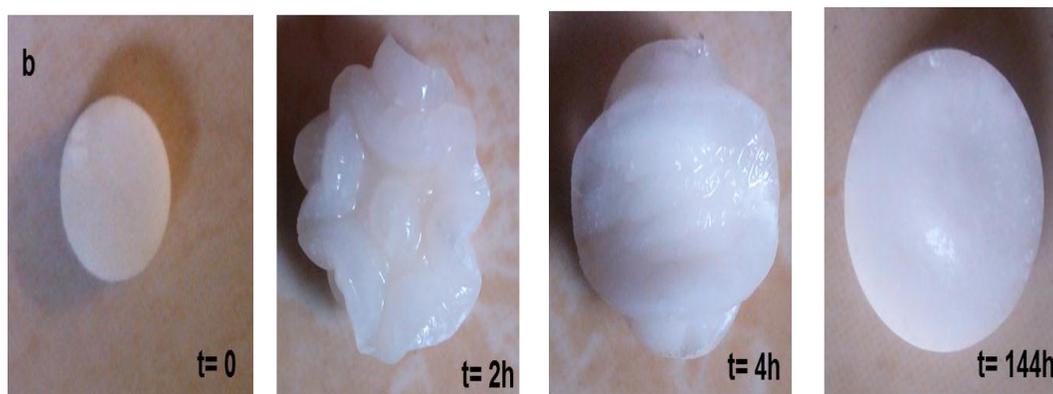


Figura 32. Apariencia física del hidrogel híbrido (sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20, con 1% de NNMBA y 3% TiO₂) luego de 7 días de hidratación.

Efecto del porcentaje de agente entrecruzante

La relación de entrecruzamiento es uno de los factores más importantes que afecta la hinchamiento de los hidrogeles y se define como la relación entre la cantidad de agente entrecruzante y de las unidades repetitivas de monómero. Los hidrogeles muy entrecruzados tienen una estructura más compacta y se hidrata mucho menos que un hidrogel análogo con menor grado de entrecruzamiento (Saez y cols, 2003; Benítez y cols, 2018).

En la figura 38, se observan las isotermas de hinchamiento de los hidrogeles híbridos sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20 y cargado con 3 % de TiO_2 , a diferentes concentraciones del agente entrecruzante NNMBA. En dicha figura, se puede apreciar que, al incrementar durante la síntesis la proporción de alimentación del agente entrecruzante a 3 %, los hidrogeles exhibieron una marcada reducción del hinchamiento (desde 4363 % con 1 % de NNMBA, a 1315 % con 3 %), esto se debe a que la estructura de la red polimérica se hace más densa en cuanto a la cantidad de los puntos de entrecruzamiento; con lo que se dificulta la movilidad de las cadenas del polímero, así como una disminución del tamaño de los poros lo cual disminuye la capacidad de absorción del hidrogel.

Efecto del colorante orgánico

En la figura 39, se aprecia que cuando el polímero se sumergió en la solución de azul de metileno su nivel de hinchamiento se redujo, respecto al hinchamiento máximo que alcanzó en agua. Esta diferencia permite postular que parte de los grupos hidrofílicos, presentes en la matriz del hidrogel responsables del proceso de hinchamiento (cuando interaccionan con el agua mediante enlaces secundarios de tipo enlace de hidrógeno) ahora prefieren interaccionar y atrapar el colorante presente en la solución (figura 40), disminuyendo así la capacidad de absorción de agua por parte de los materiales.

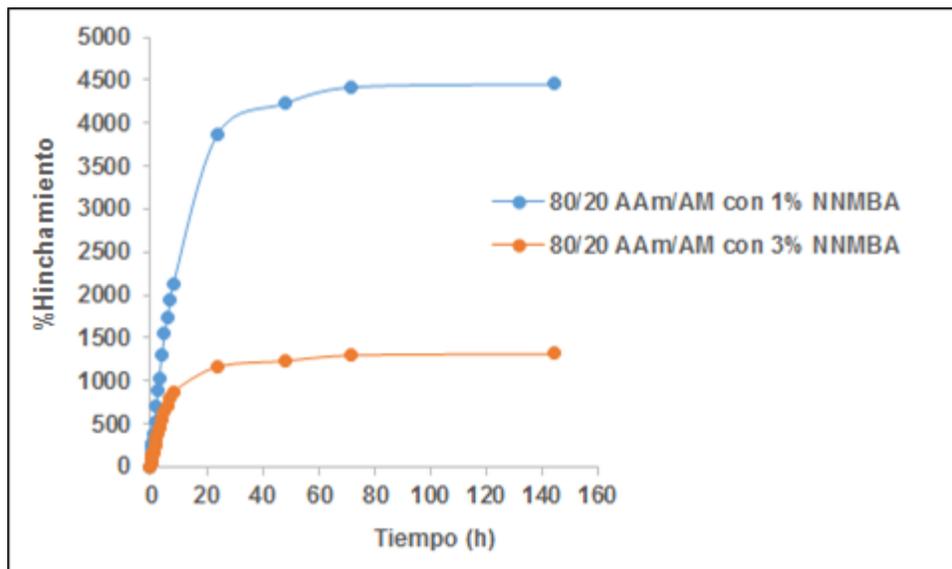


Figura 33. Isothermas de hinchamiento de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂, sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20 con 3 % de TiO₂ a diferentes proporciones de NNMBA.

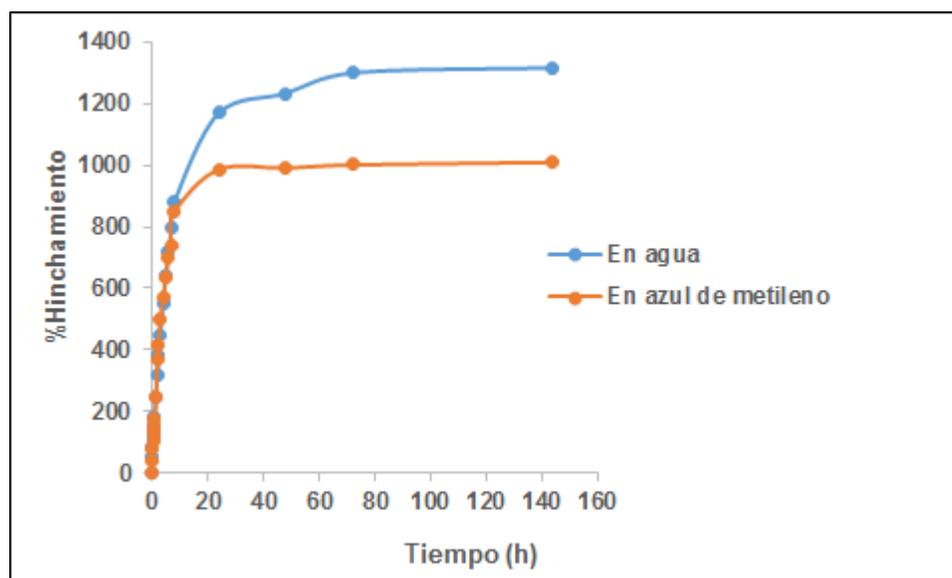


Figura 34. Isothermas de hinchamiento en agua y en solución de azul de metileno del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂,

sintetizado a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, 3 % de NNMBA cargados con 3 % de TiO₂.

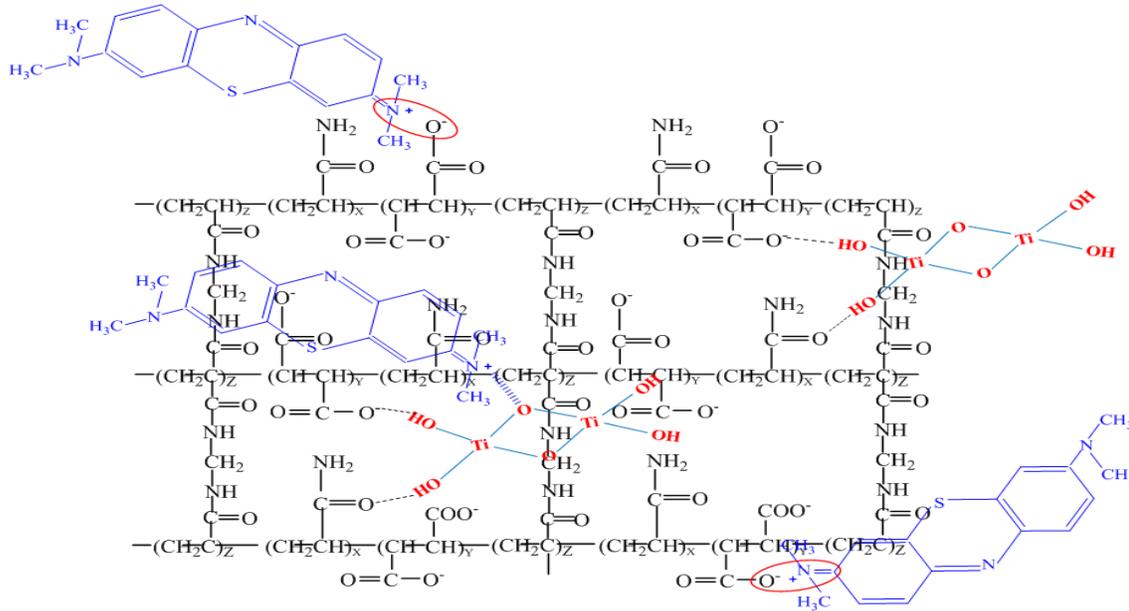


Figura 35. Esquema propuesto de las posibles interacciones entre el azul de metileno y los grupos funcionales presentes en las cadenas del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂.

En la figura 41, pueden observarse las isotermas de hinchamiento en solución de azul de metileno de los copolímeros obtenidos a partir de acrilamida (AAm) y ácido maleico (AM) a 25 °C. La diferencia entre cada una de estas isotermas indican que el proceso de hinchamiento ocurre de forma análoga a como lo hacen los hidrogeles en agua, ya que al sintetizar con un mayor porcentaje de ácido maleico en la mezcla de alimentación, existe una mayor probabilidad de combinarse los grupos carboxílicos de la estructura del hidrogel, con las moléculas de agua del medio, mediante asociaciones por enlace de hidrógeno provocando para todos los casos, un incremento en el hinchamiento.

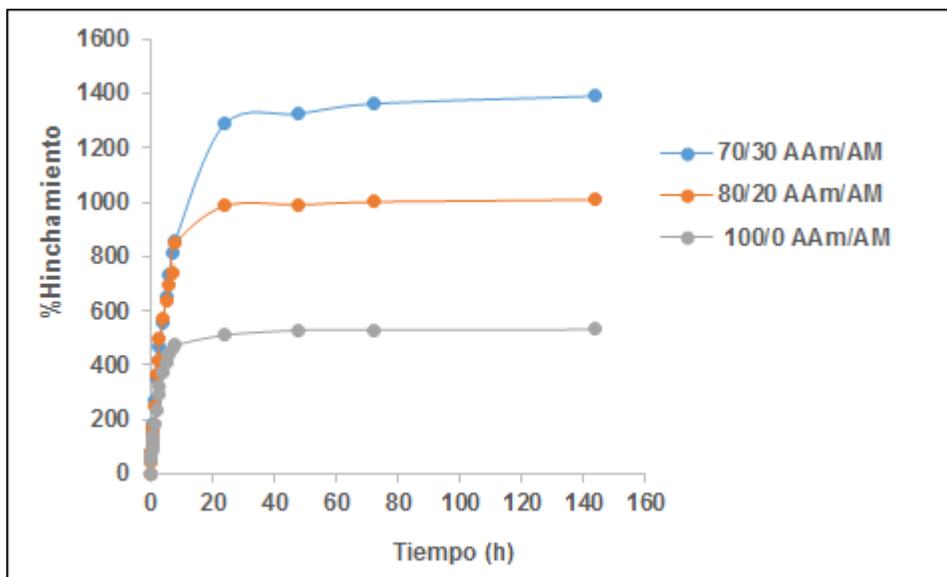


Figura 36. Isotermas de hinchamiento en solución de azul de metileno de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ (3 % de NNMBA y 3 %TiO₂) a diferentes proporciones de ácido maleico.

Determinación de los parámetros cinéticos m_{∞} y k de los hidrogeles híbridos en agua y azul de metileno

A partir de los datos obtenidos para graficar las isotermas de absorción se determinaron los parámetros cinéticos de algunos de los hidrogeles sintetizados, para esto se utilizó una ecuación lineal (Robinson, 1964), descrita por Schoott y cols. 1992). Para largos períodos de hinchamiento, se sigue el tratamiento propuesto por Schott y cols. (1992), el cual está establecido para una cinética de hinchamiento de segundo orden. Se graficó el cociente t/m en función del tiempo a partir de la ecuación [15] de donde se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es igual a $1/k$ y de la pendiente se puede calcular $1/m_{\infty}$, donde k es la rapidez de hinchamiento y m_{∞} es el contenido de agua en el equilibrio.

En la figura 42, se representan los valores de t/m en función del tiempo de los hidrogeles de poliacrilamida y poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 100/0 y 80/20

preparado con 1 % de NNMBA y 3 % de TiO_2). Los valores de los parámetros cinéticos k y m_∞ se calcularon a partir de la ecuación [15]. En todos los casos se obtuvieron excelentes correlaciones lineales.

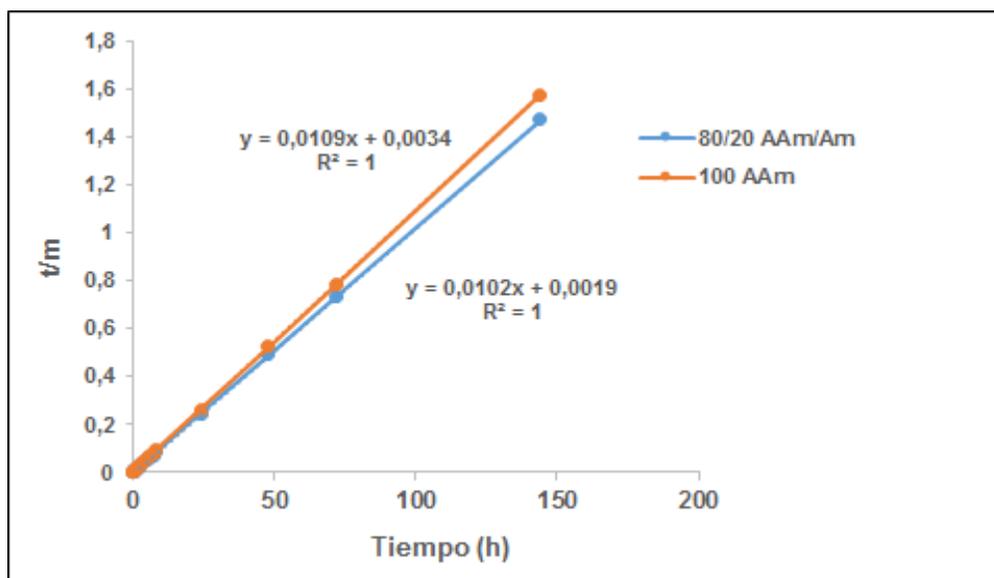


Figura 37. Representación de la ecuación cinética de hidratación de los hidrogel de poli(acrilamida/ TiO_2) y poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 100/0 y 80/20 con 1 % de NNMBA y 3 % de TiO_2 .

En la tabla 12, se muestran los valores de las constantes de rapidez de hinchamiento (k) y el hinchamiento en el equilibrio (m_∞) de los hidrogel híbridos de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido ácido maleico) preparados con 1 % de agente entrecruzante y 3 % de TiO_2 . En ella se puede observar que el hinchamiento en el equilibrio aumenta a medida que se incrementa la cantidad de ácido durante la síntesis del hidrogel. Estos resultados, como ya se han explicado anteriormente, se deben a que al adicionar una mayor cantidad de ácido, se aumenta el número de grupos hidrofílicos en la estructura del hidrogel, lo que produce una rápida difusión del agua desde la superficie del polímero al interior del mismo. Los coeficientes de correlación lineal (r^2) obtenidos corroboran que efectivamente la difusión del

agua desde la superficie del polímero hacia el interior de la red del hidrogel sigue el modelo de Schott.

Por su parte, la absorción de agua por parte del hidrogel de poli(acrilamida) es más rápida, como lo demuestra su mayor constante cinética k . Resultados similares han sido reportados en otros copolímeros (González y cols, 2012), indicando que la difusión al interior del xerogel se dificulta por los enlaces de hidrógeno intramoleculares favorecidos por el comonomero ácido.

Tabla 12. Constante de rapidez (k) y de hinchamiento en el equilibrio (m_∞) para los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida)/TiO₂ y poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂, sumergidos en agua a 28 °C.

Hidrogel	$k \times 10^{-2} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$m_\infty \text{ (%)}$
Poli(acrilamida)/TiO ₂	3,30	91,74
Poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO ₂	5,20	98,04

Por otro lado cuando se comparan los parámetros cinéticos en agua de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ con los hidrogeles convencionales poli(acrilamida-co-ácido maleico) (ver tabla 13), se puede apreciar que tanto k como m_∞ son más altos en los hidrogeles convencionales que en los hidrogeles híbridos. Estos resultados parecen indicar que la presencia de TiO₂ dentro de los espacios de la matriz polimérica retrasa la difusión del agua hacia el interior del hidrogel, lo que hace disminuir k y su hinchamiento, lo cual concuerda con los resultados de la figura 36.

Tabla 13. Constante de rapidez (k) y de hinchamiento en el equilibrio (m_{∞}) de hidrogeles convencionales e hidrogeles híbridos a 25 °C de copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido maleico).

Proporción alimentada de monómeros AAm/AM	Hidrogeles convencionales		Hidrogeles híbridos	
	$k \times 10^{-2} (\text{h}^{-1})$	$m_{\infty} (\%)$	$k \times 10^{-2} (\text{h}^{-1})$	$m_{\infty} (\%)$
90/10	11,33	99,01	3,54	97,09
70/30	14,57	99,01	4,86	99,01

Curva de calibración de colorantes

Antes de realizar la curva de calibración de cada uno de los colorantes empleados en las pruebas fotocatalíticas, se obtuvieron los espectros de UV/Vis de la disolución de los distintos colorantes utilizados realizando un barrido espectral entre 400 y 700 nm (figura 43).

Una vez determinada la longitud de máxima absorción de los colorantes orgánicos se realizó la curva de calibración para el análisis de las disoluciones acuosas de MB, NM y RC. A través de la curva de calibración de las figuras 44 y 45, se determinó la concentración de azul de metileno, naranja de metilo y rojo congo durante el proceso de remoción de cada uno de los colorantes bajo irradiación con luz UV y en ausencia de luz UV.

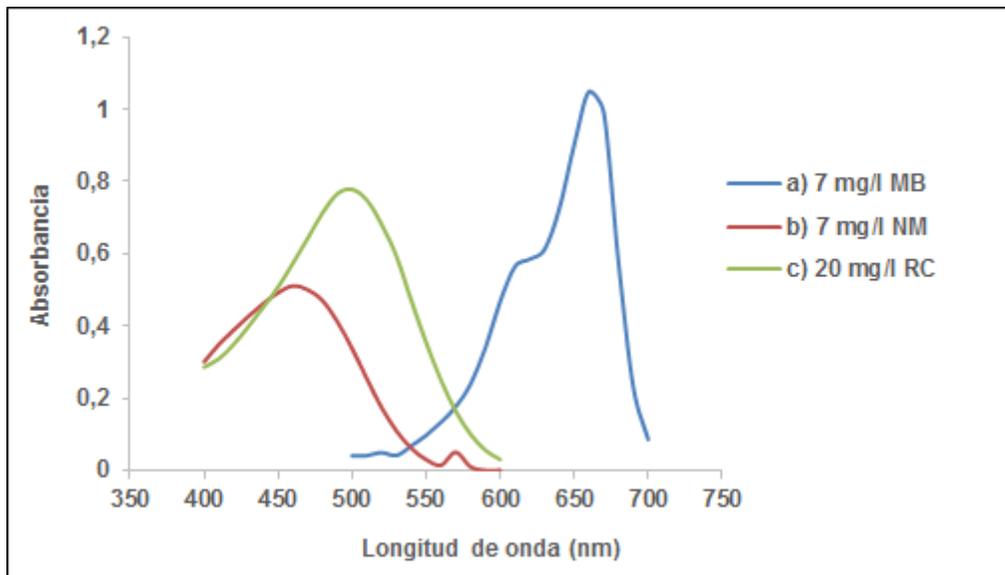


Figura 38. Espectro de UV/Vis de: a) disolución acuosa de azul de metileno a 7 mg/l, b) disolución acuosa de naranja de metilo a 7 mg/l y c) disolución acuosa de rojo congo a 20 mg/l.

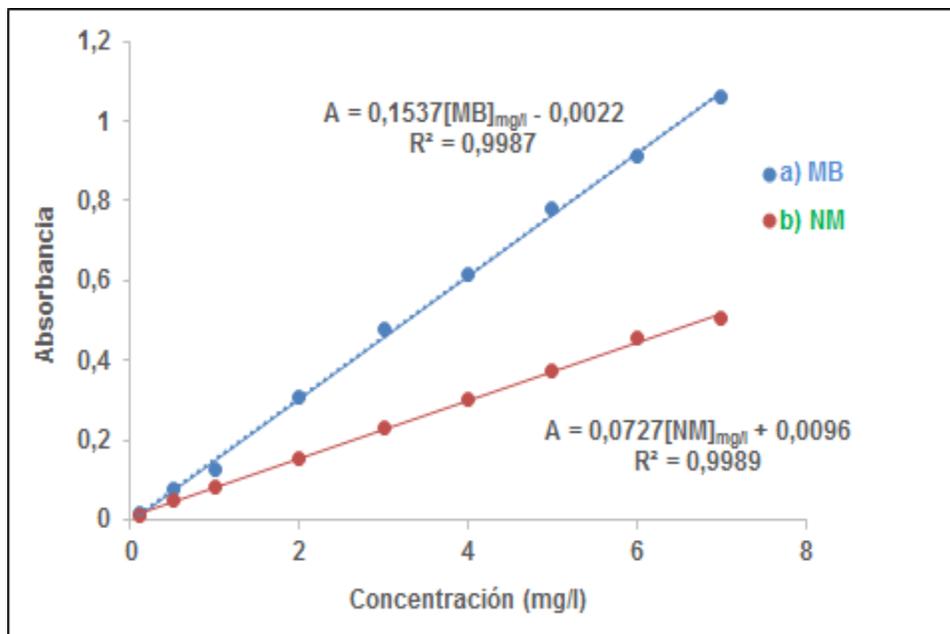


Figura 39. Curva de calibración de: a) azul de metileno a $\lambda = 664$ nm y b) naranja de metilo a $\lambda = 464$ nm.

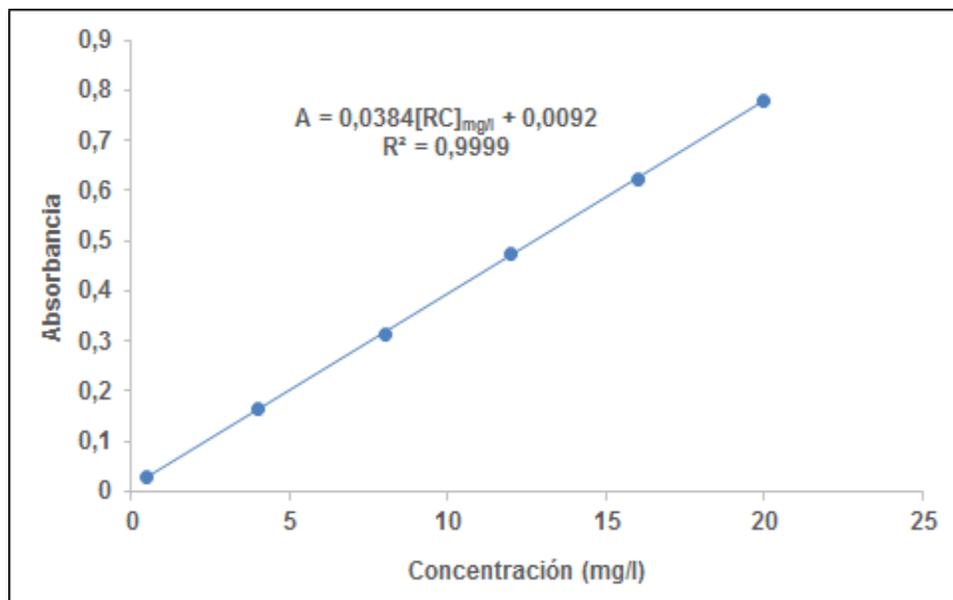


Figura 40. Curva de calibración de rojillo Congo a $\lambda = 497$ nm.

Fotólisis de los colorantes en disolución acuosa

Para observar el efecto de la radiación emitida por la lámpara de luz UV en las disoluciones acuosas sobre los diferentes colorantes empleados en las pruebas fotocatalíticas, se procedió a realizar un experimento en ausencia del hidrogel híbrido.

En la figura 46, se muestra la fotólisis de una disolución de RC preparada a 10 mg/l, donde se puede observar la estabilidad de la disolución luego de ser irradiada hasta 360 minutos. En base a lo anterior, se puede descartar el fenómeno de fotólisis en esta disolución, lo que indica que el RC no es susceptible a la fotodegradación por la sola acción de la radiación UV en las condiciones experimentales de trabajo. De igual manera se puede observar que el colorante NM sufre una degradación de aproximadamente 21 % después de 360 minutos de radiación, con un descenso en la concentración de 1,05 mg/l. Para el MB se observa que este colorante es aún más susceptible al proceso de fotodegradación, ya que su concentración se redujo en 1,17 mg/l durante las tres primeras horas de radiación, sufriendo una degradación de

aproximadamente 24 % (Hernández y cols, 2012; Sadia y cols, 2011; Sánchez, 2010; Noriega, 2016).

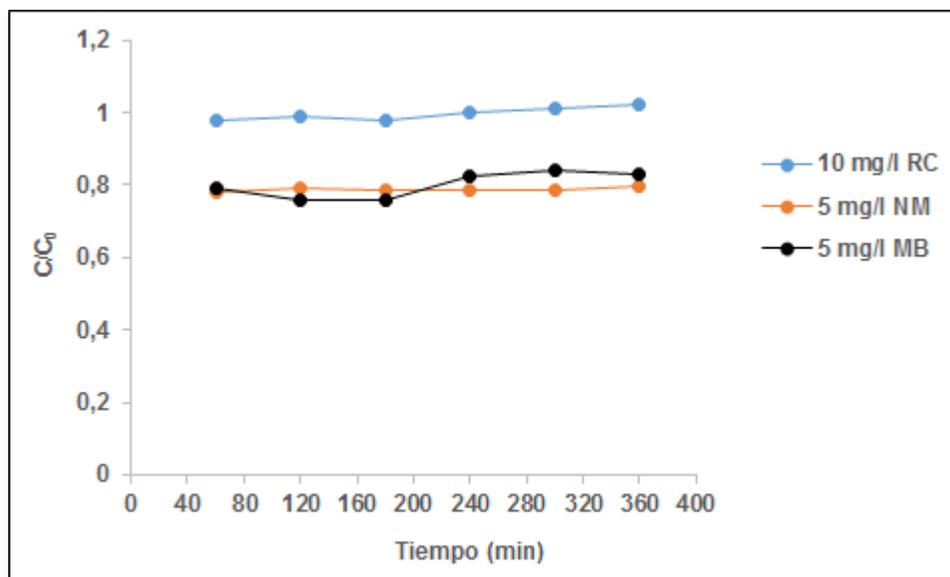


Figura 41. Estabilidad de una disolución de concentración inicial de: a) 5 mg/l de MB, b) 5 mg/l de NM y c) 10 mg/l de RC a 28 °C.

Evaluación de la capacidad de remoción de colorante orgánico por parte de los hidrogeles híbridos

Las pruebas fotocatalíticas de la degradación de tres colorantes orgánicos de diferente familia: azul de metileno (ácido), naranja de metilo y rojo congo (azo) en disolución acuosa se realizaron utilizando los materiales sintetizados (hidrogeles híbridos). Los resultados de las pruebas fotocatalíticas son mostrados a continuación discutiendo diferentes factores y de acuerdo al tipo de colorante utilizado.

Efecto del monómero ácido

La figura 47 muestra la actividad fotocatalítica de los diferentes hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) cargados con 1 % de TiO₂ y diferentes proporciones de ácido maleico, en dicha figura se puede observar que todos los

hidrogeles pueden eliminar el colorante azul de metileno, presentando cada material sintetizado diferentes actividades fotocatalíticas. De estos resultados se infiere que el porcentaje de ácido maleico utilizado durante la síntesis de los hidrogeles híbridos representa un factor importante en el proceso de remoción de azul de metileno bajo irradiación con luz UV, debido a la diferencia observada en la actividad fotocatalítica en cada uno de los materiales a medida que se aumentó la cantidad de ácido maleico.

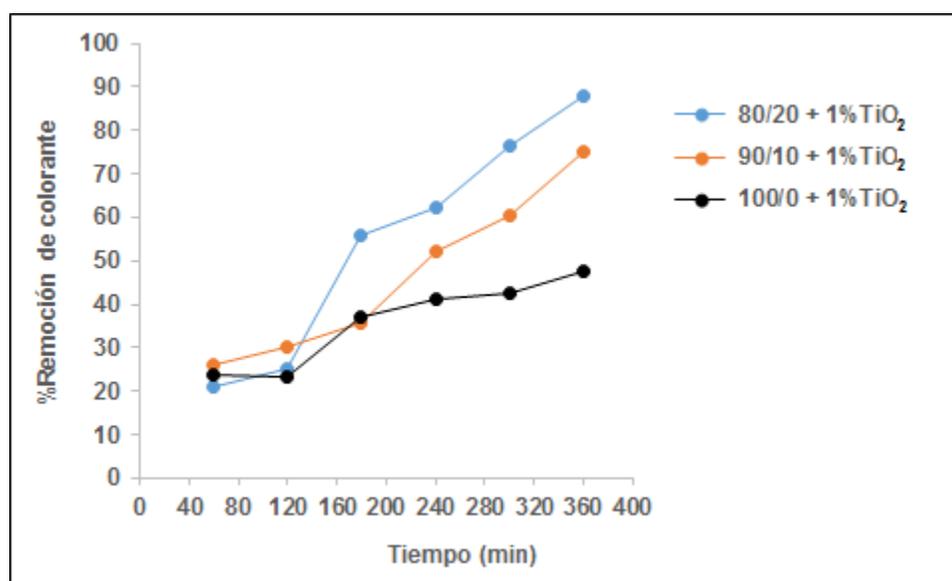


Figura 42. Porcentaje de remoción de azul de metileno por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida)/TiO₂ y de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂, sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 100/0, 90/10 y 80/20, 1 % de NNMBA convencional y cargados con 1 % de TiO₂.

Efecto de la presencia y ausencia de luz ultravioleta (UV)

La figura 48, muestra el porcentaje de remoción de azul de metileno por parte del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ (70/30, con 3 % de NNMBA y cargado con 3 % de TiO₂) en presencia y ausencia de luz UV, en dicha figura se puede observar que ambas muestras siguen una cinética parecida durante el proceso de eliminación de MB, sin embargo se puede notar que cuando el hidrogel fue irradiado con luz UV la rapidez de remoción del

colorante aumentó significativamente logrando alcanzar 68,19 % en 360 min, esto se puede explicar debido al proceso de activación del dióxido de titanio lo que permite la formación de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) los cuales son capaces de degradar el colorante orgánico. Por lo tanto, la radiación UV es deseable para acelerar el proceso de remoción del colorante orgánico.

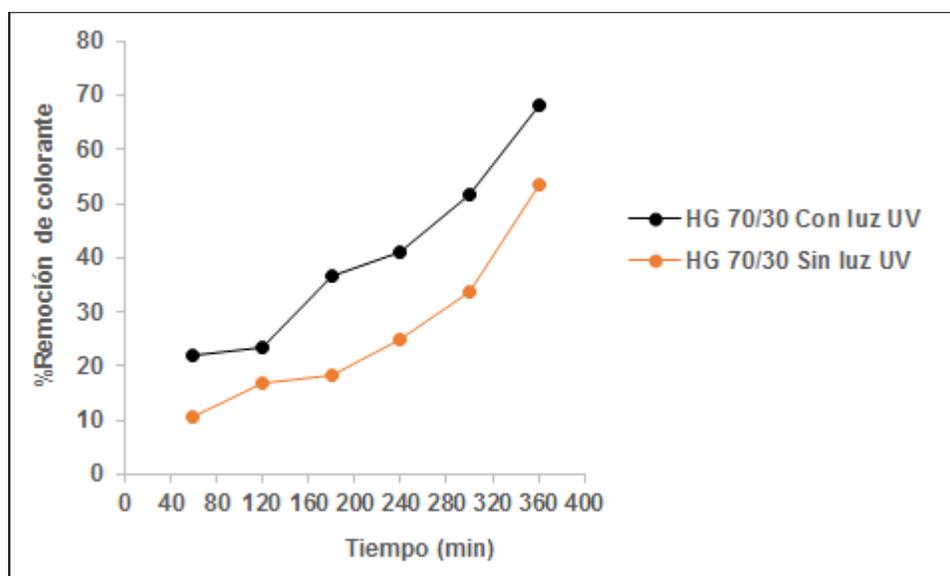
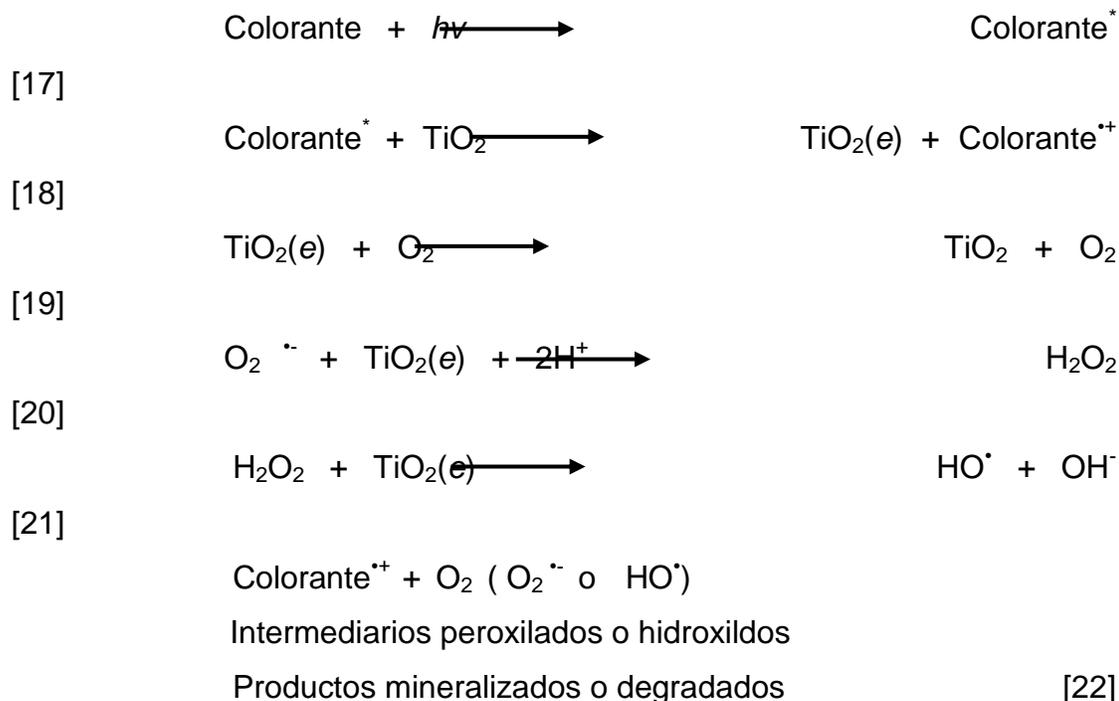


Figura 43. Porcentaje de remoción de azul de metileno por parte del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO_2 (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 70/30, con 3 % de NNMBA y cargado con 3 % de TiO_2) en presencia y ausencia de luz.

Recientemente, muchos grupos de investigadores examinan el mecanismo de degradación de varios colorantes orgánicos bajo iluminación con luz UV o visible. El proceso está inspirado en el principio de fotosensibilización de la energía de banda prohibida (E_{bg}) de los semiconductores (Zainal y cols, 2009; Li y cols, 2016; Shaker y col, 2015). El mecanismo detallado de la degradación del colorante bajo la irradiación de la luz UV se describe mediante las ecuaciones [17-22] (Zainal y cols, 2009).



Efecto del contenido de TiO₂

La figura 49, muestra el porcentaje de remoción de azul de metileno en función del tiempo por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20, convencional y cargado con 1 % de TiO₂, en dicha figura se puede observar que cuando se utilizó un hidrogel cargado con partículas de dióxido de titanio, la rapidez de remoción del colorante aumenta significativamente alcanzando 87,83 % en 360 minutos. Esto se puede explicar debido a que al incorporar las partículas de TiO₂ durante la síntesis del material se logra introducir en las macromoléculas que componen el copolímero una mayor cantidad de sitios catalíticos capaces de degradar el colorante orgánico, este hecho se ve reflejado en la disminución de la intensidad de color de la solución en estudio. Por otro lado cuando se utilizó un hidrogel en su estado convencional, la rapidez de remoción del colorante a los 180 minutos es menor en comparación a cuando se utilizó el hidrogel cargado con partículas de dióxido de titanio 57,85 %, resultados similares han sido reportado con anterioridad

(Kangwansupamonkon, y cols, 2010) en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico)/TiO₂. En la misma figura se pueden dilucidar dos etapas, una primera etapa en la cual la rapidez de remoción de colorante por parte del hidrogel es lenta, lo cual puede ser debido a que en esta etapa comienza el proceso de activación del dióxido de titanio y una segunda etapa en la cual la rapidez de remoción del colorante es acelerada producto de la formación de radicales hidroxilo (HO•) los cuales son capaces de degradar el colorante orgánico.

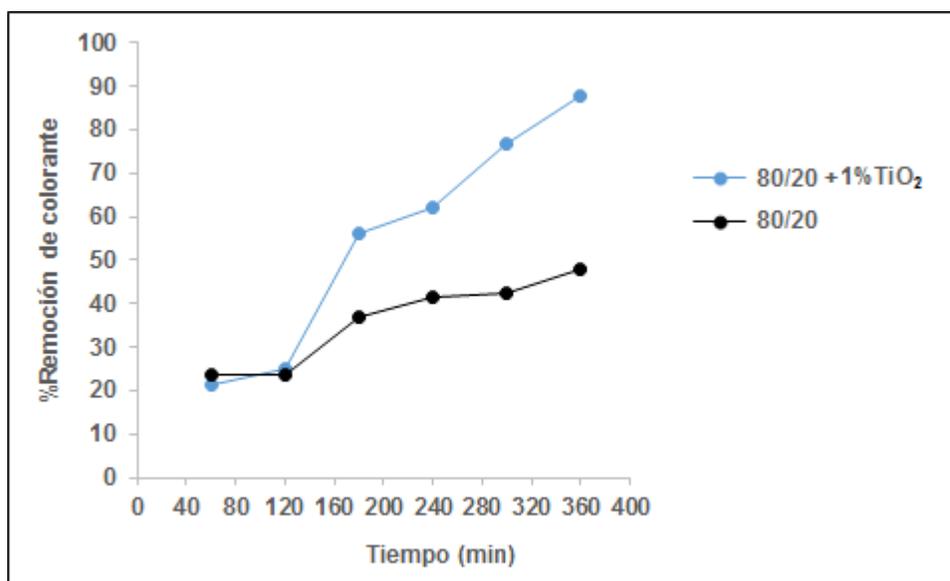


Figura 44. Porcentaje de remoción de azul de metileno por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, 1 % de NNMBA convencional y cargado con 1 % de TiO₂.

En la figura 50 se muestra un esquema sugerido para la eliminación de colorante orgánico. Inicialmente a medida que el hidrogel se hidrata va absorbiendo el colorante (figura 50a), una vez absorbido el colorante, este se descompone de manera efectiva mediante la actividad fotocatalítica del TiO₂ distribuido a través de la matriz del hidrogel (figura 50b). Está bien establecido que cuando el TiO₂ es irradiado con luz UV, los electrones de la banda de valencia pasan a la banda de conducción generando electrones-huecos. Estos

electrones fotogenerados son los responsables de la formación de los radicales hidroxilos HO^\bullet . Una vez formado el radical HO^\bullet sobre la superficie del catalizador, éste migra hacia el seno del fluido e inicia la interacción química con las moléculas presentes en el agua. Para llevar a cabo el proceso de mineralización de las moléculas orgánicas a los compuestos terminales de CO_2 y H_2O (figura 50d) (Garcés y cols, 2004).

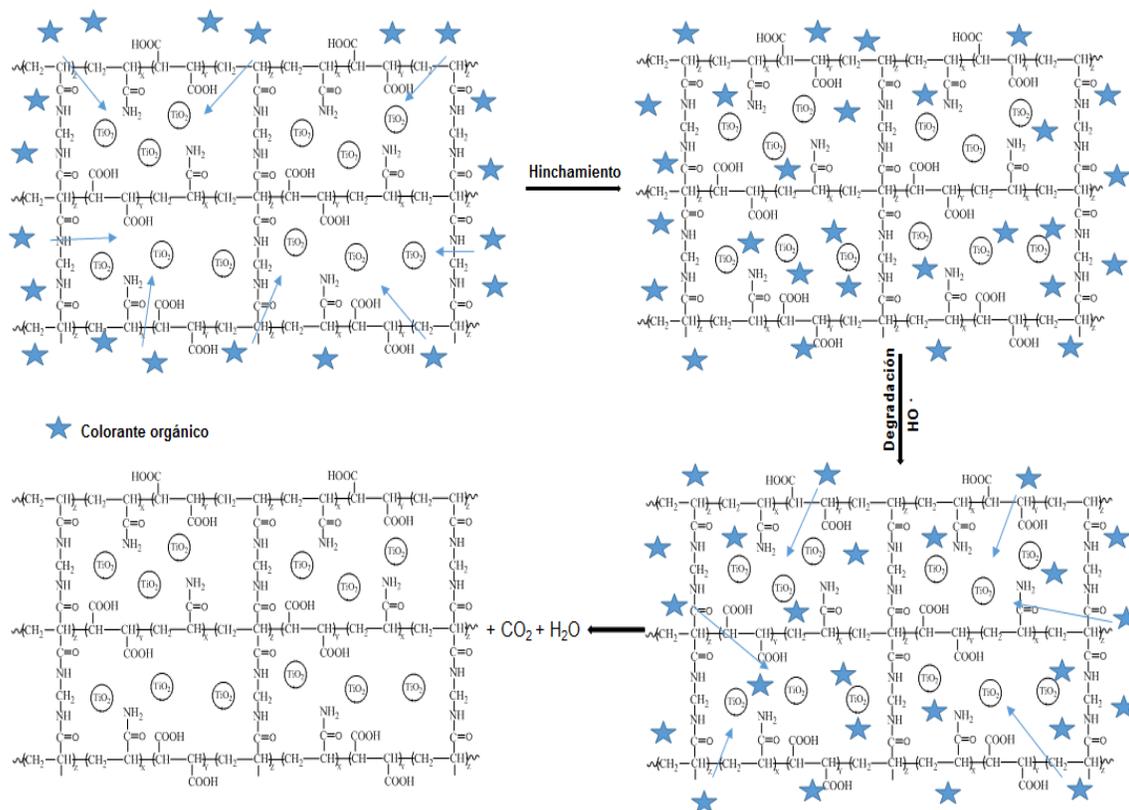


Figura 45. Esquema propuesto para la eliminación de colorante orgánico por parte de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/ TiO_2 . (Fuente propia)

Efecto de la concentración del catalizador (TiO_2)

La figura 51, muestra el porcentaje de remoción de azul de metileno por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (80/20, con 1% de NNMBA y cargado con 1 y 3 % TiO_2), en dicha figura se observa que el porcentaje de remoción de colorante aumenta con el incremento de la

concentración de catalizador. Este efecto puede ser atribuido a que al adicionar una mayor cantidad de catalizador se incrementa el número de sitios activos en la matriz del material polimérico lo que produce que una mayor cantidad de fotones sean absorbidos por el hidrogel híbrido y como consecuencia se incrementa la cantidad de radicales HO• que pueden tomar parte en la degradación real de la solución de azul de metileno. No obstante después de 300 minutos ambos materiales presentan un comportamiento cinético muy parecido, esto puede ser debido a la saturación del material o la disminución de los sitios activos sobre la superficie del catalizador.

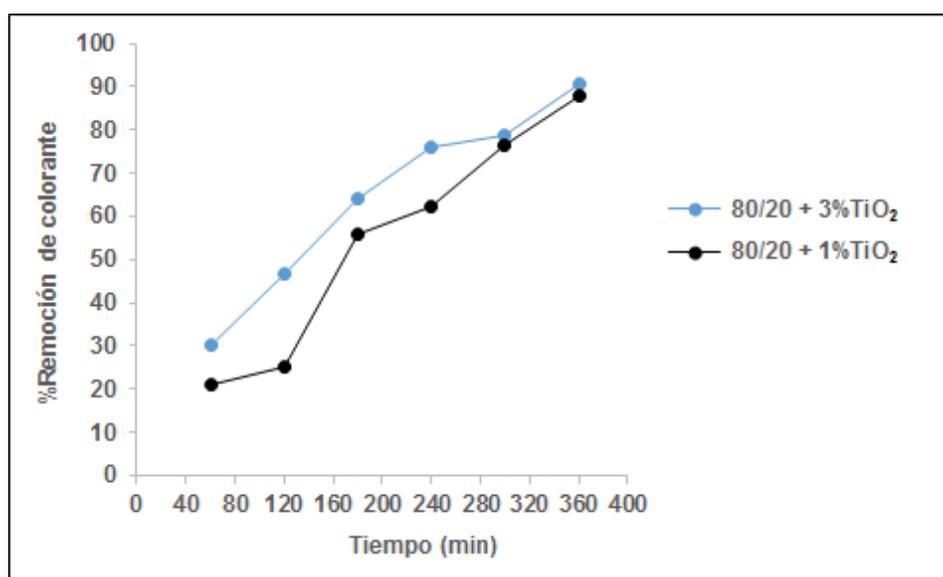


Figura 46. Porcentaje de remoción de azul de metileno por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, con 1 % de NNMBA) y cargados con 1 y 3 % de TiO₂.

Evaluación de la capacidad de remoción de naranja de metilo por parte de los hidrogeles híbridos

La figura 52 muestra las pruebas fotocatalíticas de los hidrogeles híbridos en la degradación del naranja de metilo en disolución acuosa. Para este colorante, se eligieron los hidrogeles híbridos que presentaron una mayor

actividad fotocatalítica en la remoción del azul de metileno. Se puede observar que la disolución de naranja de metilo permanece sin ser totalmente decolorada después de ser irradiada durante 360 minutos con luz UV. Esto puede ser explicado debido a la complicada ruptura de su doble enlace N=N, partícipe de la coloración de los compuestos azo. Luego de 300 minutos de irradiación, el porcentaje de remoción del naranja de metilo disminuyó, debido posiblemente a la inactivación de los hidrogeles.

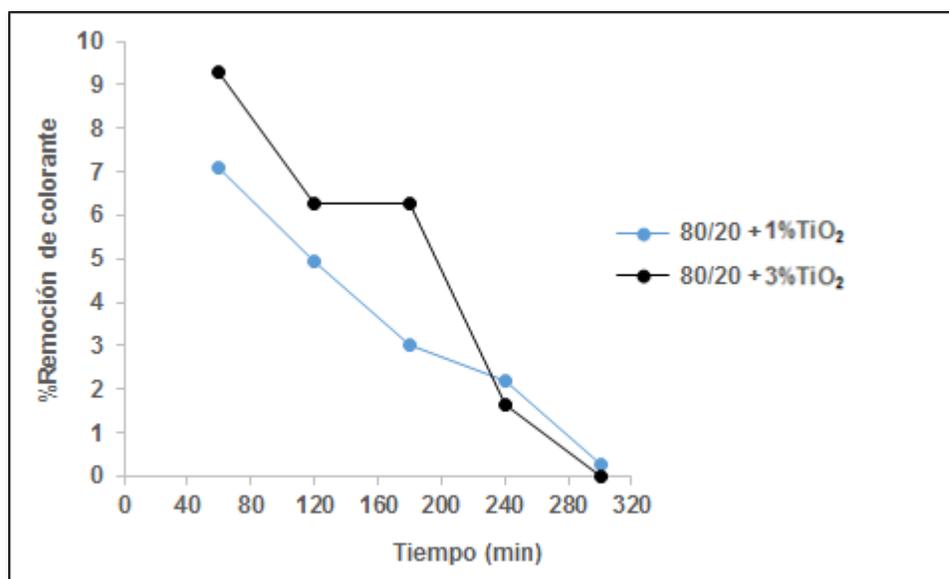


Figura 47. Porcentaje de remoción de naranja de metilo por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM, 80/20, con 1 % de NNMBA) y cargados con 1 y 3 % de TiO₂.

Evaluación de la capacidad de remoción de rojo congo por parte de los hidrogeles híbridos

La figura 53 muestra la actividad fotocatalítica de los hidrogeles híbridos en la degradación de rojo congo en disolución acuosa. Se puede observar que para todas las muestras, después de transcurridos 240 minutos bajo irradiación con luz UV, la solución de rojo congo permanece coloreada con porcentajes de remoción muy bajos. Esto puede ser explicado debido a que el rojo congo

posee una estructura más compleja aún que el naranja de metilo, presentando dos grupos azo por lo que es muy difícil degradar su estructura.

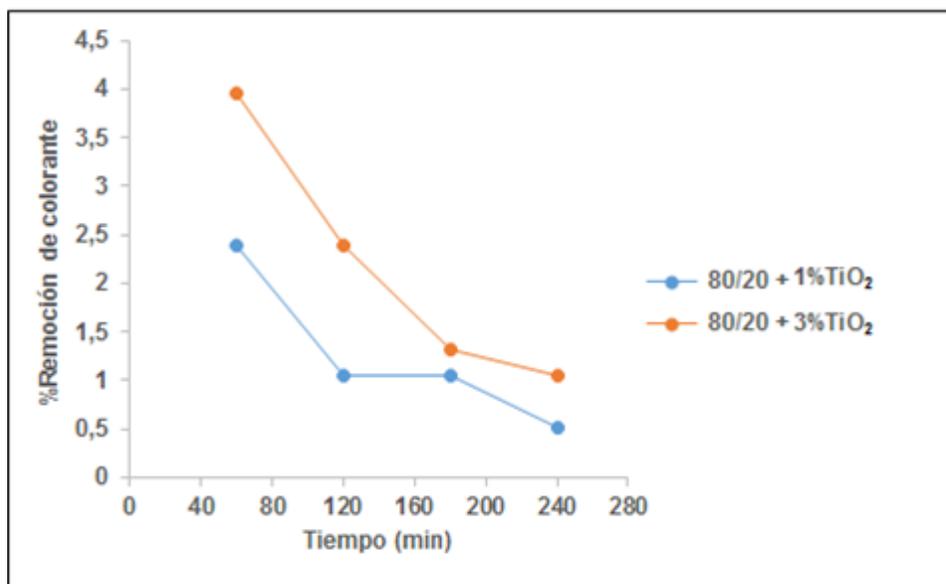


Figura 48. Porcentaje de remoción de rojo congo por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 80/20, con 1 % de NNMBA) y cargado con 1 y 3 % TiO₂.

En base a los resultados obtenidos, bajo estas condiciones experimentales se puede inferir que la intensidad de la coloración juega un papel importante en el proceso de remoción de colorante, observándose que la capacidad de eliminación de colorante disminuye con el tiempo, esto se atribuye a que se tiene un incremento en la concentración del colorante a degradar, y al mismo tiempo se tiene una mayor absorbancia de la luz UV por la cantidad de colorante; condiciones que provocan que la transmitancia disminuya, lo que a su vez genera la disminución de la cantidad de fotones que inciden sobre el catalizador encapsulado dentro de la matriz polimérica y como consecuencia la disminución de pares electrón-hueco. La disminución de éstos sitios sobre la superficie del catalizador, implican una reducción en la producción de los radicales OH• y como consecuencia final la baja en el tiempo del proceso de remoción de este colorante. En segunda instancia otro factor de suma

importancia en el proceso de remoción de colorantes es el pH del medio, ya que este determina la forma en la que se encuentra la estructura molecular del colorante orgánico y la del catalizador (Guo y cols, 2012; Wang y cols, 2008). Un tercer factor puede ser el efecto de la luz UV utilizada (UV-A). Muchos investigadores indican que el nivel energético del tipo de luz UV a utilizar para la degradación es de alta importancia, y que esta se favorece conforme se incrementa el grado de interacción entre la banda de emisión del tipo de luz y la banda de absorción del colorante. La degradación observada por efecto a la exposición exclusivamente de la luz ultravioleta del colorante, es mayor cuando se usa la luz UV-C, que cuando se utiliza la luz UV-B, y ésta a su vez, es superior que el uso de luz UV-A.

Cálculo de la constante de velocidad

Para evaluar los datos cinéticos obtenidos en las diferentes pruebas fotocatalíticas de remoción de colorantes bajo irradiación con luz UV y en ausencia de luz UV, se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden. Ho y McKay (1998) han compilado una extensa lista de publicaciones que emplearon la expresión de la velocidad de reacción de primer orden para describir la adsorción de compuestos orgánicos en una extensa variedad de materiales adsorbentes

Entonces, de acuerdo al modelo antes mencionado se tiene que:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{ap}C \quad [23]$$

Donde la k_{ap} es la constante de descomposición de primer orden (velocidad aparente de reacción) y C es la concentración.

Posteriormente integrando la ecuación [23] se obtiene:

$$\ln C = \ln C_0 - k_{ap}t \quad [24]$$

donde C_0 es la concentración inicial y C la concentración en un tiempo t .

El cálculo del tiempo de vida media de la reacción se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad [25]$$

La figura 54 muestra los valores obtenidos de las constantes de velocidad aparente de reacción (k_{ap}), en dicha figura se puede evidenciar un orden de reactividad catalítica en la fotodegradación del azul de metileno bajo condiciones ambientales de temperatura y presión (Tabla 14). El orden de reactividad ascendente de los hidrogeles híbridos obtenidos a partir de alimentar las siguientes relaciones de monómeros es (AAm/AM 100/0) < (AAm/AM 90/10) < (AAm/AM 80/20), indicando que el hidrogel híbrido sintetizado a partir de una proporción de AAm/AM 80/20 y con una k_{ap} de $0,0062 \text{ min}^{-1}$ es la estructura con mayor actividad fotocatalítica reflejado en un porcentaje de remoción de colorante de 87,83 % al cabo de 360 minutos de reacción (figura 36). Otro resultado interesante que se puede destacar de la tabla es que se puede observar que cuando no se utilizó la fuente de radiación UV las constantes de velocidad aparente de reacción disminuyeron levemente en comparación a cuando se utilizó luz UV, lo que demuestra que la radiación UV es necesaria para aumentar la rapidez de remoción del colorante orgánico.

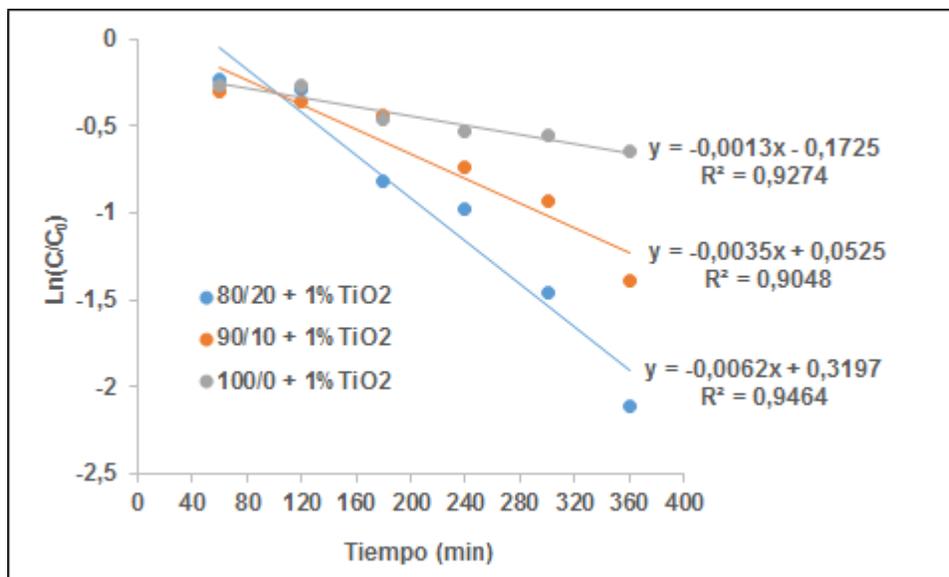


Figura 49. Valores de las constantes de velocidad aparente de reacción.

Tabla 14. Constante de velocidad aparente y tiempo de vida media de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ durante la remoción de azul de metileno.

Hidrogel (AAm/AM)	MB			
	Con luz UV		Sin luz UV	
	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
100/0	0,0013	693	-	-
90/10	0,0035	198	0,0027	256,67
80/20	0,0062	111,77	0,0044	157,5

Reutilización de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ en la remoción de azul de metileno

El proceso de reciclaje y reutilización se realizó con el objetivo de evaluar la pérdida de actividad de cada uno de los hidrogeles híbridos después del proceso de remoción inicial de colorante. Luego de realizar la reacción inicial de remoción del azul de metileno el hidrogel obtenido fue separado y colocado sobre un vidrio de reloj a temperatura ambiente hasta que alcanzó su estado xerogel. El hidrogel totalmente seco fue utilizado nuevamente en un nuevo ciclo

de remoción (segundo ensayo). El mismo procedimiento fue repetido para las siguientes sesiones de reúso. Los resultados obtenidos de los ensayos realizados para cada uno de los hidrogeles híbridos son presentados en la figura 55.

En la figura 55 se evidencia que en todos los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ se observa una reducción de su actividad en las reacciones de reúso en comparación con la reacción inicial, sin embargo como aspecto positivo se destaca su participación en el proceso de remoción de colorante orgánico. En el caso del hidrogel de poliacrilamida el porcentaje de remoción de azul de metileno se redujo del 42,37 % en la reacción inicial (primer ensayo) a 21,52 % en la reacción de reúso 3 (tercer ensayo). Una reducción menor se observó para el hidrogel copolímero (sintetizado a partir de una proporción de AAm/AM 80/20) pasando de 87,83 % en la reacción inicial (primer ensayo) al 69,78 % después del tercer ensayo de reutilización, respectivamente. La pérdida de la actividad en la capacidad de remoción de colorante por parte de los materiales utilizados puede ser asociada a una saturación por cambio en la morfología del hidrogel o a la desactivación de la superficie del catalizador por los subproductos de la degradación del colorante (Venkata y cols, 2004). Resultados similares han sido reportados (Hafez y cols, 2005; Kangwansupamonkong y cols, 2010) demostrando que la actividad fotocatalítica de los hidrogeles disminuye a medida que es reutilizado en el tiempo.

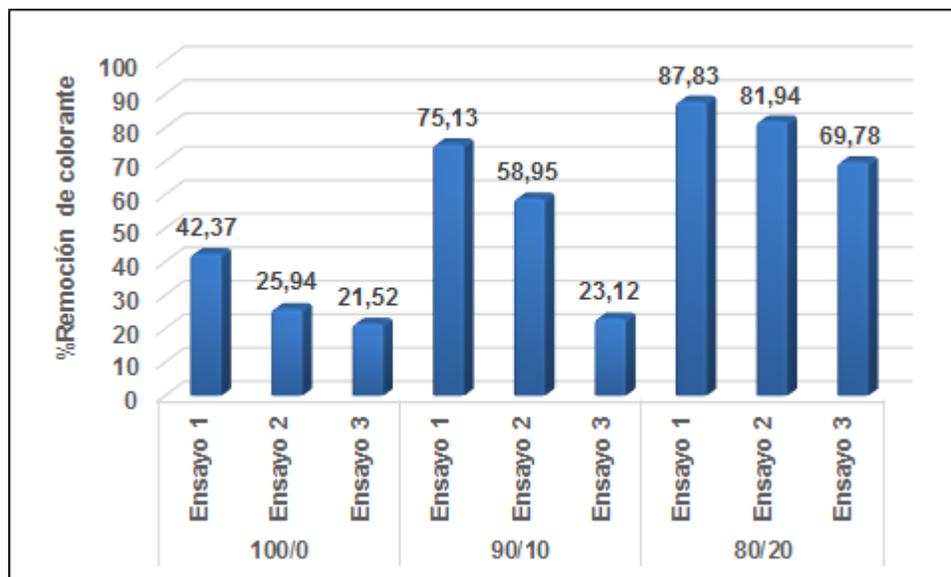


Figura 50. Reutilización de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizados a partir de alimentar una relación de monómeros AAm/AM 100/0, 90/10 y 80/20, con 1 % de NNMBA cargado con 1 % de dióxido de titanio, durante el proceso de remoción del colorante azul de metileno.

CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar con éxito hidrogeles híbridos a partir de acrilamida, ácido maleico y dióxido de titanio por polimerización en solución acuosa, obteniéndose en todos los casos un buen aspecto físico (en cuanto a homogeneidad y resistencia).

El estudio morfológico mediante MEB, permitió demostrar que los hidrogeles sintetizados presentaron una estructura de red tridimensional tipo porosa, en donde la fase inorgánica se encontraba dispersa en la matriz del polímero formando diferentes aglomerados.

Las caracterizaciones mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT) y difracción de rayos X (DRX) indican la incorporación de la fase inorgánica en la matriz de la red polimérica.

En los polímeros hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ el grado de hidratación aumentó con el incremento del contenido del monómero ácido y con la disminución del porcentaje de agente entrecruzante. Sin embargo, los hidrogeles exhibieron una marcada reducción de la capacidad de hidratación cuando fueron sumergidos en una solución de azul de metileno.

Los estudios cinéticos realizados a los diferentes hidrogeles estudiados indicaron que estos siguen una cinética de difusión de segundo orden.

Los hidrogeles híbridos sintetizados presentaron mayor capacidad de remoción de azul de metileno en comparación con los hidrogeles convencionales obteniéndose un porcentaje de remoción máxima de 87 % para el hidrogel sintetizado con una relación de alimentación de AAm/AM/TiO₂ 80/20/1.

Los hidrogeles evaluados mostraron diferente actividad fotocatalítica, encontrándose una alta capacidad de remoción de azul de metileno. Caso contrario fue observado para el NM y RC, donde se observó que la capacidad de eliminación del colorante disminuyó con el tiempo, esto puede ser debido a la dificultad de romper su enlace tipo azo, presentando una mayor resistencia a su degradación.

Los resultados obtenidos muestran la capacidad de remoción de los materiales sintetizados, dando así; una clara evidencia de que estos materiales se pueden reutilizar para eliminar el azul de metileno en aguas a través del efecto combinado absorción-fotodegradación.

Los materiales evaluados mostraron su capacidad de ser reciclados y reutilizados para eliminar el azul de metileno en aguas con una reducción muy pequeña en su actividad fotocatalítica. Lo que podría hacerlos económicamente rentables para posibles aplicaciones ambientales

RECOMENDACIONES

- Mejorar el diseño experimental, se sugiere purificar los hidrogeles antes de reutilizarlos para la fotocatalisis.
- Monitorear el pH durante la síntesis de los hidrogeles.
- Registrar la remoción con su respectiva desviación estándar para evaluar si es realmente significativo.
- Realizar los espectros FT-IR de los colorantes.
- Seguir la remoción de colorante mediante HPLC.
- Evaluar la aplicación de las lámparas de luz UV desde el tiempo inicial y esperar hasta el final. Monitorear el efecto de las lámparas uV no solo en las alícuotas externas a los hidrogeles, sino buscar la forma de evaluar el efecto dentro de los hidrogeles.

BIBLIOGRAFÍA

Aarhi, T. y Madras, G. 2007. Photocatalytic degradation of rhodamine dyes with nano-TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46: 7-14.

Ahmed, E. 2015. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review. *Journal of Advanced Research*, 6: 105-121.

Al-Amin, M.; Dey, S.; Rashid, T.; Ahaduzzaman, M. y Shamsuddin, S. 2016. Solar assisted photocatalytic degradation of reactive azo dyes in presence of anatase titanium dioxide. *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology*, 2: 14-21.

Al-Bastaki, N. 2004. Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43: 1561-1567.

Andrade, D.; García, D.; Inciarte, H.; González, I.; Soto, D. y Oliva, H. 2010. Síntesis y caracterización de hidrogeles basados en acrilamida y ácido maleico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11: 1-16.

Apolinar, J. 2009. Foto oxidación con TiO₂ de los contaminantes presentes en las aguas residuales con altos niveles de color. Trabajo de grado para optar al Título de Doctor en Ciencia y Tecnología Ambiental. Centro de investigación en materiales avanzados, S. C. México.

Bahnemann, D. 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, 77: 445-459.

Bastidas, L. 2012. Síntesis, caracterización y estudio de la transformación hidrotérmica de octamolibdatos híbridos orgánicos-inorgánicos. Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al Título de Magíster. Universidad del Zulia.

Bradanova, G.; Gotovtsev, P.; Zabavichus, Y.; Staroselskiy, I. y Vasiliev, A. 2016. Biopolymer-based hydrogels for encapsulation of photocatalytic TiO₂ nanoparticles prepared by the freezing/thawing method. *Journal of Molecular Liquids*, 223: 16-20.

Bejarano, L.; Rojas, B.; Prin, J.; Mohsin, M.; García, A.; Mostue, M.; Rojas, L.; Ramírez, M. y Katime, I. 2008. Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli(ácido acrílico) y ácido maleico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9: 307-312.

Benítez, J.; Lárez, C. y Rojas, B. 2015. Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2: 242-253.

Benítez, J.; Lárez, C.; Urbina, C. y Rojas, B. 2018. Efectos de la isomería configuracional sobre el hinchamiento de hidrogeles basados en acrilamida/anhídrido maleico. *Avances en Química*, 3: 61-67.

Cabrera, J.; Paredes, C.; Urday, E. y Santiago, J. 2007. Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO₂. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4: 323-332.

Cáceres, J. 2002. Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta solar. Trabajo de Grado para optar al título de Doctor.

Can, V.; Abdurrahmanoglu, S. y Okay, O. 2007. Unusual swelling behavior of polymer-clay nanocomposite hydrogels. *Polymer*, 48: 5016-5023.

Cano, M.; Castorena, J.; Santiago, V.; Ariza, J. y Cervantes, L. 2017. Estudio comparativo de la remoción de verde de bromocresol y rojo congo entre *Sechium Edule* y *Trametes Versicolor*. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 8: 1-7.

Caykara, T.; Özyürek, C.; Kantoglu, Ö. y Güven O. 2000. Equilibrium swelling behavior of pH and temperature sensitive poly(N-vinyl 2-pyrrolidone-g-citric acid) polyelectrolyte hydrogels. *Journal of Polymer*, 38: 2063-2071.

Carhuapoma, W. y Contreras, J. 2005. Caracterización de hidrogeles de quitosano-alcohol polivinílico obtenidos por radiación gamma. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 6: 333-346.

Carhuapoma, W.; Ramos, Á.; López, A. y Santiago, J. 2008. Fotodegradación de azul de metileno usando hidrogeles de alcohol polivinílico con nanopartículas de TiO₂. *Revista Peruana de Química*, 11: 3-7.

Carrillo, A.; Osuna, J. y Valdés, V. 2009. Síntesis y caracterización de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de silicio y resinas epóxicas-óxido de titanio por el proceso sol gel. *Boletín de la Sociedad Química de México*, 3: 79-84.

Chatterjee, S.; Lee, M. y Wooa, H. 2010. Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101: 1800-1806.

Chong, M.; Lei, S.; Jin, B.; Saint, C. y Chow, C. 2009. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of congo red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 67: 355-363.

Corrales, F.; Valderruten, N. y Muños, F. 2006. Síntesis y estudio de hidrogeles de acrilamida/ácido metacrílico y su aplicación en la liberación de fármacos. *El hombre y la máquina*. Número 27.

Covarrubias, C.; Farías, L.; Aguilar, N. y Hernández, E. 2013. Nanocompuestos a base de polímeros dispersos y nanofibras de carbono. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2: 108-116.

Das, S.; Chakraborty, P.; Shit, A.; Mondal, S. y Nandi, A. 2016. Robust hybrid hydrogels with good rectification properties and their application as active materials for dye-sensitized solar cells: insights from AC impedance spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry A*, 4: 4194-4210.

Dilek, S.; Duran, S. y Torun, M. 2008. Removal of cationic dyes by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels in aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry*, 77: 447-452.

Domenech, X.; Jardim, W. y Litter, M. 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).

Ekici, S.; Iskver, Y. y Saraydın, D. 2006. Poly(acrylamide-sepiolite) composite hydrogels: Preparation, swelling and dye adsorption properties. *Polymer*, 57: 231- 241.

Erdemoglu, S.; Aksu, S.; Sayilkan, F.; İzgi, B.; Asilturk, M.; Sayilkan, H.; Frimmel, F. y Gucer, S. 2008. Photocatalytic degradation of congo red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS. *Journal of Hazardous Materials*, 155: 469-476.

Escobar, J.; García, D.; Valerino, A.; Zaldivar, D.; Hernaéz, E. y Katime, I. 2001. Influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli(*N*-isopropilacrilamida-co-*N,N*-dimetilacrilamida). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3: 1-14.

Feksa, L.; Troian, E.; Muller, C.; Viegas, F.; Machado, A. y Rech, V. 2018. Hydrogels for biomedical applications. *Nanostructures for the Engineering of Cells, Tissues and Organs*, 403-438.

Fernández, P. 2003. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de agua. Trabajo de Grado para optar al Título de Doctor. Universidad de Granada.

Fogler, H. 2001. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Cuarta edición, Prentice Hall. México.

García, A.; Urbina, C.; Bucarito, J.; Ramírez, A.; Prin, J.; Pérez, F. y Rojas, B. 2018. Estudio mediante MEB de hidrogeles híbridos obtenidos a partir de acrilamida, ácido maléico y dióxido de titanio y su aplicación en la remoción de azul de metileno. *Acta Microscopica*, Vol. 27 Supp. A.

Garcés, L.; Mejía E. y Santamaría, J. 2004. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de las aguas residuales. *Revista Lasallista*, 1: 83-92.

Golob, V.; Vinder, A. y Simonic, M. 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, 67: 93-97.

González, N.; Prin, J.; Benítez, J.; Ramírez, Arnaldo.; García, A.; Ramírez, M.; Sabino, M. y Rojas, B. 2012. Estudio de la cinética de difusión en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida-co-ácido acrílico con turba y almidón vía calentamiento convencional y bajo radiación microondas. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 1: 136-144.

González, N.; Vadillo, I.; Trigo, R. y Teijon, J. 1992. Hidrogeles: Síntesis, propiedades y aplicaciones. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 1: 79-92.

González, V. 2010 Síntesis y caracterización de nuevos materiales microestructurados basados en hidrogeles de acrilamida y/o ácido acrílico con esferas de carbono funcionalizadas para la remoción de metales pesados. Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de licenciado en Química. Universidad Central de Venezuela.

Guo, H.; Lin, K.; Zheng, Z.; Xiao, F. y Li, S. 2012. Sulfanilic acid-modified P25 TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic degradation on congo red under visible light. *Dyes and Pigments*, 92: 1278-1284.

Hacker, M. y Mikos, A. 2011. *Synthetic polymers, principles of regenerative medicine*. Segunda edición. Academic Press, Bulrintong.

Hafez, H.; El-Hag, A. y Mottaleb, M. 2005. Photocatalytic efficiency of titanium dioxide immobilized on PVP/AAC hydrogels membranes: A comparative study for safe disposal of wastewater of Remazol Red RB-133 textile dye. *International Journal of Photoenergy*, 7: 181-185.

Hamzah, M.; Ezzat, A.; Ameen, M.; Yaseen, H. y Al-Alhamdani, A. 2014. Spectroscopic properties of Nd³⁺: TiO₂ synthesis by Sol-Gel. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 3: 465-469.

Haraguchi, K.; Farnworth, R.; Ohbayashi, A. y Takehisa, T. 2003. Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N,N dimethylacrylamide) and Clay. *Macromolecules*, 36: 5732-5741.

Herald, E.; Triyono, S.; Juari, S. y Wijaya, K. 2011. Synthesis of Mg/Al hydrotalcite-like from brine water and its application for methyl orange removal: a preliminary study. *Makara Sains*, 5: 9-15.

Hernández, J.; García, L.; García, R.; Cueto, A. y Carmona, J. 2012. Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO₂: efecto de la fuente de radiación U.V., concentración del azo-colorante y del catalizador. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2: 25-34.

Hernández, J.; García, L. y Zeifert, B. 2008. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. *Superficies y Vacío*, 21: 1-5.

Hidalgo, J. y Miranda, S. 2015. Síntesis de esferas de quitosano y quitosano-TiO₂ impresas molecularmente para la adsorción del Hg(II) y degradación fotocatalítica del rojo de metilo para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 1: 69-90.

Ho, Y. y McKay, G. 1998. Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Trans. Inst. Chem. Eng*, 76: 332-340.

Im, J.; Bai, B.; In, S. y Lee, Y. 2010. Improved photodegradation properties and kinetic models of a solar-light-responsive photocatalyst when incorporated into electrospun hydrogel fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346: 216-221.

Jing, G.; Wang, L.; Yu, H.; Amer, W. y Zang, L. 2013. Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 416: 86-94.

Kamel, D.; Sihem, A.; Halima, C. y Tahar, S. 2009. Decolourization process of an azoïque dye (congo red) by photochemical methods in homogeneous medium. *Desalination*, 247: 412-422.

Kangwansupamonkon, W.; Jitbunpot, W. y Kiatkamjornwong, S. 2010. Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation. *Polymer degradation and stability*, 95: 1894-1902.

Karadag, E., Üzüm, B. y Dursun Saraydin, D. 2002. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *European Polymer Journal*, 38: 2133-2141.

Katime, I. 2000. Hidrogeles inteligentes. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5: 1- 42.

Katime, I.; Katime, O. y Katime, D. 2004. Los materials inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España.

Khadhraoui, M.; Trabelsi, H.; Ksibi, M.; Bouguerra, S. y Elleuch, B. 2009. Discoloration and detoxification of a congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 974-981.

Kokabi, M.; Sirousazar, M. y Muhammad, H. 2007. PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. *European Polymer Journal*, 43: 773-781.

Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C. y Herrmann, J. 2002. Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin s, crocein orange g, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39: 75-90.

Li, Y.; Lixia, C.; Li, L. y Yang, C. 2016. Promoting dynamic adsorption of Pb²⁺ in a single pass flow using fibrous nano-TiO₂/cellulose membranes. *Chemical Engineering Journal*, 283:1145-1153.

Ljubas, D.; Smoljanic, G. y Juretic, H. 2015. Degradation of methyl orange and congo red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation. *Journal of Environmental Management*, 161: 83-91.

Mendoza, D.; Salas, P.; Chávez, C.; Hernández, R. y Castaño, V. 2004. Caracterización microestructural y morfológica de TiO₂ para aplicaciones termoluminicientes. *Revista Mexicana de Física*, 50:12-16.

Min, O.; Ho, L.; Ong, S. y Wong, Y. 2015. Comparison between the photocatalytic degradation of single and binary azo dyes in TiO₂ suspensions

under solar light irradiation. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 4: 579-591.

Mohanta, O.; Singhababu, Y.; Giri, S.; Dadhich, D.; Das, N. y Sahu, K. 2013. Degradation of Congo red pollutants using microwave derived $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$: An efficient magnetic photocatalyst under visible light. *Journal. Alloys Compounds*, 564: 78-83.

Moon, Y.; Jung, G.; Yun, J. y Kim, H. 2013. Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid)/ TiO_2 /graphene oxide nanocomposite hydrogels for pH-sensitive photocatalytic degradation of organic pollutants. *Materials Science and Engineering B*, 178: 1097-1103.

Mosquera, E.; Rosas, N.; Debut, A. y Guerrero, V. 2015. Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método de sol gel. *Revista Politécnica*, 36: 1-7.

Mozia, S.; Morawski, A.; Toyoda, M. y Inagaki, M. 2009. Application of anatase-phase TiO_2 for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor. *Desalination*, 241: 97-105.

Murcia, M.; Gómez, M.; Gómez, E.; Gómez, J. y Christofi, N. 2011. Photodegradation of congo red using XeBr, KrCl and Cl_2 barrier discharge excilamps: A kinetics study. *Desalination*, 281: 364-371.

Neyens, E. y Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98: 33-50.

Noriega, S. 2016. Evaluación de la actividad catalítica de estructuras sólidas tipo MOF'S en reacciones de fotodegradación. Trabajo de grado para optar el título de Químico Ambiental. Universidad Santo Tomás. Colombia.

Ochoa, Y.; Ortegón, Y. y Rodríguez, J. 2010. Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método sol gel: Estudio del efecto de la presencia de Acach en el sistema. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 52: 29-40.

Pacheco, D.; Rico, J.; Díaz, J. y Espitia, M. 2013. Estudio DFT de Propiedades Estructurales y Electrónicas del Óxido de Titanio en sus Fases: Rutilo, Anatasa y Brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, 5: 179-185.

Paulino, A.; Campese, G.; Favaro, S.; Guilherme, M.; Tambourgi, E. y Muniz, E. 2007. Water absorption profile of PAAm-co-PNIPAAm/chitosan hidrogel with sandwich-like morphology. *European Polymer Journal*, 122: 1-14.

Pine, S.; Hedrickson, J.; Cram, D. y Hammond, G. 1994. *Química orgánica*. Cuarta edición. McGraw-Hill. México.

Ramírez, A.; Benítez, J.; Rojas, L. y Rojas, B. 2016. Materiales polímeros de tipo hidrogeles: Revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DCS, MEB y MET. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2: 108-130.

Ramírez, L.; Azuara, J. y Martínez, J. 2015. Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares. *Acta Universitaria*, 4: 25-34.
Ramírez, A.; Prin J.; Gómez, L.; Rojas, B. y Müller, A. 2014. Efecto del contenido de la fase inorgánica sobre las propiedades de hinchamiento de compósitos de lodo rojo y poliacrilamida. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 6: 55-56.

Restrepo, G. 2002. Catálisis heterogénea. Uso de materiales semiconductores para aplicaciones ambientales. Texto colectivo elaborado por la red CYTED.

Ríos, N.; Carranza, R.; García, R.; Blanco, A.; García, B. y Mendizábal, E. 2013. Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14: 257-263.

Rodríguez, M.; Sarria, V.; Esplugas, S. y Pulgarin, C. 2002. Photo-Fenton treatment of biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151: 129-135.

Rodríguez, R.; Rojas, B.; Ramírez, M.; Prin, J.; Rojas, L.; García, A.; Villarroel, H. y Katime, I. 2009. Estudio de la aplicación de redes de AAm/Am en el tratamiento de aguas residuales industriales. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 1: 149-150.

Rojas, B.; Prin, J.; Ramírez, M.; García, A.; Arenas, F.; Bejarano, L.; Aguilera, R. Katime, I. 2004. Síntesis y caracterización de hidrogeles copoliméricos obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico y ácido acrílico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9: 158-163.

Rojas, O.; Moya, M.; Sibaja, M.; Ruedert, C. y Vega, J. 2004. Estudio de la liberación controlada de plaguicidas incorporados en hidrogeles de ácido itacónico, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5: 133-143.

Rojas, B.; Ramírez, M.; Aguilera, R.; García, A.; Prin, J.; Lias, J.; Torres C. y Katime I. 2007. Hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico, ácido acrílico y monoitaconato de octilo: síntesis, capacidad absorbente y variaciones de pH en soluciones de sulfato de cobre. *Revista Técnica de Ingeniería de la Universidad del Zulia*, 30: 74-84.

Rudzinski, W.; Dave, A.; Vaishnav, U.; Kumbar, S.; Kulkarni, A. y Aminabhavi, T. 2002. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. *Designed Monomers and Polymers*, 5: 39-65.

Sadia, A.; Shaheer, A.; Young, K. y Hyung, S. 2011. Nanocomposites of poly(1-naphthylamine)/SiO₂ and poly(1-naphthylamine)/TiO₂: Comparative photocatalytic activity evaluation towards methylene blue dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103: 136-142.

Sáez, V.; Hernaéz, E. y Angulo, L. 2003. Liberación controlada de fármacos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4: 21-91.

Sánchez, D. 2010. Síntesis y caracterización de nanopartículas de WO₃ para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos por acción de luz visible. Trabajo de grado para optar el título de Doctor en Ingeniería de Materiales. Universidad de Nuevo León. México.

Santiago, F.; Mucientes, A.; Osorio, M. y Rivera, C. 2007. Preparation of composites and nanocomposite based on bentonite and poly(sodium acrylate): effect of amount of bentonite on the swelling behavior. *European Polymer Journal*, 42: 1-9.

Schott, H. 1992. Kinetics of swelling of polymers and their gels. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 81: 20-25.

Sema, E.; Karaaslan, A.; Funda, S.; Belgin, I.; Meltem, A.; Hikmet, S.; Fritz, F. y Seref, G. 2008. Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS. *Journal of Hazardous Materials*, 155: 469-476.

Shaker, M. y Yakout, A. 2016. Optimization, isotherm, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) ions adsorption onto N-maleated chitosan-immobilized TiO₂ nanoparticles from aqueous media. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 154: 145-156.

Shalini, K.; Chandrasekaran, S. y Shivashankar, S. 2005. Growth of nanocrystalline TiO₂ films by MOCVD using a novel precursor. *Journal of Crystal Growth*, 284: 388-395.

Silverstein, R.; Bassler, C. y Morrall, T. 1980. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos. Editorial Diana. México.

Skoog, D.; Leary, J. y Holler, F. 2001. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. McGraw-Hill. México.

- Stainer, R.; Ingraham, J.; Wheelis, M. y Painter, P. 1992. *Microbiología*. Segunda edición. Reverté. España
- Tang, Q.; Lin, J.; Wu, Z.; Wu, J.; Huang, M. y Yang, Y. 2007. Preparation and photocatalytic degradability of TiO₂/polyacrylamide composite. *European Polymer Journal*, 43: 2214-2220.
- Urbano, M.; Muñoz, Y.; Fernández, Y.; Mosquera, P.; Páez, J. y Amado, R. 2011. Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte*, 29: 186-201.
- Venkata, K.; Subrahmanyam, M. y Boule, P. 2004. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. *Applied Catalysis: B: Environ*; 49: 239-249.
- Wang, J.; Li, R.; Zhang, Z.; Sun, W.; Xu, R.; Xie, Y.; Xing, Z. y Zhang, X. 2008. Efficient photocatalytic degradation of organic dyes over titanium dioxide coating upconversion luminescence agent under visible and sunlight irradiation. *Applied Catalysis*, 334: 227-233.
- Wang, W.; Lenggoro, I.; Terashi, T.; Kim, T. y Okuyama, K. 2005. One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors. *Materials Science & Engineering*, 123: 194-202.
- Whitten, K.; Davis, R.; Peck, M. y Stanley, G. 2008. *Química General*. Octava edición. Cengage Learning. Mexico.
- Wu, J. y Zhang, T. 2004. Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162: 171-177.
- Xu Zhu, M.; Lee, L.; Wang, H. y Wang, Z. 2007. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 735-741.
- Yanxiang, L.; Li, L.; Cao, L. y Yang, C. 2016. Promoting dynamic adsorption of Pb²⁺ in a single pass flow using fibrous Nano-TiO₂/cellulose membranes. *Chemical Engineering Journal* 283: 1145-1153.
- Yi, J. y Zhang, L. 2007. Studies of sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. Swelling and rheological properties of hydrogels. *European Polymer Journal*, 43: 3215-3221.

Yun, J.; Jin, D.; Lee, Y. y Kim, H. 2010. Photocatalytic treatment of acidic waste water by electrospun composite nanofibers of pH-sensitive hydrogel and TiO₂. *Materials. Letters*, 64: 2431-2434.

Zainal, Z.; Hui, L.; Hussein, M.; Abdullah, A. y Hamadneh, I. 2009. Characterization of TiO₂-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 138-145.

Zaleta, D. 2010. Desarrollo de ceramicos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por sol-gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol. Trabajo de grado para optar al Título de Maestro en Tecnología Avanzada. Instituto Politécnico Nacional. México, D.F.

Zhang, Z.; Shan, Y.; Wang, J.; Ling, H.; Zang, S.; Gao, W.; Zhao, Z. y Zhang, H. 2007. Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 325-333.

Zhou, J.; Hao, B.; Wang, L. y Jianzhong, M. 2016. Preparation and characterization of nano-TiO₂/chitosan/poly(*N*-isopropylacrylamide) composite hydrogel and its application for removal of ionic dyes. *Separation and Purification Technology*, 176, 193-199.

APÉNDICE A

Cálculo del porcentaje de hinchamiento (%)*H* en los hidrogeles.

Para determinar el porcentaje de hidratación se utilizó la siguiente ecuación:

$$(\%)H = \left(\frac{m - m_0}{m_0} \right) \times 100 \quad [26]$$

donde *m* es la masa del hidrogel a un tiempo *t* y *m*₀ es la masa del hidrogel seco (xerogel).

Para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ 80/20 con 1 % de NNMBA y 3 % de TiO₂ se tiene que:

$$m_0 = 0,1000 \text{ g}$$

$$m = 4,4684 \text{ g}$$

$$(\%)H = \left(\frac{4,4684 - 0,1001}{0,1001} \right) \times 100$$

$$(\%)H = 4363,94$$

De la misma manera se procedió para los demás hidrogeles.

APÉNDICE B

Determinación de las constantes de rapidez de hinchamiento (k) y el contenido de agua en el equilibrio (m_{∞}) de los hidrogeles

Los parámetros cinéticos que rigen la rapidez, con la que los hidrogeles se hidratan, se ajustan a una cinética de segundo orden, cuya ecuación propuesta por (Schoot, 1992), puede describirse de la siguiente manera:

$$\frac{dw}{dt} = k(w_{\infty} - w)^2 \quad [27]$$

donde t es el tiempo y $w = m$ es la masa de la pastilla del hidrogel, luego integrando la ecuación 2 en el intervalo $m = 0$ cuando $t = 0$ y m, t se obtiene que:

$$m = \left(\frac{ktm_{\infty}^2}{1 + ktm_{\infty}} \right) \quad [28]$$

Reordenando la ecuación 3, se tiene la ecuación lineal $y = a + bx$, entonces:

$$\frac{t}{m} = \frac{1}{km_{\infty}^2} + \frac{1}{m_{\infty}} t \quad [29]$$

La ecuación 4 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{t}{m} = A + Bt \quad [30]$$

donde A y B son:

$$A = \frac{1}{km_{\infty}^2} \quad y \quad B = \frac{1}{m_{\infty}} \quad [31]$$

Se tomó como ejemplo de cálculo los valores experimentales del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ 80/20 con 1 % de NNMBA y 3 % de TiO₂.

Tabla A1. Valores utilizados para calcular los parámetros cinéticos del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ 80/20 con 1 % de NNMBA y 3 % de TiO₂.

Tiempo (h)	t/m
0,1667	0,1887
0,3333	0,2037
0,5	0,2201
0,6667	0,2409
0,8333	0,2571
1	0,2605
1,5	0,2859
2	0,2829
2,5	0,2840
3	0,2869
4	0,3071
5	0,3201
6	0,3471
7	0,3594
8	0,3759
24	0,6188
48	1,1619
72	1,6289
144	3,2323

Se realizó una regresión lineal de los datos de la tabla A1 y se obtuvo la ecuación de la recta para obtener el valor de k y m_{∞} .

$$\frac{t}{m} = 0,0207t + 0,201$$

En donde A= 0,201 y B= 0,0207

$$B = \frac{1}{m_{\infty}} \quad m_{\infty} = \frac{1}{0,0207} \quad m_{\infty} = 49,26 \text{ h}^{-1}$$

$$k = \frac{1}{Am_{\infty}^2} \quad k = \frac{1}{(0,201)(49,26)^2} \quad k = 0,22 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

APÉNDICE C

Cálculo del porcentaje del porcentaje de remoción de colorante orgánico por parte de los hidrogeles híbridos.

Para determinar el porcentaje de remoción de colorante se utilizó la siguiente ecuación:

$$(\%) \text{ Remoción} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad [32]$$

donde C_t es la concentración de la solución a un tiempo t y C_0 es la concentración inicial de la solución.

Para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ 80/20 con 1% de NNMBA y 1% de TiO₂ se tiene que:

$$C_0 = 4,857 \text{ mg.l}^{-1}$$

$$C_t = 0,591 \text{ mg.l}^{-1}$$

$$(\%) \text{ Remoción} = \left(\frac{4,857 - 0,591}{4,857} \right) \times 100$$

$$(\%) \text{ Remoción} = 87,83$$

APÉNDICE D



Figura 56. Soluciones patrón de azul de metileno.



Figura 57. Soluciones patrón de rojo congo.

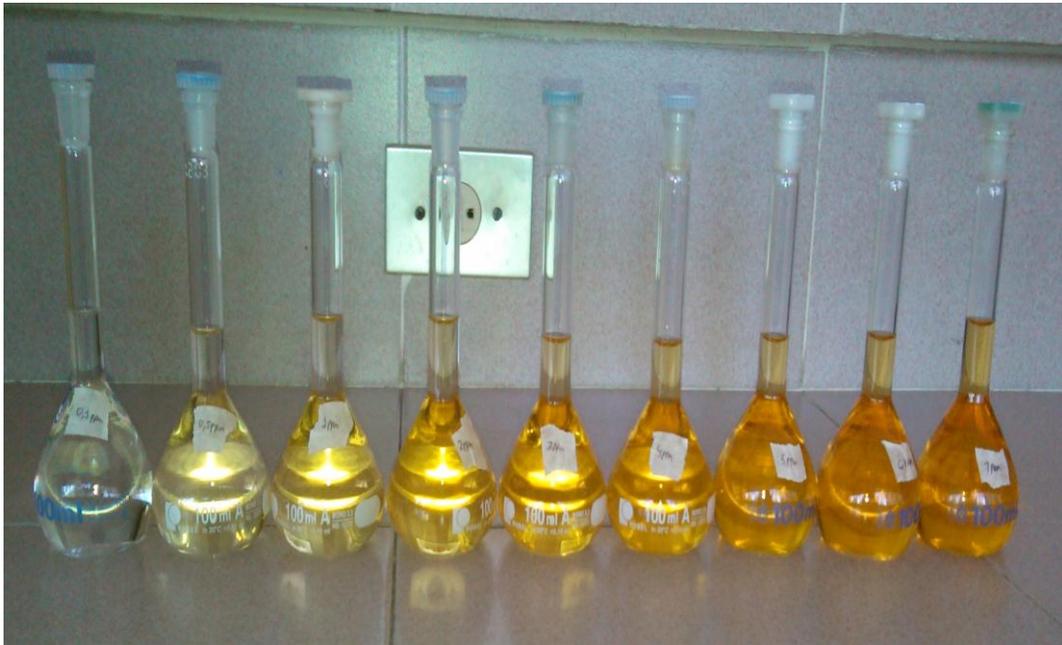


Figura 58. Soluciones patrón de naranja de metilo.



Figura 59. Espectrofotómetro UV mini 1245 marca Shimazu.

APÉNDICE E

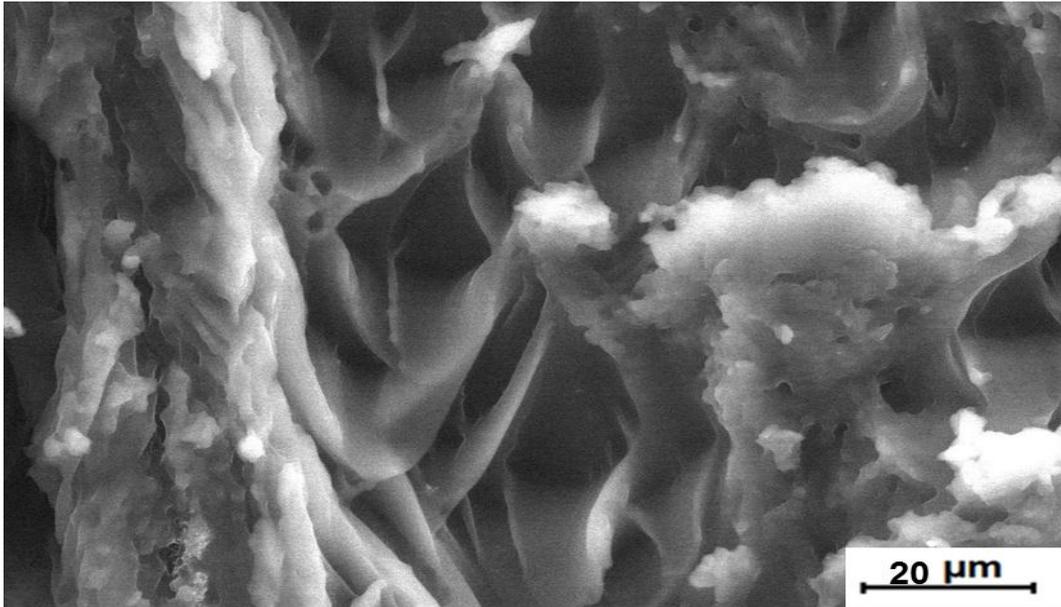


Figura 60. Micrografía MEB del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ (AAM/AM 80/20) (1 % TiO₂ y 3 % NNMBA).

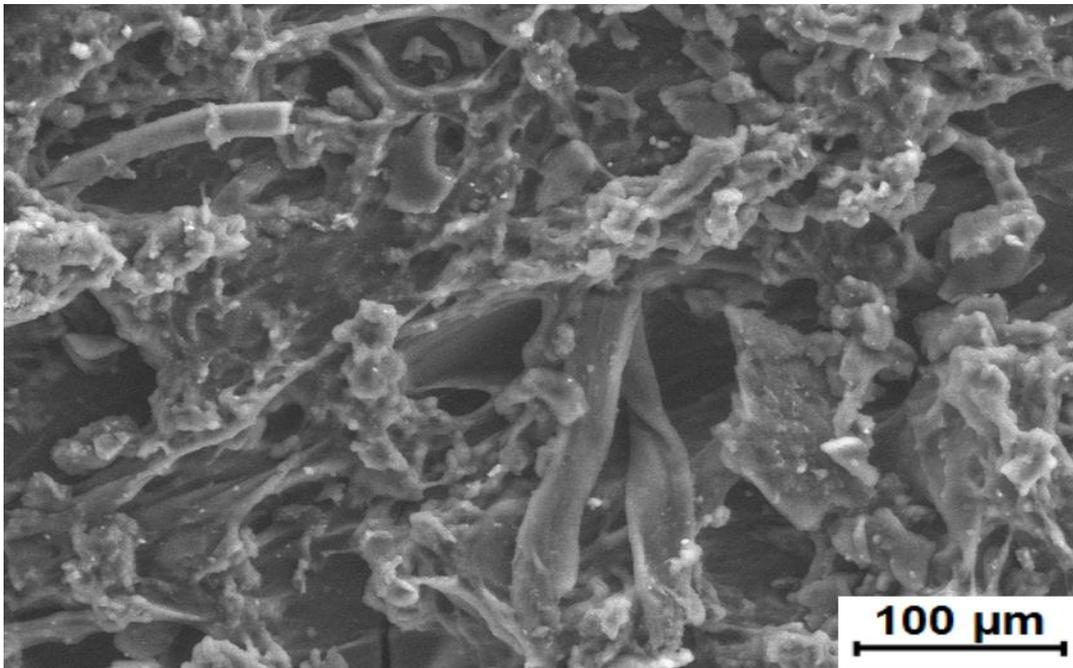


Figura 61. Micrografía MEB del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ (AAM/AM 100/0) (3 % TiO₂ y 1 % NNMBA).

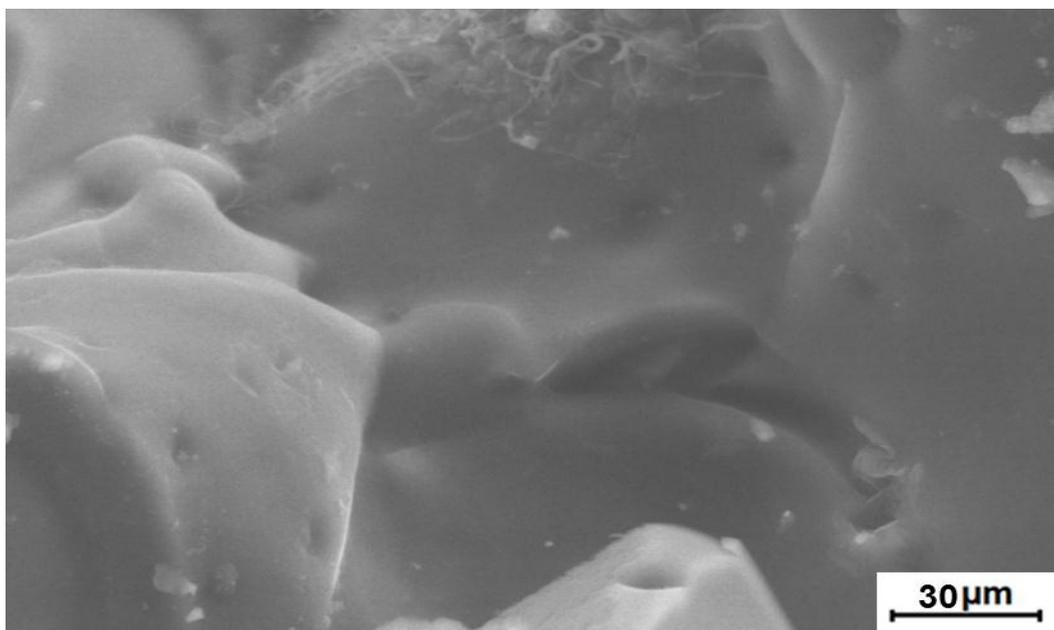


Figura 62. Micrografía MEB del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ (AAm/AM 100/0) (1 % TiO₂ y 1 % NNMBA).




Figura 63. Micrografía MEB del hidrogel híbrido de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ (AAm/AM 80/20) (1 % TiO₂ y 1 % NNMBA).

HOJAS DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES HÍBRIDOS OBTENIDOS A PARTIR DE ACRILAMIDA, ÁCIDO MALEICO Y DIÓXIDO DE TITANIO Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES
---------------	--

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
GARCÍA ROQUE, ALEXANDER JOSÉ	CVLAC	15288407
	e-mail	<u>alexanderjgarciar@gmail.com</u>
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Hidrogeles híbridos, dióxido de titanio, colorante orgánico.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
QUÍMICA	QUÍMICA DE LOS MATERIALES

Resumen (abstract):

Se sintetizaron hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido maleico)/TiO₂ mediante el método de polimerización por adición, utilizando como monómeros acrilamida (AAm) y ácido maleico (AM) y como fase inorgánica dióxido de titanio (TiO₂). Se comprobó la incorporación efectiva del TiO₂ en la matriz de la red polimérica de los hidrogeles a partir de la caracterización de los materiales por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Se estudió la influencia de la cantidad relativa de los monómeros, agente entrecruzante y fase inorgánica sobre las propiedades de hinchamiento en agua destilada y solución de azul de metileno (MB), observándose que el hinchamiento aumentó con el incremento del contenido del monómero ácido y con la disminución del porcentaje de agente entrecruzante, por otro lado los hidrogeles exhibieron una marcada reducción de la capacidad de hinchamiento cuando fueron sumergidos en la solución de azul de metileno. Se comprobó la preferencia de los hidrogeles híbridos para remover el colorante orgánico azul de metileno (MB) frente al naranja de metilo (NM) y rojo congo (RC), la formulación que obtuvo la mayor capacidad de remoción de colorante fue el hidrogel obtenido a partir de una relación de alimentación de AAm/AM/TiO₂ 80/20/1 que logró eliminar el 87 % del azul de metileno presente en la solución. Finalmente, los resultados obtenidos mostraron una clara evidencia de que estos materiales se pueden reutilizar para eliminar el azul de metileno en aguas a través del efecto combinado absorción-fotodegradación.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Banca Rojas de Gáscue	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	6524681
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
Arnaldo Ramírez	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	15288043
	e-mail	arnaldoluisramirez@gmail.com
	e-mail	
Jesús Lezama	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	jlezgar@gmail.com
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2019	07	04
-------------	-----------	-----------

Lenguaje: **SPA** _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
P.G.-GarcíaR,AlexanderJ.doc	Aplication/word

Alcance:

Espacial: Nacional

Temporal: Temporal

Título o Grado asociado con el trabajo: MAGISTER SCIENTIARUM EN QUÍMICA

Nivel Asociado con el Trabajo: MAGISTER SCIENTIARUM

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU N° 0975

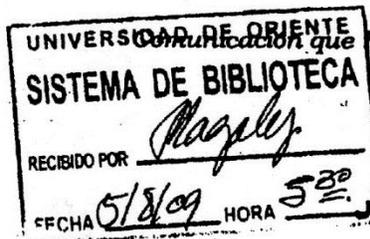
Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUMPELO
Secretario




C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : "los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización".



Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora



Lcdo. Alexander García