



I N T E R M A



Obtención, caracterización y testeo de perlas magnéticas de polivinil alcohol para tratamientos de descontaminación de aguas

PROYECTO FINAL DE GRADO | INGENIERÍA EN MATERIALES

NOVIEMBRE 2020

Estudiante: Camila Pereda

Directora: Dra. Laura Mabel Sanchez

Co – Directora: Dra. Vera Alejandra Alvarez





RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Agradecimientos

Quisiera agradecer especialmente a Laura Sanchez y a Vera Alvarez por permitirme trabajar junto a ellas y formar parte de un excelente grupo de trabajo. Gracias por confiar en mí, brindarme apoyo constantemente, responder mis inquietudes y transmitirme sus conocimientos.

A todos los integrantes del Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP), por abrirme las puertas de su lugar de trabajo, hacerme sentir cómoda y ayudarme en las situaciones que lo necesité.

A mis amigas y amigos de toda la vida, que estuvieron siempre presentes, y me dieron fuerzas en todo momento para no bajar los brazos.

A la Facultad de Ingeniería, por permitirme conocer gente tan hermosa, personas con las cuales compartí muchos momentos durante estos años de cursada y que no habrían sido lo mismo sin ellos. Me llevo muchas amistades y muchos recuerdos hermosos. Gracias a ellos también, que hicieron de mi carrera una experiencia única y hermosa.

A mi familia, por permitirme estudiar, por estar siempre para mí en las buenas y en las malas y por motivarme día a día a seguir luchando por mis sueños.

A mi mamá, por absolutamente todo.

¡GRACIAS!

Índice

Listado de abreviaturas	5
Resumen	6
Capítulo 1. Introducción y Objetivos	
1.1. Introducción	9
1.2. Objetivos	12
1.2.1. Objetivo general	12
1.2.2. Objetivos específicos	12
Referencias	13
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1. Nanomateriales para el ambiente	21
2.1.1. Tipos de contaminantes y sus peligros asociados	21
2.1.2. Nanomateriales como agentes de remediación ambiental	23
2.1.3. Materiales nanocompuestos como agentes de remediación ambiental	24
2.2. Hidrogeles	26
2.3. Polivinil Alcohol	29
2.3.1. Solubilidad.....	30
2.3.2. Geles de PVA y su obtención mediante ciclos criogénicos	31
2.4. Ferrogeles	31
Referencias	35
Capítulo 3. Materiales y Métodos	
3.1. Materiales	47
3.2. Preparación	47
3.2.1. Variaciones en la formulación.....	48
3.2.2. Variaciones del tamaño	49
3.2.3. Incorporación de adsorbente no convencional.....	49
3.2.4. Resumen	49
3.3. Técnicas de caracterización.....	51
3.3.1. Caracterización Química y Estructural	51
3.3.2. Caracterización Morfológica	51
3.3.3. Grado de Hinchamiento y Fracción Soluble	52
3.3.4. Caracterización Térmica.....	53
3.3.5. Caracterización Magnética.....	53
3.3.6. Capacidad de Adsorción y Desorción.....	54

Referencias	56
Capítulo 4. Variaciones en la Formulación	
4.1. Resultados y discusión	58
4.2. Caracterización de Perlas Magnéticas	59
4.2.1. Caracterización Química y Estructural	59
4.2.2. Caracterización Morfológica	61
4.2.3. Grado de Hinchamiento y Fracción Soluble	64
4.2.4. Caracterización Térmica.....	68
4.2.5. Caracterización Magnética.....	74
4.2.6. Capacidad de Adsorción y Desorción.....	77
Referencias	80
Capítulo 5. Variaciones del Tamaño	
5.1. Resultados y discusión	85
5.2. Caracterización de Perlas Magnéticas	86
5.2.1. Caracterización Química y Estructural	86
5.2.2. Caracterización Morfológica	87
5.2.3. Fracción Soluble	88
5.2.4. Caracterización Térmica.....	89
5.2.5. Caracterización Magnética.....	92
Referencias	94
Capítulo 6. Proyecto de Inversión de Perlas Magnéticas	
6.1. Resumen ejecutivo	97
6.2. Antecedentes	98
6.3. Estructura organizacional	99
6.4. Análisis de mercado.....	100
6.5. Ingeniería de producción	103
6.5.1. Capacidad de la planta.....	103
6.5.2. Especificaciones de los equipos	104
6.5.3. Localización	105
6.6. Plan de negocios.....	105
6.6.1. Impacto social y ambiental	105
6.6.2. Factores críticos del éxito	106
6.6.3. Herramientas de análisis: Análisis FODA	107
6.6.4. Estrategia de desarrollo: Matriz FODA	108
6.7. Evaluación económica	109

6.7.1. Análisis de inversión	109
6.7.2. Análisis de costos.....	112
6.7.2.1. Costos Variables	112
6.7.2.2. Costos Fijos.....	114
6.7.3. Análisis de rentabilidad.....	116
6.7.4. Punto de equilibrio	119
6.7.5. Análisis de sensibilidad	120
Referencias	122
Capítulo 7. Conclusiones Finales y Trabajos a Futuro	
7.1. Análisis y conclusiones de los experimentos	127
7.1.1. Dificultades encontradas	128
7.2. Análisis y conclusiones del proyecto de inversión	131
7.3. Trabajo presente en estudio y a futuro	132
7.3.1. Variación del procesamiento	132
7.3.2. Incorporación de adsorbente no convencional.....	133
Referencias	134
Anexo I: Resultados SEM	135
Anexo II: Resultados TGA	139

Listado de abreviaturas

- ❖ MNPs: Nanopartículas Magnéticas.
- ❖ PVA: Polivinil Alcohol.
- ❖ NaOH: Hidróxido de Sodio.
- ❖ MO: Naranja de Metilo.
- ❖ MB: Azul de Metileno.
- ❖ C-D: Ciclos Congelamiento-Descongelamiento.
- ❖ DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido.
- ❖ DRX: Difracción de Rayos X.
- ❖ TGA: Análisis Termogravimétrico.
- ❖ SEM: Microscopia Electrónica de Barrido.
- ❖ VSM: Magnetometría de Muestra Vibrante.
- ❖ FS: Fracción Soluble.
- ❖ GH: Grado de Hinchamiento.
- ❖ TIR: Tasa Interna de Retorno.
- ❖ TRMA: Tasa de Retorno Mínima Aceptable.
- ❖ EBT: Empresa de Base Tecnológica.

Resumen

El uso de nanopartículas magnéticas (MNPs) en tecnologías e ingeniería asociadas a remediación y tratamiento de aguas ha ido incrementándose con el paso del tiempo, habiéndose investigado extensamente sus aplicaciones como adsorbentes de contaminantes. Es por ello que en el presente trabajo se propone el desarrollo de ferrogel compuestos por polivinil alcohol (PVA) y óxidos de hierro (FeOx) preparados mediante tecnologías sencillas, de bajo costo y fácilmente escalables para ser utilizados como medio adsorbente en la remediación de aguas residuales procedentes del sector industrial.

La caracterización de las muestras obtenidas se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X (DRX). También se determinó el grado de hinchamiento de los geles y su fracción soluble. Las propiedades magnéticas se determinaron a partir del uso de un Magnetómetro de Muestra Vibrante.

El análisis de micrografías SEM reveló que en el caso de las muestras hidratadas, sin importar la composición de partida, presentaban estructuras tipo rosetas auto-orientadas constituidas por óxidos de hierro, mientras que cuando las perlas se secaban, la estructura de MNPs cambiaba a esferas porosas.

Mediante análisis termogravimétrico se pudo apreciar que las perlas preparadas presentaban las tres etapas esperadas correspondientes a evaporación de agua y degradación de la matriz. Sin embargo, con respecto al contenido de FeOx, determinado a partir de mediciones de TGA en atmósfera de aire, los resultados fueron contrarios a los esperados de acuerdo con la alimentación al reactor.

Para todas las muestras consideradas, los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) obtenidos fueron similares, y resultaron ser más bajos que otros observados previamente para hidrogeles de PVA puro. Se observaron tendencias similares con respecto a la temperatura de relajación (T_β). Se encontró que T_β para hidrogeles de PVA puro estaba cerca de 140 °C. Por otro lado, todos los valores de fusión (T_m) fueron inferiores a los observados para hidrogeles de PVA puro (200-260 °C) y para otros ferrogel a base de PVA previamente preparados que contienen cantidades menores de nanopartículas magnéticas.

A partir del análisis de Difracción de Rayos X se pudo observar que las perlas obtenidas están compuestas por una mezcla compleja de óxidos de hierro y que la composición intrínseca en cada sistema de perlas es ligeramente diferente.

Como última instancia experimental, algunos de los materiales preparados se probaron para determinar su capacidad para actuar como dispositivos de remediación de agua, y se obtuvieron buenos resultados de eliminación tanto de azul de metileno como de naranja de metilo. Los experimentos realizados confirmaron que el adsorbente, una vez que el tratamiento ha finalizado, puede retirarse de manera eficaz mediante el empleo de un imán.

Finalmente, para analizar si el proyecto era factible económicamente, se procedió a la realización de un estudio completo de rentabilidad. Dicho análisis se realizó utilizando dos métodos, uno dinámico y uno estático. Como método dinámico se utilizó la Tasa Interna de Retorno y como método estático se utilizó el Tiempo de Repago. Con la ayuda de ambos métodos se concluyó que la inversión para la instalación y puesta en marcha de la empresa es aconsejable.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. *Introducción*

Es bien conocido que los recursos hídricos son fundamentales para el desarrollo de vida, en sus más diversas formas, en nuestro planeta [1]. Como resultado de actividades industriales y antropogénicas realizadas sin el correspondiente cuidado del medioambiente, la calidad de aguas ha ido viéndose afectada negativamente con el paso del tiempo, cada vez en mayor medida. Entre los contaminantes más comúnmente hallados y tratados pueden citarse metales pesados, colorantes y algunos agroquímicos [2,3]. Si bien hay un amplio espectro de sustancias identificadas como contaminantes, hay aún muchas otras que se están reconociendo e identificando, las cuales conforman un grupo especial denominado como “contaminantes emergentes”. En esta categoría se hallan sustancias tanto naturales como sintéticas: productos derivados de la industria, del cuidado personal, de limpieza del hogar, hormonas, esteroides, drogas lícitas e ilícitas, aditivos de la industria alimenticia, entre otros [4–6]. Actualmente se desconoce la potencialidad tóxica asociada a la exposición a estas sustancias, así como tampoco se cuenta aún en muchos casos con procedimientos específicos recomendados para su tratamiento.

Las sustancias químicas sintéticas tales como los colorantes son muy estables bajo la presencia de radiación solar, humedad, agentes oxidantes y/o ataques microbianos, volviéndolos compuestos muy difíciles de degradar hacia productos menos perjudiciales a la salud y el medioambiente [7,8].

En el caso de la salud humana, aún pequeñas cantidades de colorantes pueden generar alergias, afecciones en la piel, fallas en el hígado, riñón, cerebro, sistema nervioso central, sistema endocrino y sistema reproductivo [3,9,12–16]. La presencia

de estos contaminantes en aguas también afecta a la flora y fauna acuática, alterando el funcionamiento de ecosistemas al ser tóxicos, impedir el ingreso de luz, reducir la cantidad de oxígeno disuelto y/o, reducir la capacidad fotosintética [17,18].

La presencia de contaminantes en diversos cuerpos de agua nacional es un hecho conocido [19]. En el arroyo Medrano, uno de los cinco cursos de agua más cercanos al área metropolitana de Buenos Aires, se ha detectado la presencia de varios contaminantes que podrían provenir de desechos de la industria textil que no han sido tratados convenientemente. La contaminación es tal que se observa coloración rojiza o azul según la hora en que se realice el muestreo [20]. Otro caso, en la ciudad capital de La Rioja en la denominada “laguna azul” cuya superficie es de 2.8 hectáreas, contando con una profundidad máxima de 6 metros y una carga hidráulica capaz de contribuir a la infiltración de líquidos en el subsuelo, se almacenan efluentes líquidos procedentes de diversas industrias, principalmente del género textil [21].

Con base en lo anteriormente expuesto, la necesidad de alcanzar prontas vías efectivas para el tratamiento y la descontaminación de recursos hídricos, disminuyendo la toxicidad y/o disponibilidad de los contaminantes, se reconoce como un hecho vital.

La ciencia y la tecnología de materiales han permitido desarrollar eficientemente diversas clases de materiales capaces de satisfacer distintos tipos de necesidades. Así, es posible diseñar y producir materiales compuestos con propiedades predefinidas. Un gran desafío que se presenta en la actualidad es lograr preparar materiales nuevos y otros ya existentes mediante metodologías eco-compatibles a partir de materiales que minimicen el impacto ambiental negativo. La utilización de materias primas sencillas y de bajo costo capaces de ser procesadas mediante mínimo uso de recursos

energéticos y sustancias auxiliares constituye una estrategia promisoría, enmarcada en los 12 Principios que conforman las bases de la *Ingeniería Verde*, concepto que surgió como una extensión del movimiento conocido como Química Verde, introducido por Paul Anastas en la década del 90 [22].

El uso de nanopartículas magnéticas (MNPs) en tecnología e ingeniería asociadas a remediación y tratamiento de aguas ha ido incrementándose con el paso del tiempo, habiéndose investigado extensamente sus aplicaciones como adsorbentes de contaminantes. Sin embargo, la recuperación, regeneración y reutilización de las MNPs una vez usadas constituye un proceso complejo que requiere ser optimizado. Los estudios actuales se orientan en ese sentido, así como también al control de la agregación y estabilidad de los nanoadsorbentes en el medio acuoso, y a la capacidad de funcionalización específica [23,24]. El desarrollo de nuevos adsorbentes magnéticos híbridos basados en polímeros ha abierto nuevas oportunidades en términos de su aplicación en la remoción de contaminantes, especialmente aquellos presentes en sistemas acuosos [25–27].

Por su parte, los hidrogeles constituyen una de las familias de materiales más destacadas en áreas biológicas, médicas y tecnológicas. Estos consisten básicamente en un polímero hidrofílico blando y usualmente de bajo costo, que forma una red tridimensional y tiene la capacidad de adsorber una gran cantidad de fluidos sin disolverse [28]. El polivinil alcohol (PVA) es un polímero biocompatible, hidrofílico, relativamente inerte y amigable con el medio ambiente dado que permite alcanzar la preparación de hidrogeles mediante un método físico de entrecruzamiento (mediante ciclos de congelamiento/descongelamiento, método no tóxico y relativamente simple)

evitando así la utilización de componentes potencialmente nocivos [29,30]. La capacidad de hidrogeles de PVA para captar contaminantes, como colorantes, ha sido reportada [31,32].

Existen numerosos antecedentes acerca de la preparación de ferrogeles a partir de PVA y MNPs para la generación de dispositivos biomédicos [33-35]. En la mayor parte de los estudios, los ferrogeles compuestos se han preparado conteniendo MNPs sólo como refuerzo y siendo entrecruzados mediante irradiación, agentes químicos y ciclos de congelamiento/descongelamiento [36–38]. Zhou *et al.* prepararon perlas magnéticas de PVA con un contenido mucho mayor de MNPs (18-48%) mediante un procedimiento sencillo y de bajo costo [39].

Así, si bien existen antecedentes promisorios, quedan aún muchos aspectos por estudiar y analizar en cuanto a la generación de nuevos materiales magnéticos útiles como dispositivos removedores de contaminantes acuosos.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

El objetivo principal del presente proyecto consiste en desarrollar perlas de PVA, con respuesta a estímulos magnéticos, aptas como agentes de remediación ambiental preparados mediante tecnologías sencillas, de bajo costo y fácilmente escalables. La metodología de trabajo pretende cumplir con la mayor cantidad posible de aquellos principios que componen las bases de la *Ingeniería Verde* [22].

1.2.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos del presente proyecto se detallan a continuación:

- ❖ Obtener hidrogeles magnéticos basados en polivinil alcohol.
- ❖ Caracterizar los materiales obtenidos en términos de morfología, características térmicas, capacidad de hinchamiento y propiedades magnéticas.
- ❖ Evaluar el efecto de distintas variables de formulación y de procesamiento de los hidrogeles sobre sus características y propiedades finales.
- ❖ Incorporar un adsorbente no convencional a la matriz de hidrogel.
- ❖ Evaluar la capacidad de remoción de contaminantes por parte de los materiales desarrollados.
- ❖ Realizar un análisis económico-financiero que incluya un estudio de factibilidad, evaluando la rentabilidad del proyecto.

Referencias

- [1] Valladares-Cisneros M.G., Valerio Cárdenas C., de la Cruz Burelo P., Melgoza Alemán R.M. Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31): 55-73 (2017). <https://dx.doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>
- [2] Ali I., Gupta V. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat Protoc*, 1: 2661–2667 (2006). <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>
- [3] Kadirvelu K, Kavipriya M, Kathika C, Radhika M, Vennilamani N, Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour Technol*, 87: 129–132 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00201-8)

- [4] Geissen V., Mol H., Klumpp E., Umlauf G., Nadal M., van der Ploeg M., van de Zee S.E.A.T.M., Ritsema C.J. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *Int Soil Water Conserv Res*, 3: 57–65 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- [5] Gavrilescu M., Demnerová K., Aamand J., Agathos S., Fava F Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32: 147–156 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>
- [6] Thomaidis N.S., Asimakopoulos A.G., Bletsou A.A. Determination of emerging contaminants in apex predators and their prey from European Specimen Banks and Natural History Museums by High Resolution Mass Spectrometry Techniques. *Glob NEST J.*, 14: 72–79 (2012).
- [7] Kumar M., Tamilarasan R. Modeling studies: Adsorption of aniline blue by using Prosopis Juliflora carbon/Ca/alginate polymer composite beads. *Carbohydr Polym*, 92: 2171–2180 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.076>
- [8] Nigam P., Armour G., Banat I.M., Singh D., Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour Technol*, 72: 219–226 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00123-6)
- [9] Amin N.K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 52–62 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.067>

- [10] Papic S., Koprivanac N., Metes A. Optimizing Polymer-Induced Flocculation Process to Remove Reactive Dyes from Wastewater. *Environ Technol*, 21: 97–105 (2000). <https://doi.org/10.1080/09593332108618143>
- [11] Sivaraj R., Namasivayam C., Kadirvelu K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Manag*, 21: 105–110 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00076-3](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00076-3)
- [12] Benzaquen T.B., Isla M.A., Alfano O.M. Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of atrazine: a kinetic study. *J Chem Technol Biotechnol*, 90: 459-467 (2015). <https://doi.org/10.1002/jctb.4324>
- [13] Wang B., Hu Y. Comparison of four supports for adsorption of reactive dyes by immobilized *Aspergillus fumigatus* beads. *J Environ*, 19: 451–457 (2007). [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60075-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60075-8)
- [14] Sirianuntapiboon S., Srisornsak P. Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge. *Bioresour Technol*, 98: 1057–1066 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.04.026>
- [15] Benzaquen T.B., Isla M.A., Alfano O.M. Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of atrazine: a kinetic study. *J Chem Technol Biotechnol*, 1–15 (2015). <https://doi.org/10.1002/jctb.4324>
- [16] Benzaquén T.B., Benzzo M.T., Isla M.A., Alfano O.M. Impact of some herbicides on the biomass activity in biological treatment plants and biodegradability enhancement by a photo-Fenton process. *Water Sci Technol*, 67: 210-216 (2012). <https://doi.org/10.2166/wst.2012.556>

- [17] Garay M.B., Gómez O.T. Remoción de colorantes de efluente sintético de industria textil aplicando tecnología avanzada. *Rev Ind Data*, 19: 91–95 (2016). Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=81649428011>
- [18] Alberdi J.L., Sáenz M.E., Di Marzio W.D., Tortorelli M.C. Comparative Acute Toxicity of Two Herbicides, Paraquat and Glyphosate, to *Daphnia magna* and *D. spinulata*. *Bull Environ Contam Toxicol*, 57: 229–235 (1996). <https://doi.org/10.1007/s001289900180>
- [19] Pirsahab M., Hossini H., Asadi F., Janjany H. Association of toxicochemical and microbiological quality of bottled mineral water in Birjand city, Iran. *Toxin Rev. Early Onli*, 1–13 (2017). <https://doi.org/10.1080/15569543.2017.1331359>
- [20] Vignolo A., Pochettino A., Cicerone D. Water quality assessment using remote sensing techniques: Medrano Creek, Argentina. *J Environ Manage*, 81: 429–433 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.11.019>
- [21] Mamani M., Huespe J., Moreno Ravelli R, Dematte R. Contaminación em um sitio urbano de la ciudad de La Rioja, Argentina. *Análisis de Riesgo.. Multequina*, 19: 1–11 (2010). Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42818826003>
- [22] Cívicos J.I.G. Ingeniería Verde: Doce principios para la sostenibilidad. *Ing Quim*, 40: 168–175 (2008).
- [23] Tang S.C.N., Lo I.M.C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res*, 7: 2613–2632 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>

- [24] Sanchez L.M., Martin D.A., Alvarez V.A., Gonzalez J.S. Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: The polymer molecular weight influence. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Asp*, 543: 28–37 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.050>
- [25] Pan B., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q., Zheng S. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chem Eng J*, 151: 19–29 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.036>
- [26] Kharissova O.V., Dias H.V.R., Kharisov B.I. Magnetic adsorbents based on micro- and nano-structured materials *RSC Adv*, 5: 6695–6719 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4RA11423J>
- [27] Sehleier Y., Hardt S., Schulz C., Wiggers H. A novel magnetically-separable porous iron-oxide nanocomposite as an adsorbent for methylene blue (MB) dye. *J Environ Chem Eng*, 4: 3779–3787 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.018>
- [28] Masteiková R., Chalupová Z., Sklupalová Z. Stimuli-sensitive hydrogels in controlled and sustained drug delivery. *Medicina*, 39: 19–24 (2003).
- [29] Peppas N.A. Semicrystalline poly(vinyl alcohol) films and their blends with poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol) for drug delivery applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 14: 291–297 (2014). [https://doi.org/10.1016/S1773-2247\(04\)50050-3](https://doi.org/10.1016/S1773-2247(04)50050-3)
- [30] Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. *Adv Polym*, 153: 37–65 (2000). https://doi.org/10.1007/3-540-46414-X_2

- [31] Sandeman S.R, Gun'ko V.M., Bakalinska O.M., Howell C.A., Zheng Y., Kartel M.T., Phillips G.J., Mikhalovsky S.V. Adsorption of anionic and cationic dyes by activated carbons, PVA hydrogels, and PVA/AC composite. *J Colloid Interface*, 358: 582–592 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.031>
- [32] Teixeira R.S.P, Correa R.J., Bello Forero J.S., Silva M.G.S., Oliveira R.C.S., Souza R.S. Comparative study of PEO and PVA hydrogels for removal of methylene blue dye from wastewater. *J Appl Polym Sci*, 134: 45043 (2017). <https://doi.org/10.1002/app.45043>
- [33] Mendoza Zelis P., Muraca D., Gonzalez J.S., Pasquevich G.A., Alvarez V.A., Pirola K.R., Sanchez F.H. Magnetic properties study of iron-oxide nanoparticles/PVA ferrogels with potential biomedical applications. *J Nanoparticle*, 15: 1613 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1613-6>
- [34] Gonzalez J.S., Nicolás P., Ferreira M.L., Avena M., Lassalle V.L., Alvarez V.A. Fabrication of ferrogels using different magnetic nanoparticles and their performance on protein adsorption. *Polym Int*, 63: 258–265 (2013). <https://doi.org/10.1002/pi.4498>
- [35] Sanchez L.M., Alvarez V.A., Gonzalez J.S. Ferrogels: Smart Materials for Biomedical and Remediation Applications. *Handbook of Composites from Renewable Materials* (2017). <https://doi.org/10.1002/9781119441632.ch168>
- [36] Adriane K., Huang J., Ding G., Chen J., Liu Y. Self assembled magnetic PVP/PVA hydrogel microspheres; magnetic drug targeting of VX2 auricular tumours using pingyangmycin. *J Drug Target*, 14: 243–253 (2006). <https://doi.org/10.1080/10611860600720616>

- [37] Bertoglio P., Jacobo S., Daraio M. Preparation and characterization of PVA films with magnetic nanoparticles: The effect of particle loading on drug release behavior. *J Appl Polym Sci*, 115: 1859–1865 (2010). <https://doi.org/10.1002/app.31315>
- [38] Reséndiz-Hernández P.J., Rodríguez-Fernández O.S., García-Cerda L.A. Synthesis of poly(vinyl alcohol)–magnetite ferrogel obtained by freezing–thawing technique. *J Magn Magn Mater*, 320: e373–e376 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.073>
- [39] Zhou L., He B., Zhang F. Facile One-Pot Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Cross-linked Magnetic Poly(vinyl alcohol) Gel Beads for Drug Delivery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 4: 192–199 (2012). <https://doi.org/10.1021/am201649b>

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1. *Nanomateriales para el ambiente*

2.1.1. *Tipos de contaminantes y sus peligros asociados*

La calidad de aire, suelo y aguas ha ido viéndose afectada negativamente con el paso del tiempo, cada vez en mayor medida, como resultado de actividades industriales y antropogénicas realizadas sin el correspondiente cuidado del medioambiente. Así, existe un sinnúmero de agentes nocivos que ponen en peligro la calidad de vida en diversos ecosistemas. Entre los contaminantes presentes en aire se encuentran gases tóxicos tales como NO_x , SO_x , CO, clorofluorocarbonos (CFC), compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y NH_3 , entre otros; mientras que contaminando suelos se hallan mayormente agroquímicos, diversos solventes, hidrocarburos y metales pesados. Además, el suelo también se ve afectado como consecuencia de la contaminación presente en aire. Por ejemplo, NO_x y SO_x son transformados en ácidos durante su estadía en la atmósfera, y posteriormente forman parte de la denominada lluvia ácida. La contaminación de suelos afecta el crecimiento y desarrollo de microorganismos, plantas y animales, comprometiendo así todas las formas de vida que interactúan directa y/o indirectamente con ellos [1–3].

Por su parte, el agua sufre contaminación tanto por vertidos directos, como por contribuciones de contaminantes presentes en el aire (lluvia ácida, por ejemplo) y en el suelo (agroquímicos, metales pesados). Así, el agua actúa como receptor final de la mayor parte de contaminantes presentes en nuestro planeta. La presencia de metales pesados en agua es problemática debido a su persistencia y toxicidad, lo cual no depende sólo de su concentración, sino también de su grado de biodisponibilidad. Como los metales pesados no pueden ser degradados, deben tratarse de manera tal

de disminuir su toxicidad y/o disponibilidad [4]. El Arsénico (As) es una sustancia capaz de producir intoxicaciones, y su consumo a largo plazo puede producir problemas de salud crónicos tales como diversas enfermedades de la piel, debilidad muscular, problemas en pulmones, vejiga, neurológicos y hasta cáncer [5,6]. Efectos similares han sido observados ante la exposición a largo plazo a Plomo (Pb) [7–9], Cadmio (Cd) [8,10], Cobre (Cu) [9], Platino (Pt), Mercurio (Hg) y Antimonio (Sb), entre muchos otros metales [4].

También pueden encontrarse aniones inorgánicos tales como F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , PO_4^{3-} que, además de tener efectos tóxicos, pueden causar eutrofización [1].

En el caso de las sustancias químicas sintéticas tales como los colorantes y algunos productos comúnmente empleados en la industria agroquímica, su presencia en recursos hídricos también representa una gran problemática. Por lo general son muy estables bajo la presencia de radiación solar, humedad, agentes oxidantes y/o ataques microbianos, volviéndolos compuestos muy difíciles de degradar hacia productos menos perjudiciales a la salud y el medioambiente [11,12]. Los posibles efectos carcinogénicos y mutagénicos de este tipo de productos han sido mencionados en numerosos reportes [13–16]. En el caso de la salud humana, aún pequeñas cantidades de colorantes y agro-compuestos pueden generar alergias, afecciones en la piel, fallas en el hígado, riñón, cerebro, sistema nervioso central, sistema endocrino y sistema reproductivo [13,16–21]. La presencia de estos contaminantes en aguas también afecta a la flora y fauna acuática, alterando el funcionamiento de ecosistemas al ser tóxicos, impedir el ingreso de luz, reducir la cantidad de oxígeno disuelto y/o, reducir la capacidad fotosintética [22,23].

2.1.2. Nanomateriales como agentes de remediación ambiental

Los materiales a escala nanométrica presentan gran superficie específica y, dada la bien explorada posibilidad de diseñarlos acorde a la aplicación deseada, son excelentes candidatos para ser empleados como catalizadores, adsorbentes y sensores capaces de remover, degradar y/o monitorear contaminantes presentes tanto en suelo y agua como en aire [24].

Algunas estrategias químicas para alcanzar la remediación de aguas incluyen procesos de degradación fotocatalítica, sonoquímica, electroquímica; y procesos oxidativos con H_2O_2 , ozono, o mediante procesos Fenton/Foto-Fenton. En ellos intervienen nanomateriales tales como nano- TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , MnO_2 , SiO_2 , CuFeO_2 , CuCrO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 , entre otros. Otra estrategia explota la capacidad antimicrobiana de ciertos metales, tal es el caso de las nanopartículas de plata [25–29].

Es un hecho conocido que existe cierto riesgo asociado a la aplicación de estrategias de degradación química relacionado a los subproductos generados como resultado del tratamiento aplicado. En este sentido, la técnica de remediación más frecuentemente empleada es la adsorción dada la prácticamente nula generación de productos secundarios durante su empleo.

Algunos de los nanomateriales empleados como sorbentes son el hierro cerovalente (Fe^0), óxidos de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4), Al_2O_3 , hidroxiapatita, carbono, arcillas y nanotubos de carbono [25,28].

Específicamente, para la remediación de aguas, se distinguen dos tipos de técnicas: *in-situ* y *ex-situ*. Las técnicas *in-situ* tratan los contaminantes en el lugar en el que se localizan. Por su parte, las técnicas *ex-situ* requieren de la remoción previa del agua

contaminada para ser tratado en cercanías de la zona afectada, o en instalaciones alejadas del lugar. Los tratamientos *in-situ* son por lo general más lentos, de menor efectividad (asociado en muchos casos a las condiciones climáticas), y de menor costo. En función de las características del agua y del contaminante, y del resultado final esperado, pueden aplicarse técnicas específicas de contención, de confinamiento o de descontaminación [30,31].

2.1.3. Materiales nanocompuestos como agentes de remediación ambiental

Como bien se ha mencionado, la nanotecnología ofrece una inmensa cantidad de posibles aplicaciones dada la capacidad de diseño de materiales con propiedades específicas. Sin embargo, los posibles efectos indeseados sobre los ecosistemas y la salud humana aún se desconocen. Ciertos materiales que no son nocivos en tamaños usuales podrían convertirse en altamente tóxicos conforme se disminuye la escala hasta reducirla a nanómetros. Al presente hay numerosas investigaciones destinadas a realizar determinaciones con la finalidad tanto de tener un mayor conocimiento de este tipo de sistemas y sus posibles efectos colaterales, como de ofrecer un marco legal capaz de regular el almacenamiento y empleo de los dispositivos generados mediante este tipo de tecnologías [32,33].

Una estrategia ampliamente utilizada para aprovechar los beneficios otorgados por los nanomateriales, sin comprometer ecosistemas como consecuencia del desconocimiento de posibles efectos indeseados dada su nanoescala, consiste en confinarlos de forma tal de general materiales nanocompuestos. Además, el hecho de contar con los nanomateriales soportados presenta ventajas en cuanto a la

disminución de aglomeraciones, a la separación del agente desde el sistema una vez que el tratamiento de descontaminación ha finalizado, y también teniendo en cuenta las posibilidades de reuso. Dentro de los materiales más comúnmente empleados como huéspedes de nanocompuestos pueden citarse materiales carbonosos, sílica, celulosa, arcillas y polímeros, entre otros. La variedad de materiales de partida dentro de cada una de las categorías antes mencionada denota la posible existencia de millones de combinaciones. La elección de cada sistema nanomaterial/soporte está influenciada por las propiedades requeridas para cada sistema en particular (térmicas, mecánicas, ópticas, electrónicas, biocompatibilidad, biodegradabilidad, hidrofiliidad/hidrofobicidad, etc.) y por la aplicación deseada [24].

Se ha estudiado una gran variedad de materiales nanocompuestos preparados a partir de matrices poliméricas para actuar como agentes capaces de remediar aguas contaminadas con metales pesados y colorantes, por ejemplo. En la **Tabla 1** se presentan algunos ejemplos puntuales. Cabe destacar, además, que la preparación de materiales nanocompuestos no sólo proporciona la posibilidad de diseñar materiales sino que además otorga una serie de mejoras respecto de las propiedades que ofrece la matriz polimérica por sí misma.

Tabla 1. Materiales nanocompuestos en tratamientos de remediación de aguas.

Contaminante	Material nanocompuesto
Cd⁺², Cu⁺², Co⁺², Pb⁺², Fe⁺², Ni⁺², y/o Cr⁺³	Acrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS) [34]
	AMPS [35]
	AMPS en presencia de N-vinilimidazol [36]
	Celulosa – Quitosano [37]
	Nanofibras de celulosa, entre otros. [38,39]
	Polivinil alcohol (PVA)/carboximetil-almidón-g-polivinil imidazol [40]
Azul de Metileno	PVA/grafeno/TiO ₂ [41]
	Carbón activado/PVA [42]
Naranja de Metilo	Poli(metilmacrilato)/TiO ₂ /Nanotubos de carbono [43]

2.2. Hidrogeles

Los hidrogeles constituyen una de las familias más destacadas en áreas biológicas, médicas y tecnológicas. Los mismos son redes tridimensionales de polímeros unidos por enlaces entrecruzados con una gran capacidad para retener agua u otros fluidos biológicos en su interior. Sus múltiples cualidades como hincharse en medio acuoso y responder a estímulos como el pH o la temperatura han hecho que sean objeto de estudio y en los últimos años se hayan desarrollado diversos tipos de hidrogeles [44].

Los polímeros pueden ser hidrofílicos o hidrofóbicos. Los primeros favorecen que el hidrogel se hinche, mientras que los componentes hidrofóbicos controlan el rango de hinchamiento y las propiedades mecánicas del mismo. Los polímeros hidrofílicos suelen tener grupos ionizables, tanto ácidos como básicos, unidos a sus cadenas. La

cantidad de agua que pueden retener depende del balance osmótico y de la fuerza elástica de recuperación. Generalmente, la estructura de un hidrogel está formada por una columna de monómeros, enlaces cruzados, co-monómeros electrolíticos, y un solvente. El uso de polímeros tanto naturales como sintéticos puede contribuir a la formación de un hidrogel. Así, se pueden clasificar en función de diversos criterios tales como la ruta mediante la que se hayan sintetizado, su carga iónica, estructura física, tamaño, tipo de enlaces, así como también según sus características mecánicas y estructurales [44]. La **Figura 1** muestra una posible la clasificación de hidrogeles basada en los parámetros usualmente considerados más relevantes.

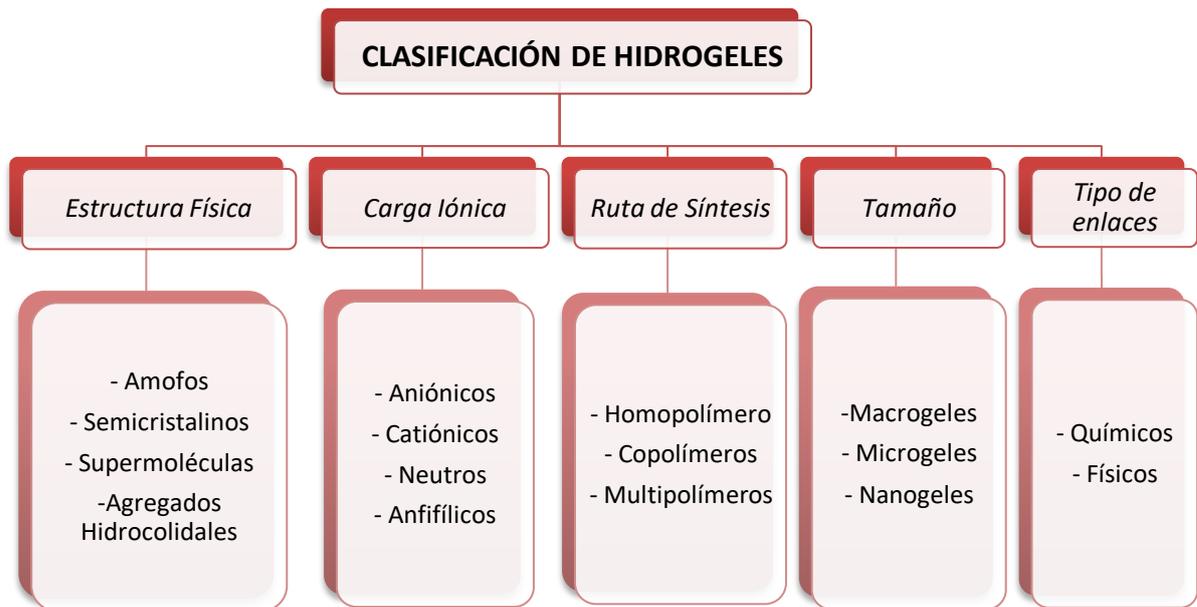


Figura 1. Clasificación de hidrogeles.

Los hidrogeles se pueden sintetizar por diversas técnicas. Las técnicas convencionales de polimerización de radicales permiten crear hidrogeles con distintas composiciones, tamaños y morfologías. El uso de iniciadores o macro-iniciadores hace posible que haya grupos funcionales en el interior o en la superficie del hidrogel y se mejora, por

tanto, la bio-conjugación multivalente. Para la síntesis se utilizan entrecruzamientos físicos o químicos.

En la síntesis química se recurre a la creación de enlaces covalentes entre las cadenas de polímeros. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del gel. Por este motivo se dice que los geles químicos no son reversibles con la temperatura, dado que una vez que se rompen los enlaces no se pueden volver a formar. Este tipo de enlace da lugar a un proceso conocido como gelación fuerte [46].

Por otra parte, los métodos físicos presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables ante ciertos cambios físicos (pH, temperatura, etc.), sino que están asociadas a una formación y disociación de enlace, que se puede dar en los dos sentidos. Generalmente, las uniones son del tipo de *Van der Waals* y puentes de hidrógeno, siendo estos tipos de uniones mucho más débiles que las uniones covalentes. Este tipo de entrecruzamiento no necesita ser producido por una reacción química, cualquier proceso físico que favorezca una asociación entre ciertos puntos de diferentes cadenas pueden permitir la formación de un gel. En la **Figura 2** se representa un esquema de los fenómenos que tienen lugar durante el entrecruzamiento físico que ocurre al someter al PVA a ciclos criogénicos.



Figura 2. Esquema de entrecruzamiento físico de PVA.

2.3. Polivinil Alcohol

El polivinil alcohol (PVA) es una resina sintética producida por polimerización del acetato de vinilo y posterior hidrólisis del poliacetato de vinilo. El peso molecular y la viscosidad en disolución están determinados por el grado de polimerización. El grado de hidrólisis es un parámetro que indica la conversión del poliacetato de vinilo en alcohol polivinílico. Este se clasifica en dos grupos principales: PVA totalmente hidrolizado y parcialmente hidrolizado como se muestra en la **Figura 3** [45].

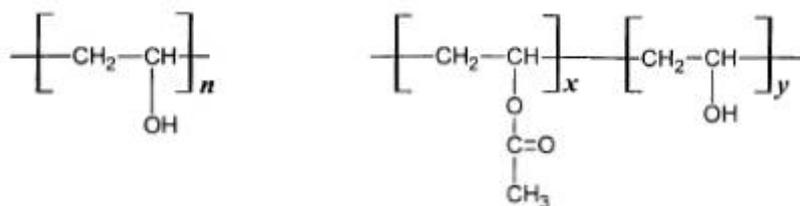


Figura 3. Fórmula química del PVA: totalmente hidrolizado (izquierda) y parcialmente hidrolizado (derecha).

El PVA es un polímero soluble en agua y es ampliamente utilizado para la preparación de adhesivos, de cosméticos, de productos farmacéuticos y como estabilizador de

emulsiones, entre otros [46]. Las propiedades del PVA se encuentran fuertemente influenciadas por el método de síntesis empleado. El grado de polimerización, las condiciones de hidrólisis y la etapa de secado afectan las propiedades finales del producto [47]. Las propiedades físicas y químicas del PVA dependen en primer lugar del peso molecular, y en segundo lugar del contenido de grupos acetil o grado de hidrólisis, **Tabla 2**.

Tabla 2. Propiedades del PVA en función del peso molecular y grado de hidrólisis.

<i>Aumentar peso molecular</i>	<i>Disminuir peso molecular</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Incrementa la viscosidad - Incrementa la resistencia a la tensión - Incrementa la adhesión - Incrementa su resistencia al agua - Incrementa el poder de dispersión 	<ul style="list-style-type: none"> - Incrementa la solubilidad - Incrementa la flexibilidad - Es más hidrofílico - Incrementa la velocidad de disolución
<i>Aumentar el grado de hidrolisis</i>	<i>Disminuir el grado de hidrolisis</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Incrementa la adhesión a superficies hidrofílicas 	<ul style="list-style-type: none"> - Incrementa la adhesión a superficies hidrofóbicas

2.3.1. Solubilidad

El polivinil alcohol se disuelve fácilmente en agua, donde, como se mencionó previamente, su solubilidad depende del grado de polimerización y del grado de hidrólisis. Un grado de polimerización bajo permite una mejor disolución en agua [45]. En general el PVA parcialmente hidrolizado se disuelve más fácilmente que el PVA totalmente hidrolizado [48]. Cabe destacar que la velocidad de disolución del PVA depende también de la temperatura.

El PVA completamente hidrolizado se dispersa fácilmente en agua y para su disolución es necesario someter el sistema a un calentamiento, aproximadamente 85 °C [49]. El PVA se disuelve completamente al agitarse durante un tiempo de 30 a 90 minutos, dependiendo de la velocidad de la agitación y la concentración de la solución a preparar.

2.3.2. Geles de PVA y su obtención mediante ciclos criogénicos

En años recientes se ha encontrado que el PVA puede producir geles libres de residuos tóxicos a través de un entrecruzamiento físico producido por procesos repetitivos de congelamiento-descongelamiento (C-D) llamado tratamiento criogénico, **Figura 2**. Este proceso resulta en la formación de un enrejado tridimensional estable que está físicamente entrecruzado por la presencia de pequeños cristales [50] y por los enlaces tipo puente de hidrógeno, como se describió anteriormente. Los sitios sindiotácticos en estas cadenas son responsables de la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, mientras que los sitios isotácticos participan principalmente en interacciones intramoleculares [51].

2.4. Ferrogeles

Con la finalidad de conseguir que el hidrogel sea idóneo para la aplicación deseada éste se modifica agregando sustancias de diferente naturaleza. Así, se han preparado hidrogeles compuestos que contienen nanopartículas inorgánicas (tales como arcillas, grafeno, nanopartículas metálicas y/o magnéticas) y orgánicas/poliméricas capaces de reforzar la matriz de gel brindándole nuevas propiedades.

Al incorporar nanopartículas magnéticas (MNPs) a la matriz del hidrogel es posible obtener geles sensibles a campos magnéticos, **Figura 4**, también llamados ferrogeles.

Estos son materiales constituidos por redes de cadenas flexibles entrecruzadas, un fluido que llena el espacio intersticial y con MNPs dispersas en su interior [52-54]. La presencia de las MNPs permite que estos materiales sean deformados [54-56] o calentados [57,58] por la acción de un campo magnético. Ante la acción de campos magnéticos moderados y debido al bajo módulo elástico de los ferrogel, las partículas en movimiento producen una deformación significativa del material [59-61].



Figura 4. Respuesta magnética de ferrogel.

Se ha demostrado que tanto la concentración de partículas magnéticas como el grado de entrecruzamiento del ferrogel juegan un papel esencial en el comportamiento magnetoelástico del material [62]. Entre las MNPs más comúnmente empleadas pueden citarse $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 , las cuales pueden introducirse en la matriz del hidrogel mediante los métodos de gelación *in-situ* y precipitación *in-situ* [63]. Cuando se emplea el método de gelación *in-situ* las MNPs previamente preparadas se incorporan a la solución del precursor antes de que sea sometido al proceso de formación del gel, **Figura 5.** De esta forma se obtiene una distribución uniforme de las MNPs agregadas, pero es importante tener en cuenta que las nanopartículas deben contar con algún tipo de tratamiento capaz de garantizar que no sufran aglomeración. Una estrategia

consiste en recubrir las MNPs con algún polímero capaz de actuar como funcionalizante/estabilizante de la fase magnética, como ácido poliacrílico (PAA) o goma arábica (GA), por ejemplo.



Figura 5. Preparación de un ferrogel mediante el método de gelación *in-situ*.

Por su parte, al emplear el método de precipitación *in-situ* las MNPs se forman por medio de una reacción química entre las sales de sus precursores en la matriz del hidrogel una vez que ésta ya ha sido formada. Por ejemplo, pueden prepararse MNPs de magnetita (Fe_3O_4) por medio de reacción entre las sales de hierro FeSO_4 y FeCl_3 , en medio alcalino, **Figura 6**.



Figura 6. Preparación de un ferrogel mediante el método de precipitación *in-situ*.

También podría considerarse otra posibilidad, un híbrido entre los dos métodos mencionados previamente. La estrategia consistiría en colocar en la solución de los precursores de la matriz del hidrogel los materiales de partida para generar las MNPs, y generar la precipitación de las mismas en el sistema. Luego, se procedería a realizar el proceso de gelación dando lugar así a la formación del ferrogel, **Figura 7**.



Figura 7. Preparación de un ferrogel mediante un método híbrido entre precipitación *in-situ* y gelación *in-situ*.

Gracias a las buenas propiedades de hinchamiento de los ferrogel y a su respuesta a estímulos magnéticos, éstos pueden ser empleados como adsorbentes de contaminantes que resulten de interés en el tratamiento de efluentes acuosos, **Figura 8**.

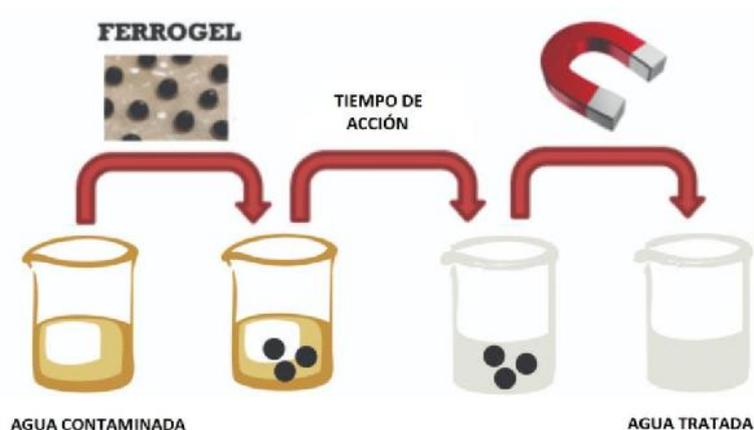


Figura 8. Uso de ferrogeles en el tratamiento de agua contaminada.

Además, si se tiene en cuenta tanto emplear materiales de partida como procedimientos de obtención biocompatibles, estos geles constituyen promisorios candidatos para ser empleados en medicina. Sus aplicaciones como materiales biomédicos incluyen el empleo en la preparación de dispositivos para liberación controlada de fármacos [64,65] y de sensores específicos remotos (de glucosa, iones específicos, antígenos y temperatura, por ejemplo) [66], así como también en tratamientos de cáncer por hipertermia [67].

Referencias

- [1] Wang S., Sun H., Ang H.M., Tadé M.O. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials, Chem. Eng. J. 226: 336–347 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.070>
- [2] Ibrahim A.E.D.M.M. Nox and Sox Emissions and Climate Changes, World Appl. Sci. J. 31: 1422–1426 (2014). [http://www.idosi.org/wasj/wasj31\(8\)14/4.pdf](http://www.idosi.org/wasj/wasj31(8)14/4.pdf)
- [3] Alghanmi S.I., Al Sulami A.F., El-Zayat T.A., Alhogbi B.A., Salam M.A. Acid leaching of

heavy metals from contaminated soil collected from Jeddaj, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies. *International Soil and Water Conservation Research*. 3: 196–208 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.08.002>

[4] Ali I., Gupta V.K. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat. Protoc.* 1: 2661–2667 (2006). <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>

[5] Hassan A.F., Abdel-Mohsen A.M., Elhadidy H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads, *Int. J. Biol. Macromol.* 68: 125–130 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.006>

[6] Mohan D., Pittman C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. *J. Hazard. Mater.* 142: 1–53 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>

[7] Idris A., Ismail N.S.M., Hassan N., Misran E., Ngomsik A.F. Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 18: 1582–1589 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.02.018>

[8] Yu J., Tong M., Sun X., Li B. A simple method to prepare poly(amic acid)-modified biomass for enhancement of lead and cadmium adsorption, *Biochem. Eng. J.* 33: 126–133 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.10.012>

[9] Ngah W.S.W., Fatinathan S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Environ. Manage.* 91: 958–969 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.12.003>

- [10] Üçüncü Tunca E., Terzioğlu K., Türe H. The effects of alginate microspheres on phytoremediation and growth of *Lemna minor* in the presence of Cd, *Chem. Ecol.* 1–17 (2017). <https://doi.org/10.1080/02757540.2017.1337102>
- [11] Kumar M., Tamilarasan R. Modeling studies: Adsorption of aniline blue by using *Prosopis Juliflora* carbon/Ca/alginate polymer composite beads, *Carbohydr. Polym.* 92: 2171–2180 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.076>
- [12] Nigam P., Armour G., Banat I.M., Singh D., Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, *Bioresour. Technol.* 72: 219–226 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00123-6)
- [13] Amin N.K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 165: 52–62 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.067>
- [14] Papic S., Koprivanac N., Metes A. Optimizing Polymer-Induced Flocculation Process to Remove Reactive Dyes from Wastewater, *Environ. Technol.* 21: 97–105 (2000). <https://doi.org/10.1080/09593332108618143>
- [15] Sivaraj R., Namasivayam C., Kadirvelu K. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid Dye) From Aqueous Solutions (acid dye) from aqueous solutions, *Waste Manag.* 21: 105–110 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00076-3](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00076-3)
- [16] Benzaquen T.B., Isla M.A., Alfano O.M. Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of atrazine: A kinetic study, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90:459–467

(2015). <https://doi.org/10.1002/jctb.4324>

[17] Kadirvelu K., Kavipriya M., Kathika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.* 87: 129–132 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00201-8)

[18] Wang B.E., Hu Y. Comparison of four supports for adsorption of reactive dyes by immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, *J. Environ. Sci.* 19: 451–457 (2007). [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60075-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60075-8)

[19] Sirianuntapiboon S., Srisornsak P. Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge, *Bioresour. Technol.* 98: 1057–1066 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.04.026>

[20] Benzaquen T.B., Isla M.A., Alfano O.M. Combined chemical oxidation and biological processes for herbicide degradation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1–15 (2015). <https://doi.org/10.1002/jctb.4635>

[21] Benzaquén T.B., Benzzo M.T., Isla M.A., Alfano O.M. Impact of some herbicides on the biomass activity in biological treatment plants and biodegradability enhancement by a photo-Fenton process, *Water Sci. Technol.* 67: 210–216 (2012). <https://doi.org/10.2166/wst.2012.556>

[22] Garay M.B., Gómez O.T. Remoción de colorantes de efluentes sintéticos de industria textil aplicando tecnología avanzada. *Rev. Ind. Data.* 19: 91–95 (2016). Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=81649428011>

[23] Alberdi J.L., Sáenz M.E., Di Marzio W.D., Tortorelli M.C. Comparative Acute

Toxicity of Two Herbicides, Paraquat and Glyphosate, to *Daphnia magna* and *D. spinulata*, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 57: 229–235 (1996).

<https://doi.org/10.1007/s001289900180>

[24] Khin M.M., Nair A.S., Babu V.J., Murugan R., Ramakrishna S. A review on nanomaterials for environmental remediation, Energy Environ. Sci. 5: 8075–8109 (2012). <https://doi.org/10.1039/C2EE21818F>

[25] Zhang L., Fang M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement, Nano Today. 5: 128–142 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.03.002>

[26] Saputra E., Muhammad S., Sun H., Ang H.M., Tade M.O., Wang S. Different crystallographic one-dimensional MnO₂ nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation, Environ. Sci. Technol. 47: 5882–5887 (2013). <https://doi.org/10.1021/es400878c>

[27] Baruah S., Dutta J. Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture, Environ. Chem. Lett. 7: 191–204 (2009). <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0228-8>

[28] Xu P., Zeng G.M., Huang D.L., Feng C.L., Hu S., Zhao M.H., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G.X., Liu Z.F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, Sci. Total Environ. 424: 1–10 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>

[29] Khataee A.R., Vatanpour V., Amani Ghadim A.R. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study, J. Hazard. Mater. 161: 1225–1233 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.075>

- [30] Ortiz Bernad I., Sanz García J., Dorado Valiño M., Villar Fernandez S. Técnicas de recuperación de suelos contaminados, 2007.
- [31] Marques A.P.G.C., Rangel A.O.S.S., Castro P.M.L. Remediation of heavy metal contaminated soils: An overview of site remediation techniques, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41: 879–914 (2011). <https://doi.org/10.1080/10643380903299517>
- [32] Mueller N.C., Nowack B. Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles, *Elements*. 6: 395–400 (2010). <https://doi.org/10.2113/gselements.6.6.395>
- [33] Yunus I.S., Harwin A., Kurniawan D. Adityawarman, A. Indarto, Nanotechnologies in water and air pollution treatment, *Environ. Technol. Rev.* 1: 136–148 (2012). <https://doi.org/10.1080/21622515.2012.733966>
- [34] Mahmoud G.A. Adsorption of copper(II), lead(II), and cadmium(II) ions from aqueous solution by using hydrogel with magnetic properties, *Monatshefte Fur Chemie*. 144: 1097–1106 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00706-013-0957-z>
- [35] Ozay O., Ekici S., Baran Y., Aktas N., Sahiner N. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels, *Water Res.* 43: 4403–4411 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.058>
- [36] Ozay O., Ekici S., Baran Y., Kubilay S., Aktas N., Sahiner N. Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments, *Desalination*. 260: 57–64 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.067>
- [37] Liu Z., Wang H., Liu C., Jiang Y., Yu G., Mu X., Wang X. Magnetic cellulose–chitosan hydrogels prepared from ionic liquids as reusable adsorbent for removal of heavy

metal ions, Chem. Commun. 48: 7350–7352 (2012).

<https://doi.org/10.1039/C2CC17795A>

[38] Kalia S., Kango S., Kumar A., Haldorai Y., Kumari B., Kumar R. Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications, Colloid Polym. Sci. 292: 2025–2052 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3357-y>

[39] Zhou Y., Fu S., Zhang L., Zhan H., Levit M.V. Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II), Carbohydr. Polym. 101: 75–82 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.055>

[40] Sekhavat Pour Z., Ghaemy M. Removal of dyes and heavy metal ions from water by magnetic hydrogel beads based on poly(vinyl alcohol)/carboxymethyl starch-g-poly(vinyl imidazole), RSC Adv. 5: 64106–64118 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA08025H>

[41] Jung G., Il Kim H. Synthesis and photocatalytic performance of PVA/ TiO₂/ graphene - MWCNT nanocomposites for dye removal, J. Appl. Polym. Sci. 131: 8797–8803 (2014). <https://doi.org/10.1002/app.40715>

[42] Sandeman S.R., Gun'ko V.M., Bakalinska O.M., Howell C.A., Zheng Y., Kartel M.T., Phillips G.J., Mikhalovsky S. V. Adsorption of anionic and cationic dyes by activated carbons, PVA hydrogels, and PVA/AC composite, J. Colloid Interface Sci. 358: 582–592 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.031>

[43] Cantarella M., Sanz R., Buccheri M.A., Ruffino F., Rappazzo G., Scalese S., Impellizzeri G., Romano L., Privitera V. Immobilization of nanomaterials in PMMA composites for photocatalytic removal of dyes, phenols and bacteria from water, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 321: 1–11 (2016).

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.01.020>

[44] Mahinroosta M., Farsangi Z. J., Allahverdi A., Shakoori Z. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. *Materials Today Chemistry*; 8: 42-55 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.02.004>

[45] Considine D.M., Glenn P.E., Considine D. *Encyclopedia of chemistry*, Fourth edition, Van Nostrand Reinhold.

[46] Sáenz V., Hernández E., Saenz Angulo L. Ferrogeles magnéticos: síntesis y estudio de sus propiedades estructurales, magnéticas y morfológicas. *Revista Iberoamericana de polímeros* 4/1, 21-91 (2003).

[47] Shao C., Kim H.Y., Gong J., Ding B., Lee D.R., Park S.J. Fiber mats of poly (vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning. *Materials Letters*, 57(9): 1579- 1584 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01036-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01036-4)

[48] Jones J.I. *Polyvinyl alcohol. Properties and applications*. Edited by CA Finch. John Wiley, Chichester. Pp. xviii+ 622 (1973). <https://doi.org/10.1002/pi.4980050608>

[49] Krumova M., Lopez D., Benavente R., Mijangos C., Perena J.M. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol). *Polymer*, 41(26): 9265-9272 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00287-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00287-1)

[50] Chisti M. Hassan and Nikalaos A. Pepas "Long term morphological changes in freezethawed PVA hidrogels". *Proceeding of the American Chemical Society, Division of polymers materials* 473-474 (1998).

[51] Lozinsky V. I., Plieva M. "Poly vinyl alcohol cryogels employed as matrices for cell immobilization. Overview of recent research and developments", *Enzyme and*

microbial Technology, 23: 227-242 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00036-2](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00036-2)

[52] Paoloni, J.D., Sequeira M.E., Espósito M.E., Fiorentino C.E., Blanco M.D.C. Arsenic in Water Resources of the Southern Pampa Plains, Argentina. Journal of environmental and public health (2009). <https://doi.org/10.1155/2009/216470>

[53] Schexnailder P., Schmidt G. Nanocomposite polymer hydrogels. Colloid and Polymer Science, 287: 1-11 (2009). <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1949-0>

[54] Zrínyi M. Colloidal particles that make smart polymer composites deform and rotate. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 382: 192-197 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.047>

[55] Kalia S., Kango S., Kumar A., Haldorai Y., Kumari B., Kumar R. Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications. Colloid and Polymer Science 292: 2025-2052 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3357-y>

[56] Filipcsei G., Csetneki I., Szilágyi A., Zrínyi M. Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites. Oligomers - Polymer Composites-Molecular Imprinting, Springer Berlin Heidelberg, 206: 137-189 (2017). https://doi.org/10.1007/12_2006_104

[57] Kumar C.S.S.R., Mohammad F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews, 63: 789-808 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.008>

[58] Knecht L.D., Ali N., Wei Y., Hilt J.Z. Nanoparticle-Mediated Remote Control of Enzymatic Activity. Daunert, S. ACS Nano, 6: 9079-9086 (2012). <https://doi.org/10.1021/nn303308v>

- [59] Liu T.Y., Hu S.H., Liu T.Y., Liu D.M., Chen S.Y. Magnetic-Sensitive Behavior of Intelligent Ferrogels for Controlled Release of Drug. *Langmuir*, 22: 5974-5978 (2006). <https://doi.org/10.1021/la060371e>
- [60] Gonzalez J., Hoppe C., Muraca D., Sánchez F., Alvarez V.A. Synthesis and characterization of PVA ferrogels obtained through a one-pot freezing–thawing procedure. *Colloid and Polymer Science*, 289: 1839-1846 (2011). <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2501-1>
- [61] Mendoza Zélis P., Muraca D., Gonzalez J.S., Pasquevich G.A., Alvarez V.A., Pirola K.R., Sánchez F.H. Magnetic properties study of iron-oxide nanoparticles/PVA ferrogels with potential biomedical applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 15: 1-12 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1613-6>
- [62] Zrínyi M., Barsi L., Büki A. Ferrogel: a new magneto-controlled elastic medium. *Polymer Gels and Networks*, 5: 415-427 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0966-7822\(97\)00010-5](https://doi.org/10.1016/S0966-7822(97)00010-5)
- [63] Song F., Li X., Wang Q., Liao L., Zhang. C. Nanocomposite Hydrogels and Their Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 11: 40–52 (2015). <https://doi.org/10.1166/jbn.2015.1962>
- [64] Dobson J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Drug Development Research*, 67: 55–60 (2006). <https://doi.org/10.1002/ddr.20067>
- [65] Ganta S., Devalapally H., Shahiwala A., Amiji M. A review of stimuli-responsive nanocarriers for drug and gene delivery. *Journal of Controlled Release* 126: 187–204 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2007.12.017>

[66] Songa S.H., Parka J.H., Chitnisb G., Siegeld R.A., Ziaie B. A wireless chemical sensor featuring iron oxide nanoparticle-embedded hydrogels. *Sensors and Actuators B* 193: 925– 930 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.012>

[67] Kumar C.S.S.R., Mohammad F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* , 63:789–808 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.008>

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

El polivinil alcohol fue suministrado por Sigma-Aldrich (peso molecular 89000-98000 g/mol, grado de hidrólisis del 98-99%). Para la preparación de óxidos de hierro, se usaron dos sales de hierro diferentes como materiales de partida: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ambos del Laboratorio Cicarelli, Argentina).

También se incorporaron otros reactivos: NaOH (Biopack, Argentina) y agua destilada. El azul de metileno (MB) y el naranja de metilo (MO) se utilizaron como contaminantes modelo para realizar pruebas de adsorción.

3.2. Preparación

El procedimiento general que se tomó como modelo para la preparación de perlas con distintos contenidos de MNPs fue el puesto a punto por Zhou *et al.* [1].

Se preparó una solución acuosa de PVA (5 %p/v) bajo agitación constante a 85 °C. Luego, se añadieron las sales de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 2:1 (18-50 %p/p con respecto al PVA). La agitación y el calentamiento se mantuvieron constantes durante 30 minutos. Después de esto, la solución se enfrió a temperatura ambiente y la mezcla se goteó sobre una solución alcalina de hidróxido de sodio, NaOH, capaz de generar *in-situ* MNPs mediante el clásico método de co-precipitación. Una vez más, la agitación se mantuvo constante durante 30 minutos y luego las perlas se lavaron con agua destilada. Algunas de las muestras se congelaron (-18 °C, 1 hora) y luego se colocaron a temperatura ambiente (25 °C, 1 hora), completando 3 de estos ciclos de congelamiento-descongelamiento (C-D), y obteniendo así el entrecruzamiento físico de las perlas (muestras C3). Las muestras que no fueron sometidas a ciclos C-D se nombraron C0. El procedimiento general empleado se observa en la **Figura 9**.

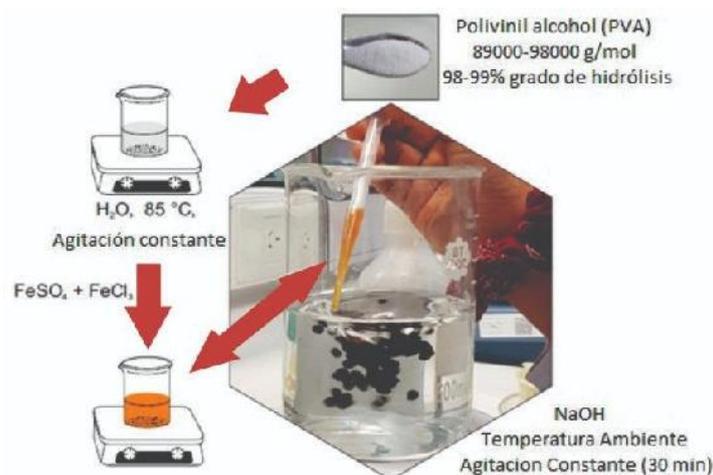


Figura 9. Procedimiento general empleado para el conformado de las perlas magnéticas.

Además, algunas de las perlas preparadas se mantuvieron en agua destilada (muestras de C0-H y C3-H) mientras que las otras se secaron a 40 °C (muestras de C0 y C3).

3.2.1. Variaciones en la formulación

Para explorar el efecto de las sales de hierro y la concentración de NaOH sobre las propiedades de las perlas magnéticas, se prepararon y caracterizaron varias formulaciones, **Tabla 3**.

Tabla 3. Diferentes formulaciones utilizadas para la preparación de perlas magnéticas de PVA.

Concentración de NaOH (M)			$Fe^{+2} + Fe^{+3}$ (p/p PVA)
2.5	4.0	5.0	
✓	✓	✓	0.612 FeSO ₄ ·7H ₂ O 1.186 FeCl ₃ ·6H ₂ O
✗	✗	✓	0.306 g FeSO ₄ ·7H ₂ O 0.593 FeCl ₃ ·6H ₂ O

3.2.2. Variaciones del tamaño

Con el fin de evaluar el efecto del tamaño sobre las propiedades de las perlas, se realizó el goteo de las mismas a través de dos medios distintos. En primer lugar, se utilizó una pipeta pasteur y como segundo medio una aguja.

3.2.3. Incorporación de adsorbente no convencional

Diversos estudios demuestran la posibilidad de desarrollar materiales con adecuadas capacidades de adsorción a partir fuentes naturales, despertando el interés para explorar estos materiales alternativos considerados “no-convencionales”, que permitan reducir o eliminar los contaminantes de naturaleza metálica u orgánica, contenidos en aguas residuales [2-5]. Es por ello que se prepararon también hidrogeles conteniendo un adsorbente no convencional, en este caso residuo de té, de forma tal de evaluar la influencia de la composición de los geles sobre las propiedades finales alcanzadas. Para ello se tomaron los residuos de té, se lavaron con agua caliente y se incorporaron a la preparación de las perlas.

3.2.4. Resumen

Se realizó un total de 14 lotes de perlas variando diferentes parámetros. En la **Tabla 4** se describen las muestras realizadas con las composiciones utilizadas y las condiciones experimentales mediante las cuales fueron obtenidas. Para todos los lotes obtenidos, algunas de las perlas preparadas se mantuvieron en agua destilada (muestras de C0-H y C3-H) mientras que las otras se secaron a 40 °C (muestras de C0 y C3).

Tabla 4. Resumen de perlas a caracterizar.

Nomenclatura	Composición	Concentración de solución NaOH	Medio de goteo	Ciclos de C-D	¿Agitación durante el goteo?
P1	1 g PVA 0.612 g FeSO ₄ .7H ₂ O 1.186 g FeCl ₃ .6H ₂ O	5 Molar	PIPETA PASTEUR	C0	SI
				C3	
P2	1 g PVA 0.306 g FeSO ₄ .7H ₂ O 0.593 g FeCl ₃ .6H ₂ O	5 Molar	PIPETA PASTEUR	C0	
				C3	
P3	1 g PVA 0.612 g FeSO ₄ .7H ₂ O 1.186 g FeCl ₃ .6H ₂ O	4 Molar	PIPETA PASTEUR	C0	
				C3	
P4	1 g PVA 0.612 g FeSO ₄ .7H ₂ O 1.186 g FeCl ₃ .6H ₂ O	5 Molar	AGUJA	C0	
				C3	
P5	1 g PVA 0.612 g FeSO ₄ .7H ₂ O 1.186 g FeCl ₃ .6H ₂ O 0.2 g Té	5 Molar	PIPETA PASTEUR	C0	
				C3	
P6	1 g PVA 0.612 g FeSO ₄ .7H ₂ O 1.186 g FeCl ₃ .6H ₂ O	5 Molar	PIPETA PASTEUR	C0	NO
				C3	
P7	1 g PVA 0.612 g FeSO ₄ .7H ₂ O 1.186 g FeCl ₃ .6H ₂ O	5 Molar	AGUJA	C0	
				C3	

3.3. Técnicas de caracterización

En esta sección se detallan las técnicas de caracterización empleadas para conocer las propiedades de los materiales obtenidos en este proyecto. A partir de la respuesta de esos materiales se puede obtener información acerca de su composición, estructura, morfología, propiedades químicas y físicas. A continuación, se detallan brevemente las técnicas empleadas y las condiciones experimentales de medición.

3.3.1. Caracterización Química y Estructural

Difracción de Rayos X (DRX). Para explorar y obtener información sobre la naturaleza de los óxidos de hierro, algunas mediciones de las muestras secas se llevaron a cabo mediante Difracción de Rayos X en un equipo *Analytical Expert Instrument* para valores 2θ de 10 a 65 grados a una velocidad de 2 °C/min. Para esto, se empleó radiación monocromática de Cu-K α .

Para adquirir dichos difractogramas las perlas fueron molidas en un mortero. De esta manera se obtuvo polvo a modo de homogeneizar el tamaño de partícula. Este se colocó en un porta-muestra especial. La misma se compactó presionando el polvo con una espátula para que llene la cavidad, cuidando que la superficie expuesta a la radiación quede lo más plana posible.

3.3.2. Caracterización Morfológica

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). La morfología de las diferentes perlas magnéticas se examinó mediante Microscopia Electrónica de Barrido en un instrumento *JEOL JSM-6460 LV*. Las muestras fueron previamente hidratadas,

congeladas, liofilizadas, crio-fracturadas con N₂ líquido y cubiertas con una fina capa de oro.

3.3.3. Grado de Hinchamiento y Fracción Soluble

Grado de Hinchamiento (GH). Se realizaron mediciones del grado de hinchamiento a 25 °C en agua destilada, registrando la variación de peso de la muestra analizada con respecto al tiempo mediante el empleo de una balanza analítica. El GH (porcentual) en el tiempo t se determinó mediante la **Ecuación 1**, donde P_i y P_f son los pesos iniciales y finales, respectivamente. Los ensayos se realizaron por triplicado.

$$GH (\%) = \frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100$$

Ecuación 1. Grado de hinchamiento porcentual.

Los resultados que se reportan son GH_M, el cual corresponde al grado de hinchamiento máximo observado, y GH_∞, el cual representa el grado de hinchamiento a tiempo infinito.

Fracción Soluble (FS). Las determinaciones de fracción soluble (%) se llevaron a cabo a 25 °C en agua destilada. Para realizar mediciones porcentuales de FS, se sumergió determinada cantidad de cada muestra en agua destilada a temperatura ambiente durante 4 días. Luego, la muestra se retiró del agua destilada y se secó hasta alcanzar un peso constante. La fracción soluble se calculó a partir de la **Ecuación 2**. Nuevamente P_i y P_f son los pesos iniciales y finales, respectivamente, determinados mediante el empleo de una balanza analítica. Los ensayos se realizaron por triplicado.

$$FS (\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

Ecuación 2. Fracción soluble porcentual.

3.3.4. Caracterización Térmica

Análisis Termogravimétrico (TGA). Las caracterizaciones térmicas de las muestras secas se llevaron a cabo mediante análisis termogravimétrico en un equipo *TA Instrument Q500*. Se calentaron desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósferas de aire y N₂.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Las mediciones por Calorimetría Diferencial de Barrido se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en un calorímetro *TA Instrument Q2000*. Cada muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 40 °C, se mantuvo isotérmicamente durante 10 minutos, se enfrió a -20 °C, se calentó de -20 °C a 255 °C a 10 °C/min, y luego se enfrió nuevamente. Todos los eventos termales tuvieron lugar en atmósfera de N₂.

3.3.5. Caracterización Magnética

Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM). La variación de la magnetización frente a un campo aplicado se estudió en un magnetómetro de muestra vibrante *Lakeshore 7404*. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en función del campo magnético aplicado de -19 kOe a 19 kOe con aproximadamente 7-9 mg de cada muestra.

Fuerza magnética (F_z). La respuesta magnética de las perlas también se analizó desde el punto de vista de la fuerza magnética, ya que esta magnitud refleja la viabilidad de

la recuperación de las perlas después de que se haya producido la adsorción. Cada muestra se colocó sobre una base no magnética en una balanza *RADWAG PS 1000/C/2*. Se colocó un imán cilíndrico de composición $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ y dimensiones de 5 cm de diámetro y 1.2 cm de altura, y con un campo superficial de 280 mT, sobre una plataforma de altura variable, manteniendo su eje alineado con la muestra. De esta manera, el movimiento vertical de la plataforma controla la distancia de la muestra del imán, mientras que la lectura del peso de la balanza disminuye con la fuerza magnética.

La distancia entre la muestra y el imán determina el campo \vec{H} aplicado a la muestra, que a su vez magnetiza a las perlas. La componente vertical resultante de la fuerza magnética (F_z) por unidad de peso (mg) es el producto de la magnetización de masa (M_z) y el gradiente del campo magnético $\left(\frac{\partial H_z}{\partial z}\right)$, dividido la aceleración gravitacional (g), **Ecuación 3**. Tanto el campo como su gradiente son funciones de la distancia muestra-imán (z). El parámetro μ_0 corresponde a la permeabilidad del vacío.

$$\frac{F_z}{mg} = \frac{\mu_0 M_z}{g} \frac{\partial H_z}{\partial z}$$

Ecuación 3. Fuerza magnética por unidad de peso.

3.3.6. Capacidad de Adsorción y Desorción

Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis). Para determinar la capacidad de las perlas para la adsorción de azul de metileno (MB) y naranja de metilo (MO), se trataron soluciones acuosas discontinuas separadas (10 mg/L) de cada contaminante modelo. Cada una de las pruebas de adsorción realizadas se logró mediante la adición

de una cantidad conocida de adsorbente en un volumen específico de solución de colorante de concentración conocida. La relación utilizada de adsorbente/solución (Ads/SN) fue de 0.01 g/g. En ambos casos, el progreso del tratamiento aplicado se controló usando un espectrómetro UV-Visible. Los espectros se adquirieron en el rango de 300 a 900 nm con un espectrofotómetro de matriz de diodos *SICO-2800E UNICO*, prestando especial atención a la longitud de onda de absorción máxima del compuesto orgánico objetivo (664 y 463 nm para MB y MO, respectivamente). Los resultados obtenidos se expresan como eficiencia de remoción (E_R) en el tiempo t , a partir de la **Ecuación 4**.

$$E_R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Ecuación 4. Eficiencia de remoción porcentual.

Donde C_0 (mg/L) hace referencia a la concentración inicial del colorante seleccionado, y C_t (mg/L) corresponde a la concentración residual en el tiempo t . Los datos a registrar corresponden a la eficiencia de remoción porcentual de la muestra analizada con respecto al tiempo, remoción máxima (E_{RM}) y a la remoción a tiempo infinito ($E_{R\infty}$).

Luego, para evaluar la desorción, las perlas, previamente ensayadas en el colorante, fueron trasladadas a una solución 0.5 M de KCl preparado en un medio etanol/ H_2O (50-50%). Nuevamente, se utilizó un espectrómetro UV-Visible para controlar el progreso. Los resultados obtenidos se expresan a partir de la **Ecuación 5**.

$$E_D(\%) = 100 - \frac{(P_A - P_D)}{P_A} \times 100$$

Ecuación 5. Eficiencia de desorción porcentual.

Donde P_D y P_A corresponden a las masas desorbida y absorbida (durante el tratamiento previo) respectivamente.

Referencias

- [1] Zhou L., He B., Zhang F. Facile One-Pot Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Cross-linked Magnetic Poly(vinyl alcohol) Gel Beads for Drug Delivery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 4: 192–199 (2012). <https://doi.org/10.1021/am201649b>
- [2] Valladares-Cisneros M.G., Valerio Cárdenas C., de la Cruz Burelo P., Melgoza Alemán R.M. Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Rev Ing Univ Medellín*, 16: 55–73 (2017). <https://dx.doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>
- [3] Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D. Characterizing fruit and vegetable peels as bioadsorbents. *Curr Sci*, 110(11): 2114-2123 (2016). Disponible en: www.jstor.org/stable/24908141
- [4] Patel S. Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: summarizing the recent studies. *Rev Environ Sci Bio/Technol*, 11(4): 365-380 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9297-4>
- [5] Bhatnagar A., Vilar V.J., Botelho C.M., Boaventura R.A. Coconut-based biosorbents for water treatment-a review of the recent literatura. *Adv Colloid Interface Sci*, 160: 1-15 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.011>

Capítulo 4

VARIACIONES EN LA FORMULACIÓN

4.1. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las perlas magnéticas explorando el efecto de la concentración tanto de las sales de hierro como de NaOH.

A partir de la síntesis propuesta en el **apartado 3.2.** se obtuvieron las muestras que se describen a continuación. Se puede observar que, cuando se emplea una solución de NaOH 2.5 M no se forman perlas, **Figura 10(a)**, mientras que cuando la concentración de álcali aumenta hasta 4.0 M se obtienen perlas muy suaves con forma de hojuelas, **Figura 10(b)**. Las mismas se disuelven progresivamente en agua. Por lo tanto, en este caso, la solución de NaOH 5.0 M constituye la opción más conveniente, **Figura 10(c)**. Con respecto a la alimentación de sales de hierro al reactor, las dos opciones probadas dan como resultado perlas magnéticas aparentemente similares y estables.

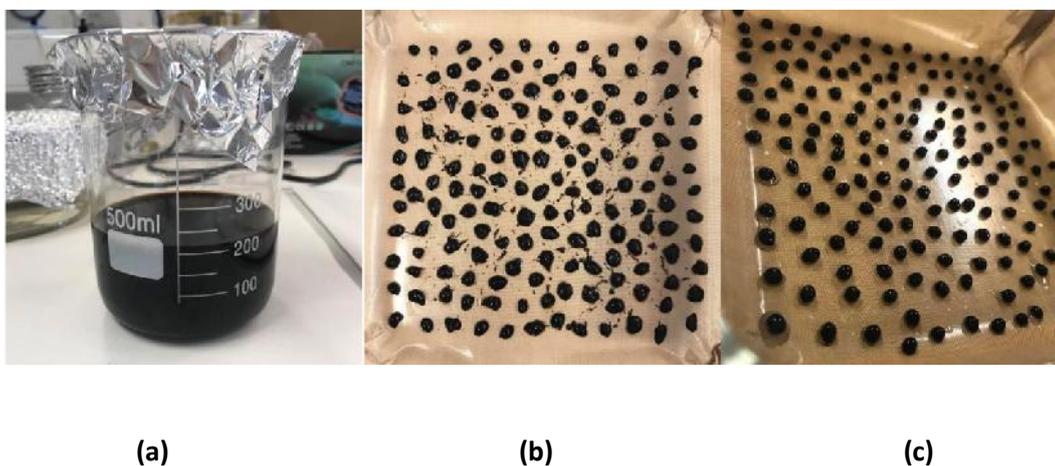


Figura 10. Empleo de una solución de NaOH: (a) 2.5 M, (b) 4.0 M, (c) 5.0 M.

La **Figura 11** muestra las perlas P1 y P2 (C0 y C3), comparando en cada fotografía las que se mantuvieron en agua destilada (H) con las que se secaron a 40 °C. La principal diferencia esperada entre dichas perlas es su composición ya que las perlas P1 tienen

un mayor contenido de sales de hierro en su alimentación de reactor que las P2. En todas las muestras se puede observar que las perlas C3 son más pequeñas que las C0. La contracción de los materiales podría estar asociada a su sinéresis, es decir, a su pérdida de agua como resultado de un mayor grado de entrecruzamiento [1-3]. Por otro lado, en ambos casos, las perlas C3 hidratadas tienen un tamaño algo inferior a las C0 (también hidratadas).

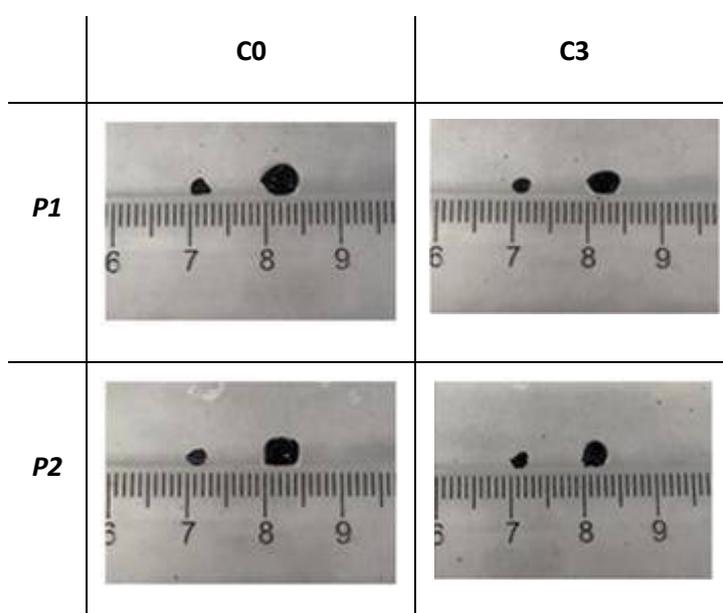


Figura 11. Perlas magnéticas C0 y C3; en cada imagen: secada a 40 °C (izquierda), mantenida en agua (derecha).

4.2. Caracterización de Perlas Magnéticas

4.2.1. Caracterización Química y Estructural

Mediante el análisis de Difracción de Rayos X se pudo observar que las perlas obtenidas están compuestas por una mezcla compleja de óxidos de hierro, **Figura 12-13**, y que la composición intrínseca en cada sistema de perlas es ligeramente diferente. Esto puede explicarse por medio de la atmósfera oxidativa del aire empleada durante su preparación, y su relación molar con respecto al contenido de sales de hierro en el

reactor. A pesar de esto, los ferrogelatos presentaron una buena respuesta magnética ante un estímulo magnético externo.

En rasgos generales, los picos que se han podido identificar en los difractogramas corresponden a fases de magnetita (M, Fe_3O_4), maghemita (MH, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y goethita (G, $\alpha\text{-FeOOH}$), **Figura 13**.

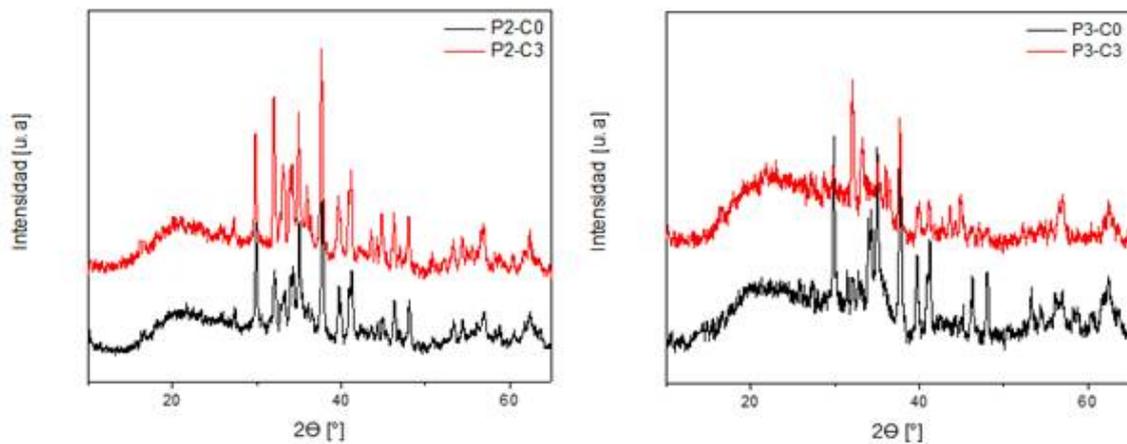


Figura 12. DRX de perlas magnéticas: P2 con solución NaOH 5.0 M (izquierda) y P3 con solución NaOH 4.0 M (derecha).

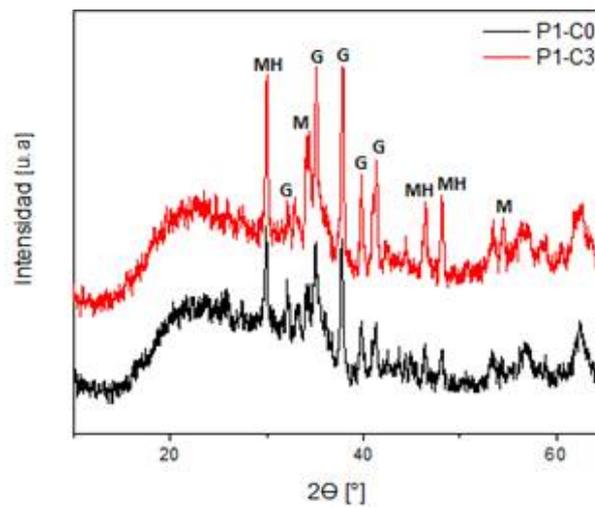


Figura 13. DRX de perlas magnéticas P1 con solución NaOH 5.0 M.

En la **Tabla 5** se puede observar las fases identificadas con su correspondiente índice de Miller y valor 2θ . Al parecer hay un porcentaje importante de goethita. Un análisis

Rietveld preliminar no mostró picos de hematita (H, α -Fe₂O₃). La hematita en un medio alcalino es muy improbable, las más probables son las espinelas (magnetita-maghemita) y los oxo-hidróxidos como la goethita y la lepidocrocita, por lo que su ausencia está de acuerdo a lo esperado.

Tabla 5. Fases identificadas en los difractogramas, valor 2 θ e índices de Miller.

<i>Fase</i>	<i>2θ</i>	<i>Índice Miller</i>	<i>Fase</i>	<i>2θ</i>	<i>Índice Miller</i>
MH	29.9	2 2 0	G	40.2	1 4 0
G	32.3	1 3 0	G	41.2	2 2 0
M	33.3	3 1 0	MH	43.8	3 2 2
G	35.9	1 1 1	MH	44.8	3 3 0
G	37.8	2 0 0	M	56.9	5 1 1

4.2.2. Caracterización Morfológica

Todas las perlas obtenidas se analizaron mediante micrografías SEM, **Anexo I**. Independientemente del contenido de óxidos de hierro y concentración molar de la solución NaOH, todas las muestras hidratadas (C0-H y C3-H), exhibieron flores/rosetas de óxidos de hierro auto-orientadas, **Figura 14**. Estas estructuras jerárquicas están formadas por nano-hojas reorganizadas para formar estructuras con forma de flor cuyo diámetro promedio es mayor a 400 nm. Otros investigadores han preparado este tipo de nanomateriales a base de óxido de hierro [4,5], pero es importante señalar que no se formaron dentro de una matriz polimérica.

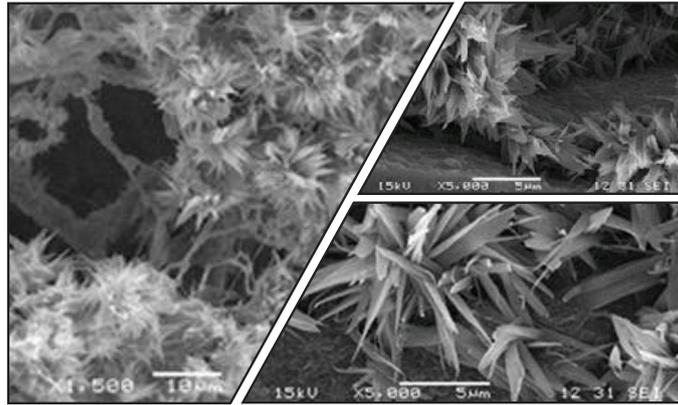


Figura 14. Micrografías SEM de la muestra P1-C0 hidratada (H).

En las **Figura 15** se puede observar la morfología general de las perlas secas. En este caso no hay flores auto-orientadas en las muestras de C0 y C3, sino que se pueden apreciar esferas porosas compuestas por óxidos de hierro de aproximadamente el mismo tamaño que las flores observadas en las muestras hidratadas. Esferas porosas muy similares fueron reportadas por Sayed y Polshettiwar [4]. Una vez más, este tipo de estructuras no se formaron dentro de una matriz polimérica.

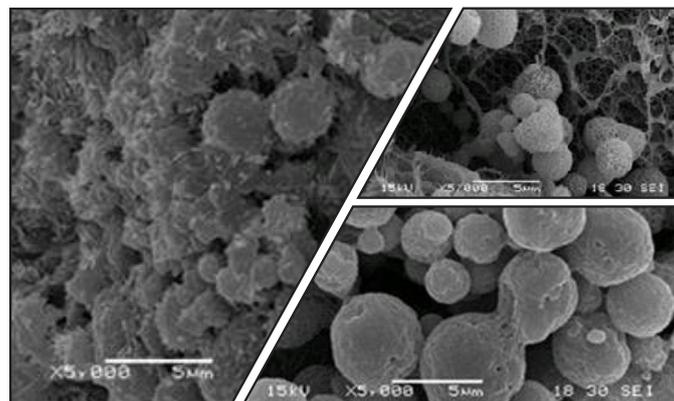


Figura 15. Micrografías SEM de la muestra seca P2-C3.

Sayed y Polshettiwar descubrieron que las estructuras mencionadas anteriormente, y algunas otras como nanoagujas, nanoescamas, cubos distorsionados y nanocubos, todas compuestas por óxidos de hierro, podrían obtenerse mediante un cierto

protocolo sintético (el mismo para las diferentes formas) y simplemente cambiando las sales de hierro precursoras [4]. Los investigadores han caracterizado completamente los nanomateriales que obtuvieron, encontrando una fuerte dependencia de las propiedades magnéticas de la fase y la morfología de los óxidos de hierro sintetizados. En los materiales que se desarrollaron para la concreción del presente trabajo final, el cambio en la forma de los óxidos de hierro sólo se produce por el simple tratamiento de secado a muy baja temperatura que se le aplicó a las perlas.

Luego, tanto las muestras C0 como C3 hidratadas y secas presentaron una diferencia notable con respecto a su morfología: las muestras con ciclos C-D (C3) mostraron una estructura más ordenada con poros bien delimitados. En algunas micrografías, como algunas presentes en la **Figura 16**, es posible observar la presencia de óxidos de hierro en las paredes de poros bien definidos.

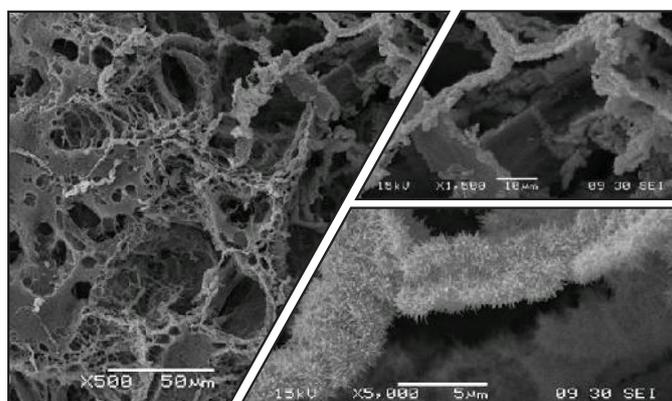


Figura 16. Micrografías SEM de la muestra P1-C3 hidratada (H).

Por otro lado, para el caso de las perlas P3 goteadas en solución NaOH 4.0 M, se puede observar que, en las C0-H la densidad de flores/rosetas es mucho menor que las observadas en las perlas goteadas en solución 5.0 M, y que predomina una estructura tipo escama, **Figura 17**. Esto podría justificar la menor estabilidad encontrada en este

tipo de muestra. Con respecto a las C3-H, puede apreciarse el efecto de los ciclos criogénicos (C-D).

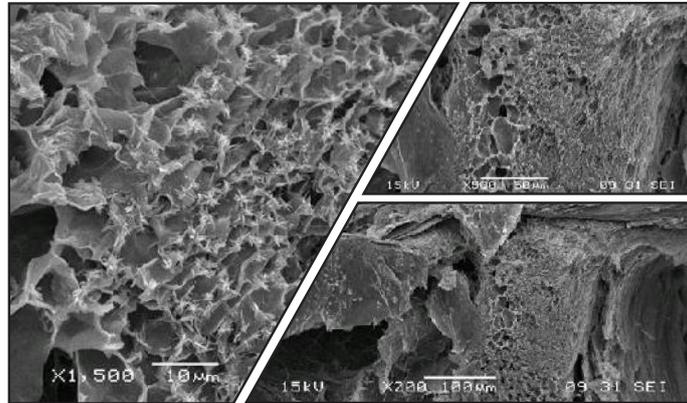


Figura 17. Micrografías SEM de la muestra P3-C3 goteada sobre solución NaOH 4.0 M.

4.2.3. Grado de Hinchamiento y Fracción Soluble

A continuación, se reportan los resultados obtenidos del ensayo de fracción soluble,

Tabla 6.

Tabla 6. Fracción soluble porcentual (FS).

Muestra	FS (%)
P1 - C0	56.91 ± 0.15
P1 - C3	52.35 ± 0.47
P2 - C0	68.10 ± 1.45
P2 - C3	66.12 ± 4.42
P3 - C0	56.51 ± 2.11
P3 - C3	51.94 ± 0.38

Se puede observar que, independientemente de la concentración molar de la solución y la alimentación de sales de hierro al reactor, todas las muestras C0 presentaron una mayor fracción soluble. Esto es lo esperado, ya que un mayor valor de fracción soluble es equivalente a un menor entrecruzamiento en la red. Las muestras C0 únicamente

presentan entrecruzamiento por partículas mientras que las C3 adicionan un entrecruzamiento físico por tratamientos C-D, por lo que estas últimas presentan menor fracción soluble.

Ahora, si tenemos en cuenta la alimentación de sales de hierro al reactor (muestras P1 y P2) podemos observar que, a mayor contenido de sales de hierro menor es la fracción soluble obtenida, es decir, se podría inferir que hay un mayor entrecruzamiento. Por otro lado, en cuanto a las perlas obtenidas a partir del empleo de soluciones alcalinas de diferente concentración (muestras P1 y P3), no se observan cambios significativos.

Con respecto a las capacidades de hinchamiento de las perlas desarrolladas las pruebas no se pudieron realizar con las muestras P2-C0 ya que se disolvieron parcialmente y rompieron durante el tratamiento en agua, **Figura 18**.



Figura 18. Disolución parcial y ruptura de las perlas P2-C0 durante el ensayo de hinchamiento.

Este fenómeno podría explicarse en términos de entrecruzamiento: las perlas P2-C0 no fueron entrecruzadas físicamente por tratamientos C-D, y son aquellas que presentan el mayor valor de FS. Se plantea como hipótesis que, al momento del proceso de formación de las perlas en su exterior se haya formado una especie de caparazón

menos duro y resistente. Esta “cáscara” de características diferentes podría ser la responsable de que las perlas no retengan su forma y, por ende, se rompan durante el ensayo. Similarmente, una menor concentración de solución de NaOH podría llevar a la formación de una cáscara más blanda incapaz de retener la forma esférica de las perlas (muestras P3). Más adelante, en el presente capítulo, se explicará y analizará en detalle dicha hipótesis. En la **Tabla 7** se reportan los resultados de las muestras analizadas.

Tabla 7. Valores de hinchamiento máximo (GH_M) e infinito (GH_∞) porcentual.

Muestra	Hinchamiento (%)	
	GH_M	GH_∞
P1 - C0	19.80 ± 9.86	19.98 ± 3.47
P1 - C3	29.89 ± 6.58	28.41 ± 8.96
P2 - C0	-	-
P2 - C3	21.00 ± 6.24	21.52 ± 6.49

Las muestras analizadas mostraron una pobre capacidad de hinchamiento, siendo mayor la correspondiente a las perlas C3, con respecto a otros hidrogeles previamente preparados [6]. De acuerdo a lo observado en las micrografías SEM, las muestras de C3 presentan una estructura más porosa, lo que las llevaría a presentar una mayor capacidad para retener agua. Sin embargo, es importante señalar que existen varios factores que, individualmente y/o combinados, influyen en la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles: la fracción gel, el grado de cristalinidad, características específicas de la estructura porosa y los grupos funcionales contenidos en la muestra

[6]. La **Figura 19** muestra la gráfica de grado de hinchamiento en función del tiempo para las perlas analizadas.

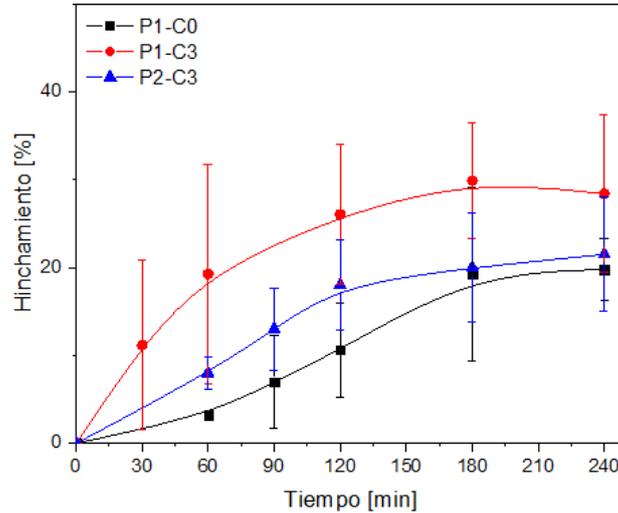


Figura 19. Grado de Hinchamiento en función del Tiempo para las perlas P1 y P2.

Para el caso de las perlas con mayor contenido de sales de hierro P1 (C0 y C3), se evaluó además el crecimiento relativo en volumen porcentual en función del tiempo durante el proceso de hinchamiento de las perlas, **Figura 20**. Para ello se sumergieron las distintas perlas en agua y se registraron varias imágenes de cada perla desde diferentes ángulos cada 10 segundos. Usando un código Matlab *ad hoc*, para contar los píxeles de cada perla, se midió el área media (A). El volumen se calculó a partir de la

Ecuación 6.

$$V = \frac{4}{3} \pi^{-1/2} A^{3/2}$$

Ecuación 6. Volumen de cada perla.

Se registraron los valores porcentuales relativos teniendo en cuenta el volumen en tiempo cero, es decir, cuando comenzó la hidratación de cada perla.

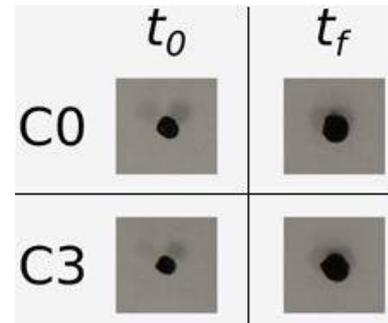
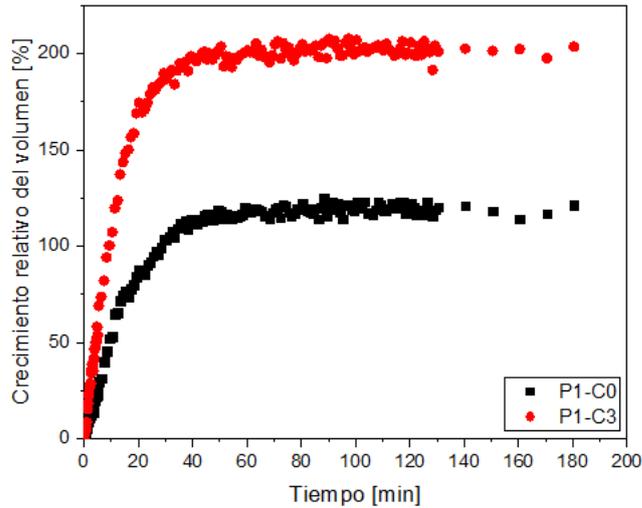


Figura 20. Crecimiento relativo del volumen (porcentual) en función del Tiempo para las perlas P1 (C0 y C3). A la derecha, sus respectivas fotografías en tiempo inicial y final del ensayo.

Se puede ver que, para el caso de las perlas C3, el hinchamiento es aproximadamente 200% de su volumen inicial, mientras que para las C0 el hinchamiento es aproximadamente del 100%. Nuevamente se observa la misma tendencia que en los ensayos de hinchamiento previos. Es decir, las perlas C3 se hinchan en mayor proporción que las C0. Esto podría relacionarse, nuevamente, con lo observado en los ensayos de SEM, donde para el caso de las perlas C3 se observaba una estructura con poros bien delimitados. Este volumen de poros podría ser entonces el responsable de un mayor volumen de hinchamiento. En la **Figura 20** se pueden observar también fotografías de las perlas ensayadas a tiempo inicial y final.

4.2.4. Caracterización Térmica

Los resultados obtenidos de la caracterización térmica de TGA en atmósfera de nitrógeno y en aire se muestran en el **Anexo II**, donde se pueden detectar los principales procesos de degradación, excluyendo los termo-oxidativos en el caso de la

atmosfera de N_2 . El comportamiento térmico de cada muestra por lo general depende fuertemente de su contenido de óxidos de hierro.

Bajo atmósfera oxidativa (aire) se espera que los procesos termo-oxidativos del PVA tomen lugar a través de cuatro etapas, mientras que bajo atmósfera inerte (nitrógeno) se espera que solo tres procesos sean observados [7,8]. Los resultados más representativos obtenidos del TGA en atmósfera de nitrógeno se muestran en la

Figura 21.

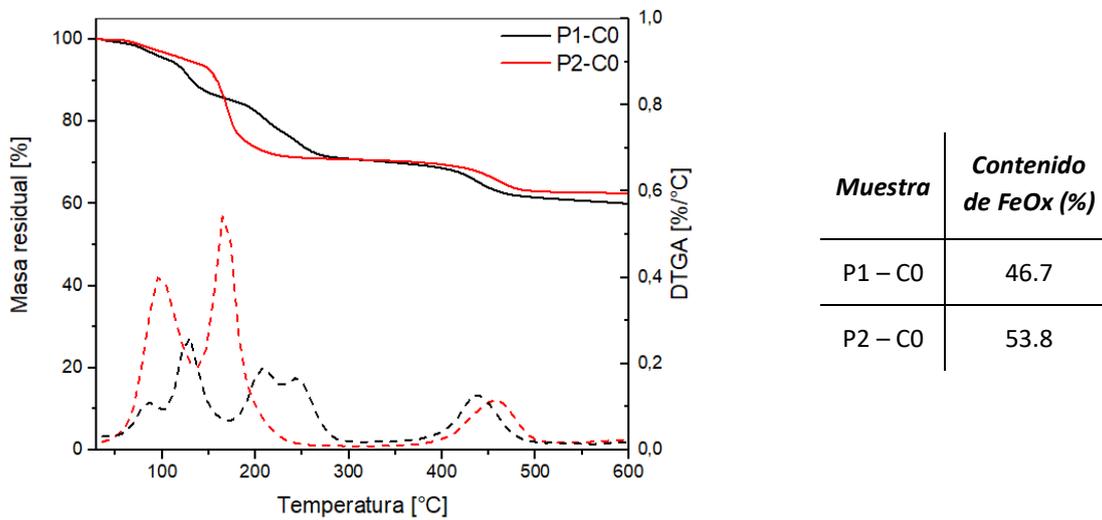


Figura 21. Termograma, TGA, de perlas P1 y P2 C0 en atmósfera de nitrógeno, y sus correspondientes contenidos de FeOx residuales (%) determinados en aire.

Como ya se mencionó previamente, es bien sabido que los termogramas de la matriz de PVA y nanocompuestos se caracterizan por al menos tres eventos que se producen a temperaturas inferiores a 500 °C. En primer lugar la evaporación del agua (primer pico, hasta 170 °C), le sigue el primer paso de la degradación de PVA (segundo pico, entre 200 y 300 °C) y por último el segundo paso de degradación en la que tienen lugar las reacciones de escisión de la cadena (cerca de 450 °C) [9,10]. Luego, los pasos de degradación de las partículas magnéticas, MNPs, tienen lugar a temperaturas más altas

(cerca de 700 °C) [11]. En la **Figura 21** se puede ver que, aunque aparecen a diferentes temperaturas, las perlas preparadas presentaron las tres etapas esperadas de evaporaciones de agua y degradación de la matriz [7,12]. Con respecto al contenido de FeOx, determinado a partir de mediciones de TGA en atmósfera de aire, los resultados fueron contrarios a los esperados de acuerdo con la alimentación al reactor. Para explicar esto, se consideró en primer lugar el proceso de formación de perlas, **Figura 22**.

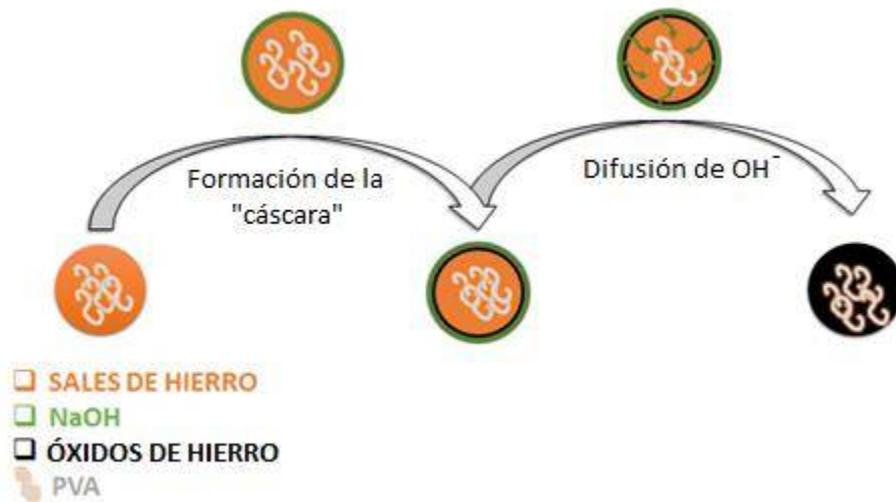


Figura 22. Proceso de formación de perlas.

Al principio del proceso de formación, una gota que contiene sales de hierro y PVA tiene contacto con la solución alcalina de NaOH y como resultado se forma, casi instantáneamente, una “cáscara” que contiene óxidos de hierro, la cual permite la retención de la forma que tenía la solución original. En ese momento, al principio del proceso de gelificación, el centro de la gota está compuesto principalmente por PVA y sales de hierro sin reaccionar, que gradualmente se convierten en óxidos de hierro a medida que los iones OH⁻ difunden en el gel poroso. Estos pasos de formación de perlas aquí propuestos están inspirados en el ya conocido proceso de gelificación

iónica externa para la formación de perlas que tiene lugar cuando el alginato se deja caer en una solución acuosa de iones divalentes [13-15]. Es importante tener en cuenta que el proceso de difusión *per se* es muy complejo ya que la velocidad de agitación, la temperatura del sistema, las concentraciones de soluciones intermedias, el tamaño de gota y la relación estequiométrica de los materiales de partida son variables que deben ser controladas con precisión.

En el caso de las perlas con mayor contenido de óxidos de hierro (FeOx) P1-C0 se podría esperar que tengan cáscaras más rígidas y duras que las de menor contenido P2-C0 si es válida la analogía con la formación de perlas de alginato durante un procedimiento similar [16]. Esta hipótesis podría ser sustentada por los resultados de hinchamiento, ya que como se observó anteriormente (**Figura 18**), las perlas P2-C0 no pudieron ser ensayadas debido a la ruptura de las mismas. Por otro lado, también se observa que, cuando la cáscara se vuelve más rígida, los iones involucrados son menos favorecidos para difundir en la perla durante el tiempo fijado para su entrecruzamiento [14]. Como resultado de ello, cuando la concentración de la solución inicial es alta con respecto a su contenido de sales de hierro, la perla desarrollada presenta una cáscara altamente entrecruzada conteniendo un núcleo pobremente entrecruzado, lo que podría conducir a observar un contenido total aparente de FeOx menor.

Para probar de alguna manera esta hipótesis, minimizando la influencia de los factores mencionados anteriormente que afectan la formación de las perlas, se procedió a realizar un ensayo adicional. Para esto, se preparó una nueva solución acuosa de sales de hierro y PVA (P1) y se goteó sobre una solución de NaOH (5.0 M). Una vez

formadas, algunas de las perlas se retiraron de la solución alcalina sistemáticamente después de tres tiempos de agitación fijados: 30, 60 y 120 minutos. Entonces, se obtuvieron tres lotes diferentes de muestras y la única variable que los diferencia es su tiempo de entrecruzamiento en la solución alcalina. Sus TGA bajo atmósfera de aire permiten la determinación de sus respectivos contenidos de FeOx, **Figura 23**.

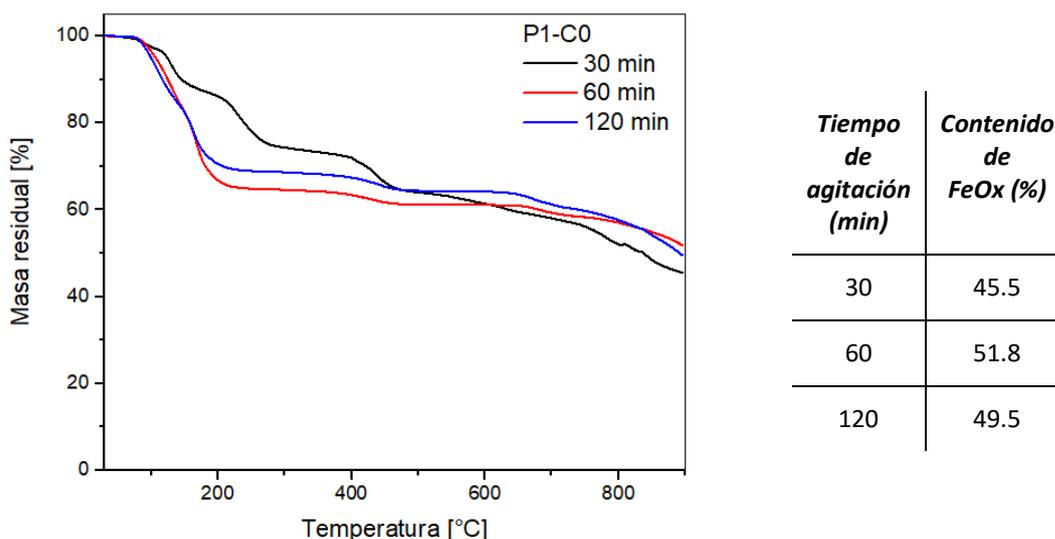


Figura 23. Termogramas, TGA, de perlas P1-C0 en atmósfera de aire, y sus correspondientes contenidos de FeOx residuales (%).

El aumento del tiempo de agitación de las perlas en la solución de NaOH aumentó ligeramente su contenido de FeOx, y esta observación podría confirmar la hipótesis propuesta anteriormente. Debido a la mínima diferencia observada en los contenidos de FeOx residuales logrados, se continuó la caracterización únicamente con las perlas que se obtuvieron bajo el tiempo de agitación mínimo propuesto.

Otros parámetros importantes obtenidos de las caracterizaciones térmicas son la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de relajación (T_β) y temperatura de

fusión (T_m). Los resultados de las determinaciones realizadas a partir de Calorimetría Diferencial de Barrido se pueden observar en la **Figura 24** y se resumen en la **Tabla 8**.

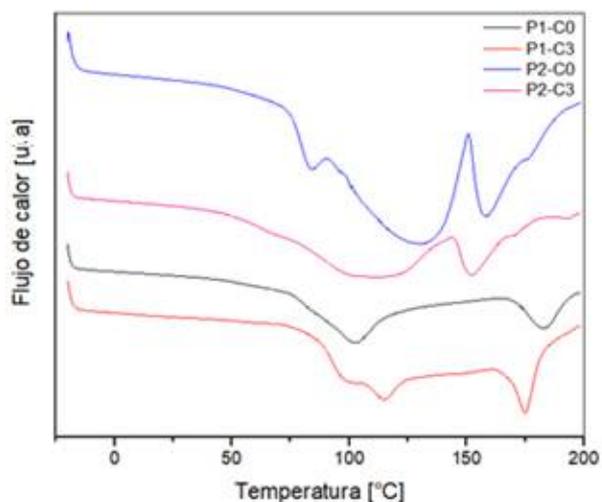


Figura 24. Diagramas DSC de las perlas P1 y P2 (C0-C3) en solución NaOH 5.0 M.

Tabla 8. Temperatura de Transición vítrea (T_g), de relajación β (T_β) y de fusión (T_m) de las perlas.

Muestra	T_g (°C)	T_β (°C)	T_m (°C)
P1 - C0	61	103	183
P1 - C3	59	114	175
P2 - C0	60	130	159
P2 - C3	58	111	152
P3 - C0	56	126	197
P3 - C3	58	97	182

Para todas las muestras consideradas, los valores de T_g obtenidos son similares, y son más bajos que otros observados previamente para hidrogeles de PVA puro [17]. Se observaron tendencias similares con respecto a T_β . Se encontró que T_β para hidrogeles de PVA puro estaba cerca de 140 °C [17-18]. Por otro lado, todos los valores de T_m fueron inferiores a los observados para hidrogeles de PVA puro (200-260 °C) y para

otros ferrogelatos a base de PVA preparados previamente por el grupo de investigación y que contienen cantidades menores de nanopartículas magnéticas (8.4% MNPs, 209 °C) [6,17]. Estos comportamientos podrían estar relacionados con una gran restricción del movimiento de las cadenas como resultado tanto de la presencia de nanopartículas magnéticas como de los tratamientos criogénicos [19]. Aunque las muestras de C0 no están físicamente entrecruzadas, los óxidos de hierro actúan como puntos de entrecruzamiento, como han observado Zhou *et. al* en informes similares [20]. Cabe destacar que los resultados obtenidos de fracción soluble respaldaron esta hipótesis.

4.2.5. Caracterización Magnética

La Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) sirvió para estudiar el comportamiento magnético de las muestras y determinar su magnetización de saturación. Los estudios de magnetización realizados en muestras P1 revelaron que no hay una diferencia significativa entre la magnetización máxima alcanzada (M_s) por las muestras de C0 y C3, **Tabla 9**. Las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, obtenidas de las mediciones de VSM, se muestran en la **Figura 25**. Se observa un comportamiento superparamagnético, es decir, con nula remanencia y cero coercitividad.

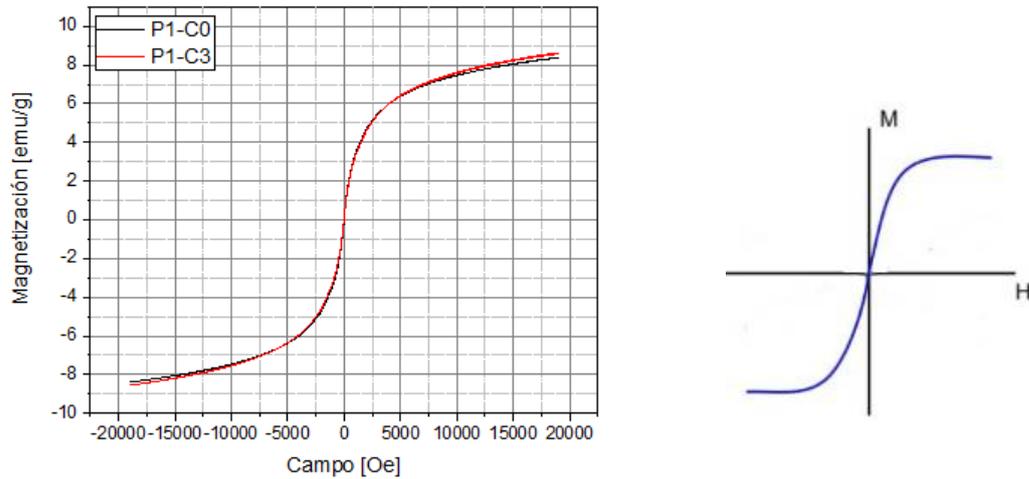


Figura 25. Magnetización en función del campo aplicado de las muestras P1. A la derecha, curva teórica de histéresis para un material superparamagnético genérico.

Tabla 9. Valores de magnetización máxima alcanzada por las perlas estudiadas.

Muestra	M_s (emu/g)
P1-C0	9.4
P1-C3	9.7

Los materiales que presentan el fenómeno del superparamagnetismo generan una curva de magnetización sin histéresis, como la que se muestra a la derecha de la **Figura 25**.

En este caso, los espines de los electrones se encuentran inicialmente desordenados, y a medida que se aplica un campo magnético H se orientan en la misma dirección del campo y cuando éste se retira la magnetización se pierde como una consecuencia de la orientación estocástica de los momentos magnéticos de los electrones en la muestra. Aunque este comportamiento es análogo al de los materiales paramagnéticos, es posible diferenciar un material paramagnético de uno superparamagnético por la forma de la curva de magnetización. En los materiales superparamagnéticos la

magnetización de saturación se alcanza a intensidades de campo moderadas mientras que en los materiales paramagnéticos ésta se alcanza a intensidades de campo muy elevadas [21].

Los valores de M_s observados son mayores que otros obtenidos previamente para los ferrogel estudiados, y esto está en el marco de lo esperado ya que el contenido de MNPs es mayor [6]. Luego, los valores de M_s son muy similares a los obtenidos por Zhou *et. al* para perlas magnéticas similares [20].

La fuerza magnética en las muestras P1 (C0 y C3) se midió en función de la distancia a la superficie del polo magnético, comenzando desde una altura sin efecto notable.

Tanto el campo generado por el imán de composición $Nd_2Fe_{14}B$ como su derivada se presentan en la **Figura 26**, ambos parámetros representados en función de la distancia entre la muestra y la superficie del imán. La **Figura 27** muestra los resultados de las mediciones de fuerza magnética, donde la línea magenta representa la fuerza umbral por unidad de peso. Cualquier valor por encima de la unidad es suficiente para levantar el ferrogel. Como se esperaba de las mediciones de VSM, no hay una diferencia significativa entre ambas muestras analizadas.

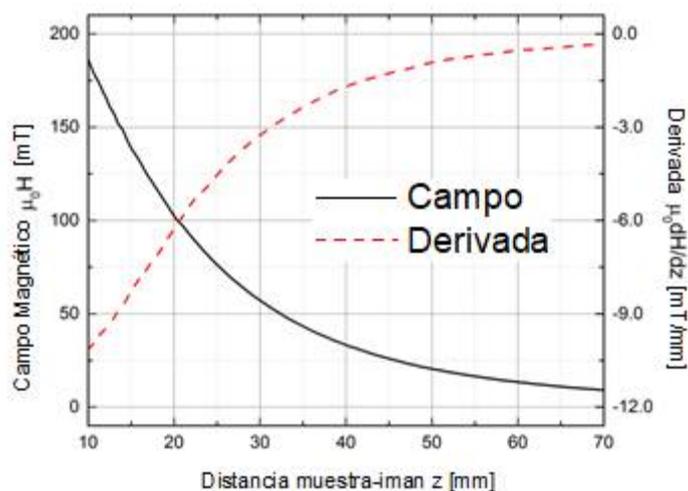


Figura 26. Componente vertical del campo magnético y su derivada con respecto a la distancia muestra-imán z.

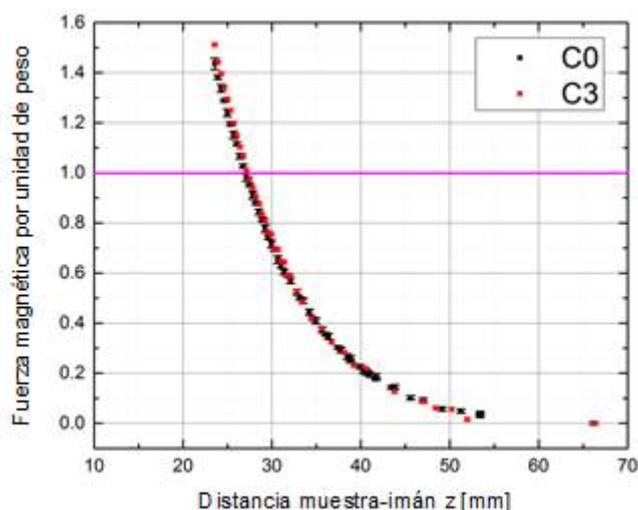


Figura 27. Fuerza magnética por unidad de peso (adimensional) frente a la distancia muestra-imán z, para las muestras de P1 (C0 y C3). La línea magenta representa el umbral sobre el cual la muestra sería levantada por el imán.

4.2.6. Capacidad de Adsorción y Desorción

A partir de la estabilidad observada en los distintos lotes de prueba y de los resultados obtenidos hasta el momento en cuanto a resistencia, hinchamiento y fracción soluble se optó por continuar los ensayos de adsorción de este capítulo únicamente con las perlas con mayor contenido de óxidos de hierro (FeOx), P1. Dichas perlas fueron probadas como dispositivos de remediación de agua empleando dos soluciones

contaminantes modelo. Los colorantes seleccionados fueron el azul de metileno (MB, catiónico) y naranja de metilo (MO, aniónico). Las curvas obtenidas a partir de cada ensayo se pueden observar en la **Figura 28**. Luego, en la **Tabla 10** se reportan los principales resultados obtenidos.

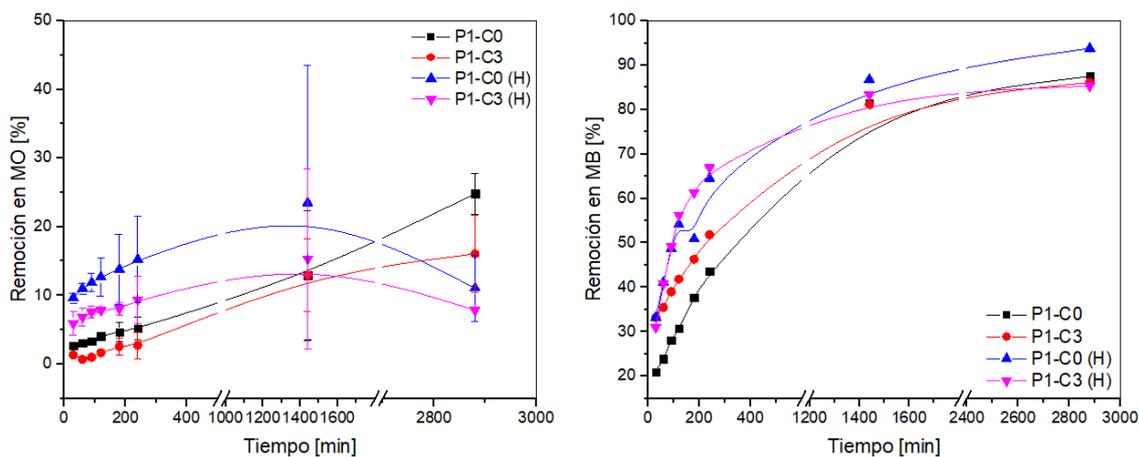


Figura 28. Remoción en colorantes aniónico (izquierda) y catiónico (derecha) en función del tiempo de tratamiento empleando las perlas P1.

Tabla 10. Remoción (%) máxima e infinita en anaranjado de metilo y azul de metileno en las muestras ensayadas.

<i>Muestra</i>	<i>Remoción (%)</i>			
	<i>MO</i>		<i>MB</i>	
	E_{RM}	$E_{R\infty}$	E_{RM}	$E_{R\infty}$
P1-C0	24.82 ± 2.97		87.49	
P1-C3	16.07 ± 5.64		86.11	
P1-C0 (H)	23.48 ± 10.04	11.06 ± 4.82	93.79	
P1-C3 (H)	15.35 ± 13.08	7.86 ± 0.05	85.33	

Se puede observar que la eficiencia hacia la eliminación del colorante catiónico (MB) es mayor que la correspondiente al aniónico (MO). Sin embargo, es posible afirmar que

los materiales magnéticos tienen cierta versatilidad para actuar como adsorbentes catiónicos y aniónicos, lo cual es un avance en el grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP) dado que los materiales hasta ahora estudiados solo adsorbían MB [6].

Particularmente, las perlas hidratadas ofrecieron un mejor rendimiento en la remoción de los dos colorantes analizados, y podría atribuirse al hecho de que la estructura de los poros de las perlas secas aparentemente colapsa y no se puede restaurar por completo.

En la **Tabla 11** se reportan los resultados obtenidos a partir de los ensayos de desorción.

Tabla 11. Desorción (%) máxima en anaranjado de metilo y azul de metileno en las muestras ensayadas.

Muestra	Desorción (%)	
	MO	MB
P1-C0	61.44	58.91
P1-C3	42.51	49.20
P1-C0 (H)	38.80	42.37
P1-C3 (H)	23.35	21.54

Se puede ver que, si bien las perlas no alcanzan una recuperación del 100%, todas serían potencialmente aptas para ser reutilizadas. El mayor porcentaje de desorción se observa con las perlas P1-C0 para ambos colorantes testeados. Respecto de las muestras que no fueron sometidas a tratamientos previos de secado, P1-C0 (H) y P1-C3 (H), ambas presentaron valores de desorción menores a sus análogos secos. Una

posible explicación podría ser que las estructuras hidratadas alojan a los colorantes en poros más profundos que no han colapsado, y si bien ello aumentaría la eficacia de la remoción podría también ser responsable de dificultar su posterior recuperación.

Teniendo en cuenta ahora tanto las capacidades de remoción de colorantes como su posterior recuperación, podría considerarse a las perlas P1-C0 como las más adecuadas para llevar a cabo tratamientos de medios acuosos que contengan colorantes.

Referencias

[1] Tessarolli F.G.C., Souza S.T.S., Gomes A.S., Mansur C.R.E. Gelation kinetics of hydrogels based on acrylamide–AMPS–NVP terpolymer, bentonite, and polyethylenimine for conformance control of oil reservoirs, *Gels*. 5(1), 7 (2019).

<https://doi.org/10.3390/gels5010007>

[2] Bryant S.L., Rabaioli M.R., Lockhart T.P. Influence of syneresis on permeability reduction by polymer gels, *SPE Prod. Facil.* 11: 209–215 (1996).

<https://doi.org/10.2118/35446-PA>

[3] Rajmohan D., Bellmer D. Characterization of spirulina-alginate beads formed using ionic gelation, *Int. J. Food Sci.* ID 7101279, 1–7 (2019).

<https://doi.org/10.1155/2019/7101279>

[4] Sayed F. N., Polshettiwar V. Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides. *Sci Rep* 5: 9733 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep09733>

[5] Xie K., Wang X.X., Liu Z.J., Alsaedi A., Hayat T., Wang X. K. Synthesis of flower-like

α -Fe₂O₃ and its application in wastewater treatment. J. Zhejiang Univ. Sci. A, 15: 671–680 (2014). <https://doi.org/10.1631/jzus.A1400133>

[6] Sanchez L.M., Actis D.G., Gonzalez J.S., Zélis P.M., Alvarez V.A. Effect of PAA-coated magnetic nanoparticles on the performance of PVA-based hydrogels developed to be used as environmental remediation devices. J Nanopart Res 21: 64 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4499-0>

[7] Ollier R.P., Sanchez L.M., Gonzalez J.S., Alvarez V.A. Thermal properties of hydrogelclay nano-composites, Adv. Mater. Lett. 9: 505–509 (2018). <http://dx.doi.org/10.5185/amlett.2018.2047>

[8] Peng Z., Kong L.X. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites, Polym. Degrad. Stab. 92: 1061–1071 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.012>

[9] Peng Z., Kong L. X. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites, Polym. Degrad. Stab. 92: 1061–1071 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.012>

[10] Ollier R.P., Sanchez L.M., Gonzalez J.S., Alvarez V. A. Thermal properties of hydrogelclay nano-composites, Adv. Mater. Lett. 9: 505-509 (2018). <http://dx.doi.org/10.5185/amlett.2018.2047>

[11] Sanchez L.M., Martin D.A., Alvarez V.A., Gonzalez J.S. Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: The polymer molecular weight influence. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 543: 28–37 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.050>

- [12] Sanchez L.M., Actis D.G., Gonzalez J.S., Zélis P.M., Alvarez V.A. Effect of PAA coated magnetic nanoparticles on the performance of PVA-based hydrogels developed to be used as environmental remediation devices , *J. Nanoparticle Res.* 21: 1–16 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4499-0>
- [13] Kim H.S. A kinetic study on calcium alginate bead formation, *Korean J. Chem. Eng.* 7: 1–6 (1990). <https://doi.org/10.1007/BF02697334>
- [14] Lupo B., Maestro A., Gutiérrez J.M., González C. Characterization of alginate beads with encapsulated cocoa extract to prepare functional food: Comparison of two gelation mechanisms, *Food Hydrocoll.* 49: 25–34 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.02.023>
- [15] Velings N.M., Mestdagh M.M. Physico-chemical properties of alginate gel beads, *Polym. Gels Networks.* 3: 311–330 (1995). [https://doi.org/10.1016/0966-7822\(94\)00043-7](https://doi.org/10.1016/0966-7822(94)00043-7)
- [16] Rajmohan D., Bellmer D. Characterization of spirulina-alginate beads formed using ionic gelation, *International Journal of Food Science.* ID 7101279, 1–7 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/7101279>
- [17] Nugent M.J.D., Higginbotham C.L. Preparation of a novel freeze thawed poly(vinyl alcohol) composite hydrogel for drug delivery applications, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 67: 377–386 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.02.014>
- [18] Mc Gann M.J., Higginbotham C.L., Geever L.M., Nugent M.J.D. The synthesis of novel pH-sensitive poly(vinyl alcohol) composite hydrogels using a freeze/thaw process for biomedical applications. *Int. J. Pharm.* 372: 154–161 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.01.008>

[19] Maitra J., Shukla V.K. Cross-linking in Hydrogels - A Review. American Journal of Polymer. Science, 4: 25–31 (2014).

[20] Zhou L., He B., Zhang F. Facile One-Pot Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Cross-linked Magnetic Poly(vinyl alcohol) Gel Beads for Drug Delivery. ACS Appl. Mater. Interfaces, 4: 192–199 (2012). <https://doi.org/10.1021/am201649b>

[21] Saldivar R.G. Tesis doctoral: "Obtención de fluidos magnéticos y caracterización de su comportamiento magnetoreológico", CIQA (2004).

Capítulo 5

VARIACIONES DEL TAMAÑO

5.1. Resultados y discusión

Como se mencionó en el capítulo anterior, debido a la estabilidad y propiedades destacadas que presentaron las perlas P1, se optó por continuar únicamente con dicha formulación y realizar un estudio de la influencia del tamaño de las perlas sobre sus propiedades. Es por ello que en el presente capítulo se reportarán los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las perlas magnéticas P4 (C0 y C3) goteadas con aguja sobre una solución NaOH 5.0 M, **Figura 29**, a modo de explorar el efecto del tamaño en las mismas. Nuevamente las perlas se obtuvieron a partir de la síntesis propuesta en el **apartado 3.2**.



Figura 29. Perlas P4 goteadas con aguja sobre una solución de NaOH 5.0 M.

La **Figura 30** muestra las perlas P1 y P4 (para ambos casos C0 y C3), comparando en cada fotografía las que se mantuvieron en agua destilada (H) con aquellas que se secaron a 40 °C. En dicha figura se puede apreciar la gran diferencia de tamaño entre las muestras goteadas con pipeta pasteur (P1) y las goteadas con aguja (P4). Por otra parte, en el caso de las muestras P4, no se observan diferencias apreciables entre las muestras hidratadas C0-H y C3-H.

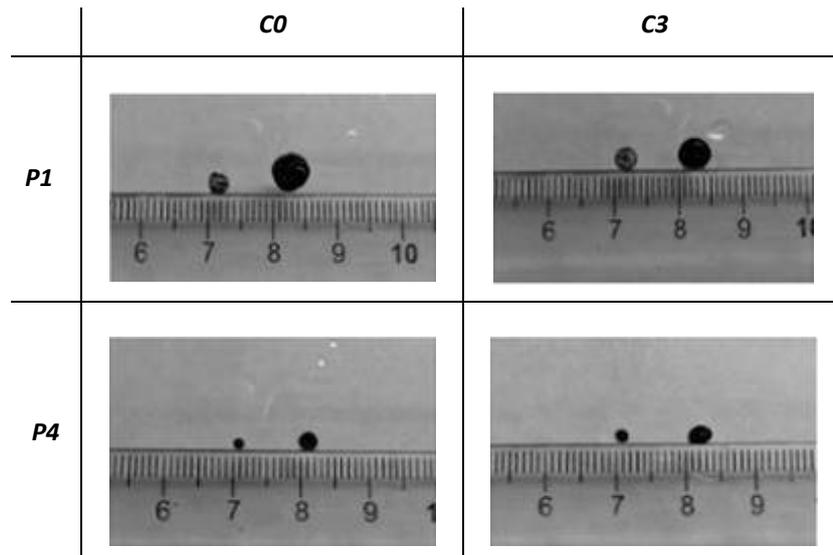


Figura 30. Perlas magnéticas P1 y P4 (C0 y C3); en cada imagen: secada a 40 °C (izquierda) mantenida en agua (derecha).

5.2. Caracterización de Perlas Magnéticas

5.2.1. Caracterización Química y Estructural

Tal y como se esperaba, mediante el análisis de DRX se pudo observar que las perlas obtenidas están nuevamente compuestas por una mezcla compleja de óxidos de hierro, **Figura 31**. También se observó que los ferrogel presentan una buena respuesta magnética ante un estímulo magnético externo.

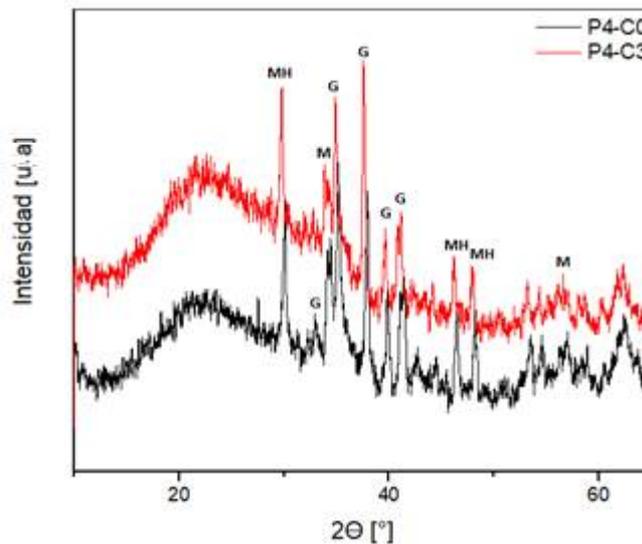


Figura 31. DRX de perlas magnéticas P4 (C0 y C3) goteadas con aguja sobre una solución NaOH 5.0 M.

En rasgos generales, los picos que se han podido identificar en los difractogramas corresponden a fases de magnetita (M, Fe_3O_4), maghemita (MH, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y goethita (G, $\alpha\text{-FeOOH}$). Teniendo en cuenta que solo hay un cambio de tamaño, es decir que no presentan cambios en la alimentación de sales de hierro al reactor ni una variación en la solución de NaOH, los picos identificados se corresponden con los descritos en el **Capítulo 4**.

5.2.2. Caracterización Morfológica

La caracterización morfológica se realizó únicamente sobre las perlas P4 C0 y C3 secas (goteadas con aguja) debido a las dificultades encontradas durante la preparación previa de las muestras para dicho ensayo. Al ser tan pequeño el tamaño de las mismas, la ruptura frágil requerida para observar su interior fue imposible de realizar en la mayoría de las muestras hidratadas.

Al igual que lo observado en la caracterización morfológica reportada en el **Capítulo 4**, las micrografías SEM de las muestras secas presentaron una morfología de esferas

porosas compuestas por óxidos de hierro, **Figura 32**. Esferas porosas muy similares fueron reportadas por Sayed y Polshettiwar [1]. Una vez más, este tipo de estructuras previamente reportadas no se formaron dentro de una matriz polimérica.

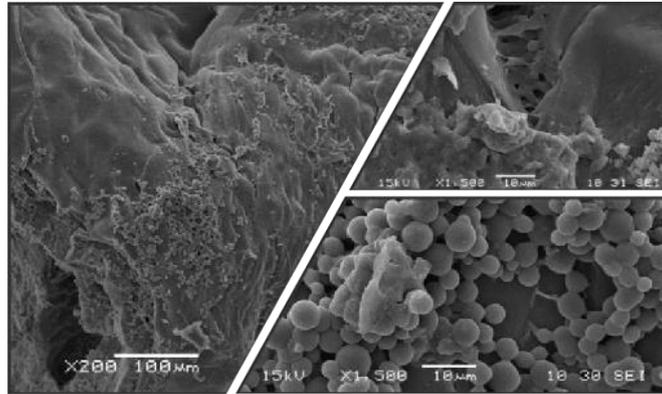


Figura 32. Micrografía SEM de la muestra P4-C0 (aguja).

5.2.3. Fracción Soluble

A continuación se reportan los resultados obtenidos del ensayo de fracción soluble para las muestras P4 y se comparan con sus análogos de mayor tamaño (P1), **Tabla 12**.

Tabla 12. Resultados de Fracción soluble porcentual (FS).

Muestra	FS (%)
P1-C0	56.91 ± 0.15
P1-C3	52.35 ± 0.47
P4-C0	54.74 ± 2.65
P4-C3	53.23 ± 1.44

Independientemente del tamaño de la perla, todas las muestras C0 presentaron una mayor fracción soluble. Esto es lo esperado, ya que un menor valor de fracción soluble es equivalente a un menor entrecruzamiento en la red. Las muestras C0 únicamente

presentan entrecruzamiento por partículas mientras que las C3 adicionan un entrecruzamiento físico por tratamientos C-D, por lo que estas últimas presentan menor fracción soluble.

Ahora bien, teniendo en cuenta el tamaño de las perlas las diferencias observadas entre los valores obtenidos de fracción soluble son despreciables.

5.2.4. Caracterización Térmica

Los resultados obtenidos de la caracterización térmica de TGA en atmósfera de nitrógeno y en aire se muestran en la **Figura 33-34**, donde se pueden detectar los principales procesos de degradación.

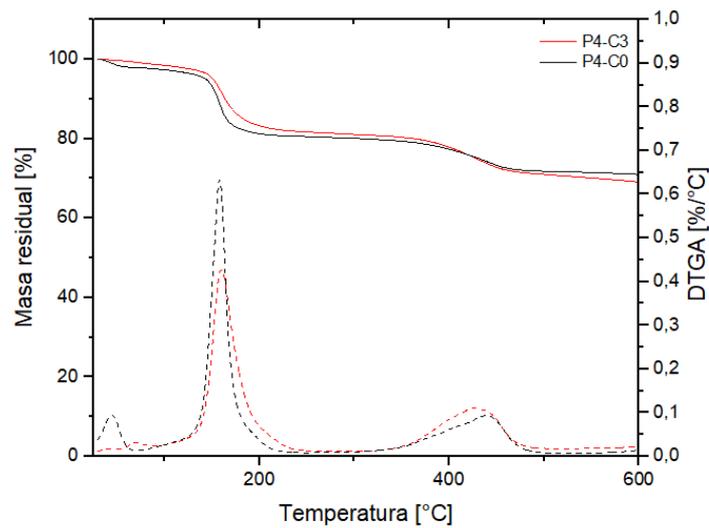
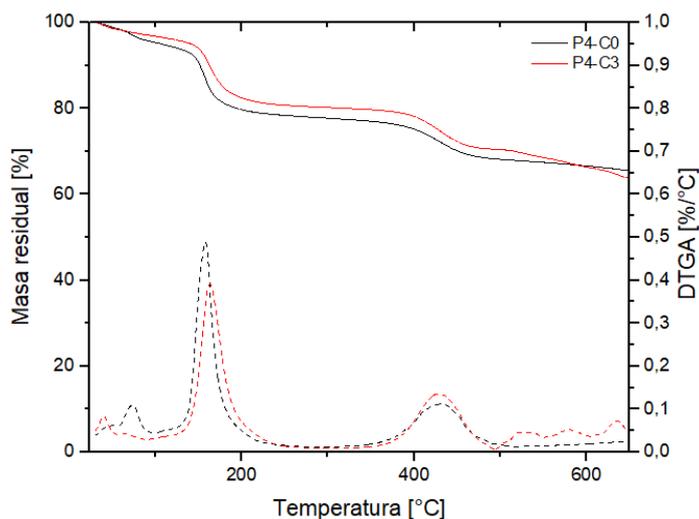


Figura 33. Termograma, TGA, de perlas P4 (C0-C3) goteadas con aguja, en atmósfera de nitrógeno.



Muestra	Contenido de FeOx (%)
P4-C0	47.4
P4-C3	54.5

Figura 34. Termograma, TGA, de perlas P4 (C0-C3) goteadas con aguja, en atmósfera de aire y sus correspondientes contenidos de FeOx residuales (%).

Analizando los contenidos de óxidos (FeOx) residuales mostrados en la **Figura 34**, se puede decir que para el caso de la muestra P4-C0 el valor obtenido es similar y por ende comparable con el obtenido en las perlas P1-C0 (el cual había dado un contenido residual de 46.7%).

Por otro lado, para las perlas P4-C3, se observa que el contenido de óxidos residuales es mayor al de P4-C0, esto podría estar asociado a la sinéresis, es decir, a su pérdida de agua como resultado de su mayor grado de entrecruzamiento [2-4].

Otros parámetros importantes obtenidos de las caracterizaciones térmicas son la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de relajación (T_β) y temperatura de fusión (T_m). Los resultados de la Calorimetría Diferencial de Barrido obtenidos para las perlas P4 se pueden observar en la **Figura 35** y se resumen en la **Tabla 13**.

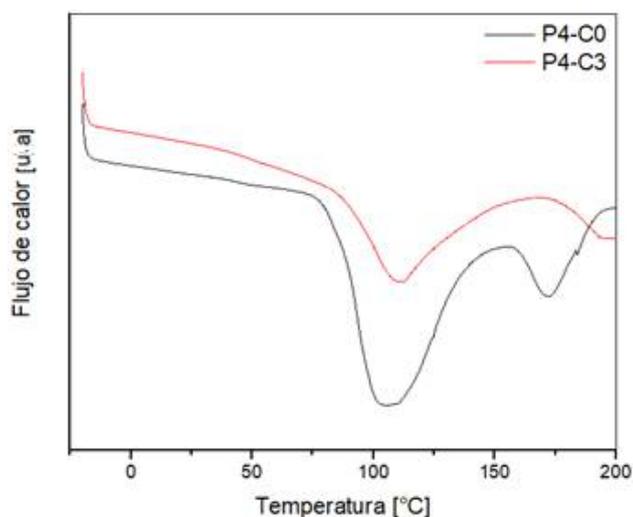


Figura 35. Diagramas DSC de las perlas P4 (C0-C3) goteadas con aguja.

Tabla 13. Temperatura de transición vítrea (T_g), de relajación β (T_β) y de fusión (T_m) de las perlas.

Muestra	T_g (°C)	T_β (°C)	T_m (°C)
P1-C0	61	103	183
P1-C3	59	114	175
P4-C0	52	105	172
P4-C3	55	110	194

Al igual que lo observado en la caracterización térmica reportada en el **Capítulo 4**, los valores de T_g obtenidos son similares entre sí, y son más bajos que otros observados previamente para hidrogeles de PVA puro [5]. Se observaron tendencias similares con respecto a T_β . Se encontró que T_β para hidrogeles de PVA puro estaba cerca de 140 °C [5,6]. Puede decirse que los valores de T_g y T_β de las muestras P4 son similares y comparables con los de las perlas P1.

Por otro lado, para el caso de T_m se observan temperaturas más dispersas. Sin embargo todos los valores fueron inferiores a los observados para hidrogeles de PVA puro (200-

260 °C) y para otros ferrogelatos a base de PVA previamente preparados que contienen cantidades menores de nanopartículas magnéticas (8.4% MNPs, 209 °C) [5,7].

5.2.5. Caracterización Magnética

Los resultados obtenidos al realizar estudios de magnetización se reportan a continuación. A modo comparativo se graficaron los ciclos obtenidos para las perlas P4 y P1 (C0 y C3) goteadas con aguja y con pipeta pasteur, respectivamente. Los resultados se presentan en la **Figura 36** y se reportan en la **Tabla 14**.

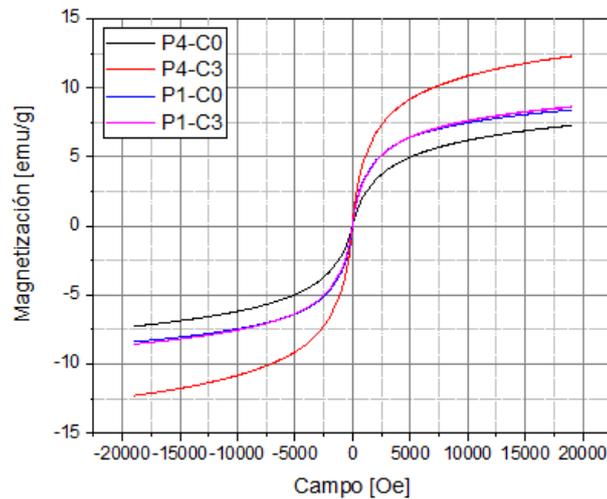


Figura 36. Magnetización en función del campo aplicado de las muestras P4 y P1 (C0-C3) goteadas con aguja y pipeta pasteur, respectivamente.

Tabla 14. Valores de magnetización máxima alcanzada por las perlas estudiadas.

Muestra	M_s [emu/g]
P4-C0	7.2
P4-C3	12.3
P1-C0	9.4
P1-C3	9.7

Se puede observar un valor de magnetización máxima alcanzada (M_s), para el caso de las perlas P4-C3, que supera en gran medida a los valores de magnetización restantes. Esta diferencia en los valores de magnetización puede explicarse en términos de efectos de tamaño de acuerdo a lo expresado por varios autores [7-9]. Así, a medida que el tamaño de las nanopartículas disminuye, los efectos de superficie podrían volverse más significativos debido al incremento de la fracción en volumen de átomos en la superficie de la partícula [8].

La disminución, en algunos casos, en los valores de magnetización de saturación en partículas de tamaño nanométrico puede ser explicada con base en la gran diferencia que existe en el comportamiento de los espines que se encuentran en la superficie de cada partícula con respecto a los espines que se encuentran en el centro de las mismas.

En el caso de las partículas de gran tamaño los espines no orientados en la misma dirección del campo aplicado que se encuentra en la superficie son muy pocos en comparación con los espines que se encuentran en el centro de estas partículas y que sí se encuentran orientados. En cambio, en los materiales nanométricos el área superficial de las partículas es tan grande que el valor neto de los espines (que se encuentran en la superficie) puede ser igual o mayor que el de los espines orientados (que se encuentran en el centro). En consecuencia, la estructura magnética en la capa superficial generalmente es muy diferente a la del cuerpo de las nanopartículas, y las interacciones magnéticas en la capa superficial podrían tener un efecto notable en sus propiedades magnéticas [8].

Referencias

- [1] Sayed F. N., Polshettiwar V. Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides. *Sci. Rep.* 5: 1–14 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep09733>
- [2] Tessarolli F.G.C., Souza S.T.S., Gomes A.S., Mansur C.R.E. Gelation kinetics of hydrogels based on acrylamide–AMPS–NVP terpolymer, bentonite, and polyethylenimine for conformance control of oil reservoirs, *Gels* 5(1), 7 (2019). <https://doi.org/10.3390/gels5010007>
- [3] Bryant S.L., Rabaioli M.R., Lockhart T.P. Influence of syneresis on permeability reduction by polymer gels, *SPE Prod. Facil.* 11: 209–215 (1996). <https://doi.org/10.2118/35446-PA>
- [4] Rajmohan D., Bellmer D. Characterization of spirulina-alginate beads formed using ionic gelation, *Int. J. Food Sci.* ID 7101279, 1–7 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/7101279>
- [5] Nugent M.J.D., Higginbotham C. L. Preparation of a novel freeze thawed poly(vinyl alcohol) composite hydrogel for drug delivery applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 67: 377–386 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.02.014>
- [6] Mc Gann M.J., Higginbotham C.L., Geever L.M., Nugent M.J.D. The synthesis of novel pH-sensitive poly(vinyl alcohol) composite hydrogels using a freeze/thaw process for biomedical applications. *Int. J. Pharm.* 372: 154–161 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.01.008>
- [7] Sanchez L.M., Actis D.G., Gonzalez J.S., Zélis P. M., Alvarez V.A. Effect of PAA-coated

magnetic nanoparticles on the performance of PVA-based hydrogels developed to be used as environmental remediation devices. *Journal of Nanoparticle Research*, 21: 1–16 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4499-0>

[8] Vestal C.R., Zhang Z.J. Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of MnFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125: 9828- 9833 (2003). <https://doi.org/10.1021/ja035474n>

[9] Ollier R.P., Sanchez L.M., Gonzalez J.S., Alvarez V.A. Thermal properties of hydrogel-clay nano-composites. *Advanced Materials Letters*. 9: 505–509 (2018). <http://dx.doi.org/10.5185/amlett.2018.2047>

Capítulo 6

PROYECTO DE INVERSIÓN DE PERLAS MAGNÉTICAS

6.1. Resumen ejecutivo

En el presente proyecto de inversión se realiza el análisis de rentabilidad para la producción de hidrogeles magnéticos para el tratamiento de aguas residuales provenientes del sector industrial. Inicialmente, la comercialización del producto se realizará en Argentina y el mismo se distribuirá en paquetes cerrados de 5 kg cada uno.

A partir de estimaciones realizadas, del estudio de mercado y del análisis del sector productivo, se determinó la cantidad a producir por año, y el precio de venta de las mismas. La producción variará año a año, teniendo como objetivo cubrir el 2.5% del mercado mundial en el último año del proyecto (se estima una vida útil de cinco años).

Se estimaron también la inversión total que sería necesaria para instalar la planta y ponerla en funcionamiento y los costos de producción. De acuerdo con el análisis realizado, el precio de venta será de 10 US\$ por kilogramo de perlas magnéticas, y la inversión total necesaria será de 117712 US\$.

El análisis de rentabilidad se realizó utilizando dos métodos, uno dinámico y uno estático. Como método dinámico se utilizó la Tasa Interna de Retorno (TIR), comparando la misma con una Tasa de Retorno Mínima Aceptable (TRMA). El valor de TIR obtenido fue igual a 17%, y siendo la TRMA adoptada de 7,2%, puede aconsejarse invertir en el proyecto. Para completar el análisis de rentabilidad se continuó con un método estático, para lo cual se utilizó el Tiempo de Repago. Con el mismo se estima el período de tiempo necesario para la recuperación del capital invertido. Realizando los cálculos correspondientes se llegó a que el tiempo de repago es de aproximadamente 2 años y medio, y por lo tanto se determinó que el proyecto puede considerarse rentable. Con la ayuda de ambos métodos de análisis de rentabilidad se concluyó que

la Inversión para la instalación y puesta en marcha de una empresa que fabrique hidrogeles magnéticos para tratamientos de aguas residuales, ubicada en la ciudad de Mar del Plata es aconsejable.

6.2. *Antecedentes*

Una de las tecnologías disponibles para reducir la presencia de contaminantes en sistemas acuosos y que ha mostrado aceptación es la *adsorción*, que gana terreno dentro de las técnicas de tratamiento de efluentes textiles por su eficiencia en la eliminación de colorantes, principalmente para aquellos compuestos estables que no pueden removerse o eliminarse por métodos convencionales [1].

La instalación y puesta en marcha de la mayoría de los procesos de tratamiento requiere de una elevada inversión económica y resulta complicado (y en algunos de los casos hasta es imposible) adquirir nueva tecnología que permita el tratamiento aguas residuales. Un adecuado proceso de remoción de contaminantes se realiza a través de la adsorción, dando como resultado un efluente de mejor calidad mediante el empleo de proceso económicamente factible, principalmente para las pequeñas y medianas industrias.

La adsorción es, de entre diversos métodos, uno de los popularmente aceptados por su versatilidad, conveniencia, sencillez. Dada su alta capacidad de adsorción, el carbono activado es el material adsorbente mayormente utilizado, por lo que es considerado un adsorbente convencional [1].

Sin embargo, el alto costo de producción del carbono activado limita su aplicación en el tratamiento de aguas residuales. Asimismo, la fuerte retención que hace dificulta su posterior regeneración y reúso; aspectos que impiden su aplicación a gran escala [2].

Por ello, existe una creciente necesidad en la búsqueda de adsorbentes de bajo costo, renovables, preferentemente amigables con el medio ambiente y disponibles localmente para la remoción de los colorantes.

El tipo de empresa que se piensa constituir es de base tecnológica (EBT) ya que en las mismas se tiene como fin explotar nuevos productos y/o servicios a partir de resultados de investigación científica y tecnológica. La creación de EBT es una importante vía para transferir tecnología y llevar los resultados de investigación del laboratorio a la sociedad, así como para crear empleos calificados y de calidad [3].

6.3. Estructura organizacional

La distribución jerárquica de la fábrica se puede observar en la **Figura 37**.

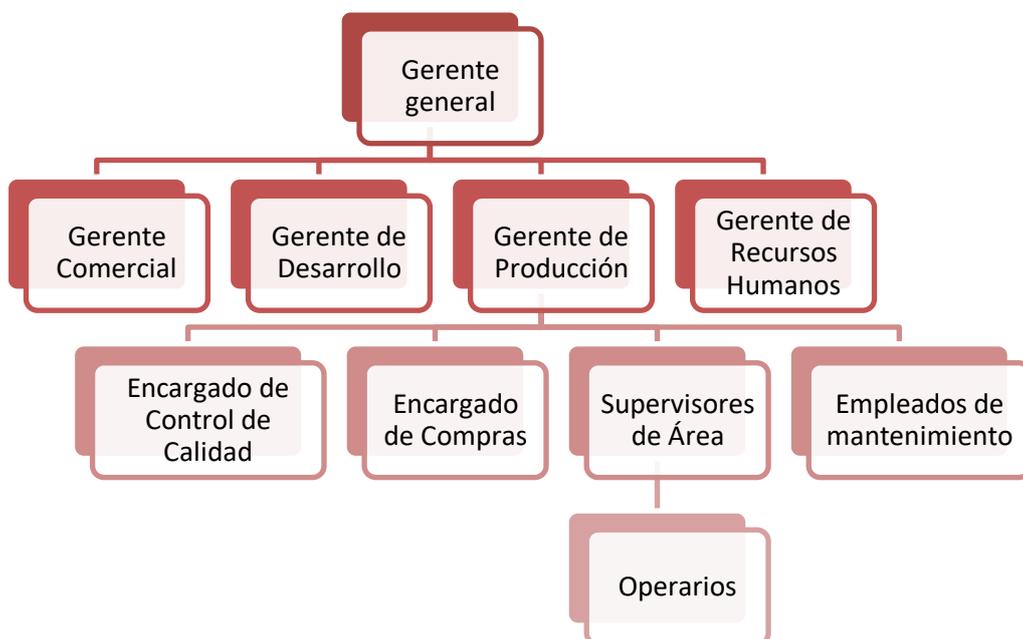


Figura 37. Propuesta de organigrama para la empresa.

Se optó por esta organización ya que permite un buen control de cada uno de los aspectos que hacen a un óptimo funcionamiento de la empresa.

El *gerente general* (director ejecutivo) tiene a cargo al siguiente personal:

- ❖ Un *gerente comercial*, responsable de mantener la rentabilidad del negocio, atender a los clientes más importantes, revisar con el equipo gerencial las metas internas, liderar y coordinar las funciones de planificación estratégica. Debe ser capaz de manejar un equipo de ventas o asociarse con otros departamentos de ventas relacionadas con el fin de determinar la forma más efectiva de hacer crecer el negocio de la compañía.
- ❖ Un *gerente de desarrollo* (e investigación) responsable de la oficina técnica, con el fin de obtener mejoras en el producto y eventualmente proyección de nuevos productos para que la empresa pueda mantenerse competitiva e incluso alcanzar mayor porción del mercado.
- ❖ Un *gerente de producción* responsable de llevar a cabo el proyecto ideado por el productor. Es el responsable del equipo de producción, que suele formarse junto a un jefe general y un número determinado de operarios. El gerente de producción es el encargado de elaborar las estrategias de esa área, tomar decisiones y planificar los procesos.
- ❖ Un *gerente de recursos humanos*, a cargo de la planificación, ejecución e información financiera, con la finalidad de cumplir los objetivos de corto, mediano y largo plazo propuestos por la empresa.

6.4. *Análisis de mercado*

El estudio de mercado tiene como finalidad cuantificar el número de individuos, empresas y otras entidades económicas generadoras de una demanda que justifique la puesta en marcha de un determinado programa de producción de bienes o servicios,

sus especificaciones y el precio que los consumidores estarían dispuestos a pagar por ellos. Sirve de base para decidir si se lleva o no adelante la idea inicial de inversión y, además, proporciona información indispensable para investigaciones posteriores del proyecto, como los estudios para determinar su tamaño, localización e integración económica. También permite identificar los elementos que se deben tomar en cuenta no sólo en la evaluación del proyecto de instalación, sino en la estrategia de construcción y operación de la unidad económica que se analiza.

En este caso, el mercado estará constituido por el sector industrial, específicamente industrias textiles ya que la mayor parte de los tintes producidos se aplican en dicho sector [4,5]. Estas empresas son las que más contaminan al medio ambiente, tanto por la concentración de colorantes como por los volúmenes de agua que se emplea en el proceso de teñido y lavado. En la actualidad esta industria supone aproximadamente un 70% del empleo de tintes a nivel mundial [6].

La contaminación del agua por colorantes se extiende a nivel mundial, pues aproximadamente 8×10^5 Ton de colorantes textiles se utilizan anualmente (Palmieri *et al.*, 2005; Wong & Yu, 1999) y entre el 10 y el 15% no se fijan a las telas y son vertidos a los ríos (Sudha *et al.*, 2014) [7,8], **Figura 38**. La descarga de este tipo de efluentes ha traído considerables daños a la flora y la fauna silvestre debido a la toxicidad y gran resistencia a la biodegradabilidad, además de causar serios problemas en la vida acuática y cambios drásticos en el medio ambiente.

Colorantes Textiles



Figura 38. Esquema porcentual de colorantes en la industria textil a nivel mundial.

En base a los datos encontrados se proyectó la demanda a nivel país. Se puede decir que el porcentaje de colorantes textiles vertido en aguas residuales, el cual abarca un 10-15% del consumo total, es de 120000 Ton/año [7,8]. Asumiendo entonces que dicho porcentaje anual debe ser tratado por medios de remoción de colorantes para poder ser vertidos con el menor daño posible al ambiente, se plantea abastecer en el primer año un 1% de la demanda mundial, aumentando dicho valor en los años posteriores hasta abastecer un 2.5%.

Conociendo entonces la demanda anual en términos de colorantes textiles que no son fijados a las telas y por ende vertidos, se realizó una correlación de dicho volumen con el número de perlas magnéticas necesarias teniendo en cuenta la relación adsorbente/solución utilizada en los ensayos experimentales (0.01 g/g). Los resultados se reportan en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Producción de perlas magnéticas en cada año de la vida útil del proyecto.

Año		1	2	3	4	5
<i>Mercado a cubrir</i>		1.0%	1.5%	2%	2.5%	2.5%
<i>Agua a tratar</i>	[Ton]	1200	1800	2400	3000	3000
	[L]	1200000	1800000	2400000	3000000	3000000
<i>Adsorbente* [Ton]</i>		12	18	24	30	30

* Se asume un peso aproximado de 10 mg por perla.

6.5. Ingeniería de producción

La ingeniería de la producción contempla todas las acciones que llevan a la operación del proyecto, cuantificando todas las variables involucradas.

6.5.1. Capacidad de la planta

Es la capacidad instalada y se expresa en unidades de producción por año (producción al 100%, luego la planta puede trabajar a distintos porcentajes de utilización). Existen ciertos procesos o técnicas de producción que conllevan tecnología y equipos que exigen una escala mínima de aplicación, ya que por debajo de ella los costos serían demasiado altos. La misma se debe estimar en base a la demanda del producto, la disponibilidad de insumos, localización y según el plan de ventas proyectado.

Teniendo en cuenta que es una buena práctica diseñar una planta con una capacidad mayor al punto de operación máximo (30 Ton), para atender a demandas extraordinarias y posibles imprevistos, la capacidad de la planta será diseñada para producir 50 Ton de medio adsorbente por año. La planta producirá durante 12 meses al año, 22 días al mes, 8 horas por día.

6.5.2. Especificaciones de los equipos

Reactor industrial tipo batch. Es un reactor con un agitador que homogeniza la mezcla. Se requieren dos reactores en serie con capacidad de 50 L y agitación de 300 RPM [9]. En uno de ellos se producirá la disolución de PVA mediante la agitación de la solución. Luego, dicha solución pasará a un segundo reactor en el cual se incorporarán las sales de hierro para su posterior homogeneización.

La salida del segundo reactor deberá tener un cabezal de “*tipo lluvia*” que permita el goteo continuo de las perlas. De esta manera se simulará el goteo realizado en el laboratorio con pipeta pasteur.

Tanque industrial. El mismo será vertical con una capacidad de 100 L y con agitadores de flujo radial. La agitación será de 400 RPM [10]. Aquí es donde se realizará el goteo de las perlas sobre la solución de NaOH.

Tamizadora. Para realizar la separación y lavado de partículas que luego serán depositadas en la cinta transportadora.

Cintas transportadoras. Una de las cintas se encargará de llevar las perlas magnéticas desde la zona de tamizado hasta la zona de secado industrial. Una vez finalizado el proceso de secado, una segunda cinta se encargará de trasladarlas hasta la máquina de empaquetado.

Secador en Spray. El secado de las perlas será agilizado mediante la utilización de un secador estándar en spray. Se optó por este medio debido a su alto rendimiento. Es un proceso rápido, continuo y de fácil automatización.

Máquina de empaquetado. Máquina de embalaje por termoformado, la cual será la encargada de sellar las perlas magnéticas en paquetes individuales de polietileno mediante el uso de temperatura.

6.5.3. Localización

La planta se ubicará en la ciudad de Mar del Plata y trabajará alquilando un galpón. Dicho galpón deberá presentar una superficie cubierta de 200 m² y contar con dos baños, una oficina y entrada para camiones. Alquilarlo tendrá un costo de 45.000 \$/mes [11].

6.6. Plan de negocios

6.6.1. Impacto social y ambiental

Actualmente, existe una creciente necesidad en la búsqueda de adsorbentes de bajo costo, renovables y disponibles localmente para la remoción de los colorantes [1].

Como ya se hizo mención en el **Capítulo 2**, el agua sufre contaminación tanto por vertidos directos, como por contribuciones de contaminantes presentes en el aire y en el suelo. Así, el agua actúa como receptor final de la mayor parte de contaminantes presentes en nuestro planeta. En el caso de las sustancias químicas sintéticas tales como los colorantes, su presencia en recursos hídricos también representa una gran problemática. Por lo general son muy estables, volviéndolos compuestos muy difíciles de degradar hacia productos menos perjudiciales a la salud y el medioambiente [12,13].

En el caso de la salud humana, aún pequeñas cantidades de colorantes pueden generar alergias, afecciones en la piel, fallas en el hígado, riñón, cerebro, sistema

nervioso central, sistema endocrino y sistema reproductivo [14,15-20]. La presencia de estos contaminantes en aguas también afecta a la flora y fauna acuática, alterando el funcionamiento de ecosistemas al ser tóxicos, impedir el ingreso de luz, reducir la cantidad de oxígeno disuelto y/o, reducir la capacidad fotosintética [21,22].

Es por todo esto que se busca preparar materiales capaces de remover y/o tratar contaminantes ya sea en aguas contaminadas o en procesos de tratamiento de efluentes industriales previo a su disposición final. Su uso efectivo beneficia a toda la sociedad dada la necesidad de contar con recursos hídricos de buena calidad.

Por otro lado, la utilización de materias primas sencillas y de bajo costo capaces de ser procesadas mediante mínimo uso de recursos energéticos y sustancias auxiliares constituye una estrategia promisorio debido a su gran impacto ambiental positivo.

6.6.2. Factores críticos del éxito

Los factores críticos del éxito son los factores necesarios para que la empresa logre ser exitosa. Éstos pueden variar de empresa a empresa, pero deben abordarse para garantizar que la misma opere con una eficiencia óptima. Los factores críticos del éxito que deben ser abordados durante la vida útil del proyecto son: los ingresos, la tasa de penetración en el mercado, la calidad e innovación, el servicio al cliente, la comunicación y los costos.

A continuación, se explican brevemente cada uno de los factores críticos considerados:

- ❖ *Ingresos.* Es muy importante mantener las ventas altas, de manera de asegurar la posible rentabilidad del proyecto a lo largo de todos los años de la vida útil.
- ❖ *Tasa de penetración en el mercado.* La penetración en el mercado indica el porcentaje que abarca el proyecto del mercado total, que no debería reducirse

con el transcurrir del tiempo ya que los ingresos se verían disminuidos. Por el contrario, se busca que dicho porcentaje se incremente con el tiempo. Este factor se mide con el volumen de ventas por mes, al igual que el factor anterior.

- ❖ *Servicios al cliente.* Es necesario trabajar sobre las mejoras en el proceso y la atención a los clientes de manera de lograr conformidad en éstos ya que, de manera contraria, no es posible que un proyecto logre obtener ganancias. Este factor está relacionado con el factor anterior, calidad e innovación, por lo que se puede emplear el mismo método para medirlo.
- ❖ *Comunicación.* Una buena comunicación entre los empleados y los administrativos, para poder conocer eventuales errores en los procesos productivos, y también entre la empresa y los clientes para llegar a generar lealtad en los casos en que sea posible. Es necesario contar con un elevado poder negociador al tratar clientes. Este factor se mide con los ingresos por ventas.
- ❖ *Costos.* Es necesario mantener los costos involucrados en el proceso productivo dentro de límites aceptables para asegurar la rentabilidad del proyecto. Si los costos son muy elevados, el proyecto fracasará.

6.6.3. *Herramientas de análisis: Análisis FODA*

Para el análisis FODA (Fortalezas, Oportunidades, Debilidades y Amenazas), herramienta empleada para conocer la situación presente de la empresa [23,24], es necesario identificar las amenazas y oportunidades que surgen del ambiente, y las fortalezas y debilidades internas de la organización.

Las fortalezas incluyen capacidades, recursos y factores situacionales positivos e internos que podrían ayudar a la compañía a servir a sus clientes y alcanzar sus objetivos. Las debilidades incluyen limitaciones internas y factores situacionales negativos que podrían interferir con el desempeño de la misma.

Las oportunidades son factores o tendencias favorables en el entorno externo que la compañía podría ser capaz de explotar para obtener una ventaja. Las amenazas son factores o tendencias externas desfavorables que podrían plantear desafíos al desempeño. En la **Tabla 16** se detalla el análisis FODA realizado.

Tabla 16. Análisis FODA: Fortalezas, oportunidades, debilidades y amenazas.

INTERNAS	<p style="text-align: center;">Fortalezas</p> <p>F1 Buena relación precio-calidad.</p> <p>F2 Uso de tecnología.</p> <p>F3 Producto de bajo costo y amigable con el medio ambiente.</p>	<p style="text-align: center;">Debilidades</p> <p>D1 Empresa nueva sin posición en el mercado.</p> <p>D2 Producto destinado a empresas que proveen a un segmento exclusivo del mercado.</p> <p>D3 Operarios nuevos sin experiencia.</p>
EXTERNAS	<p style="text-align: center;">Oportunidades</p> <p>O1 Inexistencia del producto a nivel mundial.</p> <p>O2 Impacto ambiental positivo.</p> <p>O3 Globalización.</p>	<p style="text-align: center;">Amenazas</p> <p>A1 Competencia ya instalada en el mercado.</p> <p>A2 Inestabilidad política y económica.</p>

6.6.4. Estrategia de desarrollo: Matriz FODA

A partir de las relaciones entre las fortalezas y debilidades internas de la empresa junto con las oportunidades y amenazas del entorno planteadas en el análisis FODA, se

constituyen cuatro estrategias: FO, DO, FA, DA. Las mismas pueden observarse en la

Tabla 17.

Tabla 17. Matriz FODA: Estrategias FO, DO, FA, DA.

	FORTALEZAS	DEBILIDADES
OPORTUNIDADES	<p>Estrategias FO</p> <p>(F1,F3;O1,O2,O3) Extensión hacia otras empresas del sector industrial (no necesariamente industrias textiles).</p>	<p>Estrategias DO</p> <p>(D3;O3) Plan de capacitación para nuevos empleados.</p>
AMENAZAS	<p>Estrategias FA</p> <p>(F2;A1) Desarrollo de ideas innovadoras.</p> <p>(F1, F2, F3; A1, A2) Posibilidad de adaptación a la necesidad del cliente</p>	<p>Estrategias DA</p> <p>(D1;A1) Campañas publicitarias. Podrían ser tanto en páginas web como en revistas especializadas o en ferias de empresas que brinden productos similares/competitivos.</p>

6.7. Evaluación económica

6.7.1. Análisis de inversión

Dado que se asume que la planta funcionará en un galpón alquilado, en este trabajo no se hizo un análisis del costo por m² de construcción ni tampoco del costo por m² del terreno ni se consideró la inversión necesaria para conseguir los mismos.

El valor inicial que se necesita conocer para estimar la Inversión Fija a partir del método de *estimación por factores* [25], es el valor de los equipos necesarios, ya instalados (I_E). Los valores de los equipos necesarios para la planta fueron obtenidos de equipos similares y presupuestos solicitados a diferentes entidades, los mismos se detallan en la **Tabla 18**.

Tabla 18. Cantidad y costo de equipos.

<i>Equipos</i>	<i>Marca/Empresa</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Costo (US\$)</i>	<i>Costo Instalado (US\$)</i>
<i>Reactor Químico</i>	MyV Mixing	2	16000	19200
<i>Tanque industrial</i>	MyV Mixing	1	5000	6000
<i>Tamizadora</i>	Russell Finex	1	3920	4704
<i>Secador en Spray</i>	Galaxie	1	2300	2760
<i>Cinta transportadora</i>	Interroll	2	2940	3528
<i>Máquina de empaquetado</i>	Ketian embalaje Machinery Co.	1	4380	5256

La instalación de cada equipo se estimó como un porcentaje del valor del mismo. Teniendo en cuenta la complejidad que la misma conlleva para cada uno, se utilizaron porcentajes que van desde un 20% a un 70%. Sumando los valores correspondientes a cada equipo más su instalación, se obtuvo un I_E igual a 41448 US\$. Utilizando el método mencionado para la estimación de la Inversión Fija, les asignan factores a los distintos componentes de la misma para lograr su estimación, cuando no se conocen sus valores.

Con este dato conocido, y los factores asumidos para los distintos componentes de la inversión, **Tabla 19**, se llegó a que la Inversión Fija es de 117712 US\$. La misma se calculó a partir de la **Ecuación 7**.

$$I_F = I_E \times (1 + \sum f_{directos}) \times (1 + \sum f_{indirectos})$$

Ecuación 7. Calculo de la inversión fija por el método de estimación de factores.

Donde I_E es el valor de los equipos instalados y ambas sumatorias de $F_{directos}$ y $F_{indirectos}$ corresponden a la suma de los factores asumidos para los componentes de la Inversión Fija directos e indirectos, respectivamente.

Tabla 19. Factores asumidos para los componentes de la Inversión Fija.

	Factor	Criterio de elección
Componentes directos		
Tuberías de proceso	0.2	Procesos mixtos
Instrumentación	0.075	Control parcialmente automatizado
Edificios de fabricación	-	-
Planta de servicio	0.3	Plantas de servicios totalmente nuevas
Conexiones entre unidades	0.025	Entre las unidades de servicio
$\sum f_{directos}$	0.6	
Componentes indirectos		
Ingeniería y construcción	0.425	Ingeniería compleja
Factor de tamaño	0.1	Unidad comercial pequeña
Contingencias	0.25	Variaciones imprevistas
$\sum f_{indirectos}$	0.775	

Se realizó la estimación de la Inversión en Capital de Trabajo (I_w). La misma se estimó cómo un 10% de la Inversión Fija Total (en nuestro caso dicha inversión corresponde a la Inversión Fija) dando un valor igual a 11771 US\$.

Por otro lado, el precio de venta por kilogramo de perlas magnéticas se fijó en 10 US\$.

Si bien es un producto actualmente inexistente y por ende nuevo en el mercado, se

intentó comparar dicho valor con los posibles productos competitivos en el mercado. A modo de ejemplo se menciona al *carbón activado granular*, el cual ronda en los 26-30 US\$ por kilogramo.

6.7.2. Análisis de costos

A continuación, se detallan los costos de producción tanto variables como fijos, y cómo fueron estimados.

6.7.2.1. Costos Variables

Materia Prima. La materia prima necesaria para la producción de perlas magnéticas es polivinil alcohol (peso molecular 89000-98000 g/mol, grado de hidrólisis del 98-99%), sales de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e hidróxido de sodio (NaOH). Los costos fueron obtenidos de presupuestos solicitados a diferentes entidades. La cantidad necesaria y su precio están detallados en la **Tabla 20**. Se obtuvo un costo total de materia prima de 6.27 US\$ (por kilogramo de perlas magnéticas).

Tabla 20. Precio y cantidad necesaria de materia prima.

Materia Prima	Empresa/Marca	Precio (US\$/Kg)	Cantidad requerida por kg de perlas (kg)	Costo (US\$)
PVA	Laquimar	1.50	0.30	0.45
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Research AG S.A. – Productos Merck	6.80	0.20	1.36
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Research AG S.A. – Productos Merck	8.60	0.40	3.44
NaOH	Research AG S.A. – Productos Anedra	4.60	0.22	1.02

Envases. El embalaje del producto finalizado consiste en una bolsa de polietileno. Tiene un precio de 0.24 US\$/m². Por cada m² de bolsa de polietileno, se pueden empaquetar hasta 5 Kg de perlas magnéticas, obteniendo así un costo de 0.048 US\$/Kg.

Mano de obra. Dicho costo incluye los sueldos de los operarios y/o empleados cuyos esfuerzos están directamente asociados al producto elaborado. Para la fábrica trabajando al 100% de su capacidad se requieren 4 empleados, trabajando 22 días al mes, 12 meses al año, 8 horas diarias, con un costo de 4 US\$/hora-hombre asumiendo operarios calificados (U.O.Y.E.P. *Sindicato del Plástico*).

Supervisión. Se requiere 1 supervisor para el 100% de la capacidad y se estima como el 25% del costo de mano de obra.

Servicios. Los costos de luz se calcularon usando el cuadro tarifario de EDEA de febrero del 2018, con un costo fijo de 15.20 US\$ y un costo variable de 0.097 US\$/kW, para la capacidad correspondiente por cada año del tiempo de vida de la empresa. Se asume que el consumo no varía al variar la capacidad de producción de los equipos y que no hay cambios en las tarifas de luz en los 5 años de duración de la empresa.

Mantenimiento. Los costos de mantenimiento se estiman como el 7% de la inversión fija para el 100% de la capacidad de la planta.

Suministros. Los costos de suministros se estiman como el 0.75% de la inversión fija para el 100% de la capacidad de la planta.

Laboratorio. El costo de laboratorio se estima como el 11% del costo de mano de obra.

La empresa cubrirá inicialmente un 1.0% del mercado (12 Toneladas al año) y se pretende que cada año el producto se vuelva cada vez más conocido de modo que cubra de manera progresiva hasta alcanzar un 2.5% del mercado en el último año. Por lo tanto la capacidad de producción se irá incrementando año a año hasta terminar con el 60% en el quinto año. A continuación, en la **Tabla 21**, se especifican los costos de producción variables.

Tabla 21. Costos Variables

Costos Variables (US\$)					
	AÑO 1	AÑO 2	AÑO 3	AÑO 4	AÑO 5
<i>Materia Prima</i>	75240	112860	150480	188100	188100
<i>Embalaje</i>	576	864	1152	1440	1440
<i>Mano de Obra</i>	8110	12165	16220	20275	20275
<i>Supervisión</i>	2028	3041	4055	5069	5069
<i>Servicios</i>	555	741	928	1114	1114
<i>Mantenimiento</i>	1978	2966	3955	4944	4944
<i>Suministros</i>	212	318	424	530	530
<i>Laboratorio</i>	892	1338	1784	2230	2230
CVT	89590	134294	178998	223702	223702

6.7.2.2. Costos Fijos

Los costos fijos se encuentran detallados en la **Tabla 22**.

Tabla 22. Costos fijos.

Costos Fijos (US\$)		
<i>Costos de inversión</i>	<i>Depreciación</i>	16680
	<i>Impuestos</i>	1766
	<i>Seguros</i>	883
<i>Alquiler</i>		300
<i>Ventas y distribución</i>		12500
<i>Administración y dirección</i>		10138
CFT		42267

Costos de inversión. El cálculo de costos de **depreciación** se realiza a partir de la **Ecuación 8**. Para ello se consideró que la vida útil del proyecto (n) es de 5 años, que el método de depreciación es el método de línea recta, y que el valor residual al final de la vida útil (L) es de 35314 US\$ (30% de la inversión fija).

$$\text{Valor depreciado anual} = \frac{1}{n} \times (I_F - L)$$

Ecuación 8. Costo de depreciación por método de la Línea Recta.

Los **impuestos** se consideran como un 1.5% de la inversión fija y los **seguros** como un 0.75% de la inversión fija.

Ventas y distribución. Para realizar el cálculo de costos de ventas y distribución se debe contar con información que proporciona el análisis de mercado. Se considera que los gastos son medios porque existe poco personal de ventas. Por lo tanto no existe alto costo en salarios. Es por esto que se estima un costo de 2.5% de ingreso por ventas.

Administración y dirección. Teniendo en cuenta el organigrama de la empresa, se considera que los gastos de este rubro son medios. Se estima como el 30% del costo de la mano de obra. Como la mano de obra es un costo variable, para el cálculo del gasto de administración y dirección, al ser un costo fijo, se debe llevar el valor de la mano de obra a la capacidad de diseño.

6.7.3. *Análisis de rentabilidad*

Para analizar la rentabilidad de este proyecto, se considera que la tasa impositiva es 35% y la tasa de rentabilidad mínima aceptable es del 7,2%. A continuación, en la **Tabla 23**, se muestra el cuadro de fuentes y usos de fondos durante la vida útil del proyecto.

Tabla 23. Cuadro de fuentes y usos del proyecto (valores expresados en US\$).

	AÑO 1	AÑO 2	AÑO 3	AÑO 4	AÑO 5
Fuentes					
<i>Capital Propio</i>	129483	-	-	-	-
<i>Créditos</i>	0	-	-	-	-
<i>Ingreso por Ventas</i>	120000	180000	240000	300000	300000
Total (a)	249483	180000	240000	300000	300000
Usos					
<i>Activo Fijo (I_F)</i>	117712	-	-	-	-
<i>Activo de Trabajo (I_w)</i>	11771	-	-	-	-
<i>Costos de Producción</i>	115178	159880	204585	249288	249288
Total (b)	244661	159880	204585	249288	249288
<i>BNAI ($Total_{(a)} - Total_{(b)}$)</i>	4823	20119	35415	50711	50711
<i>Impuestos</i>	1929	8047	14166	20284	20284
<i>BN</i>	2894	12072	21249	30427	30427
<i>Depreciación</i>	16680	16680	16680	16680	16680
Flujo de Caja	19574	28752	37929	47107	47107

Para determinar la rentabilidad del proyecto, se utilizaron dos criterios: el tiempo de repago (nR) como método estático, y la tasa interna de retorno (TIR) como método dinámico. La tasa interna de retorno (TIR), se calculó utilizando la **Ecuación 9**.

$$\sum_{j=1}^n \frac{FC_j}{(1+r)^j} \times I_T = 0$$

Ecuación 9. Cálculo de la tasa interna de retorno (TIR).

Donde I_T es la inversión total y FC el flujo de caja. Se debe aclarar que al último flujo de caja se le debe sumar el capital de trabajo, el terreno (en nuestro caso, nulo) y el valor residual al final de la vida útil (L). Para que este criterio determine que el proyecto es rentable, la tasa interna de retorno (TIR), debe ser mayor o igual a una tasa de rentabilidad mínima aceptable (TRMA), que se consideró igual a la tasa que ofrece el *Banco Central de la República Argentina con el bono Bonar 2022*, de 7.2% [26]. A esta tasa se le podrían agregar otros valores si se tiene en cuenta por ejemplo el riesgo país o la incertidumbre del proyecto.

Luego de los cálculos se obtuvo un valor de TIR igual a 17%. Comparando este valor con la TRMA, se puede observar que el valor de la TIR obtenido es notoriamente mayor. Como se dijo previamente, podría considerarse una TRMA mayor, si se tuvieran en cuenta ciertos factores, pero debido a la diferencia entre los valores se puede considerar que esta suma no superará la TIR obtenida. De esta forma puede decirse que de acuerdo con el análisis de este método, el proyecto podría resultar rentable.

Para completar el análisis de rentabilidad se calculó el tiempo de repago, lo cual se llevó a cabo utilizando el método gráfico, como se muestra en la **Figura 39**, debido a que los flujos de caja son distintos todos los años.

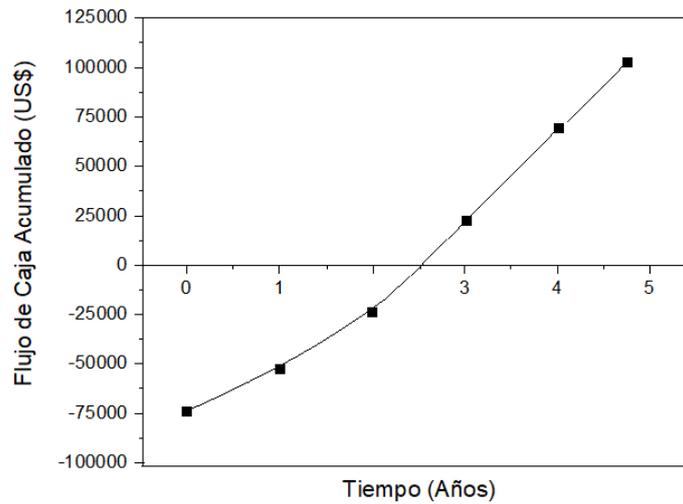


Figura 39. Tiempo de repago.

Este método tiene como condición para determinar si el proyecto es aconsejable, que el valor temporal de repago obtenido debe ser igual o menor a la mitad de la vida útil del proyecto.

Del gráfico *Flujo de Caja Acumulado vs. Tiempo* se obtuvo como resultado un tiempo de repago de 2.5 años (dos años y medio), por lo cual, considerando también el resultado obtenido por medio del método dinámico se concluyó que el proyecto puede considerarse rentable.

6.7.4. Punto de equilibrio

Teniendo en cuenta que el punto de equilibrio es aquel a partir del cual comienza a percibirse ingresos por ventas, la cantidad del equilibrio se calculó mediante la utilización de la **Ecuación 10** (cantidad de toneladas anuales producidas, para que el BNAI resulte nulo).

$$N_{\text{equilibrio}} = \frac{CF_{\text{TOTAL}}}{P_{\text{VENTA}} - CV_{\text{UNITARIO}}}$$

Ecuación 10. Calculo del punto de equilibrio.

Dónde:

- $CF_{TOTAL} = 42267 \text{ US\$}$
- $CV_{UNITARIO} = 7.46 \text{ US\$}$
- $P_{VENTA} = 10 \text{ US\$}$

El punto de equilibrio obtenido es de 16.68 toneladas/año. Para esta cantidad producida, tanto los ingresos por ventas, como los costos totales de producción resultan iguales a 166787 US\$. Luego, si la venta anual supera a la producción de equilibrio, la planta generará ingresos.

6.7.5. Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad es una técnica que permite evaluar el impacto de una modificación en los valores de las variables más importantes sobre los flujos de caja, y consecuentemente, si son rentables. Existen variables controlables y variables incontrolables. Cuando una de las variables del proyecto se modifica, mientras el resto se mantiene constante, se obtiene un nuevo valor de rentabilidad (Valor presente o TIR).

Para la realización de este análisis, se proponen dos situaciones en las cuales el precio de venta y la materia prima varían un 20 % manteniendo el resto de las variables constantes. Se considera que la demanda es relativamente inelástica y, por lo tanto, el precio de venta no afecta a la cantidad demandada del bien y, por lo tanto, a su vez, al ingreso total por ventas. De esta manera, se evaluarán los nuevos valores del TIR que pueden ser observados en las **Tablas 24 y 25**.

Tabla 24. Análisis de sensibilidad al modificar el precio de venta.

	<i>P_v</i> (US\$/kg)	<i>Precio relativo</i>	<i>TIR</i>	<i>TIR relativo</i>
<i>Base</i>	10	1.2	17.00%	2.09%
<i>Aumento 20%</i>	12		35.00%	
<i>Base</i>	10	0.8	17.00%	0.35%
<i>Disminución 20%</i>	8		6.00%	

Tabla 25. Análisis de sensibilidad al modificar el precio de la materia prima.

	<i>MP</i> (US\$/kg)	<i>Precio relativo</i>	<i>TIR</i>	<i>TIR relativo</i>
<i>Base</i>	6.27	1.2	17.00%	0.12%
<i>Aumento 20%</i>	7.52		2.00%	
<i>Base</i>	6.27	0.8	17.00%	1.71%
<i>Disminución 20%</i>	5.06		29.00%	

Además, estas variaciones relativas del precio de venta y del TIR pueden ser representadas conjuntamente como se observa en la **Figura 40**.

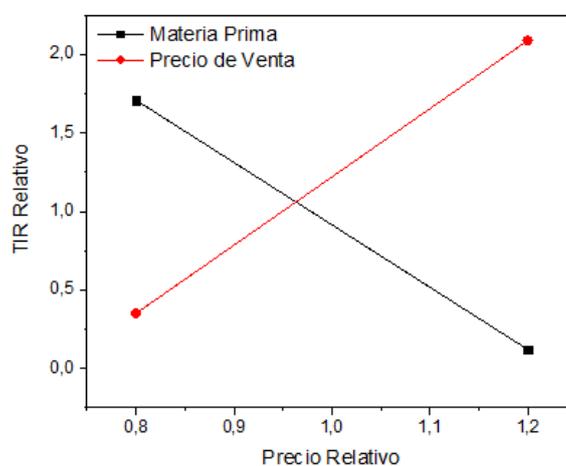


Figura 40. Análisis de sensibilidad variando un 20% el precio de venta y materia prima.

La pendiente del gráfico obtenido para la variación del precio de venta es de 3.35. En el caso de la materia prima, se obtiene una pendiente de -1.63. Por lo tanto, el proyecto es más sensible al cambio al precio de venta que al de la materia prima.

Referencias

[1] Valladares-Cisneros, M. G., Valerio Cárdenas, C., de la Cruz Burelo, P., Melgoza Alemán, R.M. Non-conventional absorbers: sustainable alternatives for wastewater treatment. Revista Ingenierías Universidad De Medellín, 16(31): 55-73 (2017).

<https://dx.doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>

[2] McDougall G. The physical nature and manufacture of activated carbon. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 91(4): 109-120 (1991).

Disponible en: https://hdl.handle.net/10520/AJA0038223X_2042

[3] EBT-CONICET, Vinculación tecnológica. Disponible en: <https://vinculacion.conicet.gov.ar/empresas-de-base-tecnologica-2/>. 12 de Septiembre

de 2020.

[4] O'Neill C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Lourenço N.D., Pinheiro H.M., Delée W. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74: 1009 (1999).

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199911\)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199911)74:11<1009::AID-JCTB153>3.0.CO;2-N)

[N](#)

[5] Guaratini C.C.I., Zanoni M.V.B. Corantes têxteis. Química Nova, 23: 71-78 (2000).

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000100013>

- [6] López C., Moreira M.T., Feijoo G., Lema J.M. Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles. *Afinidad*, 64(531): 561-573 (2007).
- [7] Cortazar Martínez A., Coronel Olivares C., Escalante Lozada A., González Ramírez C. Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Revista Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo* (2014).
- [8] Barajas J., Cano M., Castorena J.H., Santiago V., Díaz, J. Remoción de Colorantes. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 7(4): 67-80 (2016). Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=3236/323649144008>
- [9] MyV Mixing, soluciones en agitación. Características, datos técnicos y ventajas de Reactores. Disponible en: <http://myv-mixing.com.ar/wp-content/uploads/2018/12/Reactor-1-1024x662.jpg>. 12 de Agosto de 2020.
- [10]] MyV Mixing, soluciones en agitación. Características, datos técnicos y ventajas de tanques. Disponible en: <http://myv-mixing.com.ar/wp-content/uploads/2018/12/Tanques-1-1024x662.jpg>. 12 Agosto de 2020.
- [11] Barrera Propiedades. Disponible en: <https://www.barrerapropiedades.com/>. 10 de Septiembre de 2020.
- [12] Kumar M., Tamilarasan R. Modeling studies: Adsorption of aniline blue by using Prosopis Juliflora carbon/Ca/alginate polymer composite beads, *Carbohydr. Polym.* 92: 2171–2180 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.076>
- [13] Nigam P., Armour G., Banat I.M., Singh D., Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues,

Bioresour. Technol. 72: 219–226 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00123-6)

[14] Amin N.K.. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics, J. Hazard. Mater. 165: 52–62 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.067>

[15] Benzaquen T.B., Isla M.A., Alfano O.M. Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of atrazine: A kinetic study, J. Chem. Technol. Biotechnol. 90: 459–467 (2015). <https://doi.org/10.1002/jctb.4324>

[16] Kadirvelu K., Kavipriya M., Kathika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, Bioresour. Technol. 87: 129–132 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00201-8)

[17] Wang B.E., Hu Y.Y. Comparison of four supports for adsorption of reactive dyes by immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, J. Environ. Sci. 19: 451–457 (2007). [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60075-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60075-8)

[18] Sirianuntapiboon S., Srisornsak P. Removal of disperse dyes from textile wastewater using biosludge, Bioresour. Technol. 98: 1057–1066 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.04.026>

[19] Benzaquen T.B., Isla M.A., Alfano O.M. Combined chemical oxidation and biological processes for herbicide degradation, J. Chem. Technol. Biotechnol. 91(39): 1–15 (2015). <https://doi.org/10.1002/jctb.4635>

- [20] Benzaquén T.B., Benzzo M.T., Isla M.A., Alfano O.M. Impact of some herbicides on the biomass activity in biological treatment plants and biodegradability enhancement by a photo-Fenton process, *Water Sci. Technol.* 67: 210–216 (2012).
<https://doi.org/10.2166/wst.2012.556>
- [21] Garay M.B., Gómez O.T. Remoción de colorantes de efluentes sintéticos de industria textil aplicando tecnología avanzada., *Rev. Ind. Data.* 19: 91–95 (2016).
- [22] Alberdi J.L., Sáenz M.E., Di Marzio W.D., Tortorelli M.C. Comparative Acute Toxicity of Two Herbicides, Paraquat and Glyphosate, to *Daphnia magna* and *D. spinulata*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57: 229–235 (1996). Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=816/81649428011>
- [23] Riquelme Leiva M. FODA: Matriz o Análisis FODA – Una herramienta esencial para el estudio de la empresa, (2016). Disponible en: <https://www.analisisfoda.com/>. 10 de Septiembre de 2020.
- [24] Ponce Talancón H. La matriz foda: alternativa de diagnóstico y determinación de estrategias de intervención en diversas organizaciones. *Enseñanza e Investigación en Psicología*, 12(1): 113-130 (2007). Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=292/29212108>
- [25] Estimación de la Inversión Fija, Método de los Factores. Disponible en: <http://www.fao.org/3/v8490s/v8490s05.htm>. 25 de Septiembre de 2020.
- [26] Rava Bursátil. Bonos. Disponible en: <http://www.rava.com/empresas/bonos.php>. 29 Julio de 2020.

Capítulo 7

CONCLUSIONES FINALES Y TRABAJOS A FUTURO

7.1. Análisis y conclusiones de los experimentos

Las perlas magnéticas compuestas por PVA y óxidos de hierro se prepararon con éxito a través de un procedimiento simple y de bajo costo, y también se lograron caracterizar en detalle.

Por otro lado, se pudo evaluar de manera satisfactoria el efecto de distintas variables de formulación, tamaño y procesamiento de los hidrogeles sobre sus características y propiedades finales. Sin embargo, como se explicará más adelante, se presentaron ciertas dificultades a la hora de incorporar un adsorbente no convencional a la composición de las perlas y por ende se optó por cancelar dicha caracterización.

Curiosamente, el análisis de micrografías SEM reveló que en el caso de tener muestras hidratadas, las estructuras predominantes tenían forma de flor/rosetas constituidas por MNPs, mientras que cuando las perlas se secaban a baja temperatura la estructura de las MNPs cambiaba a esferas porosas.

De los resultados de caracterizaciones térmicas y fracciones solubles se puede inferir que los materiales no sólo fueron entrecruzados por tratamientos físicos C-D sino que también las MNPs estaban actuando como puntos de entrecruzamiento. Los materiales exhibieron buena respuesta al estímulo magnético y las medidas de magnetización mostraron resultados de acuerdo a los esperados.

Algunos de los materiales preparados fueron probados para determinar su capacidad para actuar como dispositivos de remediación de aguas, y se obtuvieron buenos resultados de absorción tanto de MB como de MO, lo cual es un avance en el grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP) dado que los materiales hasta ahora estudiados solo adsorbían MB.

Los experimentos realizados confirmaron que el adsorbente, una vez que el tratamiento ha finalizado, puede removerse de manera muy simple.

Por otro lado, cabe destacar que los resultados obtenidos se han divulgado a la comunidad científica mediante la publicación del paper "*Dipolar interactions among magnetic dipoles of iron oxide particles dispersed in mili-size hydrogel beads*" [1], y la presentación de "Desarrollo y caracterización de perlas magnéticas de polivinil alcohol útiles como potenciales agentes de remediación de aguas" en el XIX Encuentro de superficies y materiales nanoestructurados (NANO 2019) realizado en la fecha 5-7 Junio 2019 (Buenos Aires, Argentina). También es relevante mencionar al paper "*Polyvinyl alcohol beads containing flower-like and porous spheres magnetic nanoparticles: their development, characterization and use as potential water remediation devices*" el cuál ya fue aceptado por la revista científica *Journal of Applied Polymer Science*.

7.1.1. *Dificultades encontradas*

Uno de los objetivos específicos planteados para el proyecto fue la *incorporación de un adsorbente no convencional* de forma tal de evaluar la influencia de la composición de los geles sobre las propiedades finales alcanzadas. Es por ello que se optó por la incorporación de residuos de saquitos de Té a la formulación óptima (muestras P5) [2,3]. La caracterización se realizó mediante Difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). En las **Figuras 41** y **42** se reportan algunos de los resultados obtenidos a partir de los ensayos realizados.

Mediante el análisis de DRX se pudo observar que las perlas obtenidas están compuestas por una mezcla compleja de óxidos de hierro, **Figura 41**. Los picos identificados se corresponden nuevamente con los descritos en el **Capítulo 4**, por lo que no se observan cambios significativos respecto a las muestras P1 (C0 y C3).

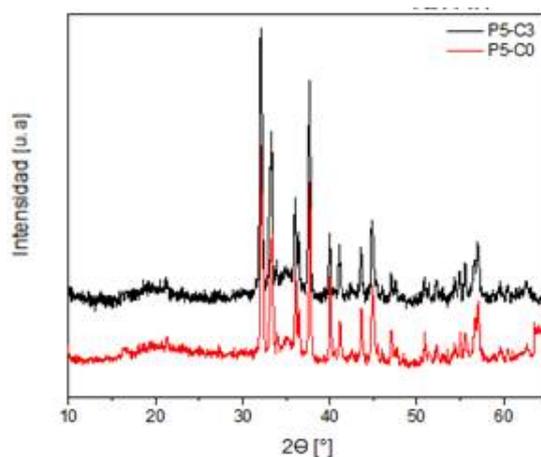
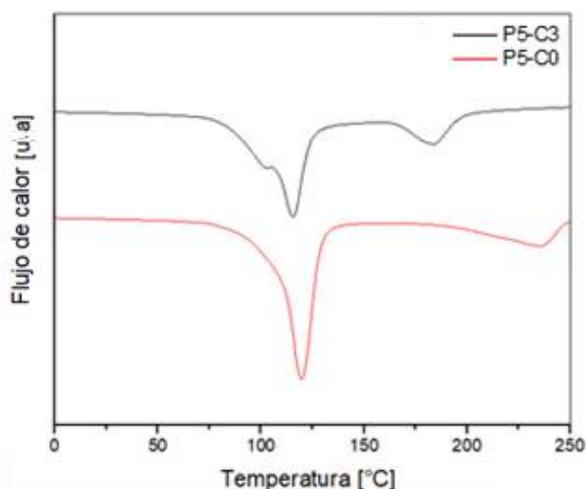


Figura 41. DRX de perlas magnéticas P5 (C0 y C3) con incorporación de Té (en solución NaOH 5.0 M).

Al igual que lo observado en la caracterización térmica reportada en el **Capítulo 4**, los valores de T_g y T_β obtenidos son similares, y son más bajos que otros observados previamente para hidrogeles de PVA puro [4]. Por otro lado, para el caso de T_m se observan temperaturas más dispersas. Sin embargo, todos los valores fueron inferiores a los observados para hidrogeles de PVA puro (200-260 °C). En la **Figura 42** se muestran los diagramas DSC de las perlas P5 (C0 y C3). En la misma se indican los valores de temperatura de transición vítrea (T_g), de relajación β (T_β) y de fusión (T_m) de las perlas.



	T_g (°C)	T_β (°C)	T_m (°C)
P5-C0	91.5	119.6	235.3
P5-C3	91.0	115.3	183.5

Figura 42. Diagramas DSC de las perlas P5 (C0 y C3). Se indican: temperatura de transición vítrea (T_g), de relajación β (T_β) y de fusión (T_m) de las perlas.

Hasta el momento, dichos resultados no presentaron cambios significativos respecto a las muestras P1 reportadas en el **Capítulo 4**. Sin embargo, al proceder con los ensayos experimentales surgieron ciertas dificultades difíciles de remediar. A modo de ejemplo, se puede observar en la **Figura 43** como los residuos de Té seguían liberando su contenido y contaminando así la solución que los contenía.

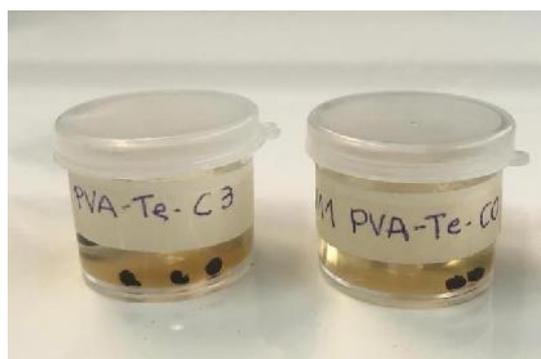


Figura 43. Perlas con contenido de Té en su formulación, inmersas en agua destilada.

Esto no sólo contaminó la solución que los contenía, sino que también perjudicó en gran medida a los resultados obtenidos al evaluar su capacidad de adsorción de colorantes acuosos.

Para intentar solucionar los ensayos de capacidad de adsorción con el UV-Vis se intentó utilizar como blanco la solución observada en la **Figura 43** pero los resultados no fueron convincentes y arrojaron barras de error muy amplias. Por lo que la continuación de dicho estudio se canceló.

7.2. Análisis y conclusiones del proyecto de inversión

En este proyecto se realizó un estudio de la rentabilidad para la instalación de una empresa que produce hidrogeles magnéticos para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil. Con dicha empresa se busca abastecer un porcentaje del mercado en el territorio argentino.

La inversión total se estima en 117712 US\$. Se considera una vida útil del proyecto de 5 años, para los cuales se varía el punto de operación año a año, hasta el fin de la vida útil; año en el cual se planea trabajar al mayor punto de operación, el cual es de 60%, correspondiente a una producción de 30 Toneladas (anuales). El costo fijo total es de 42267 US\$/año, y el costo variable unitario es de 7.46 US\$/kg.

A partir de los resultados obtenidos en el análisis de rentabilidad (con la utilización de dos métodos: el tiempo de repago y la TIR), se puede decir que el proyecto puede considerarse rentable. Esto surge de haber obtenido una TIR del 17% (la cual fue comparada con una TRMA de 7.2%), y un tiempo de repago aproximadamente igual a dos años y medio.

Del análisis de sensibilidad que se analizó en función de la TIR, se puede observar que los cambios en el precio de venta son más importantes que los cambios que produce una modificación en el valor de la materia prima.

7.3. Trabajo presente en estudio y a futuro

A partir de lo desarrollado en el presente trabajo, se proponen los siguientes ítems para continuar con el estudio de los sistemas propuestos.

7.3.1. Variación del procesamiento

Se comenzó a estudiar el efecto en la variación del procesamiento para la obtención de ferrogel. En este caso las perlas fueron goteadas, tanto con pipeta pasteur como con aguja, sobre la solución alcalina *sin presencia de agitación*. Se evalúa, entonces, la eliminación de la agitación durante la obtención de las perlas magnéticas.

En cuanto al grado de entrecruzamiento, en la **Tabla 26** se puede observar que, independientemente de la concentración molar de la solución y la alimentación de sales de hierro al reactor, todas las muestras C0 aquí generadas presentaron una mayor fracción soluble. Esto es lo esperado, ya que un menor valor de fracción soluble es equivalente a un menor entrecruzamiento en la red. Las muestras C0 únicamente presentan entrecruzamiento por partículas mientras que las C3 adicionan un entrecruzamiento físico por tratamientos C-D, por lo que estas últimas presentan menor fracción soluble. Por otro lado, al comparar dichos valores con las perlas goteadas en presencia de agitación se ve que la fracción soluble de las perlas P6 y P7 es levemente mayor y comparable con las perlas P1 y P4.

Tabla 26. Resultados de Fracción soluble porcentual (FS) de perlas obtenidas sin agitación.

Muestra	FS (%)
P6-C0	65.00 ± 0.24
P6-C3	63.00 ± 0.12
P7-C0	62.84 ± 0.34
P7-C0	60.22 ± 1.04

En cuanto a las propiedades magnéticas, los resultados obtenidos hasta el momento muestran una baja respuesta a estímulos magnéticos, **Figura 44**, en comparación a las preparadas a partir del método convencional (P1 y P4).

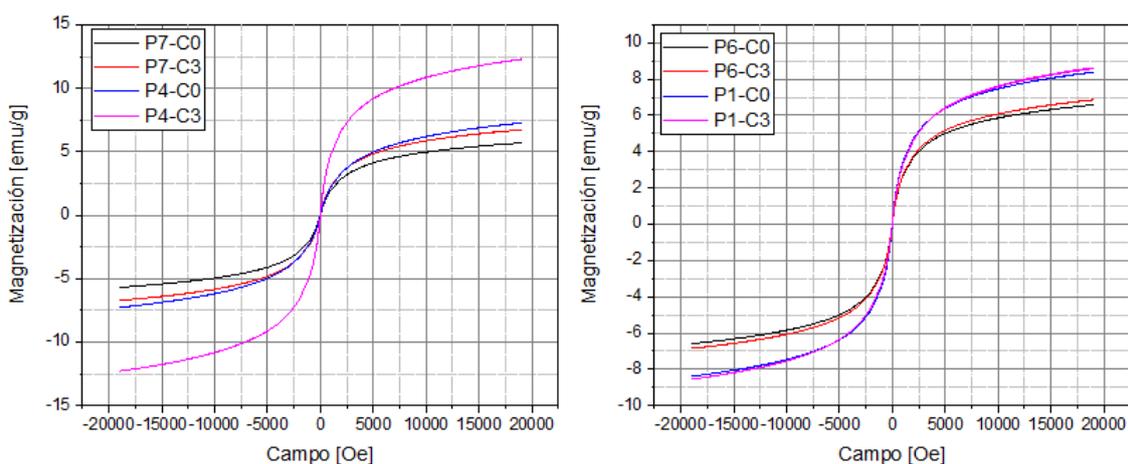


Figura 44. Magnetización en función del campo aplicado de las muestras P1, P4, P6 y P7 (C0-C3) goteadas con aguja (izquierda) y pipeta pasteur (derecha) sobre una solución NaOH 5.0 M. Se comparan las que fueron obtenidas agitando la solución con las que se obtuvieron sin agitación de la misma.

Se recomienda entonces, seguir estudiando el efecto que tiene dicha variación en el procesamiento en las propiedades finales de las perlas.

7.3.2. Incorporación de adsorbente no convencional

Los adsorbentes no-convencionales (verdes o bioadsorbentes) surgen del aprovechamiento de los materiales de desecho que provienen por ejemplo de la

industria alimentaria y agrícola; estos son desechos de fruta, residuos vegetales y plantas [2]. Es por ello que se recomienda continuar con los estudios a nivel laboratorio con la incorporación de materiales naturales no convencionales para la remoción de contaminantes inorgánicos y gaseosos, así como para los contaminantes emergentes. Entre mayor conocimiento se genere, mayores serán las alternativas de solución o tratamiento con un enfoque integral.

Referencias

- [1] Actis, D., Muñoz Medina G., Pereda C., Sanchez L. M., Alvarez V. A.. “Dipolar interactions among magnetic dipoles of iron oxide particles dispersed in mili-size hydrogel beads”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 513 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166993>
- [2] Valladares-Cisneros M.G., Valerio Cárdenas C., de la Cruz Burelo P., Melgoza Alemán R.M. Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. Rev Ing Univ Medellín. 16: 55–73 (2017). <https://dx.doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>
- [3] Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D. Characterizing fruit and vegetable peels as bioadsorbents. Curr Sci. 110(11): 2114-2123 (2016). Disponible en: <http://www.jstor.org/stable/24908141>. 4 de Septiembre de 2020
- [4] Nugent M.J.D., Higginbotham C.L. Preparation of a novel freeze thawed poly(vinyl alcohol) composite hydrogel for drug delivery applications. Eur. J. Pharm. Biopharm. 67(2): 377–386 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2007.02.014>

Anexo I: Resultados SEM

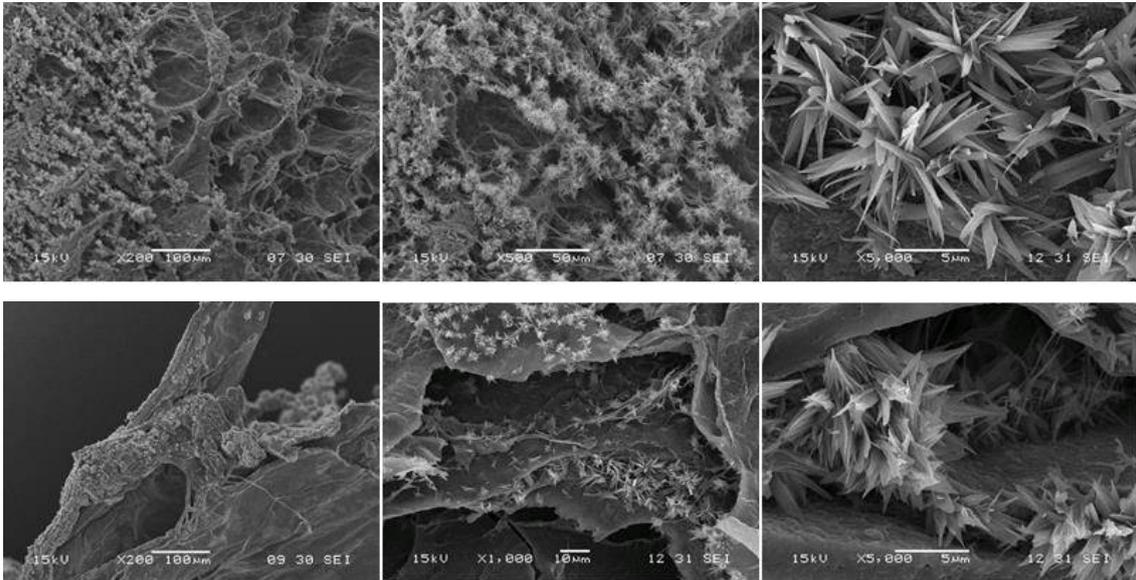


Figura I.1. Micrografías SEM de la muestra P1-C0-H: crio fractura (superior) y superficie (inferior).

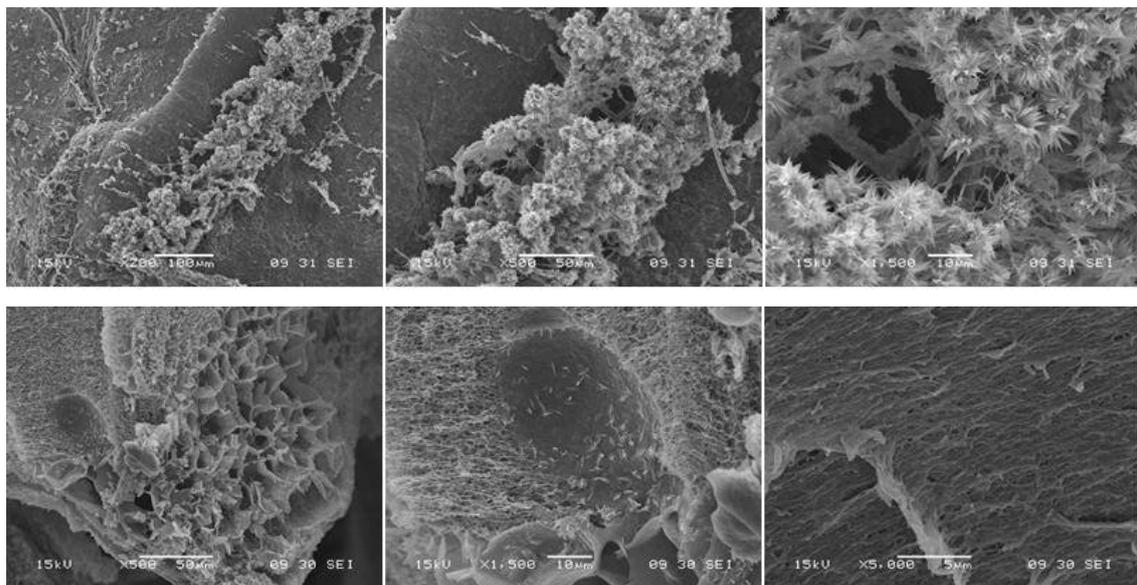
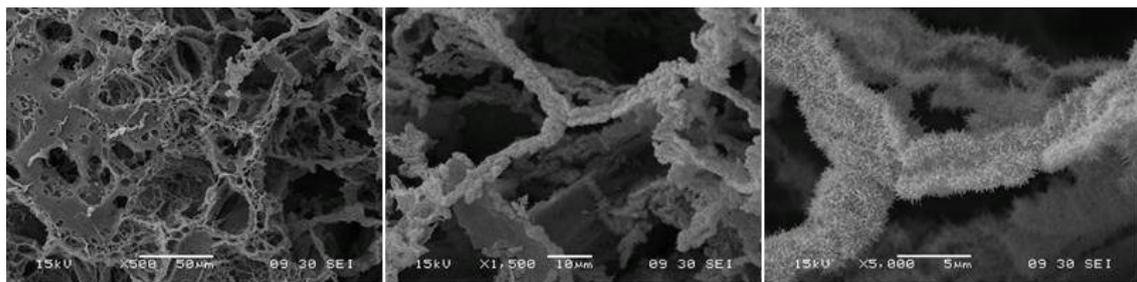


Figura I.2. Micrografías SEM de la muestra P2-C0-H: crio fractura (superior) y superficie (inferior).



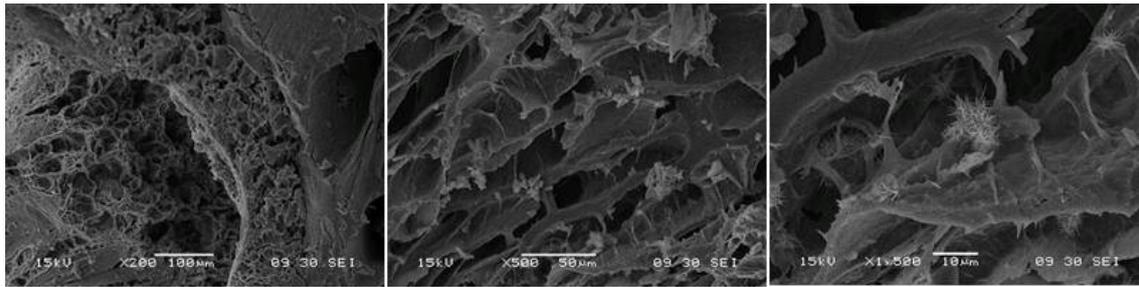


Figura I.3. Micrografías SEM de la muestra P1-C3-H: crio fractura (superior) y superficie (inferior).

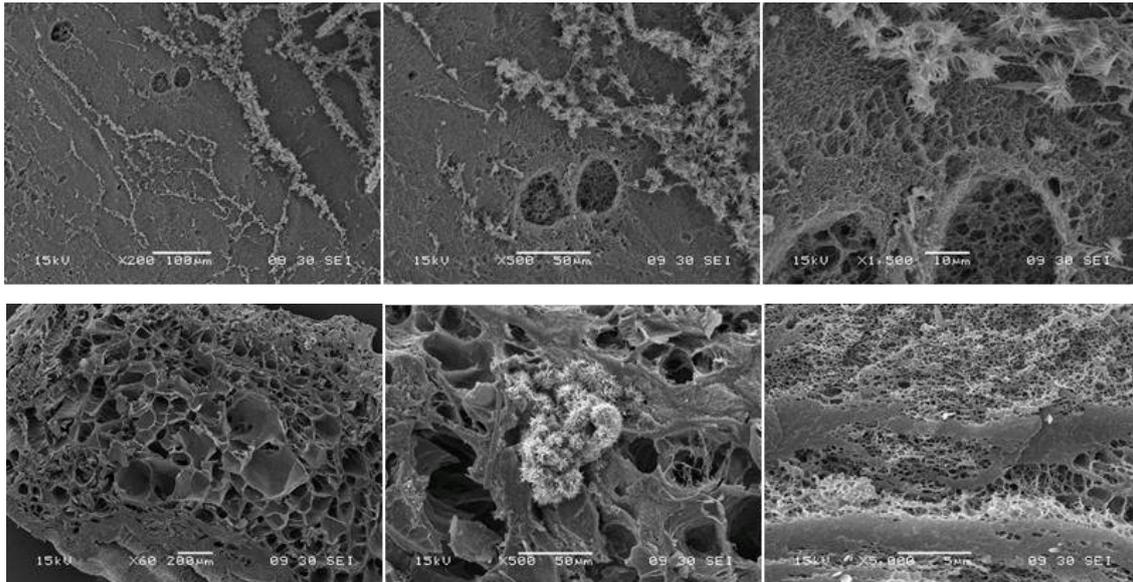


Figura I.4. Micrografías SEM de la muestra P2-C3-H: crio fractura (superior) y superficie (inferior).

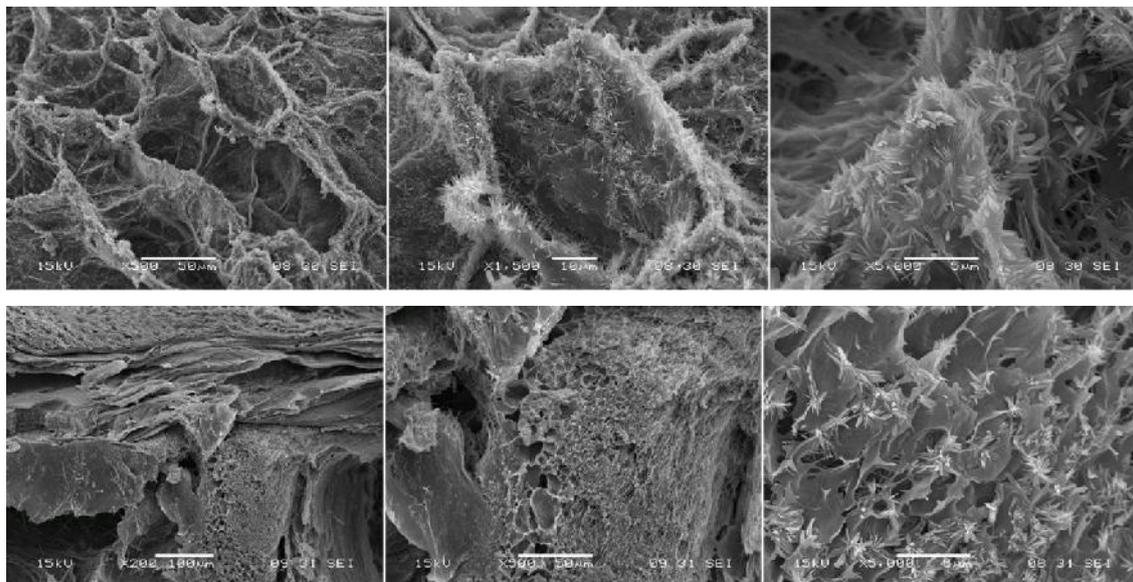


Figura I.5. Micrografías SEM de las muestras P3-C0-H en solución NaOH 4.0 M: crio fractura (superior) y superficie (inferior).

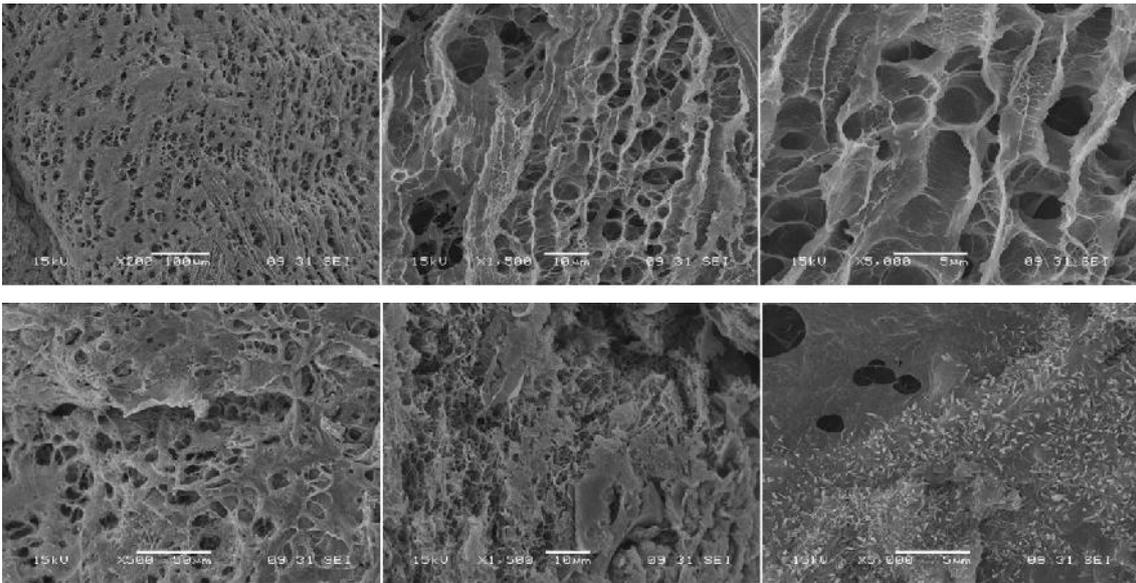


Figura I.6. Micrografías SEM de las muestras P3-C3-H en solución NaOH 4.0 M: criofractura (superior) y superficie (inferior).

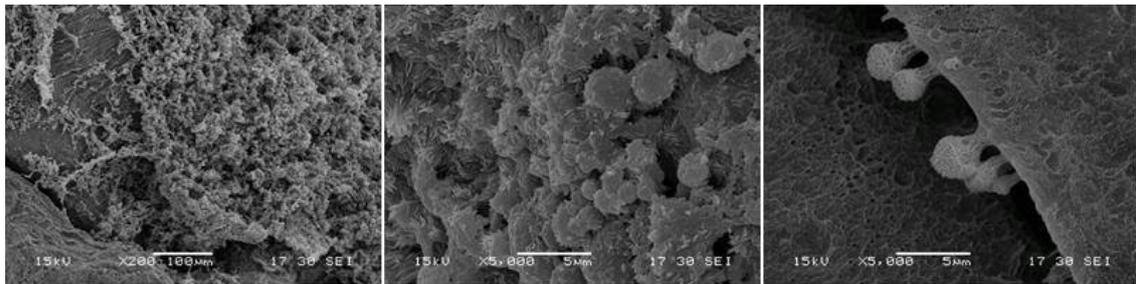


Figura I.7. Micrografía SEM de la muestra P1-C0 (superficie).

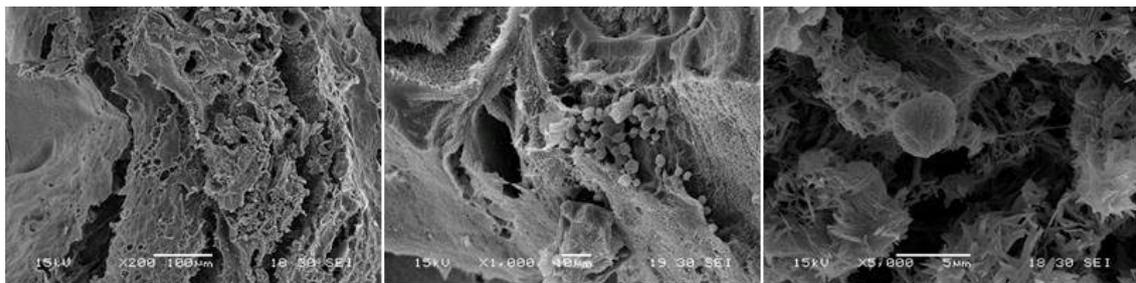
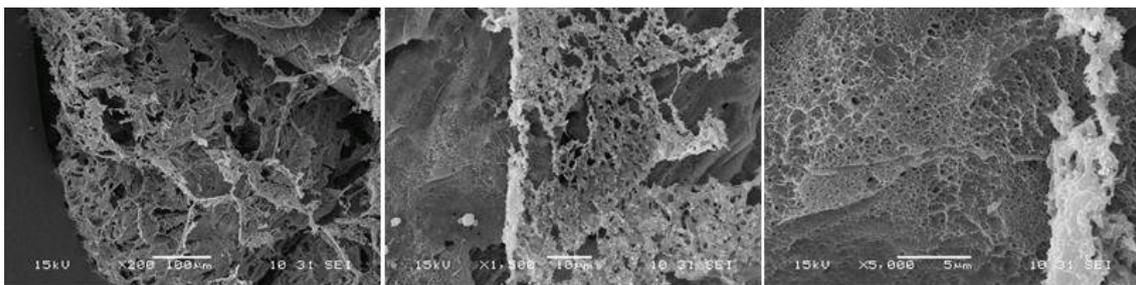


Figura I.8. Micrografía SEM de la muestra P2-C0 (superficie).



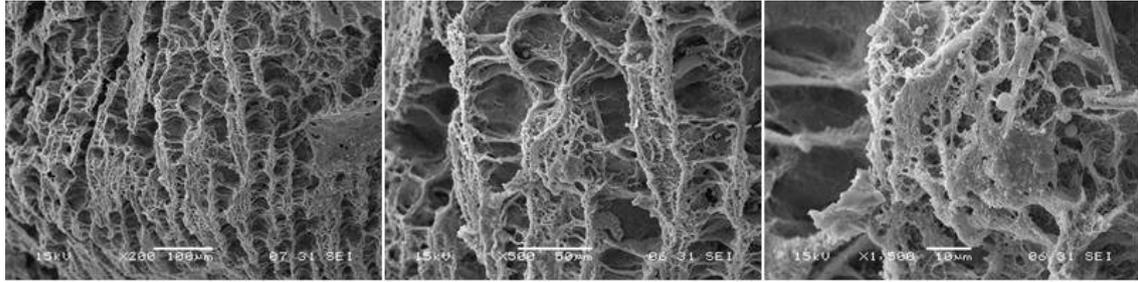


Figura 1.9. Micrografías SEM de la muestra P1-C3: criofractura (superior) y superficie (inferior).

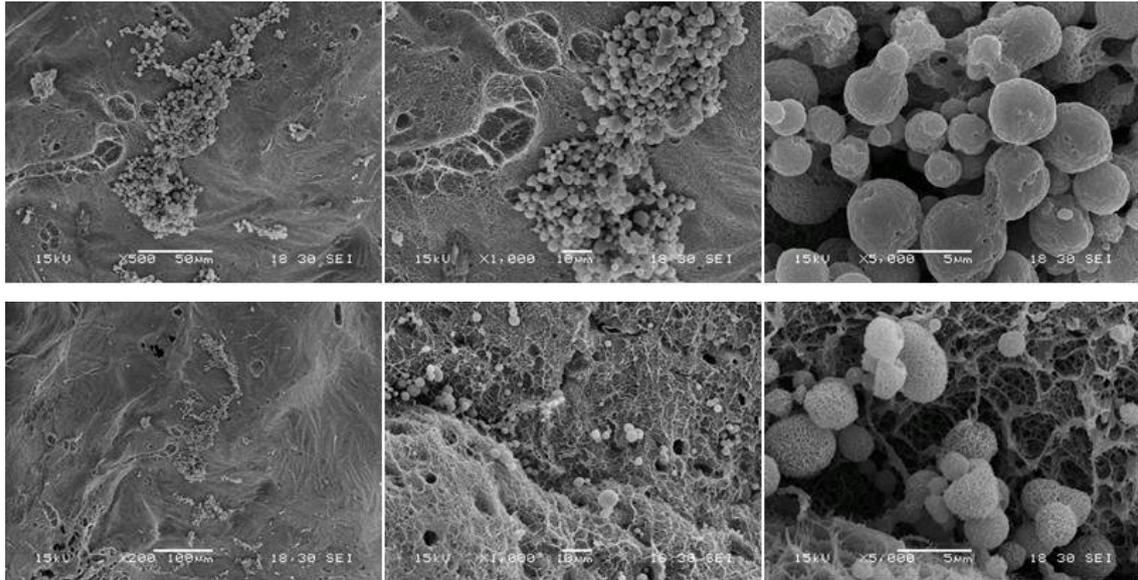


Figura 1.10. Micrografías SEM de la muestra P2-C3: criofractura (superior) y superficie (inferior).

Anexo II: Resultados TGA

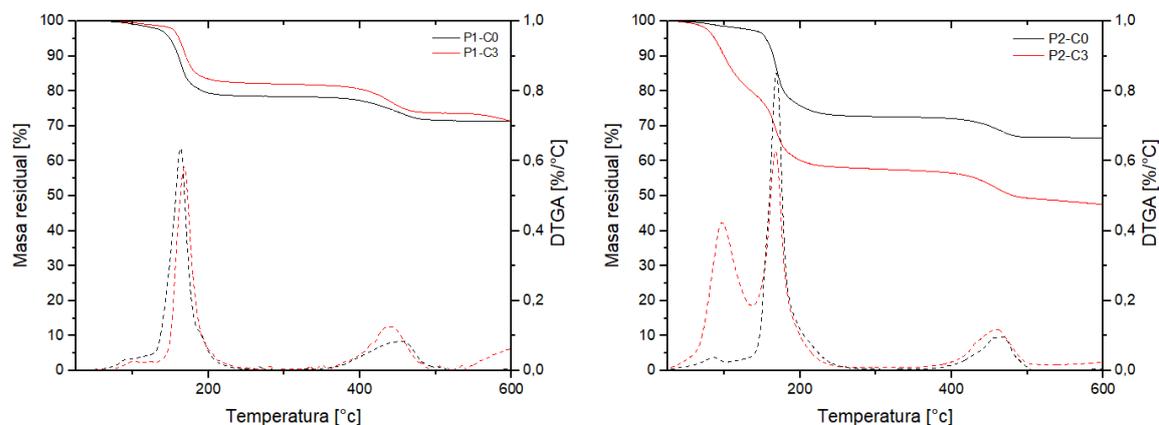


Figura II.1. Termograma, TGA, en atmósfera de aire de perlas P1 (izquierda) y P2 (derecha).

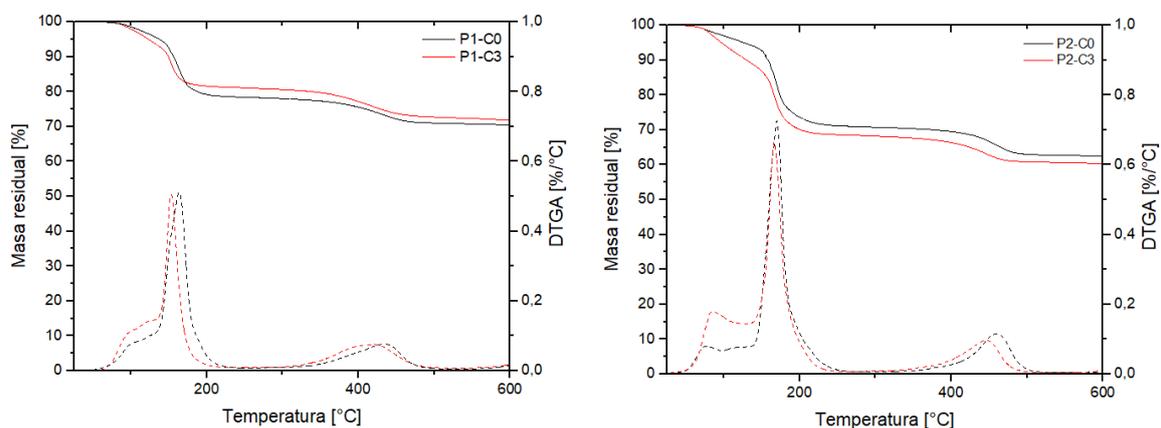


Figura II.2. Termograma, TGA, en atmósfera de nitrógeno de perlas P1 (izquierda) y P2 (derecha).

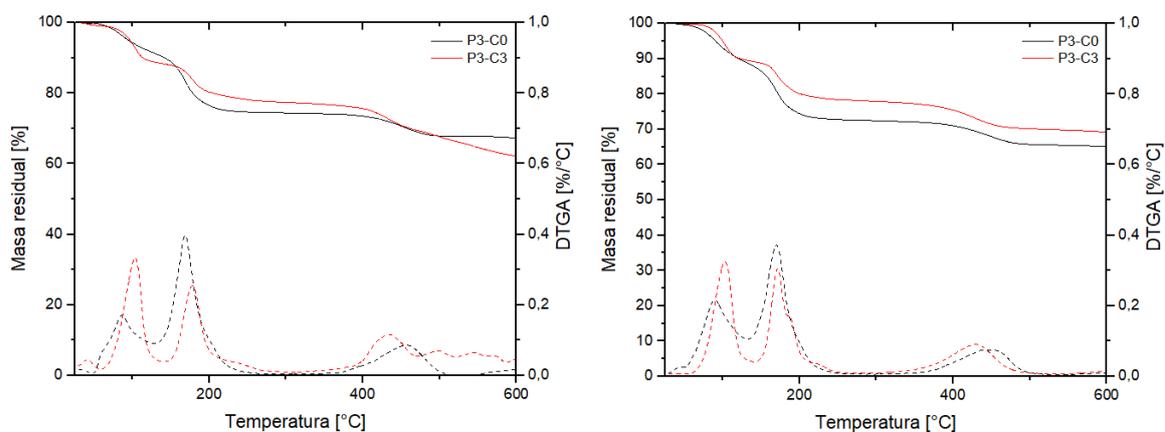


Figura II.3. Termograma, TGA, de perlas P3 (C0-C3) con solución NaOH 4.0 M en atmósfera de aire (izquierda) y en atmósfera de nitrógeno (derecha).