



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson

**Obtención de hidrogeles asistida por fotones gamma de
 ^{60}Co con nanopartículas de TiO_2 para remoción de azul de
metileno y cromo(VI)**

Tesis presentada para aspirar al título de Doctora en Tecnología Nuclear

Gloria Maribel Luna Aguilera

Directora: Dra. Florinella Muñoz, PhD.

Co-directora: Prof. Dra. Marta Litter

Quito, 01 de febrero de 2023



Comisión Nacional
de Energía Atómica



Universidad
Nacional
de San Martín

DERECHOS DE AUTOR

Esta Tesis podrá ser publicada en su totalidad o en forma parcial por el interesado, debiendo informar al Instituto Dan Beninson.

La propiedad intelectual de los resultados de los trabajos de tesis realizados será compartida entre el autor y el Instituto Dan Beninson (CNEA-UNSAM).

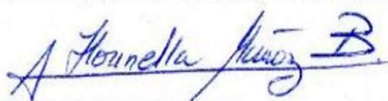
DECLARATORIA

Yo, Gloria Maribel Luna Aguilera, declaro que esta Tesis doctoral ha sido realizada por mi persona, y no ha sido presentada antes para ninguna disertación o calificación profesional.



Ing. Gloria Maribel Luna Aguilera, MSc.

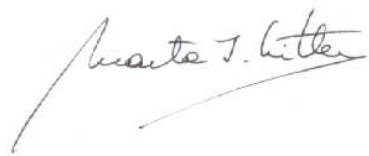
Yo, Dra. Florinella Muñoz Bisesti, en calidad de Directora de tesis, declaro que este trabajo de tesis ha sido realizado por la Ing. Gloria Maribel Luna Aguilera, MSc., bajo mi dirección.



Dra. Florinella Muñoz Bisesti, PhD.

Directora de tesis

Yo, Dra. Marta Litter, en calidad de Codirectora de tesis, declaro que este trabajo de tesis ha sido realizado por la Ing. Gloria Maribel Luna Aguilera, MSc., bajo mi codirección.



Prof. Dra. Marta Litter

Codirectora de tesis

DEDICATORIA

Dedicado en primer lugar a Dios, mi Padre celestial, creador y dador de todo, en Él confíe y puse en sus manos la importante decisión de emprender mis estudios de doctorado, Él me acompañó durante las diferentes etapas de esta Tesis, me dio la fortaleza para afrontar los momentos difíciles, me iluminó y dio la entereza para buscar soluciones y salir adelante con este complicado, pero muy fructífero proceso de disertación.

En segundo lugar y no por eso menos importante, gracias a mi esposo Miguel, mi compañero de vida y mi pilar emocional, quien se ha puesto al hombro a nuestra familia en numerosas ocasiones para permitir que yo dedicara mayor tiempo a la realización de mi Tesis, no solo ha sido un padre ejemplar, muy cariñoso con nuestros hijos, sino un excelente amigo al escucharme, apoyarme y alentarme para que superara las dificultades durante la Tesis. Miguel, le agradezco a Dios que te haya puesto en mi camino y a ti por decidir compartir tu vida conmigo, te amo.

También les agradezco a mis amados hijos Amelia y Francisco, ustedes también son otro pilar fundamental en mi vida. Lamento mucho haber tenido que alejarme por algunos meses de mi amado Panchito, cuando inicié mi doctorado, creo que fue una de las etapas más dolorosas en mi vida, mas esos sacrificios toman sentido ahora y provocan una gran satisfacción y orgullo en mi corazón por haber finalizado este doctorado. La llegada de Amelia durante de esta etapa también fue una hermosa experiencia y otro gran reto superado en familia.

Gracias inmensas a mi querida Directora de tesis, Dra. Florinella Muñoz, quien fue mi profesora en la universidad, directora de proyecto de titulación en pregrado y ahora directora de Tesis, que Dios la bendiga porque a pesar de sus importantes responsabilidades como Rectora y múltiples obligaciones que llenaban su agenda, me daba tiempo y supo brindarme su ayuda, guía y apoyo durante todo este proceso de disertación.

De igual manera mi profundo agradecimiento a mi Codirectora, Dra. Marta Litter, quien siempre ha estado presta a responder mis preguntas, corregir mis manuscritos, mantener reuniones presenciales o virtuales, de una manera asertiva y con una impresionante celeridad, gracias por guiarme y enseñarme a través de cada una de sus sugerencias y comentarios, la admiro muchísimo

no solo por su brillante carrera profesional sino también por su excelente calidad humana, es usted una guerrera admirable y un ejemplo a seguir, ha sido un honor tenerla como Codirectora en esta disertación.

No puedo dejar de agradecer a mi estimado amigo y compañero Dr. Roque Santos, sus palabras de aliento y positivismo me dieron, en muchas ocasiones difíciles, el ánimo y coraje necesario para continuar con esta disertación, también su punto de vista nuclear, su gran conocimiento en esa área y experiencia doctoral, me guiaron durante mis búsquedas bibliográficas e investigación a través de toda mi disertación.

Gracias también al Dr. Paul Vargas por brindarme su ayuda con su punto de vista relacionado con los POAs, es otro ejemplo a seguir en cuanto a investigación científica.

A mis entrañables colegas del Departamento de Ciencias Nucleares, gracias por su apoyo en los momentos cuando los necesité, Dios los bendiga siempre. Especial agradecimiento a Francisco Salgado quien allanó el camino para que se diera esta oportunidad de doctorado. También agradezco de corazón a mi querida institución la Escuela Politécnica Nacional.

Gracias al personal del Instituto Dan Beninson, Dra. Carla, Dr. Pisarev, Dra. Sarita, Adrián, Sandra, Valeria, a todos mis profesores de la especialización de Radioquímica y a mis compañeros.

Finalmente, quiero agradecer a mi madre, Piedad, motor de la perseverancia que me ha caracterizado en todos los proyectos que he emprendido en mi vida, gracias por darme la vida, su amor, su escucha y las mejores palabras de aliento, cuando más lo he requerido.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN	5
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. Hidrogeles	9
2.2. Clasificación de hidrogeles por el método de síntesis	10
2.2.1. Síntesis física	10
2.2.2. Síntesis química	10
2.3. Hidrogeles a base de polisacáridos	15
2.4. Hidrogeles con nanopartículas	21
2.5. Uso de hidrogeles en tratamiento de aguas	22
2.5.1. Contaminantes ensayados en esta Tesis	23
2.5.2. Métodos para la remoción de contaminantes	27
2.5.3. Técnicas de caracterización	40
3. METODOLOGÍA.....	43
3.1. Materiales.....	43
3.2. Obtención y caracterización de hidrogeles	43
3.2.1. Extracción de gomas de guarango (TG)	44
3.2.2. Síntesis de hidrogeles con radiación gamma	45
3.2.3. Síntesis de hidrogeles con radicales libres	51
3.2.4. Caracterización fisicoquímica de los hidrogeles	54
3.3. Uso de los hidrogeles sintetizados para remoción de contaminantes en solución acuosa... 56	
3.3.1. Uso de los hidrogeles sintetizados para la remoción de AM en solución acuosa	57
3.3.2. Ensayos de remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA en solución acuosa usando los hidrogeles sintetizados con APS	62
3.3.3. Degradación de AM con el uso de fotones gamma y el empleo de hidrogeles sintetizados con rayos gamma y con APS.....	65
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
4.1. Caracterización de hidrogeles	69
4.1.1. Hidrogeles sintetizados con radiación gamma.....	69
4.1.2. Hidrogeles sintetizados con radicales libres provenientes de APS	77
4.2. Caracterización química y térmica de hidrogeles	83
4.2.1. Caracterización química y térmica de hidrogeles sintetizados con radiación gamma... 83	

4.2.2. Caracterización química y térmica de hidrogeles sintetizados con APS como iniciador	95
4.3. Uso de los hidrogeles sintetizados para la remoción de AM en solución acuosa	109
4.3.1. Remoción de AM con hidrogeles sintetizados con rayos gamma	109
4.3.2. Remoción de AM con hidrogeles sintetizados con APS	121
4.3.3. Reutilización de los hidrogeles sintetizados con APS en la remoción de AM	127
4.3.4. Cinética de sorción e isothermas de equilibrio de hidrogeles sintetizados con rayos gamma en ensayos bajo oscuridad.....	129
4.3.5. Cinética de remoción de AM empleando hidrogeles sintetizados con rayos gamma bajo luz UV	134
4.3.6. Cinética de sorción e isothermas de equilibrio de hidrogeles sintetizados con APS en la oscuridad	135
4.3.7. Cinética de remoción de AM empleando hidrogeles sintetizados con APS bajo luz UV	139
4.4. Ensayos de remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA en solución acuosa usando los hidrogeles sintetizados con APS	141
4.4.1. Remoción de Cr(VI) en la oscuridad	141
4.4.2. Remoción de Cr(VI) bajo luz UV	142
4.4.3. Cinética de remoción de Cr(VI) bajo luz UV con hidrogeles sintetizados con APS.....	145
4.4.4. Reutilización de los hidrogeles sintetizados con APS en la remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA bajo luz UV	147
4.5. Degradación de AM bajo rayos gamma utilizando hidrogeles sintetizados con rayos gamma y con APS.....	148
4.6. Comparación de la disminución de concentración de AM entre los ensayos desarrollados bajo fotones gamma y bajo luz UV	151
CONCLUSIONES	154
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158
ANEXOS.....	179

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fotografías de: a) fuente de ^{60}Co y b) acelerador lineal de electrones. Antiguas instalaciones de la EPN, Quito, Ecuador	13
Figura 2. Esquema de decaimiento de ^{60}Co	14
Figura 3. Esquema del arreglo de lápices de ^{60}Co en módulos ubicados en un estante portafuentes [84]	15
Figura 4. Estructura de la goma de guarango.....	18
Figura 5. Fotografías de: a) árbol de guarango [92], b) vainas de guarango [96] y c) semillas de guarango	18
Figura 6. Estructura de la Inu [99]	20
Figura 7. Estructura del azul de metileno.....	24
Figura 8. Fotografías de: a) semillas de guarango, b) semillas de guarango tratadas con ácido sulfúrico, c) germen de semillas, d) gomas de semillas, e) hojuelas secas de gomas y f) gomas pulverizadas	45
Figura 9. Fotografías de: a) Instalación de irradiación gamma de la EPN, b) piscina con la fuente de ^{60}Co sumergida, c) cámara de irradiación de muestras, d) puerta e ingreso de la cámara de irradiación y e) ubicación de soportes y muestras para irradiar dentro de la cámara	47
Figura 10. Fotografías de: a) solución de Aam y TG (izquierda) y suspensión de Aam, TG y TiO_2 (derecha), b) solución de Aam e Inu (izquierda) y suspensión de Aam, Inu y TiO_2 (derecha), c) soluciones y suspensiones colocadas en recipientes de polipropileno, d) recipientes ubicados en el soporte de poliestireno, e) soluciones y suspensiones ubicadas dentro de la cámara de irradiación, f) termocupla para control de temperatura durante la irradiación, g) ventana plomada de la cámara de irradiación y h) soluciones y suspensiones expuestas a radiación gamma	49
Figura 11. Esquema de la síntesis de hidrogeles con el empleo de radiación gamma a partir de polisacárido y Aam, a) sin nanopartículas de TiO_2 y b) con nanopartículas de TiO_2	50
Figura 12. Esquema de la síntesis de hidrogeles de polisacárido y Aam con APS como agente iniciador, con MBA como agente reticulante y calentamiento; a) sin nanopartículas de TiO_2 y b) con nanopartículas de TiO_2	53
Figura 13. Fotografías del fotorreactor Luzchem ORG; a) cerrado, b) abierto y c) con las lámparas encendidas.....	58
Figura 14. Fotografías de a) gamma cell, b) soluciones de AM colocadas dentro del contenedor de la gamma cell antes de la irradiación y c) solución de AM antes de la irradiación	67
Figura 15. Fotografías de los hidrogeles: a) TG-g-Aam- TiO_2 , b) TG-g-Aam, c) Inu-g- Aam- TiO_2 y d) Inu-g-Aam, sintetizados por polimerización con radiación gamma	70
Figura 16. Esquema de la posible estructura de los hidrogeles sintetizados mediante copolimerización por injerto con radiación gamma compuestos por polisacáridos (PS) y Aam; a) sin y b) con nanopartículas de TiO_2	71

Figura 17. Fracción de gelación alcanzado por los hidrogeles de TG e Inu sintetizados a distintas dosis de radiación gamma	72
Figura 18. Porcentaje de hinchamiento alcanzado por los hidrogeles de TG e Inu sintetizados a distintas dosis de radiación gamma	74
Figura 19. a) Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo y b) fracción de gelación, alcanzado por los hidrogeles de TG e Inu sintetizados con la dosis óptima de 7,5 kGy de radiación gamma	76
Figura 20. Fotografías de los hidrogeles sintetizados por polimerización con radicales libres con iniciador: a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) Inu-g-Aam, d) Inu-g-Aam-TiO ₂	78
Figura 21. Esquema de la posible estructura de los hidrogeles sintetizados con radicales libres generados por APS compuestos por polisacáridos (PS); Aam, a) sin y b) con nanopartículas de TiO ₂	79
Figura 22. Fracción de gelación de hidrogeles de TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO ₂ , Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO ₂ sintetizados mediante radicales libres generados por APS y alta temperatura	80
Figura 23. Comparación entre la fracción de gelación de hidrogeles de TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO ₂ , Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO ₂ sintetizados mediante radicales libres provenientes de: (■) agente iniciador APS y (●) rayos gamma	81
Figura 24. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo y equilibrio de captación de agua alcanzado por los hidrogeles de TG e Inu sintetizados con APS	82
Figura 25. Espectros FTIR-ATR de las materias primas e hidrogeles sintetizados con radiación gamma: a) TG, b) TG-g-Aam, c) TG-g-Aam-TiO ₂ , d) Aam, e) Inu-g-Aam, f) Inu-g-Aam-TiO ₂ y g) Inu	84
Figura 26. Disminución de masa en función de la temperatura obtenida de los análisis TGA de: a) TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO ₂ y sus materias primas y b) Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO ₂ y sus materias primas	87
Figura 27. Flujo de calor en función de la temperatura obtenido de los análisis DSC de muestras secas de: a) TG, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) TG-g-Aam, d) Aam, e) Inu, f) Inu-g-Aam-TiO ₂ y g) Inu-g-Aam. Inserto: Flujo de calor en función de la temperatura en el rango indicado para: b) TG-g-Aam-TiO ₂ y c) TG-g-Aam	90
Figura 28. Micrografías SEM con 600x de magnificación de los xerogeles sintetizados con radiación gamma: a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO ₂	92
Figura 29. Número de cuentas por segundo por eV versus energía en keV de los rayos X característicos detectados en la semicuantificación de la composición elemental de TG-g-Aam	94
Figura 30. Espectros FTIR-ATR de las materias primas e hidrogeles sintetizados con APS: a) TG, b) TG-g-Aam, c) TG-g-Aam-TiO ₂ , d) Aam, e) MBA, f) Inu-g-Aam, g) Inu-g-Aam-TiO ₂ y h) Inu	96
Figura 31. Disminución de masa en función de la temperatura obtenida de los análisis TGA de: a) hidrogeles TG-g-Aam-TiO ₂ , Inu-g-Aam-TiO ₂ , sintetizados con APS, y sus materias	

primas; y b) hidrogeles TG-g-Aam-TiO ₂ , Inu-g-Aam-TiO ₂ sintetizados con rayos gamma e hidrogeles TG-g-Aam-TiO ₂ , Inu-g-Aam-TiO ₂ sintetizados con APS	99
Figura 32. Flujo de calor en función de la temperatura obtenida de los análisis DSC de muestras secas de: a) TG, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) TG-g-Aam, d) Aam, e) MBA, f) Inu, g) Inu-g-Aam-TiO ₂ y h) Inu-g-Aam. Inserto: Flujo de calor en función de la temperatura para: b) TG-g-Aam-TiO ₂ y c) TG-g-Aam. Todos estos hidrogeles se sintetizaron con APS	102
Figura 33. Micrografías SEM de los hidrogeles secos sintetizados con APS con 600x de magnificación para a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) Inu-g-Aam, d) Inu-g-Aam-TiO ₂ y 1000x de magnificación para Inu-g-Aam-TiO ₂	104
Figura 34. Número de cuentas por segundo por eV versus energía en keV de los rayos X característicos detectados en la semicuantificación de la composición elemental Inu-g-Aam-TiO ₂	107
Figura 35. Imágenes micrográficas SEM de una muestra de Inu-g-Aam-TiO ₂ sintetizado con APS: a) imagen sin semicuantificación, b) imagen con semicuantificación de carbono, oxígeno y titanio y c) imagen de semicuantificación de titanio	108
Figura 36. Porcentaje de remoción de AM en solución acuosa (C ₀ = 5 mg L ⁻¹) en la oscuridad con 500 rpm de agitación magnética por 6 h, pH 6,2 (no ajustado), usando como sorbente 10, 50, 100 y 150 mg de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma; a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO ₂	110
Figura 37. Efecto de la variación de la cantidad de sorbente sobre a) el porcentaje de remoción de AM en solución acuosa y b) la capacidad de sorción en el equilibrio, durante los ensayos en la oscuridad por 6 h, con 500 rpm de agitación magnética, a pH 6,2 (no ajustado), usando los hidrogeles sintetizados con rayos gamma	112
Figura 38. Disminución relativa de la concentración de AM en solución acuosa con C ₀ = 5mg L ⁻¹ expuestas a luz UV por 6 h, con 500 rpm de agitación magnética, a pH 6,2 (no ajustado), usando como sorbente 10, 50, 100 y 150 mg de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma; a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO ₂	115
Figura 39. Efecto de la variación de la cantidad de sorbente sobre la disminución de la concentración de AM en solución durante los ensayos bajo luz UV por 6 h, con 500 rpm agitación magnética, a pH=6,2 (no ajustado), al emplear los hidrogeles sintetizados con rayos gamma	116
Figura 40. Fotografía de TG-g-Aam e Inu-g-Aam durante el ensayo de remoción de AM bajo luz UV por a) 90 min y b) 240 min	118
Figura 41. Comparación de los espectros FTIR de Inu-g-Aam antes y después de la exposición a luz UV en los experimentos de degradación de AM en solución acuosa	120
Figura 42. Porcentaje de remoción de AM en solución con C ₀ = 5mg L ⁻¹ en la oscuridad con 500 rpm de agitación magnética por 6 h, pH 6,2 (no ajustado), usando como sorbente 10, 50, 100 y 150 mg de los hidrogeles sintetizados con APS; a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO ₂	122

Figura 43. Efecto de la variación de la cantidad de sorbente sobre: a) el porcentaje de remoción de AM en solución acuosa y b) la capacidad de sorción en el equilibrio, durante los ensayos en la oscuridad por 6 h, con 500 rpm de agitación magnética a pH 6,2 (no ajustado), usando los hidrogeles sintetizados con APS	123
Figura 44. Porcentaje de remoción de AM 5 mg L ⁻¹ en solución acuosa bajo luz UV por 6 h, con 500 rpm de agitación magnética, a pH 6,2 (no ajustado), usando como sorbente 10, 50, 80, 100 y 150 mg de los hidrogeles sintetizados con APS; a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO ₂	126
Figura 45. Efecto de la variación de la cantidad de sorbente sobre a) el porcentaje de remoción de AM en solución acuosa y b) la capacidad de sorción en el equilibrio, durante los ensayos bajo luz UV por 6 h, con 500 rpm de agitación magnética, a pH 6,2 (no ajustado), usando los hidrogeles sintetizados con APS	127
Figura 46. Porcentaje de AM removido en tres ciclos de utilización de TG-g-Aam-TiO ₂ e Inu-g-Aam-TiO ₂ sintetizados con APS, usando 50 mg de los hidrogeles al cabo de 240 min por ciclo	129
Figura 47. Ajuste lineal de la cinética de sorción al modelo de a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden y c) intrapartícula de Weber-Morris, para los ensayos de remoción de AM con 50 mg de Inu-g-Aam-TiO ₂ en la oscuridad	130
Figura 48. Ajuste de los datos experimentales de la remoción de AM al modelo cinético de pseudo-primer orden con TG-g-Aam-TiO ₂ sintetizado con rayos gamma, durante 180 min bajo exposición a luz UV	135
Figura 49. Ajuste lineal de la cinética de sorción de AM sobre Inu-g-Aam al modelo de a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden y c) difusión intrapartícula	136
Figura 50. Ajuste de los datos experimentales de la remoción de AM al modelo cinético de pseudo-primer orden empleando TG-g-Aam-TiO ₂ sintetizado con APS, durante 240 min bajo exposición a luz UV	140
Figura 51. Porcentaje de remoción de Cr(VI) en solución acuosa con [Cr(VI)] ₀ = 0,8 mM y EDTA 1 mM, con agitación magnética de 500 rpm, a pH 2, realizados en la oscuridad por 120 min, usando 10, 50, 80 y 100 mg de: a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO ₂ , c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO ₂ , sintetizados con APS	142
Figura 52. Porcentaje de remoción de Cr(VI) en solución acuosa con [Cr(VI)] ₀ = 0,8 mM y EDTA 1 mM, expuestas a luz UV por 120 min, con 500 rpm de agitación magnética de 600 rpm, pH 2, usando 10, 50, 80 y 100 mg de a) TG-g-Aam-TiO ₂ , b) Inu-g-Aam-TiO ₂ , c) TG-g-Aam y d) Inu-g-Aam, sintetizados con APS	145
Figura 53. Ajuste lineal de la cinética de remoción de Cr(VI) al modelo de pseudo-primer orden al emplear a) TG-g-Aam-TiO ₂ y b) Inu-g-Aam-TiO ₂ , sintetizados con APS, bajo luz UV	146
Figura 54. Fotografía de las soluciones de Cr(VI) en presencia de EDTA con TG-g-Aam-TiO ₂ (50 mg) antes y después del tratamiento de Cr(VI) bajo luz UV	147
Figura 55. Porcentaje de Cr (VI) removido en tres ciclos de reutilización de los hidrogeles sintetizados con APS y nanopartículas, al emplear 50 mg de cada uno de ellos	148

Figura 56. Disminución de la concentración de AM en solución expuestas a rayos gamma al emplear los hidrogeles a) sintetizados con rayos gamma y b) sintetizados con APS ...	151
Figura 57. Degradación de AM en solución acuosa bajo exposición a fotones UV y radiación gamma, al utilizar hidrogeles sintetizados con rayos gamma	152
Figura 58. Degradación de AM en solución acuosa bajo exposición a fotones UV y radiación gamma, al emplear hidrogeles sintetizados con APS	153

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de los experimentos de remoción de contaminantes en soluciones acuosas realizados al utilizar los hidrogeles sintetizados en esta investigación	57
Tabla 2. Resultados del análisis elemental SEM-EDS de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma	94
Tabla 3. Resultados del análisis elemental SEM-EDS de los hidrogeles TG-g-Aam e Inu-g-Aam sintetizados con APS	106
Tabla 4. Resultados del análisis elemental SEM-EDS de una muestra de Inu-g-Aam-TiO ₂ sintetizado con APS	107
Tabla 5. Parámetros de ajuste de los datos experimentales, obtenidos de la cinética de sorción de TG-g-Aam-TiO ₂ e Inu-g-Aam-TiO ₂ , a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y modelo de difusión intrapartícula	131
Tabla 6. Parámetros de ajuste de las isothermas de sorción en el equilibrio para los datos experimentales obtenidos en los ensayos de sorción en la oscuridad de Inu-g-Aam-TiO ₂	133
Tabla 7. Parámetros de ajuste de los datos experimentales, obtenidos de la cinética de sorción de AM en la oscuridad al emplear Inu-g-Aam, a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y modelo de difusión intrapartícula.....	137
Tabla 8. Parámetros de ajuste de las isothermas de sorción en el equilibrio para los datos experimentales obtenidos en los ensayos de sorción en la oscuridad con Inu-g-Aam....	139

RESUMEN

En este trabajo se usó el método de radicales libres para sintetizar hidrogeles de goma de guarango-acrilamida (TG-Aam), e inulina-acrilamida (Inu-Aam), con y sin la inclusión de nanopartículas de TiO_2 en la estructura. Los radicales libres se generaron de dos formas: 1) por irradiación de la solución acuosa de polisacáridos y acrilamida con rayos gamma de ^{60}Co , y 2) por la adición de persulfato de amonio (APS) como agente químico iniciador a las soluciones y calentamiento.

La reacción de copolimerización por injerto de la poliacrilamida sobre las gomas de guarango e inulina, respectivamente, permitió la obtención de hidrogeles de estructura tridimensional. Los hidrogeles fueron caracterizados física, química y morfológicamente a través de los análisis de la fracción de gelación, el porcentaje de hidratación, los datos obtenidos por espectroscopía infrarroja acoplada con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopia electrónica de barrido con espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).

Los hidrogeles fueron utilizados en la decoloración de azul de metileno (AM) y en la remoción de cromo hexavalente, Cr(VI) , en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en solución acuosa, bajo condiciones de oscuridad y bajo exposición a luz UV.

De los ensayos de degradación del colorante bajo luz UV, se concluyó que el uso del hidrogel de goma de guarango copolimerizado por injerto con acrilamida y nanopartículas de TiO_2 , denominado TG-g-Aam- TiO_2 , sintetizado con iniciador persulfato de amonio (APS), produjo en 180 min la mayor disminución de la concentración de AM bajo luz UV (quedando 10% de la concentración inicial), y los datos se ajustaron muy bien al modelo cinético de pseudo-primer orden ($R^2 = 0,9964$).

Tanto TG-g-Aam- TiO_2 como el hidrogel de inulina copolimerizado por injerto con acrilamida y nanopartículas de TiO_2 , denominado Inu-g-Aam- TiO_2 , sintetizado con

APS como iniciador, produjeron una alta disminución de la concentración de Cr(VI) en presencia de EDTA después de 60 y 75 min bajo luz UV (quedando 0,07% y 0,17% de la concentración inicial, respectivamente). En este caso también el modelo de pseudo-primer orden fue el que mejor describió la cinética del proceso (R^2 de 0,9408 y 0,9652 respectivamente).

Ambos hidrogeles pudieron ser reutilizados durante tres ciclos bajo luz UV, mostrando que la capacidad de remoción de AM y Cr(VI) disminuyó en apenas 4 y 1%, respectivamente, entre el primero y tercer ciclo de uso.

Los hidrogeles también fueron empleados en ensayos de remoción de AM bajo exposición a fotones gamma aplicando dosis de entre 20 y 300 Gy, y esos resultados se compararon con los obtenidos en los ensayos bajo exposición a luz UV. La baja tasa de dosis del equipo que se tuvo que utilizar para estos ensayos influyó notablemente en los resultados.

ABSTRACT

In this Doctoral Thesis, the free radical method was used to synthesize hydrogels from tara gum-acrylamide (TG-Aam), and inulin-acrylamide (Inu-Aam), with and without the inclusion of TiO_2 nanoparticles in the network of the hydrogels. Free radicals were generated by two pathways, the first one by irradiation of raw materials solutions with gamma rays, and the second one by adding an initiating agent (ammonium persulfate, APS) to these solutions followed by heating. The graft copolymerization of acrylamide onto the tara gum and inulin, respectively, allowed the formation of three-dimensional hydrogels.

The physical, chemical, and morphological characterization of the hydrogels was made by measuring the gelation fraction, swelling percentage, infrared coupled attenuated total reflectance spectroscopy, thermogravimetry analysis, differential scanning calorimetry, and scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy.

The hydrogels were employed in the degradation of methylene blue (MB) and removal of Cr(VI) in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), both in aqueous solutions under two conditions, in the dark and under UV light exposure.

Results of the degradation of the dye under UV light showed that the hydrogel of tara gum graft copolymerized with acrylamide and TiO_2 nanoparticles, synthesized with initiator and denoted by TG-g-Aam- TiO_2 , reached the highest decrease of MB concentration (10% of MB initial concentration). The pseudo-first-order kinetic model fitted very well the data ($R^2 = 0,9964$).

The TG-g-Aam- TiO_2 hydrogel and the hydrogel of inulin graft copolymerized with acrylamide and TiO_2 nanoparticles, synthesized with initiator and denoted by Inu-g-Aam- TiO_2 , achieved the best decrease of the Cr(VI) concentration in EDTA (0,07% y 0,17% of Cr(VI) initial concentration) in 60 and 75 min respectively. The pseudo-first-order kinetic model also fitted well this data ($R^2 = 0,9408$ and 0,9652 respectively).

Both hydrogels could be reused for three cycles under UV light, showing that the removal capacity of AM and Cr(VI) decreased only 4 and 1%, respectively, between the first and third cycle of use.

The hydrogels were also used in AM removal assays under gamma photon exposure applying doses between 20 and 300 Gy, and these results were compared with those obtained in the tests under exposure to UV light. The low dose rate of the equipment that had to be used for these trials significantly influenced the results.

1. INTRODUCCIÓN

Los polisacáridos son polímeros naturales que se han utilizado en varias áreas de investigación como liberación de fármacos, fabricación de nanomateriales, obtención de adsorbentes para tratamiento de aguas, como estabilizantes y emulsionantes de alimentos, entre otras [1–5]. Los polisacáridos se componen de estructuras de carbohidratos unidas por enlaces glicosídicos, y las ventajas que poseen sobre los polímeros sintéticos son mayor biodegradabilidad, no toxicidad y bajo costo [6,7].

Los galactomananos son polisacáridos neutros usados comúnmente como agentes gelificantes, espesantes y estabilizantes [8]. Las gomas son galactomananos de origen vegetal y han llamado la atención por su capacidad de mejorar la viscosidad y suspensión en formulaciones o por su buen desempeño como adsorbentes. La desventaja de las gomas es su baja resistencia a la degradación mediada por microorganismos; sin embargo, se puede mejorar la resistencia de las gomas al ataque microbiano mediante la copolimerización por injerto [9,10].

Las gomas de guarango, TG por sus siglas en inglés *Tara gum*, se obtienen del árbol de Tara (*Caesalpinia spinosa*) que se puede encontrar en varios países de Sudamérica [11,12]. TG es una goma de bajo costo que se extrae de las semillas del árbol de Tara [13]. Su estructura está compuesta por una cadena lineal en la que se repite una molécula de manosa por cada tres de galactosa [14,15]. Las gomas se destacan como buenos espesantes y estabilizantes, y presentan un buen comportamiento reológico en soluciones acuosas según Sittijijyothin y col. [16]. Estos autores trabajaron con gomas de guarango y algarrobo, encontrando que los valores de viscosidad intrínseca para goma de algarrobo ($\eta = 11.03 \text{ dl/g}$) fueron menores que los obtenidos para TG cruda ($\eta = 14.96 \text{ dl/g}$) y purificada ($\eta = 16.46 \text{ dl/g}$). TG no es tóxica y presenta buenas propiedades reológicas, por lo cual se la ha empleado como aditivo alimentario y como parte de formulaciones de alimentos. Huamaní-Meléndez y col. [17] prepararon mezclas acuosas de TG con caseinato de sodio de la leche y proteína concentrada de trigo. Las dos mezclas mostraron un incremento en la viscosidad, principalmente causado por el carácter hidrofílico de

la TG, dado por la presencia de puentes de hidrógeno. Los resultados mostraron una interacción aceptable entre la goma y las proteínas debido al comportamiento pseudoplástico de la TG en soluciones acuosas, cualidad que no cambió después de haberla mezclado con las proteínas. Por otro lado, las características de agente espesante y estabilizante de la TG también han sido estudiadas en el ámbito de los polímeros. Nuvoli y col. [18] obtuvieron filmes a base de gelatina de pescado, TG y glicerol. Los autores determinaron que el uso de TG molida en la síntesis de los filmes influyó positivamente en su estabilidad térmica, pues resistieron temperaturas superiores a 300 °C. Las micrográficas indicaron que los filmes fueron homogéneos por la buena dispersión de TG en la superficie. Se concluyó que la inclusión de TG contribuyó al mejoramiento de la estructura, estabilidad térmica y desempeño mecánico de los filmes obtenidos.

Otra novedosa aplicación de la TG es en la síntesis de nuevos materiales como los hidrogeles [19,20]. Los hidrogeles son materiales formados por cadenas poliméricas hidrofílicas dispuestas en redes de tres dimensiones [21,22], que son capaces de absorber grandes cantidades de fluidos [1,13,23]. La polimerización por injerto es un método ampliamente utilizado para sintetizar hidrogeles [24], y una técnica interesante para realizar esa polimerización es el empleo de radiaciones ionizantes [22,25]. Hay algunas ventajas al inducir la formación de injertos en polímeros con radiaciones ionizantes respecto de la síntesis química convencional; una de ellas es que se evita el uso de compuestos tóxicos como iniciadores y catalizadores, dado que la energía ionizante impartida es suficiente para iniciar y acelerar las reacciones de polimerización [26]. Abd Alla y col. fabricaron hidrogeles superabsorbentes a base de TG y ácido acrílico (AAc) con el empleo de radiación gamma. La formación de radicales libres debido a la incidencia de radiación gamma sobre mezclas acuosas de TG/AAc dio lugar a la polimerización por injerto de AAc sobre las cadenas de la TG, creando hidrogeles con redes semiinterpenetradas. El más alto grado de hinchamiento de estos hidrogeles al sumergirlos en agua fue de alrededor de 7500% y la resistencia al esfuerzo para los hidrogeles de TG/AAc fue mayor en comparación con los hidrogeles elaborados solo con AAc [13].

Otro polisacárido extensamente utilizado para la producción de biopolímeros es la inulina [27,28], aquí abreviada como Inu, que es un polisacárido de cadena lineal obtenido de algunos tubérculos y está compuesta por unidades de fructosa [29–31]. La Inu es una fibra soluble y fermentable usada como componente de alimentos prebióticos [32] y como suplemento mejorador de la inmunidad empleado en la dieta de algunos animales [33]. Asimismo, la Inu ha sido usada en la producción de biopolímeros para aplicaciones biomédicas [27], y sistemas de liberación controlada de fármacos [28]. Entre los usos novedosos de la Inu, están la síntesis de materiales como los hidrogeles. Sánchez-Moreno y col. [34] sintetizaron dos hidrogeles bajo irradiación con haces de electrones acelerados de soluciones acuosas de Inu y acrilamida (Inu-Aam) e Inu y alcohol polivinílico (Inu-PVA). El más alto grado de hinchamiento (3013%) fue obtenido por el hidrogel Inu-Aam. Los resultados de espectroscopía FTIR y Raman confirmaron la formación de los nuevos materiales, y los termogramas mostraron que el hidrogel sintetizado con Aam presentaba mayor estabilidad térmica

La gran capacidad de captación de líquidos que presentan los hidrogeles ha potenciado su uso en el tratamiento de aguas contaminadas, siendo materiales aptos para la remoción de compuestos recalcitrantes como los colorantes [35][36]. La descarga sin previo tratamiento de aguas contaminadas con colorantes causa daños perjudiciales para el ambiente, especialmente para los cuerpos de agua debido a la toxicidad de estas descargas [37–39]. El colorante azul de metileno (AM) es un compuesto ampliamente utilizado y considerado como tóxico [40]. Por esta razón, varias investigaciones se han centrado en la síntesis y uso de materiales orgánicos y de bajo costo usados en la remoción tanto de AM como de otros colorantes [41–43]. Entre los nuevos materiales que se han usado en la remoción de colorantes, están justamente los hidrogeles, que se han destacado como eficientes materiales sorbentes [20,24,44].

La inclusión de nanopartículas y otros compuestos de tamaño nanométrico en la síntesis de hidrogeles puede mejorar sus propiedades y reforzar efectos deseados [3,45,46]. Chen y col. [47] prepararon hidrogeles superabsorbentes usando nanopartículas de sílice hibridadas con grupos etenilo con las que se obtuvieron

buenas estructuras de redes en tres dimensiones. Olad y col. [21] sintetizaron hidrogeles compuestos de cadenas poliméricas de AAc copolimerizado con Aam a las que se añadieron nanohojas de óxido de grafeno con alcohol polivinílico; este aditivo tuvo un efecto significativo en el incremento de la porosidad y el mejoramiento tanto de las propiedades mecánicas como de la capacidad de captación de agua del hidrogel.

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material de bajo costo, no tóxico, que tiene una excelente capacidad fotocatalítica [48,49] y ha sido considerado como mejorador del desempeño de hidrogeles al aplicarlos en la degradación fotocatalítica de colorantes [50,51]. Wang y col. [52] fabricaron hidrogeles de poliacrilamida/laponita/ TiO_2 , cuyas micrografías mostraron que la laponita y el TiO_2 formaban una microestructura uniforme que contribuyó a la obtención de un hidrogel con alta resistencia mecánica y una excelente resistencia a la fatiga.

Por lo antes mencionado, el objetivo de esta investigación doctoral busca contribuir al estado del arte al plantear la novedosa síntesis de hidrogeles con los polisacáridos TG e Inu, y la inclusión de nanopartículas de TiO_2 en sus redes tridimensionales. Se ensayó la síntesis de estos hidrogeles mediante el uso de radicales libres obtenidos a partir de radiación gamma y a partir de precursores químicos. Estos nuevos y prometedores materiales fueron utilizados como sorbentes para la remoción de AM. Se evaluó cuáles de estos hidrogeles eran los más resistentes frente a la exposición a fotones UV. Los más estables también fueron empleados como fotocatalizadores para la remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA. Finalmente, todos los hidrogeles fueron expuestos a fotones gamma para comparar su eficiencia en la degradación de soluciones de AM, respecto a la remoción obtenida al emplear fotones UV.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Hidrogeles

Los hidrogeles son polímeros de cadenas altamente hidrófilas y tridimensionales [21,22], unidas por enlaces físicos o químicos [46,53], que pueden absorber grandes cantidades de agua o fluidos corporales [1,13,23], y moléculas solubles como colorantes [36,37,47,54] o fármacos [55,56], como así también iones de metales pesados [34,51,57,58].

Según la literatura, los hidrogeles se pueden clasificar según diversos criterios como: el tipo de polímero que los componen (naturales o sintéticos), su conformación química (amorfa, semicristalina o cristalina), su apariencia física (matriz, filme o microesfera), su composición polimérica (homopolimérica, copolimérica, multipolimérica, redes interpenetradas), la carga eléctrica de su red (iónico, no iónico, anfotérico, zwitteriónico), su estado físico (sólido, líquido, mucoadhesivo), el mecanismo o método empleado en su síntesis (químico o físico), incluyendo el entrecruzamiento (*crosslinking*) [46,59,60].

Los hidrogeles compuestos por materiales naturales han ganado atención por ser biocompatibles, biodegradables, tener bajos costos y contar con una amplia gama de materias primas de fácil acceso como celulosa, almidón, polisacáridos, péptidos, quitosano, entre otros. [20,61]. Estos hidrogeles, a diferencia de los que poseen componentes sintéticos derivados del petróleo, se pueden emplear sin riesgo de presentar toxicidad en aplicaciones alimenticias, liberación controlada de fármacos, implantes biomédicos, bioingeniería de tejido y medicina regenerativa, encapsulamiento celular, biosensores, agricultura, purificación de agua, etc. [1,60,62]. Sin embargo, el criterio de clasificación por el método de síntesis para la obtención de hidrogeles es uno de los más difundidos [59,63] y, por ello, se lo amplía a continuación.

2.2. Clasificación de hidrogeles por el método de síntesis

Existen varios métodos utilizados para sintetizar hidrogeles, que pueden ser resumidos de forma general en dos clases: síntesis por vía física y síntesis por vía química. Estos métodos son los usuales para provocar el entrecruzamiento entre polímeros naturales y/o sintéticos, y obtener hidrogeles con la red tridimensional característica [20,24,64].

2.2.1. Síntesis física

En la síntesis física, las cadenas poliméricas de los hidrogeles se unen a través de fuerzas de cohesión como interacciones iónicas, puentes de hidrógeno, formación de complejos e interacciones hidrófobas; no se generan enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas [24,35].

Estos hidrogeles presentan una vida media corta, y su formación suele ser reversible, lo cual se considera una ventaja para utilizarlos en la liberación controlada de fármacos en corto tiempo [1,46]. También se usan en alimentos y biomedicina debido a que no se emplean agentes entrecruzantes tóxicos en su protocolo de síntesis [60].

2.2.2. Síntesis química

En la síntesis química, las redes poliméricas de los hidrogeles se ensamblan a través de enlaces covalentes generados por reacciones químicas, polimerización con radicales libres, polimerización por irradiación con alta energía y polimerización por injerto [20,21,49,65].

Los hidrogeles obtenidos por este método de síntesis no son reversibles, esto quiere decir que, los enlaces covalentes que forman sus estructuras son permanentes y no se rompen al cambiar las condiciones del medio como, por ejemplo, variación de pH que puede alterar interacciones físicas (puentes de hidrógeno o interacciones iónicas) que actúan en la síntesis física de hidrogeles, ocasionando que aquellos sean reversibles [35].

Entre algunas aplicaciones de hidrogeles sintetizados por métodos químicos se pueden mencionar la remoción de colorantes [19,66,67] e iones metálicos [34,51,57] de aguas y la liberación controlada de fármacos [55,68].

El entrecruzamiento químico por radicales libres es un método muy extendido en la preparación de hidrogeles; se utiliza para obtener hidrogeles a partir de un monómero de bajo peso molecular en presencia de un agente entrecruzante, por ejemplo, la N,N'-metilenbisacrilamida [60]. Esta reacción de polimerización consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación [24,35].

Como agentes iniciadores para la generación de radicales libres, se suelen utilizar compuestos como el persulfato (de amonio, potasio o sodio) [37,54,69], entre otros [3]. También es común el uso de agentes activadores o catalizadores como, por ejemplo, la N,N,N',N'-tetrametiletiléndiamina (TEMED) [44,64,70].

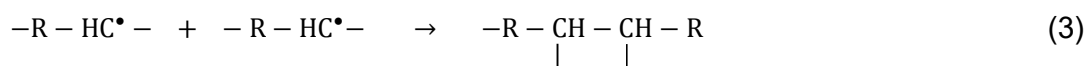
La iniciación ocurre por la descomposición de los iniciadores en presencia de luz, calor, reacciones redox, radiación gamma o UV. Se originarán especies radicalarias que se combinarán entre sí y permitirán la propagación de las cadenas poliméricas que conformarán las redes tridimensionales de los hidrogeles, las cuales se unirán mediante enlaces covalentes. Finalmente, la terminación se suele dar por reacciones de combinación o desproporción [24,35,59].

Otra alternativa para inducir la polimerización de las cadenas para formar hidrogeles es el uso de radiación ionizante o de alta energía como la radiación gamma, electrones acelerados (*E-beam*) y luz ultravioleta [24,46]. En comparación con los métodos químicos convencionales para inducir la polimerización de las redes de hidrogeles, las radiaciones ionizantes presentan ventajas tales como el uso de temperatura ambiente (TA) y que no necesitan agentes entrecruzantes, iniciadores, ni catalizadores [35,60], que podrían llegar a ser agentes tóxicos [25,26,71,72].

Entre las reacciones de polimerización para la síntesis química de hidrogeles, la copolimerización por injerto (*graft copolymerization*) es un procedimiento extensamente utilizado [21,24,69]. Esta copolimerización ocurre por la propagación de radicales generados sobre las cadenas o esqueletos de los polímeros debido a la presencia de radicales libres formados por irradiación con alta energía, por agentes iniciadores o por reacciones redox [73]. Sobre los esqueletos poliméricos con radicales se añade el o los compuestos que se desea injertar; éstos suelen ser cadenas homopoliméricas o monómeros reactivos, que se unen al esqueleto polimérico a través de enlaces covalentes [24,74].

El tamaño y distribución de los injertos sobre el esqueleto de la cadena polimérica principal definen las propiedades químicas, físicas o mecánicas de los polímeros injertados [74]. Por ello, la copolimerización por injerto es una herramienta útil para incorporar propiedades específicas al esqueleto de una cadena polimérica natural, como el incremento de la resistencia mecánica [75] o la estabilidad térmica, sin perder su capacidad de degradación debido a la acción de microorganismos, es decir pudrición, propiedad conocida como biodegradabilidad [6,46,62].

Como se mencionó antes, una de las técnicas más favorables para llevar a cabo la copolimerización por injerto es la irradiación con radiaciones ionizantes [22,25,65]. Es así que, al irradiar soluciones acuosas de polímeros con radiaciones gamma o electrones acelerados, éstos causan la radiólisis del agua, como se observa en la ecuación 1. En este proceso, se forman principalmente radicales hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$), los cuales pueden abstraer hidrógenos de las cadenas poliméricas y/o monómeros ($-\text{R}-\text{CH}_2-$), y formar radicales como se observa en la ecuación 2. Así se crean macrorradicales y/o radicales de monómeros ($-\text{R}-\text{HC}^\bullet-$) que se unen formando enlaces covalentes entre las cadenas, como se observa en la ecuación 3, con lo cual se forman las redes tridimensionales de los hidrogeles [35,59,76,77].



El control de la formación de entrecruzamientos con la utilización de radiaciones ionizantes es un proceso sencillo que se realiza con el cambio de la dosis impartida, lo cual se consigue simplemente con una variación del tiempo de irradiación [13,58,78].

Entre los dispositivos generadores de radiaciones de alta energía, como las radiaciones gamma y los electrones acelerados, empleados para sintetizar hidrogeles, se pueden mencionar las fuentes de ^{60}Co y los aceleradores lineales de electrones. Una fotografía de cada una de estas instalaciones se puede apreciar en las Figuras 1a y 1b, respectivamente [34,72].

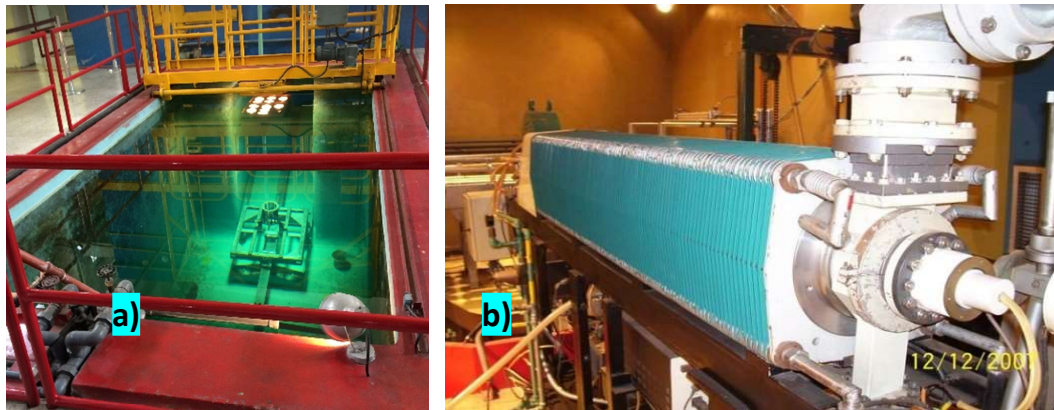


Figura 1. Fotografías de: a) fuente de ^{60}Co y b) acelerador lineal de electrones. Antiguas instalaciones de la EPN, Quito, Ecuador

Fuentes de ^{60}Co

La radiación gamma es una radiación electromagnética de baja longitud de onda (valores inferiores a 10^{-3} nm) y alta frecuencia (valores mayores a 3×10^{20} Hz) [79], es decir de alta energía, emitida por el decaimiento de un núcleo atómico de un radioisótopo desde un estado inestable de alta energía a un estado estable de baja energía. También se produce por aniquilación de un positrón en reposo al encontrarse con su antimateria, el electrón. La aniquilación de ambas partículas subatómicas convierte sus masas en energía que se emite como radiación gamma [80–82].

La radiación gamma es la radiación de alta energía más utilizada, y el ^{60}Co es la fuente de emisión de radiación gamma más ampliamente usada debido a su larga vida media [6], aunque también se usa el ^{137}Cs en equipos pequeños con fines de investigación [71].

El núcleo atómico de ^{60}Co decae con una vida media de 5,27 años a ^{60}Ni emitiendo una partícula beta de 0,32 MeV con una probabilidad de 99,88%. Dado que este núcleo de ^{60}Ni se encuentra en estado excitado, emite inmediatamente dos fotones gamma de energía de 1,17 y 1,33 MeV cada uno, con lo que se convierte en un núcleo estable [83]. En la Figura 2, se observa el esquema de decaimiento mencionado.

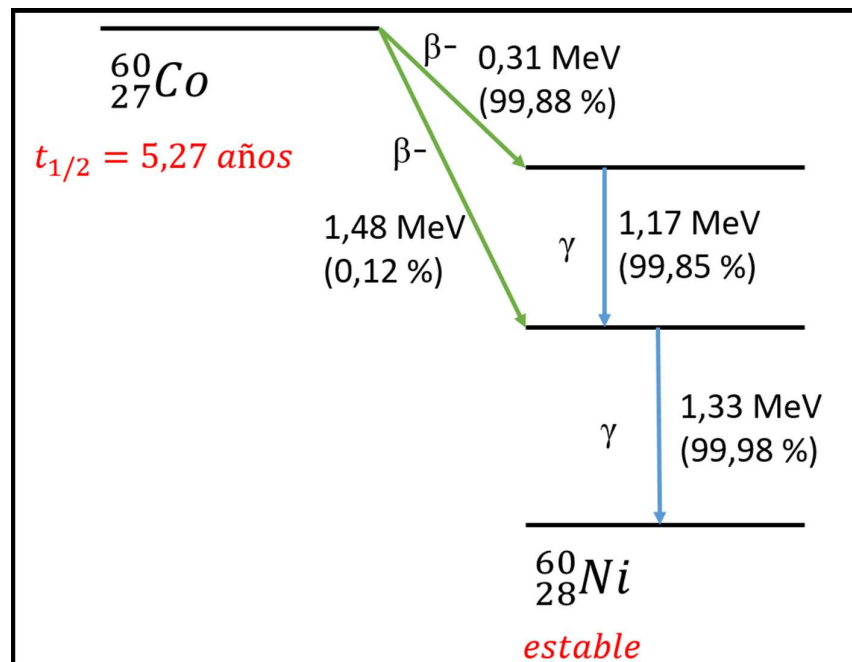


Figura 2. Esquema de decaimiento de ^{60}Co

El ^{60}Co se produce artificialmente al exponer ^{59}Co a un flujo de neutrones generado dentro de un reactor nuclear. Los núcleos de ^{59}Co absorben un neutrón convirtiéndose en núcleos inestables de ^{60}Co . Una fuente de ^{60}Co está constituida por barras metálicas en forma de lápices que tienen encapsulado en su interior pequeños cilindros, conocidos como pastillas, de ^{60}Co . Los lápices se organizan en módulos y éstos se colocan en estantes portadores o *racks*. En la Figura 3, se

observa un esquema de una fuente de ^{60}Co [84]. La fuente así constituida se puede usar en instalaciones de irradiación multipropósito de diversos productos; por ejemplo, se pueden irradiar alimentos como papas para incrementar su vida útil y retardar el crecimiento de brotes, o se puede irradiar material médico descartable para esterilizarlo, entre otras aplicaciones [85].



Figura 3. Esquema del arreglo de lámpices de ^{60}Co en módulos ubicados en un estante portafuentes [84]

2.3. Hidrogeles a base de polisacáridos

El uso de hidrogeles a base de polímeros naturales se ha incrementado debido a sus características de no toxicidad, biocompatibilidad, por ser amigables con el

ambiente y, también, por su efectividad en aplicaciones en bioingeniería de tejidos y medicina regenerativa [1,22].

Los hidrogeles sintetizados con polisacáridos naturales han mostrado mejores propiedades respecto a los sintéticos, dado que son renovables y sustentables respecto a los polímeros sintéticos derivados del petróleo, además de no presentar riesgo tóxico para aplicaciones en alimentos o biomedicina [1,24,86]. Por ejemplo, Du y col. [87] sintetizaron hidrogeles de muy alta capacidad de adsorción para la remoción del colorante rodamina B en agua. Estos hidrogeles se sintetizaron con el polisacárido goma xantana por polimerización por injerto con AAc, iniciándose la reacción de polimerización mediante el empleo de electrones acelerados. La capacidad de adsorción del colorante en el hidrogel fue de 2612 mg g⁻¹ y de 2777 mg g⁻¹ a 293 y 323 K, respectivamente, y la remoción eficiente se mantuvo hasta por cinco ciclos de adsorción-desorción.

a) Polisacáridos

Los polisacáridos están constituidos por carbohidratos unidos entre sí por enlaces glucosídicos. Entre sus ventajas frente a los polímeros sintéticos, se puede mencionar que no son tóxicos, son biodegradables y son materiales de bajo costo [7,88]. Los polisacáridos se han utilizado ampliamente en investigaciones sobre liberación de fármacos para tratamiento de cáncer, como nanomateriales híbridos con óxidos metálicos, adsorbentes de contaminantes en aguas, estabilizadores y emulsionantes de alimentos, entre otras [1–5].

El alto porcentaje de hinchamiento y capacidad de sorción que presentan los hidrogeles formados a base de gomas, así como su naturaleza biodegradable, que los hacen amigables con el medio ambiente, ha impulsado su empleo en el tratamiento de aguas, y se han utilizado con éxito para la remoción de colorantes [20,67,69,87,89] e iones metálicos en aguas [34,58,69].

Los galactomananos son una clase de polisacáridos neutros usados generalmente como agentes gelificantes, espesantes y estabilizantes [8,90]. Entre ellos, **las**

gomas, que tienen origen vegetal, presentan muy buenas propiedades tales como una excelente viscosidad y buena respuesta a estímulos. Se usan como adsorbentes, a pesar de que presentan una mala resistencia a la descomposición por microorganismos [10,91].

Un proceso que puede corregir esa desventaja es la copolimerización por injerto, que mejora no solo la resistencia de las gomas al ataque microbiano, sino que puede mejorar su comportamiento reológico, su capacidad de estímulo-respuesta, su capacidad hidrofílica-hidrofóbica, etc., debido a la introducción de nuevos grupos funcionales (por ejemplo, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{C}=\text{O}(\text{NH}_2)$, etc.) dentro de la estructura de las gomas, lo que mejora sus propiedades intrínsecas [9,73].

Entre las gomas más conocidas, se encuentran la goma guar, la goma garrobina, el tragacanto, la goma arábica, la goma xantana, la k-carragenina y el alginato [9,22]. Sin embargo, otras, como la goma de guarango, han despertado gran interés en investigadores de Sudamérica por ser una goma originaria de esta región.

b) Goma de guarango

El árbol de tara o guarango (*Caesalpinia spinosa*) es un árbol nativo de varios países de América del Sur como Perú, Bolivia, Colombia, Ecuador, Venezuela y Argentina [11,12,92]. La goma de guarango o de tara, que se abreviará como TG en este documento, es un polvo de bajo costo obtenido del endospermo de las semillas secas del árbol de guarango [13,93]. El esqueleto de la TG está compuesto por cadenas lineales de moléculas de β -D-manopiranosas unidas por enlace (1 $\rightarrow$ 4), que tiene enlazado lateralmente cada tres moléculas de manosa, un grupo α -D-galactopiranosil mediante enlace (1 $\rightarrow$ 6). Esto quiere decir que la relación o proporción entre manosa y galactosa es de 3:1 [14,15]. Su estructura se puede observar en la Figura 4. La proporción entre manosa y galactosa en la estructura de otros galactomananos es de 4:1 para la goma garrofín o goma de algarrobo, 2:1 para la goma guar y 1:1 para la goma de Fenogreco.

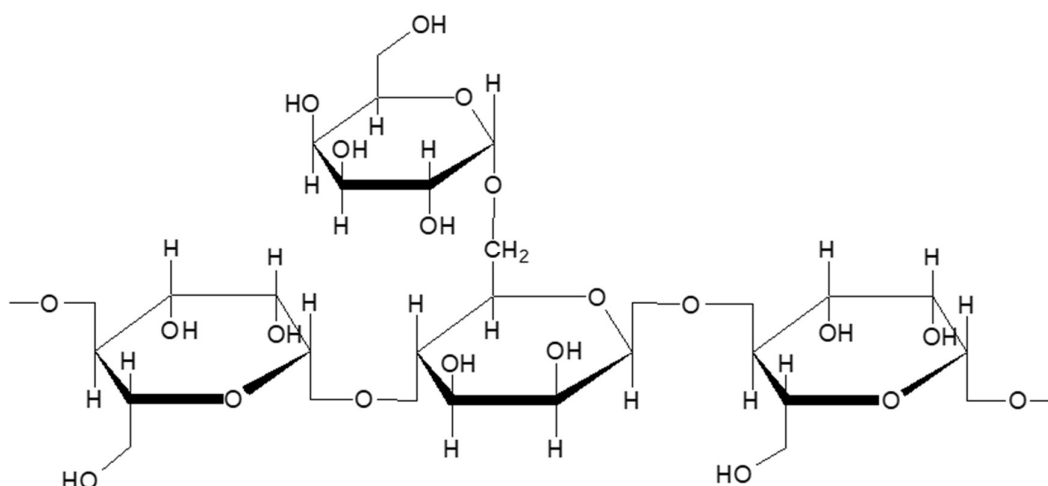


Figura 4. Estructura de la goma de guarango

Estas gomas son buenos espesantes y estabilizantes, además de contar con similar comportamiento reológico. Por ello, se las utiliza en las industrias alimentaria, farmacéutica, cosmética, del papel, de pinturas, minera, entre otras [14,16,94,95]. La Figura 5 muestra fotografías del árbol y semillas de la TG.



Figura 5. Fotografías de: a) árbol de guarango [92], b) vainas de guarango [96] y c) semillas de guarango

Las propiedades no tóxicas de la TG han permitido su uso como aditivo alimentario [97], y su buena reología [98] la ha hecho formar parte de formulaciones alimentarias. Huamaní-Meléndez y col. [17] estudiaron mezclas acuosas de TG con caseinato de sodio de la leche y concentrado de proteína de trigo. Estas proteínas fueron estabilizadas por el incremento de su viscosidad principalmente por el carácter hidrófilo de la TG (debido en su mayoría a puentes de hidrógeno). Los resultados mostraron que el comportamiento pseudoplástico de las soluciones de

TG no cambiaba al ser mezclado con proteínas, obteniéndose interacciones favorables entre las proteínas y la TG.

Por otro lado, se han ensayado también las características de buen espesante y estabilizante de la TG. Por ejemplo, Nuvoli y col. [18] obtuvieron filmes con mezclas de gelatina de pescado, TG molida y glicerol, que poseían buena estabilidad térmica por arriba de los 300 °C. Los filmes mostraron bajos contenidos de humedad, lo que se tradujo en buena estabilidad y maleabilidad. Las micrografías indicaron que los filmes con TG eran homogéneos, y las imágenes de microscopía de fuerza atómica mostraron buena dispersión de TG en la superficie del filme. Por lo tanto, la inclusión de TG fue relevante en la estructura, aumento de la estabilidad térmica y mejoramiento de la resistencia mecánica del filme.

Abd Alla y col. [13] sintetizaron un hidrogel superabsorbente de TG y AAc bajo radiación gamma. La irradiación de una solución acuosa de TG/AAc causó el injerto del AAc en las cadenas de TG, creando hidrogeles de estructura semiinterpenetradas. El grado de hinchamiento de estos materiales sumergidos por 9000 min en una solución de urea a 37 °C fue de aproximadamente 7500, mientras que sumergidos en agua pura fue bastante menor (4000%). Además, la absorción de líquido bajo carga (0,6 N m⁻² de presión) fue más alta en agua que en solución de urea, y la magnitud de la tensión que resistieron los hidrogeles de TG/AAc fue mayor al de los hidrogeles de AAc puro. Por la alta resistencia mecánica y el alto valor de hinchamiento, los autores dicen que el hidrogel de TG/AAc puede ser considerado como un potencial agente absorbente de fluidos corporales, y que podría ser utilizado en la fabricación de pañales.

Para la síntesis de hidrogeles, se han usado otros polisacáridos de origen vegetal de cadena lineal. Entre ellos, se puede mencionar la Inu, famosa por su condición de fibra prebiótica que mejora el funcionamiento del sistema digestivo de humanos y animales [99]. A continuación, se describe este polisacárido y algunas de sus aplicaciones.

c) Inulina

La Inu es un polisacárido de cadena lineal obtenido de la raíz de la achicoria o radicheta (*Cichorium intybus*), de la alcachofa de Jerusalén (*Helianthus tuberosus*), y de la jícama (*Prachyrhizus erosus*), entre otros tubérculos [29–31,100]. El esqueleto de la Inu está compuesto por unidades de fructosa unidas por enlaces glicosídicos β (2 $\rightarrow$ 1) [101]; su estructura se observa en la Figura 6. Los fructanos como la Inu son fibras solubles y fermentables, usadas extensamente como componentes prebióticos alimentarios [32]. La Inu extiende la vida útil de los alimentos o mejora las propiedades de la miosina en productos cárnicos [101,102].

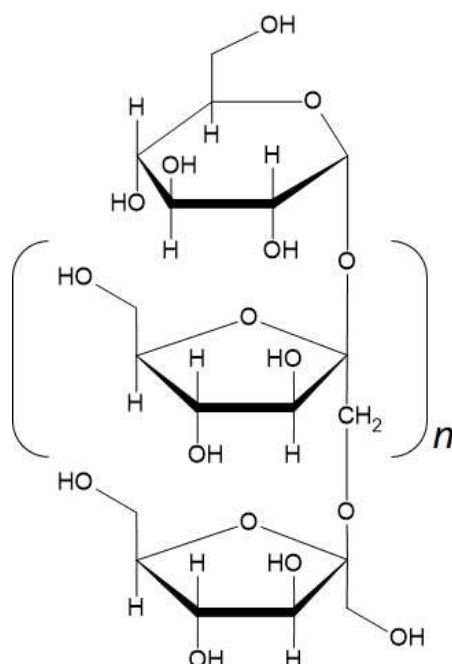


Figura 6. Estructura de la Inu [99]

La Inu ha sido empleada también como suplemento alimentario en dieta animal mostrando, por ejemplo, efectos beneficiosos para el sistema inmune y mejoramiento de parámetros bioquímicos en peces [33], y también ha aumentado la producción de huevos en gallinas ponedoras [103]. Además, se ha usado para producir biopolímeros para aplicaciones médicas [27] y sistemas de liberación controlada de fármacos [28].

Otra aplicación novedosa de la Inu es su empleo en la síntesis de nuevos materiales como los hidrogeles. Por ejemplo, Sánchez-Moreno y col. [34] obtuvieron dos hidrogeles irradiando con un acelerador de electrones soluciones acuosas de inulina-acrilamida (Inu-Aam) e inulina-alcohol polivinílico (Inu-PVA). La dosis óptima para la producción de estos hidrogeles fue de 30 y 20 kGy, respectivamente, obteniéndose 3013% y 2408% de hinchamiento en cada uno. La formación de los nuevos materiales se confirmó por comparación entre los espectros FTIR y Raman de los precursores e hidrogeles. A través de termogravimetría (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se determinaron la alta estabilidad térmica de los hidrogeles y la homogénea polimerización de la mezcla de los precursores.

2.4. Hidrogeles con nanopartículas

La inclusión de nanopartículas en la estructura de hidrogeles se ha utilizado con la finalidad de reforzar efectos y mejorar propiedades durante su desempeño [3,45,46]. Por ejemplo, Chen y col. [47] prepararon hidrogeles superabsorbentes empleando nanopartículas de sílice híbridas con grupos etenilo como agente entrecruzante, que presentaron una buena estructura tridimensional para la red del hidrogel.

Olad y col. [21] sintetizaron hidrogeles de poli(ácido acrílico-co-acrilamida) con la adición de nanohojas de óxido de grafeno (GO) funcionalizado con PVA. El aditivo tuvo un efecto significativo para mejorar las propiedades mecánicas, el incremento de la porosidad y el aumento de la capacidad de absorción de agua del hidrogel.

Las nanopartículas de **TiO₂** son conocidas por su bajo costo, no toxicidad, biocompatibilidad y por tener una buena capacidad fotocatalítica [49,104]. Por esa razón, se han integrado a los hidrogeles para su uso en fotocatálisis heterogénea para la degradación de colorantes [50,51]. Wang y col. [52] prepararon hidrogeles de poli(acrilamida/laponita/TiO₂). Las micrografías del material mostraron que la laponita y el TiO₂ formaban una microestructura uniforme que contribuyó a obtener hidrogeles con alta resistencia mecánica, excelente resistencia a la fatiga y buena protección a la luz UV, dado que blindó el paso de la luz UVB y UVC.

2.5. Uso de hidrogeles en tratamiento de aguas

La contaminación de los recursos hídricos por efluentes industriales que contienen una extensa gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos se ha constituido en un problema complejo que afecta la salud humana y los ecosistemas acuáticos [105,106]. Los residuos de las industrias minera, metalúrgica, textil, producción de vidrio, pigmentos, pinturas, curtiembres, entre otras, contienen varias sustancias peligrosas y tóxicas, como iones metálicos y colorantes, que son descargados a los cuerpos de agua natural, con el consiguiente deterioro de la calidad del agua y la contaminación de los ecosistemas [107,108].

El aumento de industrias productoras de colorantes, que no solo consumen altas cantidades de agua, sino que también son generadoras de alrededor de nueve mil millones de toneladas de emisiones anuales de aguas residuales coloreadas, constituye una de las mayores fuentes de contaminación de efluentes líquidos en el planeta [36]. Los colorantes descargados en los cuerpos de agua naturales son tóxicos para la vida acuática y reducen la penetración de la luz en el agua, lo que agrava el problema ambiental [49].

Por otra parte, la contaminación del agua por iones metálicos produce un enorme daño en el ambiente puesto que los metales no son biodegradables, lo que hace sean consumidos por los organismos y, subsecuentemente, ingresen en la cadena alimenticia. La presencia de iones como Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+} y Mn^{2+} en el agua induce problemas serios de salud como cáncer, mutaciones y desórdenes genéticos en los organismos vivos [57,109].

Las radiaciones ionizantes se han utilizado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales, gases de combustión, lodos, entre otros [110]. En 2018, Lajayer y col. [111] utilizaron un tratamiento combinado de irradiación gamma y empleo de nanopartículas de TiO_2 y metanol para la remoción de Cu^{2+} y Cd^{2+} de aguas residuales municipales. Se concluyó que a pH 4,5, con una dosis de 50 kGy de rayos gamma combinada con metanol y TiO_2 , se lograba la remoción completa de

ambos iones metálicos. En el estudio de Hina y col. [107], se irradiaron con rayos gamma muestras de efluentes textiles de una región de Pakistán. Los resultados mostraron que al irradiar las soluciones con dosis de 13 kGy se alcanzó una eficiencia de remoción mayor al 80% de la demanda biológica de oxígeno, la demanda química de oxígeno y los sólidos totales en suspensión. Nguyen y col. [112] irradiaron aguas residuales de una industria de pesticidas con electrones acelerados con la finalidad de degradar el plaguicida triciclazol. Los resultados revelaron una remoción de 96,5% del pesticida ($C_0 = 4 \text{ mg/L}$), con una dosis de 3,5 kGy y el agregado H_2O_2 4 mM. En el trabajo de Aldas y col. [113], se irradiaron bolsas desechables de polietileno con radiación gamma y electrones acelerados, como un pretratamiento para la degradación de estos desechos plásticos. Se determinó que, al irradiar las bolsas con dosis de 5 kGy de radiación gamma, se favorecía la degradación de moléculas de polietileno, tanto si las bolsas contenían o no aditivos que promovieran su oxidación.

2.5.1. Contaminantes ensayados en esta Tesis

Se describirán a continuación algunos aspectos y propiedades de los contaminantes que se emplearon en los ensayos de degradación realizados en esta Tesis.

a) Colorantes

Los colorantes son compuestos extremadamente contaminantes por su alta toxicidad, y las complejas estructuras moleculares que presentan los hacen sustancias de difícil degradación [36,39,69]. El incremento en el uso de colorantes en las industrias textil y del papel [114] ha agravado la situación, y el aumento de las descargas de agua contaminada con colorantes sin previo tratamiento provoca daños potencialmente peligrosos para el ambiente y los organismos vivos, debido a su biotoxicidad, baja biodegradabilidad y características carcinogénicas [37–39].

El colorante AM es un compuesto heterocíclico aromático sintético catiónico, que pertenece al grupo de las tiazinas. Es extensamente usado en la industria textil [40],

como fotosensibilizador, en la terapia del tratamiento del cáncer [115], para tinción de tejidos corporales y en microbiología [116]. Su estructura química se muestra en la Figura 7.

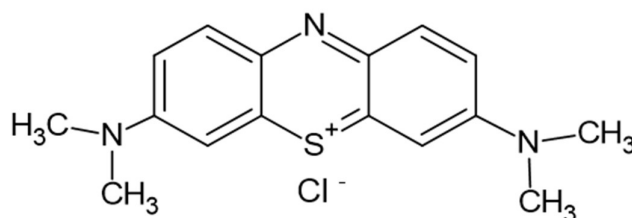


Figura 7. Estructura del azul de metileno

El AM forma parte de los colorantes biotóxicos, por su alta toxicidad, alta estabilidad [37], y carácter carcinogénico y mutagénico [39,40]. Por estas razones, se usa como colorante modelo para evaluar el desempeño de diversos materiales usados para su remoción [41–43,117].

Entre esos materiales y a través de varias investigaciones, se ha comprobado que los hidrogeles funcionan como eficientes materiales biosorbentes [20,24,36,39,44]. Por ejemplo, Onder y col. [44] sintetizaron hidrogeles con poli-(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) y cenizas (recicladas de las emisiones de la combustión de carbón en centrales eléctricas), y se ensayaron en la remoción de dos colorantes, uno catiónico, el AM y otro aniónico, el naranja de metilo. Los resultados determinaron que el hidrogel fue un sorbente efectivo para remover los dos colorantes, al lograr capacidades de remoción de 1438 mg g⁻¹ para AM y 646 mg g⁻¹ para naranja de metilo.

b) Iones metálicos

La contaminación del agua por metales y metaloides tóxicos como arsénico, cobre, mercurio, cadmio, plomo, uranio, cromo, entre otros, es considerada hoy en día, un serio problema ambiental global en especial para las aguas subterráneas. Por ello, organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS o WHO por sus siglas en inglés, *World Health Organization*) o la Agencia de

Protección Ambiental de los EE.UU. (USEPA, por sus siglas en inglés, *United States Environmental Protection Agency*) los consideran contaminantes prioritarios y controlan o recomiendan las concentraciones máximas permitidas en descargas a efluentes o su concentración en agua de bebida humana [48,118].

La incorporación por actividades antropogénicas de iones metálicos de estado de oxidación +2, +3 o +6 a las aguas naturales constituye una importante fuente de contaminación. Por eso, es importante eliminar incluso las trazas de estos contaminantes antes de que sean descargados a los cuerpos de agua y, así, evitar efectos nocivos para la salud de los organismos vivos, y promover la protección ambiental [48,119].

Los metales pueden causar varias afecciones a la salud humana. Por ejemplo, el plomo es uno de los elementos más tóxicos y causa disfunción en el cerebro, hígado, riñones y huesos, dado que afecta al sistema nervioso central. El cadmio es altamente tóxico pues se une específicamente a proteínas y ácidos nucleicos, e inhibe funciones metabólicas en los organismos vivos. El cobre puede causar calambres, vómito, hemorragia gastrointestinal, convulsiones y es carcinogénico. El mercurio causa malformaciones neurológicas, desorden gastrointestinal y problemas renales. El cromo hexavalente (Cr(VI)) tiene una alta movilidad en el agua y es causante de efectos mutagénicos y teratogénicos [69,109,119–121].

Se han propuesto varios métodos de remediación de metales y metaloides en agua, tales como floculación, ósmosis inversa, uso de lodos activados, oxidación química, tratamiento electroquímico, fotocatalisis, electrodiálisis, ultrafiltración, adsorción, intercambio iónico, entre otras [121,122].

La adsorción es un método simple, de conveniente operación, alta eficiencia, bajo costo y bajo consumo energético. De allí la importancia de desarrollar nuevos materiales adsorbentes que sean biodegradables y con altas capacidades de adsorción. Entre ellos, los hidrogeles poliméricos derivados de polisacáridos han recibido gran atención en el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas, debido a sus excelentes propiedades, tales como alto porcentaje de

hinchamiento, alta capacidad y tasa de sorción, buena resistencia a la tensión, alta estabilidad térmica y química, además de la posibilidad de ser reutilizado en los tratamientos [35,40,87,109,123].

El **Cr(VI)** es un contaminante frecuente en aguas residuales provenientes de las industrias de galvanoplastia, extracción de metales, manufactura de pinturas, entre otras. La concentración de este contaminante ha sido regulada en aguas subterráneas y de consumo humano. Sus estados de oxidación estables en el agua son +3 y +6, pero el Cr(VI) es la especie más contaminante por su muy elevada solubilidad y movilidad, además de los efectos carcinogénicos y mutagénicos ya citados. Por ese motivo, su máxima concentración en agua para consumo, según recomienda la OMS, debería ser de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, y en aguas residuales se regula entre 5 y $500 \mu\text{g L}^{-1}$ [120–122,124].

Los métodos más utilizados para la remoción de Cr(VI) consisten en su reducción a Cr(III), el cual puede ser removido como residuo sólido luego de una neutralización, además de ser 500 veces menos tóxico que el Cr(VI). Sin embargo, la reducción química no es fácil debido a la alta estabilidad del Cr(VI) [120,124,125].

Una interesante alternativa para el tratamiento de aguas son los procesos de oxidación o reducción avanzada, técnicas prometedoras para la reducción de Cr(VI) y otros contaminantes. La ventaja de estos métodos es que posibilitan la destrucción de los contaminantes o su transformación en especies menos tóxicas y fáciles de separar [48,120]. El uso de radiaciones ionizantes es parte de estas técnicas eficientes para tratamiento de aguas residuales [110]. Por ejemplo, Khan y col. [126] irradiaron con rayos gamma muestras de soluciones de aguas residuales provenientes de curtiembres con el objetivo de remover Cr(VI), Cu(II) y fenol. Los resultados mostraron que la irradiación fue un eficiente método para la descontaminación de las muestras tratadas, dado que, con dosis de 3 kGy se removió más del 96% de Cr(VI), con dosis de 2,5 kGy se removió más del 96% de Cu(II), y con dosis de 2 kGy se logró la completa remoción de fenol de las soluciones irradiadas.

Otra tecnología ampliamente estudiada es la fotocatalisis heterogénea, que se describirá en el ítem siguiente.

2.5.2. Métodos para la remoción de contaminantes

En esta sección se describen los métodos empleados en esta Tesis para la remoción de los contaminantes usados en los ensayos experimentales.

a) *Fotocatálisis heterogénea*

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación/reducción que ha sido ampliamente estudiado para transformar iones metálicos a estados de oxidación menos tóxicos y para degradar compuestos químicos orgánicos como colorantes, pesticidas o fármacos [127], como una opción práctica y limpia [125].

La fotocatalisis heterogénea procede bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja, en presencia de un fotocatalizador (generalmente un semiconductor) que absorbe la luz y promueve la transformación química de los contaminantes [127].

Al irradiar un semiconductor con luz de energía igual o mayor a la de la banda prohibida (es decir, la diferencia de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) del semiconductor, *bandgap* en inglés), los electrones (e^-) de la BV son promovidos a la BC dejando huecos con carga positiva (h^+) en la BV [121,128].

Este par electrón-hueco puede recombinarse, lo que supondría un paso improductivo que disminuye la eficiencia fotocatalítica del proceso, o a su vez, puede participar en reacciones de transferencia de electrones con especies orgánicas e inorgánicas adsorbidas en la superficie del semiconductor o cercanas a él [48]. Estas especies o compuestos pueden ser donadores o aceptores de electrones, con lo que se producirán diversas reacciones de reducción y oxidación [122].

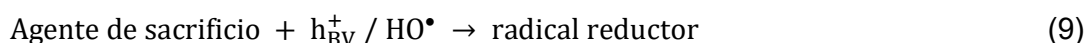
El TiO_2 es un óxido semiconductor muy extensamente usado como fotocatalizador. Las nanopartículas de TiO_2 más activas se presentan en la fase anatasa, con un *bandgap* de 3,2 eV (equivalente a una longitud de onda de 387 nm). Al irradiar nanopartículas de TiO_2 con luz UV de longitud de onda menor a 387 nm, se entrega la energía necesaria para la promoción de electrones de la BV a la BC, y se generan pares e^- / h^+ , como se observa en la ecuación 4 [120,121]. Por reacción con el H_2O adsorbida sobre el semiconductor o con iones OH^- presentes en la superficie del mismo, como se ve en la ecuación 5, los h^+ pueden producir $\text{HO}^\bullet$, que son radicales altamente oxidantes y también participan en los procesos de oxidación, principalmente de compuestos orgánicos [121,129].



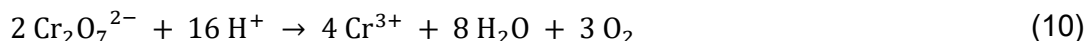
Por otra parte, los iones metálicos o metaloides pueden sufrir reacciones de oxidación o reducción por fotocátalisis heterogénea. Así, los iones (A) con potenciales redox más positivos que el potencial del nivel de los electrones en la BC pueden ser directamente reducidos como en la ecuación 6, mientras que los que tengan potenciales redox menos positivos (D) que el potencial del nivel de los huecos en la BV pueden ser oxidados, como muestra la ecuación 7 [121,122].



Cuando el potencial del metal o metaloide (M^{n+}) a reducir es más positivo que el potencial del nivel de los e^- en la BC, se produce la reducción directa (ecuación 8). La reacción se puede acelerar por adición al sistema de un agente donador de electrones como agente de sacrificio que, al ser oxidado por los h^+ de la BV o los $\text{HO}^\bullet$, produce un radical muy reductor que contribuye a la reducción del metal de interés, como se observa en la ecuación 9 [129]. Un compuesto muy usado para estos fines es el EDTA [48,130].



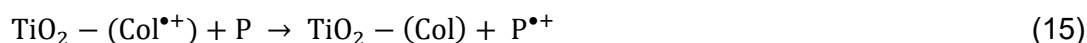
El Cr(VI) puede ser reducido directamente por los e^- de la BC y también por el radical reductor. La reacción neta para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en medio ácido es la que se observa en la ecuación 10.

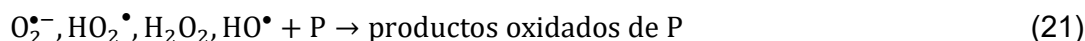


La reacción fotocatalítica se favorece en medio ácido, y es independiente de la presencia de oxígeno molecular en el medio [48,122,128], lo cual es tecnológicamente conveniente dado que no requiere trabajar en medios anóxicos, que son más caros, como ocurre en el caso de Hg(II) o U(VI), para los cuales la reducción fotocatalítica es más favorable en ausencia de oxígeno [48,129].

Con respecto a la degradación fotocatalítica de colorantes, cuando el colorante (Col) sorbido en el TiO_2 es irradiado con luz, es promovido a un estado excitado (ecuación 11). El estado singlete de Col participa en el proceso de inyección de un e^- ; sin embargo, también puede formarse el estado triplete después de la excitación con una inyección de e^- más lenta. El estado excitado podría eventualmente retornar a su estado fundamental (ecuación 12), con o sin emisión radiativa. La sensibilización también puede ocurrir por reacciones de transferencia de energía, por ejemplo, producción de oxígeno singlete por transferencia de energía del estado excitado de Col a una molécula de oxígeno. La inyección de e^- desde el estado excitado conduce a la formación de radicales cationes (Col^{*+}) (ecuación 13), con inyección de electrones a la BC del TiO_2 . La captura puede ocurrir también en trampas poco profundas del *bandgap*. Esta reacción es termodinámicamente posible porque el estado excitado del colorante tiene un potencial de reducción más negativo que el del estado fundamental (entre -1,0 a -1,6 V versus el electrodo estándar de hidrógeno (*SHE* por las siglas en inglés, *standard hydrogen electrode*), que es menor que el de la BC del TiO_2 a pH = 0, alrededor de -0,5 vs *SHE*). La inyección del e^- (ecuación 13) es un proceso muy rápido (en el orden de los femtosegundos), y más rápido que la desactivación intrínseca del estado excitado

del sensibilizador (ecuación 12). Por otro lado, la recombinación de los portadores de carga, en la que el e^- se retrotransfiere desde la BC al radical Col^{*+} (ecuación 14), ocurre a una velocidad varios órdenes de magnitud menor que la inyección de carga directa (ecuación 13). Nótese que la reacción de la ecuación 14 no es exactamente la reacción reversa de la ecuación 13, porque Col regresa a su estado fundamental. Una recombinación lenta es ventajosa para la separación de cargas, dado que ofrece más posibilidades para el transporte a través de la BC de los e^- inyectados hacia los sitios de reacción superficiales, para que reaccionen los colorantes oxidados. Luego, Col^{*+} puede oxidar una especie donadora P y el colorante regresa a su estado reducido (ecuación 15). Durante el proceso oxidativo los h^+ en la BV del TiO_2 , con mayor poder oxidante ($E^0 = +2,7$ V vs SHE para la anatasa) que el Col^{*+} , no participan. Después de la captura de los e^- inyectados en los sitios superficiales, éstos pueden reaccionar con el oxígeno molecular adsorbido en la superficie, produciendo radicales superóxido e hidropéroxido ($O_2^{\bullet-} / HO_2^{\bullet}$) (ecuaciones 16 y 17). Las reacciones de las ecuaciones 18 a 20, contribuyen a la formación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radicales hidroxilo ($HO^{\bullet}$), los cuales son especies reactivas del oxígeno (ROS por sus siglas en inglés, *reactive oxygen species*), que pueden contribuir a la degradación de P (ecuación 21). También es posible la reducción de especies químicas orgánicas e inorgánicas que acepten e^- (Q) (ecuación 22) por los e_{BC}^- producidos en la reacción de la ecuación 13, normalmente en ausencia de oxígeno. Esta reacción es varios órdenes de magnitud más rápida que la ecuación 14 [131].





b) Adsorción

La adsorción es uno de los procesos de tratamiento de efluentes líquidos más utilizado por ser un método simple, efectivo, versátil, selectivo y que permite en muchos casos la reutilización del adsorbente [132]. La adsorción de contaminantes sobre distintos materiales es una herramienta útil para la purificación de aguas y efluentes industriales [133].

La adsorción ocurre a través de fuerzas de adhesión y cohesión de las moléculas de un líquido, gas o sólido disueltos (adsorbato) sobre la superficie de un sustrato (adsorbente) [109,134]. El fenómeno de adsorción disminuye las fuerzas de atracción no equilibradas existentes en la superficie del adsorbato. El poder de adsorción depende de varios factores como la concentración o presión del adsorbato, la temperatura, pH, superficie de contacto, tipo de adsorbente y adsorbato. Por ello, los materiales que se emplean como adsorbentes deben ser porosos porque, al aumentar la superficie de contacto, mejora la transferencia de masa del proceso [135].

El uso de materiales biocompatibles como adsorbentes en los procesos de adsorción para la descontaminación de aguas residuales es un campo ampliamente estudiado por tratarse de materiales fácilmente aceptados por su diseño flexible, gran potencial de uso y fácil regeneración después de su uso [119].

c) Sorción

La sorción es el proceso de remoción de un compuesto desde una fase líquida a una fase sólida [136]. El uso del término sorción es muy útil cuando no se conoce el mecanismo de retención del compuesto en el sólido [34,136,137] pues, cuando se tiene conocimiento de dicho mecanismo, se utiliza el término adsorción para

referirse a la acumulación del compuesto en la interfaz sólido-líquido, y se emplea el término absorción cuando las moléculas del compuesto se acumulan en el interior del sólido [137].

Al utilizar hidrogeles en la remoción de compuestos de una solución, se suele emplear el término sorción, dado que, un hidrogel expande su estructura al entrar en contacto con soluciones acuosas; de esta forma, los compuestos que se requiere remover no solo se acumulan en la superficie del hidrogel, sino que también ingresan al interior de su estructura [34,138,139]. Investigaciones previas mencionan el uso de hidrogeles para sorción de cromo(VI) [140], calcio [139], amonio [141], fármacos [142], entre otros [34,143].

Debido a que en este trabajo doctoral se emplearon hidrogeles para los ensayos de remoción de contaminantes, el término que se empleará de aquí en adelante para describir el proceso de remoción en la oscuridad y su análisis será sorción.

d) Cinética de sorción

El entendimiento de la cinética de sorción en la interfaz sólido-líquido es de vital importancia en varios procesos tecnológicos [144] y, para lograr realizar el diseño apropiado de un sistema de sorción, es determinante predecir el mecanismo por el cual un contaminante es removido de una solución [145].

En un proceso de sorción, participan procesos como transferencia de masa, difusión, reacciones químicas, y parámetros variables como concentración del sorbato, tasa de sorción, punto de equilibrio [89,146]. Éstos permiten determinar la tasa de transporte de moléculas del soluto que van desde el seno de una solución hasta la superficie sólida de un sorbente, en donde son sorbidas durante un tiempo de contacto limitado [144].

Según varios autores [105,144,146,147], en un proceso de sorción, la accesibilidad del sorbato a los sitios activos del sorbente puede ser descrito por las siguientes fases:

- Difusión del sorbato a través del seno de la solución hasta el filme alrededor de la superficie sólida del adsorbente.
- Difusión del sorbato a través del filme alrededor de la superficie de la partícula del sorbente.
- Difusión intraparticular a través de los poros del sorbente.
- Interacciones del sorbato con los sitios activos de la superficie del sorbente, como sorción y desorción.

La tasa de sorción es controlada por la etapa que suceda más lentamente; por lo general, la primera y última etapa suelen ocurrir más rápidamente que la segunda y tercera.

En la literatura se han propuesto distintos modelos cinéticos para describir el proceso de sorción [137,144]. Generalmente, se han usado y comparado dos tipos de modelos cinéticos conocidos como modelo de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden [133], que se describen a continuación.

e) Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo fue propuesto por Lagergren a finales del siglo XIX [148], y se basa en la suposición de que la tasa temporal de cambio del soluto retenido sobre el sorbato es directamente proporcional a la diferencia de concentración de saturación y la cantidad de soluto sorbido. El modelo suele ser aplicado a la etapa inicial de un proceso de sorción que ocurre por difusión a través de la interfaz sólido-líquido [105]. La ecuación 23 describe el modelo de pseudo-primer orden linealizado.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (23)$$

Aquí, q_e y q_t (mg g^{-1}) representan la capacidad de sorción en el equilibrio y al tiempo t (h) respectivamente, y k_1 es la constante de velocidad de primer orden (h^{-1}) [105,149].

f) Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo fue propuesto por Lagergren a mediados de los años 80, pero no fue muy utilizado hasta después de 1999, cuando Ho y McKay realizaron un estudio en el que concluyeron que la mayoría de los datos experimentales de los sistemas analizados se ajustaban de mejor manera con el modelo de pseudo-segundo orden [133,145]. La ecuación 24 corresponde al modelo lineal de pseudo-segundo orden.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (24)$$

donde q_t es la capacidad de sorción (mg g^{-1}) al tiempo t (h), q_e (mg g^{-1}) es la capacidad de sorción en el equilibrio y k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) [133,149].

g) Modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris

Este modelo se usa para describir e identificar el mecanismo de difusión ocurrido durante el proceso de sorción [89,150]. La ecuación 25 ilustra la expresión que gobierna este modelo.

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (25)$$

Aquí q_t es la capacidad de sorción (mg g^{-1}) al tiempo t (h) y es dependiente de la raíz cuadrada del tiempo, k_d es la constante de difusión del modelo ($\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$) y C representa el espesor del filme alrededor de la superficie de la partícula del sorbente (mg g^{-1}); se obtiene de la intersección entre el eje de las ordenadas y la curva obtenida al graficar q_t versus $t^{\frac{1}{2}}$ [39,89,147].

De acuerdo con la literatura, el modelo de difusión intrapartícula explica la participación de tres etapas, la primera referida a la difusión en el filme sobre la superficie externa del adsorbente, la segunda relacionada con la fase de difusión

intrapartícula y la tercera es la fase de equilibrio, en donde las bajas concentraciones del sorbato ralentizan la difusión intrapartícula [39,40,147] .

h) Isotermas de sorción

Una isoterma de sorción es un gráfico que relaciona la cantidad de material sorbido o retenido en un sustrato sólido en función de la concentración en equilibrio remanente después del proceso de sorción, a temperatura constante [151,152]. La isoterma de sorción permite entender las interacciones entre las moléculas con las superficies de un sólido poroso, en un proceso en el cual un componente (o mezcla de componentes) es atraído a la superficie del sólido por enlaces químicos o físicos [153].

Si en los enlaces participan fuerzas electrostáticas débiles como fuerzas de London, fuerzas dipolo-dipolo o interacciones de Van der Waals, el proceso se conoce como fisisorción, mientras que se denomina quimisorción a la sorción donde el sorbato se une al sorbente por transferencia o compartición de electrones, es decir, a través de enlaces químicos [38,135,153].

En la literatura, se describen varios modelos de isotermas que se usan para el ajuste de datos experimentales de sorción, que pueden requerir uno o varios parámetros. Entre ellos, algunos muy utilizados son los de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (requieren dos parámetros) y el de Sips (tres parámetros) [34,39,40,51,89,123,153–156]. Estos modelos se describirán a continuación.

i) Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir describe la sorción de un gas sobre una superficie sólida, y su aplicación se ha ampliado también para líquidos. Se utiliza para describir y contrastar la capacidad de sorción de un único compuesto o especie química sobre un sólido [41], [117], [153]. Langmuir asume que la sorción ocurre en una monocapa del compuesto uniformemente distribuida sobre una superficie

homogénea a temperatura constante [157]. La ecuación 26 representa el modelo lineal de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (26)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (27)$$

donde q_e es la capacidad de sorción en el equilibrio (mg g^{-1}), q_m es la máxima capacidad de sorción (mg g^{-1}), K_L es la constante de sorción de Langmuir (L mg^{-1}), C_0 es la concentración inicial del sorbato (mg L^{-1}), y C_e es la concentración del sorbato en el equilibrio (mg L^{-1}). Por su parte, R_L es el factor de separación, que se calcula con la ecuación 27; este factor es una constante adimensional característica del modelo de Langmuir que indica si la sorción en monocapa es favorable o no, de tal manera que, si $R_L > 1$, el proceso no es favorable, si está entre $0 < R_L < 1$ es favorable, si $R = 1$ la isoterma es lineal y si $R = 0$ la sorción es irreversible [44].

j) Isotherma de Freundlich

Este modelo considera que la sorción ocurre en multicapas sobre un sorbente que tiene una superficie heterogénea [158]. El modelo lineal de la isoterma de Freundlich se representa por la ecuación 28. En esta ecuación, K_F es la constante de Freundlich, y representa la capacidad de sorción del sorbente ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$), mientras que n es el factor (adimensional) de afinidad entre el sorbato y la superficie. Cuando $n > 1$, el sorbato es favorablemente sorbido (fuerte afinidad) sobre el sorbente [65,109,147,159]. El inusual valor $n < 1$ sugiere condiciones desfavorables para la sorción, o sorción competitiva por otras moléculas.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (28)$$

k) *Isoterma de Temkin*

Este modelo considera las interacciones entre sorbato y sorbente en condiciones de concentración intermedias (ni muy altas ni muy bajas), y plantea que el calor de sorción de las moléculas en la capa sobre el sorbente disminuye linealmente con el incremento de la superficie cubierta [154,160]. La ecuación 29 representa el modelo de la isoterma de Temkin linealizado:

$$q_e = \frac{RT}{B_t} (\ln K_T + \ln C_e) \quad (29)$$

donde B_t es la constante de equilibrio de la isoterma, relacionada con el calor de sorción (J mol^{-1}) y K_T es constante de la isoterma de Temkin (L g^{-1}) [153].

l) *Isoterma de Dubinin-Radushkevich*

El modelo de Dubinin-Radushkevich es usado para describir el proceso de sorción con una distribución de energía gaussiana sobre superficies heterogéneas [89,161]. Este modelo se describe por una ecuación semiempírica en la que la sorción sigue un mecanismo de llenado de poros de carácter multicapa, con participación de fuerzas de Van der Waals [153,154].

$$\ln q_e = \ln q_m - (K_{DR} \varepsilon^2) \quad (30)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (31)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (32)$$

La ecuación linealizada 30 describe este modelo, donde q_m es la capacidad de sorción máxima (mg g^{-1}), K_{DR} es la constante de Dubinin-Radushkevich ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), ε es el potencial de Polanyi, que se calcula con la ecuación 31, en la cual R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta en Kelvin. El valor E representa la energía libre media de sorción (kJ mol^{-1}), y se calcula con la ecuación 32. Según la literatura, cuando $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ el proceso es una

fisorción, si $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ es quimisorción, mientras que si está entre 8 y 16 kJ mol^{-1} se considera sorción por intercambio iónico [89,117,155].

m) Isotherma de Sips

El modelo de Sips resulta de la combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich, y predice la heterogeneidad del sistema de sorción. Tiene en cuenta las limitaciones asociadas al incremento de concentración del sorbato en el modelo de Freundlich [153]. Otros autores sostienen que este modelo representa un efecto combinado del equilibrio cinético de la sorción y desorción con el incremento de la concentración del sorbato en la superficie según predice Freundlich [162]. La ecuación 33 ilustra el modelo de Sips linealizado.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_m - q_e}\right) = \frac{1}{n_s}(\ln C_e) + \ln(K_s)^{\frac{1}{n_s}} \quad (33)$$

Aquí, K_s es la constante de equilibrio de Sips relacionada con la afinidad de sorción (L mg^{-1}), y $1/n_s$ expresa la heterogeneidad del sorbente. Si el valor del exponente ($1/n_s$) es igual a 1, el modelo se reduce al modelo de Langmuir, mientras que si K_s o C_e se acercan a 0, se reduce al modelo de Freundlich [154–156].

El ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones de una isoterma de sorción es un aspecto importante en el análisis de datos [163]. El análisis de datos con regresiones lineales es una herramienta muy aplicada para obtener el mejor ajuste de datos a los modelos de sorción que cuantifican la distribución del sorbato y analizan la consistencia de las suposiciones teóricas del modelo [40,89,117,145,154].

Debido a la desviación de los datos calculados respecto de los experimentales obtenidos en esta Tesis, ocasionada por la linealización de los modelos, es necesario utilizar funciones de análisis de error para determinar dicha desviación [154]. Se describirán cuatro parámetros estadísticos de análisis de error comúnmente empleados [40,43,89,134,147,159].

n) Coeficiente de determinación

El coeficiente de determinación, denominado R^2 , es el cociente entre la suma de los cuadrados obtenidos de la regresión y la variación total o suma total de cuadrados, obtenidos con un modelo de regresión lineal simple o múltiple [164]. Este coeficiente indica la proporción de la variación de una variable predicha por un modelo matemático respecto de los datos experimentales de esa variable [155].

Respecto al trabajo desarrollado en esta Tesis, el R^2 permite determinar la calidad del ajuste de un modelo cinético o modelo de isoterma de sorción a los datos experimentales obtenidos durante un ensayo.

La expresión para el cálculo del coeficiente de determinación se indica en la ecuación 34 [153–155,164].

$$R^2 = \frac{\sum (q_{cal} - \overline{q_{exp}})^2}{\sum (q_{exp} - q_{cal})^2 + \sum (q_{exp} - \overline{q_{exp}})^2} \quad (34)$$

donde q_{exp} es la capacidad de sorción del sorbente medido durante el experimento ($mg\ g^{-1}$), q_{cal} es la capacidad de sorción del sorbente calculado con el modelo ($mg\ g^{-1}$) y $\overline{q_{exp}}$ es el promedio de q_{exp} .

o) Prueba chi-cuadrado

La prueba de ajuste chi-cuadrado (χ^2) es una de las más comúnmente usadas para determinar si la distribución de las mediciones se puede aproximar a una distribución de probabilidad particular [165,166]. La ecuación 35 representa esta prueba [40,117,153–155].

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{exp}} \quad (35)$$

Aquí, n representa el número de observaciones en el experimento, y q_{exp} y q_{cal} son los parámetros que se definieron en el párrafo anterior.

p) Error relativo promedio

El error relativo promedio (ARE por sus siglas en inglés, *average relative error*) fue desarrollado por Marquardt con el objetivo de minimizar la distribución del error a lo largo del rango de concentraciones [153–155]. La ecuación 36 describe esta función de error.

$$\text{ARE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \quad (36)$$

donde n es el número de observaciones del experimento y los otros parámetros son los ya definidos [167].

q) Suma absoluta de los errores

La suma de los errores absolutos (EABS por las siglas en inglés, *sum of absolute errors*) se emplea para obtener un mejor ajuste de los datos para los parámetros de un modelo en procesos de adsorción a concentraciones altas. La expresión para calcular esta función de error se presenta en la ecuación 37 [153,154,167].

$$\text{EABS} = \sum_{i=1}^n |q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}| \quad (37)$$

donde, n es el número de observaciones del experimento.

2.5.3. Técnicas de caracterización

De acuerdo a la literatura existen diversas técnicas empleadas para la caracterización química, térmica y espectral de los materiales poliméricos como los hidrogeles. Se describirán a continuación algunas de las más utilizadas.

a) Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR, por las siglas en inglés de *Fourier transform infrared*) es una técnica analítica eficiente [168] que puede identificar simultáneamente un amplio rango de frecuencias emitidas por los componentes químicos de una muestra, al detectar la luz que la muestra deja pasar después de hacer incidir sobre ella un haz emitido por una fuente de luz, que previamente ha sido codificado por un interferómetro [169,170]. Un espectrograma FTIR está constituido por espectros de absorción, reflexión o emisión, generados a longitudes de onda característicos de los grupos funcionales presentes en la muestra analizada, adquiridos por la transformada de Fourier de un interferograma óptico [171].

b) Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (por las siglas en inglés de *differential scanning calorimetry*) es una técnica útil de análisis que se emplea para la identificación de varias propiedades físicas y transiciones térmicas de materiales poliméricos [172], que cuantifica la energía necesaria para incrementar la temperatura de una muestra comparada con un material de referencia [173,174]. Permite determinar el punto de fusión, temperatura de transición vítrea, cambios en la capacidad calórica o calor latente de materiales poliméricos, entre otros [175].

c) Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA por las siglas en inglés de *thermogravimetric analysis*) es otro de los análisis rutinarios para medir la estabilidad térmica de los materiales incluidos los compuestos poliméricos [176]. Esta técnica mide las variaciones de masa del material de una muestra debido al cambio de temperatura en función del tiempo, con lo que se puede determinar el punto de fusión, combustión, degradación y masa perdida del material analizado [177].

d) *Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X*

La microscopía electrónica de barrido acoplada a la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS, por las siglas en inglés de *scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy*) es una técnica de análisis no destructiva de la superficie de muestras de materiales, con el que se puede conocer a microescala la composición química de una muestra [178,179]. La señal producida por un sistema SEM-EDS incluye los electrones secundarios y retrodispersados que son utilizados en la generación de imágenes para el análisis morfológico, así como los rayos X característicos que se utilizan para la identificación de elementos químicos presentes en la muestra en concentraciones detectables [180].

3. METODOLOGÍA

La ejecución de los objetivos planteados en esta Tesis de doctorado se inició con la obtención por síntesis de los hidrogeles que, como se describirá más adelante, fueron empleados en la remoción de AM y de Cr(VI).

3.1. Materiales

Todos los reactivos químicos utilizados en esta Tesis fueron empleados sin ninguna preparación o purificación previa. La Aam, (C_3H_5NO , pureza 99%) y el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$, 99,5%) fueron Loba Chemie Pvt. Ltd. La Inu (Orafti®HP, $DP \geq 23$, 4100-5500 g mol⁻¹) fue Beneo GmbH. El polisacárido de TG fue obtenido de semillas secas del árbol de guarango. Las nanopartículas de TiO_2 (P25 Evonik) fueron donadas por la Gerencia Química del Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina. El ácido sulfúrico (H_2SO_4 , ACS, 95,0-98,0%), el AM ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, pureza > 99), la N, N'-metilén-bis-acrilamida (MBA) ($(H_2C=CHCONH)_2CH_2$, > 98%) y el EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, ACS, 99,4-100,6%) fueron Sigma-Aldrich. El persulfato de amonio (APS) ($(NH_4)_2S_2O_8$, ACS, > 98%) y el ácido perclórico ($HClO_4$, ACS, 70%) fueron Fisher Scientific. En la preparación de todas las soluciones se utilizó agua desionizada (DI) (0,055 $\mu S\ cm^{-1}$, 18,7 °C) obtenida con un sistema Thermo Scientific™ Barnstead™ MicroPure.

Los experimentos se desarrollaron en la ciudad de Quito, Ecuador, a 2850 m sobre el nivel del mar, presión atmosférica 0,7 atm, a TA (19 °C) y porcentaje de humedad relativa promedio del laboratorio 48%.

3.2. Obtención y caracterización de hidrogeles

Los hidrogeles se sintetizaron a partir de polisacáridos y Aam. Se emplearon dos tipos de polisacáridos: TG e Inu. Las TG fueron obtenidas de semillas secas del árbol de guarango, a través de una extracción química con ácido fuerte, como se describe abajo, mientras que la Inu en polvo era comercial.

3.2.1. Extracción de gomas de guarango (TG)

Se utilizaron semillas de guarango recolectadas y donadas por productores agrícolas de la zona noroccidental de la provincia de Pichincha, Ecuador. Se seleccionaron aquellas semillas que presentaron tamaño y apariencia similar, y se descartaron todas aquellas que presentaban daños superficiales apreciables, como los provocados por picaduras de insectos. Aproximadamente 1 kg de semillas seleccionadas fue lavado con agua varias veces para retirar cualquier impureza superficial. Para realizar el secado, las semillas se colocaron durante tres semanas bajo la luz del sol hasta que todas presentaran un color café similar, como se observa en la Figura 8a. Luego, 250 g de estas semillas fueron colocados en una estufa Memmert UM200 (Schwabach, Alemania) por 5 días a 60 °C hasta peso constante.

Para extraer la goma de las semillas, se prepararon 300 mL de una solución de ácido sulfúrico al 45% (v/v) que fueron vertidos en un vaso de precipitados de 600 mL que contenía 60 g de semillas de guarango secas. Se calentó y agitó esta solución durante 20 min a 80 °C y 300 rpm en una plancha de calentamiento con agitación magnética Witeg MSH-500D (Wertheim, Alemania). Se sacaron las semillas de la solución, se lavaron varias veces con agua DI y se las dejó en remojo por 21 h a TA, como se observa en la Figura 8b.

Se retiró manualmente la cáscara debilitada de las semillas para luego separar el germen, mostrado en la Figura 8c, y el endospermo, que se observa en la Figura 8d. El endospermo o goma fue secado en una estufa a 65 °C por tres días hasta peso constante.

El endospermo seco presentó forma de hojuelas; su apariencia se muestra en la Figura 8e. Las hojuelas secas se refrigeraron a -4 °C por 48 h, y después se pulverizaron en un triturador de semillas doméstico (marca Brentwood, 150W) hasta obtener un polvo homogéneo, como se observa en la Figura 8f; este polvo se pesó y almacenó en un recipiente de vidrio en lugar fresco y seco.

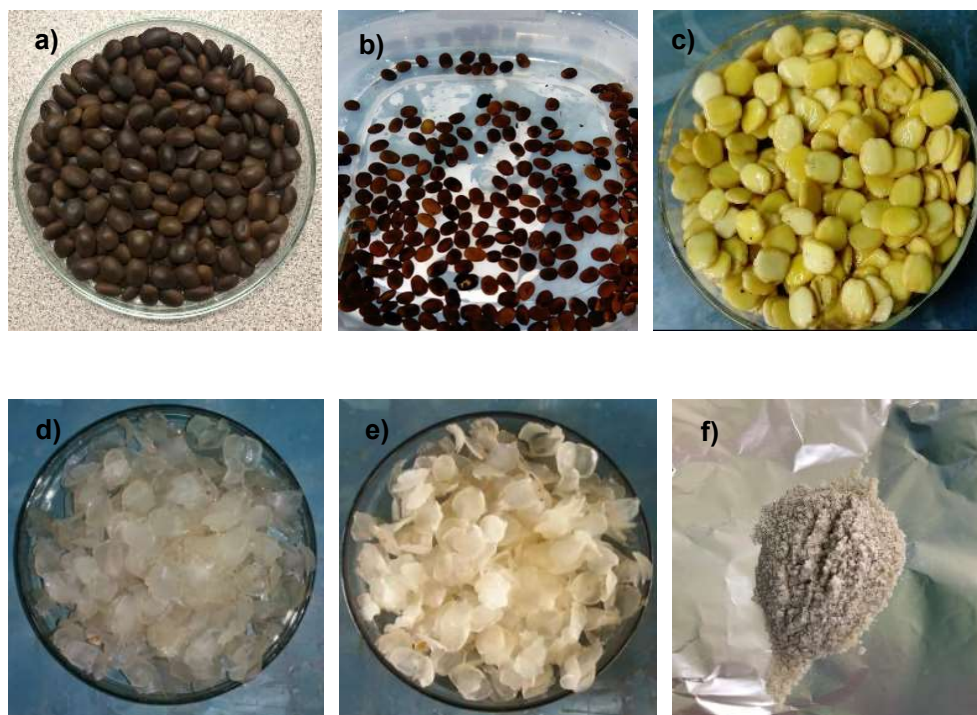


Figura 8. Fotografías de: a) semillas de guarango, b) semillas de guarango tratadas con ácido sulfúrico, c) germen de semillas, d) gomas de semillas, e) hojuelas secas de gomas y f) gomas pulverizadas

3.2.2. Síntesis de hidrogeles con radiación gamma

Para preparar los hidrogeles de Aam y TG, se prepararon soluciones acuosas de TG 0,5 % (p/p) y de Aam 22% (p/p) [34]. Se mezclaron las dos soluciones en una relación Aam-TG de 70:30 (v/v) (proporción seleccionada con base en pruebas preliminares que se explican en el Anexo 1), y se agitaron magnéticamente en la plancha de agitación magnética indicada en la sección 3.2.1 por 15 min a 300 rpm y TA.

Para obtener los hidrogeles de Aam e Inu, se preparó una solución de proporción 80:20 (v/v) de Aam-Inu (seleccionada de acuerdo con pruebas preliminares presentadas en el Anexo 1) de la siguiente manera: a 100 mL de solución de Aam 22% (p/p) se agregaron 5,5 g de Inu, se agitó la mezcla en la plancha con agitación indicada en la sección 3.2.1 por 20 min a 80 °C y 500 rpm. Luego se dejó a la solución reposar y enfriar hasta TA.

Para preparar los hidrogeles con nanopartículas de TiO_2 , se añadieron 0,05 g de P25 a 100 mL de la solución de Aam-TG 70:30 (v/v), y a 100 mL de la solución de Aam-Inu 80:20 (v/w), para obtener así suspensiones de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 . Este valor de concentración de TiO_2 se estableció mediante ensayos preliminares mostrados en el Anexo 2.

A continuación, cada una de las soluciones se agitaron magnéticamente por 15 min y 500 rpm, y después se sonicaron con un procesador ultrasónico UP100H marca Hielscher Ultrasonics (Teltow, Alemania) con sonotrodo MS7 de titanio de 7 mm de diámetro y 80 mm de largo, durante 1 min con ciclo 1 y 100% de amplitud. Este procedimiento condujo a la obtención de suspensiones totalmente homogéneas.

Para obtener los hidrogeles mediante entrecruzamiento por injerto entre las moléculas de polisacárido y Aam, se irradiaron bajo radiación gamma las soluciones de Aam-TG e Aam-Inu, con y sin TiO_2 .

La radiación gamma provino de la fuente de ^{60}Co ubicada dentro de las instalaciones del Departamento de Ciencias Nucleares de la Escuela Politécnica Nacional (EPN), en la ciudad de Quito, Ecuador. En la Figura 9, se presentan imágenes de esta instalación. Según la guía SSG-8 del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), éste es un irradiador panorámico de categoría IV, con almacenamiento de la fuente en húmedo [181], como se observa en la Figura 9a. Cuando la fuente de ^{60}Co no está en funcionamiento, permanece almacenada dentro de un blindaje húmedo, como se aprecia en la Figura 9b. La fuente se mantiene sumergida bajo agua dentro de una piscina, ya que el agua blindo la radiación gamma [182]. Cuando se requiere utilizar la fuente para irradiación, ésta se iza hasta ubicarse en el interior de un *bunker* o cámara de irradiación, como se observa en la Figura 9c. Dentro de esta cámara, se colocan previamente los recipientes de propileno conteniendo las soluciones o suspensiones a irradiar (como se describe en el siguiente párrafo), tal como se observa en las Figuras 9d y 9e.



Figura 9. Fotografías de: a) Instalación de irradiación gamma de la EPN, b) piscina con la fuente de ^{60}Co sumergida, c) cámara de irradiación de muestras, d) puerta e ingreso de la cámara de irradiación y e) ubicación de soportes y muestras para irradiar dentro de la cámara

Esta instalación estuvo en funcionamiento hasta inicios del año 2021 y, en la actualidad, se encuentra en fase de repotenciación.

3 mL de cada una de las soluciones o suspensiones preparadas con Aam y polisacáridos, con y sin nanopartículas de TiO_2 , como se observa en la Figura 10a y 10b, se vertieron en recipientes de polipropileno de 5 mL, según se presenta en

la Figura 10c. Los recipientes se ubicaron sobre un soporte de poliestireno expandido con forma de anillo de 54 cm de diámetro interior, lo cual permitió que las soluciones o suspensiones se ubicaran a 10 cm en dirección axial a la fuente de radiación, como se puede observar en las Figuras 10d y 10e. Los recipientes se ubicaron en la zona este respecto de la fuente de ^{60}Co , de tal forma que la tasa de dosis de irradiación fue de 0,1 kGy/h, de acuerdo con el mapeo de dosis explicado en el Anexo 3. El anillo fue colocado sobre soportes de madera a una altura de 20 cm del piso, y se colocó una termocupla entre los recipientes, como se ve en la Figura 10f, para controlar la temperatura durante el proceso. El tiempo durante el cual las soluciones o suspensiones son expuestas a la radiación gamma permite controlar la dosis que reciben durante la irradiación [183].

A través de la ventana plomada que se muestra en la Figura 10g, ubicada en la pared norte del *bunker*, fue posible observar la ubicación de las soluciones o suspensiones dentro de la cámara, que fueron luego expuestas a los rayos gamma, como se aprecia en la Figura 10h.

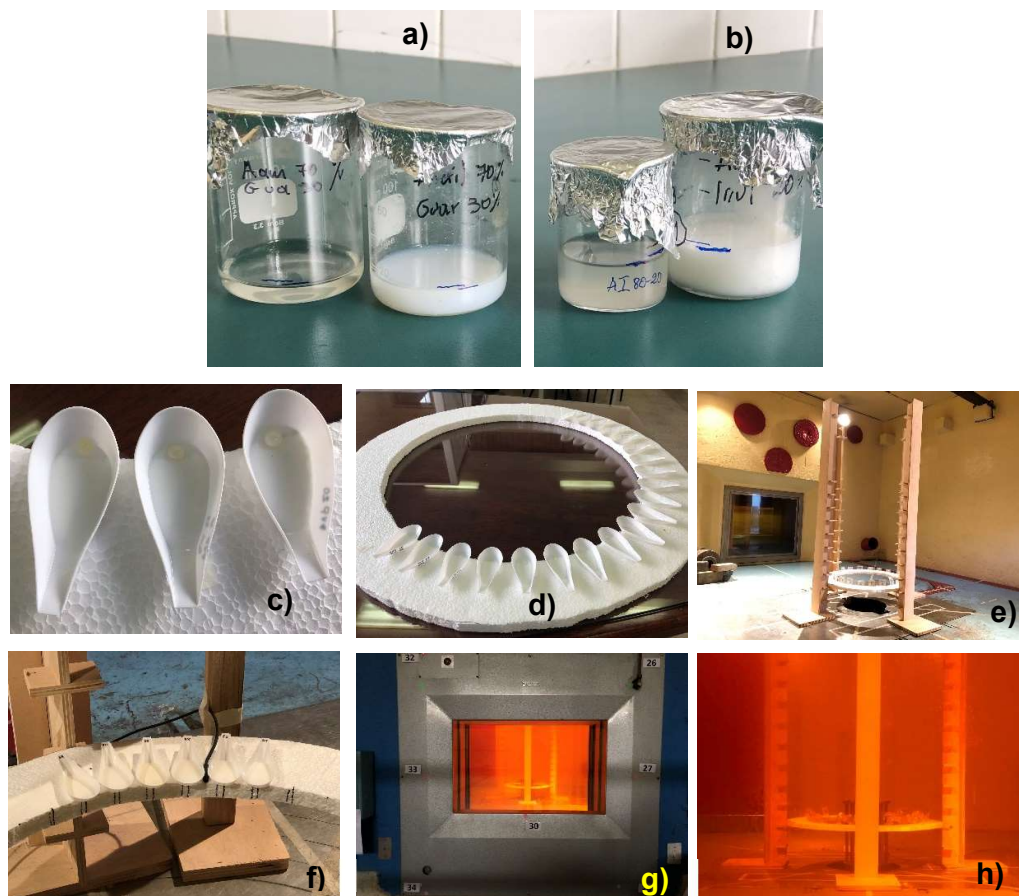


Figura 10. Fotografías de: a) solución de Aam y TG (izquierda) y suspensión de Aam, TG y TiO_2 (derecha), b) solución de Aam e Inu (izquierda) y suspensión de Aam, Inu y TiO_2 (derecha), c) soluciones y suspensiones colocadas en recipientes de polipropileno, d) recipientes ubicados en el soporte de poliestireno, e) soluciones y suspensiones ubicadas dentro de la cámara de irradiación, f) termocupla para control de temperatura durante la irradiación, g) ventana plomada de la cámara de irradiación y h) soluciones y suspensiones expuestas a radiación gamma

Las soluciones o suspensiones se irradiaron por duplicado con las siguientes dosis: 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 y 15,0 kGy a una temperatura promedio dentro de la cámara de irradiación de 18 °C, que fue un grado Celsius menor a la TA del laboratorio.

Para preparar los hidrogeles con nanopartículas de TiO_2 , se añadieron 0,05 g de TiO_2 en 100 mL de cada una de las mezclas iniciales conformadas por cada polisacárido y Aam. Estas suspensiones se agitaron magnéticamente por 10 min a 300 rpm y TA. Después se sonicaron durante 1 min con el procesador ultrasónico UP100H, con ciclo 1 y 100% de amplitud. Posteriormente, fueron irradiadas por duplicado con las dosis indicadas en el párrafo anterior.

Los hidrogeles formados fueron pesados en una balanza analítica Radwag AS 310.S2 (Radom, Polonia) y almacenados en un desecador de laboratorio.

El esquema de la síntesis de hidrogeles de polisacárido, Aam, sin y con nanopartículas de TiO_2 mediante el empleo de radiación gamma, se muestra en las Figuras 11a y 11b.

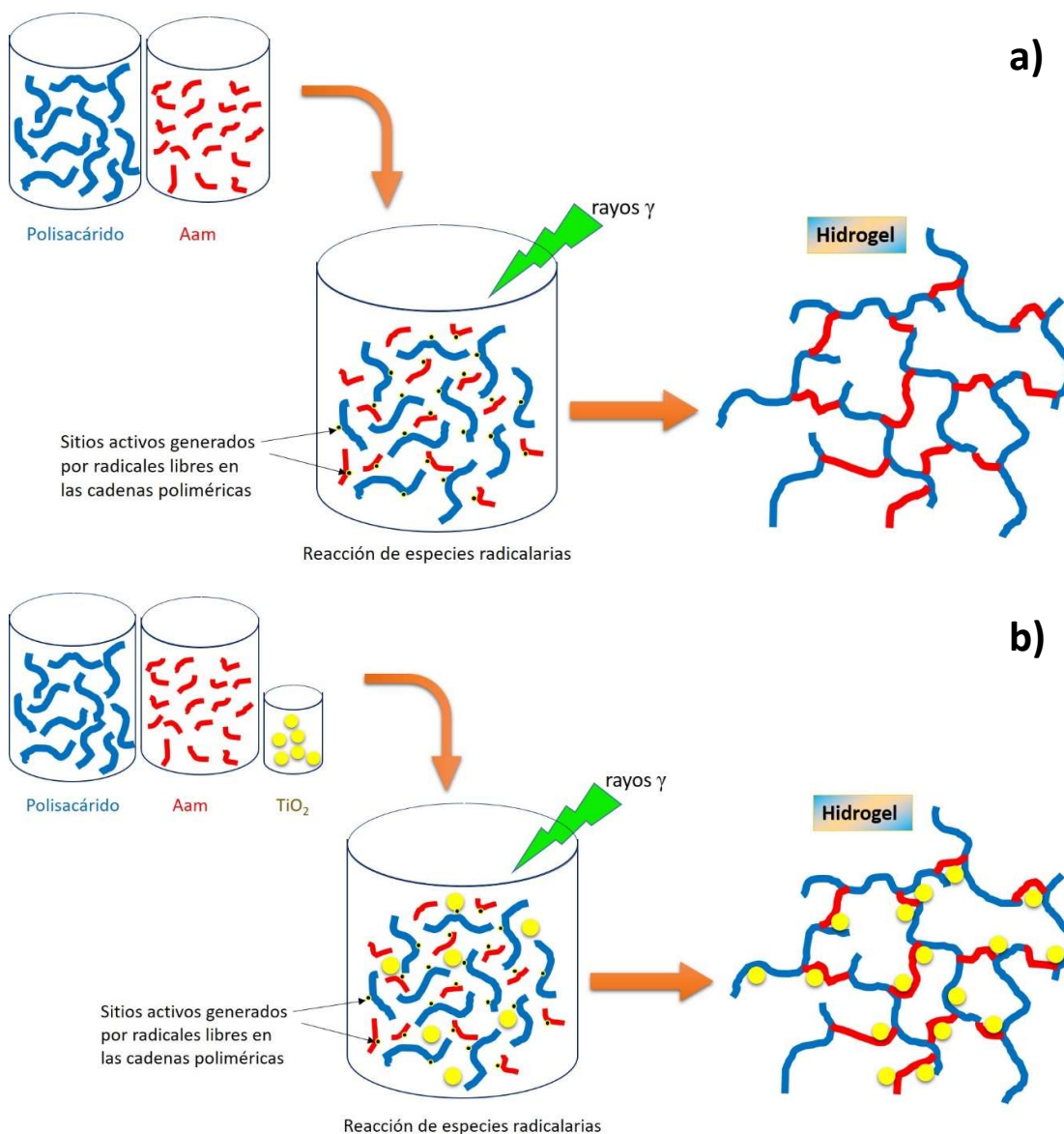


Figura 11. Esquema de la síntesis de hidrogeles con el empleo de radiación gamma a partir de polisacárido y Aam, a) sin nanopartículas de TiO_2 y b) con nanopartículas de TiO_2

Los hidrogeles sintetizados con el empleo de radiación gamma fueron caracterizados inicialmente a través de ensayos de captación de agua o hidratación para determinar su porcentaje de hinchamiento y su grado de gelación. Después de evaluar esos resultados, se seleccionaron los hidrogeles sintetizados con la dosis que permitió obtener los mejores valores de porcentaje de hinchamiento y fracción de gelación (dosis conocida como la dosis óptima de irradiación), para someterlos a análisis caracterización química, térmica y superficial, y para emplearlos en la realización de los ensayos de remoción de contaminantes.

3.2.3. Síntesis de hidrogeles con radicales libres

Para obtener los hidrogeles mediante el método de síntesis química de polimerización por injerto con radicales libres generados por un iniciador, se procedió de la siguiente forma. En primer lugar, se prepararon 100 mL de solución acuosa de iniciador APS (seleccionado según pruebas preliminares que se presentan en el Anexo 4) de concentración 2 g L^{-1} [21], y 100 mL de solución de MBA de concentración 6 g L^{-1} [184] que se usó como agente entrecruzante entre las cadenas de poliacrilamida. Luego, en un vaso de precipitados de 250 mL, se mezclaron 50 mL de solución de Aam-TG 70:30 (v/v), 25 mL de solución de APS 2 g L^{-1} y 25 mL de solución de MBA 6 g L^{-1} . Se agitó magnéticamente la mezcla por 10 min a 300 rpm, y después se colocó el vaso con la solución dentro de un baño termostático de agua (Memmert, modelo WNB 22, Schwabach, Alemania) a 70°C . El vaso con la mezcla se agitó suavemente dentro del baño durante 18 min. Al finalizar ese período, toda la mezcla líquida gelificó formando el hidrogel.

El hidrogel se retiró del vaso, se enjuagó varias veces con agua DI para eliminar cualquier resto de material no gelificado, y se colocó en un vaso de precipitados de 1 L con 500 mL de agua DI. Se agitó en una plancha de calentamiento y agitación magnética por 66 h a 100 rpm a TA. Se continuó la agitación por 6 h más, pero a 70°C . Se dejó enfriar a TA, se retiró el hidrogel del agua y se enjuagó con agua DI. El hidrogel se cortó en pequeños pedazos que se secaron en una estufa a 50°C por 72 h hasta peso constante y se almacenaron en un desecador. A los hidrogeles secos se los conoce como xerogeles [34,76].

Para preparar los hidrogeles con Inu, se mezclaron 50 mL de solución de Aam-Inu 80:20 (v/w), 25 mL de solución de APS 2 g L^{-1} y 25 mL de solución de MBA 6 g L^{-1} en un vaso de precipitados de 250 mL. De aquí en adelante, se continuó con el mismo procedimiento descrito para los hidrogeles de TG.

Para preparar los hidrogeles con nanopartículas de TiO_2 , se añadieron 0,05 g de TiO_2 a 100 mL de cada una de las mezclas iniciales conformadas por el polisacárido, Aam, agente iniciador y agente entrecruzante. Las mezclas se agitaron magnéticamente por 10 min a 300 rpm y TA y después se sonicaron durante 1 minuto con el procesador ultrasónico UP100H, con ciclo 1 y 100% de amplitud. A continuación, se siguió el mismo el procedimiento ya detallado para hidrogeles de TG.

Los hidrogeles de polisacáridos con y sin nanopartículas fueron empleados en los ensayos de remoción de contaminantes debido a que los hidrogeles tienen gran capacidad de sorción de colorantes y metales, como se explicó en la sección 2.5. Se realizaron los ensayos de remoción en oscuridad y bajo luz UV dado que, la inclusión de TiO_2 en las estructuras de los hidrogeles tiene como objetivo en esta Tesis mejorar la capacidad de remoción de los contaminantes bajo luz UV.

El esquema del procedimiento de síntesis de los hidrogeles con radicales libres iniciados por APS, sin y con nanopartículas de TiO_2 , se muestra en las Figuras 12a y 12b.

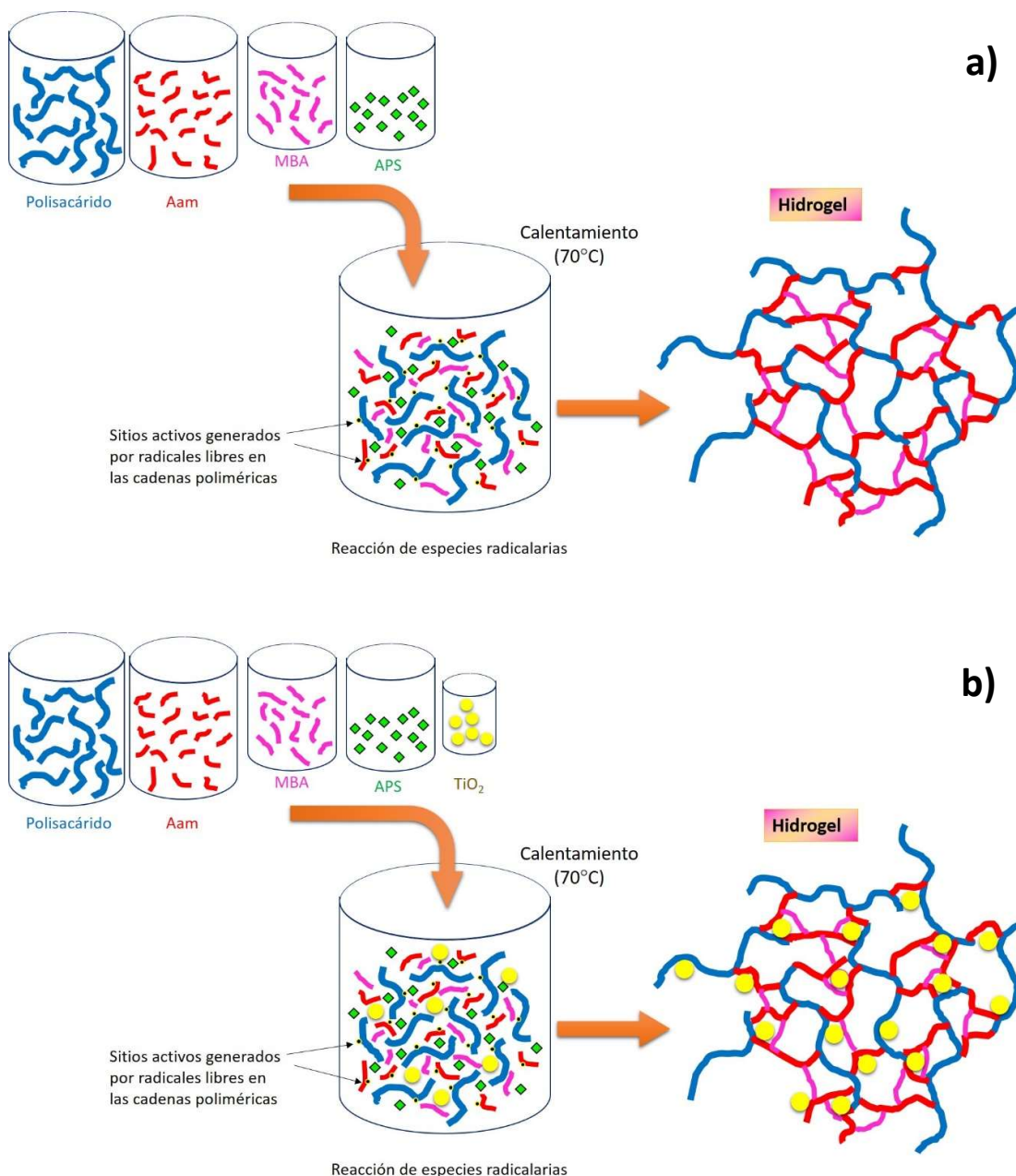


Figura 12. Esquema de la síntesis de hidrogeles de polisacárido y Aam con APS como agente iniciador, con MBA como agente reticulante y calentamiento; a) sin nanopartículas de TiO₂ y b) con nanopartículas de TiO₂

Los hidrogeles sintetizados con APS fueron caracterizados física-, química-, térmica- y superficialmente, y después fueron empleados en la realización de los ensayos de remoción de contaminantes.

3.2.4. Caracterización fisicoquímica de los hidrogeles

La caracterización fisicoquímica de los hidrogeles sintetizados para conocer sus propiedades químicas, térmicas y superficiales se realizó sometiendo muestras de hidrogeles secos o xerogeles tanto a ensayos de inmersión en agua para determinar el porcentaje de hinchamiento y la fracción de gelación, así como a análisis mediante espectroscopia infrarroja, termogravimetría, calorimetría y microscopía electrónica de barrido. El procedimiento para desarrollar estos ensayos y análisis se describe a continuación.

a) Fracción de gelación y porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles obtenidos

Para determinar la fracción o porcentaje de gelación, se registró el peso inicial de una determinada cantidad de hidrogel, el cual se sumergió luego en 100 mL de agua DI en un Erlenmeyer de 250 mL, y se agitó a 200 rpm con un agitador orbital VWR 3500 Standard (Pennsylvania, USA) por 48 h a TA. El hidrogel fue retirado del agua, la humedad exterior fue removida con papel absorbente y se pesó de inmediato. Después, el hidrogel se secó en una estufa a 50 °C hasta peso constante. La fracción de gelación (% G) se calculó utilizando la ecuación 38, donde W_0 es el peso inicial del hidrogel y W_1 es el peso del hidrogel seco después del ensayo.

$$\% G = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \quad (38)$$

Para conocer la cantidad de agua absorbida por el hidrogel respecto a su peso seco inicial, propiedad denominada porcentaje de hinchamiento, se sumergió un hidrogel seco y pesado en un Erlenmeyer de 250 mL con 100 mL de agua DI, y se agitó a 200 rpm en un agitador orbital. El peso del hidrogel hidratado o hinchado fue registrado durante distintos intervalos de tiempo: cada 5 min entre 0 y 30 min, cada 10 min entre 30 y 60 min, cada 15 min entre 60 y 90 min, cada 30 min entre 90 y 180 min y cada 60 min desde 180 min en adelante, hasta que no se observó cambio en el peso.

La ecuación 39 permitió el cálculo del porcentaje de hinchamiento (% S) donde W_t es el peso del hidrogel hinchado o hidratado a cada intervalo de tiempo t y W_1 es el peso inicial del hidrogel seco.

$$\% S = \frac{W_t - W_1}{W_1} \times 100 \quad (39)$$

b) Caracterización de los hidrogeles por FTIR-ATR, DSC, TGA y SEM-EDS

Los grupos funcionales de los hidrogeles y de sus materias primas (TG, Inu, Aam) fueron caracterizados por FTIR-ATR, empleando un espectrofotómetro FTIR Jasco 6800 acoplado a un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) Jasco ATR Pro One (Tokyo, Japón), en un rango entre 4000 y 400 cm^{-1} , y resolución de 4 cm^{-1} .

Las propiedades térmicas se analizaron con las técnicas de DSC y TGA. En el primer caso, se empleó un calorímetro diferencial de barrido Netzsch DSC 204 F1 Phoenix (Selb, Alemania) con un rango de temperatura entre 20 y 250 $^{\circ}\text{C}$ y a una tasa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en atmósfera de nitrógeno, con un flujo de gas de 20 mL min^{-1} . Para la TGA, se usó un analizador termogravimétrico Shimadzu TGA-50 (Kyoto, Japón), con una tasa de temperatura de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 30 a 800 $^{\circ}\text{C}$, en atmósfera de nitrógeno con un flujo del gas de 50 mL min^{-1} .

Las imágenes de la microestructura superficial de los hidrogeles secos fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca TESCAN modelo Vega LMU (Brno, República Checa), equipado con un detector de rayos X (EDS) Bruker AXS, modelo X Flash 5010 (Berlín, Alemania). Se utilizó un voltaje de 10 kV, una distancia de trabajo de 26 mm y detector de electrones secundarios. Las muestras de hidrogeles fueron previamente pulidas con una piedra de carburo de silicio en forma de prisma, de manera tal de que su superficie fuera lo más plana posible para facilitar la toma de las imágenes micrográficas. Las muestras se adhirieron al portamuestras del equipo SEM con una cinta adhesiva conductora de carbono.

Para realizar una semicuantificación de elementos con el EDS, se recubrió la superficie de los hidrogeles con una fina capa de oro, empleando un equipo de recubrimiento por pulverización catódica marca SPI Supplies (Pensilvania, EE. UU.).

3.3. Uso de los hidrogeles sintetizados para remoción de contaminantes en solución acuosa

Los hidrogeles sintetizados con polisacáridos y Aam, sin y con nanopartículas de TiO_2 , que emplearon para su síntesis tanto radiación gamma como iniciador APS, se utilizaron para la remoción de los contaminantes AM y Cr(VI) de soluciones acuosas. Primero se realizaron los ensayos de remoción de AM en condiciones de oscuridad y bajo exposición a luz UV, cuya metodología se expone en la sección 3.3.1. Después se realizaron los experimentos de remoción de Cr(VI) -EDTA en oscuridad y bajo luz UV, que se describen en la sección 3.3.2. y, por último, se realizaron los ensayos de remoción de AM bajo exposición a fotones gamma, presentados en la sección 3.3.3.

Para facilitar la comprensión de los múltiples ensayos experimentales que el lector encontrará en este trabajo, se ha colocado en la Tabla 1 el resumen de todos los ensayos de remoción de contaminantes en solución realizados con los hidrogeles sintetizados, bajo condiciones de oscuridad, exposición a luz UV y exposición a fotones gamma.

Tabla 1. Resumen de los experimentos de remoción de contaminantes en soluciones acuosas realizados con los hidrogeles sintetizados en esta Tesis

Ensayos			Remoción de AM oscuridad	Remoción de AM bajo luz UV	Remoción de Cr(VI) oscuridad	Remoción de Cr(VI) bajo luz UV	Remoción de AM bajo fotones γ
Hidrogeles empleados	Sintetizados con rayos γ	TG-g-Aam	Sí	Sí	Sí	No	Sí
		TG-g-Aam-TiO ₂	Sí	Sí	Sí	No	Sí
		Inu-g-Aam	Sí	Sí	Sí	No	Sí
		Inu-g-Aam-TiO ₂	Sí	Sí	Sí	No	Sí
	Sintetizados con iniciador APS	TG-g-Aam	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
		TG-g-Aam-TiO ₂	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
		Inu-g-Aam	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
		Inu-g-Aam-TiO ₂	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

Los procedimientos usados para realizar cada uno de los ensayos mencionados se explican a continuación.

3.3.1. Uso de los hidrogeles sintetizados para la remoción de AM en solución acuosa

Los materiales empleados para la remoción de AM de soluciones acuosas fueron los hidrogeles de TG e Inu, con y sin nanopartículas de TiO₂, sintetizados por radiación gamma a la dosis óptima que permitió obtener los mejores porcentajes de hinchamiento y fracción de gelación, así como los hidrogeles de TG e Inu, con y sin nanopartículas de TiO₂, sintetizados con radicales libres generados por un agente iniciador. Los procedimientos experimentales y tratamiento de datos para remoción de AM se describen a continuación.

La remoción de AM en solución acuosa con los hidrogeles se realizó mediante ensayos en *batch*. Con ese objetivo, se prepararon 100 mL de una solución madre de AM de 500 mg L⁻¹. Esta solución se diluyó a una concentración de 5 mg L⁻¹, y 5

mL de ella se colocaron en un tubo de ensayos de cuarzo de 10 mL, se añadió una barra de agitación magnética de 8 mm de largo y 4 mm de diámetro y el tubo se colocó en el interior de un fotorreactor. El valor de pH de las soluciones de AM empleadas en los ensayos fue 6,2 a TA (no ajustado).

El fotorreactor empleado (modelo LZC-ORG marca Luzchem, Ontario, Canadá) está equipado con 10 lámparas UVC (254 nm), de 8 W de potencia cada una; además, cuenta con un agitador magnético incorporado en su parte inferior. Una imagen de este equipo cerrado se muestra en la Figura 13a, una del equipo abierto con las lámparas apagadas se observa en la Figura 13b y en la Figura 13c se observa el equipo con las lámparas UV encendidas.

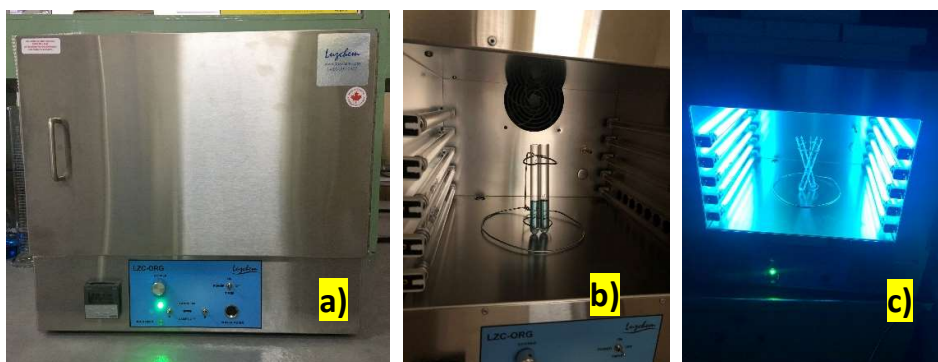


Figura 13. Fotografías del fotorreactor Luzchem ORG; a) cerrado, b) abierto y c) con las lámparas encendidas

Se realizaron ensayos en oscuridad y bajo luz UV, como se explica a continuación, todos por duplicado, utilizando tubos de cuarzo y dentro del fotorreactor.

a) Ensayos en oscuridad

Para los ensayos, se añadieron 50 mg de cada uno de los hidrogeles sintetizados secos dentro del tubo de ensayo con la solución de AM, el tubo se introdujo en el fotorreactor, y se agitó por 360 min a 500 rpm con las lámparas apagadas. Se realizó un experimento blanco con la solución de AM en ausencia de hidrogel.

La reducción de color de la solución de AM para todos los ensayos realizados se determinó midiendo su absorbancia a la máxima longitud de onda de este colorante,

es decir a 664 nm [40,134], empleando un espectrofotómetro UV-VIS Thermo Scientific Evolution 60S (Madison, USA). Se tomaron muestras cada 5 min entre los 0 y 30 min de reacción, cada 10 min entre los 30 y 90 min, cada 30 min entre los 90 y 180 min y cada 60 min entre los 180 y 360 min. Al finalizar el tiempo de exposición, el hidrogel hidratado contenido en cada tubo de cuarzo se retiró, pesó y secó en una estufa a 50 °C por 72 h, hasta peso constante, y luego se almacenó en un desecador.

Los valores de absorbancia medidos fueron transformados a concentración mediante una curva de calibración de AM obtenida previamente, cuyos datos y ecuación se muestran en el Anexo 5.

Para los ensayos en la oscuridad, la cantidad de colorante removido o eficiencia de sorción del hidrogel (% R) se determinó con la ecuación 40, mientras que la capacidad de sorción en el equilibrio (q_e) se obtuvo con la ecuación 41.

$$\% R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (40)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (41)$$

donde C_0 es la concentración inicial del colorante (mg L^{-1}), C_e es la concentración del colorante en el equilibrio (mg L^{-1}), V es el volumen de la solución de colorante (L) y m es la cantidad de hidrogel que se usó como sorbente (g). El equilibrio se alcanza cuando el porcentaje de remoción del colorante ya no cambia con el tiempo, es decir alcanza un valor constante.

b) Ensayos bajo luz UV

Para determinar la capacidad de remoción de AM presentada por los hidrogeles bajo la acción de la luz UV, se añadieron 50 mg de hidrogel seco dentro del tubo de ensayo con la solución de AM, el tubo se introdujo en el fotorreactor, se encendieron las 10 lámparas UV y se mantuvo la agitación magnética por 360 min a 500 rpm. Este procedimiento se realizó para cada uno de los hidrogeles

sintetizados. Se realizó un ensayo blanco con la solución de AM sin hidrogel en iguales condiciones de agitación y tiempo de irradiación.

Se tomaron muestras durante los mismos intervalos de tiempo indicados en los ensayos de remoción de AM en la oscuridad. La reducción de color de la solución de AM se determinó midiendo su absorbancia a 664 nm [40,134] con el espectrofotómetro UV-VIS anteriormente descrito en los ensayos en la oscuridad. Los valores de absorbancia medidos fueron transformados a concentración mediante la curva de calibración indicada en el Anexo 5.

Al finalizar el tiempo de exposición, el hidrogel hidratado se retiró del tubo de cuarzo, se pesó y secó en una estufa a 50 °C por 72 h, hasta peso constante, y se almacenó en un desecador.

Para conocer la remoción de AM durante los ensayos desarrollados bajo luz UV, se determinó la tasa de disminución de la concentración del colorante en función del tiempo t (h) de exposición a la luz UV. Para ello, se calculó el cociente entre la concentración de AM al tiempo t , denominada C_t (mg L^{-1}), dividida por la concentración inicial de AM, C_0 (mg L^{-1}), y se graficó ese valor versus el tiempo de exposición a luz UV empleado.

c) Cinética de sorción e isothermas de equilibrio para los ensayos de remoción de AM en la oscuridad

Para estudiar la cinética de sorción de AM sobre los hidrogeles en la oscuridad, se realizaron experimentos para analizar el equilibrio de sorción de AM a TA sobre cada uno de los hidrogeles sintetizados. Se aplicaron los modelos cinéticos lineales de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, además del modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris, usando las ecuaciones 23, 24 y 25 mencionadas en la sección 2.5.2.

En los experimentos, se pesaron 10, 50, 100 y 150 mg de cada tipo de hidrogel, y se los introdujo en un tubo de ensayos de cuarzo de 10 mL que contenía 5 mL de

AM 5 mg L^{-1} , se colocaron los tubos dentro del fotorreactor sin encender las lámparas y se realizaron los ensayos de sorción en la oscuridad tal como se describió antes en esta sección, bajo agitación magnética por 6 horas a 500 rpm hasta alcanzar un valor de porcentaje de remoción de AM constante (es decir, cuando se alcanzó el equilibrio de remoción). Se tomó 1 mL de solución cada 5 min entre los 0 y 30 min de reacción, cada 10 min entre los 30 y 90 min, cada 30 min entre los 90 y 180 min y cada 60 min entre los 180 y 360 min, y la absorbancia de cada alícuota se midió por espectrometría UV-VIS a 664 nm. Los hidrogeles hidratados se retiraron de los tubos de cuarzo al finalizar los ensayos, se pesaron y se secaron en estufa a 50°C por 72 h hasta peso constante, y se almacenaron en un desecador.

La absorbancia de las soluciones se transformó a valores de concentración a través de la curva de calibración descrita en el Anexo 5, y los resultados de concentración se analizaron a través de los siguientes modelos: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Sips (ecuaciones 26, 28, 29, 30 y 33 respectivamente), con la finalidad de determinar el modelo que mejor ajustara los datos experimentales.

d) Cinética de remoción de AM en los ensayos realizados bajo luz UV

Para determinar la remoción de AM debida a la acción de la luz UV, se realizaron ensayos similares a los realizados en la oscuridad indicados en los párrafos del ítem 3.3.1.b, pero con las lámparas del fotorreactor encendidas.

La absorbancia de las soluciones se transformó a valores de concentración a través de la curva de calibración presentada en el Anexo 5. Los resultados de la disminución de concentración de AM se presentaron como la relación entre la concentración de AM obtenida después de un tiempo t (min) de exposición a luz UV, C_t (mg L^{-1}), dividida por la concentración inicial del colorante, C_0 (mg L^{-1}). Los valores de la relación $(\frac{C_t}{C_0})$, conocida con la tasa de disminución de la concentración del colorante, se graficaron versus el tiempo de exposición a luz UV. La cinética de

fotodegradación de AM en estos ensayos se analizó a través del modelo cinético lineal de pseudo-primer orden [185], representado por la ecuación 42.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_{obs} t \quad (42)$$

donde C_t (mg L^{-1}) es la concentración del colorante al tiempo t (min), C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial del colorante y k_{obs} (min^{-1}) es la constante de velocidad de reacción observada, es decir, la pendiente de la recta obtenida al graficar $-\ln \frac{C_t}{C_0}$ versus el tiempo de exposición a luz UV.

3.3.2. Ensayos de remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA en solución acuosa usando los hidrogeles sintetizados con APS

Los ensayos de remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA se llevaron a cabo con los cuatro hidrogeles sintetizados con APS como agente iniciador. Para estos ensayos, se emplearon únicamente los hidrogeles cuyas estructuras no se deterioraron por la exposición bajo la luz UV después de realizar los ensayos de remoción de AM, lo cual se explica luego en las secciones 4.3.1 y 4.3.2. Este criterio de selección se basó en que, si los hidrogeles que contienen nanopartículas de TiO_2 en su estructura se degradaran, dejarían de cumplir su función de material de soporte y liberarían las nanopartículas a las soluciones de las que se requiere remover los contaminantes, agregando impurezas a las mismas y reduciendo su capacidad fotocatalítica.

Los ensayos se realizaron en *batch*. Para ello, se prepararon 250 mL de solución acuosa de dicromato de potasio 0,4 mM, 250 mL de solución acuosa de EDTA 1 mM y 100 mL de solución acuosa de ácido perclórico 0,1 M.

En un vaso de precipitados de 50 mL, se mezclaron 2 mL de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con 2 mL de solución de EDTA, con lo que se obtuvo una solución con relación molar $[\text{EDTA}]/[\text{Cr(VI)}]$ de 1,25, elegida en base a experimentos realizados en otros trabajos [104,130]. Se agitó la solución magnéticamente por un par de minutos a 100 rpm, y se añadieron lentamente 1,2 mL de ácido perclórico 0,1 M, hasta ajustar

el valor de pH en 2,0, medido con un pHmetro (Hanna Instruments, modelo HI2550, Nusfalau, Rumania). Se trabajó a TA, es decir a 19 °C.

Se realizaron ensayos en oscuridad y bajo luz UV según se explica a continuación, todos por duplicado, en tubos de cuarzo y dentro del fotorreactor descrito en la sección 3.3.1

a) Ensayos en oscuridad

Se colocaron 50 mg de hidrogel seco dentro del tubo de ensayo de cuarzo de 10 mL con 5 mL de solución de Cr(VI)-EDTA a pH 2 y TA, y el tubo se colocó dentro del fotorreactor (sección 3.3.1), agitando magnéticamente a 500 rpm por 120 min sin encender las lámparas. Se realizó un experimento blanco en iguales condiciones, pero en ausencia de hidrogel y luz.

La remoción de Cr(VI) para todos los ensayos se determinó con la medición de la absorbancia de la solución a 352 nm [104], empleando el espectrofotómetro UV-VIS descrito en la sección 3.3.1. Se tomaron muestras de la solución cada 5 min entre los 0 y 20 min de reacción, cada 10 min entre los 30 y 60 min, cada 15 min entre los 60 y 90 min, cada 30 min entre los 90 y 120 min, y cada 60 min entre los 120 y 180 min. A partir de los valores de absorbancia medidos, se calcularon las concentraciones de Cr(VI) con el empleo de una curva de calibración, cuyos datos se muestran en el Anexo 6.

Al finalizar el tiempo de reacción, el hidrogel hidratado se retiró del tubo de ensayo, se pesó, se secó en una estufa a 50 °C por 72 h hasta peso constante, y se almacenó en un desecador.

La eficiencia de remoción de Cr(VI) en solución en presencia de los hidrogeles en ensayos en la oscuridad, denominado % R, se determinó con la ecuación 40, y la capacidad de sorción en el equilibrio (q_e) se obtuvo con la ecuación 41.

b) Ensayos bajo luz UV

Se colocaron 50 mg de hidrogel seco dentro del tubo de ensayo que contenía la solución de Cr(VI)-EDTA, se colocó el tubo dentro del fotorreactor mostrado en la sección 3.3.1, se encendieron las 10 lámparas de luz UV y se agitó magnéticamente a 500 rpm por 120 min. Se realizó un ensayo blanco en iguales condiciones en ausencia de hidrogel.

La remoción de Cr(VI) se determinó por medición de la absorbancia de la solución a 352 nm [104], en el espectrofotómetro UV-VIS ya indicado, tomando muestras durante los mismos intervalos de tiempo indicados en los ensayos de remoción de Cr(VI) en la oscuridad. A partir de los valores de absorbancia, se calcularon las concentraciones de Cr(VI) con la curva de calibración mencionada en el Anexo 6.

Al finalizar el tiempo de reacción, el hidrogel hidratado se retiró del tubo, se pesó, se secó en una estufa a 50 °C por 72 h, hasta peso constante, y se almacenó en un desecador.

La tasa de disminución de la concentración de Cr(VI) en función del tiempo t (min) de exposición a la luz UV se calculó mediante el cociente entre la concentración de Cr(VI) al tiempo t , denominada C_t (mM), dividida por la concentración inicial de Cr(VI), C_0 (mM) y se graficó ese valor versus el tiempo de exposición a luz UV.

c) Cinética de sorción e isothermas de equilibrio para remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA en la oscuridad

La cinética de remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA en la oscuridad se analizó mediante los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y modelo de Weber-Morris, con el empleo de las ecuaciones 23, 24 y 25 mencionadas en la sección 2.5.2.

Para estudiar el equilibrio de sorción en la oscuridad, se utilizaron 10, 50, 80 y 100 mg de cada uno de los cuatro hidrogeles sintetizados, como material sorbente,

sumergidos en las soluciones de Cr(VI)-EDTA en la misma proporción, concentraciones y con el mismo procedimiento mencionado en los primeros párrafos de esta sección.

Se evaluaron los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Sips (ecuaciones 26, 28, 29, 30 y 33 respectivamente, de la sección 2.5.2).

d) Cinética de remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA para los ensayos realizados bajo luz UV

Para determinar la remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA debida a la presencia de los hidrogeles y a la acción de la luz UV, se realizaron ensayos similares a los realizados en la oscuridad, indicados en los párrafos anteriores de esta sección, pero con las lámparas del fotorreactor encendidas.

La absorbancia de las soluciones se transformó a valores de concentración a través de la curva de calibración del Anexo 6, y los resultados de disminución de concentración de Cr(VI) se presentaron como la relación entre la concentración de Cr(VI) obtenida después de un tiempo t (min) de exposición a luz UV, C_t (mM), dividida por la concentración inicial de Cr(VI), C_0 (mM). Los valores de la tasa de disminución de la concentración de Cr(VI), $(\frac{C_t}{C_0})$, se graficaron versus el tiempo de exposición a luz UV. La cinética de fototransformación de Cr(VI) se analizó a través del modelo cinético lineal de pseudo-primer orden comúnmente empleado [186,187], que se presenta en la ecuación 42.

3.3.3. Degradación de AM con el uso de fotones gamma y el empleo de hidrogeles sintetizados con rayos gamma y con APS

Se realizaron ensayos de degradación de AM en soluciones acuosas con el empleo de los hidrogeles sintetizados en esta Tesis y bajo irradiación con rayos gamma provenientes de una fuente de ^{60}Co .

Para estos ensayos no se utilizó el irradiador de la Escuela Politécnica Nacional descrito en la sección 3.2.2, dado que esa instalación entró en un proceso de repotenciación desde el segundo trimestre de 2021. Por tal razón, para estos experimentos se empleó la fuente *gamma cell* autoblandada (J.L. SHEPHERD, modelo 109) que se muestra en la Figura 14a, perteneciente a la Subsecretaría de Control y Aplicaciones Nucleares (SCAN) adscrita al Ministerio de Energía y Minas del Ecuador.

El equipo cuenta con un habitáculo de irradiación de forma cilíndrica y un contenedor portamuestras con dimensiones de 14,8 cm de diámetro y 20,0 cm de altura, como se observa en la Figura 14b. Alberga una fuente de ^{60}Co con una actividad de 149,6 Ci y una tasa de dosis de $133,5 \text{ Gy h}^{-1}$, al 16 de junio de 2021.

Se prepararon soluciones de AM con el mismo procedimiento usado en los ensayos de degradación de AM en la oscuridad y bajo luz UV (sección 3.3.1). Se colocaron 5 mL de la solución en tubos de ensayo de 10 mL y se adicionaron 50 mg de cada hidrogel (los cuatro sintetizados con rayos gamma y los cuatro sintetizados con APS). Se decidió emplear 50 mg de hidrogel para estos ensayos debido a los buenos resultados de remoción de AM obtenidos al emplear esta cantidad, según lo indicado en las secciones 4.3.1, 4.3.2 y 4.3.3.

Los tubos fueron colocados en la cámara de irradiación del *gamma cell* y fueron irradiados con dosis de 20, 40, 60, 80, 100, 200 y 300 Gy.

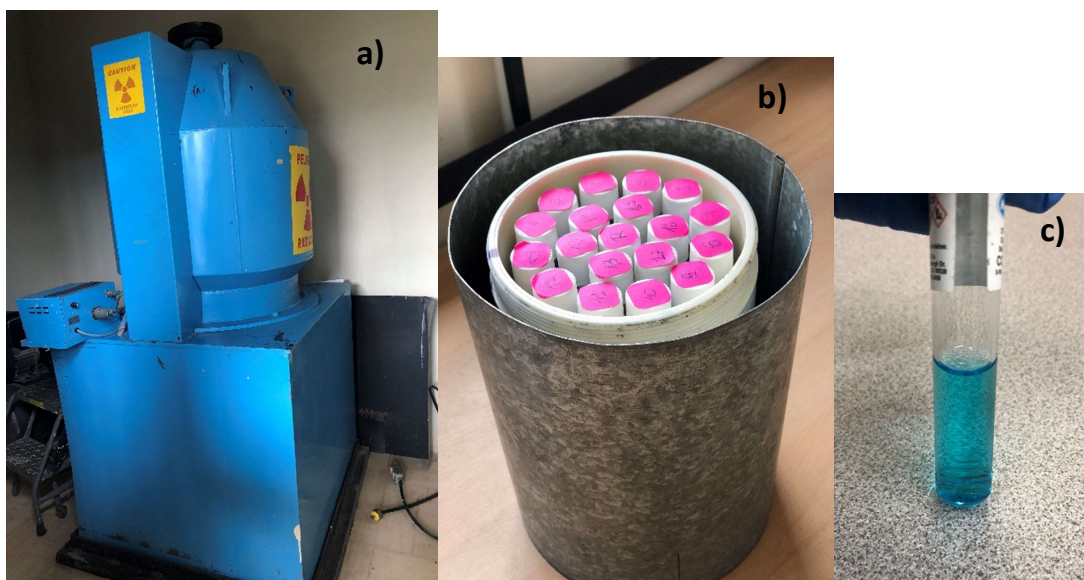


Figura 14. Fotografías de a) gamma cell, b) soluciones de AM colocadas dentro del contenedor de la gamma cell antes de la irradiación y c) solución de AM antes de la irradiación

Al finalizar la irradiación, se retiró el hidrogel de cada tubo, se lo pesó y secó en una estufa hasta peso constante. Se leyó la absorbancia de las soluciones a 664 nm y se calcularon las concentraciones finales de AM después de los tratamientos. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

Por último, se compararon los valores de remoción de AM obtenidos en los ensayos realizados bajo fotones gamma con los resultados de remoción de AM obtenidos en los ensayos bajo exposición a luz UV, con el propósito de determinar qué proceso es más eficiente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección, se muestran los resultados de los experimentos desarrollados en esta Tesis relacionados con la síntesis y caracterización de hidrogeles, el desempeño de los hidrogeles en la remoción de AM y de Cr(VI) en solución acuosa, en la oscuridad, bajo luz UV y bajo fotones gamma. Para facilitar la comprensión, se ha organizado la presentación y análisis de los resultados en cuatro partes.

En la primera parte, se explican y discuten los datos obtenidos de la caracterización física de los hidrogeles sintetizados por polimerización con radiación gamma, a diferentes dosis de radiación, para determinar cuál era la dosis óptima de irradiación para los hidrogeles. Después se analiza la caracterización física, estructural y térmica de los hidrogeles sintetizados a la dosis óptima de radiación gamma. Por otro lado, se estudia la caracterización física, química y estructural de los hidrogeles sintetizados por el método de polimerización con radicales libres generados con APS como agente iniciador.

En la segunda parte, se detallan y discuten los resultados de utilizar ambos tipos de hidrogeles como materiales sorbentes y/o (foto)catalizadores en la degradación de AM en solución acuosa en la oscuridad y bajo luz UV. Para los experimentos en la oscuridad, se estudia la cinética de sorción para cada hidrogel con ajuste de los datos a tres modelos cinéticos, y se evalúan cinco modelos de isothermas de equilibrio que podrían describir el desempeño experimental de los hidrogeles en el proceso de sorción bajo oscuridad. La cinética del comportamiento de los hidrogeles bajo luz UV para la remoción de AM se analizó a través del modelo de pseudo-primer orden.

En la tercera parte, se evalúa el uso de los hidrogeles sintetizados por polimerización con radicales libres generados con un agente iniciador, con y sin nanopartículas de TiO_2 , como materiales para los procesos de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA en solución acuosa, en la oscuridad y bajo luz UV. Se estudia la cinética de sorción para los experimentos realizados en la oscuridad con el ajuste de los datos a tres modelos cinéticos y cinco modelos de isothermas de

equilibrio que podrían describir el desempeño experimental. La cinética de transformación de Cr(VI) bajo luz UV al emplear los hidrogeles se analizó a través de un modelo de pseudo-primer orden.

Finalmente, en la cuarta parte, se evalúa el uso de fotones gamma en la remoción de AM en solución acuosa, con el empleo de los hidrogeles preparados durante esta investigación, y se comparan estos resultados con los obtenidos al utilizar hidrogeles bajo exposición a radiación UV.

4.1. Caracterización de hidrogeles

Los ocho hidrogeles obtenidos por síntesis asistida con radiación gamma y por síntesis con radicales libres generados por un iniciador y alta temperatura fueron caracterizados físicamente mediante la determinación de la fracción de gelación y el porcentaje de hidratación o hinchamiento de los hidrogeles en agua. Esto permitió conocer el grado de entrecruzamiento y su capacidad para retener agua en función de su peso.

4.1.1. Hidrogeles sintetizados con radiación gamma

Como se dijo anteriormente, se sintetizaron cuatro hidrogeles por polimerización por injerto con radiación gamma utilizando Aam y como polisacáridos TG o Inu; dos de ellos de cada grupo (TG o Inu) contenían nanopartículas de TiO_2 . Los hidrogeles sin nanopartículas se denominaron TG-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam y los que contenían nanopartículas de TiO_2 , TG-*g*-Aam- TiO_2 e Inu-*g*-Aam- TiO_2 .

La formación de los hidrogeles ocurrió por la interacción entre los fotones gamma con las moléculas de agua, lo cual resultó en la ionización y excitación de las mismas con la consecuente generación de radicales libres (principalmente $\text{HO}^\bullet$), especies muy reactivas que dieron lugar a entrecruzamientos a través de enlaces covalentes entre las cadenas del polisacárido y la Aam [71,188].

Las fotografías de estos cuatro hidrogeles sintetizados se observan en la Figura 15, donde se aprecia que los hidrogeles con TiO_2 son de color blanquecino.

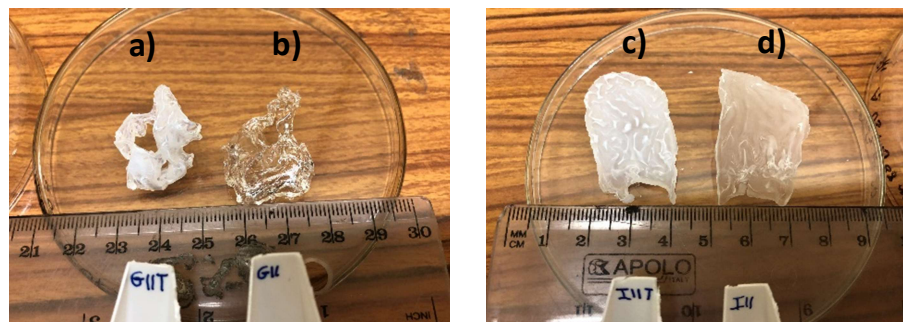
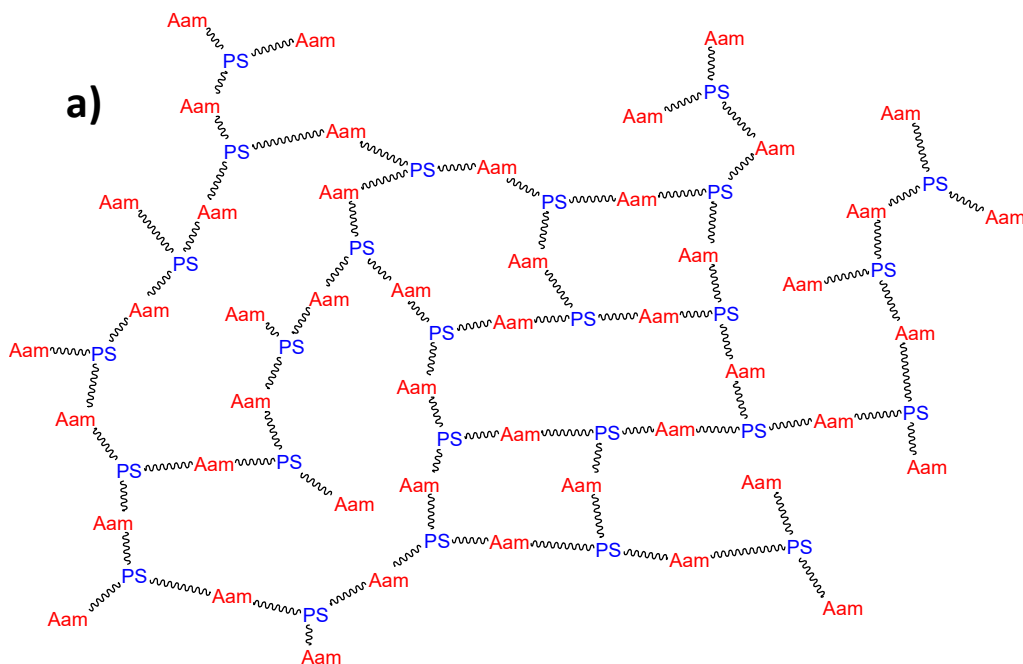


Figura 15. Fotografías de los hidrogeles: a) TG-g-Aam- TiO_2 , b) TG-g-Aam, c) Inu-g-Aam- TiO_2 y d) Inu-g-Aam, sintetizados por polimerización con radiación gamma

Un esquema de la posible estructura que presentarían los hidrogeles sintetizados con Aam, polisacáridos TG o Inu (representados en el esquema con las siglas PS), con y sin nanopartículas de TiO_2 , se muestra en la Figura 16.



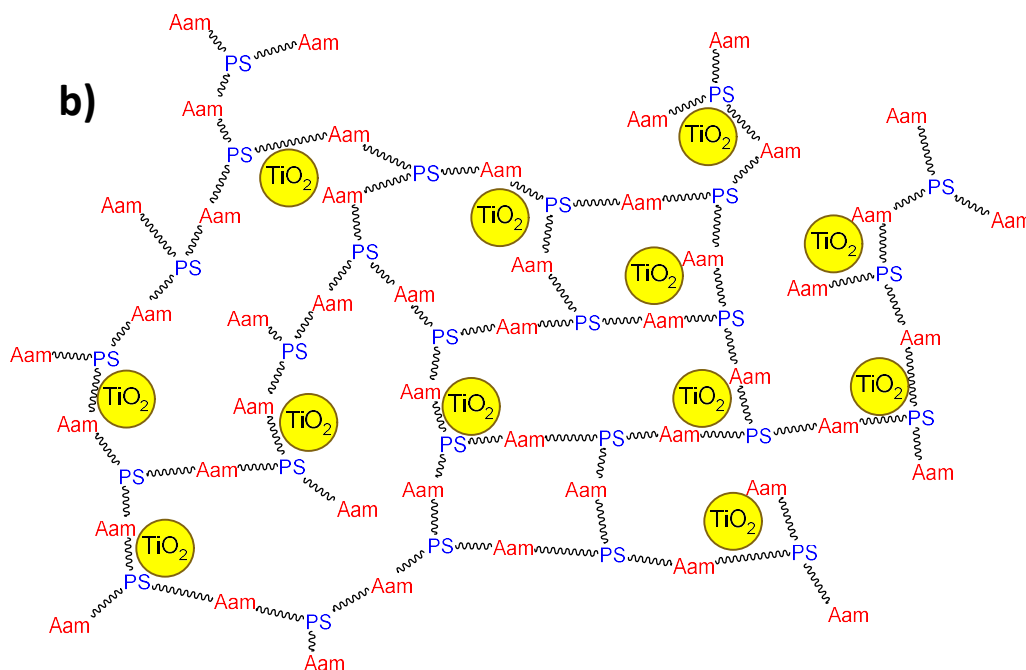


Figura 16. Esquema de la posible estructura de los hidrogeles sintetizados mediante copolimerización por injerto con radiación gamma compuestos por polisacáridos (PS) y Aam; a) sin y b) con nanopartículas de TiO_2

a) Fracción de gelación de hidrogeles obtenidos con radiación gamma

Los datos de la fracción de gelación de los cuatro hidrogeles obtenidos con radiación gamma se presentan en la Figura 17. Se observa que el promedio de los valores de fracción de gelación de los cuatro hidrogeles con la dosis de 2,5 kGy es 71%, con 5 kGy es 73%, con 7,5 kGy es 75%, con 10 kGy es 73%, con 12,5 kGy es 76% y con 15 kGy es 72%. Los mayores valores de fracción de gelación se obtienen con dosis de 12,5 y 7,5 kGy, y solo hay 1% de diferencia entre ellos. Sin embargo, para irradiar con 12,5 kGy se requieren 122 h de irradiación, mientras que con 7,5 kGy se requieren 73 h de irradiación. Esta es una de las dos razones por las que se seleccionó 7,5 kGy como la dosis óptima de irradiación. La otra razón es que los hidrogeles obtenidos con 7,5 kGy presentaron mayor capacidad de captación de agua que los obtenidos a 12,5 kGy, como se explicará en el ítem b de esta sección.

Para 7,5 kGy, los hidrogeles con mayor fracción de gelación son TG-g-Aam e Inu-g-Aam con 80,3 y 76,3% respectivamente, en tanto que, para 12,5 kGy, los que

tuvieron más alto grado de gelación son TG-*g*-Aam con 79,3% y TG-*g*-Aam-TiO₂ con 76,8%. En ambos casos, TG-*g*-Aam fue el que presentó mayor grado de gelación, lo cual indicaría que, a esas dosis absorbidas dentro de la red tridimensional del hidrogel, se formaría un mayor número de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas del polisacárido y la poliacrilamida, con respecto a los formados en los otros hidrogeles.

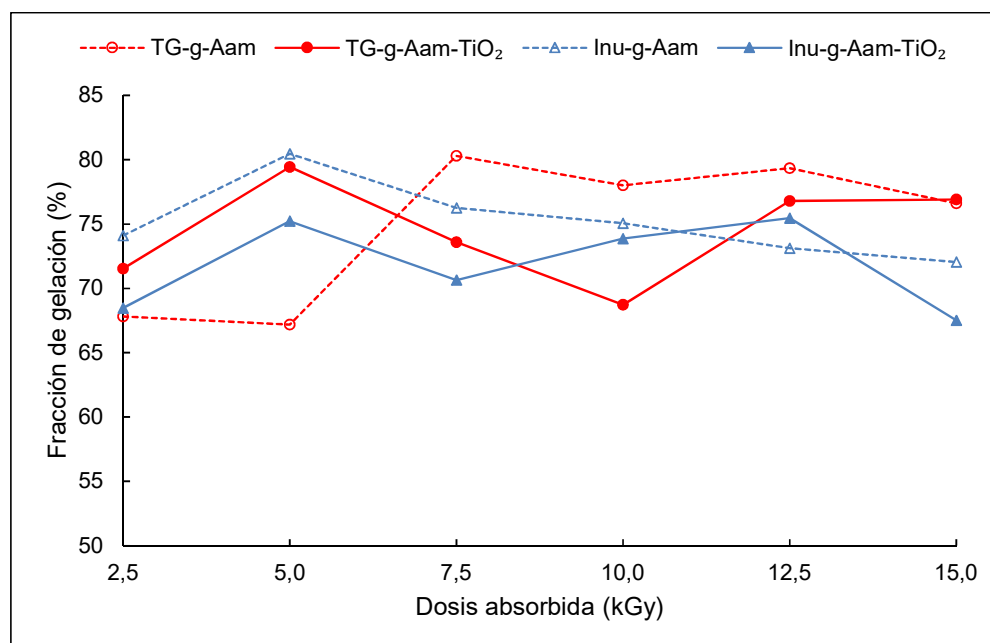


Figura 17. Fracción de gelación alcanzado por los hidrogeles de TG e Inu sintetizados a distintas dosis de radiación gamma

Al comparar los hidrogeles sin y con nanopartículas de TiO₂ dentro de la estructura, la Figura 17 indica que, para dosis de 7,5 kGy, los primeros probablemente generaron mayor número de entrecruzamientos que sus homólogos con TiO₂. Esto se podría explicar por el proceso conocido como radiosensibilización [189]. Las nanopartículas de TiO₂, al interactuar con los fotones gamma, más energéticos que la luz UV o visible darían lugar a la generación de mayor cantidad de ROS [182,190,191]. Por otro lado, se sabe que las radiaciones ionizantes pueden causar dos fenómenos al interactuar con los polímeros: 1) formación de entrecruzamientos, 2) con altas dosis de radiación, se podrían generar rupturas de enlaces que provocarían cortes en las cadenas poliméricas conocidos como escisiones [26,71,192]. De esta manera, para TG-*g*-Aam-TiO₂ e Inu-*g*-Aam-TiO₂, la presencia

de nanopartículas podría haber ocasionado un aumento de la dosis absorbida en las zonas alrededor de las partículas de TiO_2 , con lo que, además de generarse enlaces entre las cadenas poliméricas, también se provocaron algunas rupturas; esto causó que, para la misma dosis, el valor del grado de gelación de los hidrogeles con nanopartículas de TiO_2 fuera menor (73,6 y 70,6 % respectivamente) respecto al valor mostrado por sus homólogos sin nanopartículas (80,3 y 76,3% respectivamente).

Por lo tanto, dado que las mejores dosis son 5,0 y 7,5 kGy, se establece como la dosis óptima para la síntesis de los cuatro hidrogeles el valor de 7,5 kGy porque todos los hidrogeles han alcanzado su máxima fracción de gelación y porque el rango dentro del que se encuentran las cuatro fracciones de gelación es el mayor a menor dosis de irradiación.

b) Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles obtenidos con radiación gamma

En la Figura 18, se observan los resultados de los ensayos de hidratación al sumergir en agua los hidrogeles sintetizados con radiación gamma hasta alcanzar el equilibrio. Este equilibrio se alcanzó a las 24 h de transcurridos los experimentos, cuando los hidrogeles hidratados alcanzaron un peso constante en el tiempo, es decir, cuando no varió la cantidad de agua captada en su estructura.

Se puede ver que, en casi todos los casos, los hidrogeles sintetizados con menor dosis de irradiación captaron mayor cantidad de agua que los irradiados a mayor dosis. Esto podría corroborar que, a mayor dosis de irradiación, se generarían mayor número de entrecruzamientos, a pesar de que podrían producirse también rupturas de las cadenas. Esto habría hecho más rígida la red tridimensional, dado que la cantidad de agua captada fue menor que cuando el espacio entre las redes era mayor, debido a dosis de irradiación menores. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Abd Alla y col. y Manaila y col. [13,58].

Por otra parte, a la dosis óptima de 7,5 kGy (con la que TG-g-Aam, Inu-g-Aam, TG-g-Aam- TiO_2 e Inu-g-Aam- TiO_2 presentan el mayor rango de grado de gelación), los

porcentajes de hidratación alcanzados fueron 1061, 1347, 761 y 1029%, respectivamente. Para 12,5 kGy, que mostró el segundo mejor rango de gelación, los valores de porcentaje de hidratación, en promedio, fueron menores (1093, 929, 888 y 868%, respectivamente). Con esto se corrobora que la dosis óptima es 7,5 kGy.

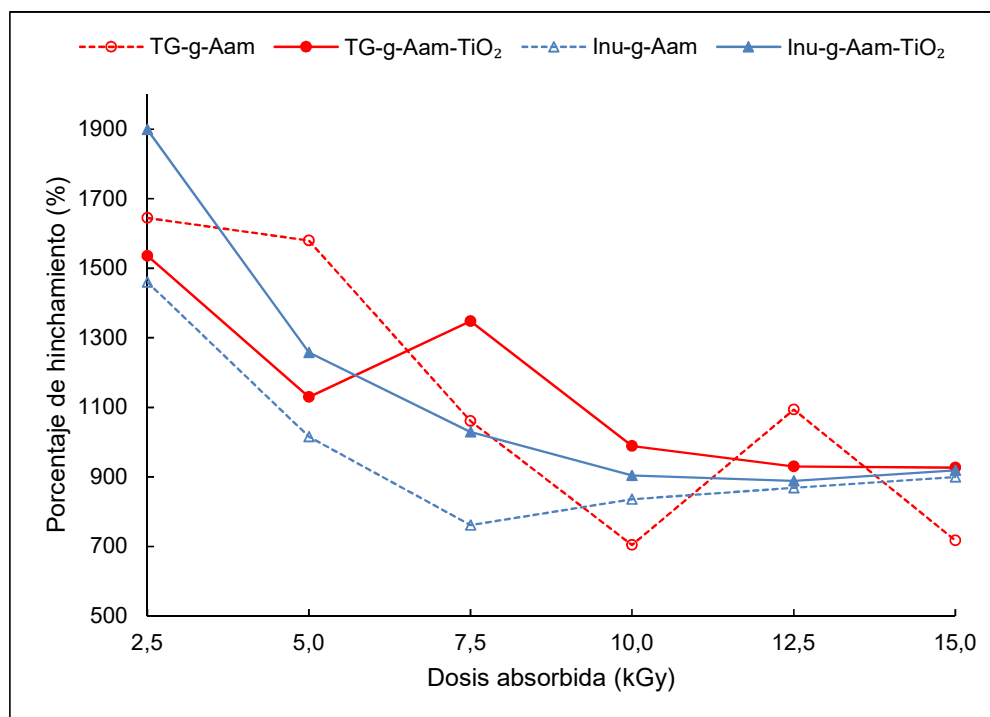


Figura 18. Porcentaje de hinchamiento alcanzado por los hidrogeles de TG e Inu sintetizados a distintas dosis de radiación gamma

Otro aspecto importante es que los hidrogeles con TiO₂ exhibieron mejor capacidad de captación de líquido en su estructura a dosis de 7,5 kGy, característica importante para su uso en la remoción de AM y de Cr(VI). Por lo tanto, se podría esperar que estos hidrogeles mostraran un buen desempeño como materiales sorbentes.

Por otro lado, se observó que, los hidrogeles sintetizados con TG fueron más eficientes para captar agua que los obtenidos con Inu, indicando que TG presenta mejores propiedades hidrófilas que Inu.

En la sección 4.1.1.a se había observado que TG-*g*-Aam era el hidrogel con mayor fracción de gelación (80,3%). Según la literatura [58], se podría esperar que este hidrogel presentara menor porcentaje de captación de agua que sus homólogos, debido a que tendría mayor número de entrecruzamientos en su estructura, lo que no le permitiría una fácil expansión de sus redes. Sin embargo, la captación de agua presentada por este hidrogel fue 1061% (el segundo mejor valor, indicado en esta sección, Figura 18). Este comportamiento no puede explicarse con los experimentos realizados en esta Tesis, y se intentará estudiar en trabajos futuros.

Según los resultados del grado de gelación y porcentaje de hinchamiento, se concluye que: 1) la dosis óptima para la síntesis de hidrogeles copolimerizados por injerto de TG e Inu con Aam fue 7,5 kGy, 2) TG-*g*-Aam fue el hidrogel que presentó mayor grado de gelación a esa dosis (80,3%), y 3) TG-*g*-Aam-TiO₂ fue el que mayor grado de hidratación mostró a esa dosis (1347%).

Por consiguiente, con base en el análisis de los resultados de las secciones 4.1.1.a y 4.1.1.b, se decidió emplear únicamente los hidrogeles sintetizados con la dosis óptima (7,5 kGy) en los subsiguientes análisis de caracterización y su empleo en los ensayos de remoción de contaminantes.

c) Porcentaje de hinchamiento y fracción de gelación de hidrogeles obtenidos con 7,5 kGy

A continuación, se presenta el análisis del comportamiento de los cuatro hidrogeles sintetizados con 7,5 kGy, durante el proceso de hidratación en función del tiempo. En la Figura 19a, se muestra el grado de hinchamiento en función del tiempo y en la Figura 19b, la fracción de gelación. Se observa que el equilibrio de captación de agua dentro de las redes tridimensionales de los hidrogeles se alcanza a las 24 h de hidratación, en el orden Inu-*g*-Aam-TiO₂ (1284%) > TG-*g*-Aam (1254%) > Inu-*g*-Aam (1178%) > TG-*g*-Aam-TiO₂ (963%). Si bien antes se mencionó que los hidrogeles con TiO₂ presentaron mayor hinchamiento que sus homólogos sin nanopartículas, aquí se vio que esto se cumplió para los hidrogeles de Inu, pero no para los de TG, pues TG-*g*-Aam-TiO₂ mostró la menor captación de agua. Esto podría evidenciar que, en este hidrogel, se formó un mayor número de

entrecruzamientos durante la síntesis por la presencia de TiO_2 . El TiO_2 al funcionar como radiosensibilizador, aumentaría la generación de radicales (sección 4.1.1.a) y promovería la formación de un mayor número de enlaces con respecto al número de escisiones, lo que crearía una estructura tridimensional con mayor densidad de enlaces.

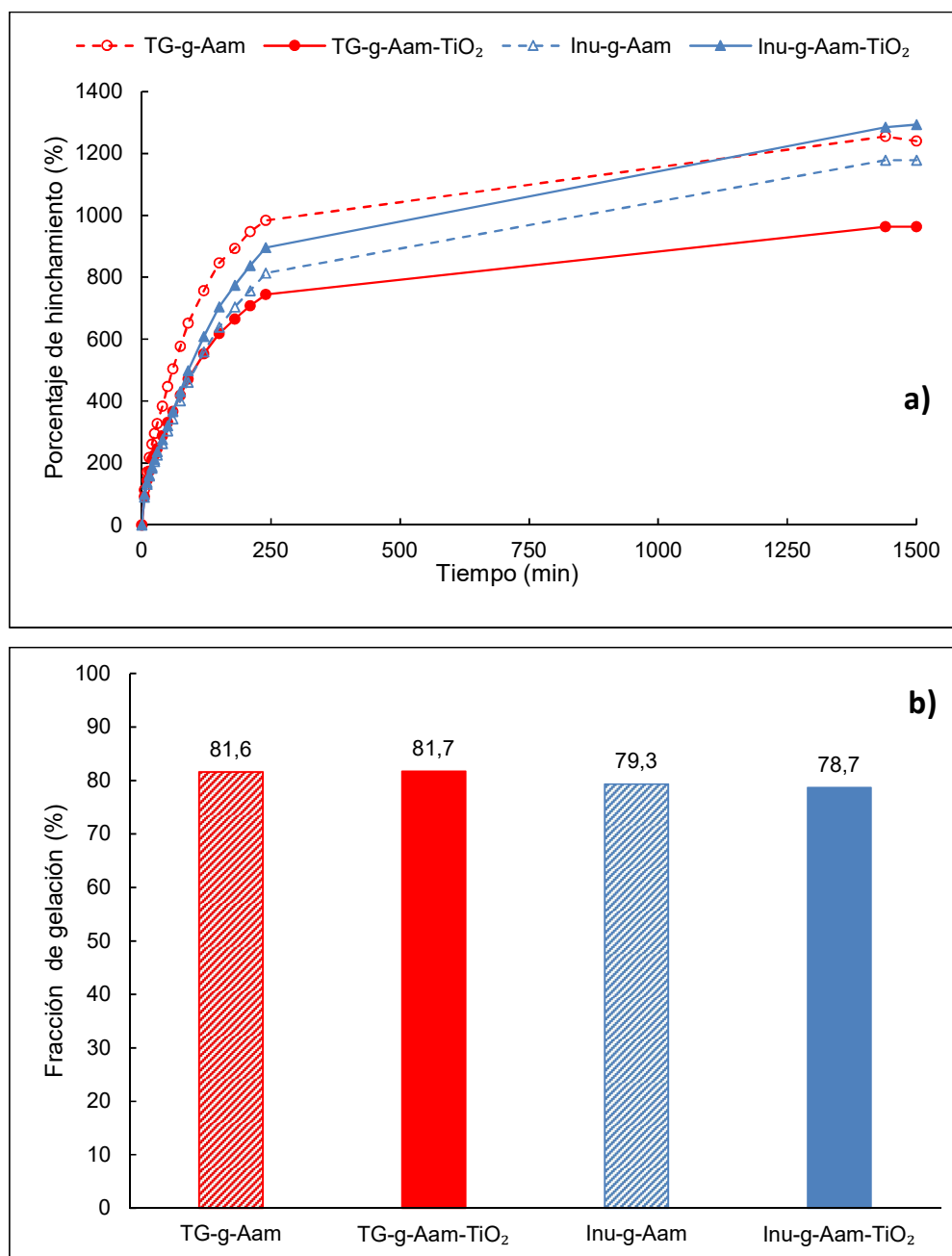


Figura 19. a) Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo y b) fracción de gelación, alcanzado por los hidrogeles de TG e Inu sintetizados con la dosis óptima de 7,5 kGy de radiación gamma

El hidrogel con el mejor desempeño para captar agua fue TG-*g*-Aam, hasta aproximadamente 1100 min; después, fue superado por Inu-*g*-Aam-TiO₂, y este hidrogel presentó el menor grado de gelación (78,7%). Se vio también que la captación de agua de los otros tres hidrogeles fue similar hasta los 90 min, luego de lo cual, la capacidad fue mayor para Inu-*g*-Aam-TiO₂, seguido por Inu-*g*-Aam y TG-*g*-Aam-TiO₂.

Finalmente, se concluyó que, después de transcurridas 24 h, cuando todos los hidrogeles alcanzaron el equilibrio, es decir, la máxima captación de agua constante en el tiempo, el que más agua captó fue Inu-*g*-Aam-TiO₂, seguido de TG-*g*-Aam, Inu-*g*-Aam y TG-*g*-Aam-TiO₂. El hecho de que este último hidrogel fuera el que menos cantidad de agua captara se podría deber a que probablemente fue el que presentó el mayor número de entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas de su red tridimensional, lo cual redundó en el mayor valor de fracción de gelación (81,7%), como se observa en la Figura 19b.

4.1.2. Hidrogeles sintetizados con radicales libres provenientes de APS

Como se mencionó en la sección 3.2.3, se obtuvieron cuatro hidrogeles mediante síntesis por radicales libres generados con APS como agente iniciador: dos a partir de TG y dos a partir de Inu, ambos sin y con TiO₂. Los hidrogeles que no tuvieron nanopartículas en su estructura fueron transparentes, mientras que los que las contenían fueron de color blanquecino, como se observa en las Figuras 20a, 20b, 20c y 20d.

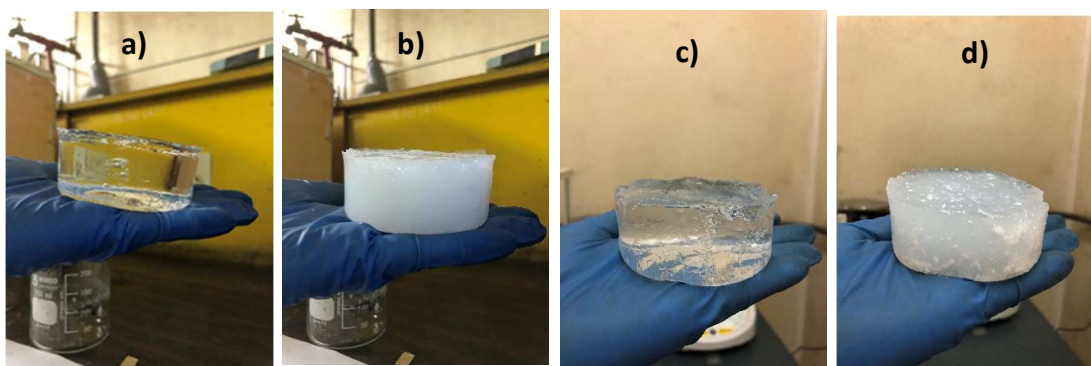
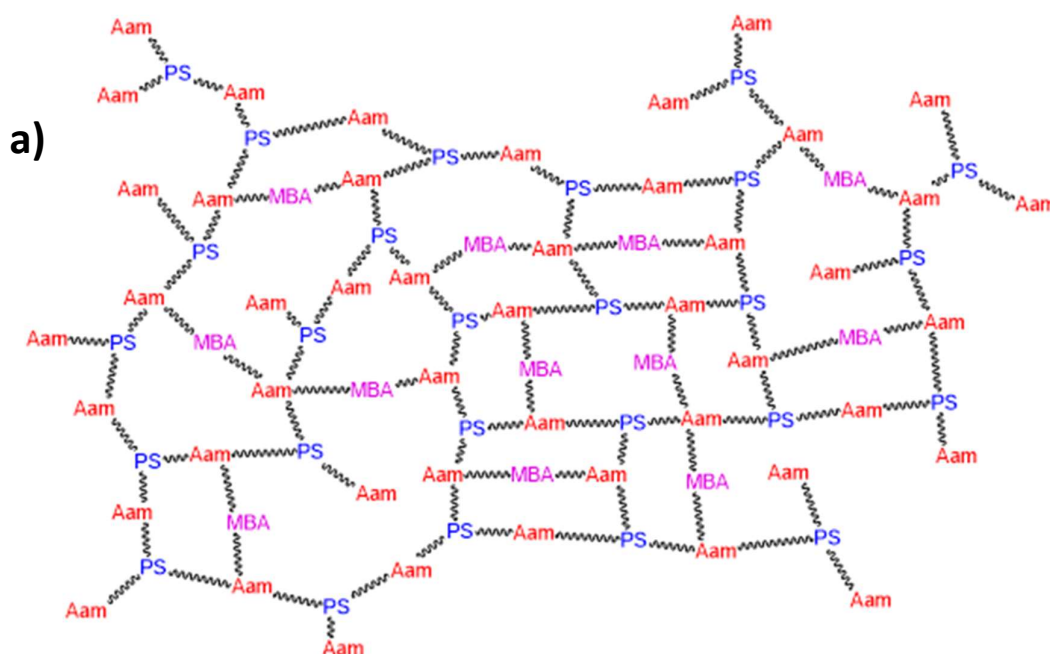


Figura 20. Fotografías de los hidrogeles sintetizados por polimerización con radicales libres con iniciador: a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) Inu-g-Aam, d) Inu-g-Aam-TiO₂

Un esquema de la posible estructura de los hidrogeles sintetizados a partir de los polisacáridos TG o Inu (simplemente representados como PS en el esquema), Aam, MBA, APS, sin y con nanopartículas de TiO₂, se puede observar en las Figuras 21a y 21b.



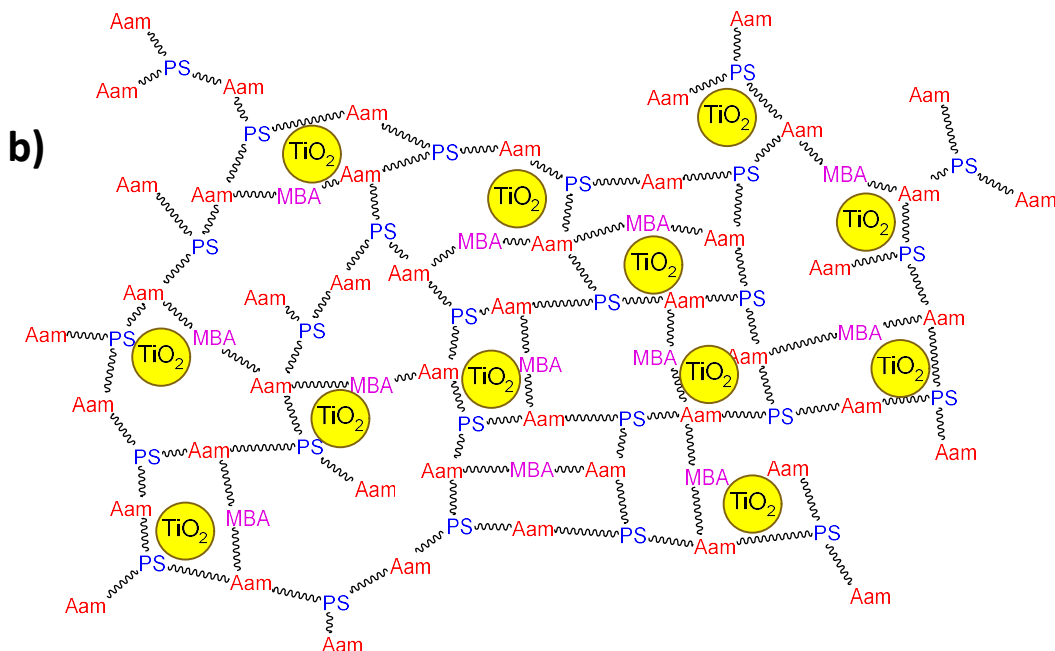


Figura 21. Esquema de la posible estructura de los hidrogeles sintetizados con radicales libres generados por APS compuestos por polisacáridos (PS); Aam, a) sin y b) con nanopartículas de TiO_2

a) Fracción de gelación de hidrogeles sintetizados con APS

En la Figura 22, se presenta la fracción de gelación de los hidrogeles sintetizados por polimerización por injerto mediada por la formación de radicales libres a través del agente iniciador APS y alta temperatura. Se puede notar que los hidrogeles con mayor número de entrecruzamientos entre sus cadenas poliméricas son los de TG y que los hidrogeles con nanopartículas de TiO_2 presentan mayor grado de gelación, lo que demostraría que la presencia de nanopartículas incrementa la formación de enlaces entre las cadenas poliméricas. Así, los valores de fracción de gelación de mayor a menor fueron 93,9% para TG-*g*-Aam- TiO_2 , 87,3% para TG-*g*-Aam, 82,1% para Inu-*g*-Aam- TiO_2 y 73,7% para Inu-*g*-Aam.

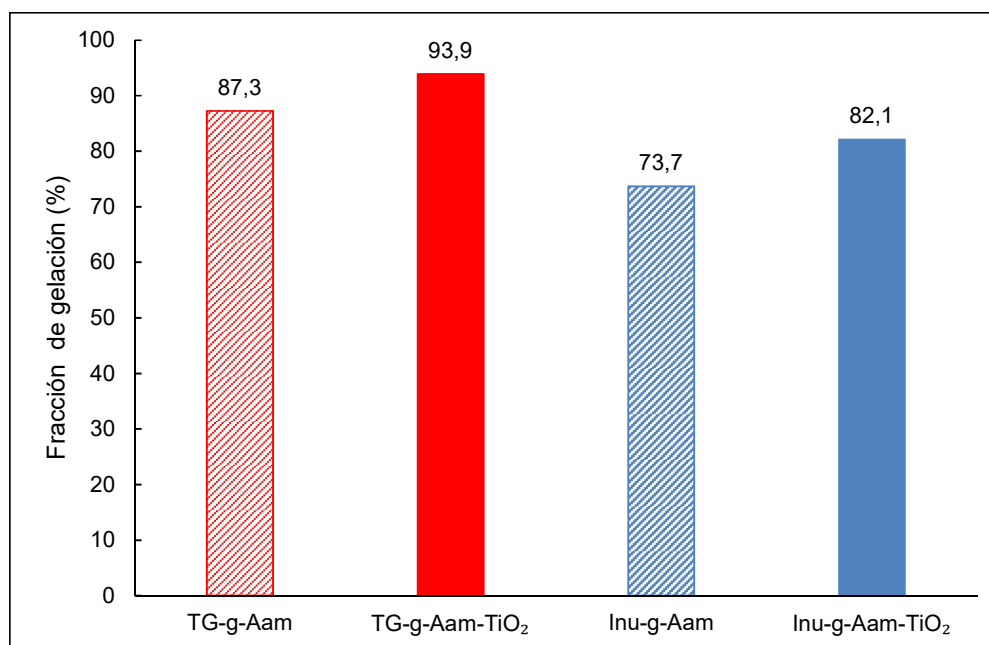


Figura 22. Fracción de gelación de hidrogeles de TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO₂, Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados mediante radicales libres generados por APS y alta temperatura

Si se comparan estos valores con los alcanzados para los mismos hidrogeles sintetizados mediante radicales libres generados por radiación gamma (81,6% para TG-g-Aam-TiO₂, 81,7% para TG-g-Aam, 79,3% para Inu-g-Aam-TiO₂ y 78,7% para Inu-g-Aam), se observa que tres hidrogeles de los sintetizados con APS presentaron mayor grado de gelación, lo que parecería indicar una mayor reticulación o entrecruzamiento entre sus cadenas poliméricas, como se puede ver en la Figura 23.

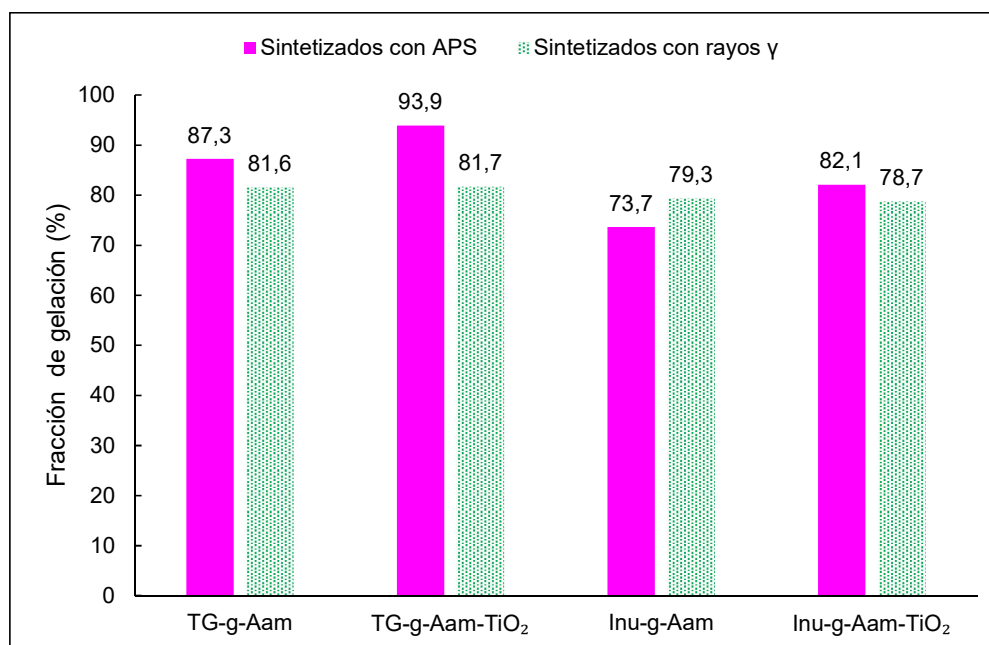


Figura 23. Comparación entre la fracción de gelación de hidrogeles de TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO₂, Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados mediante radicales libres provenientes de: (■) agente iniciador APS y (▤) rayos gamma

Esto se podría explicar por el uso de MBA, que probablemente creó reticulaciones entre las cadenas de poliacrilamida, generando una mayor cantidad de entrecruzamientos entre las cadenas de los polisacáridos y la poliacrilamida. La excepción fue Inu-g-Aam, en el que parecen existir una mayor cantidad de reticulaciones durante la síntesis con radiación gamma. Sin embargo, este comportamiento diferente no se pudo explicar con los ensayos realizados en esta Tesis, lo que se investigará en trabajos futuros. Como se observará en la sección 4.2.2.c, la presencia de MBA aumenta la flexibilidad de los cuatro hidrogeles, esto podría relacionarse con la resistencia que presentan frente a la exposición a la luz UV, suposición que se indagará en futuros trabajos.

b) Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles sintetizados con APS

El equilibrio de captación de agua en las redes de estos hidrogeles no se alcanzó a las 24 horas, como en los hidrogeles sintetizados con rayos gamma, sino que se necesitaron cuatro días para los hidrogeles de TG e Inu sin nanopartículas, y 7 días para los de TG e Inu con TiO₂; se alcanzaron grados de hinchamiento de 1214% y 1011% para Inu-g-Aam-TiO₂ y TG-g-Aam-TiO₂, respectivamente. Este

comportamiento, que se observa en la Figura 24, es el esperado dado que Inu-*g*-Aam-TiO₂ presentó el menor grado de gelación (82%), lo que sería un indicador de que su estructura tiene menor cantidad de reticulaciones que TG-*g*-Aam-TiO₂ (fracción de gelación 94%), y por eso muestra mayor captación de agua.

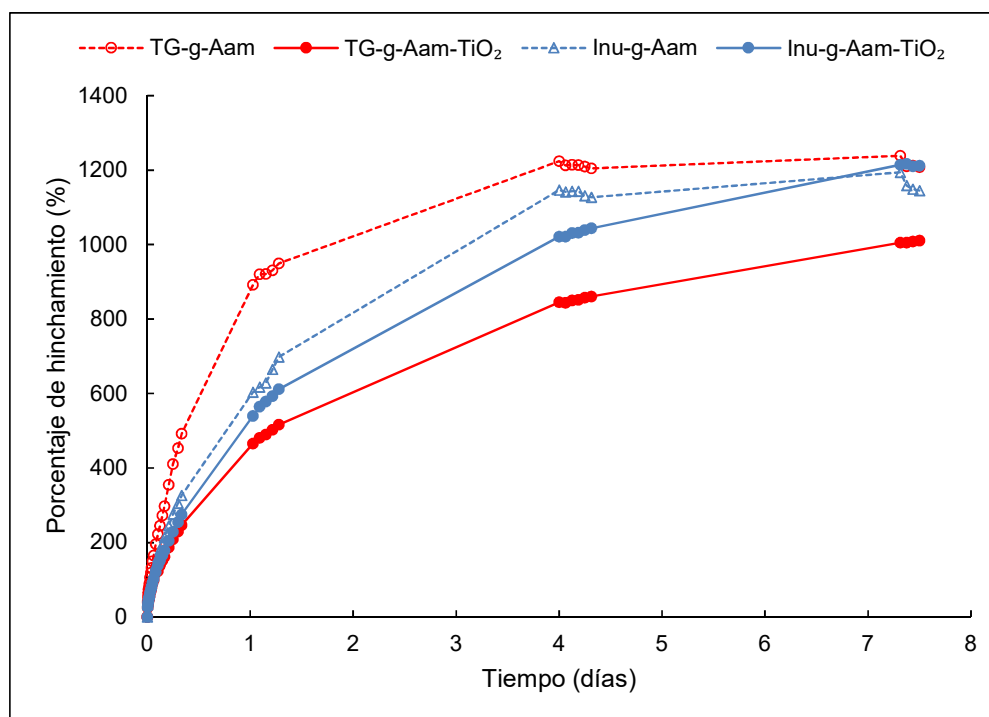


Figura 24. Porcentaje de hinchamiento en función del tiempo y equilibrio de captación de agua alcanzado por los hidrogeles de TG e Inu sintetizados con APS

Por otro lado, TG-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam sin TiO₂ mostraron grados de hinchamiento de 1224 y 1147%, respectivamente. El valor alcanzado por TG-*g*-Aam es el esperado puesto que su grado de gelación fue menor que el de su homólogo con nanopartículas, TG-*g*-Aam-TiO₂. Este hidrogel exhibió el más bajo porcentaje de hinchamiento de todos los materiales, con el más alto grado de gelación, como se dijo anteriormente en la sección 4.1.2.a. También se esperaba que el porcentaje de hinchamiento de Inu-*g*-Aam fuera el más alto de los cuatro hidrogeles, dado que presentó el menor grado de gelación; sin embargo, mostró un valor de porcentaje de hinchamiento medio, comportamiento que no se pudo explicar con los experimentos realizados en esta Tesis, pero que se investigará en trabajos futuros.

Por lo tanto, se puede concluir que, de los hidrogeles sintetizados sin TiO_2 , el constituido por TG presentó mayor hidrofiliidad que el de Inu, aunque pudiera tener en su estructura mayor cantidad de entrecruzamientos. Esto se podría explicar debido a que la estructura de TG es ramificada, en contraste con la estructura lineal que posee la Inu; las ramificaciones podrían causar la existencia de un mayor número de grupos OH hidrófilos dispuestos a lo largo de la red tridimensional, lo que permitiría probablemente una mayor captación de agua.

Además, la presencia de TiO_2 podría ser responsable de generar un mayor número de entrecruzamientos entre las redes tridimensionales. Esto se puede asociar también a la estructura de cadenas ramificadas con mayor número de grupos OH de la TG. Así, la formación de entrecruzamientos podría aumentar no solo por la acción del MBA, sino por la presencia de TiO_2 , que sería responsable de que TG-g-Aam- TiO_2 presentara el mayor grado de gelación y el menor porcentaje de hidratación, como se indica en los resultados de la sección 4.1.2.a y en esta sección.

4.2. Caracterización química y térmica de hidrogeles

La caracterización térmica y química de los hidrogeles se realizó mediante las técnicas de análisis FTIR, DCS y TGA. Los resultados de estos análisis para hidrogeles sintetizados con rayos gamma y con APS se detallan a continuación.

4.2.1. Caracterización química y térmica de hidrogeles sintetizados con radiación gamma

a) Análisis por FTIR-ATR

Mediante análisis FTIR-ATR, se determinaron los grupos funcionales presentes en la estructura de las materias primas, polisacáridos (TG o Inu) y Aam, así como en los hidrogeles sintetizados.

En la Figura 25, se observan los espectros FTIR-ATR de los cuatro hidrogeles sintetizados con radiación gamma, TG-g-Aam, TG-g-Aam- TiO_2 , Inu-g-Aam e Inu-g-

Aam-TiO₂, además de los espectros de los precursores TG, Inu y Aam. Dado que todos los espectros se han colocado desplazados en la misma figura para facilitar su observación y comparación, la transmitancia se presenta en unidades arbitrarias (u.a.).

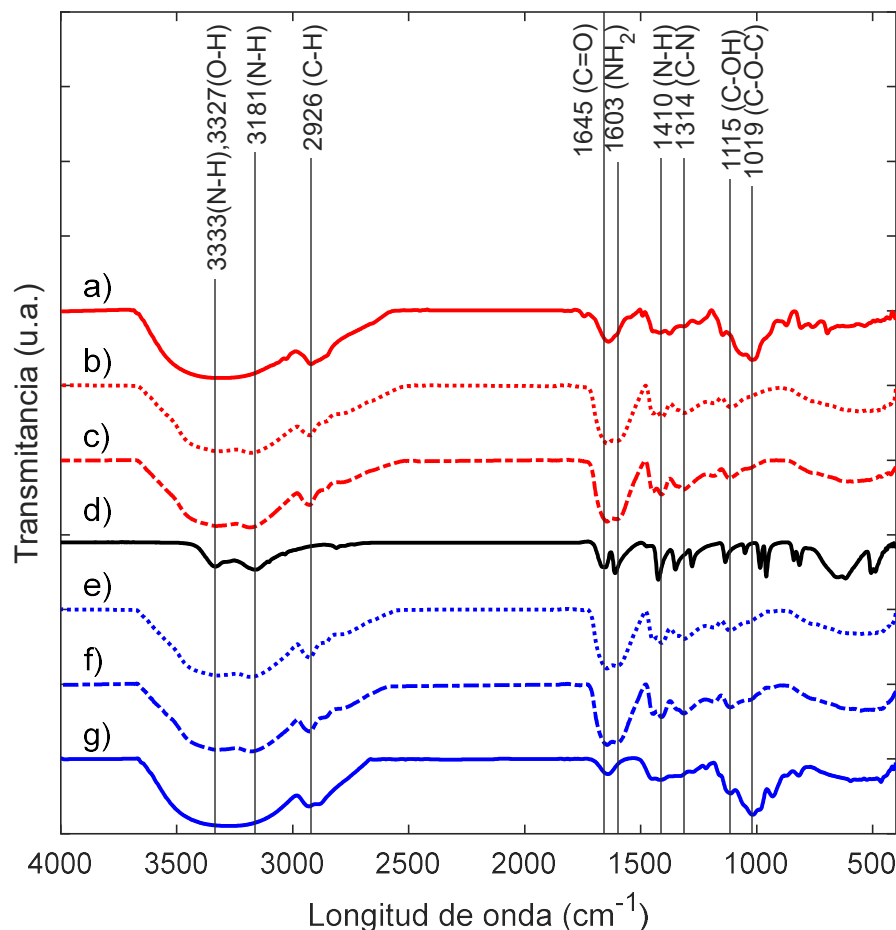


Figura 25. Espectros FTIR-ATR de las materias primas e hidrogeles sintetizados con radiación gamma: a) TG, b) TG-g-Aam, c) TG-g-Aam-TiO₂, d) Aam, e) Inu-g-Aam, f) Inu-g-Aam-TiO₂ y g) Inu

En los espectros de los cuatro hidrogeles, se observa la presencia de una banda amplia a 3327 cm⁻¹ atribuida a la vibración de estiramiento de los grupos OH de los polisacáridos (3400-3650 cm⁻¹) y a las vibraciones asimétricas de estiramiento del grupo amida de la Aam, que se aprecia claramente en la Figura 25d a 3333 cm⁻¹ [21]. La banda a 3181 cm⁻¹ en los hidrogeles se debe a las vibraciones de estiramiento simétricas del grupo amida [49], y la banda a 2926 cm⁻¹ es característica de la vibración de estiramiento del grupo C—H [95] de los

polisacáridos, que se puede ver en los espectros de los hidrogeles y los polisacáridos. La banda a 1645 cm^{-1} indica la vibración de tensión del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$, que se observa en los espectros de los polisacáridos y Aam en forma definida; en los hidrogeles, esta banda está fusionada con la que se observa a 1603 cm^{-1} , que representa la vibración de flexión del grupo amino. Estas dos bandas también están bien definidas en el espectro de la Aam. La banda correspondiente a la vibración de flexión en el plano del grupo $\text{N}-\text{H}$ en los cuatro hidrogeles se observa a los 1410 cm^{-1} , y la banda a 1314 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del grupo $\text{C}-\text{N}$ del grupo amida, se observa también en todos los hidrogeles [49]. Las bandas a 1019 y 1017 cm^{-1} representan la vibración de flexión de los enlaces del grupo $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ en los polisacáridos de TG [15] e Inu, respectivamente, pero estas bandas son mucho menos intensas en los cuatro hidrogeles, lo que sugiere que estos grupos funcionales participaron en la formación de enlaces al constituirse las redes tridimensionales de los hidrogeles. La banda a 1115 cm^{-1} está presente en todos los hidrogeles y corresponde a la vibración de tensión de los grupos $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ [95], banda que también se observa en TG e Inu, a 1056 y 1111 cm^{-1} , respectivamente.

Como consecuencia del análisis de los espectros FTIR, se verifica que los cuatro hidrogeles fueron conformados por la polimerización por injerto de las cadenas de poliacrilamida sobre las cadenas de los polisacáridos por acción de la radiación gamma, dado que los grupos funcionales característicos de las materias primas se encontraron presentes en la estructura de los hidrogeles.

b) Análisis termogravimétricos

Mediante análisis termogravimétricos, se determinaron las propiedades térmicas de los hidrogeles. En la Figura 26, se observan las curvas de la masa remanente luego de la descomposición provocada por el aumento de la temperatura en muestras de los hidrogeles y sus precursores. Las curvas tienen diferentes zonas, con cambios bruscos en las pendientes, lo que denota distintas etapas de degradación. De acuerdo con la literatura, estas etapas indican que el material está compuesto por diferentes tipos de compuestos (con diferentes grupos funcionales) y con una

estructura más compleja [9]. Los datos completos del porcentaje de reducción de masa en cada etapa de descomposición, así como las temperaturas de inicio, final y promedio en las que suceden las descomposiciones de los hidrogeles y sus materias primas se presentan en los gráficos del Anexo 7.

En la Figura 26, se observa que la Aam, que es el compuesto de estructura química más sencilla, presenta dos etapas de reducción de masa: la primera muestra una disminución de masa del 74% a una temperatura promedio de 147 °C, y la segunda presenta 21% de reducción de masa a 368 °C. En consecuencia, la mayor cantidad de masa de Aam se reduce en la primera etapa de descomposición. Por otro lado, la TG, más compleja, muestra tres etapas de descomposición, con un 14% de reducción a 100 °C en la primera, un 53% a 287 °C de temperatura promedio en la segunda y un 15% a 460 °C en la última.

Respecto a los hidrogeles, se observa que tienen al menos una etapa más de pérdida de masa al aumentar la temperatura, lo que concuerda con la literatura [9], y se explica debido a su estructura más compleja. De acuerdo con los datos obtenidos, TG-g-Aam presenta 5 etapas de descomposición y TG-g-Aam-TiO₂ presenta 4 etapas. En la primera etapa, entre 33 y 213 °C y entre 35 y 208 °C, se ve una reducción de masa de 5 y 6% para TG-g-Aam y TG-g-Aam-TiO₂, respectivamente, que se atribuye a la evaporación de agua de las estructuras. La segunda etapa causó una disminución de masa de 11 y 12% a temperaturas promedio de 233 y 240 °C, respectivamente, atribuido a la ruptura de los enlaces entre TG y Aam. La tercera etapa aparece a temperaturas promedio de 302 y 308 °C, con reducciones de masa de 8 y 6%, que se atribuyen al inicio de la descomposición de algunas cadenas de TG. En la Figura 26a, se observa que, en la segunda etapa de degradación de reducción de masa de la TG, se perdió más del 50% de masa a una temperatura entre 268 y 303 °C, en concordancia con la literatura [94,95]. La siguiente etapa muestra una reducción de masa del 46 y 57% a temperaturas promedio de 398 y 404 °C, respectivamente para cada hidrogel, que se podrían deber a la descomposición del resto de las cadenas de TG y a la degradación de las cadenas de Aam [49].

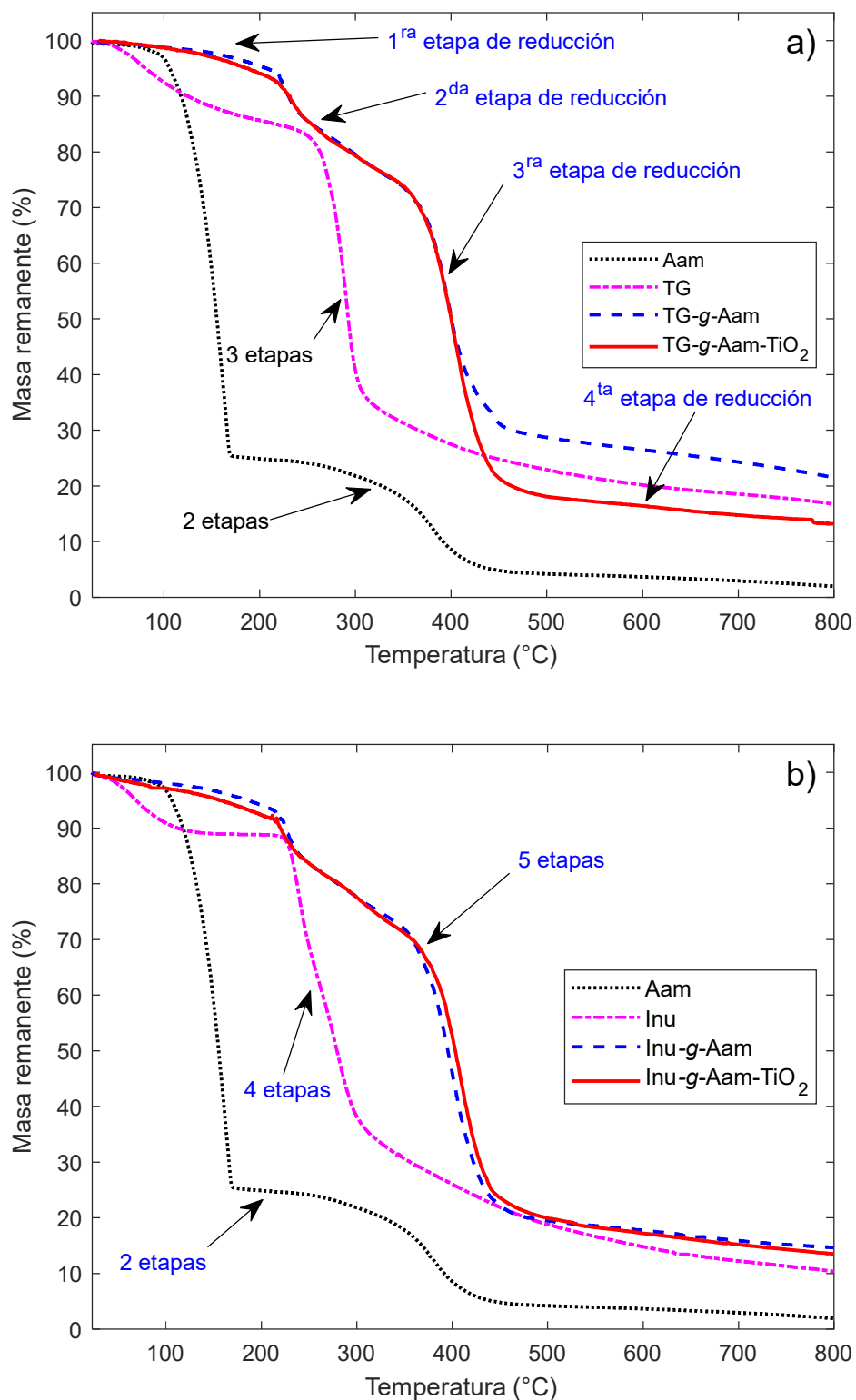


Figura 26. Disminución de masa en función de la temperatura obtenida de los análisis TGA de: a) TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO₂ y sus materias primas y b) Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO₂ y sus materias primas

Es importante resaltar que la temperatura a la que ocurre la mayor disminución de masa para los hidrogeles se encuentra alrededor de 400 °C, que es una temperatura más alta respecto a la que ocurrió la mayor pérdida de masa para los precursores TG y Aam (287 y 147 °C, respectivamente). Esto muestra que los hidrogeles sintetizados con rayos gamma tienen mayor estabilidad térmica que sus materias primas.

Sin embargo, no se observan diferencias para los hidrogeles sin y con TiO₂. En la literatura [74], se ha encontrado que la existencia de nanopartículas de TiO₂ en la estructura de un hidrogel aumenta su estabilidad térmica, lo cual no ocurre en este caso, probablemente debido a que el porcentaje de TiO₂ en la composición de los hidrogeles es bajo (menor al 1%, según la cantidad de TiO₂ usada al sintetizar los hidrogeles, indicada en las secciones 3.2.2. y 3.2.3).

Al finalizar el análisis TGA, se observa en la Figura 26a que TG-*g*-Aam deja una mayor cantidad de masa remanente de residuo (cenizas) [49,132] respecto a TG-*g*-Aam-TiO₂.

En la Figura 26b, se observa que los hidrogeles de Inu presentan un comportamiento similar a los de TG. Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂ muestran cinco etapas de descomposición de la masa en función de la temperatura, lo que denotaría que ambos hidrogeles tienen similar estabilidad térmica y, por supuesto, mayor que la de sus precursores. También se observa que el residuo que dejó Inu-*g*-Aam es ligeramente mayor que el que dejó Inu-*g*-Aam-TiO₂ (alrededor de 15 y 14%, respectivamente). Este resultado concuerda con el grado de gelación de estos hidrogeles, donde Inu-*g*-Aam-TiO₂ mostró menor fracción de gelación (78%), debido a que tuvo probablemente menor cantidad de entrecruzamientos en su estructura respecto a Inu-*g*-Aam (79%).

Por otro lado, la estabilidad térmica de Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂ es mayor que la de sus precursores, puesto que las temperaturas a las que se produjo la mayor disminución de masa fueron de 399 y 408 °C, respectivamente, en comparación con las temperaturas de sus precursores Inu y Aam (282 y 147 °C,

respectivamente). Además, en este caso, la presencia de TiO_2 aumentó la estabilidad térmica del hidrogel respecto a su homólogo sin nanopartículas, resultado acorde con lo reportado en la literatura [74].

c) Análisis DSC

En la Figura 27 se observan las curvas de flujo de calor en función de la temperatura obtenidas para los cuatro hidrogeles sintetizados con radiación gamma y sus precursores. Para distinguir tales curvas, éstas han sido separadas verticalmente y, por esa razón, el flujo de calor se presenta en unidades arbitrarias (u.a.). Las curvas correspondientes a cada hidrogel y sus precursores se presentan en el Anexo 8.

Los cuatro hidrogeles presentaron temperaturas de transición vítrea (T_g) y punto de fusión, lo cual es indicativo de que no son materiales amorfos [193] sino semicristalinos [194].

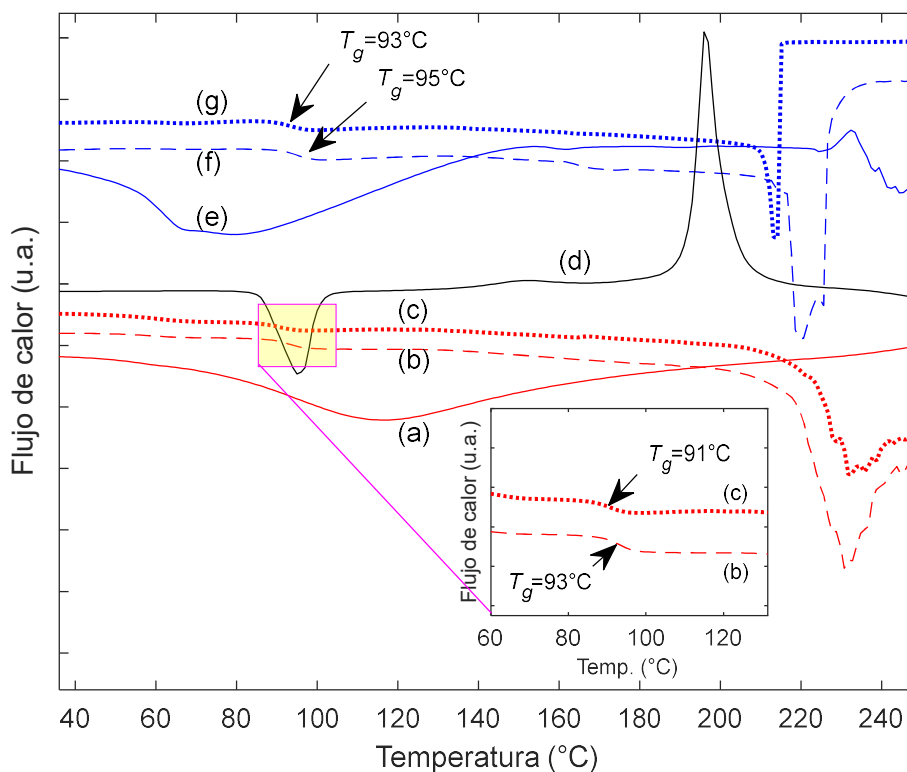


Figura 27. Flujo de calor en función de la temperatura obtenido de los análisis DSC de muestras secas de: a) TG, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) TG-g-Aam, d) Aam, e) Inu, f) Inu-g-Aam-TiO₂ y g) Inu-g-Aam. Inserto: Flujo de calor en función de la temperatura en el rango indicado para: b) TG-g-Aam-TiO₂ y c) TG-g-Aam

TG-g-Aam y TG-g-Aam-TiO₂ mostraron valores de T_g de 91 y 93 °C, respectivamente (inserto de la Figura 27). Las temperaturas de fusión fueron de 232 y 230 °C, respectivamente, valores muy cercanos debido a su composición química similar. La temperatura de degradación de Aam se presenta a los 196 °C. La de TG no se observa en la Figura 27, dado que los ensayos DSC se llevaron a cabo hasta 250 °C y el pico exotérmico de descomposición o degradación oxidativa de TG se reporta en la literatura a 302 °C [94] y a 274 °C [15]. Por lo tanto, la temperatura de fusión o degradación térmica de los hidrogeles se encuentra entre aquéllas de descomposición de sus precursores, lo que demuestra que los hidrogeles se formaron como mezclas homogéneas de sus materias primas [34]. Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO₂ muestran valores de T_g de 93 y 95 °C, y temperaturas de fusión de 213 y 220 °C, respectivamente. De forma similar, sus temperaturas de descomposición se ubican entre las temperaturas de descomposición de sus

materias primas (196 °C para Aam y 232 °C para Inu), confirmando que los hidrogeles se formaron como mezclas homogéneas de sus precursores [34].

d) Análisis SEM-EDS

Se realizaron observaciones de la morfología superficial de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma como xerogeles (es decir, secos como se explicó en la sección 3.2.3).

En la Figura 28 se observan las imágenes micrográficas de TG-*g*-Aam, TG-*g*-Aam-TiO₂, Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂.

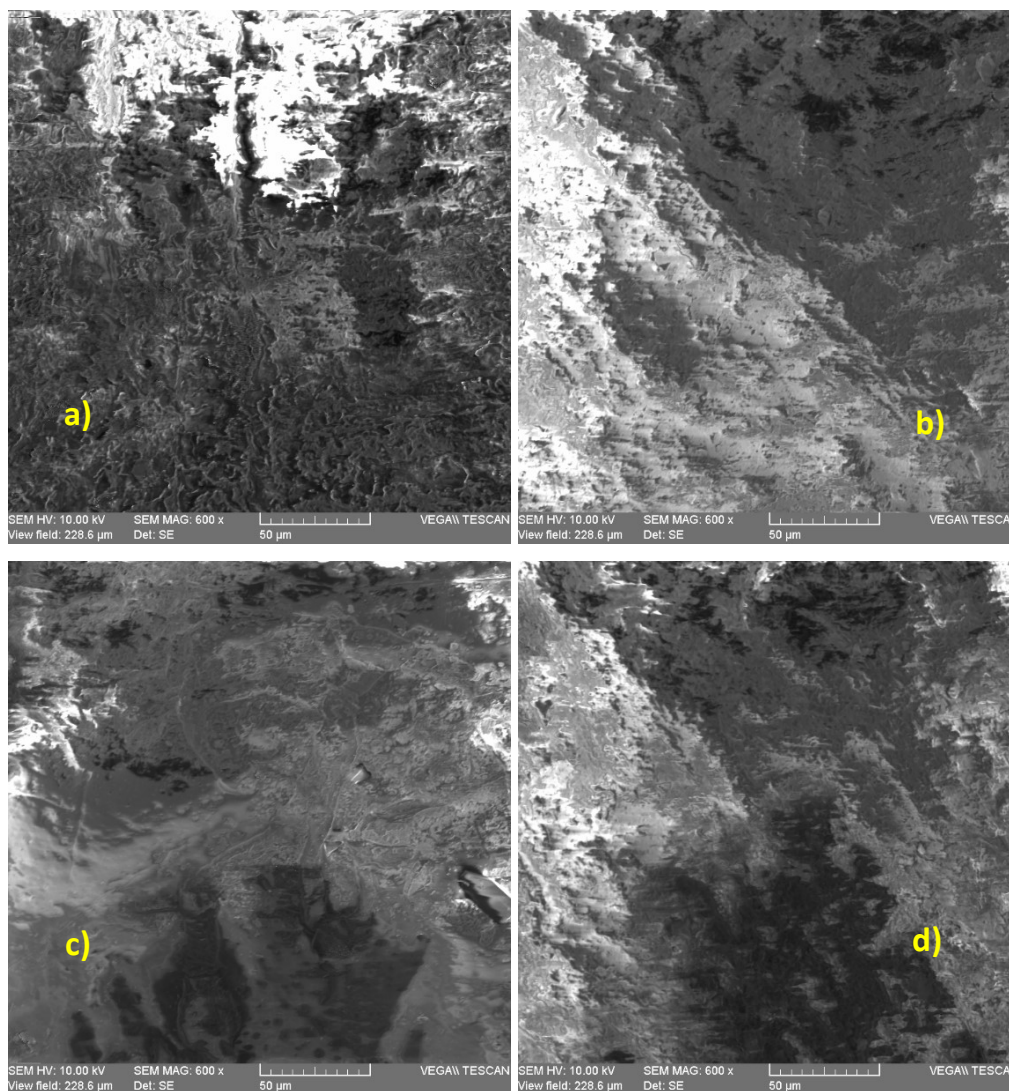


Figura 28. Micrografías SEM con 600x de magnificación de los xerogeles sintetizados con radiación gamma: a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO₂

La imagen de TG-g-Aam (Figura 28a) mostró mayor grado de porosidad respecto de TG-g-Aam-TiO₂ (Figura 28b), lo que denotaría que el primer hidrogel podría captar más cantidad de agua al contar con más espacios vacíos que los del hidrogel con TiO₂; estos espacios permitirían el ingreso de más moléculas de agua cuando su red tridimensional se hidrata y expande. Esta suposición se puede corroborar con los resultados del grado de hinchamiento en el equilibrio de estos hidrogeles (1254% para TG-g-Aam respecto a 963% para TG-g-Aam-TiO₂, como se mostró en la sección 4.1.1.c). En cambio, para el caso de los hidrogeles de Inu, no fue fácil diferenciar la porosidad superficial, pues las dos micrografías (Figuras 28c y 28d) mostraron similar grado de porosidad. Si se observan con mayor detenimiento estas

dos imágenes, se podría decir que Inu-*g*-Aam-TiO₂ muestra una porosidad algo mayor que Inu-*g*-Aam, lo que sugeriría que el hidrogel con TiO₂ podría captar más agua entre las redes de su estructura que Inu-*g*-Aam. Este análisis coincidiría con los resultados de captación de agua en el equilibrio de estos dos hidrogeles, tal como se detalló en la sección 4.1.1.c (grado de hinchamiento de 1178% para Inu-*g*-Aam y 1284% para Inu-*g*-Aam-TiO₂). Como las suspensiones de Aam y TiO₂ preparadas previamente para sintetizar estos hidrogeles fueron homogéneas, no se observaron aglomerados de TiO₂ en la estructura de ninguno de los dos hidrogeles con nanopartículas.

En la Figura 29, se muestra el gráfico del número de cuentas por segundo en función de la energía de los rayos X característicos detectados en los análisis EDS, para la semicuantificación de los elementos presentes en TG-*g*-Aam, en donde se observa que los componentes de los hidrogeles son C, N y O. Por su parte, las muestras que contenían nanopartículas de TiO₂ no presentaron ninguna señal de átomos de Ti, lo cual podría deberse al bajo porcentaje de TiO₂ en la composición de los hidrogeles (inferior al 1% en peso, según lo indicado en las secciones 3.2.2. y 3.2.3).

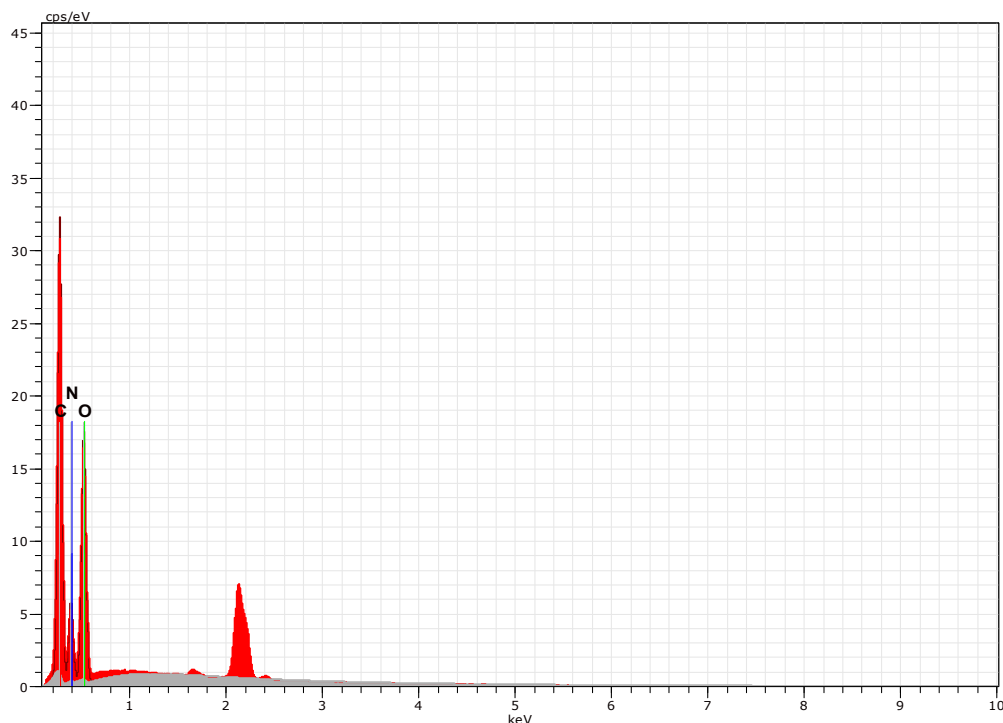


Figura 29. Número de cuentas por segundo por eV versus energía en keV de los rayos X característicos detectados en la semicuantificación de la composición elemental de TG-g-Aam

En la Tabla 2 se presentan los resultados del análisis elemental SEM-EDS, en donde se muestran los porcentajes en peso de los átomos que componen los hidrogeles de TG e Inu. En el Anexo 9, se muestran los gráficos y datos generados por el microscopio electrónico de barrido para los hidrogeles sintetizados con rayos gamma.

Tabla 2. Resultados del análisis elemental SEM-EDS de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma

Hidrogel	Elemento	Porcentaje en peso de átomos respecto al C (%)	Error (1 σ) (%)
TG-g-Aam y TG-g-Aam-TiO ₂	C	39,24	4,26
	O	40,22	4,46
	N	20,54	2,46
Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO ₂	C	35,65	3,94
	O	47,52	5,27
	N	16,83	2,10

El contenido de carbono en los hidrogeles de TG es 39% y es 35% para los hidrogeles de Inu.

El contenido de nitrógeno es mayor en los hidrogeles de TG, a pesar de que la proporción de Aam en la mezcla inicial para la síntesis de los hidrogeles con TG fue de 70%, mientras que la proporción de Aam usada para sintetizar los hidrogeles de Inu fue de 80%, según lo indicado en la sección 3.2.2. Esto podría deberse a que los hidrogeles de TG alcanzaron un mayor grado de gelación entre sus cadenas poliméricas (81,6 y 81,7%), respecto a los de Inu (79,3 y 78,7%), según los datos analizados en la sección 4.1.1.c, referentes a la fracción de gelación y porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados con 7,5 kGy de radiación gamma.

4.2.2. Caracterización química y térmica de hidrogeles sintetizados con APS como iniciador

a) Análisis por FTIR-ATR

Por medio de análisis FTIR-ATR, se pudieron identificar los grupos funcionales presentes en la estructura de TG, Inu, Aam, y en los hidrogeles sintetizados con estas materias primas mediante el empleo del iniciador APS.

En la Figura 30, se observan los espectros FTIR de los cuatro hidrogeles sintetizados con iniciador: TG-*g*-Aam, TG-*g*-Aam-TiO₂, Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂, y de TG, Inu y Aam. Se han colocado todos los espectros en la misma figura para facilitar su comparación y, por ello, las unidades de transmitancia se presentan en unidades arbitrarias (u.a.).

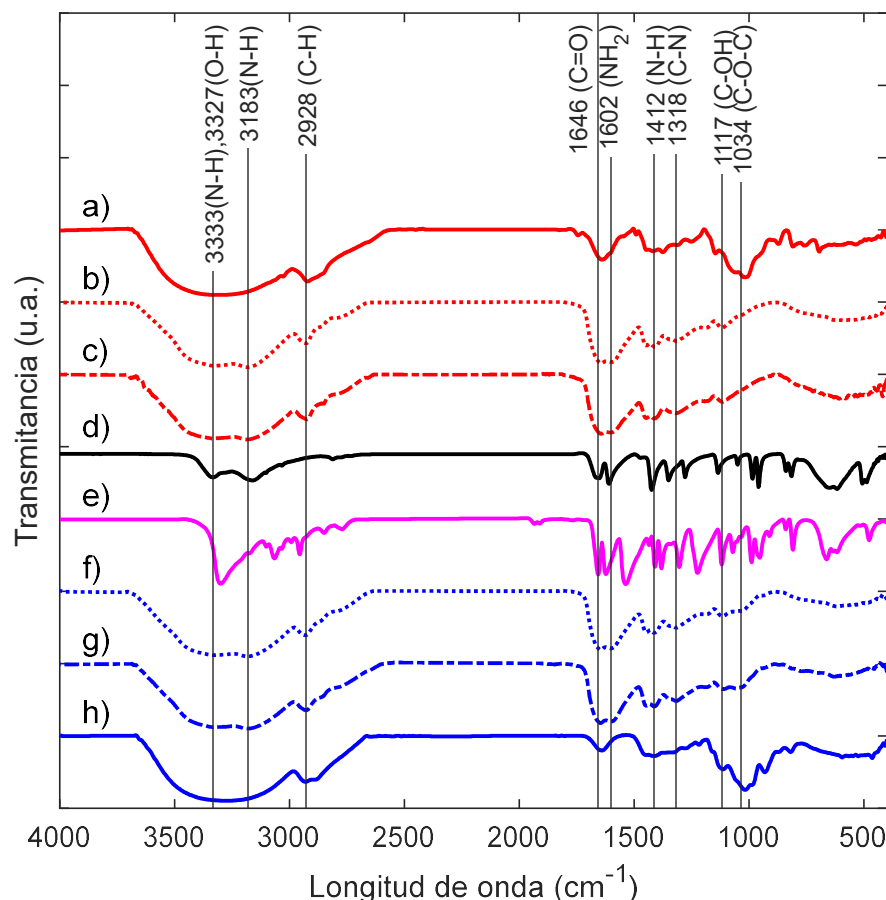


Figura 30. Espectros FTIR-ATR de las materias primas e hidrogeles sintetizados con APS: a) TG, b) TG-g-Aam, c) TG-g-Aam-TiO₂, d) Aam, e) MBA, f) Inu-g-Aam, g) Inu-g-Aam-TiO₂ y h) Inu

Las bandas características de los grupos funcionales de los hidrogeles sintetizados con APS se ubican a longitudes de onda muy cercanas a las obtenidas para los hidrogeles sintetizados con radiación gamma. Así, la banda amplia a los 3327 cm⁻¹ se atribuye tanto a la vibración de estiramiento de los grupos —OH de los polisacáridos (3400 y 3650 cm⁻¹ para TG e Inu, respectivamente), como a la banda de vibraciones de tensión asimétricas del grupo amida de Aam y MBA (3333 y 3300 cm⁻¹ respectivamente) [21]. En los espectros de los hidrogeles, la banda a 3183 cm⁻¹ se debe a las vibraciones de estiramiento simétricas del grupo amida [49], y la banda a 2928 cm⁻¹ es típica de la vibración de tensión del grupo C—H [95] de los polisacáridos. La banda a 1646 cm⁻¹ indica la vibración de tensión del grupo carbonilo C=O, que aparece de manera definida en los espectros de los polisacáridos, Aam y MBA, mientras que, en los hidrogeles, esta banda está unida

a la banda a 1602 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de flexión o doblamiento del grupo NH_2 . La banda de la vibración de flexión en el plano del grupo N-H en los hidrogeles se observa a los 1412 cm^{-1} , y la banda a 1318 cm^{-1} observada también en todos los hidrogeles, describiría la vibración de tensión del grupo C-N del grupo amida [49]. La banda a 1117 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión de los grupos C-O-H [95]. La banda a 1034 cm^{-1} en los hidrogeles se puede deber a la vibración de flexión de los enlaces del grupo C-O-C , pero aparece algo lejana a la que se presenta en los polisacáridos (1019 cm^{-1} y 1017 cm^{-1}), con menor intensidad por la participación de este grupo funcional en la formación de enlaces al crearse las redes de los hidrogeles.

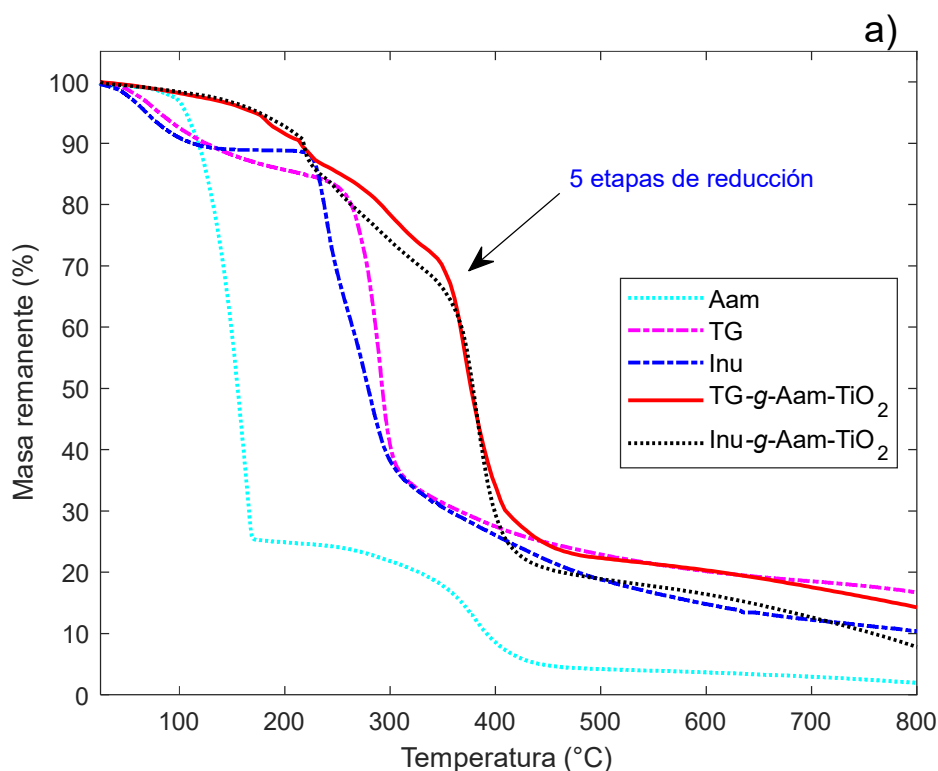
De lo anteriormente indicado, se puede concluir que estos hidrogeles se formaron por copolimerización por injerto de las cadenas de poliacrilamida y MBA sobre las cadenas de los polisacáridos, dado que los grupos funcionales característicos de estas materias primas se identificaron en los hidrogeles sintetizados a partir de ellas.

b) Análisis termogravimétricos

En la Figura 31a, se observan las curvas que muestran la masa remanente luego de la descomposición debida al aumento de la temperatura, obtenidas mediante análisis termogravimétricos en muestras de los hidrogeles sintetizados con APS y sus materias primas. Los gráficos generados para TGA se pueden revisar en detalle en el Anexo 7.

De forma similar a lo observado en los termogramas de la sección 4.2.1.b, la disminución de masa con el aumento de la temperatura mostró que los hidrogeles, sintetizados con APS en este caso, presentan más etapas de degradación que sus materias primas, lo que indica que poseen mayor estabilidad térmica que sus precursores [9]. Por ejemplo, en la Figura 31a, se observa que TG-g-Aam- TiO_2 presentó 3 etapas de reducción de masa, con la mayor reducción (49,7%) a 381°C , valor más alto de temperatura que la observada para TG y Aam (287°C y 147°C , respectivamente). Esto indica que la estabilidad térmica del hidrogel es mayor

que la de sus materias primas [9,195]. Por otro lado, Inu-g-Aam-TiO₂ mostró 5 etapas de reducción de masa y, de manera similar, la temperatura a la que presentó su mayor pérdida de masa (49,5%) estuvo alrededor de los 380 °C, valor más alto que las de sus materias primas, Inu y Aam (282 y 147 °C, respectivamente), siendo también su estabilidad térmica mayor que la de sus precursores. Por lo tanto, en ambos casos, los hidrogeles sintetizados con APS presentaron mejor estabilidad térmica que sus precursores.



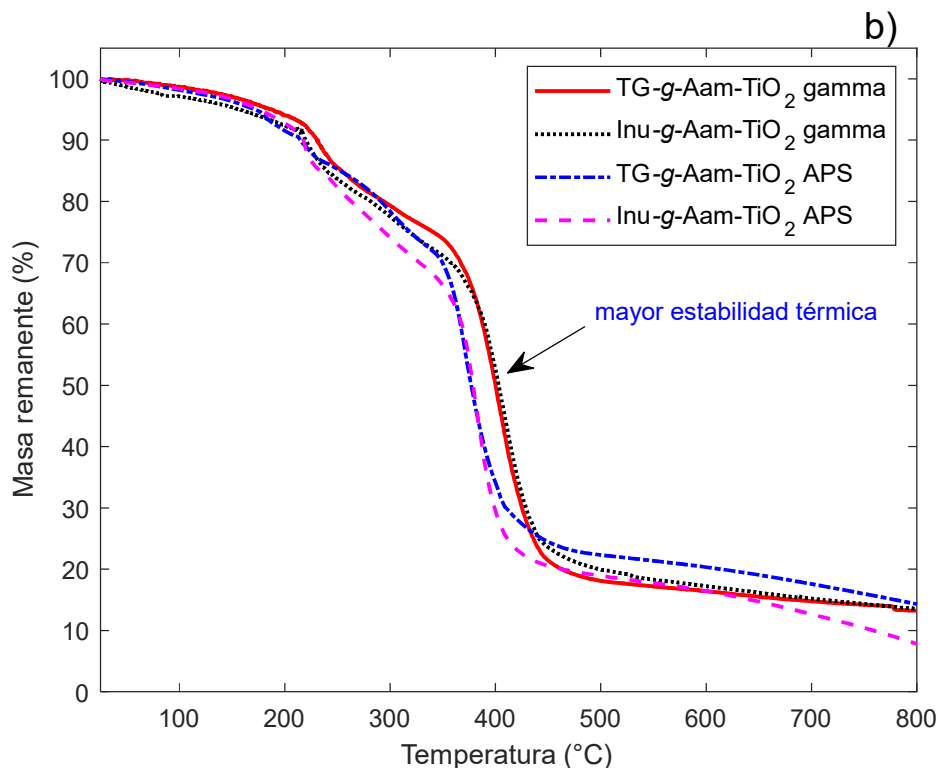


Figura 31. Disminución de masa en función de la temperatura obtenida de los análisis TGA de: a) hidrogeles TG-g-Aam-TiO₂, Inu-g-Aam-TiO₂, sintetizados con APS, y sus materias primas; y b) hidrogeles TG-g-Aam-TiO₂, Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con rayos gamma e hidrogeles TG-g-Aam-TiO₂, Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con APS

En la Figura 31b se presenta una comparación entre las curvas de masa remanente para TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con APS y los mismos hidrogeles sintetizados con rayos gamma. TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con APS requirieron temperaturas de alrededor de 380 °C para una mayor reducción de masa, mientras que TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con radiación gamma requirieron temperaturas de alrededor de los 400 °C. Esto demostraría que la presencia del agente entrecruzante MBA, incorporado en la estructura de los hidrogeles sintetizados con APS, no contribuyó a aumentar la estabilidad térmica de los mismos, a pesar de que favoreció el aumento de la fracción de gelación frente a sus homólogos sintetizados con rayos gamma, como se indicó en la sección 4.1.2.a.

c) *Análisis DSC*

En la Figura 32, se observan los resultados de los análisis DSC realizados a los hidrogeles sintetizados con iniciador APS. Para visualizar de forma clara las curvas, se separaron verticalmente, indicando las unidades del eje vertical como arbitrarias (u.a.).

Dado que los hidrogeles presentan T_g y temperatura de fusión, se concluye que se trata de materiales semicristalinos [193,194].

Según la literatura [194], al comparar los valores de T_g para TG-*g*-Aam y TG-*g*-Aam-TiO₂ (95 y 89°C, respectivamente), se podría concluir que la estructura de TG-*g*-Aam-TiO₂ es más flexible que TG-*g*-Aam, debido a que presenta un menor valor de T_g . Sin embargo, estos resultados no son concordantes con los valores de grado de gelación obtenidos para estos hidrogeles, que mostraron que TG-*g*-Aam presentaba menor grado de gelación (87%) que TG-*g*-Aam-TiO₂ (94%), según se indicó en la sección 4.1.2.a. Esto se podría explicar debido a la existencia de un mayor número de entrecruzamientos entre las redes poliméricas. Esto se sustenta con los valores de las temperaturas de fusión que, para TG-*g*-Aam, es 177 °C (Figura 32c) y, para TG-*g*-Aam-TiO₂, es de 171 °C (Figura 32b). Según la literatura [196], una mayor temperatura de fusión significaría que los enlaces de estas cadenas poliméricas están mucho más entrecruzados que los de una cadena polimérica con menor punto de fusión. En este caso, aunque la cantidad de enlaces de TG-*g*-Aam es menor respecto a la de las redes de TG-*g*-Aam-TiO₂, ellos estarían mucho más entrecruzados que los enlaces de TG-*g*-Aam-TiO₂. Esto también explicaría el hecho de que TG-*g*-Aam presentó mayor capacidad de captación de agua (1224%) respecto a su homólogo con TiO₂ (1011%), como se indica en la sección 4.1.2.b, debido al mayor entrecruzamiento de sus cadenas, que le permiten una mayor captación de agua en su interior al expandirse las redes durante la hidratación.

Al comparar las curvas de flujo de calor de TG-*g*-Aam y TG-*g*-Aam-TiO₂ sintetizados con APS respecto a los sintetizados con rayos gamma, se observa, principalmente,

que las temperaturas de fusión de los últimos (232 y 231 °C, respectivamente, sección 4.2.1.c, Figura 27) fueron mayores que las de los primeros (sintetizados con APS y adicionalmente con MBA, sección 3.2.3.). Por lo tanto, los valores de las temperaturas de fusión de los hidrogeles sintetizados con APS indicarían que la presencia de MBA disminuiría su punto de fusión. Esta reducción podría explicar la razón de que TG-*g*-Aam, Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂ sintetizados con rayos gamma alcanzaran mayores valores de grado de hinchamiento (1254, 1178 y 1284, respectivamente, sección 4.1.1.c) que los hidrogeles sintetizados con APS (1224, 1147 y 1214%, respectivamente, sección 4.1.2.b), a pesar de que estos últimos fueron los hidrogeles que mayor grado de gelación alcanzaron (sección 4.1.2.a).

Para Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂, las T_g (85 y 86 °C, respectivamente, curvas h y g de la Figura 32) mostraron que Inu-*g*-Aam-TiO₂ presenta mayor rigidez en su estructura [194]. Esto se relacionaría con su mayor estabilidad térmica observada en los análisis TGA anteriormente indicados en esta sección. También explica el hecho de que su temperatura de fusión (213 °C) es mayor que la de Inu-*g*-Aam (209 °C), indicando que la estructura del hidrogel con TiO₂ presenta un mayor número de reticulaciones [196].

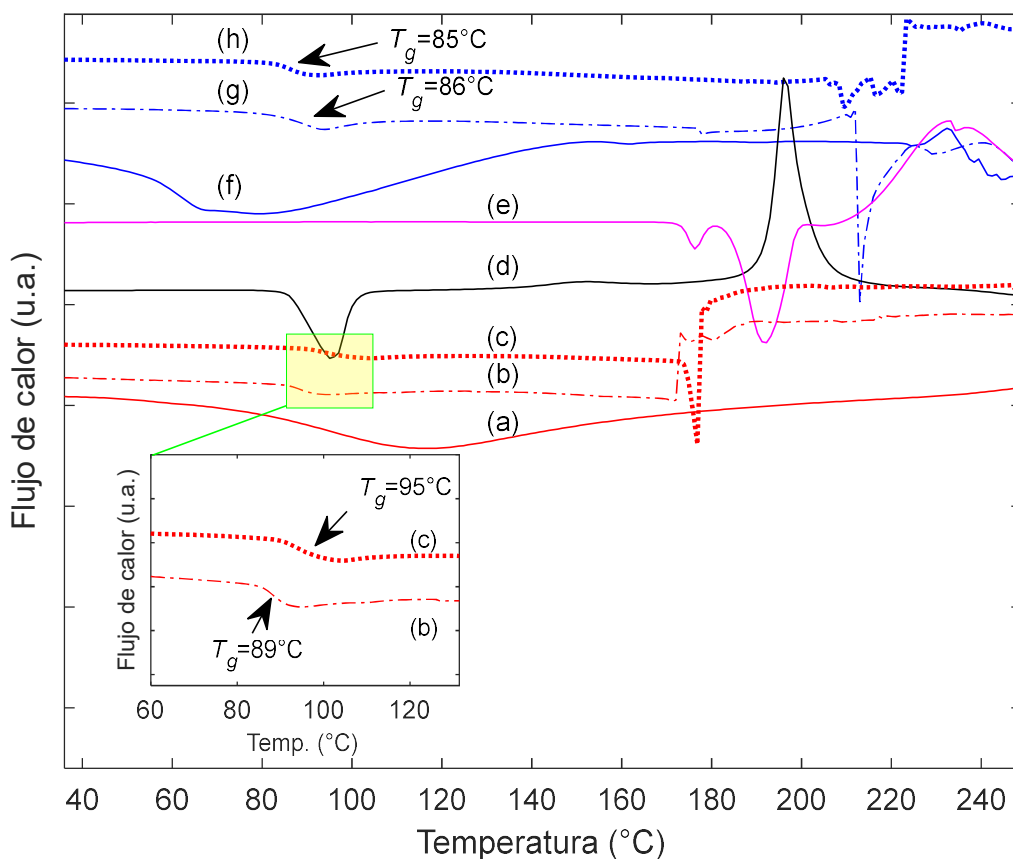


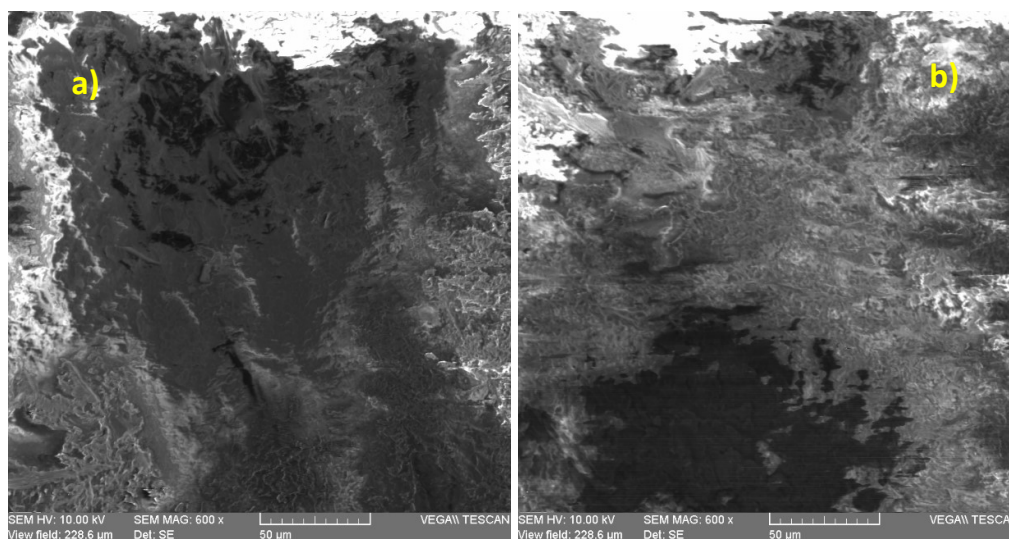
Figura 32. Flujo de calor en función de la temperatura obtenida de los análisis DSC de muestras secas de: a) TG, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) TG-g-Aam, d) Aam, e) MBA, f) Inu, g) Inu-g-Aam-TiO₂ y h) Inu-g-Aam. Inserto: Flujo de calor en función de la temperatura para: b) TG-g-Aam-TiO₂ y c) TG-g-Aam. Todos estos hidrogeles se sintetizaron con APS

Si se comparan Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con APS (que contienen MBA), respecto a los sintetizados con rayos gamma (que no contienen MBA, sección 3.2.2.), se observa que estos últimos presentan valores de T_g de 93 y 95 °C, respectivamente, y valores de temperaturas de fusión de 213 y 220 °C, respectivamente (sección 4.2.1.c), que son valores mayores que los correspondientes a los hidrogeles que contienen MBA. Esto permitiría concluir que la incorporación de MBA aumenta la flexibilidad de las cadenas de los hidrogeles al disminuir su T_g [194]; sin embargo, la disminución de las temperaturas de fusión, implica la disminución de su estabilidad térmica [196], tal como se había concluido para los hidrogeles sintetizados con APS (sección 4.2.2.b).

d) Análisis SEM-EDS

En la Figura 33, se observan las micrografías SEM de la superficie de los cuatro hidrogeles sintetizados con APS como agente iniciador.

La Figura 33b muestra que TG-*g*-Aam-TiO₂ presenta una morfología superficial con la menor porosidad de todos los hidrogeles. Esto sería consecuente con lo analizado en la sección 4.1.2.b, respecto al hecho de que este hidrogel mostró la menor captación de agua en el equilibrio, con el menor valor de grado de hinchamiento (1011%). Por otro lado, la micrografía de TG-*g*-Aam (Figura 33a), indica una porosidad claramente menor que la observada para Inu-*g*-Aam (Figura 33c). Esto se relacionaría con el hecho de que, como se indicó en la sección 4.1.2.a, TG-*g*-Aam alcanzó un grado de gelación mayor que Inu-*g*-Aam. De esta manera, las micrografías evidencian que las redes poliméricas de TG-*g*-Aam presentan una mayor formación de enlaces que las redes de Inu-*g*-Aam.



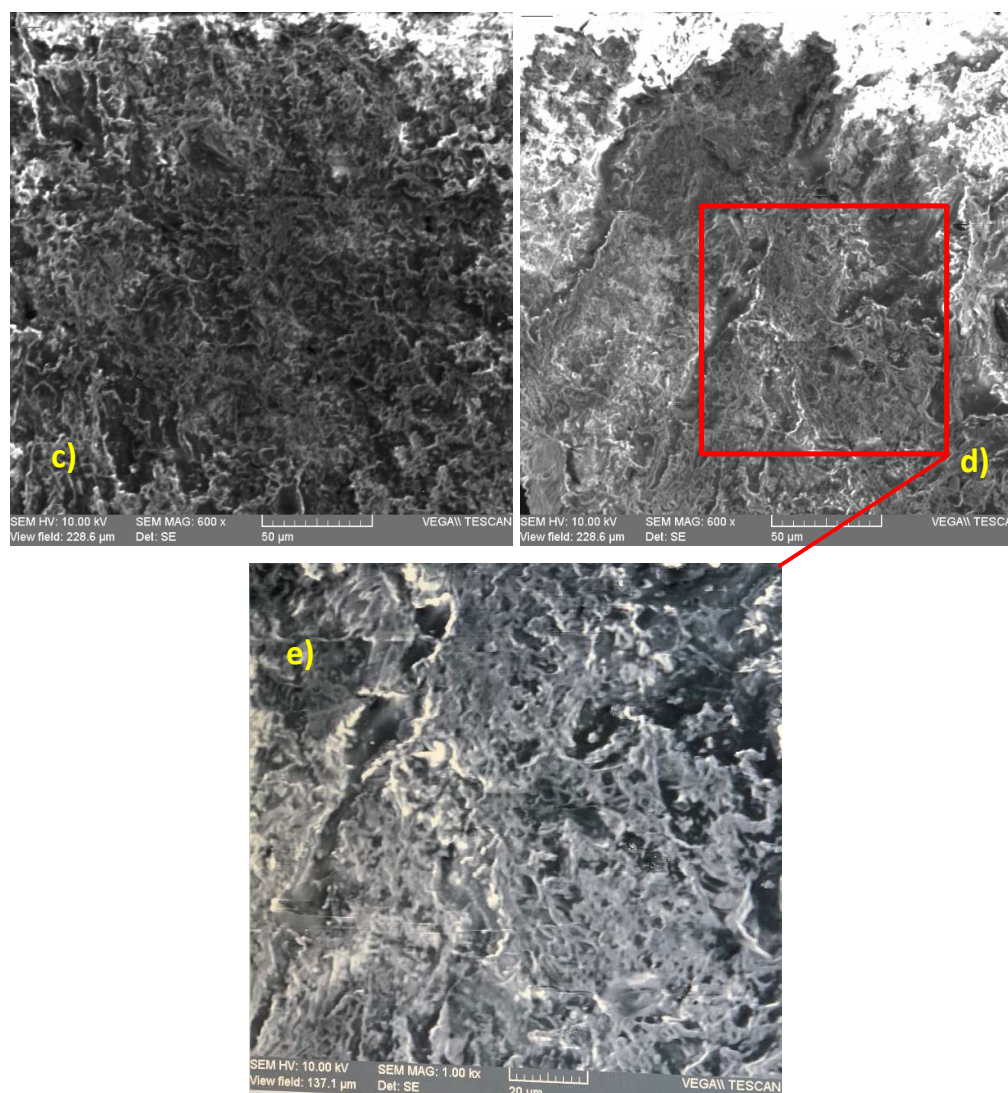


Figura 33. Micrografías SEM de los hidrogeles secos sintetizados con APS con 600x de magnificación para a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) Inu-g-Aam, d) Inu-g-Aam-TiO₂ y 1000x de magnificación para Inu-g-Aam-TiO₂

Por otro lado, las micrografías de los hidrogeles de Inu indican que están formados por estructuras tridimensionales más porosas en comparación con las de TG. En particular, Inu-g-Aam muestra alta porosidad, pero con una rugosidad superficial uniforme respecto a Inu-g-Aam-TiO₂, cuya superficie es más irregular y con poros más grandes (Figura 33d, que se presenta en la Figura 33e con una magnificación de 1000x). Esto se relacionaría directamente con el hecho de que Inu-g-Aam-TiO₂ captó mayor cantidad de agua (1214%) que Inu-g-Aam (1147%) (sección 4.1.2.b.). Estos resultados concuerdan también con el análisis de las temperaturas de fusión descripto anteriormente en esta sección, que revelaron que Inu-g-Aam-TiO₂, si bien

presentó menor cantidad de enlaces en su estructura respecto a Inu-*g*-Aam, dichos enlaces se habrían formado con mayor grado de entrecruzamiento [196].

Los resultados de EDS de los hidrogeles sintetizados con APS se observan en la Tabla 3, e indican que la composición elemental para TG-*g*-Aam y TG-*g*-Aam-TiO₂ fue la misma, dado que no se encontró Ti en las muestras de TG-*g*-Aam-TiO₂. Sin embargo, los resultados EDS para Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂ fueron distintos y mostraron evidencia de la presencia Ti en la muestra con TiO₂.

La Tabla 3 muestra que los porcentajes en peso de los átomos de carbono y nitrógeno para TG-*g*-Aam y TG-*g*-Aam-TiO₂ sintetizadas con APS fueron mayores respecto a los valores para TG-*g*-Aam y TG-*g*-Aam-TiO₂ sintetizados con rayos gamma, presentados en la Tabla 2, sección 4.2.1.d. Hay dos posibles explicaciones para este comportamiento. Por un lado, los hidrogeles sintetizados con APS presentan mayor porcentaje de gelación comparados con los hidrogeles sintetizados con rayos gamma (Figura 23, sección 4.1.2.a). Por otro lado, los hidrogeles sintetizados con APS tienen en su composición moléculas de MBA, que aportarían más cantidad de carbono y nitrógeno a su estructura.

Respecto a Inu-*g*-Aam, se observó que, además de carbono, oxígeno y nitrógeno, aparece también silicio. Esto se debería a una contaminación con partículas de silicio provenientes de la piedra de carburo de silicio con la que se pulió la muestra de hidrogel antes de la realización de las micrografías SEM (ver sección 3.2.4.b). Asimismo, los porcentajes de los átomos de carbono y nitrógeno aumentaron respecto a los de los hidrogeles Inu-*g*-Aam sintetizados con rayos gamma, lo cual, como se dijo antes en la discusión de los análisis DSC en esta sección, literal c, se podría deber a la incorporación de las moléculas de MBA en la estructura de los hidrogeles.

Los porcentajes de carbono, oxígeno, nitrógeno y silicio presentados por Inu-*g*-Aam-TiO₂ fueron muy cercanos a los mostrados por Inu-*g*-Aam. Además, aparecieron dos valores adicionales, uno de Ti (2,08%), atribuido a la presencia de nanopartículas de TiO₂, y otro de Ca en porcentaje bajo, que se podría deber

también a la contaminación asociada al pulido de las muestras de los hidrogeles antes de los análisis SEM.

Tabla 3. Resultados del análisis elemental SEM-EDS de los hidrogeles TG-g-Aam e Inu-g-Aam sintetizados con APS

Hidrogel	Elemento	Porcentaje en peso de átomos respecto al C (%)	Error (1 σ) (%)
TG-g-Aam y TG-g-Aam-TiO ₂	C	50,41	5,33
	O	23,72	2,67
	N	25,87	2,99
Inu-g-Aam	C	56,94	6,31
	O	4,29	0,52
	N	35,00	4,24
	Si	3,77	0,19
Inu-g-Aam-TiO ₂	C	59,63	6,65
	O	4,65	0,56
	N	27,91	3,51
	Ti	2,08	0,11
	Si	4,27	0,20
	Ca	1,74	0,09

Para descartar que el resultado del porcentaje de titanio observado en la Tabla 3 para Inu-g-Aam-TiO₂ pudiera haber sido un error, se tomó una micrografía y se realizó un análisis semicuantitativo de otra muestra, pulida más intensamente y recubierta con una capa de oro para hacerla conductora y mejorar su detección.

En la Figura 34, se puede observar claramente la presencia de los picos característicos de Ti, y la Tabla 4 muestra el porcentaje en peso de átomos de titanio (2,88), valor muy cercano al presentado en la Tabla 3 (2,08). Esto confirmaría la presencia de Ti en Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizado con APS. La razón de la detección positiva de Ti en esta muestra se explicaría por la existencia de aglomerados de nanopartículas de TiO₂, que se pudieron apreciar a simple vista, lo que no ocurrió en las muestras de TG-g-Aam-TiO₂, en donde se observaron aglomerados muy pequeños que no se pudieron diferenciar fácilmente a simple vista.

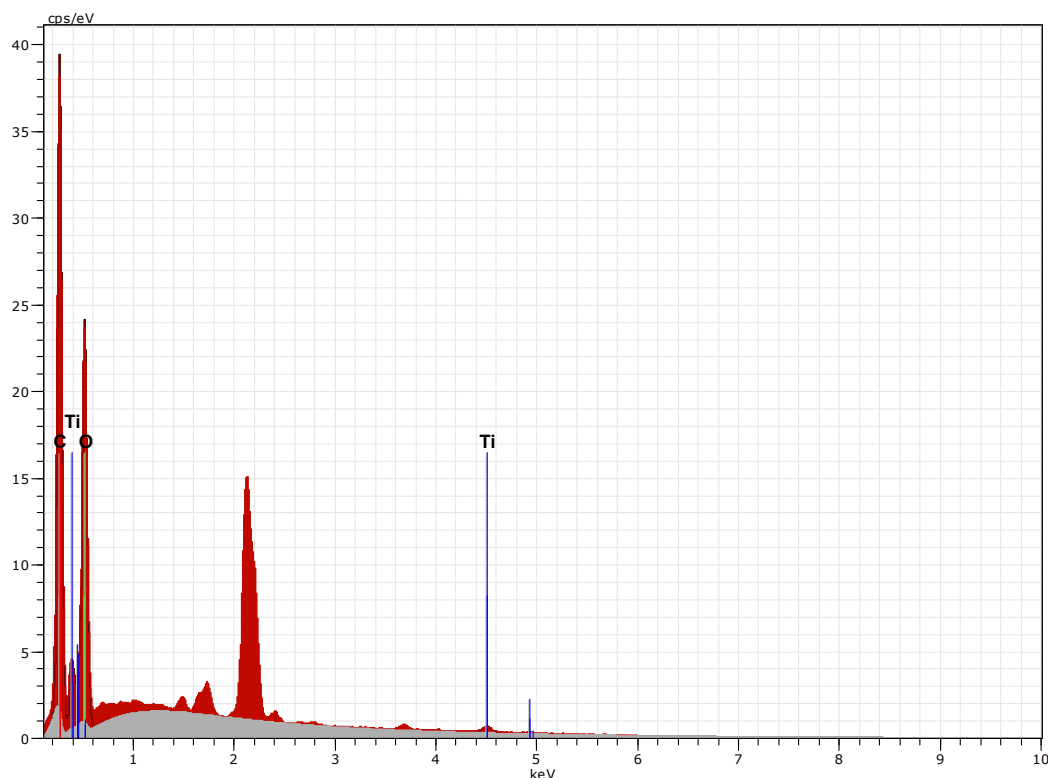


Figura 34. Número de cuentas por segundo por eV versus energía en keV de los rayos X característicos detectados en la semicuantificación de la composición elemental Inu-g-Aam-TiO₂

Tabla 4. Resultados del análisis elemental SEM-EDS de una muestra de Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizada con APS

Hidrogel	Elemento	Porcentaje en peso de átomos respecto al C (%)	Error (1 σ) (%)
Inu-g-Aam-TiO ₂	C	49,38	5,42
	O	47,74	5,34
	Ti	2,88	0,14

Por otro lado, las imágenes de las Figuras 35b y 35c muestran los sitios (puntos de color azul) sobre un área específica de la superficie total de la muestra de Inu-g-Aam-TiO₂, en donde se detectó de forma semicuantitativa la presencia de átomos de Ti con una magnificación de 706x.

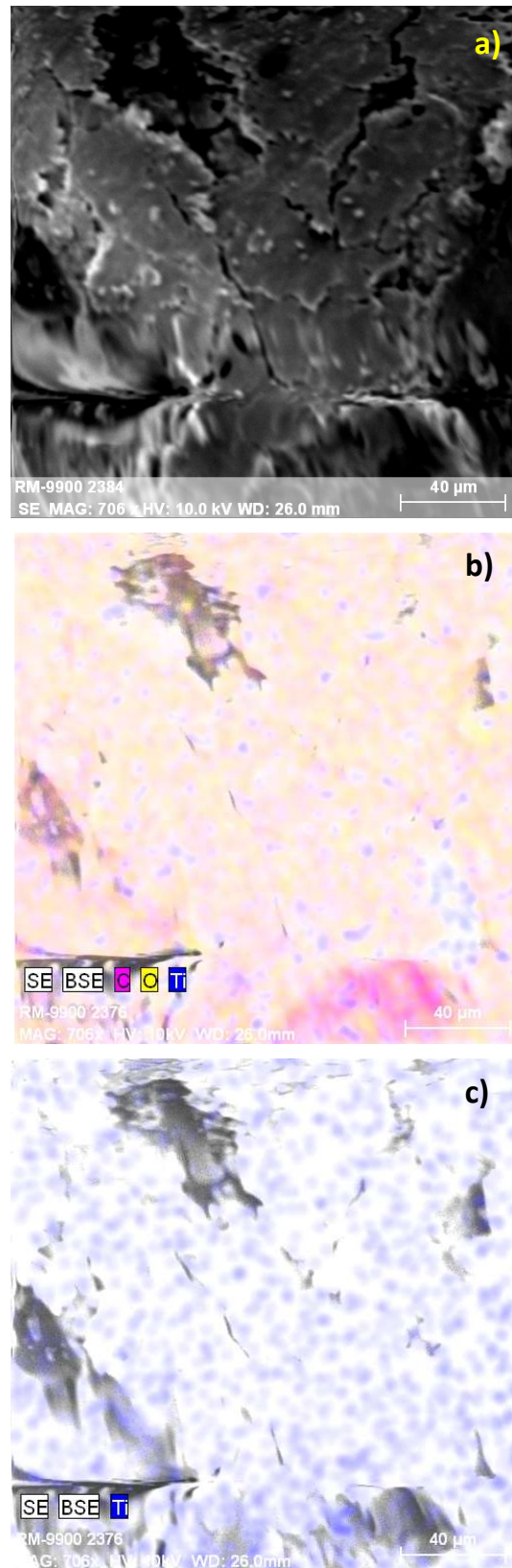


Figura 35. Imágenes micrográficas SEM de una muestra de Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizado con APS: a) imagen sin semicuantificación, b) imagen con semicuantificación de carbono, oxígeno y titanio y c) imagen de semicuantificación de titanio

4.3. Uso de los hidrogeles sintetizados para la remoción de AM en solución acuosa

Los ocho hidrogeles sintetizados se utilizaron para realizar ensayos de remoción de AM 5 mg L⁻¹ en solución acuosa y los resultados se muestran a continuación.

4.3.1. Remoción de AM con hidrogeles sintetizados con rayos gamma

Se analizó el porcentaje de remoción de AM 5 mg L⁻¹ en solución acuosa con el empleo de TG-*g*-Aam, TG-*g*-Aam-TiO₂, Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂ sintetizados por rayos gamma. Se usaron 10, 50, 100 y 150 mg de cada uno de los hidrogeles, a pH 6,2 (no ajustado). Los ensayos fueron realizados en la oscuridad y bajo luz UV de 254 nm (80 W) en el fotorreactor descrito en la sección 3.3.1, por 360 min y con 500 rpm de agitación magnética.

a) Remoción de AM en la oscuridad

Los resultados de remoción de AM en la oscuridad se presentan en la Figura 36. Se observa que, en general, la remoción de AM aumentó al aumentar la cantidad de hidrogel utilizada. El mayor valor de remoción de AM fue obtenido con 150 mg de Inu-*g*-Aam-TiO₂ (66,2%) y el equilibrio de remoción de AM se alcanzó a los 240 min (Figura 36d), seguido por 50 mg del mismo hidrogel (57,0%) que alcanzó el equilibrio de remoción a los 180 min. Le siguieron los resultados de los experimentos con 100 mg de Inu-*g*-Aam-TiO₂ y con 150 mg de TG-*g*-Aam (55,8 y 55,7% de remoción, respectivamente).

Los valores de remoción de AM disminuyeron al disminuir la cantidad de hidrogel empleada como se observa en las Figuras 36a a 36d.

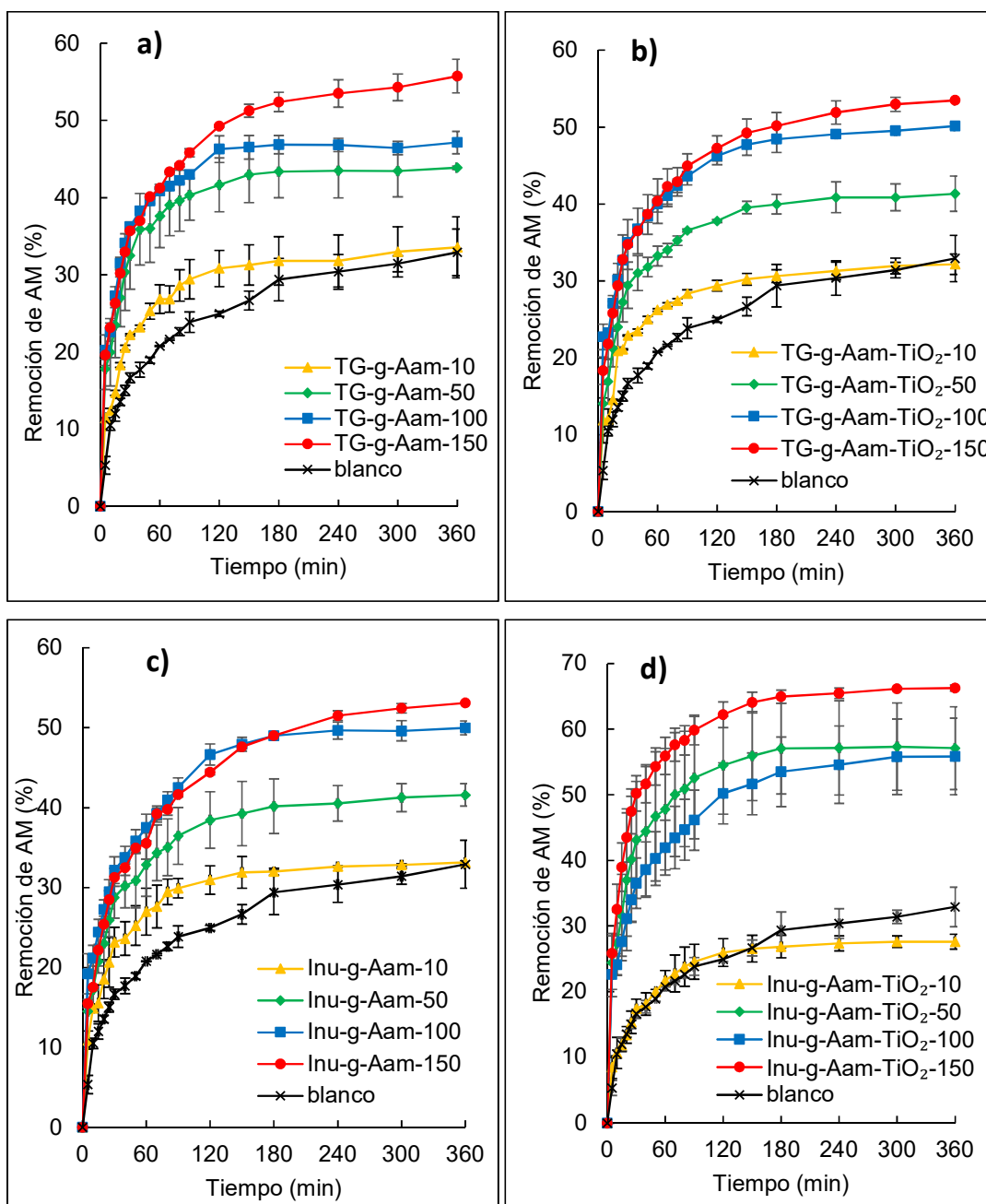


Figura 36. Porcentaje de remoción de AM en solución acuosa ($C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$) en la oscuridad con 500 rpm de agitación magnética por 6 h, pH 6,2 (no ajustado), usando como sorbente 10, 50, 100 y 150 mg de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma; a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO₂

Inu-g-Aam-TiO₂ presentó el mejor desempeño en la remoción de AM en la oscuridad dando los tres porcentajes más altos de remoción del colorante cuando se usaron 150, 50 y 100 mg de este hidrogel. Sin embargo, cuando se emplearon 10 mg del hidrogel, se obtuvo el menor valor de porcentaje de remoción de AM. Debe destacarse que, en general, todos los valores de remoción de AM con 10 mg

de los cuatro hidrogeles fueron prácticamente similares a la remoción del blanco a los 360 min, lo que indica que emplear la pequeña cantidad de 10 mg de cualquiera de los hidrogeles no presenta una ventaja respecto a la remoción de AM lograda con el blanco.

En la Figura 37a se puede observar de mejor manera el buen desempeño de Inu-*g*-Aam-TiO₂, cuando se usaron 50, 100 y 150 mg de este hidrogel en los ensayos de remoción, comparado con TG-*g*-Aam, TG-*g*-Aam-TiO₂ e Inu-*g*-Aam, los cuales presentaron una remoción creciente de AM al aumentar la masa de hidrogel. De estos tres últimos, se destacan los resultados de remoción de TG-*g*-Aam, por lo que se lo ubica como el segundo hidrogel con el mejor desempeño. Este comportamiento se podría también relacionar con el hecho de que este hidrogel mostró el segundo mejor grado de captación de agua de los cuatro hidrogeles (sección 4.1.1.c) y, coherentemente, presenta la segunda mejor remoción de AM.

En contraste, la Figura 37b indica que todos los hidrogeles presentaron la mejor capacidad de sorción de AM cuando se usaron 10 mg de cada uno de ellos. Este comportamiento no se puede explicar con los experimentos realizados en esta Tesis dado que los resultados de remoción de AM con 10 mg de los hidrogeles no fueron mejores que los presentados por el blanco.

Se observa también que, a medida que aumentó la masa de cada hidrogel, la capacidad de sorción de TG-*g*-Aam, TG-*g*-Aam-TiO₂, Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂ disminuyó, pero Inu-*g*-Aam-TiO₂ presentó la mejor capacidad de sorción en el equilibrio, con valores de 0,25, 0,13 y 0,10 mg g⁻¹, cuando se usaron 50, 100 y 150 mg, respectivamente.

Por otro lado, si estos resultados se comparan con el grado de captación de agua que mostró Inu-*g*-Aam-TiO₂ (sección 4.1.1.c), se ve una relación coherente, porque este hidrogel fue el que presentó el mayor grado de hinchamiento y es el que remueve más AM.

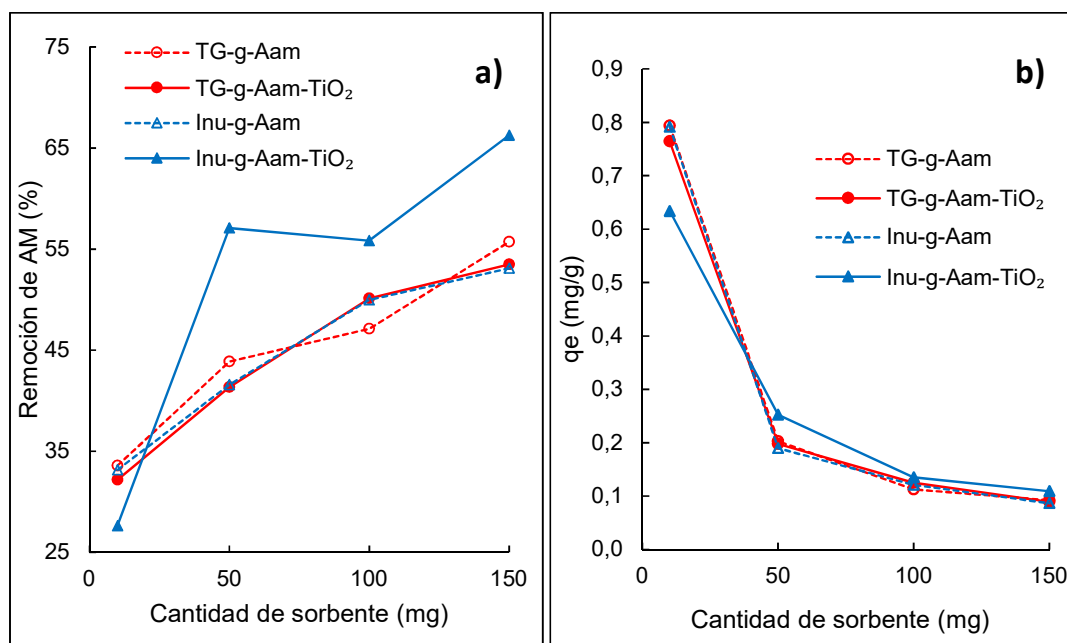


Figura 37. Efecto de la variación de la cantidad de sorbente sobre a) el porcentaje de remoción de AM en solución acuosa y b) la capacidad de sorción en el equilibrio, durante los ensayos en la oscuridad por 6 h, con 500 rpm de agitación magnética, a pH 6,2 (no ajustado), usando los hidrogeles sintetizados con rayos gamma

b) Remoción de AM bajo luz UV

A continuación, se presentan los resultados de la tasa de disminución de la concentración de AM versus el tiempo de exposición a la luz UV en ensayos con los hidrogeles sintetizados.

En las Figuras 38a, b, c y d, se puede observar que, luego de 360 min de reacción con los cuatro hidrogeles en sus diferentes cantidades, se obtuvo una remoción de AM similar a la del blanco. Sin embargo, si se analizan los perfiles temporales, se puede observar que el mejor desempeño fue presentado por TG-g-Aam-TiO₂ con 50, 100 y 150 mg; la mayor disminución en la concentración de AM (11%) fue alcanzada a los 180 min, respecto al blanco (21%) en ese mismo tiempo (Figura 38b). En este caso, la presencia del TiO₂ mejora la remoción de AM debido a la acción fotocatalítica como se explicó en la sección 2.5.2. Este proceso mejora la degradación del AM por la acción oxidante de los h⁺ de la BV o los HO[•] y sería la

razón de que la mayor remoción de AM en comparación con la obtenida con TG-*g*-Aam (12% a los 180 min, Figura 38a).

Por otro lado, TG-*g*-Aam-TiO₂ empleado en 10 mg presenta una alta incerteza que no permitiría diferenciarlo del blanco (Figura 38b).

La Figura 38a muestra que TG-*g*-Aam presentó el segundo mejor desempeño dado que, a partir de los 180 min, los experimentos con 50, 100 y 150 mg de este hidrogel presentaron mayor remoción de AM que el blanco y alcanzaron el valor máximo de remoción a los 300 min. Nuevamente, el de 10 mg presentó un mal desempeño, lo cual no se puede explicar con los experimentos realizados en esta Tesis, aspecto que se desarrollará en trabajos futuros.

También en trabajos futuros se investigará el comportamiento de los hidrogeles sin TiO₂, pero se propone para TG-*g*-Aam que la remoción de AM sucedería debido a dos fenómenos simultáneos: 1) la fotodegradación de AM en la solución por la luz UV [197,198], y 2) la remoción de AM de la solución debido a la sorción en el hidrogel [40,109,199,200]. Por lo tanto, durante los experimentos, la concentración de AM en la solución sería más baja que la que existe dentro del hidrogel, por lo cual el AM sorbido difunde hacia la solución, donde se degrada por acción de la luz UV. El AM sorbido dentro del hidrogel no se podría degradar en el interior por acción de la luz UV, ya que ésta no se transmitiría dentro de dicha estructura [201,202].

Esto explicaría la mejora en la remoción de AM a los 180 min bajo luz UV al usar 50, 100 y 150 mg de TG-*g*-Aam (17, 12 y 12% de AM remanente, respectivamente) con relación al blanco (22%) (Figura 38a). A los 240 minutos, los hidrogeles lograron disminuir la concentración de AM al 8% del valor inicial, frente a 14% alcanzado por el blanco (Figura 38a).

Los resultados de remoción con los hidrogeles de Inu se presentan en las Figuras 38c y 38d. En ellas se observa que ninguno de estos hidrogeles logró una remoción superior al blanco, probablemente porque durante los experimentos los hidrogeles se degradaron por acción de la luz UV (como se explicará más adelante en esta

sección, literal c). En relación a Inu-g-Aam-TiO₂, la Figura 38d indica buena remoción de AM hasta los 150 min con las cuatro cantidades empleadas, pero después la remoción del blanco superó a las obtenidas con 50, 150 y 100 mg del hidrogel, posiblemente por el deterioro de los hidrogeles. En la Figura 38c se puede observar que Inu-g-Aam mostró buena remoción durante los primeros 60 min; luego, la remoción fue menor que la del blanco para 10, 50 y 100 mg. La remoción con 150 mg fue la única que superó al blanco, comportamiento que podría explicarse por la cantidad grande usada del hidrogel, lo causaría que éste se deteriore menos comparado con los otros hidrogeles, sin embargo, este aspecto se estudiará en trabajos futuros.

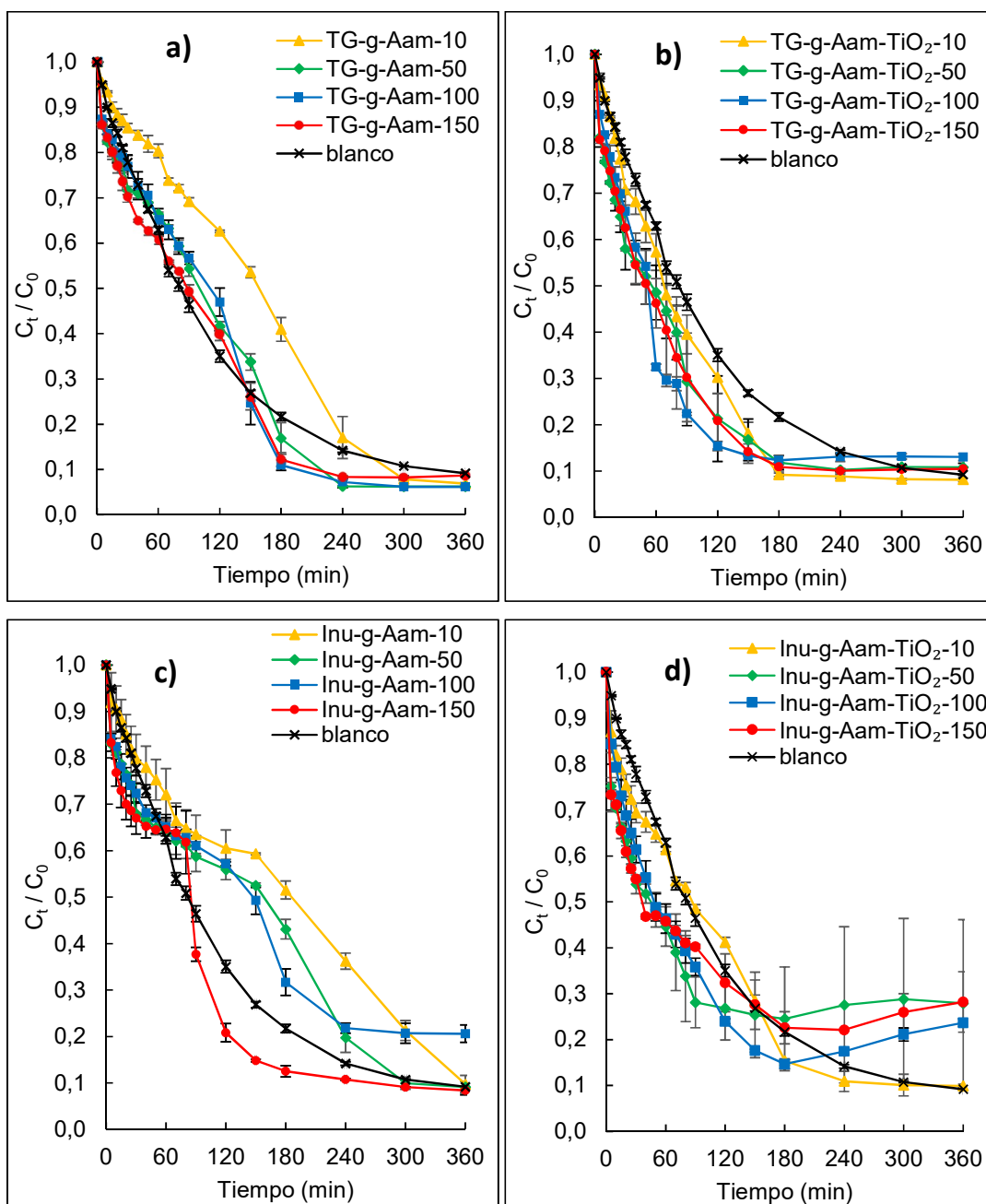


Figura 38. Disminución relativa de la concentración de AM en solución acuosa con $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ expuestas a luz UV durante 6 h, con 500 rpm de agitación magnética, a pH 6,2 (no ajustado), usando como sorbente 10, 50, 100 y 150 mg de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma; a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO₂

En la Figura 39, se presentan las tasas de remoción de colorante alcanzadas durante los ensayos después de 6 h de exposición bajo luz UV, empleando cada uno de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma.

Las tasas más altas de remoción de AM para cada hidrogel se alcanzaron cuando se usaron 50 y 100 mg de TG-g-Aam, quedando un remanente de AM de 0,61% del valor de la concentración inicial, en ambos casos (Figura 39). La posible razón de la remoción con hidrogeles sin TiO₂ se ha explicado anteriormente en esta sección, literal b. Cuando se usaron 50, 100 y 150 mg de TG-g-Aam-TiO₂, la remoción del colorante fue mayor y la concentración de AM disminuyó hasta 1% del valor inicial (Figura 39).

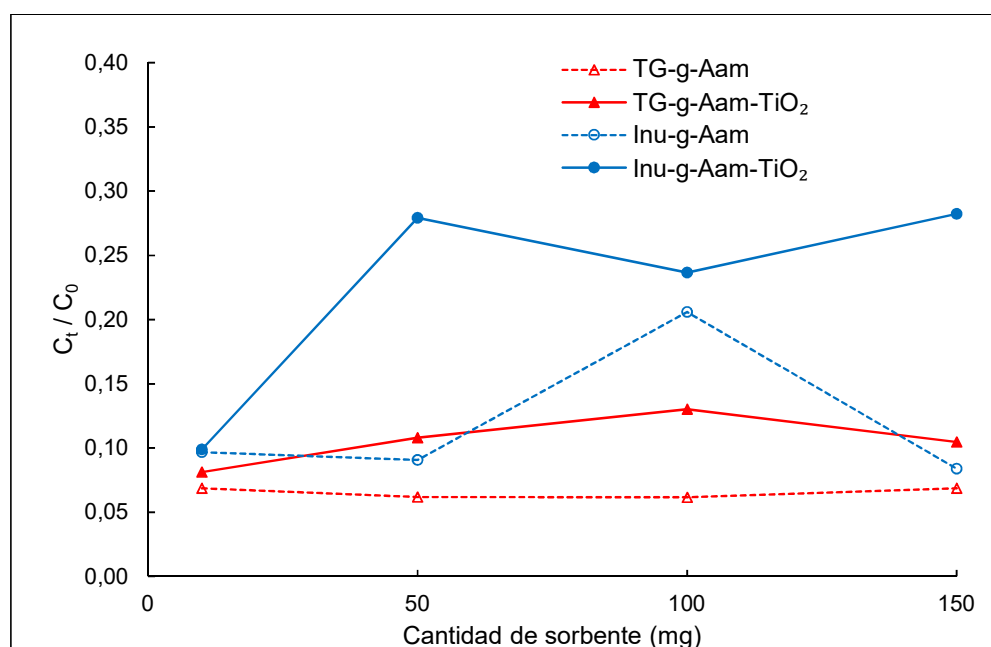


Figura 39. Efecto de la variación de la cantidad de sorbente sobre la disminución de la concentración de AM en solución durante los ensayos bajo luz UV por 6 h, con 500 rpm agitación magnética, a pH=6,2 (no ajustado), al emplear los hidrogeles sintetizados con rayos gamma

c) Deterioro de los hidrogeles por acción de la luz UV

Un dato muy relevante para los experimentos de degradación de AM bajo luz UV con hidrogeles sintetizados con rayos gamma es que, si bien al final de los ensayos ninguno de ellos presentó coloración azul, (lo que indicó la degradación total de AM), todos empezaron a presentar un deterioro en la integridad de su red tridimensional, visualizado por un cambio en su forma inicial. En los primeros minutos de los experimentos, los materiales presentaron la forma de cubos de hidrogel hidratado, pero, generalmente, a partir de los 60 y 90 min, perdieron su aspecto tridimensional y su forma se fue tornando alargada, lo que indicó la pérdida

de enlaces en su estructura. Este deterioro se atribuyó a la acción de los rayos UVC, capaces de romper enlaces y degradar la materia orgánica. En la literatura, se reporta la degradación de hidrogeles bajo luz UV y visible [49,203–205]. Por ejemplo, Scheiger y Levkin [180] sintetizaron hidrogeles de monometacrilato de polietilenglicol copolimerizado con dimetacrilato de polietilenglicol expuesto a luz UV, la cual actuó como estímulo para promover la fotopolimerización favoreciendo la formación de enlaces covalentes en la mezcla de polímeros precursores del hidrogel entre los 2 y 5 minutos de exposición. Una vez formado el hidrogel, éste solidificó a través de una red tridimensional y, con ello, la viscosidad de la mezcla aumentó. Sin embargo, a partir de los 11 minutos de exposición a la luz UV, el proceso favorecido fue la fotodegradación del hidrogel, que empezó a volverse líquido nuevamente, indicando rupturas de las cadenas poliméricas por disminución de los enlaces covalentes.

Hong y colaboradores [205] sintetizaron hidrogeles de ácido hialurónico bajo luz visible usando riboflavina como fotoiniciador. Por medición de la viscosidad en los hidrogeles expuestos a luz visible y en la oscuridad, se comprobó la capacidad de la riboflavina para provocar la formación de enlaces vía radicales libres (ROS) y también su capacidad para causar ruptura de cadenas. La exposición a la luz aceleró la degradación de las cadenas, situación que no ocurrió cuando los hidrogeles se mantuvieron en la oscuridad.

También, Kangwansupamonkon y col. [49] estudiaron la degradación con luz UVA de hidrogeles de acrilamida y AAc sintetizados con TiO_2 como fotoiniciador que, en la mezcla de polímeros y bajo irradiación UV genera radicales libres que inician las reacciones de polimerización. Estos hidrogeles fueron expuestos a luz UVA por 8 h para degradar AM, encontrándose un 83 y 90% de degradación cuando se usaron 5 y 20% de TiO_2 , respectivamente, en su composición. Los autores también vieron que, luego de 8 h de exposición a la luz UV, los hidrogeles se degradaron; sin embargo, a través de medidas de viscosidad, observaron que los hidrogeles con mayor porcentaje de TiO_2 en su composición fueron más viscosos y resistentes.

Por su parte, Huynh y col. [204] examinaron la capacidad de degradación de hidrogeles de polietilenglicol con entrecruzamiento de enlaces tiol-acrilato y disulfuro, empleados en la liberación del complejo de ARN/polietilenimina bajo luz UV. Después de 18 días de exposición de los hidrogeles a luz UV ocurrió la degradación completa de los mismos, mientras que los hidrogeles no expuestos a luz UV se degradaron en 35 días.

En la presente Tesis, todas las soluciones de AM alcanzaron la decoloración total luego de las 6 h de exposición bajo luz UVC, con distintas cantidades de masa de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma.

Por otro lado, al finalizar los ensayos de remoción de AM, seis de los hidrogeles (Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂ de 100 mg y TG-*g*-Aam, TG-*g*-Aam-TiO₂, Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂ de 150 mg) pudieron ser retirados de las soluciones y secados, por 72 h a 50°C en la estufa descripta en la sección 3.2.1. Los otros hidrogeles no pudieron recuperarse por presentar un tamaño muy pequeño y consistencia demasiado blanda y resbaladiza. Sin embargo, después del secado, solo se lograron desprender del vidrio de reloj en donde fueron secados los hidrogeles Inu-*g*-Aam de 100 y 150 mg; los otros quedaron adheridos como una pequeña lámina al vidrio y fue imposible desprenderlos.

La Figura 40 muestra las fotografías de dos hidrogeles que sufrieron deterioro de su estructura después de su exposición por 90 y 240 min a la luz UV durante los ensayos de remoción de AM.

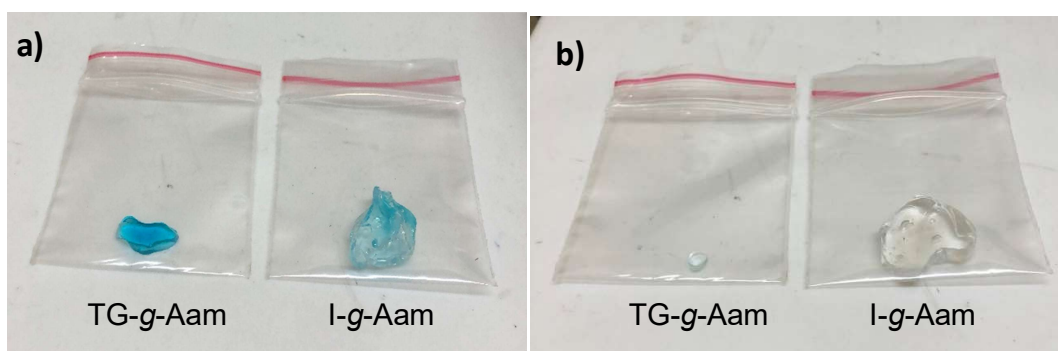


Figura 40. Fotografía de TG-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam durante el ensayo de remoción de AM bajo luz UV por a) 90 min y b) 240 min

Para analizar el daño sufrido por los hidrogeles por la exposición a la luz UV, durante la degradación de AM en solución acuosa, se realizó un análisis FTIR de Inu-*g*-Aam de 100 y 150 mg que pudieron ser recuperados, con el objetivo de identificar en los espectros los grupos funcionales del hidrogel que aparecieron o desaparecieron durante la irradiación UV.

En la Figura 41 se presentan los espectros de Inu-*g*-Aam antes y después de la exposición a la luz UV. Se observa que el espectro de Inu-*g*-Aam de 100 mg presentó bandas de absorción más intensas que las de Inu-*g*-Aam de 150 mg. La mayor cantidad de masa de hidrogel empleada durante los ensayos bajo irradiación UV impidió, en parte, la ocurrencia de mayores daños en las estructuras de los mismos. Así, se observa un pequeño incremento en la banda de la vibración de tensión de los grupos —OH a 3327 cm^{-1} , que indica el aumento de estos grupos en la estructura del hidrogel luego de su exposición a la luz UV. Se identificó, asimismo, el incremento de la banda a 1646 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo, C=O , que se puede atribuir a una degradación oxidativa de cadenas poliméricas [113]. De la misma manera, se observó la aparición de una banda a 1027 cm^{-1} atribuida a la vibración de flexión de los enlaces del grupo C—O—C ; esta banda se observó en los espectros de los polisacáridos, pero no se apreció claramente en los espectros de los hidrogeles. Sin embargo, luego de la irradiación UV, estos grupos se observan con claridad en los espectros de los hidrogeles irradiados, lo cual también sugiere la ocurrencia de ruptura de enlaces. Del mismo modo, se observó un aumento de la intensidad de la banda a 1118 cm^{-1} , relacionada con la vibración de tensión de los grupos C—O—H de los polisacáridos, lo que indicaría que estos grupos dejaron de participar de los enlaces entre las cadenas de polisacáridos y Aam. Adicionalmente, se observó que disminuyó la intensidad de la banda de vibración de tensión del grupo C—H a 2926 cm^{-1} y apareció una banda de vibración a 874 cm^{-1} . Según la literatura, la primera banda indicaría la disminución de los enlaces C—H , y la segunda, el surgimiento de un nuevo grupo oxigenado, de probable estructura $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Ambas bandas también fueron observadas en el trabajo de Doğan [206], que describe la degradación de muestras de polietileno de baja densidad al ser expuestas a luz UV y visible.

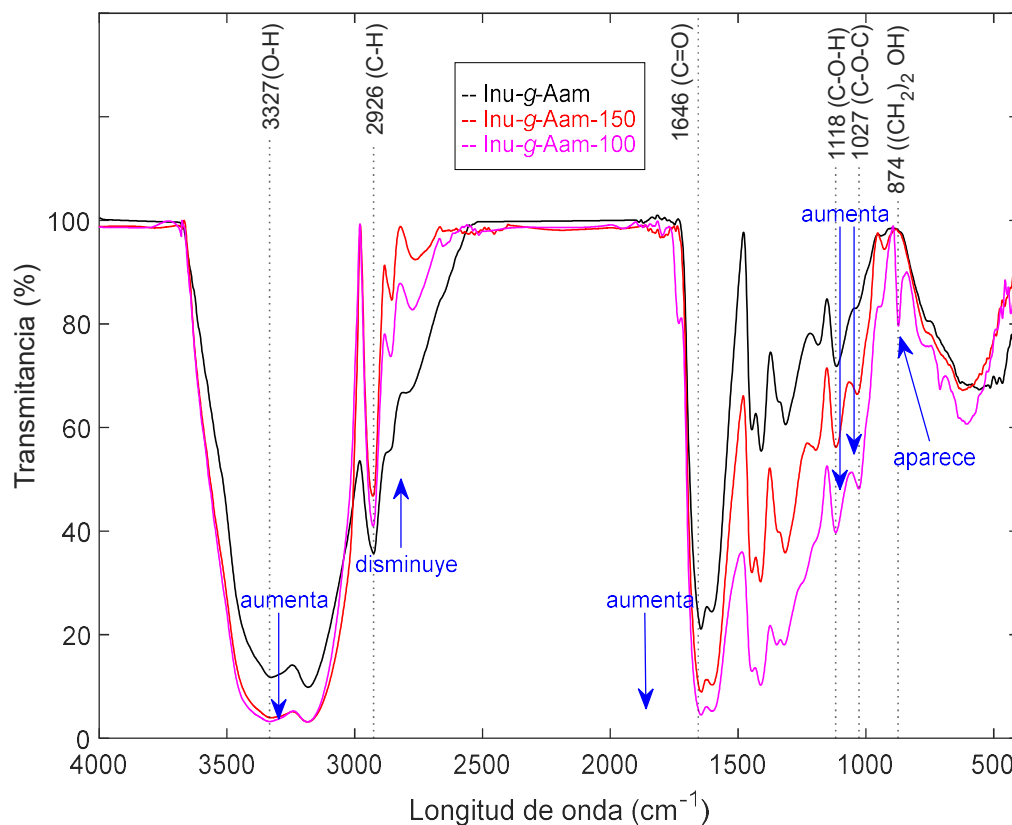
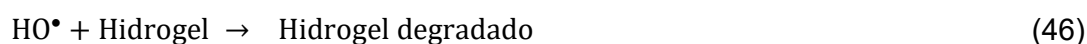


Figura 41. Comparación de los espectros FTIR de Inu-g-Aam antes y después de la exposición a luz UV en los experimentos de degradación de AM en solución acuosa

Por lo mencionado, se evidencia que la transmitancia de los grupos funcionales con oxígeno aumentó en el espectro FTIR luego de la exposición a la luz UV en medio acuoso, lo que indicaría una degradación oxidativa de las cadenas poliméricas de las redes tridimensionales de los hidrogeles, causada por las especies radicalarias derivadas del oxígeno generadas durante la irradiación UV [49,203] que, además de degradar AM, también ocasionaron rupturas en la estructura de los hidrogeles.

Las especies radicalarias formadas durante la realización de los ensayos de remoción de AM bajo luz UVC de esta Tesis no se pudieron identificar, porque no se cuenta con el equipamiento adecuado. Sin embargo, dado que AM es un donador de electrones, se podrían generar inicialmente electrones a través de la fotoionización indicada en la ecuación 43. Estos electrones interactuarían con los

protones del medio para generar radicales hidrógeno (ecuación 44), que son muy reactivos e interactúan con el agua produciendo ROS tales como el radical anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$), radicales hidroxilo ($HO^{\bullet}$) (ecuación 45), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), etc. Estas especies serían las causantes de la ruptura de los enlaces covalentes de los hidrogeles ocasionando su deterioro (ecuación 46) [198,203,205].



4.3.2. Remoción de AM con hidrogeles sintetizados con APS

Se utilizaron 10, 50, 80, 100 y 150 mg de TG-*g*-Aam, TG-*g*-Aam-TiO₂, Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂ sintetizados con APS en ensayos de remoción de AM 5 mg L⁻¹ en solución acuosa, a pH 6,2 (no ajustado), según se indicó en la sección 3.3.1. Los experimentos se realizaron en la oscuridad y bajo 254 nm por 360 minutos, con agitación magnética.

a) Remoción de AM en oscuridad

En la Figura 42, se presentan los resultados de los ensayos de remoción de AM en la oscuridad empleando los cuatro hidrogeles sintetizados con APS en distintas cantidades. Se puede observar que los grados de AM removido no alcanzaron el 60% y que, para los cuatro hidrogeles, el empleo de 80 mg permitió obtener los grados de AM removido más altos (48, 52, 52 y 50% para TG-*g*-Aam, TG-*g*-Aam-TiO₂, Inu-*g*-Aam e Inu-*g*-Aam-TiO₂, respectivamente), durante las 6 h de los ensayos.

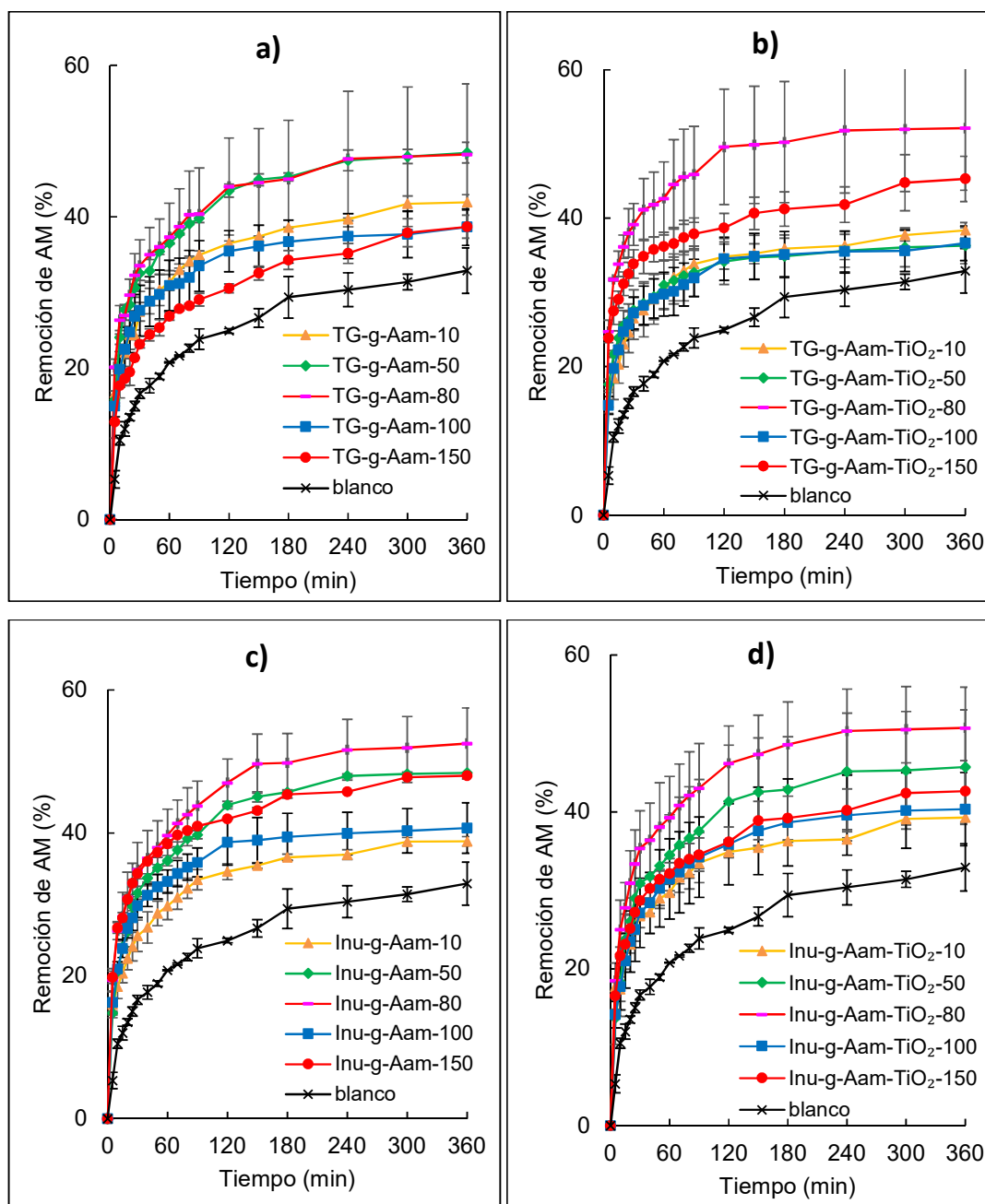


Figura 42. Porcentaje de remoción de AM en solución con $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ en la oscuridad con 500 rpm de agitación magnética por 6 h, pH 6,2 (no ajustado), usando como sorbente 10, 50, 100 y 150 mg de los hidrogeles sintetizados con APS; a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO₂

En la Figura 43a se puede observar que los mejores grados de remoción se obtuvieron con 80 mg de TG-g-Aam-TiO₂, Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO₂ (52,2, 52,5 y 50,7%, respectivamente), con la excepción de TG-g-Aam, con el cual el mejor grado de remoción de AM (48,5%) fue obtenido con 50 mg. Estos resultados parecieran indicar que la cantidad óptima para la remoción de Cr(VI) en estos

experimentos es 80 mg, pero no se ha podido explicar este comportamiento con los experimentos realizados en esta Tesis. Sin embargo, se piensa que uno de los factores que podría influir es la forma de los hidrogeles sintetizados inicialmente (sección 4.1.2), los cuales después de ser cortados y secados presentaron formas diferentes. En trabajos futuros se ensayará esta hipótesis en busca de una explicación.

En cuanto a la capacidad de sorción, se puede advertir que disminuyó al aumentar la cantidad de material sorbente (Figura 43b). Así, las mayores capacidades de sorción de AM en el equilibrio fueron de aproximadamente $0,9 \text{ mg g}^{-1}$ para los cuatro hidrogeles, al emplear 10 mg de cada uno.

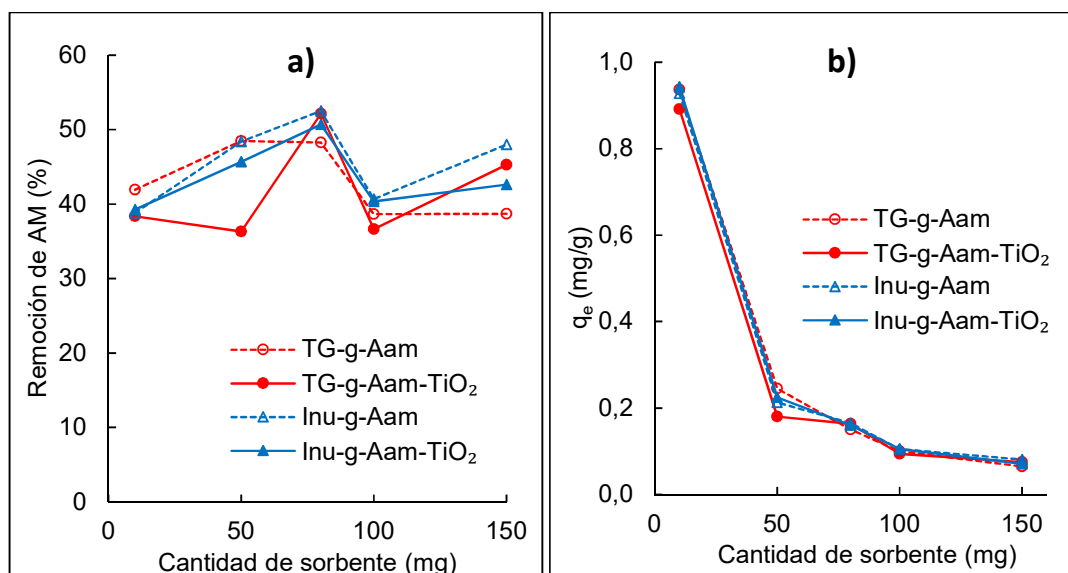


Figura 43. Efecto de la variación de la cantidad de sorbente sobre: a) el porcentaje de remoción de AM en solución acuosa y b) la capacidad de sorción en el equilibrio, durante los ensayos en la oscuridad por 6 h, con 500 rpm de agitación magnética a pH 6,2 (no ajustado), usando los hidrogeles sintetizados con APS

Por otro lado, si se comparan los resultados de remoción de AM presentados en la Figura 43a, obtenidos con los hidrogeles sintetizados con APS, respecto a los obtenidos con los hidrogeles sintetizados mediante rayos gamma (Figura 37a de la sección 4.3.1.a), se observa un desempeño diferente, pues, al aumentar la cantidad de hidrogel, no aumentó el porcentaje de remoción. Con estos hidrogeles, se obtuvieron los mayores valores de remoción de AM, entre 52 y 48%, con cantidades de 80 mg. En contraste, para el caso de los cuatro hidrogeles sintetizados con rayos

gamma, se obtuvieron valores más altos de remoción de AM, entre 53 y 66%, al emplear la mayor cantidad de los hidrogeles, es decir, 150 mg. Este comportamiento tampoco ha podido ser explicado con los experimentos realizados en esta Tesis, y se estudiará en trabajos futuros.

Al comparar la capacidad de sorción en el equilibrio de los hidrogeles sintetizados con APS (Figura 43b), con el comportamiento de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma (Figura 37b, sección 4.3.1.a), se puede observar que el comportamiento de ambos grupos de hidrogeles es similar: a menor cantidad de hidrogel usado, se obtuvo mayor capacidad de sorción. Sin embargo, los hidrogeles sintetizados con APS, de los cuales se emplearon 10 mg para la remoción de AM, alcanzaron mejor capacidad de sorción en el equilibrio en la oscuridad al obtenerse valores de q_e más altos ($0,9 \text{ mg g}^{-1}$) que cuando se empleó la misma cantidad de los hidrogeles sintetizados con radiación gamma (q_e entre $0,6$ y $0,8 \text{ mg g}^{-1}$, sección 4.3.1.a). En el caso de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma, la remoción de AM con 10 mg prácticamente no presentó ventaja frente a la remoción obtenida por el blanco, mientras que con 10 mg de los hidrogeles sintetizados con APS se obtuvieron grados de remoción de entre 38 y 41% de AM en 360 min, respecto al 32% alcanzado por el blanco en el mismo tiempo.

b) Remoción de AM bajo luz UV

En la Figura 44 se presentan los resultados de los ensayos de remoción de AM bajo luz UV. Se puede observar en las Figuras 44b y 44d que los hidrogeles que presentaron el mejor desempeño fueron los de TG e Inu con TiO_2 .

La remoción de AM con los hidrogeles de TG-g-Aam- TiO_2 llevaron a valores de 0,68; 0,72; 0,69; 0,65 y 0,81% de la concentración inicial de AM, al emplear 10, 50, 80, 100 y 150 mg, respectivamente, después de 6 h bajo luz UV.

Los hidrogeles de Inu-g-Aam- TiO_2 también presentaron buenos desempeños de remoción de colorante con cantidades de 50, 80, 100 y 150 mg, a excepción de la muestra de 10 mg que, entre 90 y 150 min, mostró menor disminución de

concentración de AM que el blanco. Sin embargo, todos los hidrogeles alcanzaron una alta remoción de AM después de 6 h bajo luz UV, quedando concentraciones de 0,67; 0,68; 0,66; 0,67 y 0,69% del valor inicial para 10, 50, 80, 100 y 150 mg, respectivamente.

Respecto al desempeño de los hidrogeles de TG e Inu sin TiO_2 , que se observa en las Figuras 44a y 44c, se puede decir que, aunque la disminución de AM alcanzada bajo luz UV fue mayor que la obtenida en la oscuridad (Figuras 42a y 42c), esos valores no se destacaron respecto de los resultados alcanzados por el blanco, lo que indica que estos hidrogeles (que no contienen TiO_2) no son eficientes para remover AM. Por lo tanto, se puede concluir que la inclusión de nanopartículas de TiO_2 en estos hidrogeles mejora la eficiencia para remover AM bajo luz UV, dado que a partir de los 180 min se alcanzaron valores de concentración de AM iguales o menores al 1% del valor de la concentración inicial del colorante.

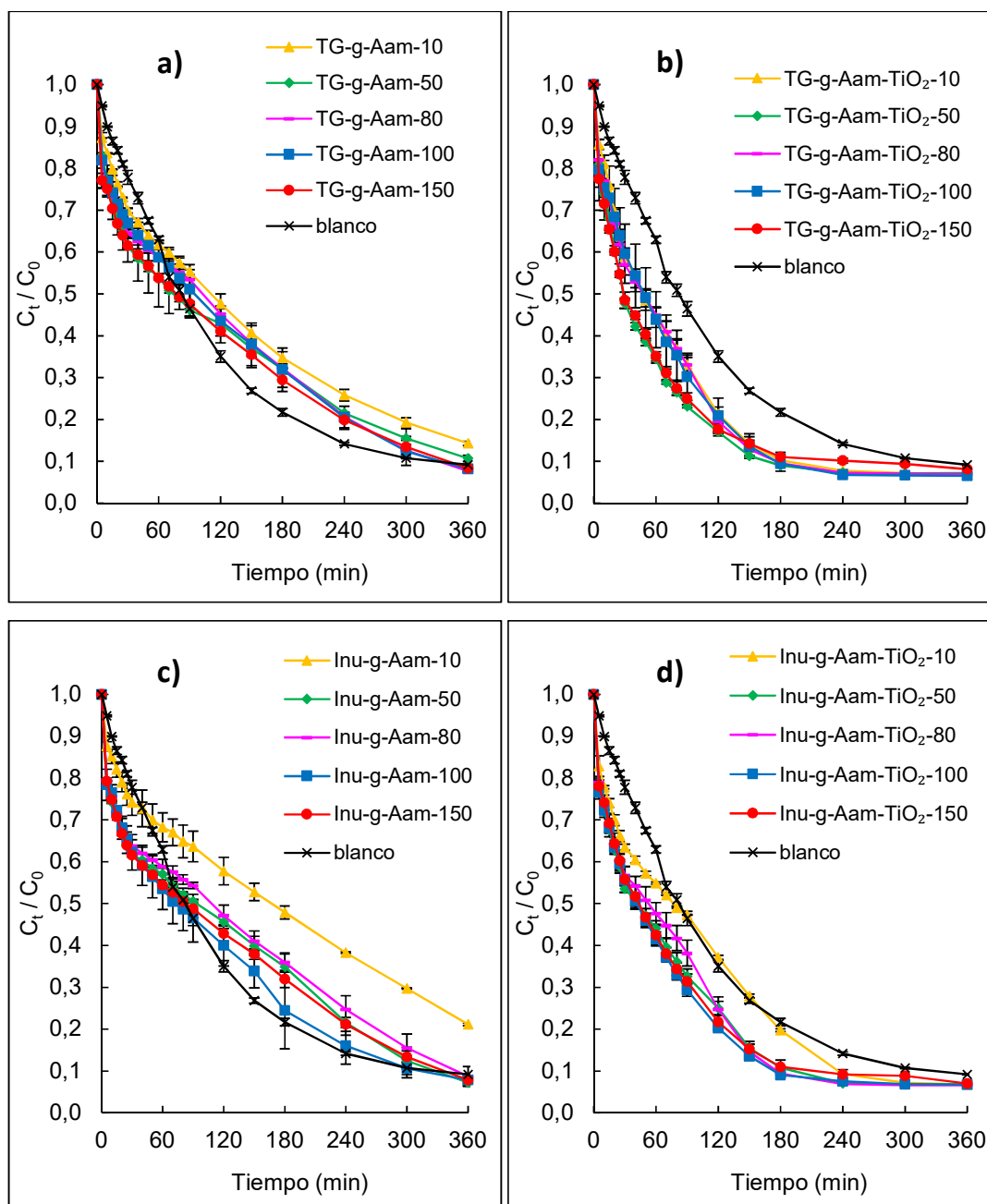


Figura 44. Porcentaje de remoción de AM 5 mg L^{-1} en solución acuosa bajo luz UV por 6 h, con 500 rpm de agitación magnética, a pH 6,2 (no ajustado), usando como sorbente 10, 50, 80, 100 y 150 mg de los hidrogeles sintetizados con APS; a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO₂

Asimismo, se observó que, para TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam-TiO₂, la máxima disminución de la concentración de colorante se alcanzó a los 240 min, es decir, dos horas menos que el tiempo requerido por el blanco, confirmando que los hidrogeles con nanopartículas son eficientes para remover AM.

En la Figura 45, se presenta el efecto de la cantidad de hidrogeles en la remoción de AM bajo luz UV, con resultados variados. Así, se observa que con Inu-g-Aam-TiO₂ se obtuvo una alta remoción de AM con todas las cantidades ensayadas, mientras que para TG-g-Aam-TiO₂, las mejores remociones de AM se obtuvieron con 10, 50, 80 y 100 mg.

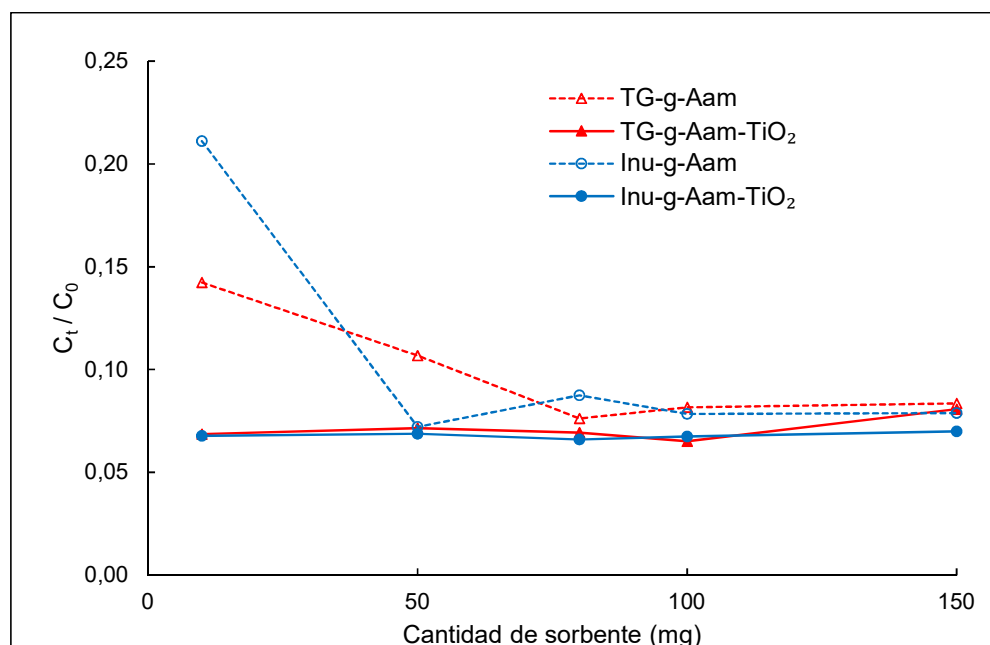


Figura 45. Efecto de la variación de la cantidad de sorbente sobre a) el porcentaje de remoción de AM en solución acuosa y b) la capacidad de sorción en el equilibrio, durante los ensayos bajo luz UV por 6 h, con 500 rpm de agitación magnética, a pH 6,2 (no ajustado), usando los hidrogeles sintetizados con APS

4.3.3. Reutilización de los hidrogeles sintetizados con APS en la remoción de AM

Como los hidrogeles sintetizados con APS no sufrieron degradación de su estructura durante los ensayos de remoción de AM bajo luz UV, fueron utilizados en dos ciclos adicionales.

En la mayoría de estudios encontrados en la literatura sobre reutilización de materiales sorbentes para remoción de colorantes, los materiales suelen ser tratados con soluciones químicas (ácidas o básicas) después de cada ciclo de remoción, para retirar el colorante de su superficie y dejarla libre para el próximo

ciclo de uso [61,67,87,89,123]. En los estudios de esta Tesis, tanto los hidrogeles sintetizados con APS como los sintetizados con rayos gamma no presentaron coloración azul después del primer ensayo de remoción de AM bajo luz UV. Sin embargo, solo los sintetizados con APS no sufrieron deterioro luego de la exposición bajo luz UV (sección 4.3.2). Por ello, para su reutilización no fue necesario ningún tratamiento posterior, lo que constituye otra ventaja de estos materiales.

Para los ensayos de reutilización, se seleccionó usar 50 mg de cada hidrogel, una cantidad intermedia a las que presentaron alta remoción de AM (10, 50, 80 y 100 mg, sección 4.3.2.b.); el tiempo de exposición bajo luz UV fue de 240 min para TG-*g*-Aam-TiO₂ e Inu-*g*-Aam-TiO₂, tiempo en el que se alcanzó la mayor remoción de de AM (sección 4.3.2.b). Se mantuvieron las mismas condiciones de concentración inicial, volumen y pH empleadas en los primeros ensayos de remoción de AM (sección 3.3.1.).

En la Figura 46, se ilustra el porcentaje de remoción de AM al emplear los dos hidrogeles con nanopartículas, que fueron los más eficientes, durante tres ciclos de remoción. Se observa que con TG-*g*-Aam-TiO₂ se remueve 93% de AM en el primer ciclo y este valor de remoción se reduce a 89% en el tercer ciclo. En el caso de Inu-*g*-Aam-TiO₂, el grado de remoción de 93% alcanzado en el primer ciclo, disminuye a 90% en el tercero. Esto indica que los hidrogeles sufrieron una muy baja disminución en su capacidad para remover colorante durante su reutilización.

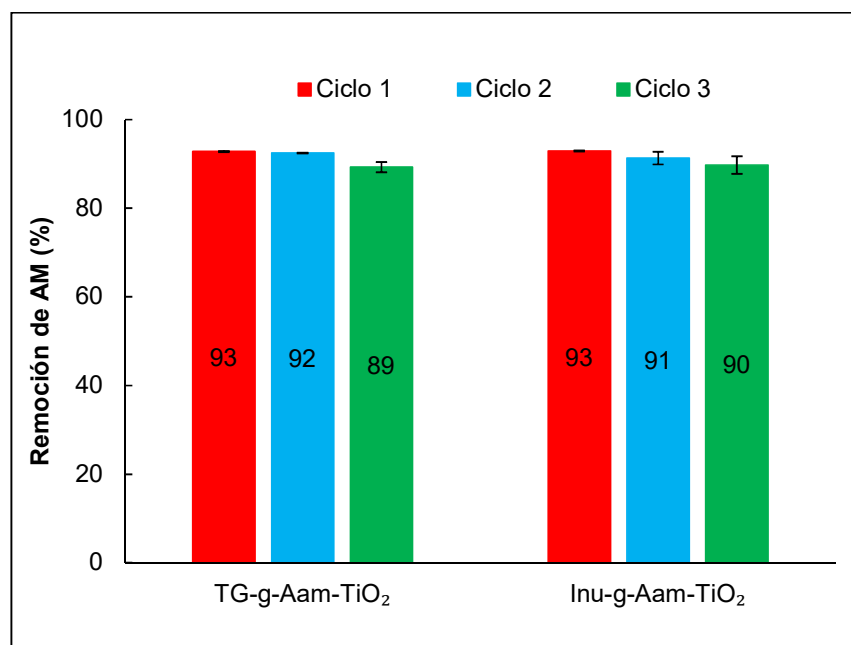


Figura 46. Porcentaje de AM removido en tres ciclos de utilización de TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con APS, usando 50 mg de los hidrogeles al cabo de 240 min por ciclo

4.3.4. Cinética de sorción e isotermas de equilibrio de hidrogeles sintetizados con rayos gamma en ensayos bajo oscuridad

En la Figura 47 se presenta el ajuste a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris de los datos obtenidos en ensayos bajo oscuridad con los hidrogeles sintetizados con rayos gamma que mostraron el mejor porcentaje de remoción de AM.

Se ilustran los ajustes a los tres modelos lineales determinados para Inu-g-Aam-TiO₂ usando 50 mg del material, que había presentado el mejor comportamiento para la remoción (sección 4.3.1.a).

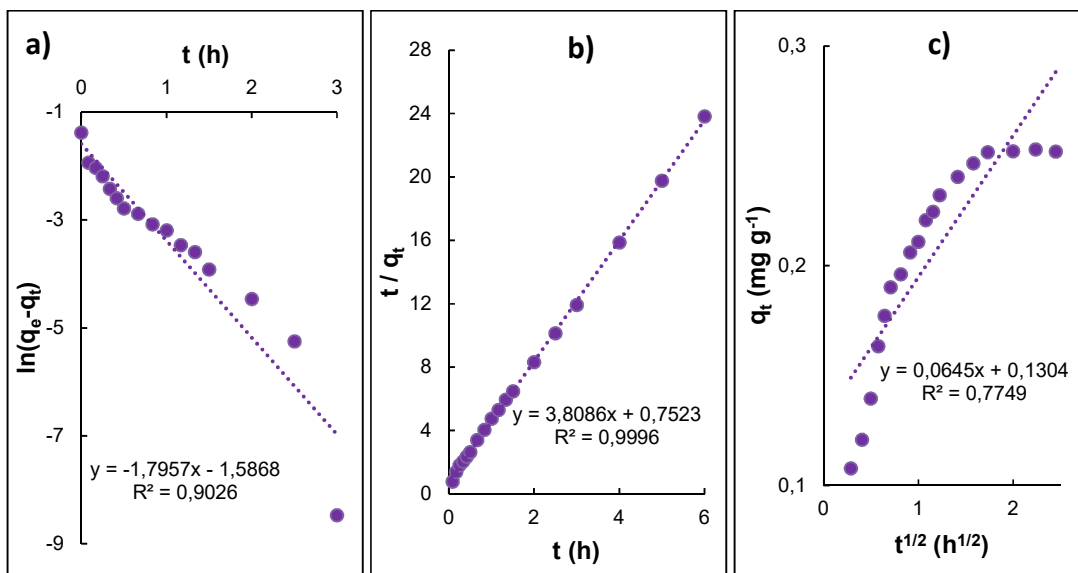


Figura 47. Ajuste lineal de la cinética de sorción al modelo de a) pseudo-primero orden, b) pseudo-segundo orden y c) intrapartícula de Weber-Morris, para los ensayos de remoción de AM con 50 mg de Inu-g-Aam-TiO₂ en la oscuridad

En la Tabla 5 se presentan los resultados de los parámetros de ajuste a los modelos cinéticos mencionados, en donde se observa que el comportamiento de Inu-g-Aam-TiO₂ se ajusta mejor al modelo cinético de pseudo-segundo orden, con el que alcanzó un valor del coeficiente de determinación (R^2) de 0,9996, en comparación con los valores obtenidos para los otros modelos.

Tabla 5. Parámetros de ajuste de los datos experimentales, obtenidos de la cinética de sorción de AM con Inu-g-Aam-TiO₂ a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y modelo de difusión intrapartícula

Hidrogel	Inu-g-Aam-TiO ₂
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	0,252
Modelo de pseudo-primer orden	
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	0,205
k_1 (h ⁻¹)	1,796
R^2	0,9026
χ^2	0,765
ARE	9,683
EABS	5,787
Modelo de pseudo-segundo orden	
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	0,263
k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	19,281
R^2	0,9996
χ^2	0,146
ARE	3,639
EABS	1,868
Modelo de difusión intrapartícula	
k_d (mg g ⁻¹ h ^{-1/2})	0,065
intercepto	0,130
R^2	0,7749

El valor experimental de la capacidad de sorción de AM en el equilibrio (q_{exp}) para Inu-g-Aam-TiO₂ fue 0,252 mg g⁻¹. El valor calculado con la ecuación de ajuste con el modelo cinético de pseudo-segundo orden (q_{cal}) fue 0,263 mg g⁻¹, que resultó muy cercano al valor experimental.

Se observa además que, los valores de χ^2 , ARE y EABS para este modelo fueron más bajos que los del modelo de pseudo-primer orden, lo que confirmaría que el modelo de pseudo-segundo orden es el más adecuado para ajustar los resultados experimentales de Inu-g-Aam-TiO₂.

Respecto a las isothermas de equilibrio, el ajuste de los datos experimentales de la adsorción de AM sobre Inu-g-Aam-TiO₂ se hizo con los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Sips y los valores de los parámetros de ajuste calculados se observan en la Tabla 6. Los modelos que se ajustaron a los datos experimentales fueron Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. De ellos, el que mostró el mayor valor de R^2 (0,9097), fue el de Temkin, aunque los valores de χ^2 , ARE y EABS no fueron los más bajos de los tres modelos. El modelo de Dubinin-Radushkevich no mostró valores adecuados de los parámetros de ajuste y presentó los valores de error más altos.

Tabla 6. Parámetros de ajuste de las isothermas de sorción de AM en el equilibrio para los datos experimentales obtenidos en los ensayos de sorción en la oscuridad de Inu-g-Aam-TiO₂

Hidrogel	Inu-g-Aam-TiO ₂
Modelo de Freundlich	
$k_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)(L mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	0,035
n	0,462
R^2	0,8632
χ^2	0,048
ARE	19,137
EABS	0,149
Modelo de Temkin	
$k_T \text{ (L g}^{-1}\text{)}$	0,644
$B_T \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	0,682
R^2	0,9097
χ^2	0,113
ARE	35,314
EABS	0,217
Modelo de Dubinin-Radushkevich	
$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1,013
$k_{DR} \text{ (mol}^2 \text{ kJ}^{-2}\text{)}$	1,853
$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	0,519
R^2	0,8218
χ^2	1374,504
ARE	3954,008
EABS	21,970

Por ello se concluye que el modelo de isoterma de equilibrio que más favorablemente describió el comportamiento de los datos experimentales de Inu-g-Aam-TiO₂ en la remoción de AM en la oscuridad fue el de Temkin.

Por otro lado, el modelo de isoterma de equilibrio de Freundlich fue el que mejor ajuste mostró para los datos experimentales de los hidrogeles TG-g-Aam ($R^2 =$

0,903), TG-*g*-Aam-TiO₂ ($R^2 = 0,971$) e Inu-*g*-Aam ($R^2 = 0,966$); los demás parámetros de ajuste se presentan en el Anexo 10.

4.3.5. Cinética de remoción de AM empleando hidrogeles sintetizados con rayos gamma bajo luz UV

Según se indicó en la sección 4.3.1.b, el hidrogel sintetizado con rayos gamma que presentó el mejor desempeño en la remoción de AM bajo luz UV fue TG-*g*-Aam-TiO₂ con todas las cantidades de masa empleadas. Para el análisis de la cinética se empleó el modelo de pseudo-primer orden de acuerdo a lo indicado en la sección 3.3.1.d.

En la Figura 48 se puede observar que el ajuste lineal obtenido al graficar $-\ln \frac{C_t}{C_0}$ versus el tiempo de exposición a luz UV durante los ensayos presentó valores de R^2 mayores a 0,9, indicando que este modelo sería adecuado.

De las pendientes de las rectas graficadas para los resultados con las distintas masas del hidrogel se obtuvieron las constantes de velocidad. El mayor valor (0,013 min⁻¹) se obtuvo para el experimento realizado con 100 mg. Sin embargo, el experimento con 150 mg dio un mejor ajuste a la cinética de pseudo-primer orden, ($R^2 = 0,9964$).

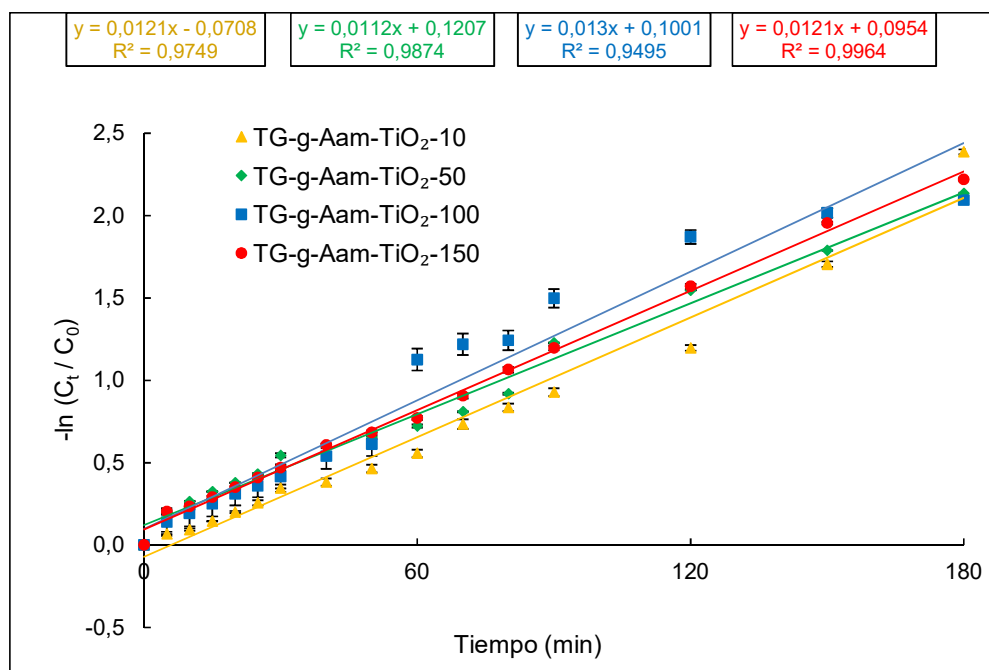


Figura 48. Ajuste de los datos experimentales de la remoción de AM al modelo cinético de pseudo-primero orden con TG-g-Aam-TiO₂ sintetizado con rayos gamma, durante 180 min bajo exposición a luz UV

4.3.6. Cinética de sorción e isothermas de equilibrio de hidrogeles sintetizados con APS en la oscuridad

De los hidrogeles sintetizados con APS, el que dio la mejor remoción de AM en la oscuridad fue Inu-g-Aam empleando 80 mg (sección 4.3.2.a) y, por ese motivo, se empleó en los análisis de cinética de sorción.

En la Figura 49, se observan los gráficos de ajuste de los datos experimentales a los modelos lineales de pseudo-primero orden, pseudo-segundo orden y modelo de difusión intrapartícula. El mejor ajuste lineal lo presentó el modelo de pseudo-segundo orden.

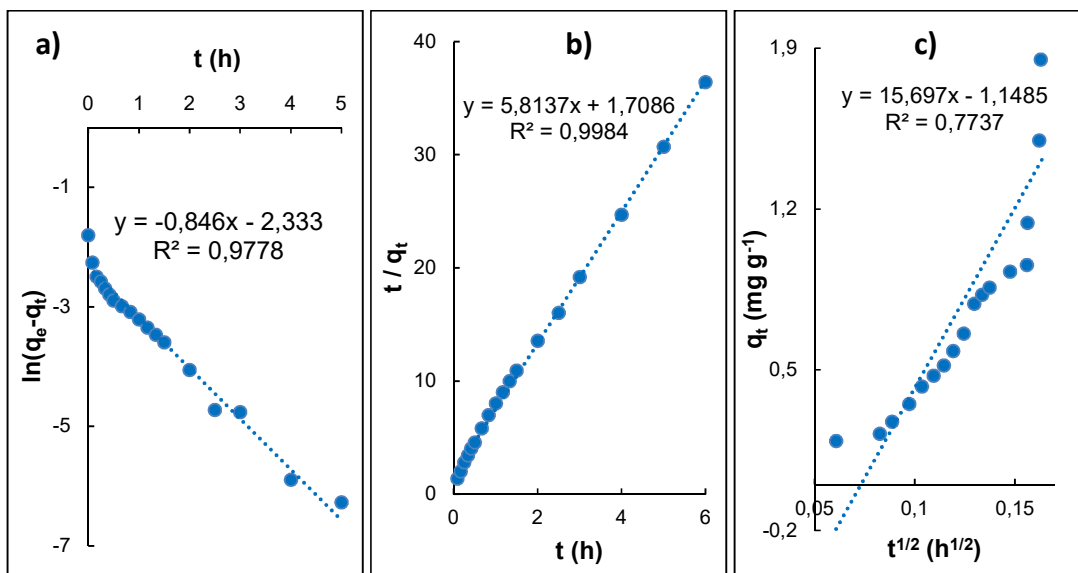


Figura 49. Ajuste lineal de la cinética de sorción de AM sobre Inu-g-Aam al modelo de a) pseudo-primer orden, b) pseudo-segundo orden y c) difusión intrapartícula

En la Tabla 7 se muestran los valores de los parámetros de ajuste de los datos experimentales para los tres modelos cinéticos. Se observa que el valor de R^2 del modelo de pseudo-segundo orden fue el más alto (0,9984).

Tabla 7. Parámetros de ajuste de los datos experimentales, obtenidos de la cinética de sorción de AM en la oscuridad al emplear Inu-g-Aam, a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y modelo de difusión intrapartícula

Hidrogel	Inu-g-Aam
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	0,165
Modelo de pseudo-primer orden	
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	0,097
k_1 (h ⁻¹)	0,846
R^2	0,9778
χ^2	0,220
ARE	4,046
EABS	2,153
Modelo de pseudo-segundo orden	
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	0,172
k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	19,782
R^2	0,9984
χ^2	0,926
ARE	8,452
EABS	5,940
Modelo de difusión intrapartícula	
k_d (mg g ⁻¹ h ^{-1/2})	15,697
intercepto	-1,149
R^2	0,7737

Los parámetros χ^2 , ARE y EABS calculados para el modelo de pseudo-segundo orden fueron de 0,926, 8,452 y 5,940, respectivamente, mayores que los calculados para el modelo de pseudo-primer orden (0,220, 4,046 y 2,153, respectivamente). Al comparar los valores de q_e calculados con los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, se observó que el valor obtenido con el modelo de pseudo-segundo orden ($q_{e,cal} = 0,172$ mg g⁻¹) fue el más cercano al valor experimental (0,165 mg g⁻¹).

Por esta razón, y a pesar de que los valores de los parámetros de error obtenidos con el modelo de pseudo-segundo orden fueron mayores que los obtenidos con el de pseudo-primer orden, se concluyó que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor representa el comportamiento de Inu-*g*-Aam [40].

Respecto a las isothermas de equilibrio para la sorción de AM sobre Inu-*g*-Aam en la oscuridad, no existieron modelos lineales de isothermas de equilibrio que se ajustaran a su comportamiento experimental, dado que ninguno de los valores de R^2 obtenidos fueron mayores a 0,8 (Tabla 8). Se probarán otros modelos de isothermas en trabajos futuros.

Tabla 8. Parámetros de ajuste de las isothermas de sorción de AM en el equilibrio para los datos experimentales obtenidos en los ensayos en la oscuridad con Inu-g-Aam

Hidrogel	Inu-g-Aam
Modelo de Freundlich	
$k_F (mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$	0,005
n	0,289
R^2	0,2057
χ^2	0,772
ARE	70,110
EABS	0,978
Modelo de Temkin	
$k_T (L\ g^{-1})$	0,440
$B_T (J\ mol^{-1})$	1,283
R^2	0,2028
χ^2	1,492
ARE	121,519
EABS	1,189
Modelo de Dubinin-Radushkevich	
$q_m (mg\ g^{-1})$	0,163
$k_{DR} (mol^2\ kJ^{-2})$	0,126
$E (kJ\ mol^{-1})$	1,994
R^2	0,0907
χ^2	0,666
ARE	52,743
EABS	0,898

4.3.7. Cinética de remoción de AM empleando hidrogeles sintetizados con APS bajo luz UV

Según se indicó en la sección 4.3.2.b, el hidrogel sintetizado con APS que presentó el mejor desempeño en la remoción de AM bajo luz UV durante 240 min, con todas las cantidades de masa empleadas, fue TG-g-Aam-TiO₂. Para el análisis de la

cinética en estos ensayos, se empleó el modelo de pseudo-primer orden de acuerdo a lo indicado en la sección 3.3.1.d.

En la Figura 50, se presenta el ajuste lineal obtenido al graficar $-\ln \frac{C_t}{C_0}$ versus el tiempo de exposición a luz UV durante los ensayos de remoción de AM con este hidrogel. Los valores de R^2 fueron mayores a 0,9, lo que indicaría que la cinética se puede describir con este modelo cinético.

De las pendientes de las rectas para cada masa del hidrogel empleado se extrajeron los valores de las constantes de velocidad. La mayor velocidad de remoción ($0,0115 \text{ min}^{-1}$) y el mejor ajuste a la cinética de pseudo-primer orden ($R^2 = 0,9892$) se obtuvo cuando se emplearon 100 mg del hidrogel.

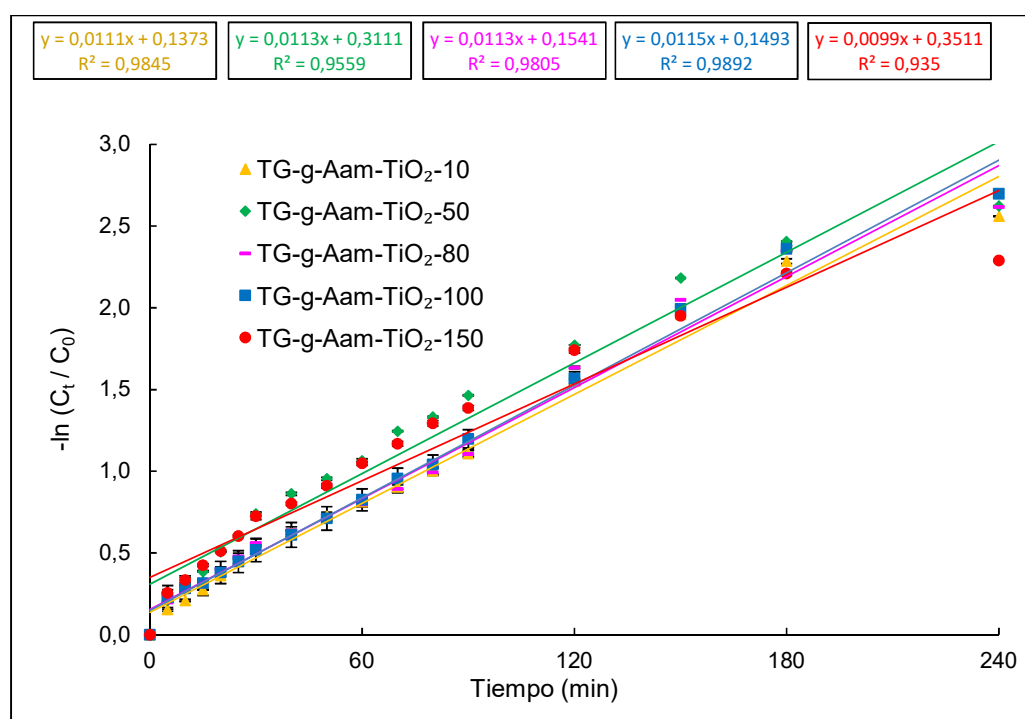


Figura 50. Ajuste de los datos experimentales de la remoción de AM al modelo cinético de pseudo-primer orden empleando TG-g-Aam-TiO₂ sintetizado con APS, durante 240 min bajo exposición a luz UV

4.4. Ensayos de remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA en solución acuosa usando los hidrogeles sintetizados con APS

4.4.1. Remoción de Cr(VI) en la oscuridad

Como se dijo en la sección 3.3.2, los ensayos se realizaron usando soluciones de dicromato de potasio 0,4 mM, mezcladas con EDTA 1 mM, pH 2 y TA. Los porcentajes de remoción de Cr(VI) en la oscuridad se presentan en la Figura 51 y fueron muy bajos (menores al 7%). Probablemente, lo que ocurre es solamente una reacción térmica entre Cr(VI) y EDTA, reacción que está documentada en la literatura [207–209].

Debido a la muy baja remoción de Cr(VI) durante los ensayos en la oscuridad, no se analizó la cinética en estas condiciones.

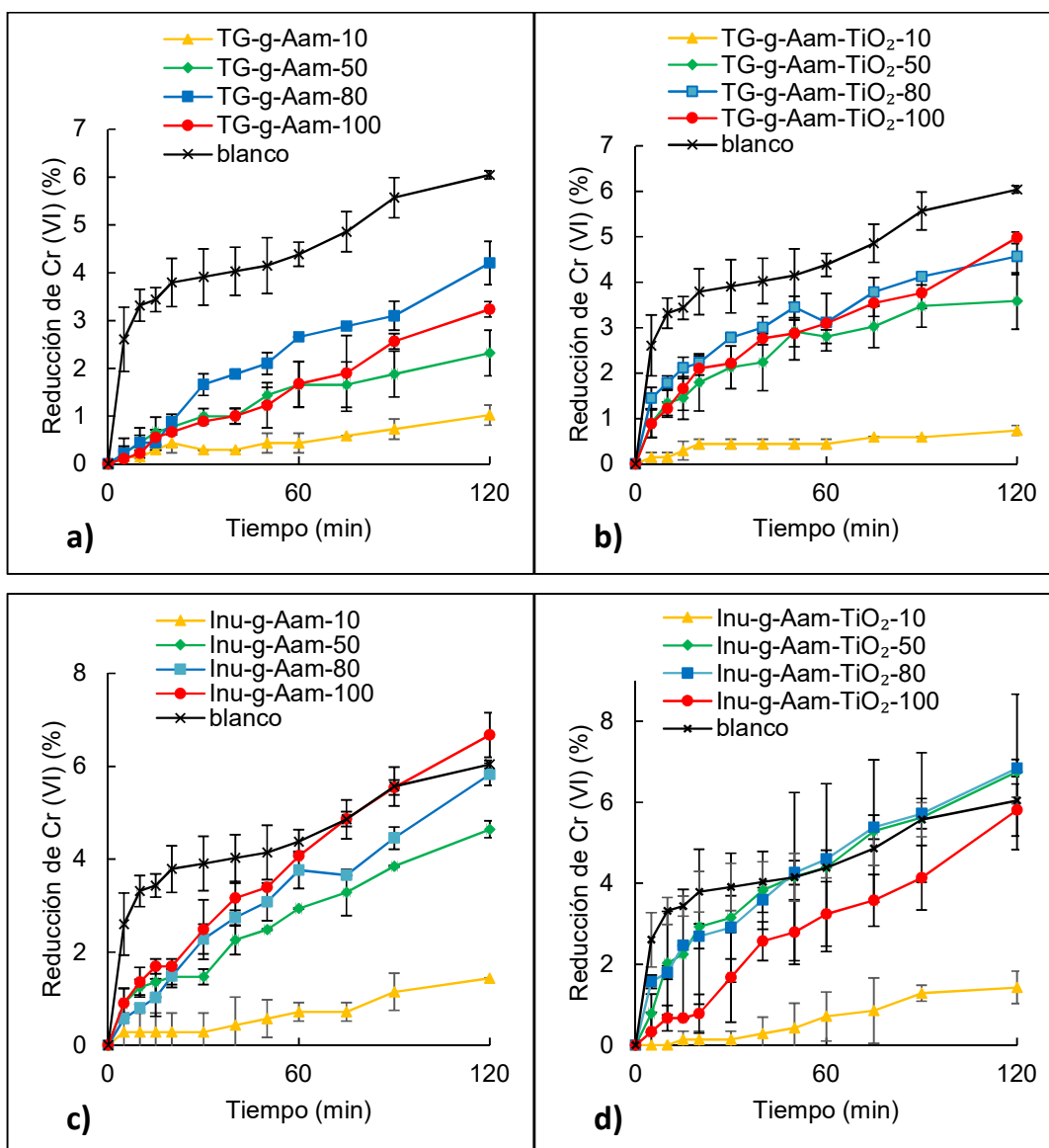


Figura 51. Porcentaje de remoción de Cr(VI) en solución acuosa con $[Cr(VI)]_0 = 0,8 \text{ mM}$ y EDTA 1 mM, con agitación magnética de 500 rpm, a pH 2, realizados en la oscuridad por 120 min, usando 10, 50, 80 y 100 mg de: a) TG-g-Aam, b) TG-g-Aam-TiO₂, c) Inu-g-Aam y d) Inu-g-Aam-TiO₂, sintetizados con APS

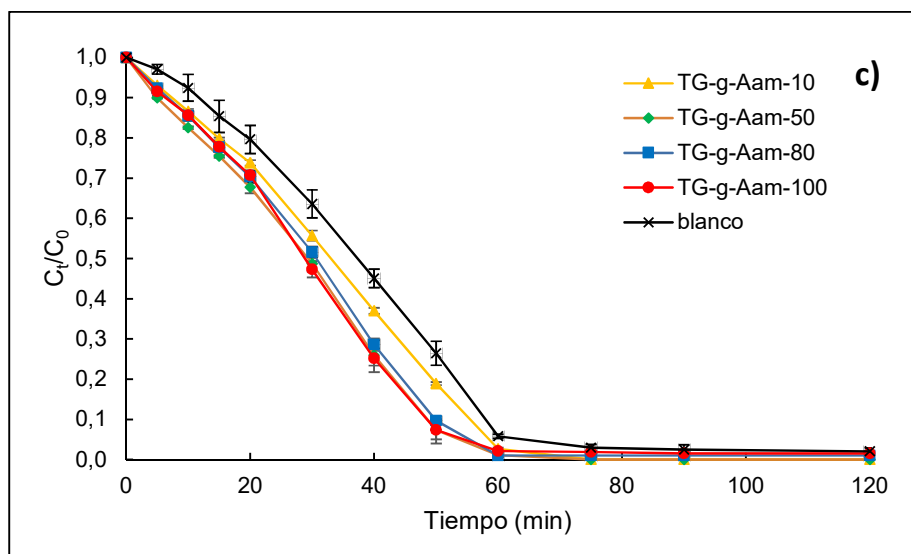
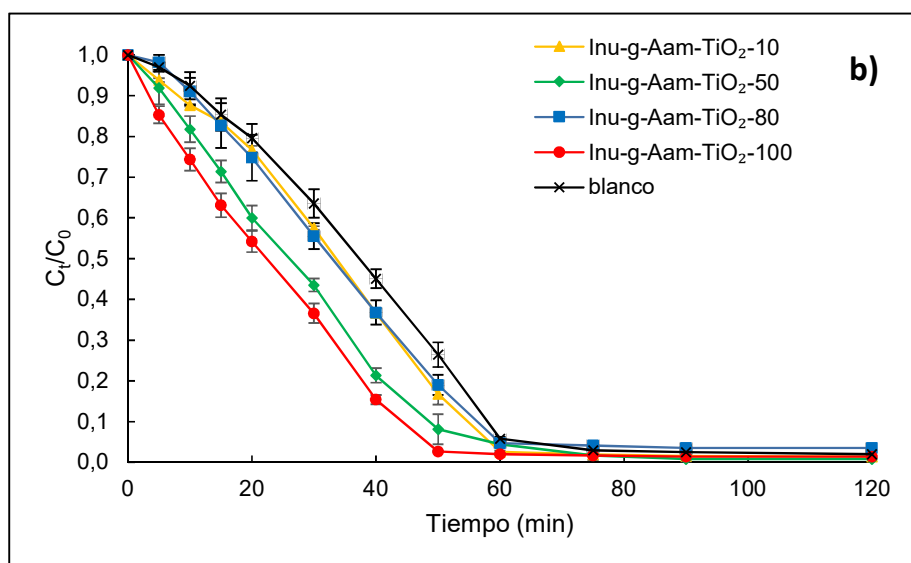
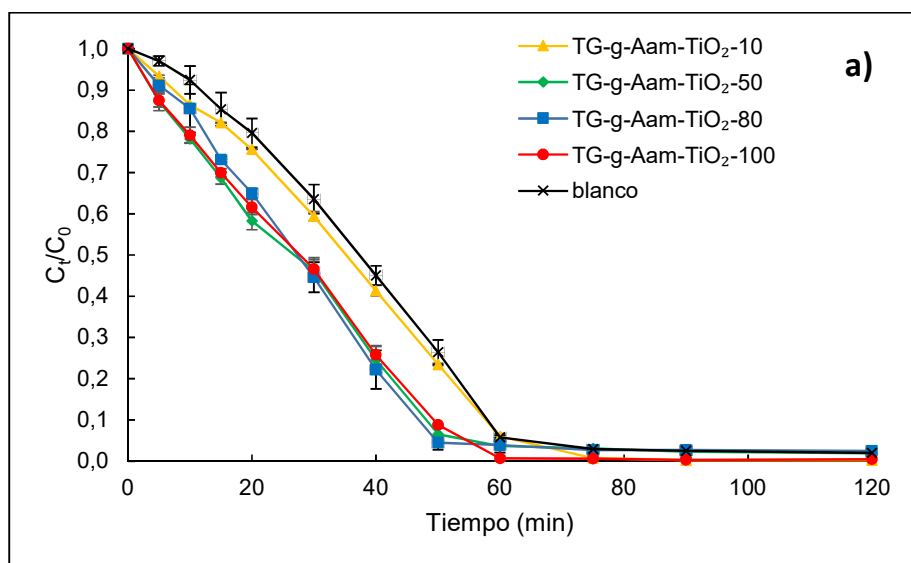
4.4.2. Remoción de Cr(VI) bajo luz UV

En la Figura 52, se observa el porcentaje de remoción de Cr(VI) en los ensayos bajo luz UV usando TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con APS. Los ensayos se realizaron en las mismas condiciones indicadas en la sección 3.3.2 usando soluciones de dicromato de potasio 0,4 mM, mezcladas con EDTA 1 mM. Este ácido actúa como agente sinérgico de sacrificio, tal como se indicó en la sección 2.5.2.a, puesto que EDTA es un donador de electrones que se combina

con los h^+ de la BV o con los $HO^\bullet$ generados en el proceso fotocatalítico, disminuyendo la perjudicial recombinación de h^+ con los e^- y generando también radicales altamente reductores a partir del EDTA.

Las Figuras 52a y 52b muestran una remoción de Cr(VI) en presencia de los hidrogeles con TiO_2 más eficiente que el blanco. A los 50 min, TG-*g*-Aam- TiO_2 (80 mg) e Inu-*g*-Aam- TiO_2 (100 mg) produjeron rápidamente una alta transformación de Cr(VI), quedando valores de 0,45 y 0,26% de la concentración de Cr(VI), respectivamente. Cuando se usaron 100 mg de ambos hidrogeles, la máxima disminución de concentración de Cr(VI) se obtuvo a los 60 y 75 min respectivamente, quedando para cada hidrogel 0,07 y 0,17% del valor de la concentración inicial de Cr(VI).

Las Figuras 52c y 52d muestran la remoción de Cr(VI) en presencia de los hidrogeles sin TiO_2 . Los hidrogeles de 10 mg presentan una remoción similar a la del blanco, pero los hidrogeles de 50, 80 y 100 mg muestran una aceleración de la remoción de Cr(VI), lo cual no puede explicarse con los experimentos realizados en esta Tesis y cuyo análisis se realizará en trabajos futuros.



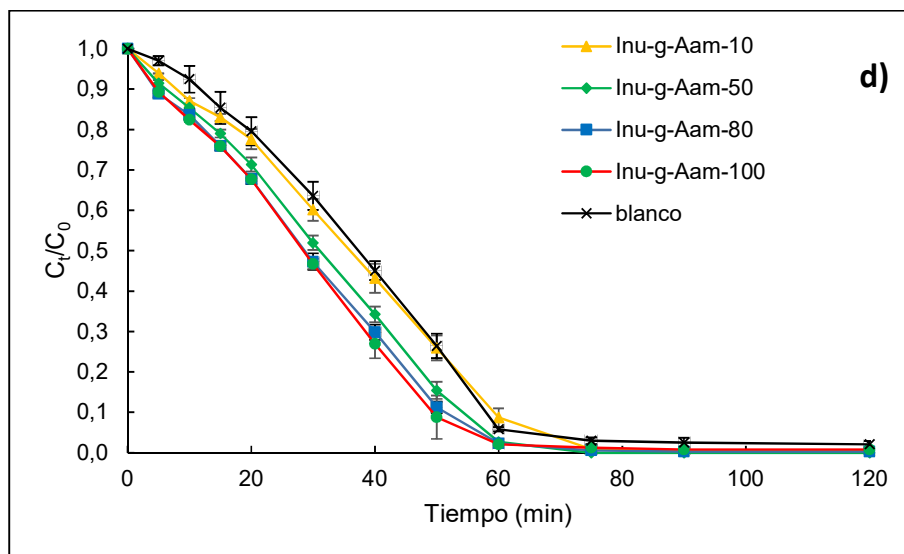


Figura 52. Porcentaje de remoción de Cr(VI) en solución acuosa con $[Cr(VI)]_0 = 0,8 \text{ mM}$ y EDTA 1 mM, expuestas a luz UV por 120 min, con 500 rpm de agitación magnética de 600 rpm, pH 2, usando 10, 50, 80 y 100 mg de a) TG-g-Aam-TiO₂, b) Inu-g-Aam-TiO₂, c) TG-g-Aam y d) Inu-g-Aam, sintetizados con APS

4.4.3. Cinética de remoción de Cr(VI) bajo luz UV con hidrogeles sintetizados con APS

En las Figuras 53a y 53b, se puede observar el ajuste lineal obtenido al graficar $-\ln \frac{C_t}{C_0}$ versus el tiempo de exposición a luz UV durante los ensayos de remoción de Cr(VI) al emplear TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam-TiO₂, respectivamente, durante 50 y 75 min de reacción.

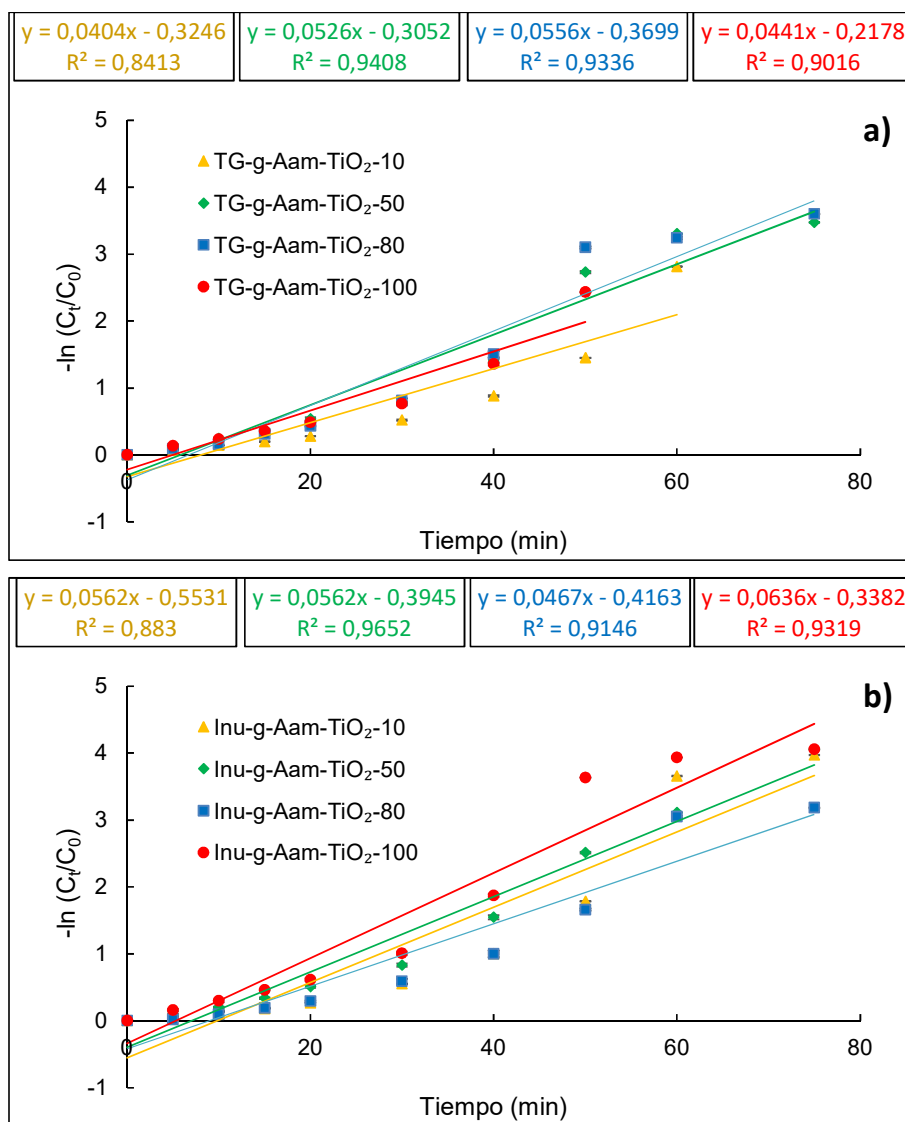


Figura 53. Ajuste lineal de la cinética de remoción de Cr(VI) al modelo de pseudo-primero orden al emplear a) TG-g-Aam-TiO₂ y b) Inu-g-Aam-TiO₂, sintetizados con APS, bajo luz UV

Se observa que los valores de R^2 obtenidos para ambos hidrogeles son mayores que 0,9 cuando se usan 50, 80 y 100 mg de los mismos, lo cual confirma la validez del modelo de pseudo-primero orden para estas reacciones. Cuando se emplearon 50 mg de material, se alcanzaron los mayores valores (0,9408 y 0,9652 para TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam-TiO₂, respectivamente).

Las pendientes de las rectas, que representan el valor de la constante de velocidad de remoción de Cr(VI), son mayores para TG-g-Aam-TiO₂ empleando 80 mg y para

Inu-*g*-Aam-TiO₂ empleando 100 mg (0,0556 y 0,0636 min⁻¹, respectivamente), en concordancia con lo indicado en la sección 4.4.2.

4.4.4. Reutilización de los hidrogeles sintetizados con APS en la remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA bajo luz UV

La Figura 54 muestra que TG-*g*-Aam-TiO₂ sintetizado con APS no sufrió degradación de su estructura durante los ensayos bajo luz UV detallados en la sección 3.3.2.b. Además, se observa que tampoco presentó la coloración típica amarillenta que evidenciaría la presencia de Cr(VI) sobre el material después de los ensayos de remoción de Cr(VI). El mismo comportamiento se observó con Inu-*g*-Aam-TiO₂ sintetizado con APS. Por lo tanto, se emplearon TG-*g*-Aam-TiO₂ e Inu-*g*-Aam-TiO₂ en dos ciclos adicionales de remoción de Cr(VI), sin que fuera necesario someterlos a ningún tratamiento previo.

Para estos ensayos, se emplearon 50 mg de cada hidrogel, con un tiempo de irradiación UV de 120 min, en las mismas condiciones de concentración inicial, volumen, pH y relación [EDTA]/[Cr(VI)]₀ empleadas en los ensayos iniciales (sección 3.3.2.b)

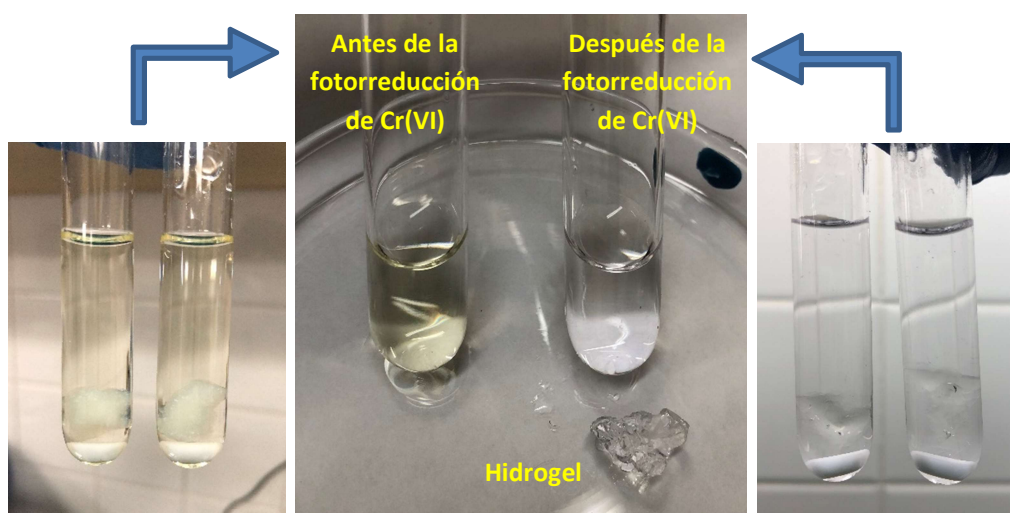


Figura 54. Fotografía de las soluciones de Cr(VI) en presencia de EDTA con TG-*g*-Aam-TiO₂ (50 mg) antes y después del tratamiento de Cr(VI) bajo luz UV

En la Figura 55, se observan los porcentajes de remoción de Cr(VI) al reutilizar los dos hidrogeles durante tres ciclos. Ambos materiales fueron eficientes para la remoción durante los tres ciclos de reutilización, lográndose valores entre 99 y 97% de remoción en los tres ciclos.

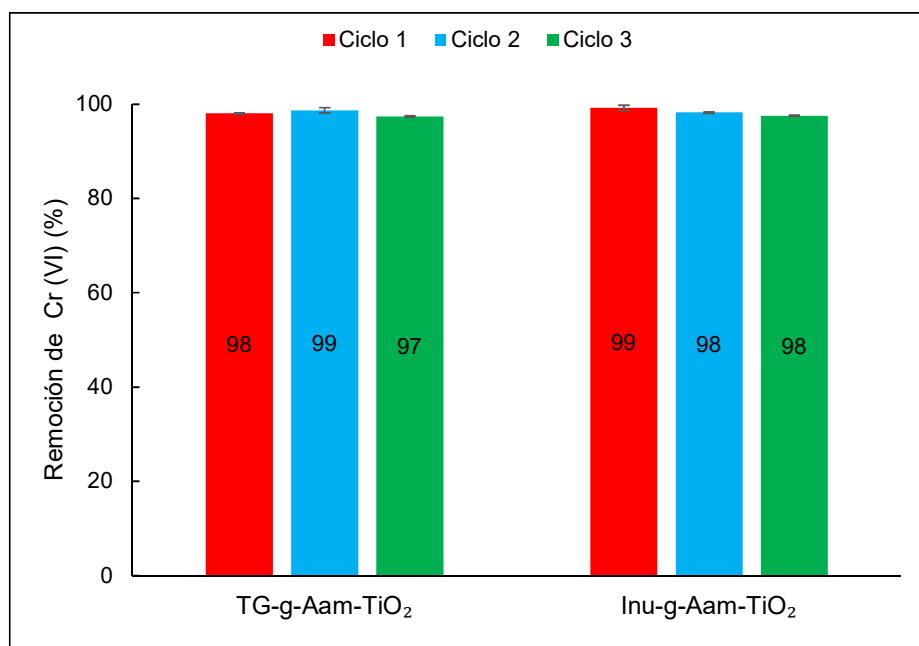


Figura 55. Porcentaje de Cr (VI) removido en tres ciclos de reutilización de los hidrogeles sintetizados con APS y nanopartículas, al emplear 50 mg de cada uno de ellos

4.5. Degradación de AM bajo rayos gamma utilizando hidrogeles sintetizados con rayos gamma y con APS

Los resultados de la degradación de AM con el empleo de irradiación con rayos gamma utilizando todos los hidrogeles sintetizados en esta Tesis se presentan en la Figura 56.

Cuando se usaron dosis bajas, entre 20 y 60 Gy, la eficiencia de remoción de AM fue baja, pero, con dosis mayores que 80 Gy, se observó un aumento de la decoloración con el aumento de la dosis de irradiación. Éste era el comportamiento esperado, dado que al aumentar la dosis absorbida se produce una mayor cantidad de radicales libres útiles para la degradación de AM.

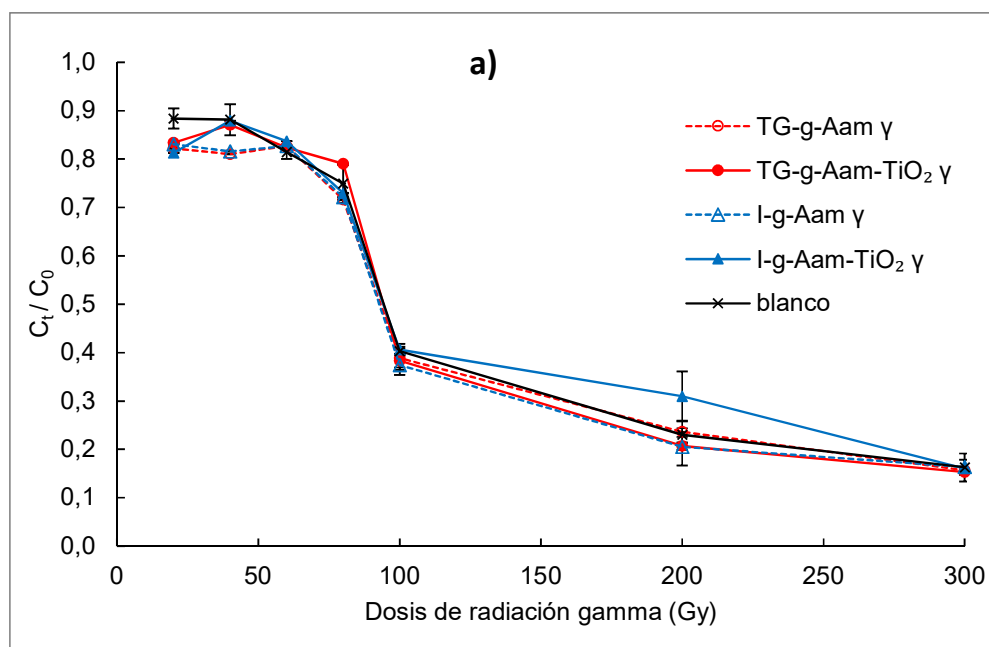
En la Figura 56a se observa que cuando se emplean los hidrogeles sintetizados con rayos gamma, con y sin nanopartículas, se obtuvieron valores similares de remoción de AM que los obtenidos por el blanco con prácticamente todas las dosis de radiación gamma. La máxima remoción con 300 Gy resultó en un valor de 16% de la concentración inicial. Puede haber dos razones para explicar estos resultados. La primera es que la tasa de dosis del *gamma cell* empleada ($133,5 \text{ Gy h}^{-1}$, sección 3.3.3) es muy baja, lo cual disminuiría la eficiencia de degradación de AM con fotones gamma, pues la degradación causada con 300 Gy impartidos en 3 h, será menor a la causada con 300 Gy, pero impartidos con una fuente de mayor tasa de dosis, en menos tiempo.

La segunda razón es que no fue posible agitar las soluciones de AM con los hidrogeles mientras se irradiaban en el interior del *gamma cell*, puesto que, como se indicó en la sección 3.3.3, el habitáculo de irradiación es pequeño y es físicamente imposible colocar un agitador dentro de dicho habitáculo durante la irradiación. Por lo tanto, los hidrogeles permanecieron inmóviles en el fondo de los tubos de ensayo durante todo el proceso de irradiación. Esto contribuyó a que los resultados de remoción de AM fueran similares a los del blanco. Se plantean trabajos futuros con experimentos que sea desarrollados bajo tasas de irradiación gamma mayores y en recipientes con la agitación adecuada, cuando finalicen los trabajos de remodelación del irradiador semiindustrial de la EPN que contará con un 50000 Ci de ^{60}Co .

En la Figura 56b, se observa el desempeño de los hidrogeles sintetizados con APS. De ellos, los sintetizados con TG mostraron una remoción de AM similar al blanco (quedando 16% de la concentración inicial), al irradiar las soluciones con 300 kGy. Los hidrogeles sintetizados con Inu presentaron una remoción menor que los de TG y que el blanco (quedando 22% de la concentración inicial de AM). Se cree que las mismas razones que afectaron el desempeño de los hidrogeles sintetizados con gamma (la baja tasa de dosis de la fuente y la falta de agitación de las soluciones) también afectaron a los hidrogeles de TG y por ello no presentaron remociones de AM mayores que las del blanco. Sin embargo, no se ha podido por qué los

hidrogeles de Inu son menos eficientes que los de TG para remover AM bajo fotones gamma y se investigará este comportamiento en trabajos futuros.

Por otro lado, la presencia de nanopartículas en la estructura de algunos hidrogeles no mostró una ninguna ventaja respecto a los hidrogeles sin TiO_2 , a diferencia de los ensayos de remoción de AM bajo luz UV, en donde se notó una mejora en la eficiencia de remoción por la presencia de las nanopartículas (sección 4.3). Este comportamiento no era el esperado pues se pensó que la presencia de TiO_2 podría potenciar la degradación de AM debido a la radiosensibilización que ocurriría con la incidencia de fotones gamma sobre el TiO_2 (como se explicó en la sección 4.1.1). Con la tasa de dosis empleada en estos ensayos, no se logró ver ese efecto.



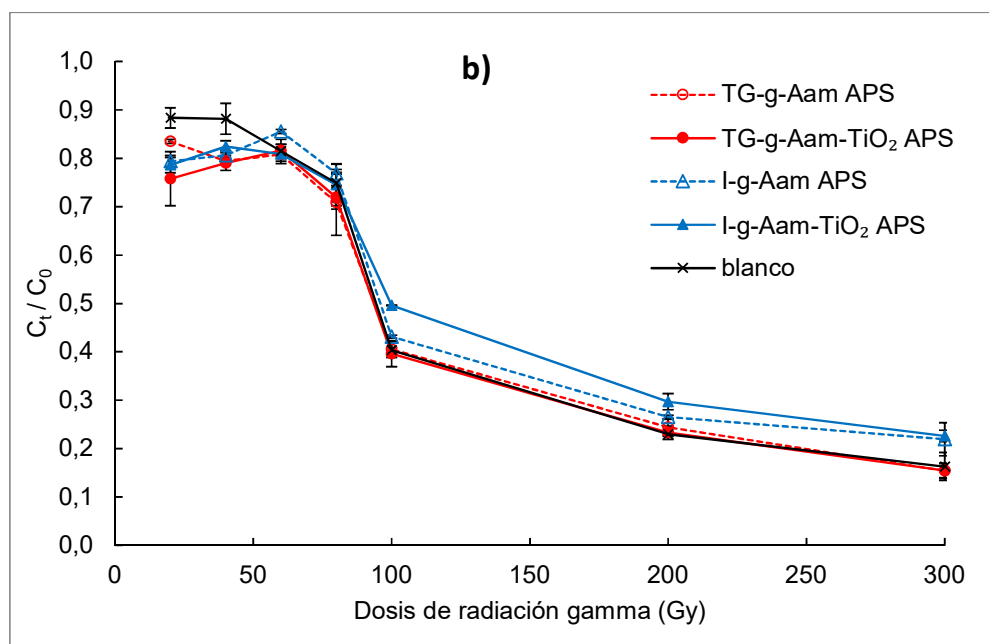


Figura 56. Disminución de la concentración de AM en solución expuestas a rayos gamma al emplear los hidrogeles a) sintetizados con rayos gamma y b) sintetizados con APS

4.6. Comparación de la disminución de concentración de AM entre los ensayos desarrollados bajo fotones gamma y bajo luz UV

Dado que los dos tratamientos, bajo luz UV y con rayos gamma, se controlan directamente con el tiempo de exposición [13,58,78], fue factible relacionar el grado de remoción de AM de ambos procesos. En el Anexo 11 se muestran los tiempos de irradiación necesarios para alcanzar las dosis desde 20 hasta 300 Gy, durante la irradiación de las soluciones de AM en el irradiador *gamma* cell descrito en la sección 3.3.3. En dicho anexo se observa que al aumentar el tiempo de irradiación aumenta la remoción de AM de las soluciones.

En la Figura 57, se observa que el hidrogel TG-g-Aam-TiO₂ sintetizado con rayos gamma presenta mejor desempeño de remoción de AM bajo irradiación gamma (incluso sin haber agitado el sistema durante la irradiación) respecto a los ensayos bajo luz UV. Se observa que, a partir de los 40 minutos de irradiación con fotones gamma, la remoción de AM obtenida con TG-g-Aam-TiO₂ y fotones gamma (quedando 38% de la concentración inicial) es mayor que la remoción bajo luz UV

(donde queda 53% del colorante). Esto se puede explicar debido a que la radiación gamma es más energética que la luz UV. Sin embargo, el resultado de la remoción de AM presentada por TG-g-Aam, que no tiene nanopartículas de TiO_2 , que es similar a la alcanzada por TG-g-Aam- TiO_2 no se pudo explicar con los ensayos realizados en esta Tesis y se investigará en el futuro.

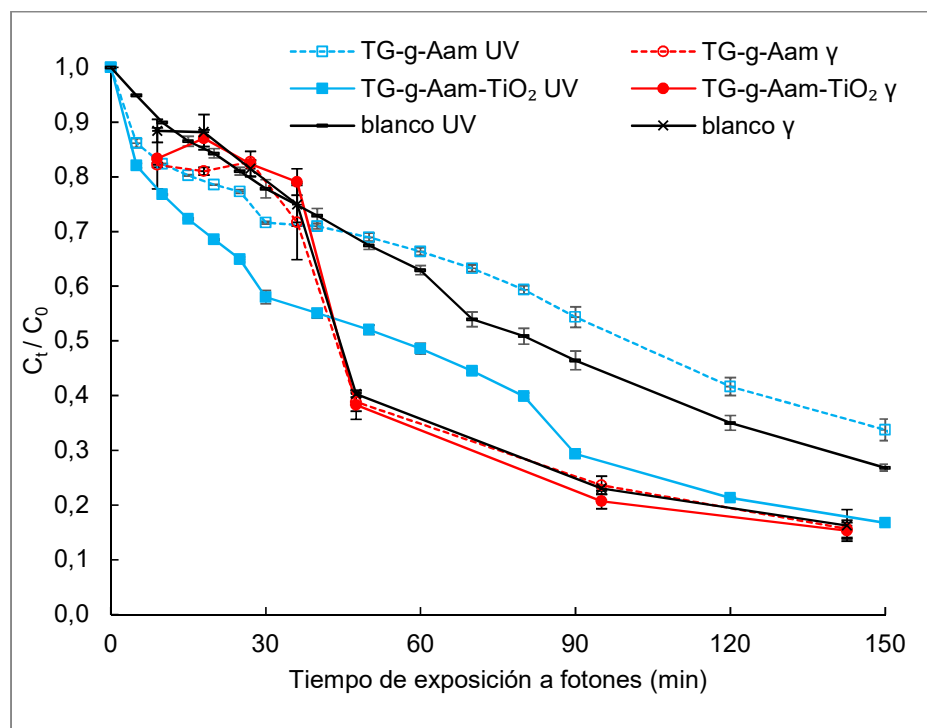


Figura 57. Degradación de AM en solución acuosa bajo exposición a fotones UV y radiación gamma, al utilizar hidrogeles sintetizados con rayos gamma

En cuanto a los hidrogeles sintetizados con APS, la Figura 58 muestra que la remoción de AM lograda por TG-g-Aam- TiO_2 bajo luz UV presentó resultados similares a los obtenidos por TG-g-Aam y TG-g-Aam- TiO_2 irradiados con fotones gamma. Esto se podría explicar debido a que, aunque la radiación gamma es más energética que la luz UV, estos ensayos bajo luz UV se realizaron con agitación, en contraste a los realizados bajo radiación gamma. Sin embargo, que el comportamiento de TG-g-Aam (sin TiO_2) sea similar al de TG-g-Aam- TiO_2 no ha podido ser explicado con los resultados de esta Tesis, pero se desarrollará en trabajos futuros.

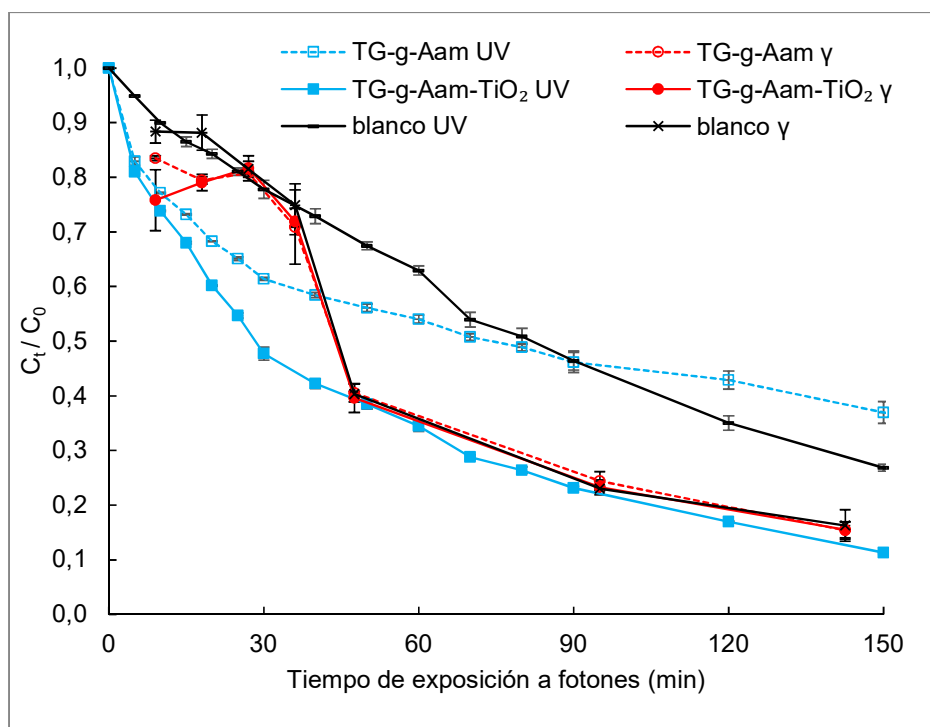


Figura 58. Degradación de AM en solución acuosa bajo exposición a fotones UV y radiación gamma, al emplear hidrogeles sintetizados con APS

Un aspecto importante, relacionado con la remoción de AM bajo radiación gamma al emplear los hidrogeles sintetizados con rayos gamma fue que, durante estos ensayos no se observaron daños en la estructura de los hidrogeles, a diferencia de lo ocurrido en los ensayos bajo luz UV, como se explicó en la sección 3.2.1., lo que se pudo deber a la baja tasa de dosis de la gamma *cell* empleada en estos ensayos.

Esto se confirmó después de los ensayos al retirar los hidrogeles de los tubos que contenían las soluciones de AM. Los hidrogeles no presentaron daños en su estructura, pero presentaron coloración azul por la sorción de AM, a diferencia de los hidrogeles sintetizados con radiación gamma recuperados al final de los ensayos realizados bajo luz UV, que no presentaron coloración azul, pero presentaron deterioro en su estructura, como se indicó en la sección 4.3.1.

CONCLUSIONES

En este trabajo de Tesis se han sintetizado y caracterizado hidrogeles de TG-Aam (70:30) e Inu-Aam (80:20) con y sin nanopartículas de TiO_2 (con el uso de radiación gamma o APS como iniciador de las reacciones de formación). Se describe el empleo de los hidrogeles sintetizados en ensayos de remoción de AM y de Cr(VI) en presencia de EDTA (tanto en la oscuridad como bajo exposición a luz UV) y el uso de los hidrogeles para la remoción de AM bajo exposición a fotones gamma.

- De los cuatro hidrogeles sintetizados con 7,5 kGy de radiación gamma, la dosis de irradiación más efectiva, los resultados (sección 4.1.1.c) permitieron determinar que Inu-*g*-Aam- TiO_2 alcanzó el mayor grado de hidratación (1284%) y TG-*g*-Aam- TiO_2 presentó el mayor grado de gelación (81,7%). Por su parte, de los cuatro hidrogeles sintetizados con APS, los resultados indicados en las secciones 4.1.2.a y 4.1.2.b permitieron determinar que, TG-*g*-Aam- TiO_2 presentó la mayor fracción de gelación (94%) e TG-*g*-Aam alcanzó el mayor grado de hidratación (1224%).
- De los resultados de remoción de AM en la oscuridad al utilizar los hidrogeles sintetizados con rayos gamma (sección 4.3.1.a), se determinó que Inu-*g*-Aam- TiO_2 presentó el mejor desempeño al presentar la mayor remoción (66, 57 y 56%) con 150, 50 y 100 mg del material, respectivamente. Los resultados de hidrogeles sintetizados con APS (sección 4.3.2.a), indicaron que Inu-*g*-Aam empleado en una cantidad de 80 mg alcanzó la mayor remoción de AM (52,5%).
- Al utilizar los hidrogeles sintetizados con rayos gamma en los ensayos de remoción de AM bajo luz UV (sección 4.3.1.b), el hidrogel que presentó mayor remoción de AM (quedando 10% de la concentración inicial) y en el menor tiempo (180 min) fue TG-*g*-Aam- TiO_2 , en todas las cantidades empleadas. Sin embargo, todos los hidrogeles sintetizados con rayos gamma sufrieron degradación de su red tridimensional (sección 4.3.1.c) y, únicamente, una pequeña porción de Inu-*g*-Aam, empleados en cantidades de 100 y 150 mg, pudieron ser recuperados al final de los ensayos. En los resultados del análisis

- FTIR-ATR de estos hidrogeles se observó un aumento de grupos funcionales con oxígeno, que demostraría la ocurrencia de una degradación oxidativa de las redes poliméricas de los hidrogeles, causada por los radicales libres generados durante la irradiación de las soluciones acuosas con luz UV.
- A partir de los resultados de remoción de AM bajo luz UV con el empleo de los hidrogeles sintetizados con APS (sección 4.3.2.b), se observó que TG-*g*-Aam-TiO₂ (con todas las cantidades empleadas) fue el que presentó el desempeño más eficiente, y a los 240 min de irradiación UV la concentración de AM disminuyó a un 1% (o menos) del valor inicial.
 - Como los hidrogeles sintetizados con APS no sufrieron deterioro de su estructura durante los ensayos bajo luz UV, se los empleó en experimentos de reúso durante tres ciclos de remoción de AM; de los resultados indicados en la sección 4.3.3 se determinó que TG-*g*-Aam-TiO₂ e Inu-*g*-Aam-TiO₂ presentaron un excelente desempeño, dado que su capacidad para remover AM disminuyó solo 3 y 4%, respectivamente, entre el primer y tercer ciclo.
 - El modelo cinético que mejor se ajustó a los datos experimentales de remoción de AM en la oscuridad, al usar Inu-*g*-Aam-TiO₂ sintetizado con rayos gamma, fue el de pseudo-segundo orden ($R^2 = 0,9996$) (sección 4.3.4). El valor de q_e calculado con este modelo (0,263 mg g⁻¹) fue muy cercano al experimental (0,252 mg g⁻¹). El modelo de isoterma de equilibrio que mejor describió el comportamiento de este hidrogel en la oscuridad fue el de Temkin ($R^2 = 0,9097$).
 - El modelo cinético que mejor se ajustó a los datos experimentales de remoción de AM en la oscuridad, al usar Inu-*g*-Aam sintetizado con APS, fue el de pseudo-segundo orden ($R^2 = 0,9984$). El valor de q_e calculado con este modelo (0,172 mg g⁻¹) fue cercano al experimental (0,165 mg g⁻¹) (sección 4.3.6).
 - El modelo cinético que mejor se ajustó a los datos experimentales de remoción de AM bajo luz UV, al emplear los hidrogeles TG-*g*-Aam-TiO₂ sintetizados con

- rayos gamma y con APS, fue el de pseudo-primer orden, que presentó valores de R^2 de 0,9964 y 0,9892, al emplear 150 y 100 mg, respectivamente, de cada hidrogel (secciones 4.3.5 y 4.3.7).
- La máxima disminución de concentración de Cr(VI) en presencia de EDTA bajo luz UV se obtuvo a los 60 minutos empleando 100 mg de TG-*g*-Aam-TiO₂ y a los 75 min empleando 100 mg de Inu-*g*-Aam-TiO₂, ambos sintetizados con APS, quedando concentraciones de Cr(VI) de 0,07% y 0,17% respecto de la concentración inicial (sección 4.4.2). El modelo cinético que mejor describió el comportamiento de la remoción de Cr(VI) bajo luz UV, al emplear estos hidrogeles fue el de pseudo-primer orden, presentando los valores más altos de R^2 (0,9408 y 0,9652 respectivamente) cuando se emplearon 50 mg de cada hidrogel (sección 4.4.3).
 - Los hidrogeles TG-*g*-Aam-TiO₂ e Inu-*g*-Aam-TiO₂ sintetizados con APS se reutilizaron durante tres ciclos para la remoción de Cr(VI) en presencia de EDTA bajo luz UV. Entre el primer y tercer ciclo de uso, la capacidad de remoción de Cr(VI) de los hidrogeles disminuyó apenas un 1%, demostrando la capacidad de reutilización al menos por tres ciclos (sección 4.4.4).
 - En los ensayos de remoción de AM utilizando los hidrogeles bajo irradiación con fotones gamma, se emplearon dosis de irradiación de entre 20 y 300 Gy. En estas condiciones, ninguno de los hidrogeles presentó remoción de AM mayor a la obtenida por el blanco. La máxima remoción de AM alcanzada al irradiar con 300 Gy resultó en un valor correspondiente a 16% de la concentración inicial. Estos bajos resultados muy probablemente se deban a la baja tasa de dosis del *gamma cell* utilizado para los experimentos (sección 4.5).
 - Después de realizar los ensayos de remoción de AM bajo fotones gamma indicados en la sección 4.5, no se observaron daños en la estructura de los hidrogeles sintetizados con rayos gamma, a diferencia de lo sucedido en los ensayos bajo luz UV, indicados en la sección 4.3.1.c. Esto se podría deber a la

imposibilidad de agitar las soluciones durante la irradiación dentro del *gamma cell*, y a la baja tasa de dosis de la fuente de ^{60}Co .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gul, K.; Gan, R.Y.; Sun, C.X.; Jiao, G.; Wu, D.T.; Li, H. Bin; Kenaan, A.; Corke, H.; Fang, Y.P. Recent Advances in the Structure, Synthesis, and Applications of Natural Polymeric Hydrogels. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2021**, *62*, 3817–3832, doi:10.1080/10408398.2020.1870034.
2. Zhu, Y.; Liu, Y.; Jin, K.; Pang, Z. Polysaccharide Nanoparticles for Cancer Drug Targeting. *Polysacch. Carriers Drug Deliv.* **2019**, 365–396, doi:10.1016/B978-0-08-102553-6.00013-1.
3. Vilela, C.; Pinto, R.J.B.; Pinto, S.; Marques, P.; Silvestre, A.; da Rocha Freire Barros, C.S. Polysaccharides-Based Hybrids with Metal Oxide Nanoparticles. In *Polysaccharide Based Hybrid Materials: Metals and Metal Oxides, Graphene and Carbon Nanotubes*; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp. 31–68 ISBN 978-3-030-00347-0.
4. Oladoja, N.A.; Unuabonah, E.I.; Amuda, O.S.; Kolawole, O.M. Progress and Prospects of Polysaccharide Composites as Adsorbents for Water and Wastewater Treatment. In *Polysaccharides as a Green and Sustainable Resources for Water and Wastewater Treatment*; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp. 65–90 ISBN 978-3-319-56599-6.
5. Albano, K.M.; Cavallieri, Â.L.F.; Nicoletti, V.R. Electrostatic Interaction between Proteins and Polysaccharides: Physicochemical Aspects and Applications in Emulsion Stabilization. *Food Rev. Int.* **2019**, *35*, 54–89, doi:10.1080/87559129.2018.1467442.
6. Kalia, S.; Sabaa, M.W.; Kango, S. Polymer Grafting: A Versatile Means to Modify the Polysaccharides. In *Polysaccharide Based Graft Copolymers*; Kalia, S., Sabaa, M.W., Eds.; 2013; Vol. 9783642365, pp. 1–353 ISBN 9783642365669.
7. Smykov, I.T. Protein-Polysaccharide Interactions in Dairy Production. *Food Syst.* **2020**, *3*, 24–33, doi:doi.org/10.21323/2618-9771-2020-3-4-24-33.
8. Passos, A.A.C.; Teixeira Sá, D.M.A.; Andrade, P.L.; Barreto, J.J.S.; dos Santos, N.L.; das Chagas, R.M.M.; de Brito Alves, T.; Chaves, M.J.L.; da Silva Maciel, J.; do Egito, A.S.; et al. Partially Hydrolyzed Galactomannan from Adenanthera Pavonina Seeds Used as Stabilizer, Fat Substitute, and Food Fiber Source for Mousses. *Polym. Bull.* **2021**, *78*, 2951–2973, doi:10.1007/s00289-020-03246-9.
9. Wang, A.; Wang, W. Gum-g-Copolymers: Synthesis, Properties, and Applications. In *Polysaccharide Based Graft Copolymers*; Kalia, S., Sabaa, M.W., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp. 149–203 ISBN 978-3-642-36566-9.

10. Abou-alfitooh, S.A.M.; El-Hosiny, F.I.; Ramzi, M.; Mansour, E.M.; Elnaggar, O.M.; El-hoshoudy, A.N. Chemical Modification of Guar by Different Synthetic Vinyl Monomers for Enhancing Oil Recovery under Severe Sandstone Reservoir Conditions. *Egypt. J. Pet.* **2021**, *30*, 35–43, doi:10.1016/j.ejpe.2021.07.001.
11. Sotomayor, D.A.; Filazzola, A.; Lortie, C.J. Dominant Plant Facilitation Can Generate Indirect Competition in a South-American Desert Plant Community. *J. Veg. Sci.* **2021**, *32*, e13024, doi:https://doi.org/10.1111/jvs.13024.
12. Hidalgo, M.E.; Ingrassia, R.; Nielsen, N.S.; Porfiri, M.C.; Tapia-Maruri, D.; Risso, P.H. Tara Gum–Bovine Sodium Caseinate Acid Gels: Stabilisation of W/W Emulsions. *Int. J. Dairy Technol.* **2020**, *73*, 521–531, doi:https://doi.org/10.1111/1471-0307.12693.
13. Abd Alla, S.G.; Sen, M.; El-Naggar, A.W.M. Swelling and Mechanical Properties of Superabsorbent Hydrogels Based on Tara Gum/Acrylic Acid Synthesized by Gamma Radiation. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, 478–485, doi:10.1016/j.carbpol.2012.03.031.
14. Dey, P.M. Biochemistry of Plant Galactomannans. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1978**, *35*, 341–376, doi:10.1016/S0065-2318(08)60221-8.
15. Santos, M.B.; dos Santos, C.H.C.; de Carvalho, M.G.; de Carvalho, C.W.P.; Garcia-Rojas, E.E. Physicochemical, Thermal and Rheological Properties of Synthesized Carboxymethyl Tara Gum (*Caesalpinia Spinosa*). *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *134*, 595–603, doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.05.025.
16. Sittikijyothin, W.; Torres, D.; Gonçalves, M.P. Modelling the Rheological Behaviour of Galactomannan Aqueous Solutions. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *59*, 339–350, doi:10.1016/j.carbpol.2004.10.005.
17. Huamaní-Meléndez, V.J.; Barragán-Condori, M.; Mauro, M.A.; Darros-Barbosa, R. Rheological and Equilibrium Properties of Milk Proteins and Tara Gum Mixtures. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2021**, *56*, 2820–2831, doi:https://doi.org/10.1111/ijfs.14918.
18. Nuvoli, L.; Conte, P.; Fadda, C.; Reglero Ruiz, J.A.; García, J.M.; Baldino, S.; Mannu, A. Structural, Thermal, and Mechanical Properties of Gelatin-Based Films Integrated with Tara Gum. *Polymer (Guildf).* **2021**, *214*, doi:10.1016/j.polymer.2020.123244.
19. Mate, C.J.; Mishra, S. Synthesis of Borax Cross-Linked Jhingan Gum Hydrogel for Remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Dye from Water: Adsorption Isotherm, Kinetic, Thermodynamic and Biodegradation Studies. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *151*, 677–690, doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.02.192.

20. Ahmad, S.; Ahmad, M.; Manzoor, K.; Purwar, R.; Ikram, S. A Review on Latest Innovations in Natural Gums Based Hydrogels: Preparations & Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *136*, 870–890.
21. Olad, A.; Eslamzadeh, M.; Mirmohseni, A. Physicochemical Evaluation of Nanocomposite Hydrogels with Covalently Incorporated Poly(Vinyl Alcohol) Functionalized Graphene Oxide. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 48025, doi:<https://doi.org/10.1002/app.48025>.
22. Sharma, K.; Sharma, V.; Kumar, V. Synthesis of Hydrogels by Modification of Natural Polysaccharides Through Radiation Cross-Linking Polymerization for Use in Drug Delivery. In *Radiation Effects in Polymeric Materials*; Kumar, V., Chaudhary, B., Sharma, V., Verma, K., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp. 269–292 ISBN 978-3-030-05770-1.
23. Chai, Q.; Jiao, Y.; Yu, X. Hydrogels for Biomedical Applications: Their Characteristics and the Mechanisms behind Them. *Gels* **2017**, *3*, 6, doi:10.3390/gels3010006.
24. Sinha, V.; Chakma, S. Advances in the Preparation of Hydrogel for Wastewater Treatment: A Concise Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*.
25. *Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing*; Sun, Y., Chmielewski, A.G., Eds.; Volume 2.; Erasmus+: Warszawa, 2017; ISBN 978-83-946412-0-7.
26. Szafulera, K.; Wach, R.A.; Olejnik, A.K.; Rosiak, J.M.; Ulański, P. Radiation Synthesis of Biocompatible Hydrogels of Dextran Methacrylate. *Radiat. Phys. Chem.* **2018**, *142*, 115–120, doi:10.1016/j.radphyschem.2017.01.004.
27. Won, C.-Y.; Chu, C.-C. Inulin Polysaccharide Having Pendant Amino Acids: Synthesis and Characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 953–963, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19981031)70:5<953::AID-APP16>3.0.CO;2-U.
28. Wang, D.; Sun, F.; Lu, C.; Chen, P.; Wang, Z.; Qiu, Y.; Mu, H.; Miao, Z.; Duan, J. Inulin Based Glutathione-Responsive Delivery System for Colon Cancer Treatment. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *111*, 1264–1272, doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2018.01.071.
29. Ji, H.; Yang, P.; Zhang, L.; Wang, X.; Li, X.; Ma, H.; Chen, F. Effects of Inulin with Short and Long-Chain on Pasting, Texture and Rheological Properties of Sweet Potato Starch. *CyTA - J. Food* **2021**, *19*, 21–32, doi:10.1080/19476337.2020.1852314.
30. Jirayucharoensak, R.; Khuenpet, K.; Jittanit, W.; Sirisansaneeyakul, S. Physical and Chemical Properties of Powder Produced from Spray Drying of Inulin Component Extracted from Jerusalem Artichoke Tuber Powder. *Dry. Technol.*

- 2019**, 37, 1215–1227, doi:10.1080/07373937.2018.1492934.
31. Maumela, P.; van Rensburg, E.; Chimphango, A.F.A.; Görgens, J.F. Sequential Extraction of Protein and Inulin from the Tubers of Jerusalem Artichoke (*Helianthus Tuberosus* L.). *J. Food Sci. Technol.* **2020**, 57, 775–786, doi:10.1007/s13197-019-04110-z.
 32. De Souza Oliveira, R.P.; Perego, P.; Converti, A.; De Oliveira, M.N. The Effect of Inulin as a Prebiotic on the Production of Probiotic Fibre-Enriched Fermented Milk. *Int. J. Dairy Technol.* **2009**, 62, 195–203, doi:10.1111/j.1471-0307.2009.00471.x.
 33. Syed Raffic Ali, S.; Ambasankar, K.; Praveena, P.E.; Nandakumar, S.; Saiyad Musthafa, M. Effect of Dietary Prebiotic Inulin on Histology, Immuno-Haematological and Biochemical Parameters of Asian Seabass (*Lates Calcarifer*). *Aquac. Res.* **2018**, 49, 2732–2740, doi:https://doi.org/10.1111/are.13734.
 34. Sánchez-Moreno, V.E.; Sandoval-Pauker, C.; Aldas, M.; Ciobotă, V.; Luna, M.; Vargas Jentzsch, P.; Muñoz Bisesti, F. Synthesis of Inulin Hydrogels by Electron Beam Irradiation: Physical, Vibrational Spectroscopic and Thermal Characterization and Arsenic Removal as a Possible Application. *J. Polym. Res.* **2020**, 27, doi:10.1007/s10965-020-02159-5.
 35. Mohammadzadeh Pakdel, P.; Peighambaroust, S.J. A Review on Acrylic Based Hydrogels and Their Applications in Wastewater Treatment. *J. Environ. Manage.* **2018**, 217, 123–143.
 36. Wang, W.; Wang, J.; Zhao, Y.; Bai, H.; Huang, M.; Zhang, T.; Song, S. High-Performance Two-Dimensional Montmorillonite Supported-Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Hydrogel for Dye Removal. *Environ. Pollut.* **2020**, 257, doi:10.1016/j.envpol.2019.113574.
 37. Lv, Q.; Shen, Y.; Qiu, Y.; Wu, M.; Wang, L. Poly(Acrylic Acid)/Poly(Acrylamide) Hydrogel Adsorbent for Removing Methylene Blue. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137, doi:10.1002/app.49322.
 38. Liang, C.; Ren, J.; El Hankari, S.; Huo, J. Aqueous Synthesis of a Mesoporous Zr-Based Coordination Polymer for Removal of Organic Dyes. *ACS Omega* **2020**, 5, 603–609, doi:10.1021/acsomega.9b03192.
 39. Cheng, J.; Zhan, C.; Wu, J.; Cui, Z.; Si, J.; Wang, Q.; Peng, X.; Turng, L.S. Highly Efficient Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Solution Using Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes Modified by Polydopamine. *ACS Omega* **2020**, 5, 5389–5400, doi:10.1021/acsomega.9b04425.
 40. Zamri, N.I.I.; Zulmajdi, S.L.N.; Daud, N.Z.A.; Mahadi, A.H.; Kusriani, E.; Usman, A. Insight into the Adsorption Kinetics, Mechanism, and Thermodynamics of

- Methylene Blue from Aqueous Solution onto Pectin-Alginate-Titania Composite Microparticles. *SN Appl. Sci.* **2021**, 3, 222, doi:10.1007/s42452-021-04245-9.
41. Büyükbektaş, A.; Delibaş, A.; Benk, A.; Coşkun, R. Laponite-AMPS/AA Composite Hydrogels for Efficient Removal of Methylene Blue (MB). *J. Polym. Res.* **2021**, 28, 307, doi:10.1007/s10965-021-02677-w.
 42. Ayouch, I.; Kassem, I.; Kassab, Z.; Barrak, I.; Barhoun, A.; Jacquemin, J.; Draoui, K.; Achaby, M. El Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-Hydroxyethyl Cellulose Hydrogel Films for Adsorption of Cadmium and Methylene Blue from Aqueous Solutions. *Surfaces and Interfaces* **2021**, 24, 101124, doi:10.1016/j.surfin.2021.101124.
 43. Koyuncu, H.; Kul, A.R. Biosorption Study for Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using a Novel Activated Carbon Obtained from Nonliving Lichen (*Pseudevernia Furfuracea* (L.) Zopf.). *Surfaces and Interfaces* **2020**, 19, 100527, doi:10.1016/j.surfin.2020.100527.
 44. Onder, A.; Ilgin, P.; Ozay, H.; Ozay, O. Preparation of Composite Hydrogels Containing Fly Ash as Low-Cost Adsorbent Material and Its Use in Dye Adsorption. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2021**, doi:10.1007/s13762-021-03622-6.
 45. Zhai, Y.; Duan, H.; Meng, X.; Cai, K.; Liu, Y.; Lucia, L. Reinforcement Effects of Inorganic Nanoparticles for Double-Network Hydrogels. *Macromol. Mater. Eng.* **2015**, 300, 1290–1299, doi:10.1002/mame.201500215.
 46. Bashir, S.; Hina, M.; Iqbal, J.; Rajpar, A.H.; Mujtaba, M.A.; Alghamdi, N.A.; Wageh, S.; Ramesh, K.; Ramesh, S. Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications. *Polymers (Basel)*. 2020, 12, 1–60.
 47. Chen, M.; Shen, Y.; Xu, L.; Xiang, G.; Ni, Z. Highly Efficient and Rapid Adsorption of Methylene Blue Dye onto Vinyl Hybrid Silica Nano-Cross-Linked Nanocomposite Hydrogel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, 613, doi:10.1016/j.colsurfa.2020.126050.
 48. Litter, M.I. Mechanisms of Removal of Heavy Metals and Arsenic from Water by TiO₂-Heterogeneous Photocatalysis. *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 557–567, doi:10.1515/pac-2014-0710.
 49. Kangwansupamonkon, W.; Klaikaew, N.; Kiatkamjornwong, S. Green Synthesis of Titanium Dioxide/Acrylamide-Based Hydrogel Composite, Self Degradation and Environmental Applications. *Eur. Polym. J.* **2018**, 107, 118–131, doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.08.004.
 50. Lučić, M.; Milosavljević, N.; Radetić, M.; Šaponjić, Z.; Radoičić, M.; Krušić, M.K. The Potential Application of TiO₂/Hydrogel Nanocomposite for Removal of Various

- Textile Azo Dyes. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, 122, 206–216, doi:10.1016/J.SEPPUR.2013.11.002.
51. Peralta Ramos, M.L.; González, J.A.; Albornoz, S.G.; Pérez, C.J.; Villanueva, M.E.; Giorgieri, S.A.; Copello, G.J. Chitin Hydrogel Reinforced with TiO₂nanoparticles as an Arsenic Sorbent. *Chem. Eng. J.* **2016**, 285, 581–587, doi:10.1016/j.cej.2015.10.035.
 52. Wang, D.; Tan, Y.; Yu, L.; Xiao, Z.; Du, J.; Ling, J.; Li, N.; Wang, J.; Xu, S.; Huang, J. Tuning Morphology and Mechanical Property of Polyacrylamide/Laponite/Titania Dual Nanocomposite Hydrogels by Titania. *Polym. Compos.* **2019**, 40, E466–E475, doi:10.1002/pc.24754.
 53. Bhatia, J.K.; Kaith, B.S.; Kalia, S. Polysaccharide Hydrogels: Synthesis, Characterization, and Applications. In *Polysaccharide Based Graft Copolymers*; Kalia, S., Sabaa, M.W., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp. 271–290 ISBN 978-3-642-36566-9.
 54. Paulino, A.T.; Guilherme, M.R.; Reis, A. V.; Campese, G.M.; Muniz, E.C.; Nozaki, J. Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Media Using Superabsorbent Hydrogel Supported on Modified Polysaccharide. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 55–62, doi:10.1016/j.jcis.2006.04.036.
 55. Chen, L.; Yan, D.; Wu, N.; Yao, Q.; Sun, H.; Pang, Y.; Fu, Y. Injectable Bio-Responsive Hydrogel for Therapy of Inflammation Related Eyelid Diseases. *Bioact. Mater.* **2021**, 6, 3062–3073, doi:10.1016/j.bioactmat.2021.02.040.
 56. Chen, J.; Zhu, H.; Zhu, Y.; Zhao, C.; Wang, S.; Zheng, Y.; Xie, Z.; Jin, Y.; Song, H.; Yang, L.; et al. Injectable Self-Healing Hydrogel with SiRNA Delivery Property for Sustained STING Silencing and Enhanced Therapy of Intervertebral Disc Degeneration. *Bioact. Mater.* **2021**, doi:10.1016/j.bioactmat.2021.08.003.
 57. Lv, Q.; Hu, X.; Shen, Y.; Sun, G. Polymer Hydrogel Cross-Linked by Inorganic Nanoparticles for Removing Trace Metal Ions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137, 49004, doi:https://doi.org/10.1002/app.49004.
 58. Manaila, E.; Craciun, G.; Ighigeanu, D.; Cimpeanu, C.; Barna, C.; Fugaru, V. Hydrogels Synthesized by Electron Beam Irradiation for Heavy Metal Adsorption. *Materials (Basel)*. **2017**, 10, doi:10.3390/ma10050540.
 59. Ahmed, E.M. Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review. *J. Adv. Res.* 2015, 6, 105–121.
 60. Sharma, S.; Tiwari, S. A Review on Biomacromolecular Hydrogel Classification and Its Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 162, 737–747, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.110.

61. Arayaphan, J.; Maijan, P.; Boonsuk, P.; Chantarak, S. Synthesis of Photodegradable Cassava Starch-Based Double Network Hydrogel with High Mechanical Stability for Effective Removal of Methylene Blue. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *168*, 875–886, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.166>.
62. Sharma, R.; Kalia, S.; Kaith, B.S.; Pathania, D.; Kumar, A.; Thakur, P. Guar-Based Biodegradable and Conducting Interpenetrating Polymer Network Composite Hydrogels for Adsorptive Removal of Methylene Blue Dye. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *122*, 52–65, doi:[10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2015.10.015](https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2015.10.015).
63. Olatunji, O. Classification of Natural Polymers. In *Natural Polymers Industry Techniques and Applications*; Olatunji, O., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp. 1–17 ISBN 978-3-319-26414-1.
64. Sennakesavan, G.; Mostakhdemin, M.; Dkhar, L.K.; Seyfoddin, A.; Fatihhi, S.J. Acrylic Acid/Acrylamide Based Hydrogels and Its Properties - A Review. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *180*.
65. Abou El Fadl, F.I.; Elbarbary, A.M. Radiation Synthesis and Characterization of Heterogeneous Magnetic Nanocomposites of 2-Hydroxyethyl Methacrylate for Catalytic Degradation of Sandocryl Blue Dye. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *272*, doi:[10.1016/j.seppur.2021.118972](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118972).
66. Varaprasad, K.; Jayaramudu, T.; Sadiku, E.R. Removal of Dye by Carboxymethyl Cellulose, Acrylamide and Graphene Oxide via a Free Radical Polymerization Process. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *164*, 186–194, doi:[10.1016/j.carbpol.2017.01.094](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.094).
67. Njuguna, D.G.; Schönherr, H. Xanthan Gum Hydrogels as High-Capacity Adsorbents for Dye Removal. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 3142–3152, doi:[10.1021/acsapm.1c00343](https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00343).
68. Jayakumar, A.; Jose, V.K.; Lee, J.M. Hydrogels for Medical and Environmental Applications. *Small Methods* **2020**, *4*.
69. Singha, N.R.; Dutta, A.; Mahapatra, M.; Karmakar, M.; Mondal, H.; Chattopadhyay, P.K.; Maiti, D.K. Guar Gum-Grafted Terpolymer Hydrogels for Ligand-Selective Individual and Synergistic Adsorption: Effect of Comonomer Composition. *ACS Omega* **2018**, *3*, 472–494, doi:[10.1021/acsomega.7b01682](https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01682).
70. Nesrinne, S.; Djamel, A. Synthesis, Characterization and Rheological Behavior of PH Sensitive Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Hydrogels. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, doi:[10.1016/j.arabjc.2013.11.027](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.027).
71. Al-assaf, S.; Coqueret, X.; Khairul Zaman, M.H.D.; Sen, M.; Ulanski, P. *The*

- Radiation Chemistry of Polysaccharides*; IAEA: Vienna, 2016; ISBN 978–92–0–101516–7.
72. Jeong, J.-O.; Park, J.-S.; Kim, Y.-A.; Yang, S.-J.; Jeong, S.-I.; Lee, J.-Y.; Lim, Y.-M. Gamma Ray-Induced Polymerization and Cross-Linking for Optimization of PPy/PVP Hydrogel as Biomaterial. *Polymers (Basel)*. **2020**, doi:10.3390/polym12010111.
 73. Aly, A.A.; El-Bisi, M.K. Grafting of Polysaccharides: Recent Advances. In *Biopolymer Grafting: Synthesis and Properties*; Elsevier, 2018; pp. 469–519 ISBN 9780128104613.
 74. Kazemi, F.; Mohamadnia, Z.; Kaboudin, B.; Allahyari, E. Synthesis and Characterization of Maleylated Cellulose-g-Polyacrylamide Hydrogel Using TiO₂ Nanoparticles under Sunlight. *Iran. Polym. J.* **2017**, *26*, 663–672, doi:10.1007/s13726-017-0551-z.
 75. Thakur, V.K. *Cellulose-Based Graft Copolymers*; Thakur, V.K., Ed.; CRC Press, 2015; ISBN 9780429156878.
 76. Micutz, M.; Lungu, R.M.; Circu, V.; Ilis, M.; Staicu, T. Hydrogels Obtained via γ -Irradiation Based on Poly(Acrylic Acid) and Its Copolymers with 2-Hydroxyethyl Methacrylate. *Appl. Sci.* **2020**, *10*.
 77. Rosiak, J.; P, U.; Kujawa, P.; Janik, I.; P, S.; Kadlubowski, S.; Kozicki, M. Radiation-Induced Transformations of Polymers in Aqueous Solutions. *Eurasian Chem. J.* **2005**, *7*, 225–250.
 78. BrahimiMoussa, S.; Benamar, M.E.A.; LounisMokrani, Z. Characterization of the Chemical and Structural Modifications Induced by Gamma Rays on the MAGIC Polymer Gel. *Radiat. Phys. Chem.* **2020**, *166*, 108451, doi:10.1016/j.radphyschem.2019.108451.
 79. Schnabel, W. *Polymers and Electromagnetic Radiation: Fundamentals and Practical Applications*; Wiley-VCH Verlag, 2014; ISBN 9783527331154.
 80. Stark, G. Gamma Ray. *Britannica* 2021.
 81. L'Annunziata, M.F. Gamma- and X-Radiation — Photons. In *Radioactivity*; L'Annunziata, M., Ed.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2007; pp. 187–215 ISBN 978-0-444-52715-8.
 82. Obodovski, I. Nuclei and Nuclear Radiations. In *Radiation*; Obodovski, I., Ed.; Elsevier, 2019; pp. 41–62 ISBN 978-0-444-63979-0.
 83. L'Annunziata, M.F. Radioactivity and Our Well-Being. In *Radioactivity*; L'Annunziata, M., Ed.; Elsevier: Boston, 2016; pp. 1–66 ISBN 978-0-444-63489-4.
 84. Santos, P. de S.; Vasquez, P.A.S. C-188 Co-60 Sources Installation and Source

- Rack Loading Optimization Processes in a Gamma Irradiation Facility. In Proceedings of the International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2017; 2017.
85. Collins, E.D.; Ottinger, C.L. Isotopes, Separation and Application. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*; Meyers, R.A.B.T.-E. of P.S. and T. (Third E., Ed.; Academic Press: New York, 2003; pp. 109–126 ISBN 978-0-12-227410-7.
 86. Mignon, A.; De Belie, N.; Dubruel, P.; Van Vlierberghe, S. Superabsorbent Polymers: A Review on the Characteristics and Applications of Synthetic, Polysaccharide-Based, Semi-Synthetic and 'Smart' Derivatives. *Eur. Polym. J.* **2019**, *117*, 165–178.
 87. Du, J.; Yang, X.; Xiong, H.; Dong, Z.; Wang, Z.; Chen, Z.; Zhao, L. Ultrahigh Adsorption Capacity of Acrylic Acid-Grafted Xanthan Gum Hydrogels for Rhodamine B from Aqueous Solution. *J. Chem. Eng. Data* **2021**, *66*, 1264–1272, doi:10.1021/acs.jced.0c00850.
 88. Kalia, S.; Sabaa, M.W. *Polysaccharide Based Graft Copolymers*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013; Vol. 9783642365669; ISBN 9783642365669.
 89. Mate, C.J.; Mishra, S. Synthesis of Borax Cross-Linked Jhingan Gum Hydrogel for Remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Dye from Water: Adsorption Isotherm, Kinetic, Thermodynamic and Biodegradation Studies. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *151*, 677–690, doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.02.192.
 90. Garti, N.; Leser, M.E. Emulsification Properties of Hydrocolloids. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 123–135, doi:https://doi.org/10.1002/1099-1581(200101/02)12:1/2<123::AID-PAT105>3.0.CO;2-0.
 91. Busch, V.M.; Santagapita, P.R.; Díaz-Calderón, P.; Enrione, J.I.; Buera, M.P. About the Endothermal Transitions of Galactomannans: A Multi-Analytical DSC, LF-1H NMR and DMA Study. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *211*, 31–38, doi:10.1016/J.CARBPOL.2019.01.092.
 92. Mancero, L. *La Tara (Caesalpinia Spinosa) En Perú, Bolivia y Ecuador: Análisis de La Cadena Productiva En La Región*; Medina, G., de Rham, P., Eds.; Programa Regional ECOBONA Intercooperation: Quito, 2009;
 93. Narváez Trujillo, A.; Calvo, A.; Troya, A.M. *Las Poblaciones Naturales de La Tara (Caesalpinia Spinosa) En El Ecuador: Una Aproximación Al Conocimiento de La Diversidad Genética y El Contenido de Taninos a Través de Estudios Moleculares y Bioquímicos*; Barrionuevo, M. de los Á., Medina, G., Eds.; ECOBONA Intercooperation: Quito, 2010; ISBN 978-9942-9966-2-6.
 94. Fernandes, R.A.; Garcia-Rojas, E.E. Effect of Cosolutes on the Rheological and

- Thermal Properties of Tara Gum Aqueous Solutions. *J. Food Sci. Technol.* **2021**, *58*, 2773–2782, doi:10.1007/s13197-020-04785-9.
95. Antoniou, J.; Liu, F.; Majeed, H.; Zhong, F. Characterization of Tara Gum Edible Films Incorporated with Bulk Chitosan and Chitosan Nanoparticles: A Comparative Study. *Food Hydrocoll.* **2015**, *44*, 309–319, doi:10.1016/J.FOODHYD.2014.09.023.
 96. ECOBONA La Tara (Caesalpinia Spinosa) Una Alternativa de Producción Sustentable Para Mejorar La Economía Campesina. **2011**, 8.
 97. Mortensen, A.; Aguilar, F.; Crebelli, R.; Di Domenico, A.; Frutos, M.J.; Galtier, P.; Gott, D.; Gundert-Remy, U.; Lambré, C.; Leblanc, J.-C.; et al. Re-evaluation of Tara Gum (E 417) as a Food Additive. *EFSA J.* **2017**, *15*, 4863, doi:10.2903/j.efsa.2017.4863.
 98. Huamaní-Meléndez, V.J.; Mauro, M.A.; Darros-Barbosa, R. Physicochemical and Rheological Properties of Aqueous Tara Gum Solutions. *Food Hydrocoll.* **2021**, *111*.
 99. Meyer, D.; Blaauwhoed, J.-P. Inulin. In *Handbook of Hydrocolloids*; Phillips, G.O., Williams, P.A., Eds.; Elsevier, 2009; pp. 829–848 ISBN 978-1-84569-414-2.
 100. Sarkar, R.; Bhowmik, A.; Kundu, A.; Dutta, A.; Nain, L.; Chawla, G.; Saha, S. Inulin from Pachyrhizus Erosus Root and Its Production Intensification Using Evolutionary Algorithm Approach and Response Surface Methodology. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *251*, doi:10.1016/j.carbpol.2020.117042.
 101. Luo, D.; Li, Y.; Xu, B.; Ren, G.; Li, P.; Li, X.; Han, S.; Liu, J. Effects of Inulin with Different Degree of Polymerization on Gelatinization and Retrogradation of Wheat Starch. *Food Chem.* **2017**, *229*, 35–43, doi:10.1016/J.FOODCHEM.2017.02.058.
 102. Zhang, Y.; Dong, M.; Zhang, X.; Hu, Y.; Han, M.; Xu, X.; Zhou, G. Effects of Inulin on the Gel Properties and Molecular Structure of Porcine Myosin: A Underlying Mechanisms Study. *Food Hydrocoll.* **2020**, *108*, 105974, doi:10.1016/J.FOODHYD.2020.105974.
 103. Shang, H.; Zhao, J.; Dong, X.; Guo, Y.; Zhang, H.; Cheng, J.; Zhou, H. Inulin Improves the Egg Production Performance and Affects the Cecum Microbiota of Laying Hens. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *155*, 1599–1609, doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2019.11.137.
 104. Litter, M.I.; Vera, M.L.; Traid, H.D. TiO₂ Coatings Prepared by Sol-Gel and Electrochemical Methodologies. In *Sol-Gel Derived Optical and Photonic Materials*; Woodhead Publishing, 2020; pp. 39–74.
 105. Sahoo, T.R.; Prelot, B. Adsorption Processes for the Removal of Contaminants from Wastewater. In *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater*

- Pollutants*; Bonelli, B., Freyria, F.S., Rossetti, I., Sethi, R., Eds.; Elsevier, 2020; pp. 161–222 ISBN 978-0-12-818489-9.
106. Varsha, M.; Senthil Kumar, P.; Senthil Rathi, B. A Review on Recent Trends in the Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Environment Using Low-Cost Adsorbents. *Chemosphere* **2022**, *287*, doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132270.
 107. Hina, H.; Nafees, M.; Ahmad, T. Treatment of Industrial Wastewater with Gamma Irradiation for Removal of Organic Load in Terms of Biological and Chemical Oxygen Demand. *Heliyon* **2021**, *7*, doi:10.1016/j.heliyon.2021.e05972.
 108. Punia, P.; Bharti, M.K.; Dhar, R.; Thakur, P.; Thakur, A. Recent Advances in Detection and Removal of Heavy Metals from Contaminated Water. *ChemBioEng Rev.* **2022**, *9*, 351–369, doi:https://doi.org/10.1002/cben.202100053.
 109. Elbarbary, A.M.; Gad, Y.H. Radiation Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol)/Acrylamide/TiO₂/SiO₂ Nanocomposite for Removal of Metal Ion and Dye from Wastewater. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2021**, *31*, 4103–4125, doi:10.1007/s10904-021-02029-7.
 110. Chmielewski, A.G. Practical Applications of Radiation Chemistry. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2007**, *81*, 1488–1492, doi:10.1134/S0036024407090270.
 111. Asgari Lajayer, B.; Najafi, N.; Moghiseh, E.; Mosaferi, M.; Hadian, J. Removal of Heavy Metals (Cu²⁺ and Cd²⁺) from Effluent Using Gamma Irradiation, Titanium Dioxide Nanoparticles and Methanol. *J. Nanostructure Chem.* **2018**, *8*, 483–496, doi:10.1007/s40097-018-0292-3.
 112. Nguyen, D.N.; Nguyen, H.T.; Pham, T.-L.; Nguyen, C.T.; Duong, H.T.G.; Nguyen, H.Q.; Chen, Y.-C.; Bui, H.N.; Vo, T.-D.-H.; Nguyen, V.-T.; et al. Degradation of Tricyclazole from Aqueous Solution and Real Wastewater by Electron-Beam Irradiation. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *21*, 101315, doi:https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101315.
 113. Aldas, M.; Valle, V.; Aguilar, J.; Pavon, C.; Santos, R.; Luna, M. Ionizing Radiation as Adjuvant for the Abiotic Degradation of Plastic Bags Containing Pro-Oxidant Additives. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, doi:10.1002/app.49664.
 114. Pattnaik, P.; Dangayach, G.S. Analysis of Influencing Factors on Sustainability of Textile Wastewater: A Structural Equation Approach. *Water, Air, Soil Pollut.* **2019**, *230*, 156, doi:10.1007/s11270-019-4206-x.
 115. Lee, S.K.; Mills, A. Novel Photochemistry of Leuco-Methylene Blue. *Chem. Commun.* **2003**, *3*, 2366–2367, doi:10.1039/b307228b.
 116. Fernández-Pérez, A.; Marbán, G.M. Visible Light Spectroscopic Analysis of

- Methylene Blue in Water; What Comes after Dimer? *ACS Omega* **2020**, *5*, 29801–29815, doi:10.1021/acsomega.0c03830.
117. Koyuncu, H.; Kul, A.R. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Nonliving Lichen (*Pseudevernia Furfuracea* (L.) Zopf.), as a Novel Biosorbent. *Appl. Water Sci.* **2020**, *10*, 72, doi:10.1007/s13201-020-1156-9.
 118. Tolkou, A.K.; Katsoyiannis, I.A.; Zouboulis, A.I. Removal of Arsenic, Chromium and Uranium from Water Sources by Novel Nanostructured Materials Including Graphene-Based Modified Adsorbents: A Mini Review of Recent Developments. *Appl. Sci.* **2020**, *10*.
 119. Singha, N.R.; Mahapatra, M.; Karmakar, M.; Dutta, A.; Mondal, H.; Chattopadhyay, P.K. Synthesis of Guar Gum-g-(Acrylic Acid-Co-Acrylamide-Co-3-Acrylamido Propanoic Acid) IPN via in Situ Attachment of Acrylamido Propanoic Acid for Analyzing Superadsorption Mechanism of Pb(II)/Cd(II)/Cu(II)/MB/MV. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 6750–6777, doi:10.1039/C7PY01564J.
 120. Islam, J.B.; Furukawa, M.; Tateishi, I.; Katsumata, H.; Kaneco, S. Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium with Nanosized TiO₂ in Presence of Formic Acid. *ChemEngineering* **2019**, *3*, 1–10, doi:10.3390/chemengineering3020033.
 121. Litter, M.I. Last Advances on TiO₂-Photocatalytic Removal of Chromium, Uranium and Arsenic. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2017**, *6*, 150–158, doi:https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.04.002.
 122. Litter, M.I. Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Appl. Catal. B Environ.* **1999**, *23*, 89–114, doi:https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7.
 123. Romzi, A.A.; Kooh, M.R.R.; Lim, L.B.L.; Priyantha, N.; Chan, C.M. Environmentally Friendly Adsorbent Derived from Rock Melon Skin for Effective Removal of Toxic Brilliant Green Dye: Linear versus Non-Linear Analyses. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2021**, 1–20, doi:10.1080/03067319.2021.1931859.
 124. Meichtry, J.M.; Slodowicz, M.; Cancelada, L.; Destailats, H.; Litter, M.I. Sonochemical Reduction of Cr(VI) in Air in the Presence of Organic Additives: What Are the Involved Mechanistic Pathways? *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *48*, 110–117, doi:https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.014.
 125. Bortot Coelho, F.E.; Candelario, V.M.; Araújo, E.M.; Miranda, T.L.; Magnacca, G. Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in the Presence of Humic Acid Using Immobilized Ce–ZrO₂ under Visible Light. *Nanomaterials* **2020**, *10*.
 126. Khan, H.M.; Mahmood, A. Radiation Induced Decontamination of Cr(VI), Cu(II) and Phenol in Some Tannery Effluents. *Nucl. Sci. Tech.* **2007**, *18*, 212–217,

doi:[https://doi.org/10.1016/S1001-8042\(07\)60048-7](https://doi.org/10.1016/S1001-8042(07)60048-7).

127. McMichael, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Byrne, J.A. A Review of Photoelectrocatalytic Reactors for Water and Wastewater Treatment. *Water* 2021, 13.
128. Gao, X.; Meng, X. Photocatalysis for Heavy Metal Treatment: A Review. *Processes* **2021**, 9, doi:10.3390/pr9101729.
129. Litter, M.I.; Quici, N. New Advances in Heterogeneous Photocatalysis for Treatment of Toxic Metals and Arsenic. In *Nanomaterials for Environmental Protection*; 2014; pp. 143–167 ISBN 9781118845530.
130. Vera, M.L.; Traid, H.D.; Henrikson, E.R.; Ares, A.E.; Litter, M.I. Heterogeneous Photocatalytic Cr(VI) Reduction with Short and Long Nanotubular TiO₂ Coatings Prepared by Anodic Oxidation. *Mater. Res. Bull.* **2018**, 97, 150–157, doi:<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.013>.
131. Litter, M.I.; San Román, E.; Grela, the late M.A.; Meichtry, J.M.; Rodríguez, H.B. Sensitization of TiO₂ by Dyes: A Way to Extend the Range of Photocatalytic Activity of TiO₂ to the Visible Region. In *Visible Light-Active Photocatalysis*; 2018; pp. 253–282 ISBN 9783527808175.
132. Singha, N.R.; Karmakar, M.; Mahapatra, M.; Mondal, H.; Dutta, A.; Deb, M.; Mitra, M.; Roy, C.; Chattopadhyay, P.K. An in Situ Approach for the Synthesis of a Gum Ghatti-g-Interpenetrating Terpolymer Network Hydrogel for the High-Performance Adsorption Mechanism Evaluation of Cd(II), Pb(II), Bi(III) and Sb(III). *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 8078–8100, doi:10.1039/C8TA01106K.
133. Simonin, J.-P. On the Comparison of Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Rate Laws in the Modeling of Adsorption Kinetics. *Chem. Eng. J.* **2016**, 300, 254–263, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
134. Al-Ghouti, M.A.; Al-Absi, R.S. Mechanistic Understanding of the Adsorption and Thermodynamic Aspects of Cationic Methylene Blue Dye onto Cellulosic Olive Stones Biomass from Wastewater. *Sci. Rep.* **2020**, 10, 15928, doi:10.1038/s41598-020-72996-3.
135. Shahrabadi, A.; Daghbandan, A.; Arabiyou, M. Experimental Investigation of the Adsorption Process of the Surfactant-Nanoparticle Combination onto the Carbonate Reservoir Rock Surface in the Enhanced Oil Recovery (EOR) Process. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* **2022**, 6, 100036, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100036>.
136. Sposito, G. *The Chemistry of Soils*; Second.; Oxford University Press, Inc.: New York, 2008; ISBN 9780195313697.
137. Thompson, A.; Goyne, K.W. Introduction to the Sorption of Chemical Constituents

- in Soils. *Nat. Educ. Knowl.* **2012**, 4, 7.
138. Díaz-Marín, C.D.; Zhang, L.; Lu, Z.; Alshrah, M.; Grossman, J.C.; Wang, E.N. Kinetics of Sorption in Hygroscopic Hydrogels. *Nano Lett.* **2022**, 22, 1100–1107, doi:10.1021/acs.nanolett.1c04216.
 139. Skwarczynska-Wojas, A.L.; Chacuk, A.; Modrzejewska, Z.; Puskarewicz, A. Sorption of Calcium by Chitosan Hydrogel: Kinetics and Equilibrium. *Desalination* **2022**, 540, doi:10.1016/j.desal.2022.116024.
 140. Peng, J.; Yuan, H.; Ren, T.; Liu, Z.; Qiao, J.; Ma, Q.; Guo, X.; Ma, G.; Wu, Y. Fluorescent Nanocellulose-Based Hydrogel Incorporating Titanate Nanofibers for Sorption and Detection of Cr(VI). *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, 215, 625–634, doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2022.06.148.
 141. Cruz, H.; Yap Gabon, M.; Salehin, S.; Seviour, T.; Laycock, B.; Pikaar, I. Magnetic Poly(Acrylic Acid)-Based Hydrogels for Rapid Ammonium Sorption and Efficient Sorbent Separation from Sewage. *Environ. Sci. Ecotechnology* **2021**, 6, 100097, doi:10.1016/J.ESE.2021.100097.
 142. Luo, Q.; He, S.; Huang, Y.; Lei, Z.; Qiao, J.; Li, Q.; Xu, D.; Guo, X.; Wu, Y. Non-Toxic Fluorescent Molecularly Imprinted Hydrogel Based on Wood-Derived Cellulose Nanocrystals and Carbon Dots for Efficient Sorption and Sensitive Detection of Tetracycline. *Ind. Crops Prod.* **2022**, 177, 114528, doi:10.1016/J.INDCROP.2022.114528.
 143. Velázquez-Gutiérrez, S.K.; Alpizar-Reyes, E.; Guadarrama-Lezama, A.Y.; Báez-González, J.G.; Alvarez-Ramírez, J.; Pérez-Alonso, C. Influence of the Wall Material on the Moisture Sorption Properties and Conditions of Stability of Sesame Oil Hydrogel Beads by Ionic Gelation. *LWT* **2021**, 140, 110695, doi:10.1016/J.LWT.2020.110695.
 144. Rudzinski, W.; Plazinski, W. Theoretical Description of the Kinetics of Solute Adsorption at Heterogeneous Solid/Solution Interfaces: On the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetics Models. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 5827–5840, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.038.
 145. Ho, Y.S.; McKay, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.* **1999**, 34, 451–465, doi:https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
 146. Krstić, V. Chapter 14 - Role of Zeolite Adsorbent in Water Treatment. In *Micro and Nano Technologies*; Bhanvase, B., Sonawane, S., Pawade, V., Pandit, A.B.T.-H. of N. for W.T., Eds.; Elsevier, 2021; pp. 417–481 ISBN 978-0-12-821496-1.
 147. Dahri, M.K.; Kooh, M.R.R.; Lim, L.B.L. Application of Casuarina Equisetifolia

- Needle for the Removal of Methylene Blue and Malachite Green Dyes from Aqueous Solution. *Alexandria Eng. J.* **2015**, *54*, 1253–1263, doi:10.1016/j.aej.2015.07.005.
148. Lagergren, S. Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. *Zeitschrift für Chemie und Ind. der Kolloide* **1899**, *24*, 39.
 149. Agbovi, H.K.; Wilson, L.D. 1 - Adsorption Processes in Biopolymer Systems: Fundamentals to Practical Applications. In; Kalia, S.B.T.-N.P.-B.G.A. for W.T., Ed.; Elsevier, 2021; pp. 1–51 ISBN 978-0-12-820541-9.
 150. Weber, W.J.; Morris, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* **1963**, *89*, 31–59, doi:10.1061/JSEDAI.0000430.
 151. Tadros, T. Adsorption Isotherm BT - Encyclopedia of Colloid and Interface Science. In; Tadros, T., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; p. 2 ISBN 978-3-642-20665-8.
 152. Brusseau, M.L.; Chorover, J. Chemical Processes Affecting Contaminant Transport and Fate. In *Environmental and Pollution Science*; Brusseau, M.L., Pepper, I.L., Gerba, C.P.B.T.-E. and P.S. (Third E., Eds.; Academic Press, 2019; pp. 113–130 ISBN 978-0-12-814719-1.
 153. Al-Ghouti, M.A.; Da'ana, D.A. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *393*, 122383, doi:10.1016/J.JHAZMAT.2020.122383.
 154. Ayawei, N.; Ebelegi, A.N.; Wankasi, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *J. Chem.* **2017**, *2017*, 3039817, doi:10.1155/2017/3039817.
 155. Popoola, L.T. Characterization and Adsorptive Behaviour of Snail Shell-Rice Husk (SS-RH) Calcined Particles (CPs) towards Cationic Dye. *Heliyon* **2019**, *5*, e01153, doi:10.1016/J.HELİYON.2019.E01153.
 156. Santoso, S.P.; Bundjaja, V.; Angkawijaya, A.E.; Gunarto, C.; Go, A.W.; Yuliana, M.; Tran-Nguyen, P.L.; Hsieh, C.W.; Ju, Y.H. One-Step Synthesis of Nitrogen-Grafted Copper-Gallic Acid for Enhanced Methylene Blue Removal. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 12021, doi:10.1038/s41598-021-91484-w.
 157. Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403, doi:10.1021/ja02242a004.
 158. Freundlich, H. Of the Adsorption of Gases. Section II. Kinetics and Energetics of Gas Adsorption. Introductory Paper to Section II. *Trans. Faraday Soc.* **1932**, *28*, 195–201.
 159. Pholosi, A.; Naidoo, E.B.; Ofomaja, A.E. Intraparticle Diffusion of Cr(VI) through Biomass and Magnetite Coated Biomass: A Comparative Kinetic and Diffusion

- Study. *South African J. Chem. Eng.* **2020**, 32, 39–55, doi:10.1016/J.SAJCE.2020.01.005.
160. Temkin, M.I. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physiochim. URSS* **1940**, 12, 327–356.
 161. Dubinin, M.M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* **1960**, 60, 235–241, doi:10.1021/cr60204a006.
 162. Shukla, P.R.; Chong, S.; Pan, G.-T.; Wang, S.; Ang, M.; Rudolph, V. Adsorption of Phenolic Contaminants from Water on Activated Carbon: An Insight into Single and Multicomponent Adsorption Isotherms. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2019**, 14, e2372, doi:https://doi.org/10.1002/apj.2372.
 163. Kinniburgh, D.G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20, 895–904, doi:10.1021/es00151a008.
 164. Dodge, Y. Coefficient of Determination BT. In *The Concise Encyclopedia of Statistics*; Springer New York: New York, NY, 2008; pp. 88–91 ISBN 978-0-387-32833-1.
 165. Dodge, Y. Chi-Square Goodness of Fit Test BT. In *The Concise Encyclopedia of Statistics*; Springer New York: New York, NY, 2008; pp. 72–76 ISBN 978-0-387-32833-1.
 166. Pearson, K. X. On the Criterion That a given System of Deviations from the Probable in the Case of a Correlated System of Variables Is Such That It Can Be Reasonably Supposed to Have Arisen from Random Sampling. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1900**, 50, 157–175, doi:10.1080/14786440009463897.
 167. Kumar, K.V.; Porkodi, K.; Rocha, F. Comparison of Various Error Functions in Predicting the Optimum Isotherm by Linear and Non-Linear Regression Analysis for the Sorption of Basic Red 9 by Activated Carbon. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 150, 158–165, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.020.
 168. Mohamed, M.A.; Jaafar, J.; Ismail, A.F.; Othman, M.H.D.; Rahman, M.A. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Membrane Characterization*; Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D.B.T.-M.C., Eds.; Elsevier, 2017; pp. 3–29 ISBN 978-0-444-63776-5.
 169. Al Thaher, Y.; Satoof, A.; Kamal, A.; Almani, D.; Shaban, D.; Kassab, G.; Surchi, H.; Abu-Qtaish, H.; Fatouh, J.; Ajaleh, S.A. Instrumental Analytical Techniques for Physicochemical Characterization of Bio-Nanomaterials. In *Handbook on Nanobiomaterials for Therapeutics and Diagnostic Applications*; Anand, K., Saravanan, M., Chandrasekaran, B., Kanchi, S., Jeeva Panchu, S., Chen, Q.B.T.-

- H. on N. for T. and D.A., Eds.; Elsevier, 2021; pp. 133–150 ISBN 978-0-12-821013-0.
170. Stockin, K.A.; Pantos, O.; Betty, E.L.; Pawley, M.D.M.; Doake, F.; Masterton, H.; Palmer, E.I.; Perrott, M.R.; Nelms, S.E.; Machovsky-Capuska, G.E. Fourier Transform Infrared (FTIR) Analysis Identifies Microplastics in Stranded Common Dolphins (*Delphinus Delphis*) from New Zealand Waters. *Mar. Pollut. Bull.* **2021**, *173*, 113084, doi:<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113084>.
 171. Singh, M.K.; Singh, A. Fourier Transform Infrared (FTIR) Analysis. In *Characterization of Polymers and Fibres*; Singh, M.K., Singh, A.B.T.-C. of P. and F., Eds.; Woodhead Publishing, 2022; pp. 295–320 ISBN 978-0-12-823986-5.
 172. Singh, M.K.; Singh, A. Thermal Characterization of Materials Using Differential Scanning Calorimeter. In *The Textile Institute Book Series*; Singh, M.K., Singh, A.B.T.-C. of P. and F., Eds.; Woodhead Publishing, 2022; pp. 201–222 ISBN 978-0-12-823986-5.
 173. Goel, H.; Saini, K.; Razdan, K.; Khurana, R.K.; Elkordy, A.A.; Singh, K.K. In Vitro Physicochemical Characterization of Nanocarriers: A Road to Optimization. In *Nanoparticle Therapeutics Production Technologies, Types of Nanoparticles, and Regulatory Aspects*; Kesharwani, P., Singh, K.K.B.T.-N.T., Eds.; Academic Press, 2022; pp. 133–179 ISBN 978-0-12-820757-4.
 174. Koshy, O.; Subramanian, L.; Thomas, S. Differential Scanning Calorimetry in Nanoscience and Nanotechnology. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*; Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A.K., Mishra, R.K.B.T.-T. and R.M.T. for N.C., Eds.; Elsevier, 2017; pp. 109–122 ISBN 978-0-323-46139-9.
 175. Tomoda, B.T.; Yassue-Cordeiro, P.H.; Ernesto, J.V.; Lopes, P.S.; Péres, L.O.; da Silva, C.F.; de Moraes, M.A. Characterization of Biopolymer Membranes and Films: Physicochemical, Mechanical, Barrier, and Biological Properties. In *Biopolymer Membranes and Films: Health, Food, Environment, and Energy Applications*; de Moraes, M.A., da Silva, C.F., Vieira, R.S.B.T.-B.M. and F., Eds.; Elsevier, 2020; pp. 67–95 ISBN 978-0-12-818134-8.
 176. Loganathan, S.; Valapa, R.B.; Mishra, R.K.; Pugazhenth, G.; Thomas, S. Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*; Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A.K., Mishra, R.K.B.T.-T. and R.M.T. for N.C., Eds.; Elsevier, 2017; pp. 67–108 ISBN 978-0-323-46139-9.
 177. Singh, M.K.; Singh, A. Thermogravimetric Analyzer. In *The Textile Institute Book*

- Series*; Singh, M.K., Singh, A.B.T.-C. of P. and F., Eds.; Woodhead Publishing, 2022; pp. 223–240 ISBN 978-0-12-823986-5.
178. Ghodke, S.A.; Maheshwari, U.; Gupta, S.; Sonawane, S.H.; Bhanvase, B.A. Nanomaterials for Adsorption of Pollutants and Heavy Metals: Introduction, Mechanism, and Challenges. In *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment*; Bhanvase, B., Sonawane, S., Pawade, V., Pandit, A.B.T.-H. of N. for W.T., Eds.; Elsevier, 2021; pp. 343–366 ISBN 978-0-12-821496-1.
 179. Parvez, K. Characterization Techniques of Two-Dimensional Nanomaterials. In *Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials*; Nurunnabi, M., McCarthy, J.R.B.T.-B.A. of G. and 2D N., Eds.; Elsevier, 2019; pp. 27–41 ISBN 978-0-12-815889-0.
 180. Nasrazadani, S.; Hassani, S. Modern Analytical Techniques in Failure Analysis of Aerospace, Chemical, and Oil and Gas Industries. In *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*; Makhlof, A.S.H., Aliofkhaezai, M.B.T.-H. of M.F.A. with C.S. from the O. and G.I., Eds.; Butterworth-Heinemann, 2016; pp. 39–54 ISBN 978-0-08-100117-2.
 181. International Atomic Energy Agency *Radiation Safety of Gamma , Electron and X Ray Irradiation Facilities, Specific Safety Guide No. SSG-8*; IAEA: Vienna, 2010; ISBN 978– 92–0–103710–7.
 182. Knoll, G.F. *Radiation Detection and Measurement*; Welter, J., Matteson, D., Eds.; 4th ed.; Hoboken, N.J. : John Wiley: Hoboken, USA, 2010; ISBN 978-0-470-13148-0.
 183. Shultis, J.K.; Faw, R. *Fundamentals of Nuclear Science and Engineering*; Second.; CRC Press Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2008; ISBN 978-1-4200-5135-3.
 184. Fosso-Kankeu, E.; Koen, C.M.; Pandey, S. Efficient Removal of Cationic Dye on K-Carrageenan–Based Hydrogel. In Proceedings of the 17th JOHANNESBURG Int’l Conference on Science, Engineering, Technology & Waste Management (SETWM-19); Universal Researchers: Johannesburg, 2019; pp. 161–166.
 185. Ikram, M.; Hassan, J.; Raza, A.; Haider, A.; Naz, S.; Ul-Hamid, A.; Haider, J.; Shahzadi, I.; Qamar, U.; Ali, S. Photocatalytic and Bactericidal Properties and Molecular Docking Analysis of TiO₂nanoparticles Conjugated with Zr for Environmental Remediation. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 30007–30024, doi:10.1039/d0ra05862a.
 186. Fu, H.; Zhou, Z.; Zheng, S.; Xu, Z.; Alvarez, P.J.J.; Yin, D.; Qu, X.; Zhu, D. Dissolved Mineral Ash Generated by Vegetation Fire Is Photoactive under the Solar

- Spectrum. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, 52, 10453–10461, doi:10.1021/acs.est.8b03010.
187. Hu, S.; Li, H.; Wang, P.; Liu, C.; Shi, Z.; Li, F.; Liu, T. Interfacial Photoreactions of Cr(VI) and Oxalate on Lepidocrocite Surface under Oxidic and Acidic Conditions: Reaction Mechanism and Potential Implications for Contaminant Degradation in Surface Waters. *Chem. Geol.* **2021**, 583, 120481, doi:10.1016/J.CHEMGEO.2021.120481.
 188. Spinks, J.W.T.; Woods, R.J. *An Introduction to Radiation Chemistry*; Third.; Wiley-Interscience: New York, 1990; ISBN 0471614033 9780471614036.
 189. Molina Higgins, M.C.; Clifford, D.M.; Rojas, J. V. Au@TiO₂ Nanocomposites Synthesized by X-Ray Radiolysis as Potential Radiosensitizers. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 427, 702–710, doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.094.
 190. Youkhana, E.Q.; Feltis, B.; Blencowe, A.; Geso, M. Titanium Dioxide Nanoparticles as Radiosensitisers: An in Vitro and Phantom-Based Study. *Int. J. Med. Sci.* **2017**, 14, 602–614, doi:10.7150/ijms.19058.
 191. Rezaei-Tavirany, M.; Dolat, E.; Hasanzadeh, H.; Seyyedi, S.S.; Semnani, V.; Sobhi, S. TiO₂ Nanoparticle as a Sensitizer Drug in Radiotherapy: In Vitro Study. *Iran. J. Cancer Prev.* **2013**, 6, 10–12.
 192. Czechowska-Biskup, R.; Wach, R.A.; Stojek, P.; Kamińska, M.; Rosiak, J.M.; Ulański, P. Synthesis of Chitosan and Carboxymethyl Chitosan Hydrogels by Electron Beam Irradiation. *Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv.* **2016**, 21, doi:10.15259/PCACD.21.03.
 193. Schindler, A.; Doedt, M.; Gezgün, Ş.; Menzel, J.; Schmölder, S. Identification of Polymers by Means of DSC, TG, STA and Computer-Assisted Database Search. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, 129, 833–842, doi:10.1007/s10973-017-6208-5.
 194. Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry*; Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, 1981; ISBN 0-13-170258-0.
 195. Belman Flores, C.E. Síntesis y Caracterización de Partículas de N-Obtención de Nanogeles Sensibles Al PH, Centro de Investigación Científica de Yucatán , A . C ., 2020.
 196. Speight, J.G. Hydrocarbons from Coal. In *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*; Speight, J.G., Ed.; Elsevier: Boston, 2020; pp. 193–242 ISBN 978-0-12-809923-0.
 197. Oppenländer, T. Why UV and Oxidation / Disinfection ? In *Photochemical Purification of Water and Air*; Wiley-VCH Verlag, 2003; pp. 19–36 ISBN 9783527305636.

198. Metreveli, N.; Namicheishvili, L.; Jariashvili, K.; Dgebuadze, M.; Chikvaidze, E.; Sionkowska, A. Identification of Free Radicals Induced by UV Irradiation in Collagen Water Solutions. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2008**, *93*, 61–65, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2008.06.003>.
199. Allouss, D.; Essamlali, Y.; Amadine, O.; Chakir, A.; Zahouily, M. Response Surface Methodology for Optimization of Methylene Blue Adsorption onto Carboxymethyl Cellulose-Based Hydrogel Beads: Adsorption Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Reusability Studies. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 37858–37869, doi:10.1039/c9ra06450h.
200. Singh, R.; Munya, V.; Are, V.N.; Nayak, D.; Chattopadhyay, S. A Biocompatible, PH-Sensitive, and Magnetically Separable Superparamagnetic Hydrogel Nanocomposite as an Efficient Platform for the Removal of Cationic Dyes in Wastewater Treatment. *ACS Omega* **2021**, *6*, 23139–23154, doi:10.1021/acsomega.1c02720.
201. Oppenländer, T. Interaction of UV / VIS Radiation with Matter. In *Photochemical Purification of Water and Air*; Wiley-VCH Verlag, 2003; pp. 37–78 ISBN 9783527305636.
202. Tang, Q.; Lin, J.; Wu, Z.; Wu, J.; Huang, M.; Yang, Y. Preparation and Photocatalytic Degradability of TiO₂/Polyacrylamide Composite. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2214–2220, doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.01.054.
203. Scheiger, J.M.; Levkin, P.A. Hydrogels with Preprogrammable Lifetime via UV-Induced Polymerization and Degradation. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1909800, doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.201909800>.
204. Huynh, C.T.; Nguyen, M.K.; Naris, M.; Tonga, G.Y.; Rotello, V.M.; Alsberg, E. Light-Triggered RNA Release and Induction of HMSC Osteogenesis via Photodegradable, Dual-Crosslinked Hydrogels. *Nanomedicine* **2016**, *11*, 1535–1550, doi:10.2217/nnm-2016-0088.
205. Hong, B.M.; Park, S.A.; Park, W.H. Effect of Photoinitiator on Chain Degradation of Hyaluronic Acid. *Biomater. Res.* **2019**, *23*, 21, doi:10.1186/s40824-019-0170-1.
206. Doğan, M. Ultraviolet Light Accelerates the Degradation of Polyethylene Plastics. *Microsc. Res. Tech.* **2021**, *84*, 2774–2783, doi:<https://doi.org/10.1002/jemt.23838>.
207. Meichtry, J.M.; Colbeau-Justin, C.; Custo, G.; Litter, M.I. Preservation of the Photocatalytic Activity of TiO₂ by EDTA in the Reductive Transformation of Cr(VI). Studies by Time Resolved Microwave Conductivity. *Catal. Today* **2014**, *224*, 236–243, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.021>.
208. Meichtry, J.M.; Colbeau-Justin, C.; Custo, G.; Litter, M.I. TiO₂-Photocatalytic

- Transformation of Cr(VI) in the Presence of EDTA: Comparison of Different Commercial Photocatalysts and Studies by Time Resolved Microwave Conductivity. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *144*, 189–195, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.032>.
209. Navío, J.A.; Testa, J.J.; Djedjeian, P.; Padrón, J.R.; Rodríguez, D.; I. Litter, M. Iron-Doped Titania Powders Prepared by a Sol–Gel Method.: Part II: Photocatalytic Properties. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *178*, 191–203, doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00286-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00286-5).

ANEXOS



ANEXO 1

Ensayos para determinar la mejor relación de concentración de polisacáridos – acrilamida para la obtención de hidrogeles

Se prepararon soluciones con dos componentes, un reticulante y un polisacárido. Los reticulantes utilizados fueron: acrilamida (Aam), alcohol polivinílico (PVA) y polivinilpirrolidona (PVP). Los polisacáridos utilizados fueron: gomas de guarango (o de tara, TG), quitosano (Qui) e inulina (Inu).

Las tres relaciones propuestas entre los dos componentes se fijaron en un rango de 20 a 80% en porcentaje peso/volumen (w/v) o volumen/volumen (v/v) según el componente, como se observa en la Tabla A1.1. Algunas soluciones polimerizaron mientras se las obtenía y, por lo tanto, fueron descartadas del experimento, de manera que, de las 27 soluciones posibles, 19 fueron aptas para trabajar posteriormente.

Antes de su irradiación, las soluciones fueron colocadas en bolsas de polietileno con cierre hermético, y se ubicaron dentro de la cámara de irradiación a una distancia de 20 cm en dirección radial de la fuente de ^{60}Co y a 20 cm de altura respecto al piso, como se observa en la Figura A1.1 a. En esas condiciones, la tasa de dosis fue de $0,10 \text{ kGy h}^{-1}$. Para disminuir el tiempo de irradiación, se ubicaron las muestras a 10 cm en dirección radial respecto de la fuente; en ese caso, la tasa de dosis fue de $0,18 \text{ kGy h}^{-1}$.

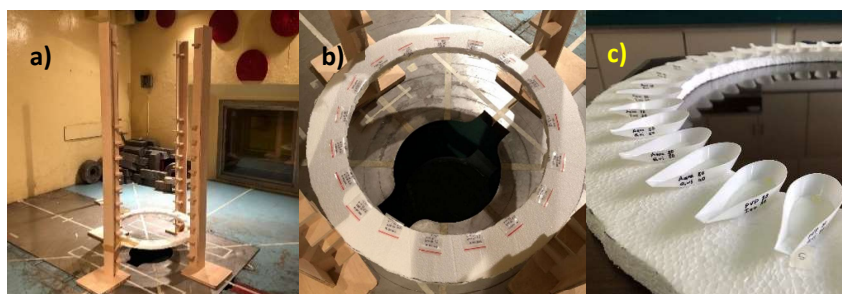


Figura A1.1. Ubicación de las muestras dentro de la cámara de irradiación: a) configuración completa, b) soluciones en bolsa y c) soluciones en recipiente abierto

Tabla A1. 1. Dosis absorbidas promedio y tasa de dosis promedios de los dosímetros en las 47 posiciones y según las cuatro posiciones cardinales según la fuente de ^{60}Co

No.	Componentes	Relación (%)
1	Aam-TG	60-40 v/v
2		70-30 v/v
3		80-20 v/v
4	Aam-Qui	20-80 v/v
5		50-50 v/v
6		80-20 v/v
7	Aam-Inu	70-30 w/v
8		80-20 w/v
9	PVA-TG	20-80 w/v
10		50-50 w/v
11		80-20 w/v
12	PVA-Qui	20-80 v/v
13		50-50 v/v
14	PVA- Inu	80-20 w/v
15	PVP-TG	20-80 w/v
16		50-50 w/v
17		80-20 w/v
18	PVP-Qui	20-80 v/v
19	PVP-Inu	80-20 w/v

Para mantener las bolsas con las soluciones en una posición definida, se las sujetó con un anillo de poliestireno expandido, inmovilizado por unos soportes de madera, como se puede ver en las Figuras A1.1 a y b.

Las dosis a las que fueron irradiadas las 19 soluciones fueron: 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 50 kGy. A las bolsas con solución no se les sacó el aire al cerrarlas herméticamente, de modo que quedaron infladas con aire dentro.

Los resultados mostraron que la única solución que gelificó a partir de los 10 kGy fue la de Aam-Inu y a los 50 kGy gelificaron también soluciones de Aam-TG y PVA-TG. Además, se notó que el aire dentro de las bolsas se había consumido.

En otro experimento, se irradiaron las 19 soluciones en bolsas a 18 kGy, eliminando el aire interior. En estas condiciones, no se obtuvo la gelificación de ninguna solución. Se determinó, por lo tanto, que las soluciones requieren aire durante toda la irradiación para que ocurra la gelificación.

Otro experimento consistió en irradiar las soluciones en recipientes de polipropileno abiertos. En esta configuración, 15 de las 19 soluciones gelificaron, y la dosis utilizada fue 28 kGy. Por consiguiente, se irradiaron las 15 soluciones a dosis de 3, 5, 11, 15, 20 y 25 kGy en recipientes abiertos, como se observa en la Figura A.1.1 c).

El tratamiento posterior de los hidrogeles obtenidos fue agitarlos a 300 rpm en 100 mL de agua desionizada por 48 h, de manera de eliminar todos los residuos de reactivos que pudieran no polimerizar (estos residuos se solubilizarán en agua si son solubles en ella como la acrilamida, caso contrario flotarán como la inulina). Después se secaron por 72 h hasta peso constante. De los 15 hidrogeles tratados, 7 de ellos no se disolvieron ni despedazaron después de la agitación con agua, presentando una estructura apta para su uso en el tratamiento de aguas.

Luego de este tratamiento, se obtuvieron el porcentaje de gelación y el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles. Los valores obtenidos se presentan en la Figura A1.2. Se vio que, a 5 kGy, la mayoría de hidrogeles absorbieron agua entre 1200 y 1600% de su peso inicial, con un grado de gelación entre 65 y 85%.

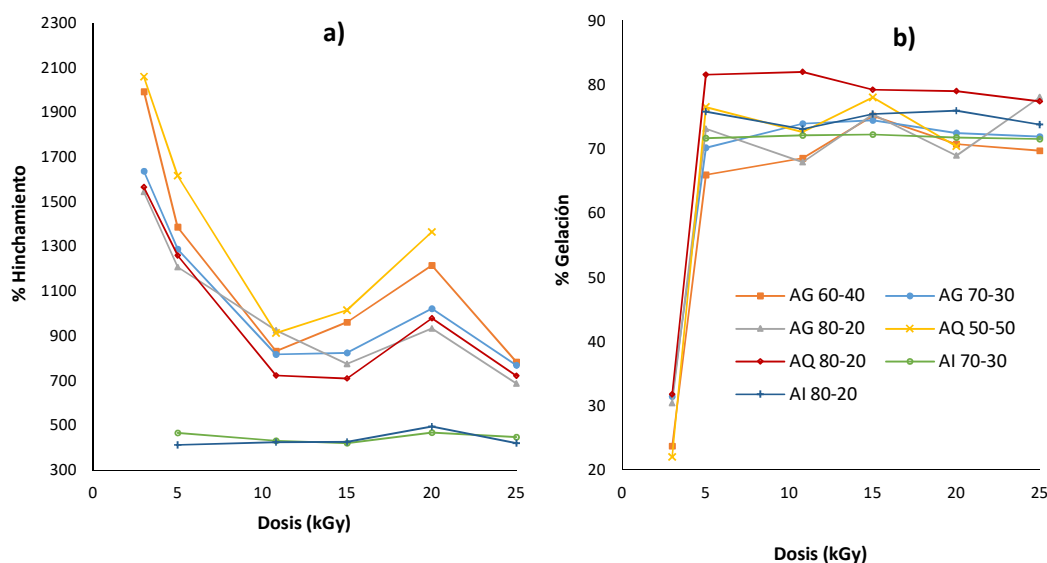


Figura A1.2. a) Porcentaje de hinchamiento y b) porcentaje de gelación de los hidrogeles obtenidos entre 3 y 25 kGy

De las soluciones de cada polisacárido se seleccionó una, la que mostró mayor grado de gelación para TG e Inu, sin embargo para quitosano se eligió la de menor gelación porque su captación de agua fue mejor, así las tres soluciones seleccionadas fueron: Aam-TG relación 70:30, Aam-Qui relación 50:50 y acrilamida-Inu relación 80:20.

Se irradiaron a dosis de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 kG seis soluciones (de Aam-TG relación 70:30, Aam-Qui relación 50:50 y Aam-Inu relación 80:20, y tres soluciones más de igual composición pero a las cuales se les añadió 0,5 g L⁻¹ de TiO₂). Se obtuvieron los resultados de porcentaje de gelación, porcentaje de hinchamiento en agua y pérdida de material de los seis hidrogeles formados mediante irradiación con las cinco dosis aplicadas.

Se determinó que los hidrogeles formados a 7,5 kGy tuvieron el mejor comportamiento al presentar alto porcentaje de gelación, buen porcentaje de hinchamiento y menor pérdida de material después de dos hidrataciones. Por lo tanto, se seleccionó la dosis de 7,5 kGy como la más adecuada para la formación de los hidrogeles.

Se obtuvieron por diez ocasiones los seis hidrogeles seleccionados. Sus valores de porcentaje de gelación e hinchamiento se muestran en la Figura A.1.3. Se evidenció que los hidrogeles que contienen gomas de TG e Inu muestran un comportamiento homogéneo, dado que los valores del grado de gelación, relacionado con la formación de enlaces, están alrededor del 80%, y la capacidad de absorber agua, representada por el grado de hinchamiento, está en aproximadamente 1200% para los hidrogeles de gomas de TG y 800%, para los de Inu.

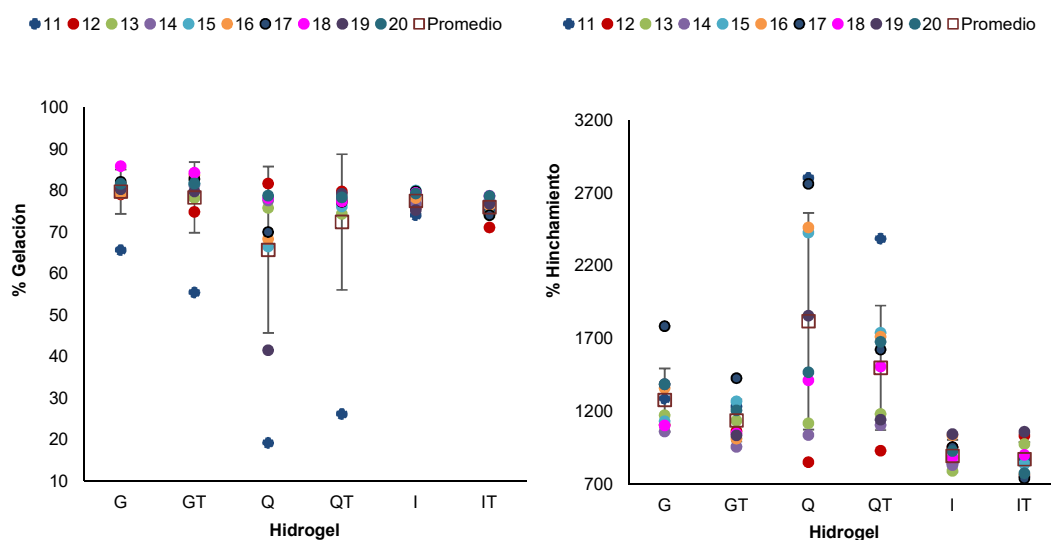


Figura A.1.3. a) Porcentaje de gelación y b) porcentaje de hinchamiento, de los hidrogeles de: guarango(G), guarango con TiO_2 (GT), quitosano (Q), quitosano con TiO_2 (QT), inulina(I) e inulina con TiO_2 (IT), irradiados a 7,5 kGy

Por su parte, los hidrogeles que contienen Qui en su estructura presentaron el peor comportamiento, pues las barras de error denotan la variación en el grado de gelación, que inclusive presenta valores menores al 50%. Esto se traduce en la gran variación de la capacidad de absorción de agua, que fluctúa entre 900 y 2700%, lo que demuestra que utilizar los hidrogeles con Qui dará una gran incerteza en los resultados del trabajo que se llevará a cabo más adelante.

Por esa razón, para los ensayos subsiguientes, se utilizarán únicamente los hidrogeles que contienen gomas de TG e Inu.

ANEXO 2

Evaluación del uso de nanopartículas de TiO_2 en suspensiones de varias concentraciones para incluirlas en los hidrogeles

Para evaluar el desempeño de los hidrogeles con nanopartículas de TiO_2 , se utilizaron hidrogeles de Inu-PVA (60:40) que se sumergieron en suspensiones de TiO_2 nanoparticulado, para promover la inserción de las nanopartículas en las redes de la matriz de los hidrogeles. Este método de inmersión se empleó en estas pruebas preliminares, pero, más adelante se utilizará la inclusión de las nanopartículas en la mezcla inicial de polisacárido-Aam previamente a la irradiación con rayos gamma, para la síntesis de hidrogeles.

Las concentraciones de las suspensiones de TiO_2 fueron de 0,5; 1 y 2 g L^{-1} y el tiempo de inmersión fue de 3 h. Después, los hidrogeles con TiO_2 se utilizaron en la degradación de azul de metileno (AM) (4,3 mg L^{-1} en agua) bajo luz UV por tiempos de 3 h y con agitación constante.

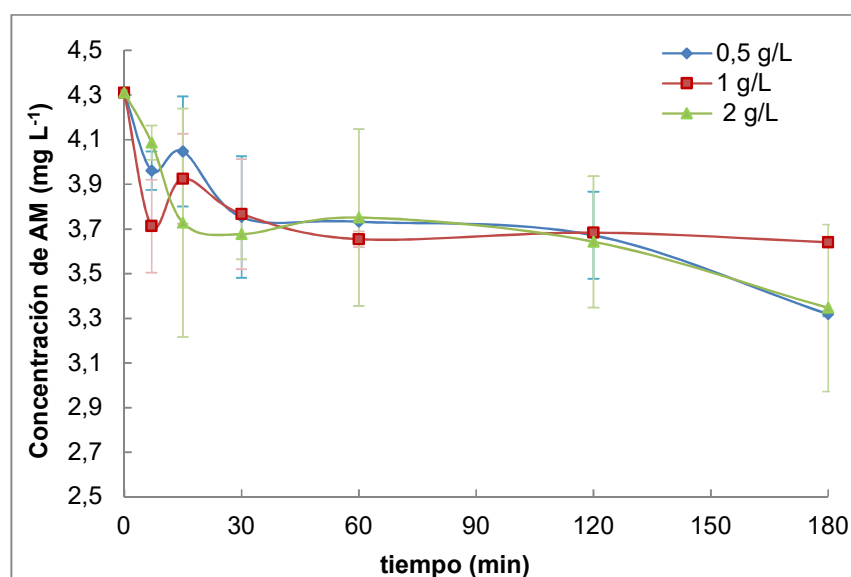


Figura A2.1. Remoción de AM por hidrogeles con TiO_2 provenientes de suspensiones de 0,5 a 2 g L^{-1} , durante 3h de exposición a luz UV

Los resultados mostraron que utilizando los hidrogeles sumergidos en suspensiones con 0,5 g/L de nanopartículas se obtuvo la mejor remoción de

colorante, de 23%, respecto a las otras dos concentraciones de TiO_2 . Por lo tanto, se seleccionó esa concentración de nanopartículas como la mejor para incluir en la matriz de los hidrogeles.

A continuación, se realizaron ensayos de remoción de AM bajo luz UV con los hidrogeles obtenidos con $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 y también se ensayó la remoción del colorante usando $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 suspendido en la solución de colorante. Los resultados se presentan en las Figuras A2.2 y A2.3.

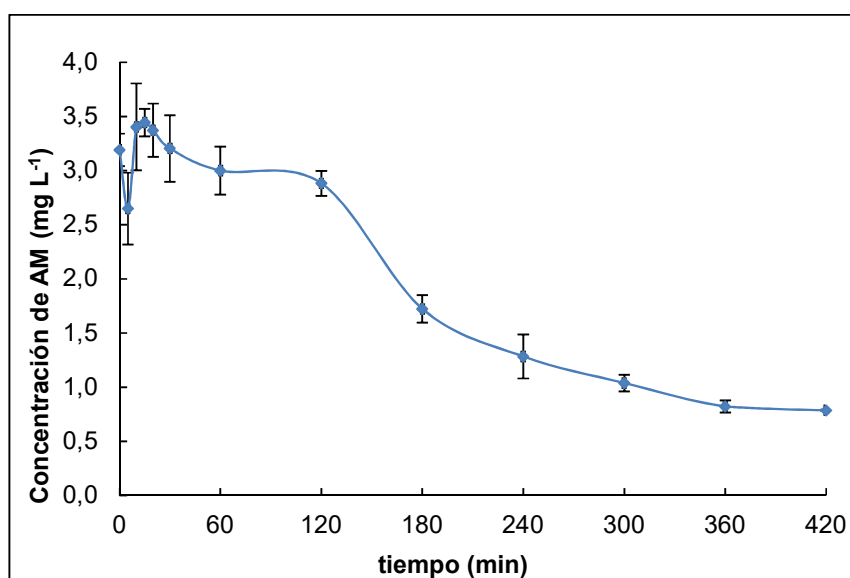


Figura A2.2. Degradación de AM con hidrogel- TiO_2 por fotocátalisis bajo luz UV

Se observó una disminución del 75% de la concentración de AM con el uso de los hidrogeles que contienen TiO_2 en su matriz, en cuatro horas de irradiación.

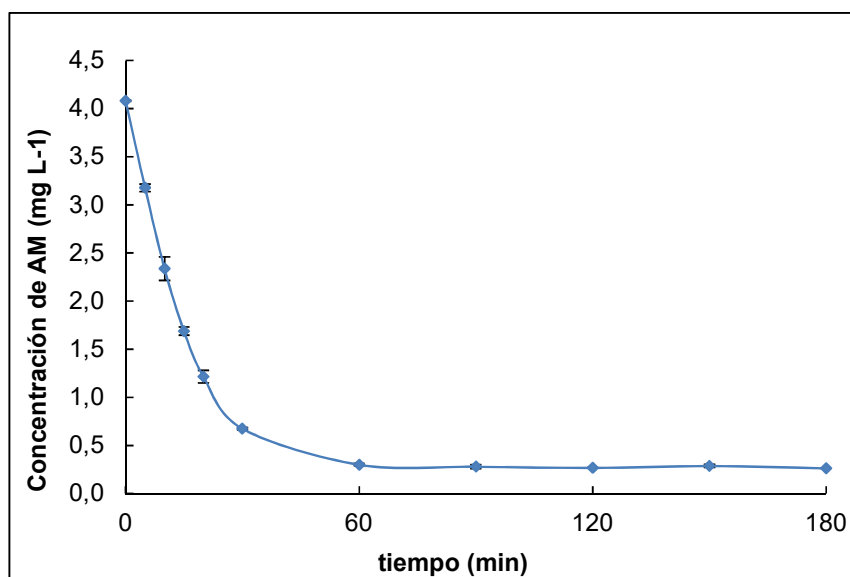


Figura A2.3. Remoción de AM con 0,5 g L⁻¹ de TiO₂ suspendido en la solución del colorante bajo luz UV

Por su parte, la disminución de la concentración del colorante usando nanopartículas de TiO₂ fue del 93% en tres horas de irradiación. Esto indica que el hidrogel es menos efectivo que el TiO₂ puro, probablemente por algún efecto de filtro del hidrogel respecto de la luz emitida. Otra razón es posiblemente que la cantidad de TiO₂ en el hidrogel sintetizado sea menor que la empleada inicialmente. Estas conclusiones deben verificarse con otros experimentos en el futuro.

ANEXO 3

Mapeo de dosis de las posiciones de ubicación de las muestras en la cámara de irradiación de la fuente de ^{60}Co

Para conocer en qué posición se debían colocar las muestras de las soluciones de polisacáridos y Aam para irradiarlas con fotones gamma para obtener una dosis homogénea en todas las muestras irradiadas, se realizó un mapeo de dosis dentro de la cámara de irradiación de la fuente de ^{60}Co a una altura de 20 cm desde el piso de la cámara y a una posición axial de 10 cm desde los lápices de la fuente de ^{60}Co .

Para esto, se colocaron 47 recipientes de polipropileno alrededor del anillo de soporte de poliestireno expandido (de 54 cm de diámetro interior y 74 cm de diámetro exterior), y en cada uno de los 47 recipientes se colocó un dosímetro de alanina en forma de *pellet*. Se irradió por 72 h entregando una dosis de 12 kGy a los dosímetros.

Se leyeron cada uno de los dosímetros de alanina irradiados en un espectrofotómetro de resonancia paramagnética electrónica (EPR) modelo e-scan marca Bruker (Alemania). En la Figura A3.1 se observa una imagen de las 47 posiciones en el anillo y del equipo EPR.

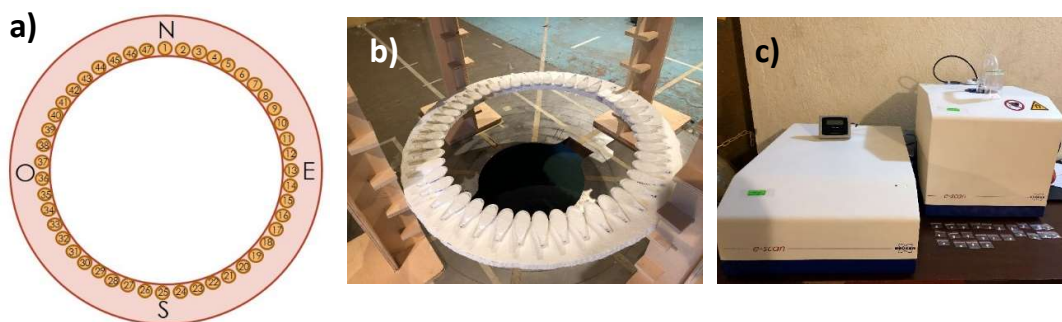


Figura A3. 1. a) Imagen de las 47 posiciones sobre el anillo de poliestireno, fotografías de: b) anillo soporte de poliestireno ubicado en la cámara de irradiación, con 47 recipientes de polipropileno con dosímetros de alanina, y c) espectrofotómetro EPR

En la Figura A3.2 se observa la distribución de los valores de dosis absorbidas leídas en las 47 posiciones con dosímetros de alanina, al aplicar una dosis de 12 kGy con la fuente de ^{60}Co , y en la Tabla A3.1 se presentan los valores promedios de dosis y tasas de dosis según la posición.

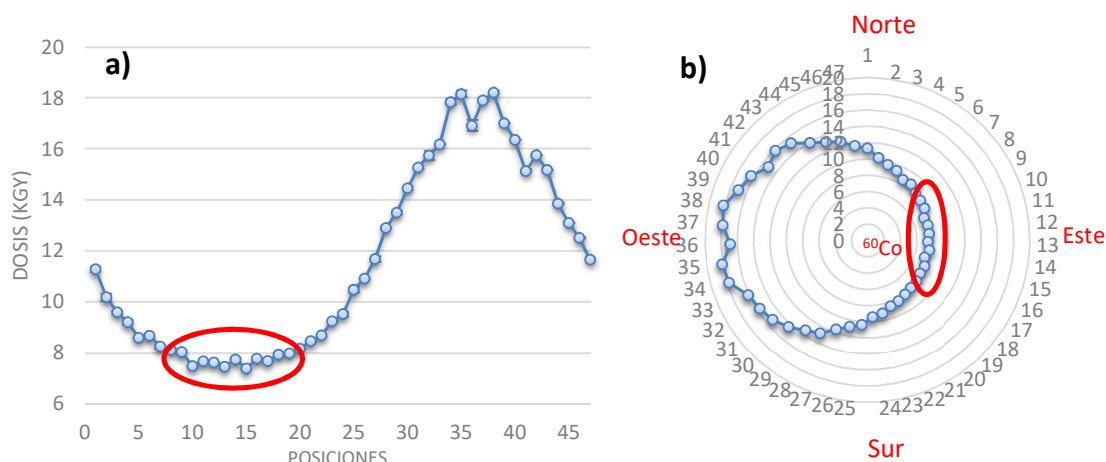


Figura A3.2. a) Dosis absorbidas en los dosímetros irradiados a 12 kGy en función de la posición sobre el anillo soporte, b) distribución radial de las dosis absorbidas de los dosímetros ubicados alrededor de la fuente de ^{60}Co

Tabla A3. 2. Dosis absorbidas promedio y tasa de dosis promedios de los dosímetros en las 47 posiciones y según las cuatro posiciones cardinales según la fuente de ^{60}Co

No. de Posiciones	Ubicación respecto a la fuente	Dosis promedio (kGy)	Tasa de dosis (kGy/h)
1-47	Norte	$11,5 \pm 3,7$	$0,158 \pm 0,019$
30-42	Sur	$16,4 \pm 1,2$	$0,140 \pm 0,016$
34-39	Oeste	$17,6 \pm 0,6$	$0,244 \pm 0,008$
10-17	Este	$7,5 \pm 0,2$	$0,106 \pm 0,002$

Se puede ver que las dosis absorbidas de las posiciones ubicadas en la zona Este de la fuente de ^{60}Co son las que presentan mayor homogeneidad de dosis con la

menor desviación estándar. Esto significa que se deben colocar las soluciones a irradiar entre las posiciones 8 y 11 sobre el anillo soporte, lo cual garantiza que las dosis absorbidas por esas muestras sean homogéneas.

ANEXO 4

Evaluación del mejor agente iniciador y las concentraciones empleadas en la síntesis de hidrogeles

Para sintetizar hidrogeles de polisacáridos y Aam con radicales libres generados por un iniciador, se utilizaron dos agentes iniciadores, persulfato de amonio (APS) y persulfato de potasio (KPS), en concentraciones de 2,0 [1] y 0,5 [2] g L⁻¹ para APS y 6,2 [3] y 4,6 [4] g L⁻¹ para KPS. Para las pruebas preliminares, se utilizó el polisacárido de goma de TG en concentración 0,5 % (w/v) con Aam en concentración 22% w/v y, se empleó N,N'-metilén-bis-acrilamida (MBA) como agente entrecruzante, en concentración de 6 g L⁻¹ [5].

Para obtener los hidrogeles de TG, se mezclaron en un vaso de precipitados 10 mL de solución de Aam-TG de proporción 70:30 (v/v), 5 mL de solución de MBA 6 g L⁻¹ y 5 mL de uno de los dos agentes iniciadores con una de las dos concentraciones mencionadas para cada uno. A cada solución preparada se la denominó S1, S2, S3 y S4 según el iniciador y la concentración utilizada (Tabla A4.1).

Tabla A4.1. Concentración y volumen utilizado de los componentes de cada hidrogel a sintetizar, utilizando dos iniciadores y dos concentraciones de cada iniciador

Solución	Concentración, volumen de TG, Aam y MBA	Iniciador / volumen	Concentración
S1	10 mL de solución Aam-TG, relación 70:30 (v/v) y 5 mL de solución MBA 6 g L ⁻¹	APS / 5 mL	2,0 g L ⁻¹
S2		APS / 5 mL	0,5 g L ⁻¹
S3		KPS / 5 mL	6,2 g L ⁻¹
S4		KPS / 5 mL	4,6 g L ⁻¹

Cada mezcla se agitó por 10 minutos con agitación magnética a 300 rpm, y después se colocó el vaso con la solución dentro de un baño termostático a una temperatura de constante de 70 °C. El vaso con la mezcla se mecía suavemente dentro del baño durante 18 minutos. Al cabo de ese tiempo, toda la mezcla líquida gelificó formando el hidrogel.

El hidrogel se retiró del vaso, se enjuagó varias veces con agua DI y para eliminar cualquier resto de material no gelificado, se colocó en un vaso de precipitados de 250 mL con 100 mL de agua DI. Se agitó en una plancha de calentamiento y agitación magnética por 66 h a 100 rpm y a temperatura ambiente. Se continuó la agitación por 6 h más, pero se elevó la temperatura a 70°C. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se retiró el hidrogel del agua y se enjuagó con agua DI. El hidrogel se cortó en pedazos, los que se pusieron a secar en una estufa a 50°C por 72 h hasta peso constante. Se almacenaron en un desecador.

Se determinaron la fracción de gel y el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles después de 4 h de sumergirlos en agua desionizada. Los resultados se observan en las Figuras A4.1 a y b.

Se vio que los hidrogeles sintetizados con APS presentaron más altas fracciones de gel que los sintetizados con KPS. La fracción de gel fue de 91% para los sintetizados con 2 g L⁻¹ de APS y 94% para los sintetizados con 0,5 g L⁻¹ de APS.

El porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles con menor concentración de APS y KPS fueron mayores con alrededor de 850% de captación de agua por gramo de hidrogel seco.

Dado que se querían sintetizar hidrogeles resistentes a la luz UV, es decir, conteniendo un número mayor de enlaces en su estructura tridimensional, se determinó de estos resultados que la mejor opción de iniciador sería APS, ya que los hidrogeles mostraron mayor grado de gelación.

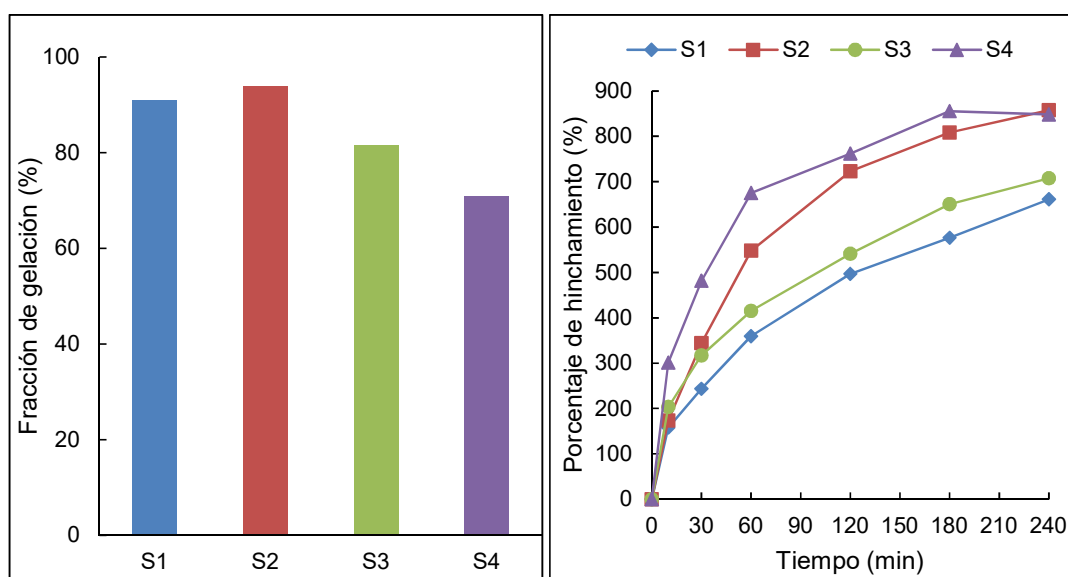


Figura A4.1. a) Fracción de gelación y b) porcentaje de hidratación de los hidrogeles sintetizados con APS (concentraciones S1 = 2 g L⁻¹, S2 = 0,5 g L⁻¹) y KPS (concentraciones S3 = 6,2 g L⁻¹, S4 = 4,6 g L⁻¹)

Para evaluar la efectividad de los hidrogeles como fotocatalizadores bajo luz UV, se los utilizó para estudiar la remoción de AM en solución acuosa 5 mg L⁻¹. Para ello, 5 mL de esta solución fueron vertidos en un tubo de ensayo de cuarzo de 10 mL.

Se registró el peso inicial de los hidrogeles secos y se añadieron a los tubos de ensayo como material sorbente, que se colocó en el interior del fotorreactor LZC-ORG, se expuso a 80 W de luz UV por 360 minutos bajo agitación magnética a 500 rpm.

Los resultados se presentan en la Figura A4.2.

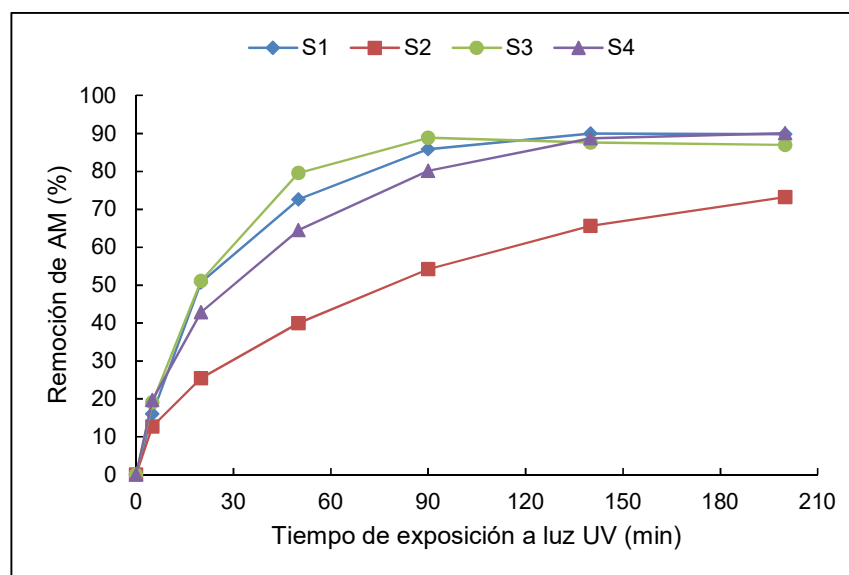


Figura A4.2. Porcentaje de AM degradado al utilizar luz UV e hidrogeles sintetizados con iniciadores APS (concentraciones S1 = 2 g L⁻¹, S2 = 0,5 g L⁻¹) y KPS (concentraciones S3 = 6,2 g L⁻¹, S4 = 4,6 g L⁻¹)

Se observó que, en primer lugar, todos los hidrogeles resistieron a la exposición a la luz UV sin perder su estructura tridimensional ni desintegrarse. Por otro lado, se vio que los mejores resultados para degradar AM se obtuvieron con los hidrogeles S1 y S4 con 90% de remoción de AM.

Por lo tanto, se estableció que el hidrogel S1 (obtenido con APS en concentración 2 g L⁻¹) fue la mejor opción para la remoción de AM, dado que fue el iniciador que logró la síntesis de los hidrogeles con más alta fracción de gelación alcanzada respecto a S4 (Figura A4.1.a).

Referencias

1. Olad A, Eslamzadeh M, Mirmohseni A (2019) Physicochemical evaluation of nanocomposite hydrogels with covalently incorporated poly(vinyl alcohol) functionalized graphene oxide. J Appl Polym Sci 136:48025. <https://doi.org/10.1002/app.48025>
2. Varaprasad K, Jayaramudu T, Sadiku ER (2017) Removal of dye by carboxymethyl cellulose, acrylamide and graphene oxide via a free radical polymerization process. Carbohydr Polym 164:186–194. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.094>
3. Singha NR, Dutta A, Mahapatra M, et al (2018) Guar gum-grafted terpolymer hydrogels for ligand-selective individual and synergistic adsorption: Effect of comonomer composition. ACS Omega 3:472–494. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01682>

4. Salama A, Shukry N, El-Sakhawy M. Carboxymethyl cellulose-g-poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) hydrogel as adsorbent for dye removal. *Int J Biol Macromol*. 2015 Feb;73:72-5. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.11.002. Epub 2014 Nov 7. PMID: 25450049
5. Fosso-Kankeu E, Koen CM, Pandey S (2019) Efficient Removal of Cationic Dye on k-carrageenan –based Hydrogel. 161–166. <https://doi.org/10.17758/eaes8.eap1119279>

ANEXO 5

Curva de calibración de azul de metileno (AM) obtenida y usada en los ensayos de fotodegradación

Se obtuvo la curva de calibración de la concentración de AM en función de la absorbancia a 664 nm, compuesta por 8 puntos, empleando soluciones acuosas de AM con concentraciones entre 0 y 7 mg L⁻¹, como se indica en los datos de la Tabla A5.1.

Se realizaron tres repeticiones por punto de concentración, obteniéndose una regresión lineal con un coeficiente de determinación muy cercano a la unidad (0,9948).

Tabla A5.1. Concentración y absorbancia medida para 8 puntos utilizados para construir la curva de calibración de AM para los ensayos de fotodegradación bajo luz UV

No. de puntos	Concentración (mg L ⁻¹)	Absorbancia a 664 nm				
		Número de réplica			Promedio	Desviación estándar
		1	2	3		
1	0	0,002	0,004	0,005	0,004	0,002
2	1	0,113	0,113	0,112	0,113	0,001
3	2	0,327	0,326	0,307	0,320	0,011
4	3	0,546	0,552	0,551	0,550	0,003
5	4	0,755	0,763	0,758	0,759	0,004
6	5	1,024	1,028	1,000	1,017	0,015
7	6	1,269	1,230	1,211	1,237	0,030
8	7	1,426	1,423	1,422	1,424	0,002

El gráfico de los datos experimentales y la curva de ajuste lineal, mostrando la ecuación de ajuste y el coeficiente de determinación, se indican en la Figura A5.1.

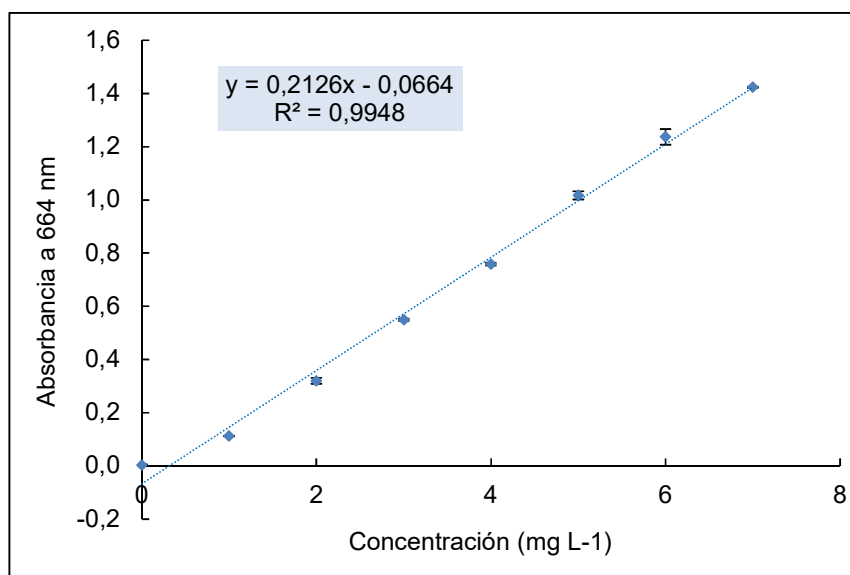


Figura A5.1. Gráfico del ajuste lineal de los datos experimentales, de los 8 puntos de concentración, usados para obtener la curva de calibración de AM

La ecuación mostrada en esta figura fue utilizada en todos los ensayos de fotodegradación de AM en este trabajo de tesis.

ANEXO 6

Curva de calibración de cromo (VI) obtenida y usada en los ensayos de fotorreducción

Se obtuvo la curva de calibración para conocer la concentración de Cr(VI) en función de la absorbancia a 352 nm, compuesta por 8 puntos, empleando soluciones acuosas de dicromato de potasio con concentraciones entre 0 y 0,55 mM, cada una de ellas mezclada con una solución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (relación molar 1,25 a 1 respecto a la concentración inicial Cr(VI)).

El EDTA se empleó como agente sinérgico de sacrificio para mejorar la fotorreducción de Cr(VI) a Cr(III) en los ensayos.

Se realizaron tres repeticiones por punto de concentración, obteniéndose una regresión lineal con un coeficiente de correlación muy cercano a 1 (0,9999).

Los resultados de la medición de la absorbancia se muestran en la Tabla A6.1.

Tabla A6.1. Concentración y absorbancia medida para 8 puntos utilizados para construir la curva de calibración de Cr (VI) para los ensayos de fotorreducción en presencia de EDTA

No. de puntos	Concentración			Absorbancia a 352 nm				
	K ₂ Cr ₂ O ₇ (mM)	Cr VI (mM)	EDTA (mM)	Número de réplica			Promedio	Desviación estándar
				1	2	3		
1	0,00	0,00	0,00	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
2	0,10	0,20	0,25	0,106	0,105	0,108	0,106	0,002
3	0,20	0,40	0,50	0,211	0,210	0,212	0,211	0,001
4	0,30	0,60	0,75	0,314	0,314	0,313	0,314	0,001
5	0,40	0,80	1,00	0,416	0,421	0,416	0,418	0,003
6	0,45	0,90	1,13	0,468	0,471	0,475	0,471	0,004
7	0,50	1,00	1,25	0,524	0,533	0,526	0,528	0,005
8	0,55	1,10	1,37	0,580	0,579	0,574	0,578	0,003

El gráfico de los datos experimentales y la curva de ajuste lineal, mostrando la ecuación de ajuste y el coeficiente de determinación, se muestran en la Figura A6.1.

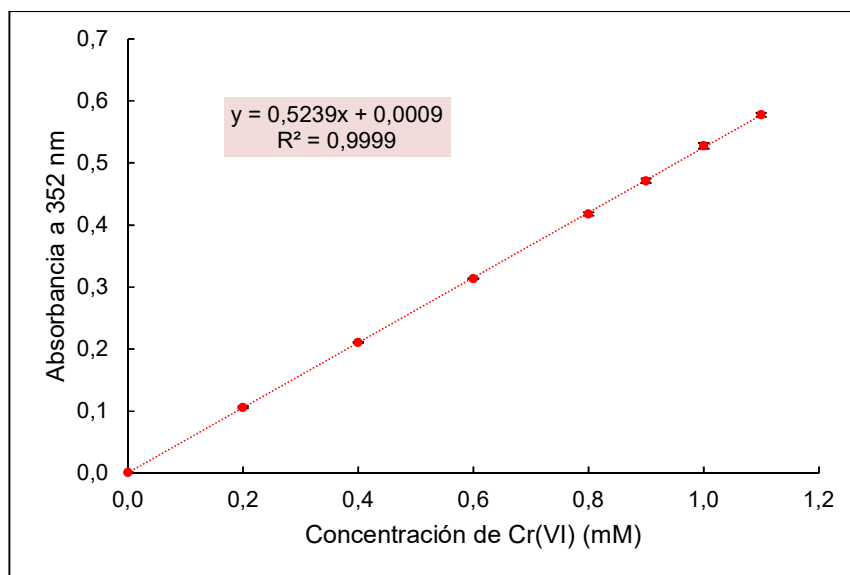


Figura A6.1. Gráfico del ajuste lineal de los datos experimentales, de los 8 puntos de concentración, usados para obtener la curva de calibración de Cr(VI)

La ecuación mostrada en esta figura, fue utilizada en todos los ensayos de fotorreducción de Cr(VI) en este trabajo de tesis.

ANEXO 7

Gráficos de los resultados de los análisis TGA para las materias primas, hidrogeles sintetizados con rayos gamma e hidrogeles sintetizados con APS

Se presentan los gráficos obtenidos con el analizador termogravimétrico (TGA) Shimadzu TGA-50 después de realizar los análisis en muestras secas de Aam, TG, Inu y los cuatro hidrogeles TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO₂, Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con radiación gamma.

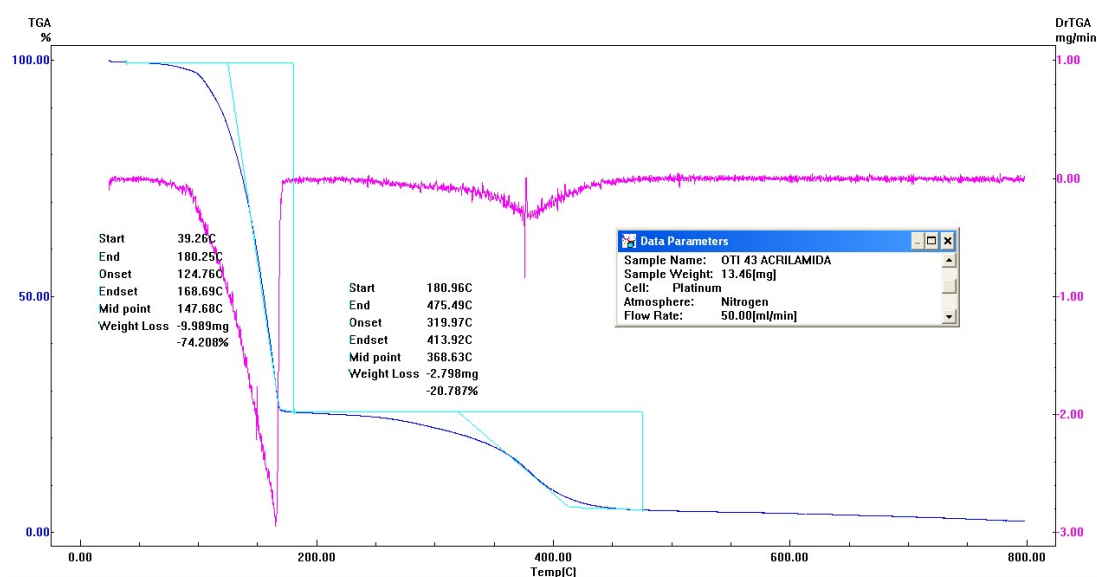


Figura A7.1. Gráfico de la reducción de masa en porcentaje (eje vertical izquierdo) y derivada de la reducción de masa respecto al tiempo (eje vertical derecho) versus el aumento de temperatura (°C) para Aam

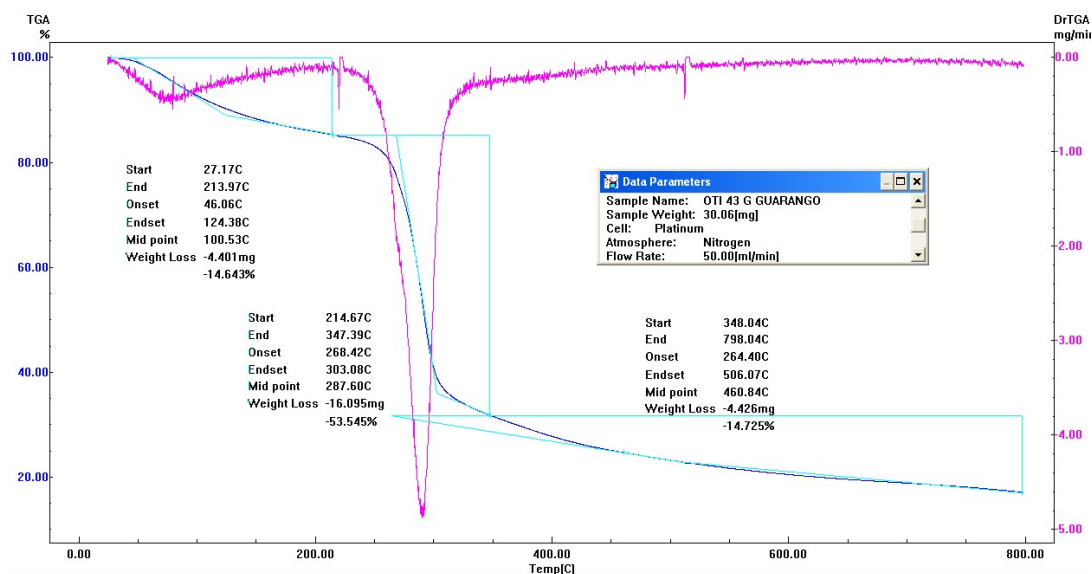


Figura A7.2. Gráfico de la reducción de masa en porcentaje (eje vertical izquierdo) y derivada de la reducción de masa respecto al tiempo (eje vertical derecho) versus el aumento de temperatura (°C) para TG

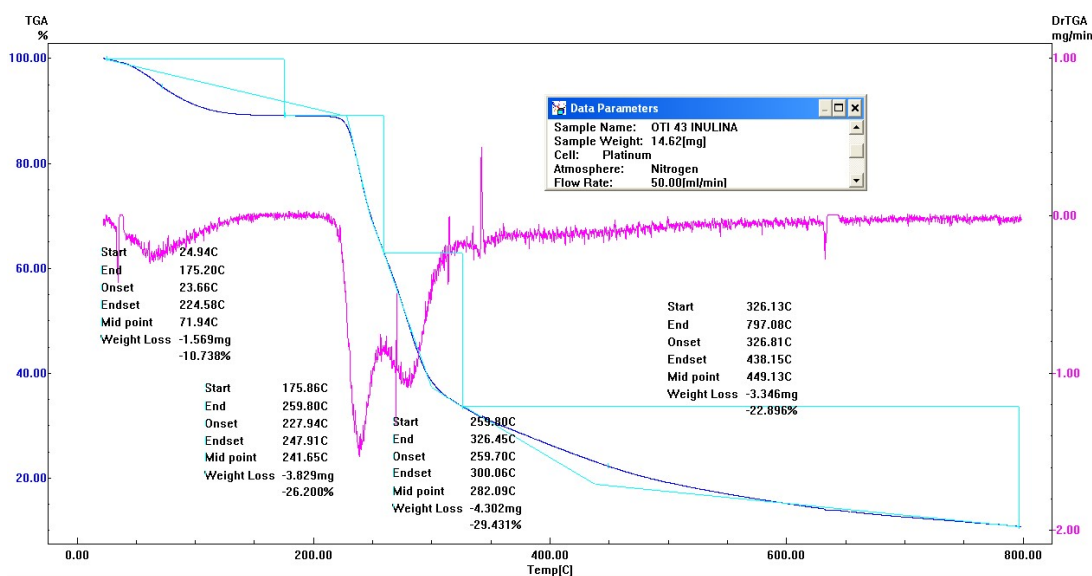


Figura A7.3. Gráfico de la reducción de masa en porcentaje (eje vertical izquierdo) y derivada de la reducción de masa respecto al tiempo (eje vertical derecho) versus el aumento de temperatura (°C) para Inu

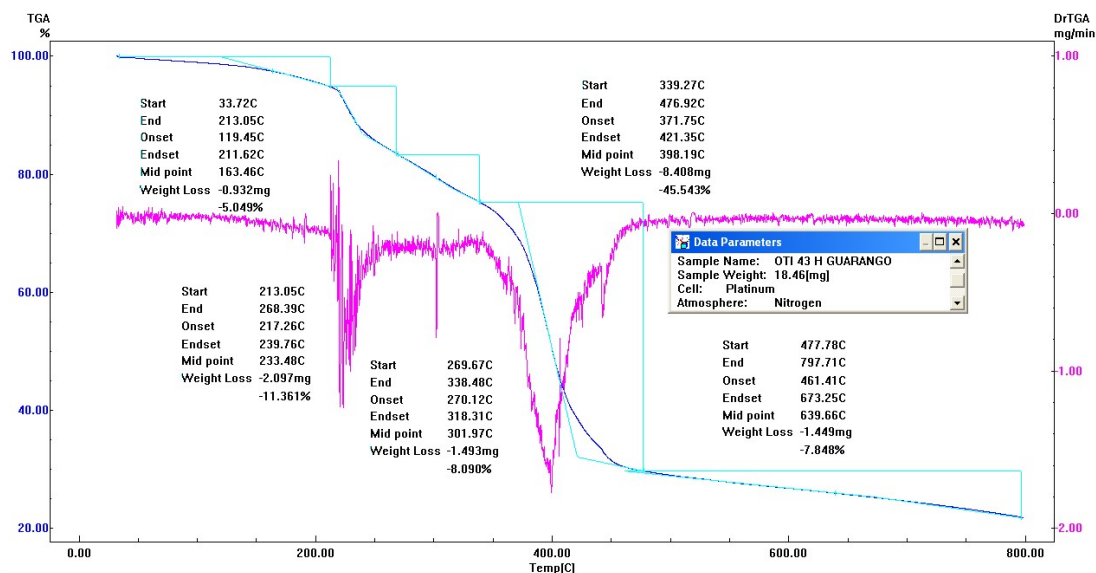


Figura A7.4. Gráfico de la reducción de masa en porcentaje (eje vertical izquierdo) y derivada de la reducción de masa respecto al tiempo (eje vertical derecho) versus el aumento de temperatura (°C) para TG-g-Aam sintetizada con rayos gamma

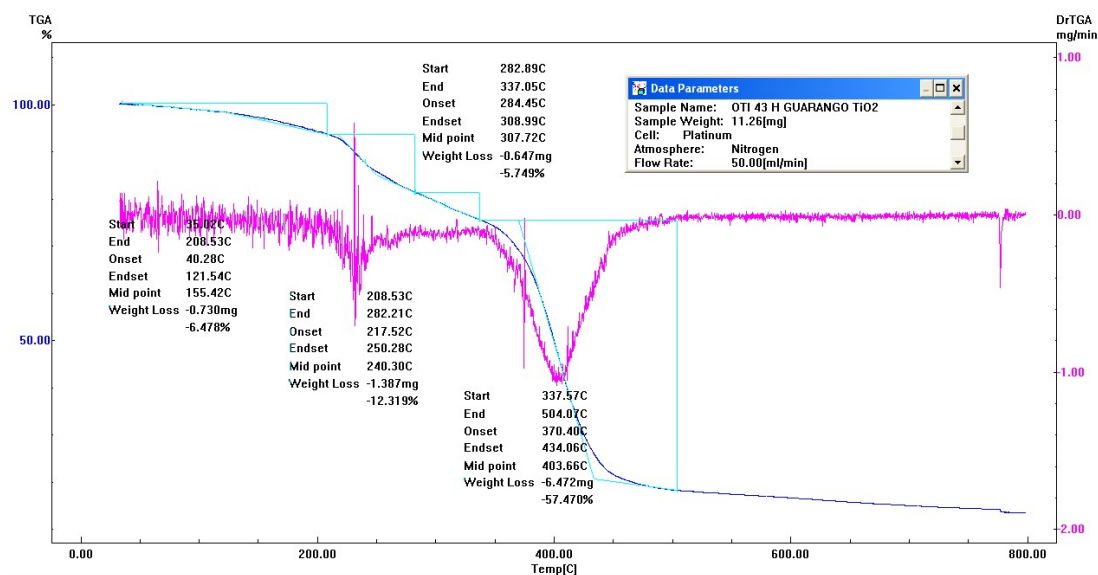


Figura A7.5. Gráfico de la reducción de masa en porcentaje (eje vertical izquierdo) y derivada de la reducción de masa respecto al tiempo (eje vertical derecho) versus el aumento de temperatura (°C) para TG-g-Aam-TiO₂ sintetizada con rayos gamma

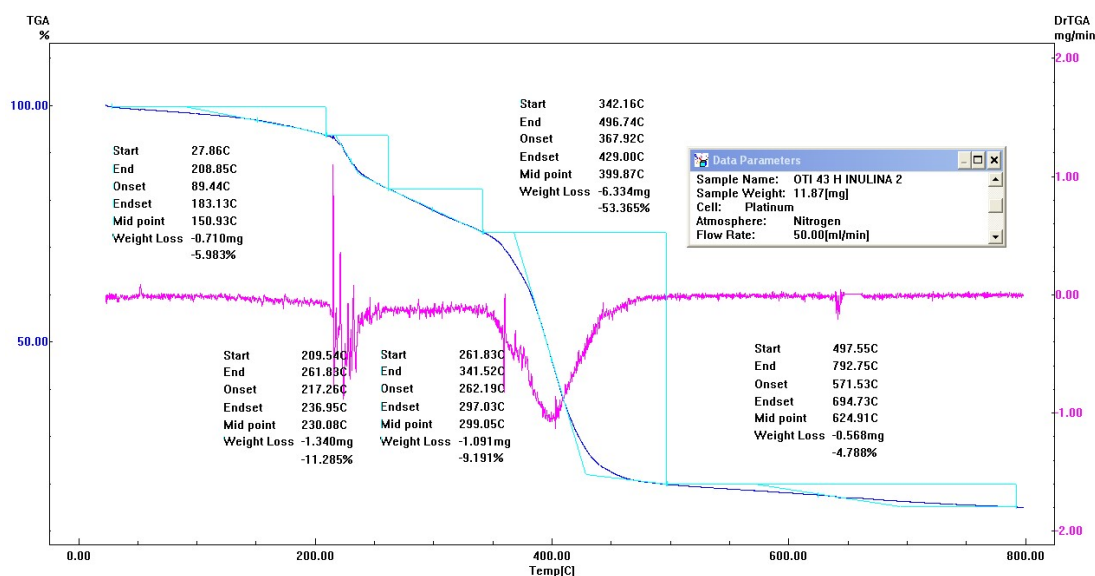


Figura A7.6. Gráfico de la reducción de masa en porcentaje (eje vertical izquierdo) y derivada de la reducción de masa respecto al tiempo (eje vertical derecho) versus el aumento de temperatura (°C) para Inu-g-Aam sintetizada con rayos gamma

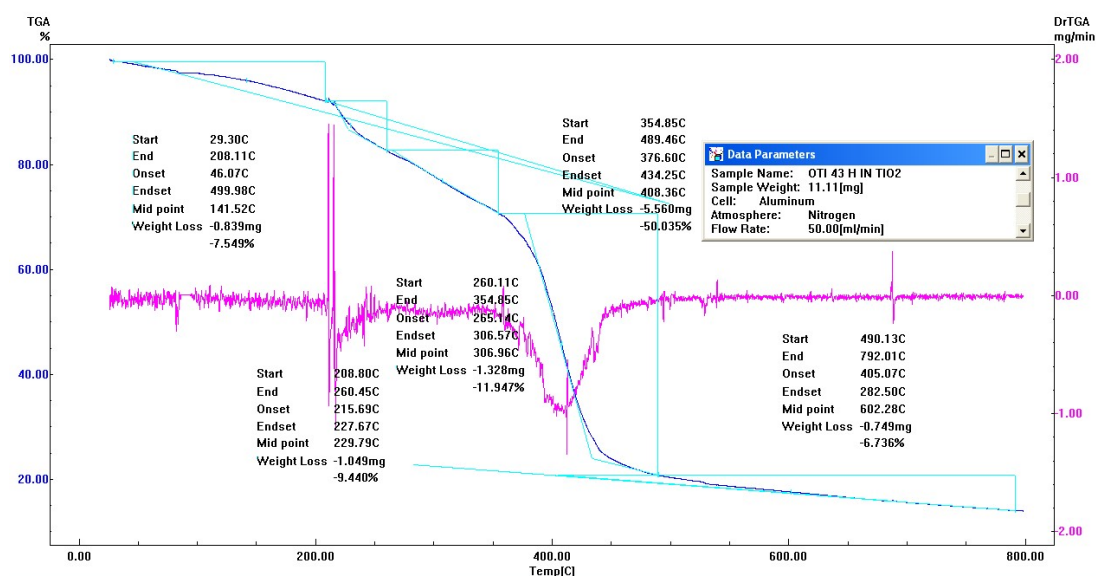


Figura A7.7. Gráfico de la reducción de masa en porcentaje (eje vertical izquierdo) y derivada de la reducción de masa respecto al tiempo (eje vertical derecho) versus el aumento de temperatura (°C) para Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizada con rayos gamma

Se presentan a continuación, los resultados de los análisis termogravimétricos TGA realizados sobre los hidrogeles TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados mediante el agente iniciador APS.

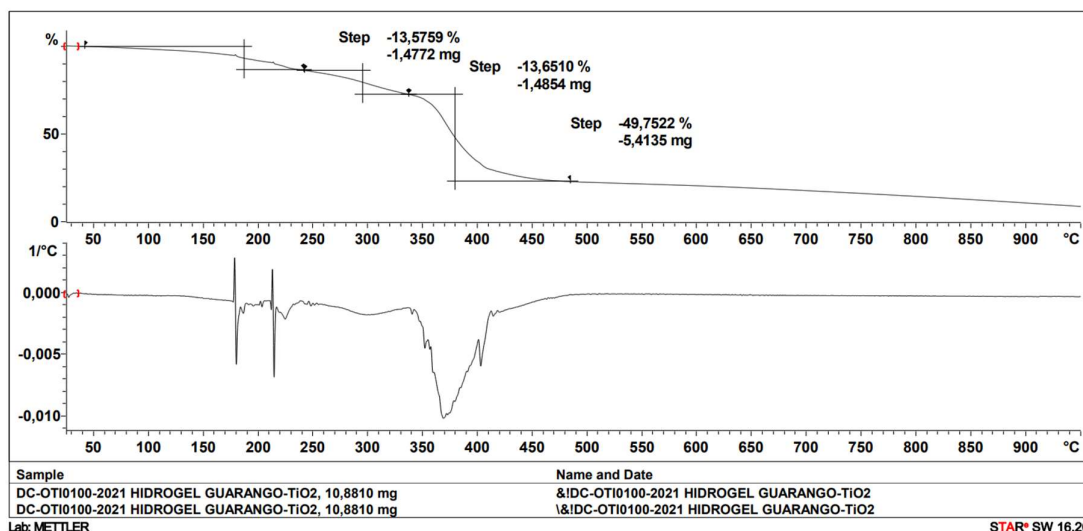


Figura A7.8. Gráfico de la a) reducción de masa en porcentaje y b) derivada de la reducción de masa, versus el aumento de temperatura (°C) para TG-g-Aam-TiO₂ sintetizada con APS

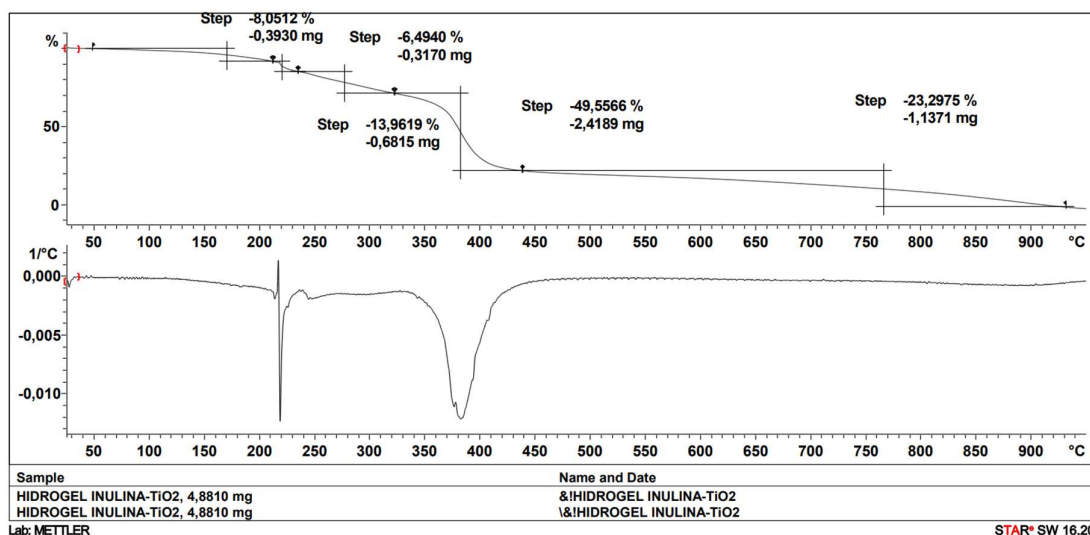


Figura A7.9. Gráfico de la a) reducción de masa en porcentaje y b) derivada de la reducción de masa, versus el aumento de temperatura (°C) para Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizada con APS

ANEXO 8

Gráficos de los resultados obtenidos de los análisis DSC para las materias primas, hidrogeles sintetizados con rayos gamma e hidrogeles sintetizados con APS

Se presentan los gráficos obtenidos mediante el calorímetro diferencial de barrido (DSC) Netzsch DSC 204 F1 Phoenix, para los análisis de muestras secas de Aam, TG, Inu y los cuatro hidrogeles TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO₂, Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con radiación gamma.

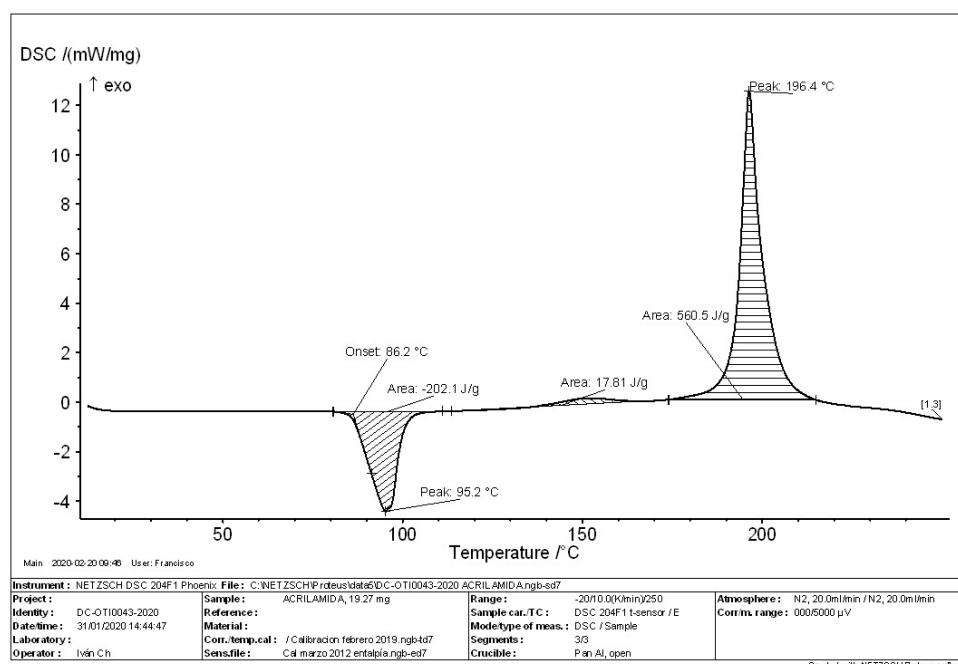


Figura A8.1. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para Aam

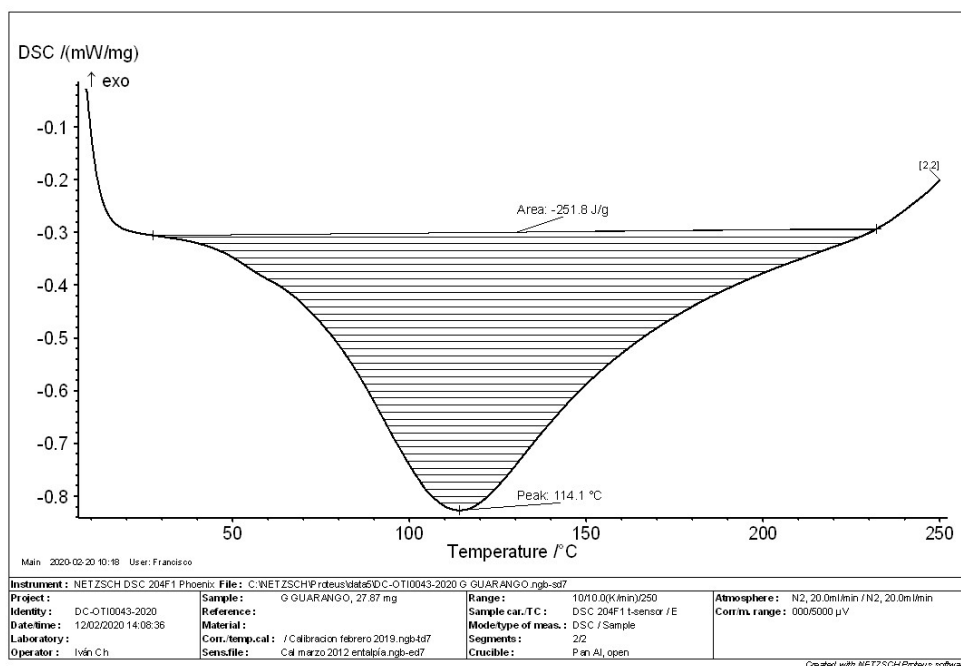


Figura A8.2. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para TG

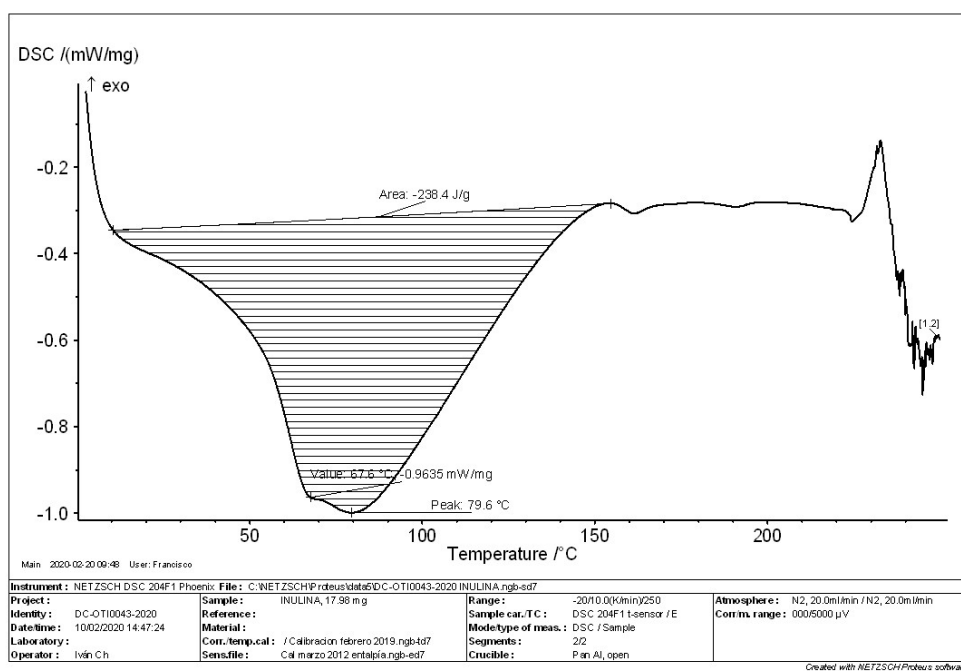


Figura A8.3. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para Inu

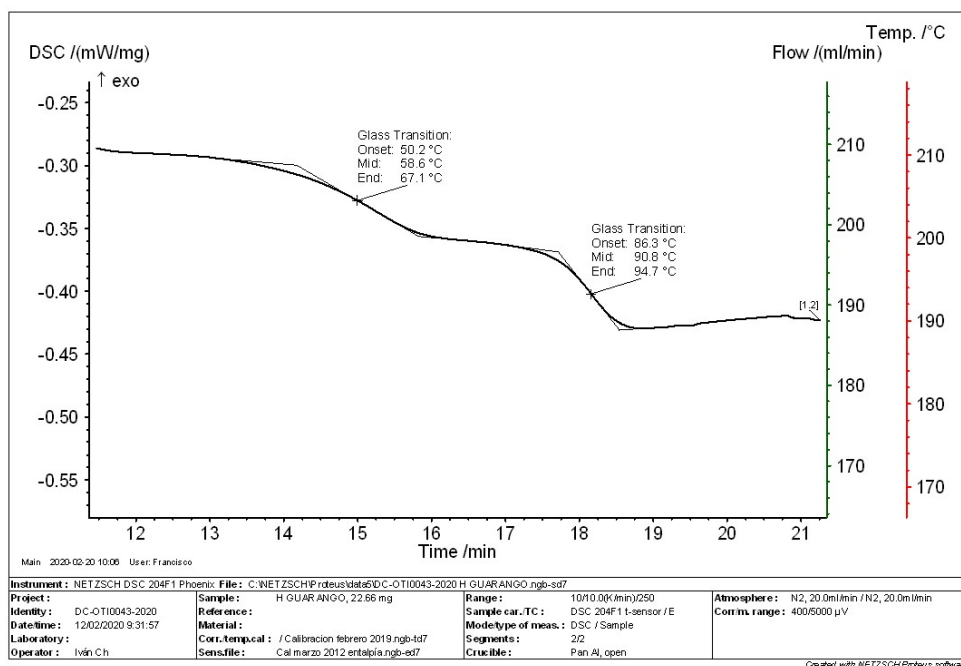


Figura A8.4. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para TG-g-Aam sintetizada con gamma

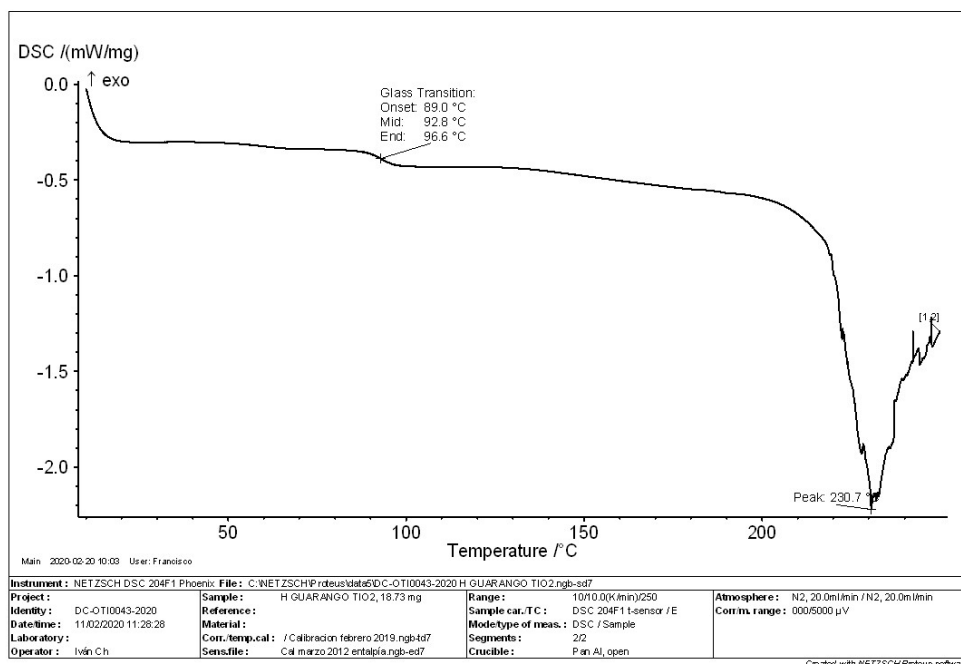


Figura A8.5. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para TG-g-Aam-TiO₂ sintetizada con gamma

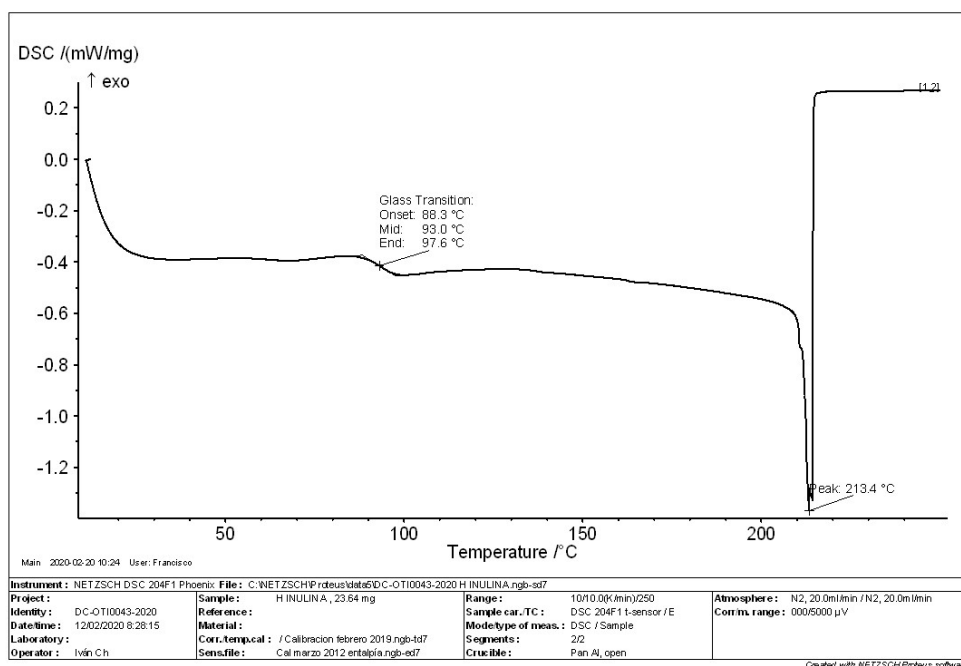


Figura A8.6. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para Inu-g-Aam sintetizada con gamma

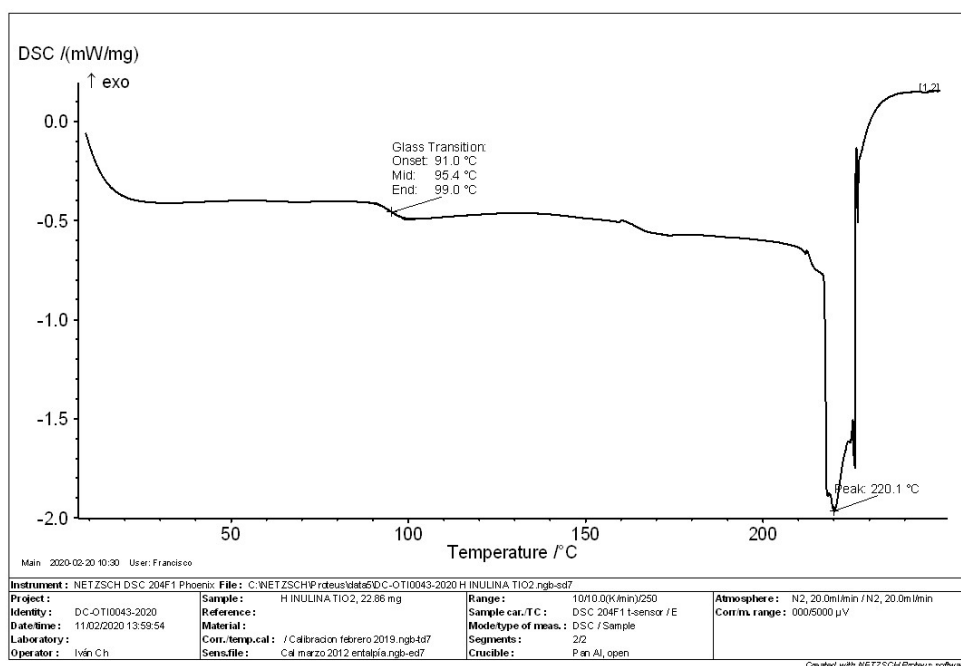


Figura A8.7. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizada con gamma

Se presentan a continuación los resultados de los análisis DSC realizados sobre MBA y los hidrogeles TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO₂, Inu-g-Aam e Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados mediante el agente iniciador APS.

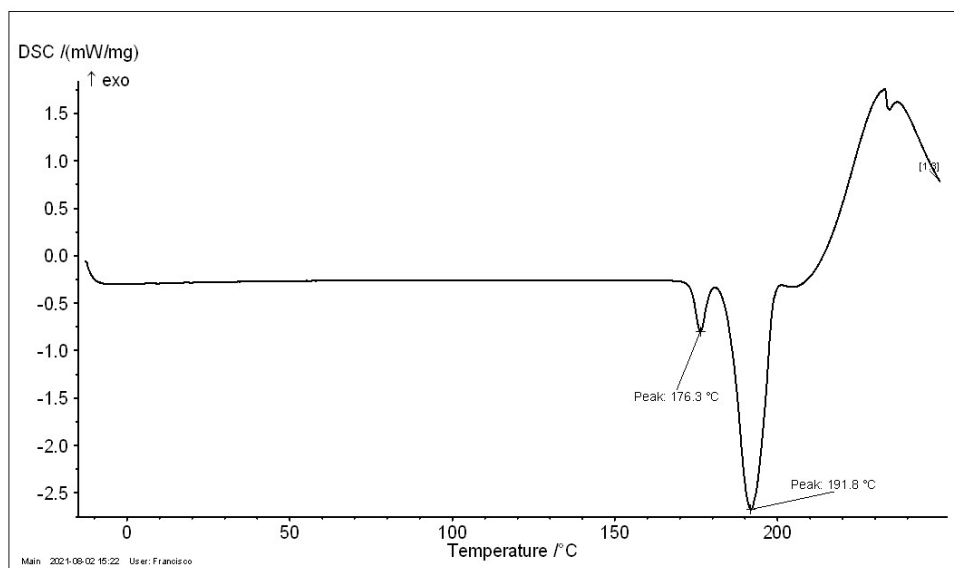


Figura A8.8. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para MBA

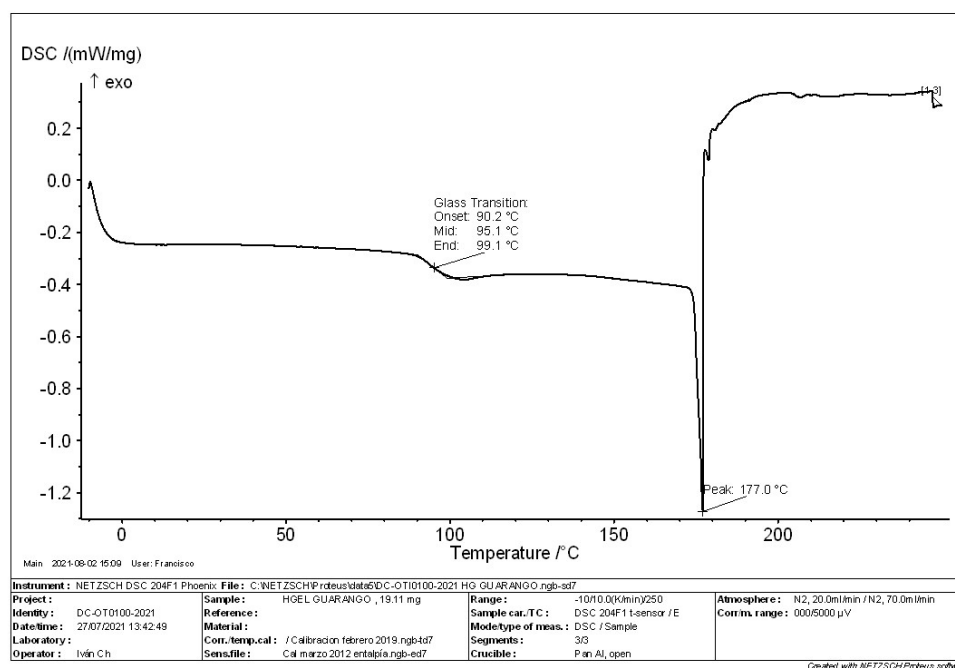


Figura A8.9. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para para TG-g-Aam sintetizada con APS

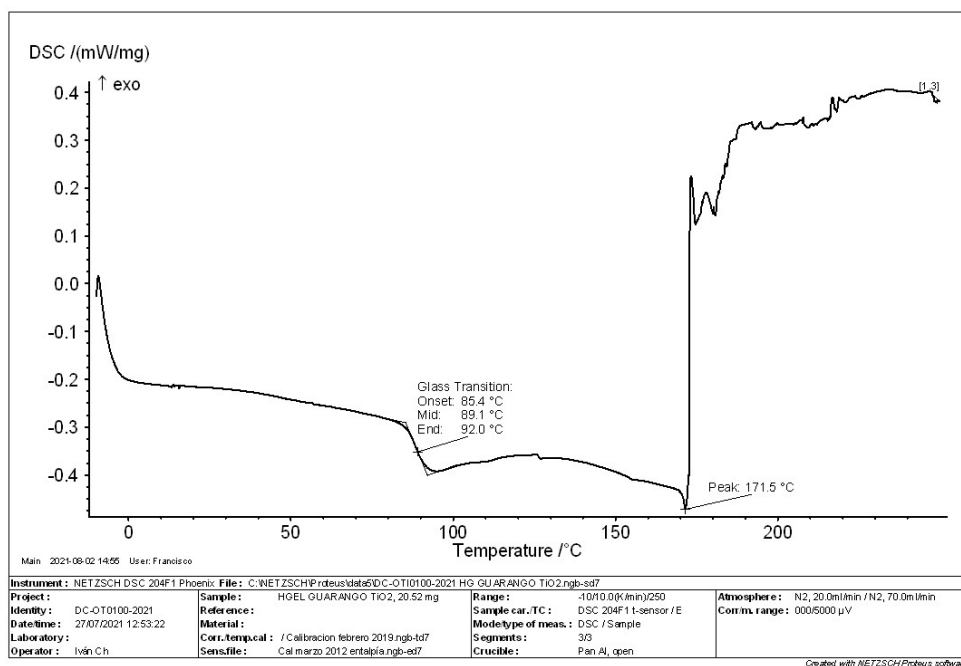


Figura A8.10. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para para TG-g-Aam-TiO₂ sintetizada con APS

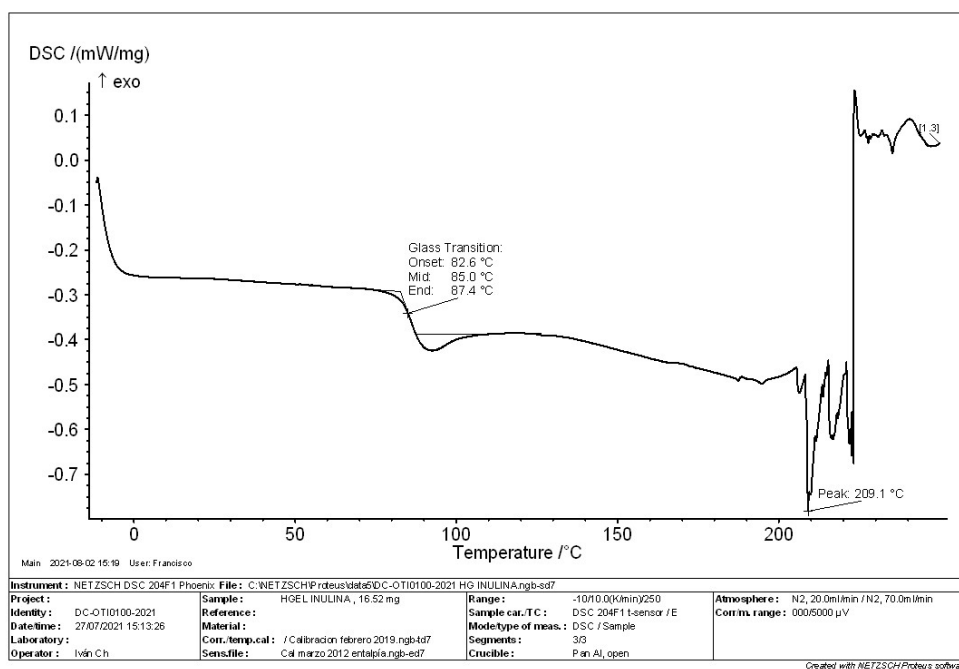


Figura A8.11. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para para Inu-g-Aam sintetizada con APS

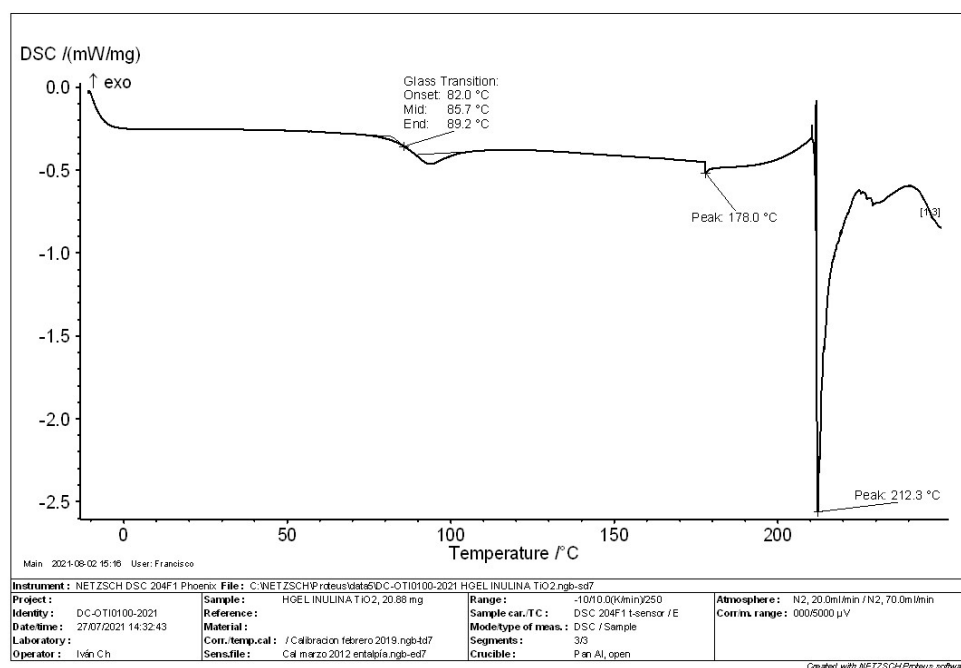


Figura A8.12. Gráfico del calor en función de la masa (mW/mg) versus el aumento de temperatura (°C) para para Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizada con APS

ANEXO 9

Gráficos y datos de los resultados obtenidos de los análisis SEM-EDS para los hidrogeles sintetizados con rayos gamma y con APS

Se presentan los resultados obtenidos por el microscopio electrónico de barrido TESCAN modelo Vega LMU, equipado con un detector de rayos X Bruker AXS, sobre muestras de los hidrogeles TG-*g*-Aam sintetizados con rayos gamma e Inu-*g*-Aam-TiO₂ sintetizado con APS.

*Tabla A9.1. Resultados obtenidos de ensayos SEM EDS con el detector de rayos X característicos para el hidrogel TG-*g*-Aam sintetizados con rayos gamma*

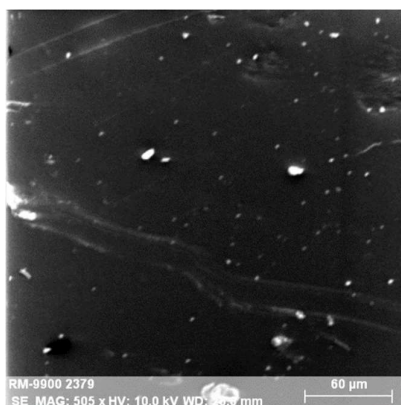
Spectrum: Hidrogel Gq 1

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]

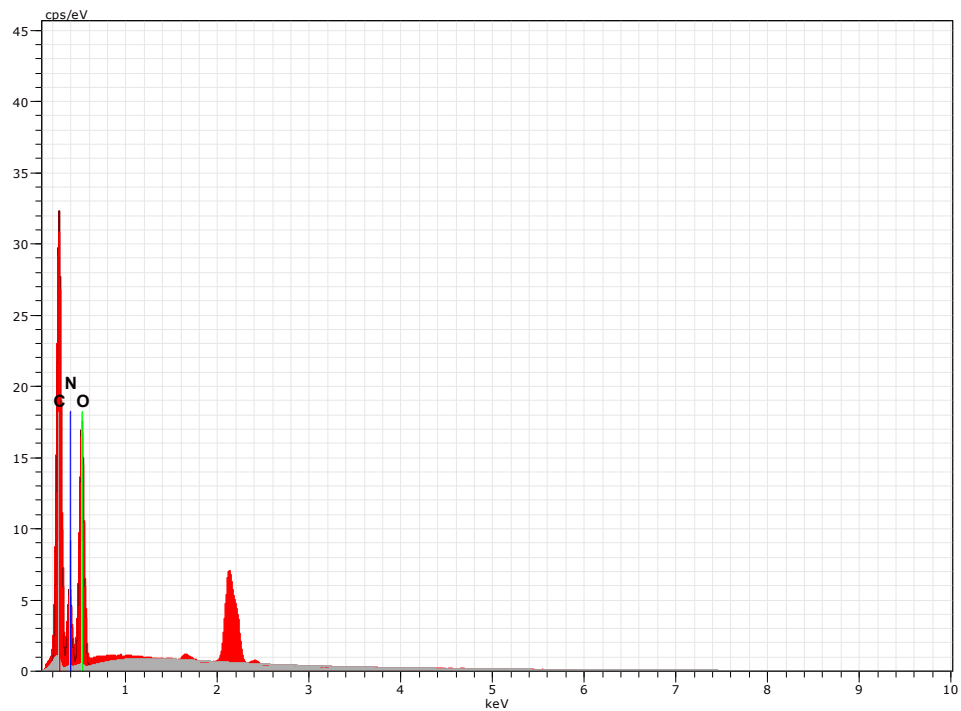
Carbono	K-series	39.24	39.24	45.08	4.26
Oxígeno	K-series	40.22	40.22	34.69	4.46
Nitrógeno	K-series	20.54	20.54	20.23	2.46

Total:		100.00	100.00	100.00	

Figura A9.1. Micrografía de zona de detección y gráfico de componentes encontrados en el hidrogel TG-g-Aam sintetizado con rayos gamma



RM-9900 2379
Fecha:11/16/2021 3:25:31 PM
Tamaño de imagen:512 x 512
Aum:504.583333307053x
HV:10.0kV



Bremsstrahlung Fecha:11/16/2021 3:17:10 PM HV:10.0kV D. imp.:2.37kcps

Hidrogel Gq 1 Fecha:11/16/2021 3:17:10 PM HV:10.0kV D. imp.:8.17kcps

Suma Fecha:11/16/2021 3:17:10 PM HV:10.0kV D. imp.:5.47kcps

Tabla A9.2. Resultados obtenidos de ensayos SEM EDS con el detector de rayos X característicos para el hidrogel Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizados con APS

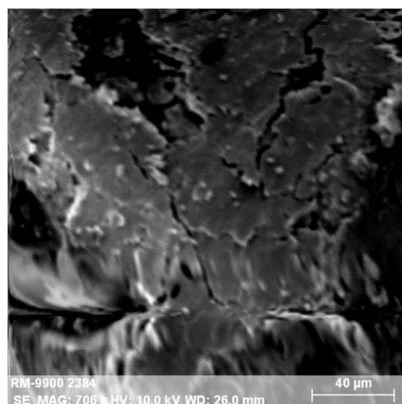
Spectrum: Hidrogel ITq 1

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]

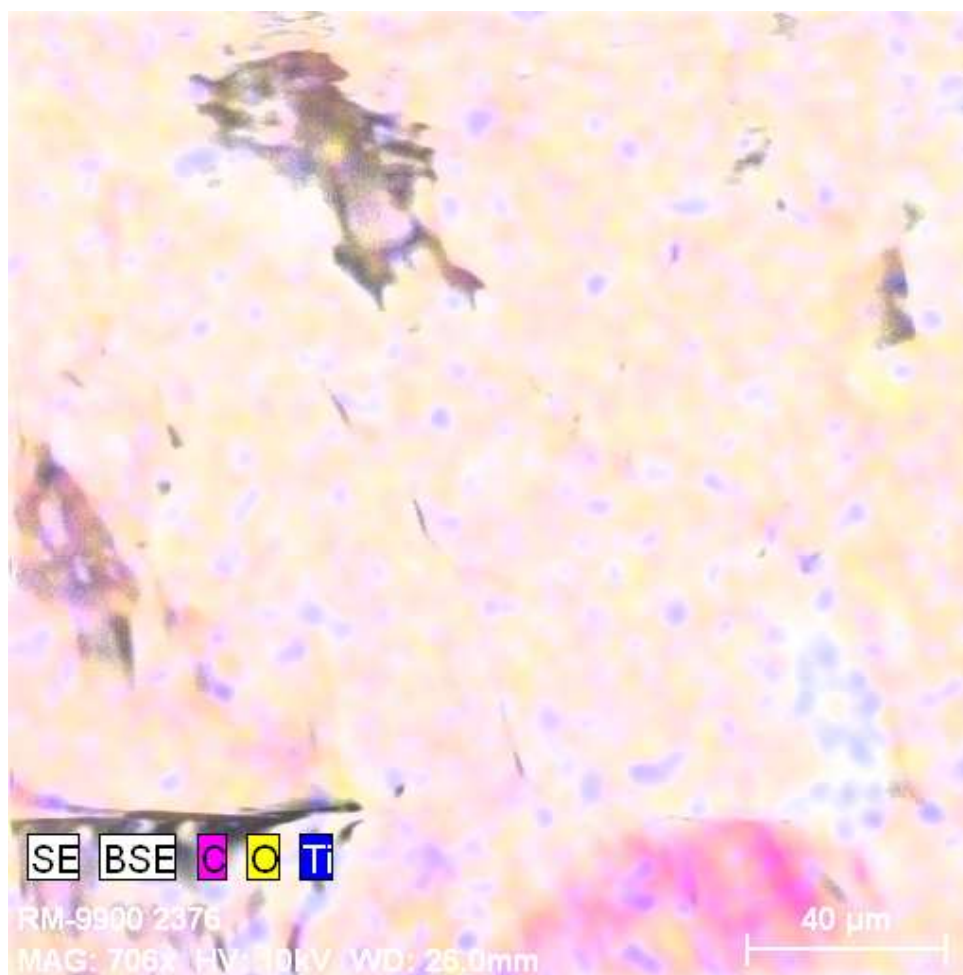
Carbono	K-series	49.38	49.38	57.46	5.42
Oxígeno	K-series	47.74	47.74	41.70	5.34
Titán	K-series	2.88	2.88	0.84	0.14

Total:		100.00	100.00	100.00	

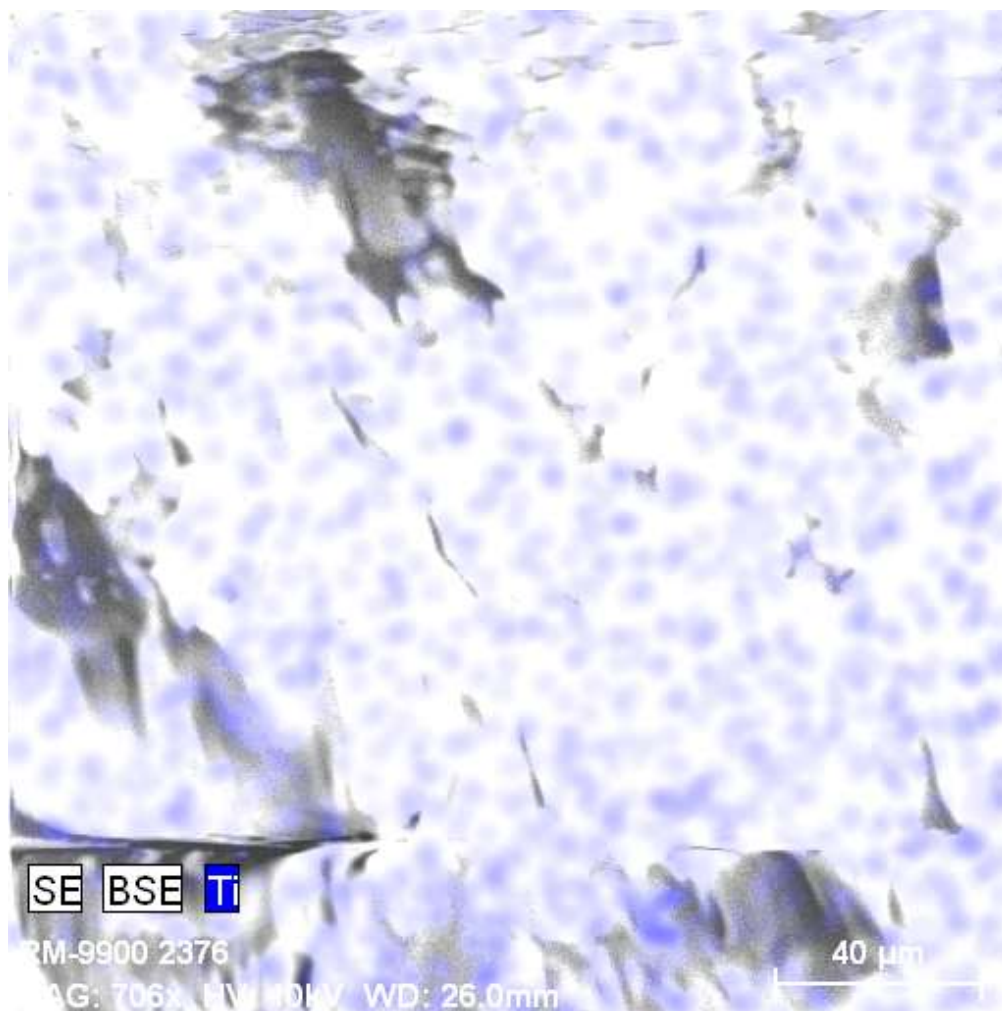
Figura A9.2. Micrografías de detección semicuantitativa de titanio en el hidrogel Inu-g-Aam-TiO₂ sintetizada con APS



RM-9900 2384
Fecha:11/16/2021 3:41:09 PM
Tamaño de imagen:512 x 512
Aum:706.416666835912x
HV:10.0kV



RM-9900 2376
Fecha:11/16/2021 3:43:47 PM
Tamaño de imagen:512 x 512
Aum:706.416666835912x
HV:10.0kV



RM-9900 2376
Fecha:11/16/2021 3:43:47 PM
Tamaño de imagen:512 x 512
Aum:706.416666835912x
HV:10.0kV

En la Tabla A9.2 y Figura A9.2 se puede evidenciar la presencia de titanio en la estructura de Inu-*g*-Aam-TiO₂ sintetizado con APS, a diferencia de la Tabla A9.1 y Figura A9.1 correspondientes al hidrogel TG-*g*-Aam que no contiene nanopartículas en su estructura.

ANEXO 10

Parámetros de ajuste a isothermas de sorción en el equilibrio, de los datos experimentales de los ensayos de remoción de AM en la oscuridad con hidrogeles sintetizados con rayos gamma

El modelo de isoterma de equilibrio que presentó mejor ajuste para los datos experimentales de los hidrogeles TG-*g*-Aam, TG-*g*-Aam-TiO₂ e Inu-*g*-Aam, para sorción de AM en la oscuridad, fue el modelo de Freundlich. Los valores de estos parámetros de ajuste para cada hidrogel se presentan en la Tabla A10.1. Además, en la misma tabla se muestran los parámetros para los modelos de Langmuir y Temkin que no presentaron adecuados valores de ajuste.

Tabla A10. 9. Parámetros de ajuste de isothermas de sorción en el equilibrio del modelo de Freundlich, Langmuir y Temkin para los datos experimentales obtenidos en los ensayos de sorción de AM en oscuridad para TG-g-Aam, TG-g-Aam-TiO₂ e Inu-g-Aam

Parámetros \ Hidrogel	TG-g-Aam	TG-g-Aam-TiO ₂	Inu-g-Aam
Modelo de Freundlich			
k_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	1,175 x 10 ⁻³	1,116 x 10 ⁻³	6,9 x 10 ⁻⁴
n	0,196	0,197	0,181
R²	0,903	0,971	0,966
χ²	2,814	2,666	0,029
ARE	205,742	199,852	13,987
EABS	1,322	1,286	0,167
Modelo de Langmuir			
q_{max} (mg g ⁻¹)	-0,058	-0,059	-0,052
k_L (L mg ⁻¹)	-0,266	-0,263	-0,269
R_L	-3,011	-3,161	-2,872
R²	0,869	0,974	0,973
χ²	0,019	0,007	0,161
ARE	14,522	6,518	15,065
EABS	0,138	0,087	0,372
Modelo de Temkin			
k_T (L g ⁻¹)	0,435	0,430	0,424
B_T (J mol ⁻¹)	1,654	1,611	1,776
R²	0,817	0,869	0,861
χ²	0,433	0,206	0,249
ARE	83,669	45,250	50,755
EABS	0,491	0,327	0,355

ANEXO 11

Tiempos de irradiación para obtener las dosis de entre 20 y 300 Gy para los ensayos de comparación entre la degradación de AM con fotones gamma y fotones UV

Se presentan en la Tabla A11.1 las dosis absorbidas y los tiempos requeridos para la irradiación de las soluciones de AM en la *gamma cell* de ^{60}Co , con una actividad de 149,6 Ci y una tasa de dosis de $133,5 \text{ Gy h}^{-1}$, al 16 de junio de 2021, con fines de comparación de eficiencia de fotodegradación al utilizar los hidrogeles, sintetizados con rayos gamma y APS y empleando fotones gamma.

Tabla A11.1. Parámetros de irradiación de las soluciones de AM con hidrogeles sintetizados con rayos gamma y APS, para determinar la eficiencia de fotodegradación de los fotones gamma

Dosis absorbida requerida (Gy)	Tiempo de irradiación en <i>gamma cell</i>		
	Minutos	Segundos	Total (minutos)
20	9	1	9,0
40	18	2	18,0
60	27	3	27,1
80	36	4	36,1
100	47	32	47,5
200	95	3	95,1
300	142	35	142,6

Los tiempos totales mostrados en minutos en la última columna de esta tabla se emplearon para relacionar la fotodegradación con fotones gamma y con fotones UV.

En la Figura A11.1 se presentan fotografías de soluciones de AM después de la irradiación con fotones gamma a dosis de 80, 100, 200 y 300 Gy, empleando el hidrogel TG-g-Aam-TiO₂ sintetizado con rayos gamma. Se puede notar fácilmente que el color azul de las soluciones disminuyó respecto de la solución sin irradiar, a causa de la fotodegradación.

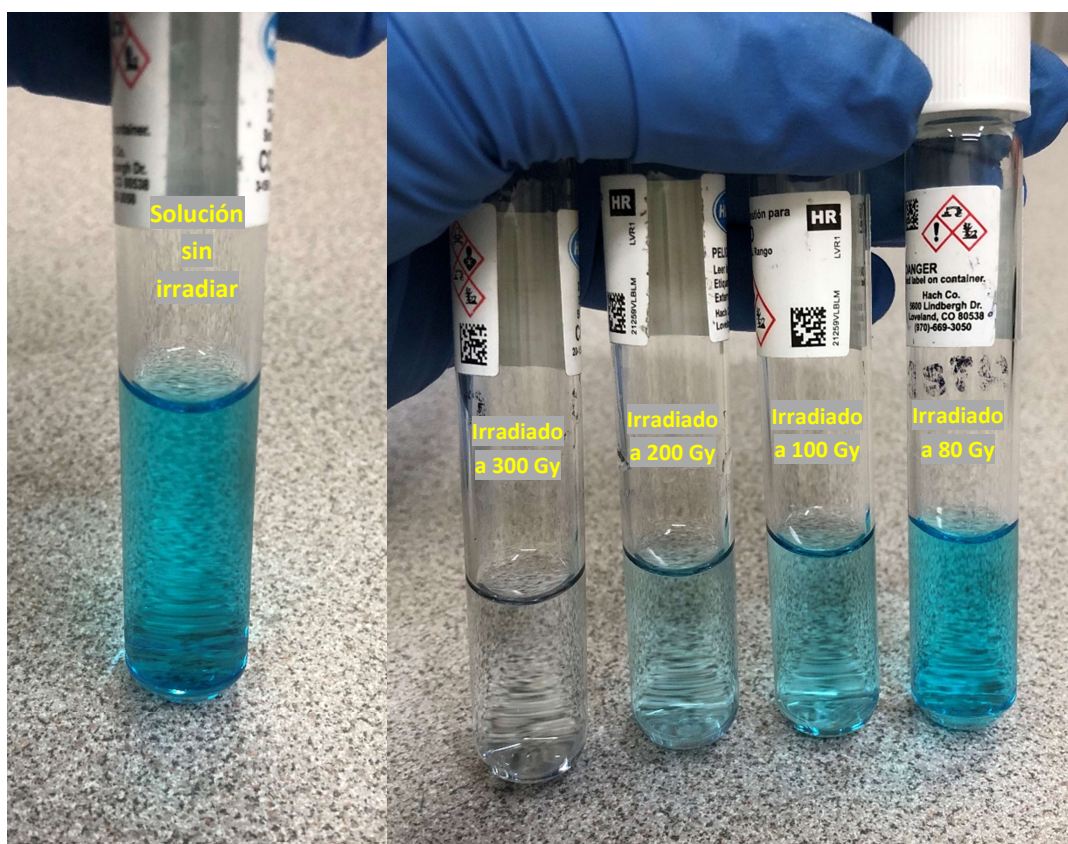


Figura A11.1. Fotografías de soluciones de AM degradadas con dosis de 80, 100, 200 y 300 Gy absorbida de fotones gamma y usando hidrogel TG-g-Aam-TiO₂ sintetizado con rayos gamma