

CONICET



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA



I N T E R M A



Facultad de
Ingeniería

Universidad Nacional de Mar del Plata

The background features a collage of images: a top-left corner with blue water bubbles, a central diamond-shaped inset showing a scanning electron microscope (SEM) image of a porous, layered material, a middle-left section with a photograph of a water treatment facility, and a bottom-left section with another SEM image of a porous material. A large blue trapezoidal shape on the right side contains the main title and project information.

Desarrollo de adsorbentes de
contaminantes emergentes basados
en polielectrolitos naturales
compuestos.

PROYECTO FINAL DE GRADO
Ingeniería en materiales

Autora: Malena Garro

Directora: Dra. Jimena Gonzalez,

Co-Directora: Dra. Vera Alejandra Alvarez,

Dra. Romina Paola Ollier Primiano

Fecha: 10 de octubre de 2023



RINFI es desarrollado por 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/).

CONICET



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA



I N T E R M A



Facultad de
Ingeniería

Universidad Nacional de Mar del Plata

A collage of four diamond-shaped images: top-left shows blue water bubbles; top-right shows a scanning electron microscope (SEM) image of a porous, layered material; middle-left shows an industrial water treatment facility with blue tanks and pipes; bottom-right shows another SEM image of a porous material with a different structure.

Desarrollo de adsorbentes de
contaminantes emergentes basados
en polielectrolitos naturales
compuestos.

PROYECTO FINAL DE GRADO
Ingeniería en materiales

Autora: Malena Garro

Directora: Dra. Jimena Gonzalez,

Co-Directora: Dra. Vera Alejandra Alvarez,

Dra. Romina Paola Ollier Primiano

Fecha: 10 de octubre de 2023

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi profunda gratitud a todas las personas que contribuyeron de manera significativa a la realización de este trabajo.

En primer lugar, quiero agradecer de manera especial a mis directoras de tesis Jimena González, Romina Ollier y Vera Álvarez, por su orientación, paciencia y apoyo constante a lo largo de este proceso. Su experiencia y dedicación fueron fundamentales para dar forma a esta investigación y llevarla a buen término.

También quiero extender mi agradecimiento a la Facultad de Ingeniería por brindarme la oportunidad de cursar mis estudios. Los recursos, el ambiente académico y el apoyo que he recibido aquí han sido fundamentales para mi desarrollo académico y personal. Y que, además, me permitió conocer a personas excepcionales, que gracias a ellas este camino fue mucho más fácil.

A mi familia, especialmente a mi mamá y a mi papá, les agradezco desde lo más profundo de mi corazón por su amor incondicional, su constante motivación y su apoyo inquebrantable. Sin ustedes, este logro no sería posible.

A mis amigas, quienes estuvieron a mi lado durante todas las etapas de esta travesía, les agradezco por ser mi fuente de alegría, motivación y apoyo incondicional. Sus palabras de ánimo y momentos compartidos hicieron que este viaje fuera más significativo y llevadero.

¡MUCHAS GRACIAS!

ÍNDICE

	LISTADO DE FIGURAS	3
	LISTADO DE TABLAS	5
	RESUMEN	7
	CAPITULO 1: MOTIVACION	11
	CAPITULO 2: MARCO TEORICO	17
	CAPITULO 3: PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	43
	CAPITULO 4: CARACTERIZACION DE MATERIALES	53
	CAPITULO 5: DESEMPEÑO DE HIDROGELES EN REMOCIÓN DE CIPROFLOXACINA	70
	CAPITULO 6: ANALISIS ECONOMICO	79
	CAPITULO 7: CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO	103
	BIBLIOGRAFÍA	107
	ANEXO	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo del agua [3].

Figura 2. Polímeros biodegradables de origen natural [13].

Figura 3. Estructura química de la ciprofloxacina [28]

Figura 4. Estructura cristalina genérica de las esmectitas [71].

Figura 5. Clasificación de síntesis de hidrogeles [46]

Figura 6. Relación estructural entre la quitina, el quitosano y el quitano [48].

Figura 7 Estructura química de la pectina [60].

Figura 8. Estructura química del alginato [65].

Figura 9. Interacción del calcio con el grupo galurónico.

Figura 10. Estructura EGG-BOX.

Figura 11. Preparación de sistema Pectina - Quitosano

Figura 12. Procedimiento de formación de los sistemas de alginato – pectina con quitosano

Figura 13. Esquema de producción de nanocompuestos alginato-pectina con membrana externa de quitosano-

Figura 14. Esquema de los ensayos de remoción de CIP con las perlas de hidrogeles con bentonita

Figura 15. Histograma de mediciones de diámetro para los seis sistemas

Figura 16. Grado de hinchamiento de las muestras secas a través del tiempo.

Figura 17. a) Comparación de fracción soluble con respecto a la presencia de bentonita; b) Comparación de fracción soluble con respecto a la composición

Figura 18. Termograma, TGA, de los seis sistemas en atmósfera de nitrógeno

Figura 19. DSC de los sistemas M1, M4 y M6 respectivamente

Figura 20. Micrografías SEM de las muestras M1 y M4.

Figura 21. Espectro FTIR del alginato de sodio

Figura 22. Espectro FTIR del quitosano

Figura 23. Espectro FTIR de la pectina

Figura 24. Espectro FTIR de la bentonita

Figura 25. Espectros FTIR de las muestras M1, M4 y los polímeros que las componen

Figura 26. Remoción de CIP porcentual del sistema M1, para diferentes concentraciones a través del tiempo

Figura 27. Remoción de CIP porcentual del sistema M4 para diferentes concentraciones a través del tiempo

Figura 28. Remoción de CIP porcentual del sistema M6 para diferentes concentraciones a través del tiempo

Figura 29. Regresión lineal para el modelo de Langmuir

Figura 30. Regresiones lineales para el ajuste del modelo pseudo primer orden

Figura 31. Regresiones lineales para el ajuste del modelo pseudo segundo orden

Figura 32. Regresiones lineales para el ajuste del modelo de difusión intrapartícula

Figura 33. Representación gráfica de porcentaje de adsorción de CIP en función al ciclo de uso para: a) soluciones de concentración de 50ppm de CIP y b) soluciones de concentración 500ppm de CIP

Figura 34. Representación gráfica de porcentaje de desorción de CIP en función al ciclo de uso para: a) soluciones de concentración de 50ppm de CIP y b) soluciones de concentración 500ppm de CIP

Figura 35. Representaciones gráficas de los establecimientos de salud públicos registrados en el 2021. a) Establecimientos de salud por internación; b) Establecimientos de salud por dependencia; c) Establecimientos de salud por región sanitaria [107].

Figura 36. Diagrama de flujo del proceso de producción

Figura 37. Diseño preliminar de la planta

Figura 38. Propuesta de organigrama para la empresa

Figura 39. Cuadro Tarifario de Edea [112].

Figura 40. Determinación gráfica del tiempo de repago

Figura 41. DSC de los seis sistemas

Figura 42. Termograma, DTG, de películas de quitosano, alginato y pectina

Figura 43. FTIR de los sistemas

Figura 44. Curva de calibración de CIP

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Tipos y compuestos de los CEC's [16].
- Tabla 2. Principales fármacos encontradas en fuentes hídricas
- Tabla 3. Propiedades químicas y físicas de la ciprofloxacina [28].
- Tabla 4. Propiedades farmacocinéticas de la ciprofoxacina [28].
- Tabla 5. Excreción de ciprofloxacina (% de la dosis) [28]
- Tabla 6. Tratamientos de efluentes
- Tabla 7. Capacidades típicas de intercambio catiónico de las arcillas [9].
- Tabla 8. Clasificación de hidrogeles [42].
- Tabla 9. Formulaciones utilizadas para las muestras con bentonita.
- Tabla 10. Diámetro promedio de las muestras.
- Tabla 11. Fracción soluble porcentual
- Tabla 12. Temperaturas de máxima tasa de degradación y su correspondiente pérdida de peso en etapas del proceso de degradación de los hidrogeles en estudio.
- Tabla 7. Caracterización por espectroscopia infrarroja FTIR de alginato [89].
- Tabla 8. Caracterización por espectroscopia infrarroja FTIR de quitosano [88]
- Tabla 9. Caracterización por espectroscopia infrarroja FTIR de pectina [89]
- Tabla 10. Caracterización por espectroscopia infrarroja FTIR de bentonita [88]
- Tabla 11. Resultados de coeficientes de isotermas de adsorción
- Tabla 12. Parámetros de los modelos de pseudo primer y segundo orden y modelo intrapartícula
- Tabla 13. Porcentajes de adsorción de CIP en ciclos de uso.
- Tabla 14. Porcentajes de desorción de CIP en cada ciclo de uso.
- Tabla 15. Variación de peso durante el ensayo de reuso de las muestras.
- Tabla 16. Cantidad de centros de salud en función de la región sanitaria
- Tabla 17. Producción de nanocompuestos en cada año de la vida útil del proyecto
- Tabla 18. Análisis FODA: Fortalezas, oportunidades, debilidades y amenazas
- Tabla 19. Matriz FODA: Estrategias FO, FA, DO y DA.
- Tabla 20. Descripción de equipos requeridos
- Tabla 21. Costos de construcción en Mar del Plata en el mes de septiembre 2022

Tabla 22. Factores asumidos para los componentes de la Inversión Fija

Tabla 23. Precio y cantidad de materias primas necesarias para la producción de nanocompuestos

Tabla 24. Costos de mano de obra para operarios vigentes a partir de octubre 2022

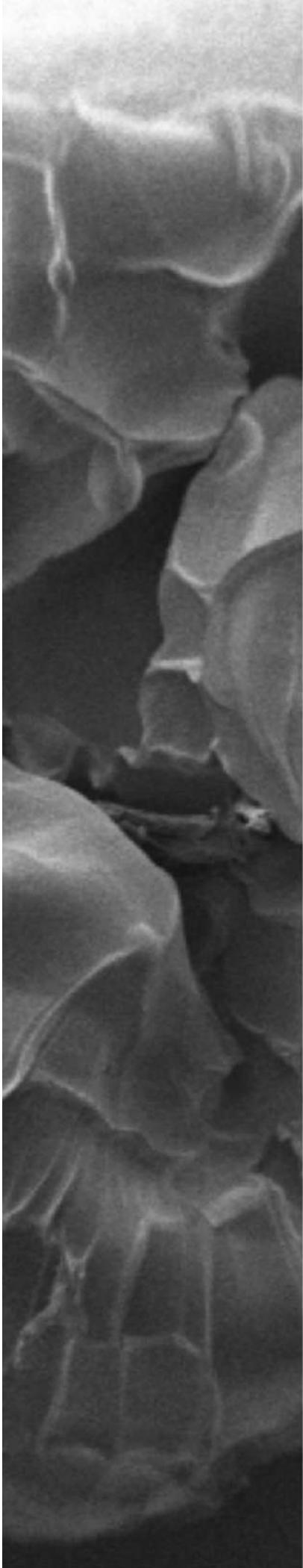
Tabla 25. Costo de electricidad por equipo

Tabla 26. Costo de electricidad por iluminación para cada sector

Tabla 27. Costos variables (CVT)

Tabla 28. Costos fijos (CFT) de producción en USD

Tabla 29. Cuadro de fuentes y usos de fondo del proyecto [USD]



RESUMEN

Actualmente, existe una amplia gama de contaminantes químicos y microbianos que se pueden encontrar en el agua potable, que generan efectos adversos tanto para la salud humana, como para el medio ambiente. En los últimos años, los fármacos residuales (antibióticos, anticonvulsivos, antipiréticos, hormonas, etc) han comenzado a ser considerados como contaminantes ambientales emergentes debido a su entrada continua y persistente al ecosistema acuático. Entre los antibióticos más importantes utilizados en la veterinaria y la medicina, se encuentra la ciprofloxacina (CIP). Se ha detectado CIP en efluentes de aguas residuales y suelos en muchos países, por lo que se la considera contaminante emergente.

Estos contaminantes representan un desafío medioambiental debido a que los procesos convencionales de tratamiento de agua no pueden actuar como una barrera confiable contra algunos de los productos farmacéuticos. Sin embargo, los esfuerzos de investigación enfocados en la remediación efectiva de los efluentes y cuerpos de agua contaminados con antibióticos son aún muy limitados. Por lo tanto, el desarrollo de métodos y materiales eficientes, rentables y estables para el tratamiento de aguas residuales ha ganado un mayor reconocimiento en los últimos años. Dentro de los tratamientos más usados, la adsorción se destaca por ser rentable, versátil y de operación simple. En este sentido, los minerales arcillosos pueden ser una alternativa interesante, dado a que son materiales naturales, abundantes y de bajo costo, que, gracias a sus propiedades fisicoquímicas, son buenos adsorbentes de contaminantes. Siendo la bentonita una de las más ampliamente utilizadas debido a su composición y propiedades. Sin embargo, cuenta con serias restricciones prácticas asociadas a su pequeño tamaño de partícula y la generación de grandes cantidades de lodos difíciles de tratar luego de su implementación en procesos de adsorción.

En el presente proyecto final de la carrera de Ingeniería en Materiales se propuso diseñar, preparar y caracterizar perlas de hidrogeles nanocompuestos adsorbentes ecológicamente amigables para ser implementados en dispositivos que permitan realizar tratamientos sencillos de remoción de un contaminante emergente modelo como la CIP. Estos hidrogeles nanocompuestos se destacan por tener una estructura con alta porosidad, rígida, de fácil utilización, resistentes, con propiedades físicoquímicas novedosas. Se desarrollaron materiales con diversas funcionalidades químicas empleando materias primas de fácil disponibilidad y mediante métodos simples de síntesis y procesamiento, que contribuyan a la reducción de costos y a la factibilidad de escalado de los mismos. Siendo los polisacáridos, de naturaleza hidrofílica, los candidatos ideales para la preparación de eco-hidrogeles mediante diversas técnicas. Entre ellos, el quitosano es un polímero catiónico natural biodegradable, proveniente de los

exoesqueletos de crustáceos. En Argentina, estos exoesqueletos son un residuo desaprovechado de la industria pesquera, cuya utilización mitigaría la contaminación que producen, además de permitir el aprovechamiento de un recurso de origen natural. Por otro lado, también se utilizó pectina que es una mezcla compleja de polisacáridos que constituye aproximadamente un tercio de las paredes celulares de las plantas superiores. Esta puede extraerse de cáscaras de cítricos y de pulpa de manzana en condiciones ligeramente ácidas. Como nano-refuerzo, se empleó bentonita, una arcilla de origen nacional, para mejorar sus propiedades mecánicas e incrementar la capacidad adsorbente de los hidrogeles biopoliméricos.

En primer lugar, se exploró la posibilidad de obtener perlas de hidrogeles compuestas por Qs y Pec. a partir de la mezcla de soluciones diluidas de estos polielectrolitos (Figura 1), que presentan grupos ionizables que generan cargas opuestas en solución acuosa, se forman complejos cuya estabilidad radica en las interacciones electrostáticas cooperativas entre las cadenas de cargas opuestas. Se ensayaron diversas formulaciones y condiciones para generar estos materiales. No obstante, no fue posible obtener hidrogeles en forma de perlas mediante esta estrategia.

Como solución, se decidió agregar alginato de sodio a la formulación. Por lo tanto, se prepararon perlas mediante un procedimiento en dos etapas. En primer lugar, se prepararon perlas de Alg y Pc por gelación iónica en presencia de iones Ca^{+2} . Después, las mismas se recubrieron con Qs que se incorporó sobre la superficie conteniendo Alg y Pc, dando lugar a la formación de complejos con fuertes interacciones electrostáticas. También se exploraron formulaciones conteniendo Bent en el recubrimiento con Qs. De este modo se obtuvieron diversas perlas macroporosas y robustas. Una vez obtenidos los hidrogeles se realizó una caracterización térmica, fisicoquímica y morfológica. Luego, se exploró el potencial de cada uno de los materiales en la remoción de CIP y los mismos se analizaron en términos de la eficiencia de remoción lograda. Se obtuvieron las isothermas de adsorción y se modelaron matemáticamente los resultados experimentales para profundizar el estudio fisicoquímico de cada proceso de adsorción. Asimismo, se estudió la posibilidad de regenerar los materiales en distintos medios para lograr la subsecuente reutilización de los mismos y se evaluaron ciclos de reuso, lo cual aportaría una mayor sustentabilidad al proceso.

Finalmente, se hizo un estudio completo de rentabilidad para analizar si el proyecto era factible económicamente. Para este estudio se consideraron los materiales con propiedades óptimas obtenidos en principio en escala de laboratorio. Se utilizaron dos métodos: uno estático y otro dinámico. Como método estático se utilizó el Tiempo de Repago y como dinámico, la Tasa Interna de Retorno (TIR). Al

tener en cuenta que la TIR es 32%, la tasa de retorno mínima aceptable es 10% y que el tiempo de repago es 2,15 años, el proyecto resulta rentable.



CAPITULO 1

MOTIVACION

1.1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural, indispensable para la vida humana y para el sostenimiento del medio ambiente que, debido al rápido desarrollo industrial y del uso inadecuado que se ha hecho de ella como medio de eliminación, ha sufrido un gran deterioro [1]. Durante años, millones de litros de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc. han sido vertidas al ambiente sin reparar en las posibles consecuencias. A este problema de la contaminación, también se le adiciona el problema de la escasez, aspecto que está adquiriendo proporciones alarmantes a causa del cambio climático y la creciente desertización que está sufriendo el planeta [3].

La creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos muestran la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente, conseguir un uso sostenible del agua y atenuar los efectos de las sequías y el cambio climático. De tal manera que es un tema prioritario de investigación para organizaciones como la Agencia de Protección del Medio Ambiente (FDA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) [1].

La aparición de elementos tóxicos, y la modificación en el contenido de los constituyentes comunes, se puede explicar con el denominado "ciclo del agua" (ver figura 2). En alguna parte de este ciclo, en el cual influyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua o, mejor dicho, la alteración de su calidad. Conforme a este ciclo, las principales vías de entrada de contaminantes en el medio acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, industriales y las de origen agrícola o ganadero [3].

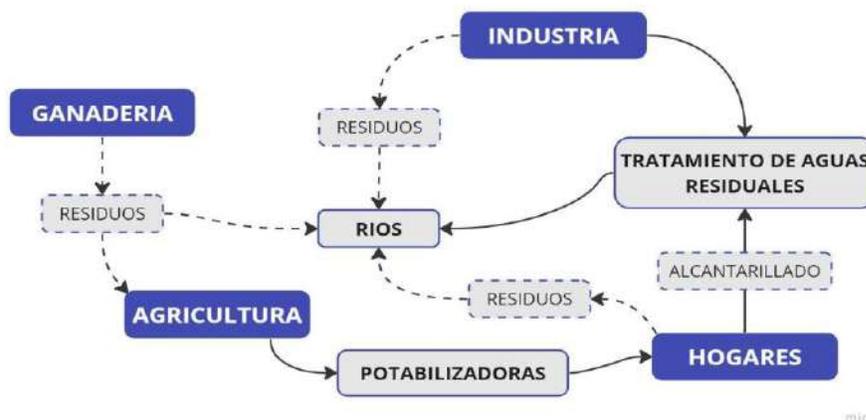


Figura 1. Ciclo del agua [3].

Se producen múltiples efectos como consecuencia de la contaminación química del agua, los más importantes son [3]:

1. Acción tóxica y cancerígena
2. Incidencia sobre la producción de alimentos
3. Limitación del uso del agua con fines recreativos, para uso industrial o en la agricultura.

Varias investigaciones afirman la presencia de estas sustancias en aguas de consumo, aguas residuales, sedimentos e incluso en aguas subterráneas [4]. Como es el caso del río Llobregat, España, donde se encontraron metabolitos de hormonas, pesticidas y fármacos [2] o incluso en Suiza, se encontraron en agua de ríos concentraciones de 5ngL^{-1} a 2700ngL^{-1} de ibuprofeno [4]. Aun cuando las concentraciones son bajas, el uso constante, intensivo y masivo hace que sea cuestionable la seguridad en el ambiente y los humanos [5]. Para el caso de los fármacos, cuando son digeridos y metabolizados no son asimilados por completo en el cuerpo y son excretados en forma de metabolitos mediante el sudor, las heces y la orina, siendo liberados a los sistemas de drenaje [6]. Como ocurre con el antibiótico ciprofloxacina, éste se metaboliza en el hígado parcialmente, donde solo el 30% es absorbido por el cuerpo y el restante 70% es excretado sin cambios metabólicos y llevados a los efluentes de aguas residuales [7]. Estos efluentes de alta toxicidad y dudosa composición no podrán ser eliminados por las plantas de tratamientos de aguas residuales ya que, las técnicas actuales no son adecuadas para ello [8].

En este contexto se entiende que el desarrollo de nuevas tecnologías para la depuración es de suma importancia [3]. Una posibilidad radica en el uso de hidrogeles. Éstos son materiales constituidos mayormente por polímeros entrecruzados, química o físicamente, que pueden hincharse y retener grandes cantidades de agua y soluciones acuosas en su red tridimensional (hasta cientos de veces su peso seco), sin disolverse o perder su forma original [9]. La gran mayoría de los polímeros empleados para desarrollar materiales superabsorbentes están basados en poliacrilamida y poliacrilatos, derivados del petróleo y no se degradan fácilmente en el suelo. Debido a que el objetivo es disminuir la contaminación de los recursos hídricos, es muy riesgoso utilizar este tipo de materiales para su aplicación. La solución a este problema es desarrollar hidrogeles basados en polímeros de origen natural que se degraden en el suelo, luego de un número de ciclos de vida útil y que no impliquen un riesgo en los seres humanos y el medio ambiente.

Se pueden definir a los biopolímeros en función de dos criterios: la biodegradabilidad y la fuente de origen. Por lo que, para ser clasificado como biopolímero, el polímero debe ser biodegradable o ser de origen natural (a partir de materiales renovables naturales) o ambos [11]. Los polímeros naturales pueden ser de origen animal, vegetal o microbiano (Fig. 3) [12]. Pero, no todos los polímeros naturales son sustentables o ecológicos. La sustentabilidad depende de una variedad de factores como el proceso de obtención, la fuente del material y la manera en que se trata al producto una vez finalizada su vida útil. Es decir, podemos definir al polímero natural biodegradable como: “polímeros capaces de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa, siendo el mecanismo predominante la acción enzimática de microorganismos y pudiendo medirse mediante exámenes estandarizados, en un período de tiempo definido, reflejando las condiciones de eliminación posibles” [11].

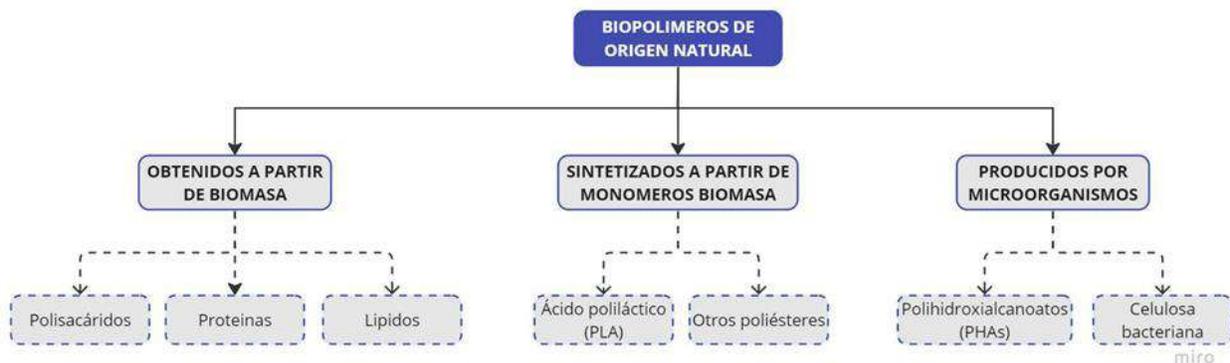


Figura 2. Polímeros biodegradables de origen natural [13].

Por otro lado, el uso de minerales arcillosos de bajo costo tanto naturales como modificados que actúan como adsorbentes de varias sustancias contaminantes fue ampliamente estudiado y reportado [11]. En esos estudios la mayoría de los autores coinciden en que, por más que presenten rendimientos buenos a excelentes para el tratamiento del agua, las arcillas deben inmovilizarse en una matriz adecuada para facilitar su manipulación y tener una mayor capacidad de ser reutilizadas [14].

De esta manera, se puede desarrollar un sistema filtrante con materiales compuestos biopolímero-arcilla. Donde, el agregado de arcillas a los polímeros permite obtener sistemas filtrantes con mejores propiedades funcionales, de mayor resistencia, de fácil utilización y con una mayor posibilidad de ser aplicados en la sociedad o el medio productivo [13].

1.2.OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es obtener y caracterizar hidrogeles ecológicamente amigables basados en polímeros naturales: (Quitano (Qs), Pectina (Pc) y alginato (Alg)) y reforzados con bentonita utilizando distintas técnicas simples de entrecruzamiento físico, y evaluar la capacidad de los materiales óptimos para adsorber un antibiótico de amplio uso en hospitales, como ciprofloxacina (CIP) desde sistemas acuosos contaminados.

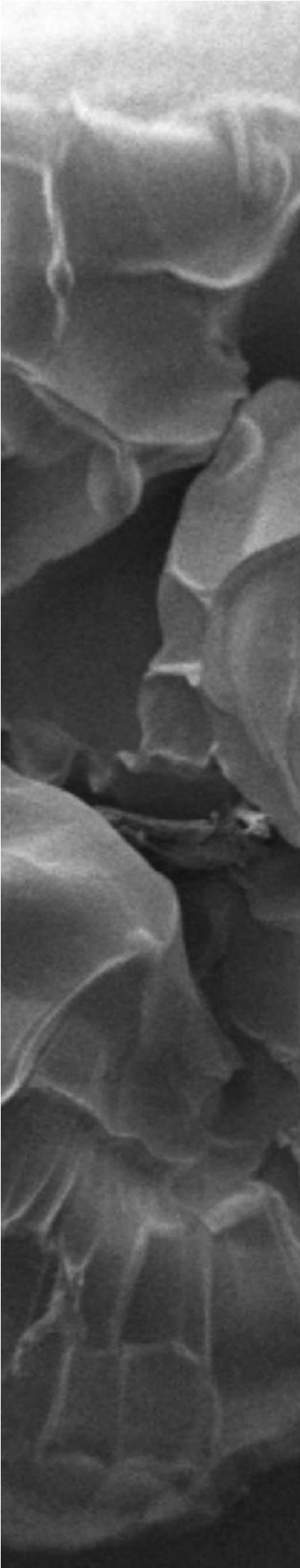
Para poder alcanzar el objetivo general se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener y caracterizar distintas formulaciones de perlas compuestas basadas en complejos polielectrolitos de origen natural (Qs-Pc) y bentonita.
2. Obtener y caracterizar distintas formulaciones de perlas compuestas basadas en Alg y Pc recubiertas con Qs y bentonita.
3. Estudiar la capacidad de los materiales para adsorber CIP en procesos de remoción en batch.
4. Estudiar la capacidad de desorción de contaminantes y de regeneración de los materiales para evaluar la factibilidad de reutilizarlos en nuevos procesos de adsorción.
5. Modelar matemáticamente los procesos de remoción mediante estudios termodinámicos y cinéticos.
6. Realizar un estudio de factibilidad económica del proyecto analizando la inversión, los costos y la rentabilidad de la creación de una planta para la obtención de los hidrogeles.

1.3. HIPOTESIS DEL TRABAJO

A partir del análisis bibliográfico realizado, de las demandas tecnológicas sobre el tema y la experiencia previa de las investigadoras que dirigen este proyecto final, se proponen las siguientes hipótesis de trabajo:

- Al utilizar materiales de origen natural y de residuos industriales regionales se espera incrementar el valor agregado de los mismos al generar nuevos sistemas nanocompuestos.
- Los biopolímeros Pc, Alg, y Qs, son biodegradables y biocompatibles por lo que se espera que los sistemas generados por ellos sean también biocompatibles y/o biodegradables.
- La formación de complejos de polielectrolitos y la gelación iónica permiten obtener hidrogeles de forma sencilla y eco-amigable. Por lo que se espera que las combinaciones de estos polímeros sean excelentes candidatos para el desarrollo de eco-hidrogeles.
- La adición de nanopartículas produce mejoras en las propiedades mecánicas, de adsorción, de especificidad y/o de estabilidad del hidrogel. Por lo que se espera que los hidrogeles nanocompuestos reforzados con bentonita presenten propiedades optimizadas en relación a los polímeros base.
- Es posible el tratamiento y la descontaminación de aguas con contaminantes emergentes como la CIP, mediante tecnologías simples y versátiles de adsorción empleando dispositivos basados en los eco-hidrogeles preparados.
- Los distintos eco-hidrogeles se pueden regenerar y reutilizar al cabo de varios ciclos de adsorción/desorción de contaminantes acuosos sin cambios significativos en cuanto a su actividad y/o propiedades.



CAPITULO 2

MARCO TEORICO

2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

Durante los últimos años, los científicos han centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente está regulada por distintas legislaciones. En la mayoría, son contaminantes tóxicos, persistentes y bioacumulables. Sin embargo, el desarrollo de nuevos métodos de análisis más óptimos ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes, denominados globalmente como emergentes [3].

Los contaminantes emergentes (CEC's) son conocidos como micro contaminantes, de diferente naturaleza y distinto origen químico, que resultan de productos de uso diario en múltiples actividades humanas [14]. Es decir, son compuestos de los que se sabe poco o nada sobre su presencia y su efecto en el medio ambiente, debido a la baja o nula disponibilidad de métodos para su análisis y como consecuencia, no han sido regulados por ninguna entidad [17]. La Tabla 1 presenta los tipos y compuestos que incluyen los CEC's [16]:

Tabla 1. Tipos y compuestos de los CEC's [16].

TIPOS	COMPUESTOS
Fármacos	Antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios, esteroides y hormonas
Productos de cuidado personal	Perfumes, productos de protección solar. Repelentes de insectos
Detergentes y tensioactivos	Alquilofenoles
Aditivos	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos
Subproductos de desinfección	Yodo-THMs, bromoácidos, bromoacetronitrilos

2.1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL AMBIENTE

Estos tipos de contaminantes pueden presentarse en diferentes medios, como el agua, suelos e incluso pueden ser trasladados por el viento a los distintos reservorios hídricos, e introducirse en todo tipo de ecosistemas, que pueden incluso encontrarse muy alejados de su punto de origen [18]. En la mayoría de los casos, se considera al punto de partida de los contaminantes a las plantas de tratamiento de agua residual (PTARs). En las PTARs ingresa una variedad muy amplia de efluentes provenientes de actividades agrícolas, ganaderas, hospitalarias y de sectores residenciales. Por consiguiente, presentan una amplia

variabilidad de concentraciones de contaminantes, que pasan en la mayor parte de los casos inadvertidos por sus bajas concentraciones, falta de métodos de detección o variedad de compuestos existentes [16].

Actualmente, se suelen generar biosólidos en las PTARs para emplearse como abonos en la agricultura y como consecuencia, entran en contacto con las plantaciones e ingresan en la cadena alimenticia; además, esto permite que lleguen a aguas superficiales y a cuerpos de aguas potabilizadas por la acción de la lluvia o incluso que ingresen en aguas subterráneas por acción de los lixiviados [19].

Estos constituyen un enorme riesgo para organismos de todos los ecosistemas y en especial, para la salud pública [19] ya que, acarrearán a una posible generación de varias enfermedades, alteraciones en la vegetación y la limitación del uso del agua con fines reciclables y recreativos en sectores agropecuarios e industriales [3].

2.2. FÁRMACOS

Los fármacos se consideran como un elemento crucial para la medicina actual y otorgan beneficios importantes para la sociedad. Mundialmente, se consumen cerca de 4.000 ingredientes fármacos a través de medicamentos con o sin prescripción y medicamentos veterinarios. A pesar de que se encuentran estrictamente regulados para la eficiencia y seguridad del paciente, los efectos secundarios negativos que pueden acarrear al ambiente no se han investigado lo suficiente y los convenios internacionales no los consideran [20].

2.2.1. VÍAS DE INGRESO DE FÁRMACOS A ECOSISTEMAS

Para entender cómo estas sustancias llegan al medio ambiente, es necesario comprender los mecanismos que regulan su comportamiento dentro del cuerpo humano. Los fármacos ingresan al organismo generalmente por vía oral, y el o los principios activos que contienen el fármaco, son expuestos para su absorción en el intestino delgado. Cuando el medicamento se encuentra en el torrente sanguíneo, este es distribuido, metabolizado y eliminado [21].

Tras pasar por el organismo, los ingredientes activos a nivel farmacéutico son excretados. Puede ser en su misma forma activa, o bien como metabolito, es decir, sustancia metabolizada. Luego, los sistemas de aguas residuales recogen esta gran variedad de fármacos (y sus metabolitos), como también aquellos medicamentos sin utilizar desechados inadecuadamente. El problema es cuando las instalaciones de tratamiento de aguas residuales

convencionales no son capaces de eliminar por completo los fármacos presentes. Ciertamente la eficiencia de eliminación se encuentra por debajo del 20%. Por lo que, los residuos llegan a ríos, lagos y aguas subterráneas [22].

Otra vía de contaminación se debe a los fármacos veterinarios utilizados en la cría de animales que entran en contacto con el suelo cuando se utilizan abonos como fertilizantes. Con el paso del tiempo, los residuos de estos medicamentos se acumulan en el suelo, son absorbidos por las plantas o entran en los reservorios subterráneos [23].

En la Tabla 2, se clasifican los fármacos que son más utilizados en el mundo.

Tabla 2. Principales fármacos encontradas en fuentes hídricas

FÁRMACO	DESCRIPCIÓN
Analgésicos	son medicamentos de mayor automedicación; diclofenac presente en aguas residuales, naproxeno e ibuprofeno en aguas residuales hospitalarias, al igual que sus metabolitos
Antihipertensivos	son usados por la hipertensión arterial, se ha encontrado la presencia de atenolol, el metoprolol y el propranolol con niveles superiores a los 0.017µg/L en efluentes de aguas municipales
Antibióticos	Controlan microorganismos patógenos en animales y humanos, producen resistencia en organismos vivos. Encontrados en aguas superficiales y residuales

2.2.2. EFECTOS AMBIENTALES

Los fármacos son sustancias biológicamente activas que pueden ocasionar irregularidades en los mecanismos de control de los seres vivos, influyendo en el metabolismo, equilibrio hormonal o mitigando la transmisión intercelular. Una vez liberados en el medio ambiente, esta actividad biológica puede tener secuelas negativas para la biota y perjudicar a la vitalidad del ecosistema [20].

Se encontraron varios casos que evidenciaron los enormes efectos ecotoxicológicos: la extinción de buitres en el subcontinente indio, como consecuencia de la alimentación de estas aves a base de cadáveres vacunos que fueron tratados con el fármaco antiinflamatorio diclofenac [24]; la presencia de estrógenos sintéticos, por el empleo de píldoras anticonceptivas, en lagos generó peces machos feminizados [25] o como el caso de la trucha

arcoiris, en donde se observó inflamación de branquias severa debido a la exposición de varios fármacos [26].

Para estimar los peligros en el ecosistema, se comparan las concentraciones medidas de fármacos en el medio ambiente con las concentraciones previstas sin impacto (PNEC), a partir de investigaciones en laboratorios estandarizados con organismos modelo, como por ejemplo algas, peces o plantas. En los países industrializados, es necesario hacer una evaluación del peligro medioambiental para los medicamentos de nueva venta [27], sin embargo, los fármacos más usuales se introdujeron en el mercado antecedente de esa regulación y, por consiguiente, no fueron objeto de evaluación. Por lo que, aún no se tiene un listado completo de los efectos producidos por cada fármaco.

2.2.3. CIPROFLOXACINA: USOS Y CARACTERÍSTICAS

La CIP es un antibiótico sintético de amplio espectro, del conjunto de las fluoroquinolonas con efectos bactericidas. Su modo de acción es inhibir la replicación del ADN girasa bacteriano. Por lo que, la bacteria queda incapacitada para separarse y al final fallece. Este antibiótico es considerado como un contaminante ambiental y xenobiótico [28].

2.2.3.1. PROPIEDADES

La ciprofloxacina tiene por fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$, nombre de IUPAC 1-Ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-ilquinolina-3-carboxílico. Su estructura molecular se muestra en la Figura 4.



Figura 4. Estructura química de la ciprofloxacina [28]

En la Tabla 3, se resumen las principales características físicas y químicas del medicamento. Mientras que, en la Tabla 4 se muestran las propiedades farmacocinéticas de la CIP.

Tabla 3. Propiedades químicas y físicas de la ciprofloxacina [28].

PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
Descripción física	Sólido	-
Color/Forma	Polvo cristalino amarillo claro	-
Peso molecular	331,34	g/mol
Punto de fusión	255-257	°C
Solubilidad en agua (20°C)	30.000	mg/ml
Presión de vapor (25°C)	$2,85 \times 10^{-12}$	mm Hg
Coefficiente de partición octanol agua	0,28	-
pH	3,3-3,9	-

Fuente: National Center for Biotechnology Information (2015)

Elaborado por: Andrago & Daquilema

Tabla 430. Propiedades farmacocinéticas de la ciprofoxacina [28].

PROPIEDAD	DESCRIPCION
Absorción	Se absorbe principalmente en el intestino delgado
Distribución	2 a 3 L/kg de peso corporal
Metabolismo	Desetilenciprofloxacino, sulfociprofloxacino, oxociprofloxacino, formiciprofloxacino
Eliminación	Sin modificación y ampliamente por vía renal y vía fecal

Fuente: Agencia española de medicamentos y productos sanitarios, (2019)

Este antibiótico es capaz de eliminarse en un periodo aproximado de 4 a 7 horas, en personas con función renal promedio [28]. Se muestran las estadísticas en la Tabla 5.

Tabla 531. Excreción de ciprofloxacina (% de la dosis) [28]

	EXCRECION (% de la dosis)	
	Orina	Heces
Ciprofloxacina	44,70%	25%
Metabolito	11,30%	7,50%

Fuente: Agencia española de medicamentos y productos sanitarios (2019)

2.2.3.2. USOS DE LA CIPROFLOXACINA

Es recetado para tratar o prevenir infecciones generadas por bacterias que generan gonorrea, diarrea infecciosa, neumonía, e infecciones de los huesos, dermis, articulaciones y próstata. No funciona con resfriados, influenza u otras infecciones

virales [29]. El hecho de ser de amplio espectro le posibilita ser más efectivo contra bacterias Gram-negativas que con Gram-positivas [30].

2.3. TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO PARA CONTAMINANTES EMERGENTES

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales no son completamente satisfactorios, ya que se ha detectado que varios componentes perduran sin variación alguna luego de ejercer tratamientos terciarios [31]. Por lo tanto, es fundamental detectar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, con el objetivo de recomendar alternativas que permitan reducir la existencia de CEC's un bajo precio económico, energético y ambiental [32].

Es importante considerar las propiedades individuales de cada contaminante, para que su eliminación sea exitosa [33]. Podemos clasificar a estos tratamientos en: Físicoquímicos, Biológicos y Avanzados. En la Tabla 6, se muestra la clasificación:

Tabla 6. Tratamientos de efluentes

TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS	ULTRAFILTRACIÓN	proceso de separación a partir de membranas semipermeables para eliminar partículas y sustancias disueltas de menor tamaño
	OXIDACIÓN	se agrega un agente oxidante que reacciona con los compuestos orgánicos y los transforma en sustancias menos nocivas
	ADSORCIÓN	se utiliza un material adsorbente que remueve los compuestos orgánicos o metales pesados, debido a que estos se adhieren a la superficie del adsorbente
TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS	TRATAMIENTO CON MEMBRANAS	combinación de proceso por separación sólido-líquido con un proceso de degradación biológico utilizando un lodo activado, a través de un proceso de ultrafiltración
	TRATAMIENTOS COMBINADOS	combina el proceso de lodo activado biológico con remoción de nutrientes para remoción de diferentes sustancias
TRATAMIENTOS AVANZADOS	OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA	utiliza radiación UV o luz solar junto con catalizadores semiconductores
	CAVITACIÓN	producida por medio de constricciones del fluido y por medios de irradiación ultrasónica
	QUÍMICA DE FENTON	a partir de reacciones entre iones Fe y peróxido de hidrógeno

2.4. ADSORCIÓN

De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) se define el término adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase (IUPAC, 1997). Este proceso puede tener lugar en una interfase gas-sólido o líquido-sólido.

El fenómeno de adsorción surge como resultado de la presencia de fuerzas moleculares en la superficie de los sólidos. Así, cuando un sólido se pone en contacto con un gas o un líquido, se produce una interacción con la superficie del mismo que tiende a compensar las fuerzas residuales, provocadas por la atracción y retención sobre su superficie, de las moléculas del gas o del líquido. Como resultado se observa una mayor concentración del gas o del líquido, denominado adsorbato, en la superficie del sólido o adsorbente, que en el seno de la fase gaseosa o líquida que contenía el adsorbato. La fase fluida, disolución o mezcla de gases, puede estar constituida por más de un componente.

Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o de un sólido. En el interior de una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones, excepto en la superficie, donde aparece una fuerza atractiva neta, normal a la superficie. Esta fuerza es responsable del acercamiento de las moléculas del adsorbato, produciendo el fenómeno de adsorción.

2.4.1. TIPOS DE ADSORCIÓN

En la fisisorción (adsorción física), se produce una interacción de Van der Waals (por ejemplo, una adsorción de dispersión o dipolar) entre el adsorbato y el sustrato. Se trata de una interacción de largo alcance, pero débil, y la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. Esta energía puede ser adsorbida en forma de vibraciones de red y disipada como calor, de modo que la partícula que rebota a través de la superficie, perderá gradualmente su energía y se unirá finalmente a la superficie.

Por otro lado, existe la quimiadsorción o adsorción química, en la que las moléculas de adsorbato se unen en la superficie del sustrato adsorbente formando un enlace químico

(normalmente covalente) y tiende a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el sustrato. La entalpía de quimiadsorción es mucho mayor que la de fisisorción; los valores típicos están en torno a $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Resumiendo, en la adsorción física, las moléculas del adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares relativamente débiles de tipo Van der Waals. En la quimisorción, se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el adsorbato se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos fuertes.

Existen otros tipos de adsorciones, que podrían considerarse intermedias, que no pueden ubicarse en una u otra categoría. En condiciones favorables, ambos procesos ocurren de forma simultánea o alternativa, pero la fisisorción es generalmente el mecanismo preponderante.

En los procesos donde el adsorbato es de origen orgánico, la adsorción se produce como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables del adsorbato y del adsorbente.

2.4.2. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

La capacidad de un sólido para retener un determinado soluto depende de la facilidad con la que las moléculas orgánicas pueden llegar a la superficie del material adsorbente. En este proceso, el tamaño molecular juega un papel crucial. Bajo condiciones experimentales adecuadas, las moléculas de bajo peso molecular pueden penetrar en los microporos, que tienen un diámetro inferior a 2 nm. La materia orgánica natural, por su parte, puede acceder a los mesoporos, cuyo diámetro oscila entre 2 y 50 nm. Por último, las macromoléculas y algunas bacterias sólo pueden acceder a los macroporos, que presentan un diámetro superior a 50 nm [73].

Sin embargo, existen más factores que pueden alterar la velocidad y capacidad del proceso de adsorción:

- NATURALEZA DEL ADSORBENTE
- NATURALEZA DEL ADSORBATO
- PH DEL MEDIO
- FUERZA IÓNICA
- NATURALEZA DEL SOLVENTE
- TEMPERATURA
- COMPETENCIA CON OTROS ADSORBATOS

2.4.3. INTERACCIONES INTERMOLECUALES

La interacción entre moléculas orgánicas en soluciones acuosas diluidas involucra una combinación compleja de fuerzas electrostáticas y no electrostáticas. Las fuerzas no electrostáticas se originan principalmente por la dispersión y las interacciones hidrofóbicas, mientras que las fuerzas electrostáticas o coulómbicas se presentan en presencia de electrolitos. Ambas interacciones están determinadas por las características del adsorbente y el adsorbato, así como por las propiedades de la solución [77].

Tanto las interacciones electrostáticas como las no electrostáticas desempeñan un papel significativo en la química de las superficies de los materiales y son consideradas factores clave en el proceso de adsorción desde soluciones acuosas diluidas [69].

Cuando la adsorción de moléculas orgánicas está dominada por interacciones no electrostáticas, como dispersiones de electrones π libres o interacciones hidrofóbicas, el área ocupada por el adsorbente dependerá de su porosidad y del tamaño molecular del soluto.

2.4.4. MODELADO DE LOS SISTEMAS DE ADSORCIÓN

Se define el parámetro q_t como la cantidad de soluto absorbido (mg) en intervalos de tiempo específicos, por unidad de peso del adsorbente (g):

Ecuación 1

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{W}$$

donde C_0 (mg/L) se refiere a la concentración inicial de soluto, C_t (mg/L) corresponde a la concentración restante en el momento t , V es el volumen de solución de soluto utilizado (L) y W es la masa de adsorbente empleado (mg).

La representación gráfica, a temperatura constante, de la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente versus la cantidad de soluto en la solución se denomina isoterma. Las respectivas isotermas de adsorción se estudian realizando experiencias hasta el equilibrio, lo que permite calcular el q_e correspondiente (análogo a q_t , cuando cada sistema alcanzó el equilibrio) y una concentración de soluto en el equilibrio (C_e). Para determinar cada uno de los puntos de la isoterma, se utilizan varias concentraciones iniciales de soluto y una relación fija de adsorbente/solución.

Mediante una representación gráfica de las isothermas de adsorción se puede realizar el estudio del equilibrio de adsorción, que en general, se puede analizar observando la forma, su curvatura o puntos de inflexión, la presencia de ciclos de histéresis, etc. Existen en bibliografía distintos modelos de isothermas, que dan información importante sobre el proceso de adsorción. Estos modelos pueden linealizarse y de esta manera se obtienen parámetros relevantes a partir de los valores de pendiente y ordenada al origen [81].

A continuación, se muestran algunos de los modelos de isothermas reportados para la adsorción solutos.

2.4.4.1. MODELO DE ISOTERMAS DE LANGMUIR

El modelo de isoterma de Langmuir asume que la adsorción ocurre en sitios homogéneos específicos en el adsorbente (adsorción monocapa con capacidad finita) [82]. La ecuación está dada como:

Ecuación 2.

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

Donde K_L es la constante de adsorción de Langmuir (l/mg), q_e la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg/g), y q_m es la capacidad de adsorción máxima teórica (mg/g). Una gráfica de C_e/q_e vs C_e arroja los valores de $1/q_m$ (intercepto) y $1/q_m K_L$ (pendiente). K_L es una herramienta importante para el cálculo del parámetro de equilibrio adimensional que explica la favorabilidad del proceso de adsorción.

2.4.4.2. MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH

Este modelo describe la adsorción en superficies heterogéneas con sitios que tienen diferentes energías de adsorción [83]. La ecuación de este modelo está definida como:

Ecuación 3.

$$q_e = B_1 \ln \ln (k_L) + B_1 \ln (C_e)$$

Donde K_F es la constante de adsorción de Freundlich relativa a la capacidad de adsorción del adsorbente (l/g), q_e la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg/g), C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/l), y n es una constante adimensional

que puede explicar la intensidad de adsorción del sistema. Los valores de K_F y n pueden calcularse de la intersección y la pendiente de la gráfica $\log(q_e)$ contra $\log(C_e)$.

2.4.4.3. MODELO DE ISOTERMA DE TEMKIN

Este modelo aplica a sistemas en los cuales la entalpía de adsorción es inversamente proporcional a la capacidad de adsorción. La ecuación de Temkin está dada como [82]:

Ecuación 4

$$q_e = B_1 \ln \ln (k_L) + B_1 \ln (C_e)$$

Donde B_1 es una constante relativa al calor de adsorción y está definida por la expresión $B_1=RT/b$, con b la constante de Temkin (J/mol), T en Kelvin y $R = 8,314\text{J/mol}\cdot\text{K}$; y K_T es la constante de enlace en el equilibrio o constante térmica de Temkin (l/g). De una gráfica de q_e contra $\ln (C_e)$ se pueden calcular B_1 (pendiente) y K_T (el intercepto es $B_1 \ln K_T$).

2.4.4.4. MODELO DE ISOTERMA DE D-R

Este modelo se basa en que la adsorción en un sistema es directamente proporcional con la concentración del adsorbato en la solución. Asume como condiciones necesarias en la aplicación del mismo, que el sistema se encuentra a temperatura constante, la superficie del adsorbente es lisa, homogénea e infinita y que no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas [81].

Ecuación 5.

$$\ln(q_e) = \ln(X_m) - k_{DR}\epsilon^2$$

Donde, X_m es la capacidad de adsorción de saturación teórica de los iones metálicos (mol/g), y k_{DR} es la constante relacionada con la energía de adsorción (mol^2/kJ^2). y ϵ es el potencial de Polanyi.

2.4.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La cinética de adsorción es de gran ayuda para determinar la velocidad de retención del adsorbato, indicando el tiempo de residencia del mismo en la interfase sólido-líquido, permitiendo predecir la tasa de remoción del contaminante en el efluente tratado. Por este motivo, es necesario conocer las leyes de velocidad que describen el proceso de adsorción, las

cuales se obtienen experimentalmente. Entonces, a partir de estas ecuaciones se pueden determinar los parámetros cinéticos, que son útiles para la predicción de la tasa de adsorción, proporcionando información relevante para modelar el proceso y diseñar sistemas de tratamiento de aguas [80,81].

Existen múltiples modelos, aunque los más utilizados para describir los procesos de adsorción en fase líquida son: modelo cinético de pseudo primer orden, de pseudo segundo orden y de difusión de interpartícula [79]. Para identificar el mecanismo controlante en la velocidad de adsorción se suelen considerar las siguientes etapas [82]:

- Transferencia del anión nitrato desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente
- Adsorción en el adsorbente
- Difusión interna del anión en el adsorbente

2.4.5.1. MODELO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN (O DE HO Y MACKAY)

En este modelo se asume como mecanismo limitante la capa de adsorción en el material y no la transferencia de masa, donde los iones pueden ser atrapados en más de un sitio activo del adsorbente. Donde, la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de sitios activos, de modo que dicho modelo se puede expresar matemáticamente como:

Ecuación 6

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 = (q_e - q_t)^2$$

Donde K_2 es la constante cinética de pseudo segundo orden (g/mg*min). Integrando con las mismas condiciones de contorno del modelo anterior y acomodando, se obtiene la Ecuación 7 para el modelo, de forma de poder linealizar y obtener los parámetros cinéticos:

Ecuación 7.

$$tq_t = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Con $h=K_2 q_e^2$, siendo h (mg/g*min) la velocidad inicial de adsorción. Por lo tanto, al graficar t/q_t en función del tiempo y linealizando, se podrán obtener los parámetros cinéticos q_e (a partir de la pendiente de la recta) y K_2 (de la ordenada).

2.4.5.2. MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN (O DE LAGERGREN)

El modelo de Lagergren de pseudo primer orden sigue la relación matemática de la Ecuación 2. Este se basa en la suposición de que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente [82], asumiendo que la etapa controlante durante el proceso es la transferencia de masa. De modo que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución y su concentración en la superficie de las perlas de quitosano [81]. Tanto en este modelo como en el de segundo orden, se asume que la diferencia de concentraciones de adsorbato entre la solución y la superficie, es la fuerza responsable de que ocurra el proceso de adsorción [80].

Donde q_T y q_E son las ya mencionadas capacidades de adsorción a un cierto tiempo y en el equilibrio (mg/g) y K_1 (1/min) es la constante cinética de primer orden. Integrando esta ecuación, utilizando como condiciones de contorno a $t=0$, $q_T=0$, y a $t=t_f$, $q_T=q_T$, y reordenando, se obtiene (Ecuación 8):

Ecuación 8

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$$

De esta forma, al graficar $\log(q_E - q_T)$ en función del tiempo, se pueden obtener los valores de K_1 y q_E a partir de la pendiente y ordenada al origen.

2.4.5.3. MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA

Los modelos cinéticos antes mencionados no tienen en cuenta el mecanismo de difusión. Por lo tanto, se suele realizar un estudio mediante el modelo de difusión intrapartícula para conocer cómo se lleva a cabo la adsorción [83]. Este fue diseñado por Weber y Morris, para determinar si la difusión interna (transporte del adsorbente a través de los poros del adsorbato) es la etapa controlante del proceso de adsorción.

El modelo de difusión intrapartícula muestra una dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, donde la pendiente es la velocidad de difusión intrapartícula [80]. De este modo, Weber y Morris propusieron la siguiente expresión matemática, Ecuación 9 [84]:

Ecuación 9

$$q_t = k_p t^{0.5}$$

Donde, k_p es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$). Esta ecuación permite identificar si la difusión a través del adsorbato es la etapa controlante de la adsorción. De esta forma, si la difusión intrapartícula ocurre, al graficar q_t en función de $t^{0.5}$ se obtendrá una recta y cuando la ordenada al origen es 0 el proceso que gobierna la velocidad de adsorción solo se debe a la difusión interna [83].

2.5. NANOMATERIALES Y MATERIALES NANOCOMPUESTOS COMO ADSORBENTES PARA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS

Los problemas de escasez de agua están incrementando rápidamente debido al crecimiento de la población, contaminación y cambio climático [81]. Aunque las prácticas actuales de tratamiento, distribución y descarga de agua pueden mitigar algunos de estos problemas, muchos de ellos no son sostenibles. Por lo tanto, la nanotecnología es la potencial solución para la provisión de agua ya que favorece el desarrollo de tratamientos más eficientes y avanzados en agua [69].

Los nanomateriales se definen típicamente como materiales más pequeños que 100 nm en al menos una dimensión. Las propiedades de los nanomateriales pueden ser consistentemente diferentes, comparados a las que exhiben en escala macroscópica, debido a la mayor área de superficie, a la proporción de volumen y a los efectos cuánticos.

Como el proceso de adsorción es un fenómeno superficial, los buenos adsorbentes deben tener una estructura muy porosa para que exista una relación alta de área superficial a volumen [13]. Existen una gran variedad de adsorbentes, entre los más utilizados están: los carbones activados, arcillas, biopolímeros, zeolitas, perlas de sílice y plantas o desechos lignocelulósicos [14].

Uno de los estudios más destacados en el campo de la adsorción de CIP involucra la modificación de zeolitas para mejorar su capacidad de adsorción, con el propósito de potencialmente aplicarlas en la eliminación de fármacos presentes en las aguas residuales de la industria farmacéutica. El método de síntesis utilizado en este estudio resultó en la obtención de un material altamente poroso y cristalino, utilizando cenizas de cáscara de arroz como fuente de silicio para el proceso de síntesis. Los resultados obtenidos en los estudios de adsorción de CIP revelaron que el mecanismo fundamental de adsorción de esta molécula en las zeolitas modificadas involucra principalmente la quimisorción y/o interacciones electrostáticas de alta intensidad. La zeolita

modificada demostró una capacidad de adsorción excepcionalmente alta, alcanzando los 383 mg/g. Esta alta capacidad de adsorción se atribuye principalmente a la relación Si/Al de la zeolita y a la presencia de mesoporos en su estructura [115].

2.5.1. ARCILLAS

Las arcillas son materiales que por su diversidad y abundancia fueron usados en distintas aplicaciones, durante milenios. Con el desarrollo científico, se ha podido asignar a ciertas propiedades físico-químicas sus características concretas y, además, realizar modificaciones en su estructura con el propósito de optimizar su aplicabilidad [71].

En Argentina se pueden encontrar arcillas en numerosos yacimientos. Donde, uno de los depósitos más importante de bentonita se encuentra en el ámbito de la cuenca sedimentaria Neuquina. Este se caracteriza por estar formado casi exclusivamente por montmorillonitas, que presentan una muy baja cantidad de impurezas (feldespatos, cuarzo, yeso, etc.) y un alto contenido de hierro [9]. Actualmente, las arcillas son utilizadas para crear materiales compuestos super adsorbentes. Ya que, el incorporar estos polvos minerales no solo disminuyen los costos, sino que también pueden incrementar la capacidad de hinchamiento, fuerza de gel, estabilidad mecánica y térmica.

2.5.1.1. BENTONITA

La bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición, como la montmorillonita y beidellita [71].

Presenta una estructura 2:1 (Figura 5), es decir, tiene dos capas de tetraedros de sílice entre una capa de octaedros de alúmina. [72]. Las capas de tetrasilicato consisten en tetraedros de un átomo de silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno. Estos tetraedros se enlazan entre sí formando láminas bidimensionales. Por el otro lado, entre las capas de tetrasilicato, hay capas de octaedros de aluminio y oxígeno. En cada octaedro, un átomo de aluminio está rodeado por seis átomos de oxígeno. La fuerza de unión entre los estratos es del tipo Van der Waals y no se pueden formar puentes de hidrogeno ya que, los OH^- se ubican únicamente en las capas octaédricas [9].

En la capa tetraédrica, hay sustitución de Si^{+4} por Al^{+3} y en la capa octaédrica hay sustitución de Al^{+3} por Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} o Li^{+} , ambas isomórficas. Dichas sustituciones, generan un exceso de carga negativa por lo que tiene que ser compensado con iones compensatorios de carga. Dichas sustituciones producen un exceso de carga negativa que debe compensarse mediante iones de compensación de carga. Estos iones se pueden encontrar entre los estratos de arcilla y, al exponerse en una solución acuosa (agua), se solvatan y se hinchan de tal manera que las fuerzas de hidratación superan las fuerzas de Van der Waals entre los estratos, permitiéndoles expandirse [54].

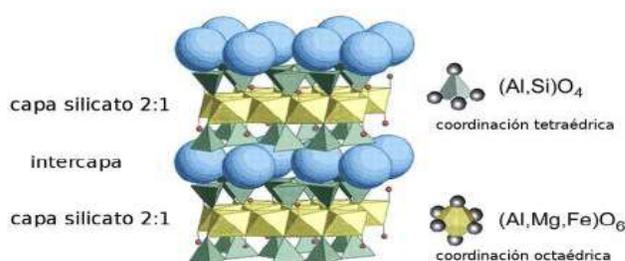


Figura 5. Estructura cristalina genérica de las esmectitas [71].

Una propiedad fundamental de las arcillas es la capacidad de intercambio catiónico ya que, son capaces de cambiar muy fácilmente los iones fijados en los espacios interlaminares por otros que se encuentran presentes en las soluciones acuosas. Por lo tanto, la capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la cantidad total de cationes de intercambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH [73]. Esta no es una medida de la naturaleza de los cationes intercambiables sino, que determina su cantidad.

Tabla 7. Capacidades típicas de intercambio catiónico de las arcillas [9].

MATERIAL	CEC (meq/100g)
Caolinita	3 - 15
Illita	15-40
Montmorillonita	80 -200

Fuente: SMART - Fertilización Inteligente, (2015)

La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales y se pueden describir dos tipos de procesos: la adsorción (cuando existe una interacción del tipo químico entre el adsorbente y el líquido o gas adsorbido) y la absorción (cuando se trata de procesos físicos). Siendo otra propiedad característica de las arcillas es como absorbentes de líquidos ya que, son capaces de absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar o en los canales estructurales. Por lo que, desde el punto de vista medioambiental, estas características hacen a las arcillas de una gran utilidad en trabajos de remediación por su capacidad de adsorción e intercambio iónico [73].

Por lo tanto, las nanoarcillas, caracterizadas por su tamaño de partícula extremadamente pequeño, presentan propiedades físicas y químicas distintivas que las hacen atractivas para su implementación en procesos de tratamiento de medios acuosos contaminados.

Los beneficios de las nanoarcillas en la remediación de aguas residuales son:

- **Tamaño de partícula pequeño:** El reducido tamaño de las nanoarcillas proporciona una mayor área superficial y una mayor capacidad de adsorción, lo que permite una mayor eficiencia en la remoción de contaminantes presentes en las aguas residuales.
- **Versatilidad:** pueden ser modificadas químicamente de diversas formas, lo que les confiere la capacidad de interactuar con una amplia gama de contaminantes, incluyendo compuestos orgánicos y metales pesados.
- **Estabilidad en el agua:** Las nanoarcillas son estables en medios acuosos, lo que garantiza su durabilidad y efectividad durante los procesos de tratamiento.

Mientras que, las limitaciones del uso de nanoarcillas son:

- **Generación de barros:** Debido a su pequeño tamaño de partícula, las nanoarcillas tienden a formar agregados o barros, lo que dificulta su manejo en los tratamientos de remoción. Estos barros pueden obstruir tuberías y equipos, lo que afecta la eficiencia del sistema de tratamiento.

- Difícil separación y recuperación: La separación de las nanoarcillas de los efluentes tratados puede resultar complicada, lo que requiere el desarrollo de métodos de recuperación eficientes y económicos.

2.5.2. HIDROGELES

Un gel se define como una red tridimensional de cadenas flexibles, constituida por segmentos conectados de una determinada manera siendo capaz de absorber una gran cantidad de líquido. Si el líquido responsable de la solvatación de las cadenas es agua, recibe el nombre de hidrogel [41].

Los hidrogeles constituyen una de las familias de materiales más destacadas en distintas áreas de interés tecnológico gracias a su variedad de aplicaciones, como biomédicas, químicas, como fertilizantes, etc.

Podemos identificar algunas de sus características [40]:

- Insolubilidad en agua debido a que su estructura interna consiste en una red tridimensional de polímeros.
- Estructura blanda y elástica que en presencia de agua se hincha, aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico.
- Naturaleza hidrofílica debido a la presencia en su estructura molecular de grupos funcionales hidrófilos como $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$ y $-SO_3$. Estos grupos a su vez le confieren a los geles la capacidad de secuestrar una amplia gama de contaminantes de forma eficaz y selectiva de la fase acuosa.

El entrecruzamiento de los hidrogeles puede ser físico (puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones iónicas, asociaciones de cristalitos y entrelazamientos de cadenas) o químico (uniones covalentes covalentes) [82]. Uno de los factores más importantes que afectan al hinchamiento de los hidrogeles es el grado de entrecruzamiento. Donde, aquellos hidrogeles con alto grado de entrecruzamiento tendrán una estructura mucho más compacta, por lo que se hinchará mucho menos que el mismo hidrogel con menor grado de entrecruzamiento [41]. Durante el hinchamiento, se van dilatando las cadenas que componen a la red. Durante este proceso, surge una

fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, que actúa como una presión que las cadenas ejercen sobre el disolvente contenido en ella. A medida que la estructura absorbe el líquido, aumenta dicha presión y llega un punto en que se alcanza el valor máximo o de equilibrio, que es cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas [42]. Es decir, el estado de equilibrio del hidrogel hinchado es el resultado del balance entre las fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares que se oponen a la expansión y las fuerzas osmóticas originadas por el disolvente al entrar a la red macromolecular. Por lo tanto, el grado y la naturaleza del entrecruzamiento, la cristalinidad y la tacticidad del polímero son responsables de las características en el estado hinchado [41].

Existen diversas maneras de clasificar a los hidrogeles teniendo en cuenta distintos criterios (ver Tabla 8): composición (copolímeros u homopolímeros), estructura (cristalina o amorfa), origen (natural, semisintético o sintético), carga polimérica y respuesta al estímulo externo (campo magnético, fuerza iónica, temperatura y pH).

Tabla 8. Clasificación de hidrogeles [42].

CLASIFICACION DE HIDROGELES						
Entrecruzamiento	Respuesta a estímulos	Tamaño	Composición	Carga iónica	Estructura física de las redes	Degradabilidad
Enlace físico entre cadenas	Estimulos quimicos	Macrogeles	Homopolímeros	Cationicos	Amorfos	Biodegradable
Enlace químico entre cadenas	Estimulos bioquimicos	Microgeles	Copolímeros	Anionicos	Semicristalinos	No biodegradable
	Estimulos físicos	Nanohidrogeles	Multipolímeros Red polimérica Híbridos	Neutros Anfóteros	Con enlaces de hidrógeno Supramoleculares Agregados coloidales	

A partir de esta clasificación, vale la pena destacar a los hidrogeles constituidos por biopolímeros, que se caracterizan por ser biocompatibles, biodegradables, no tóxicos y seguros de manipular, por lo que cumplen con las necesidades actuales de sustentabilidad. En el campo de la remediación ambiental, estos últimos son de gran importancia ya que no generarían impactos negativos al medioambiente y a los ecosistemas. Por lo tanto, tienen aplicaciones prometedoras en el tratamiento de aguas que contienen diversos contaminantes como iones de metales pesados, colorantes de la industria textil, agroquímicos entre otros. [40]

Los polisacáridos, de naturaleza hidrofílica, son candidatos ideales para la preparación de hidrogeles ecológicamente amigables mediante diversas técnicas.

Existen diversas técnicas para sintetizar hidrogeles, que permiten generar redes tridimensionales. En la Figura 6, se resumen las diversas metodologías de síntesis [90] :

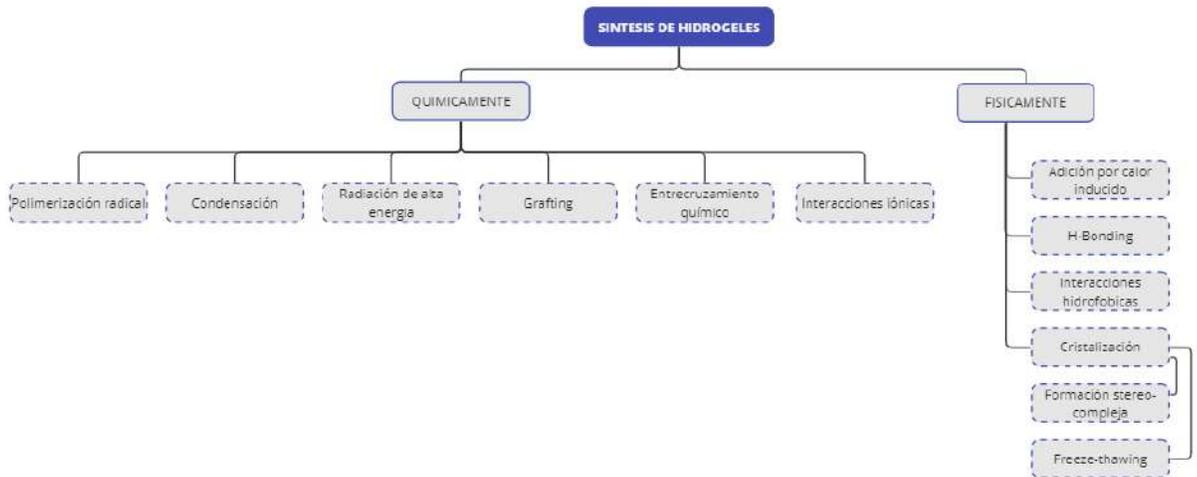


Figura 6. Clasificación de síntesis de hidrogeles [46]

2.5.3.3. QUITOSANO

Entre los materiales más utilizados actualmente, se encuentra una pareja de polisacáridos que ha ganado mucha importancia por la gran cantidad de aplicaciones que se ha logrado encontrarles y, en especial, por su bajo impacto ambiental, es la quitina y el quitosano. Estos dos biopolímeros se encuentran químicamente emparentados: la quitina, por su parte, es una poli(β -N-acetil-glucosamina) (Figura 7), la cual mediante una desacetilación que elimine al menos un 50% de sus grupos acetilo, se convierte en quitosano (poli(β -N-acetil-glucosamina-co- β -glucosamina)). Mientras que, cuando se alcanza un grado de desacetilación del 100%, el polímero se conoce como quitano [48].

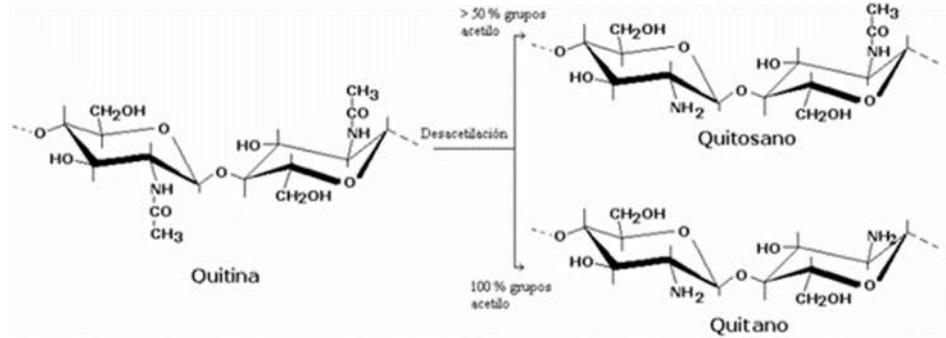


Figura 7. Relación estructural entre la quitina, el quitosano y el quitano [48].

La quitina es la sustancia orgánica más abundante en la naturaleza después de la celulosa [49]. Esta se obtiene principalmente del exoesqueleto de crustáceos industrialmente procesados, como el camarón, cangrejo y langosta. En los últimos años, su uso se ha incrementado debido a que, al contrario de los derivados del petróleo, se obtienen de subproductos de industrias pesqueras, es decir, de fuentes naturalmente renovables, no tóxicas y no alergénicas [50]. Su mayor desventaja es que presenta una baja porosidad, facilitando que ocurran las restricciones cinéticas, disminuyendo la capacidad de sorción y limitando su aplicación en tratamientos de agua contaminada [51]

Por su parte, el quitosano se puede encontrar en las paredes celulares de algunas plantas y hongos. Aunque, la fuente más importante del quitosano, a nivel industrial, es la quitina [48]. Donde, gracias a la presencia de grupos amina en la cadena principal permite realizar una gran variedad de modificaciones, siendo uno de los materiales más versátiles en la actualidad. Tales como reacciones de injerto, reacciones de anclaje de enzimas, obtención de películas entrecruzadas, etc., de las cuales se obtienen materiales con las propiedades necesarias y adecuadas para ciertas aplicaciones en biomedicina, biotecnología, agricultura, etc [52].

El grado de desacetilación, junto con la masa molar, afectan directamente a las propiedades biológicas y fisicoquímicas, como la solubilidad y conformación de la cadena, del quitosano [53]. El grado de desacetilación es directamente proporcional con la cristalinidad y biodegradabilidad, como también con la solubilidad, viscosidad, biocompatibilidad y otras propiedades biológicas (como actividad antimicrobiana, analgésica y hemostática). Mientras que, en el caso de la masa molecular, la proporcionalidad es inversa [52].

Existen múltiples métodos para obtener hidrogeles a base de quitosano, pero es necesario ciertos pasos para asegurar la estabilidad del hidrogel. Deben ser entrecruzados química o físicamente. El entrecruzamiento físico se produce bajo condiciones específicas de temperatura o pH, como también por la concentración del polímero. Mientras que, uniones permanentes se forman por medio de entrecruzamientos químicos como consecuencia de la polimerización por radicales libres, fotopolimerización, entrecruzamiento covalente y reacciones enzimáticas. El quitosano es soluble en una solución acuosa ácida, pero no en una neutra o básica. En un ambiente alcalino, los conjuntos amino de la cadena molecular del quitosano se desprotonan, produciendo la separación de fases. Mientras que, en condiciones ácidas, estos se protonan generando cadenas cargadas positivamente [54].

2.5.3.4. PECTINA

La pectina es un biopolímero natural en el que se está encontrando cada vez más aplicaciones en la industria farmacéutica y en la biotecnología. Se ha utilizado, durante muchos años, en la industria de alimentos y bebidas como agente gelificante, agente espesante y estabilizador coloidal. Además, presenta varias propiedades únicas que permiten su uso como matriz para atrapar y/o administrar una variedad de fármacos, proteínas y células [56].

La pectina es un compuesto importante de la pared celular de las plantas, que actúa como material fortalecedor de la pared celulósica [57]. Se extrae de cáscaras de cítricos y de pulpa de manzana en condiciones ligeramente ácidas [58]. Otras fuentes son los residuos provenientes de la industria aceitera (semillas de girasol), azucarera (remolacha), etc. [59].

Desde el punto de vista químico, está compuesto por una cadena lineal de restos de ácido α -(1,4)-D-galacturónico cuyos grupos carboxílicos se encuentran parcialmente metoxilados (Figura 8) [60].

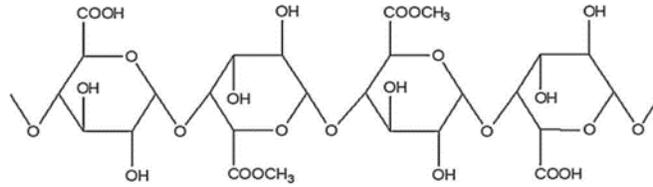


Figura 8. Estructura química de la pectina [60].

Se pueden clasificar a las pectinas en función de su grado de esterificación, obteniendo: pectinas de alto grado de metoxilación (HM), pectinas de bajo grado de metoxilación (LM) y en otras sustancias pecticas como las pectinas desmetalizadas [61]. Donde, las pectinas HM presentan valores de metoxilación comprendidos entre el 60-75%, mientras que para las pectinas LM este número disminuye hasta un 20-40%. Esta variación en el valor del grado de metoxilación influye directamente en la capacidad formadora de geles. Por lo que, las pectinas HM requieren un intervalo de pH próximo a 3 para gelificar, son solubles en agua caliente y deben contener un agente dispersante para evitar la formación de grupos durante el proceso de gelificación. Por el otro lado, las pectinas LM producen geles sin importar el pH del medio, pero requieren la presencia de una cantidad controlada de iones calcio u otros cationes divalentes, por lo que son de un mayor interés que las pectinas HM para su empleo en la tecnología farmacéutica [62].

2.5.3.5. ALGINATO DE SODIO

Los alginatos son una familia de polisacáridos que son extraídos principalmente de algunas especies de algas como *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum*, *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria japónica*, *Eclonia maxima* y *Lesonia negrescens* [63]. El alginato comercial se extrae de estas algas a partir de tratamiento con soluciones acuosas alcalinas, generalmente el hidróxido de sodio. Se filtran los extractos y se agrega cloruro de calcio o sodio para que se produzca la precipitación del alginato. Una vez finalizada la purificación, se obtiene un polvo de alginato de calcio o sodio soluble en agua [64]

Son polisacáridos lineales no ramificados, constituidos por dos unidades monoméricas, el ácido β -D-manurónico (M) y el ácido α -L-gulurónico (G), que se agrupan en bloques de secuencias MM, MG y GG (Figura 9) [63]. La extensión y composición de estas secuencias, junto con el peso molecular determinan las propiedades de estos polímeros [65]. Tanto

la distribución de sus monómeros en la cadena polimérica como la carga y volumen de los grupos carboxílicos le confieren al gel características de flexibilidad o rigidez dependiendo del contenido en G. Si en su estructura polimérica hay una mayor cantidad de bloques G, generalmente el gel es fuerte y frágil, mientras que con la presencia de mayor proporción de bloques M, el gel formado es blando y elástico [66].

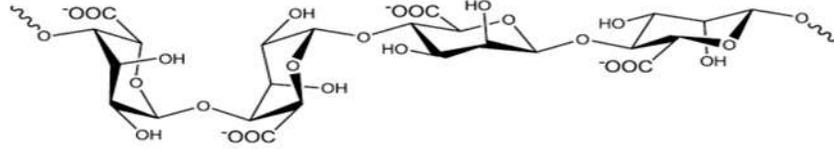


Figura 9. Estructura química del alginato [65].

Actualmente, hay dos maneras convencionales para realizar el proceso de gelación del alginato. Una de ellas, se produce al disminuir el pH por debajo de su pKa (3,4 y 3,6 para las unidades M y G). La segunda consiste en introducir cationes mediante la gelación ionotrópica a través de un arreglo de difusión o un arreglo interno. En el arreglo interno, los iones se liberan del interior de la solución de alginato. Por lo que, los iones se introducen en la solución en una forma inactiva y liberados de manera controlada. En cambio, en el arreglo de difusión, una solución de sal de alginato se gotea en un baño de sales solubles de cloruro de calcio. La gelación ocurre rápidamente, preservando la forma de las gotas [67,68].

El entrecruzamiento iónico se puede representar a través del modelo de cajas de huevos (Figura 11), donde los grupos carboxilato de G interactúan con un catión divalente como el calcio, el cual actúa como puente entre ellos [69]. Finalmente, se obtiene una estructura compuesta por dos cadenas de alginato con los iones calcio con forma helicoidal, con el calcio situado en el eje [70].

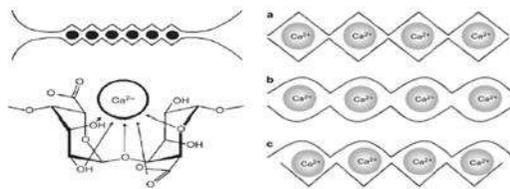


Figura 10. Interacción del calcio con el grupo galurónico.

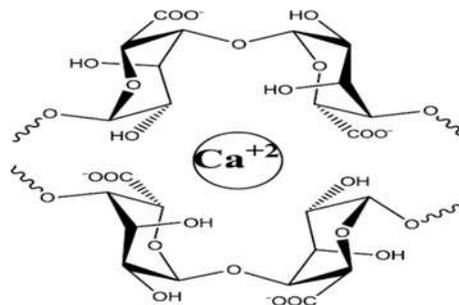


Figura 11. Estructura EGG-BOX.

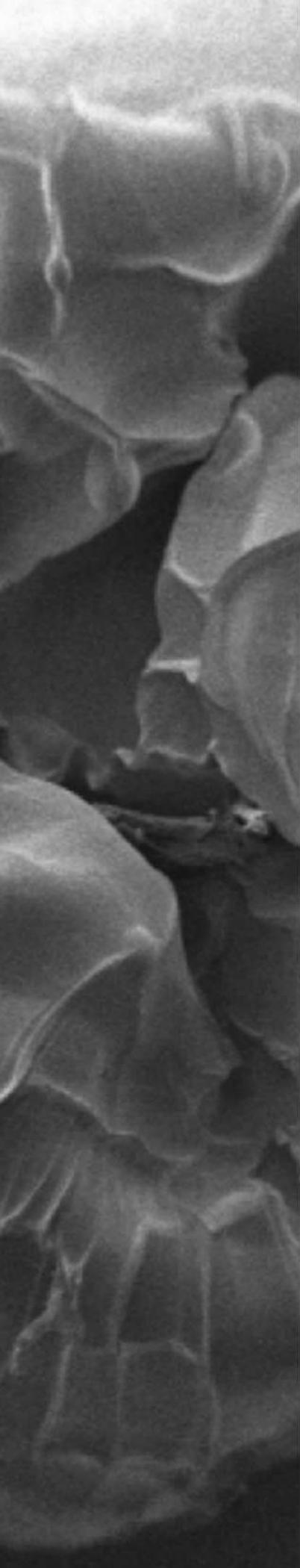
2.6. NANOCOMPUESTOS POLIMERICOS PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS

La nanotecnología ofrece una gran variedad de posibles aplicaciones, gracias a la capacidad de diseño de materiales con propiedades específicas. La elección de cada sistema nanomaterial/soporte está influenciada por las propiedades requeridas para cada sistema en particular y su aplicación deseada [74].

El uso de hidrogeles basados en polímeros biodegradables y de origen natural como adsorbentes es una estrategia muy prometedora, pero en muchos casos las bajas propiedades mecánicas, su cinética de adsorción lenta o su baja afinidad por determinados contaminantes sigue siendo un desafío a superar [76]. Esto refuerza la ventaja de desarrollar materiales bionanocompuestos en los que se establece una sinergia entre la matriz de hidrogel polimérico biodegradable y las partículas nanoestructuradas para dar lugar a sistemas con propiedades únicas y controlables. Los estudios actuales se orientan en ese sentido, al desarrollo de nuevos adsorbentes híbridos multifuncionales basados, por ejemplo, en polímeros y arcillas o nanopartículas para la remoción de contaminantes, especialmente aquellos presentes en sistemas acuosos (Orta et al., 2020). La incorporación de partículas nanométricas en hidrogeles de material polimérico poroso para conducir a la generación de adsorbentes prácticos y efectivos resulta una alternativa muy promisoriosa. La matriz polimérica brinda una estructura porosa y resistente, permitiendo una fácil manipulación y reutilización en procesos de remediación en batch y evitando la fuga de las pequeñas partículas en el caso de procesos en columnas.

Se observó que al agregar arcillas a los polímeros permite diseñar nuevos sistemas filtrantes con propiedades funcionales novedosas, mucho más resistentes y con mayor posibilidad de ser aplicados a la sociedad o el medio ambiente [9]. En este sentido, el grupo de trabajo en el que se inserta el presente proyecto final ha implementado múltiples sistemas basados en arcillas de origen nacional modificadas, carbones activados, hidrotalcitas, MNPs e hidro/ferrogeles nanocompuestos en formato de partículas, películas y perlas para remediar aguas contaminadas [73].

Además, como una gran variedad de polímeros naturales son polielectrolitos, es decir, cuentan con grupos ionizables, estos pueden disociarse en disolventes polares, obteniendo cadenas cargadas y liberando los contraiones a la disolución. Por lo tanto, si se realiza la mezcla de soluciones de polianiones y policationes, permite la obtención de complejos polielectrolitos [75].

A vertical strip on the left side of the page shows a grayscale scanning electron micrograph (SEM) of a porous, interconnected network of fibers or cells, resembling a sponge or biological tissue structure.

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1. MATERIALES

El quitosano comercial con un peso molecular de 223 kDa y un grado de desacetilación de 85% fue comprado en Parafram (Argentina). Mientras que, la pectina fue adquirida en La Casa de la Pastelera (Mar del Plata, Argentina) y se utilizó sin tratamientos adicionales. El alginato fue comprado en Química Bolívar (Argentina). Por último, como nano-refuerzo se empleó una bentonita sódica, proveniente de Minarmco S. A., Neuquén.

El ácido acético (HAc) y el cloruro de calcio (CaCl_2) fueron adquiridos en Biopack (Buenos Aires, Argentina). En todas las formulaciones se utilizó agua destilada.

3.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LA PECTINA

Las pectinas se pueden diferenciar por su contenido en ésteres metílicos, o grado de esterificación (GE). El GE se define como la cantidad de residuos de ácido galacturónico esterificado sobre el total de ellos, expresado en porcentaje [77]. Según su GE, las pectinas se dividen en dos grandes grupos: las de bajo metoxilo que sólo presentan de 18 a 45% de esterificación, y las de alto metoxilo, que contienen de 55 a 80% de sus grupos carboxilos esterificados. Donde, las condiciones de formación de geles y sus propiedades dependen del valor de GE: las pectinas de alto metoxilo gelifican dentro de un intervalo de pH de 2.0 a 3.5 y en un medio con 60 a 65% de sacarosa mientras que, en el caso de las de baja esterificación, se requiere la presencia de iones calcio y de un pH de 2.8 a 6.5 [78].

Para la determinación del contenido de ácido galacturónico y del grado de metoxilación, se purifica la pectina, se pesa y se disuelve en agua. Dicha solución se valora con NaOH estandarizado para determinar los carboxilos sin esterificar en la pectina. Se agrega NaOH a la muestra para desmetilar la pectina, luego HCl para neutralizar la base y finalmente se vuelve a titular con la solución de NaOH estándar para hallar la cantidad de carboxilos metoxilados que contiene la pectina. Para ambas titulaciones se utiliza fenolftaleína como indicador del punto final [78].

Por lo tanto, se pesaron 5g de la muestra al 0.1mg y se transfirieron a un vaso de precipitados. Se agitó durante 10 minutos con una mezcla de 5ml 0.5N de HCl y 100ml de etanol 60%. Se filtró y se lavó 6 veces con 15ml de una mezcla etanol 60%-HCl cada vez para eliminar los iones añadidos como el Al^{+3} . Luego, se lavó con etanol 60% hasta que el filtrado estaba libre de cloruros (reacción negativa con AgNO_3). Finalmente, se lavó con 20ml de etanol, se secó 2.5 h en la estufa y se dejó enfriar.

Se pesaron 0.62g de pectina purificada, se agregaron 2ml de etanol y 100ml de agua destilada libre de CO₂, se agitó y se colocó a baño María hasta disolverlo completamente. Se dejó enfriar y se agregaron 5 gotas de fenolftaleína. Se tituló con NaOH 0.1077N y se registró el volumen requerido en ml como V₁ (título inicial).

Se agregaron exactamente 20ml de una solución de NaOH 0.436N con el objetivo de desmetilar la pectina, se agitó vigorosamente durante 15 minutos. Para neutralizar la base, se agregaron 16ml de HCl 0.539N y se agitó hasta que desapareció el color rosado.

Finalmente se agregaron 3 gotas de fenolftaleína y se tituló con NaOH 0.1077N hasta color rosado. El volumen requerido se registró como V₂ (volumen de saponificación). La ecuación 9 determina el GE:

Ecuación 9

$$GE = \frac{V_F}{V_I + V_F} * 100 = 31.65\%$$

Por lo tanto, es una pectina de bajo grado de esterificación, con solubilidad en agua e insolubilidad en etanol.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

En primer lugar, se lavó la bentonita con agua destilada para eliminar impurezas y residuos propios de la arcilla. Para ello se colocaron aproximadamente 4 gr de bentonita en tubos de centrífuga y se completaron con agua destilada de manera que todos los tubos tuvieran el mismo peso. Cada tubo se agitó vigorosamente en un vortex. Luego, los tubos se introdujeron en una ultracentrífuga a una velocidad de 8500 rpm durante 10 minutos. Esto permitió diferenciar dos fases en el sólido sedimentado, en una pequeña proporción más oscura en el fondo se depositaron las impurezas (como sílice y cuarzo) y la bentonita limpia en el sólido restante. Posteriormente, la bentonita fue secada en estufa a una temperatura de 60 °C por 48 horas. Una vez seca, se pulverizó en un mortero hasta llegar a obtener una granulometría que pasase por un tamiz de malla metálica N° 60 (0,25 mm).

3.2.1. PREPARACIÓN DE LOS HIDROGELES POLIELECTROLITOS DE QUITOSANO Y PECTINA

Se prepararon 100mL de soluciones de Pc (5mg/ mL y 10 mg/mL), y de Qs (5mg/ mL y 10mg/mL). Luego, una de las soluciones se volcó gota a gota en la otra solución con agitación magnética (200rpm) hasta lograr los 200 mL totales. Se dejaron en agitación continua durante

25 minutos con el objetivo de que ambos polielectrolitos interactúen y formen los geles en forma de perlas.

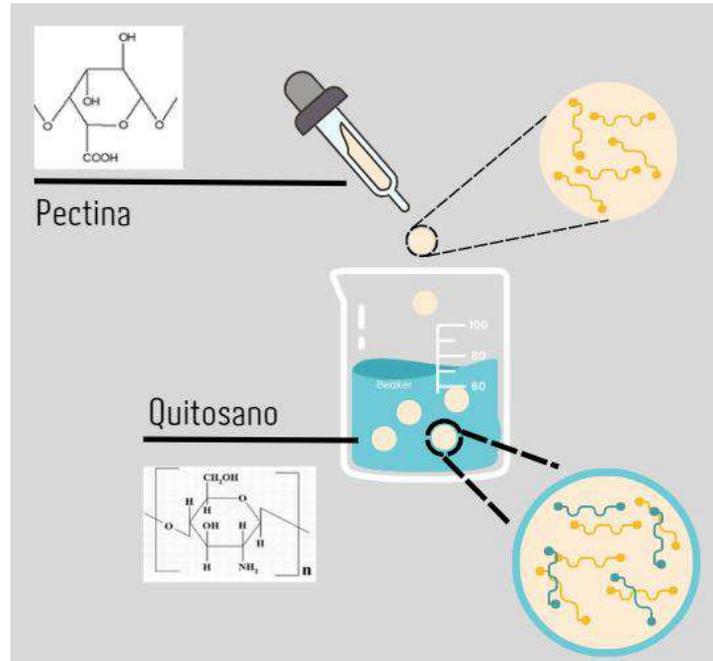


Figura 11. Preparación de Sistema Pectina - Quitano

3.2.2. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE ALGINATO – PECTINA CON QUITANO

Se prepararon las soluciones acuosas con los biopolímeros:

- Solución de quitano al 0.2% P/V en solución de ácido acético 1% P/V;
- Solución de pectina al 2,5% P/V;
- Solución de alginato de sodio al 2,5% P/V.

En este caso, se empleó el método de gelación iónica para obtener hidrogel en forma de perlas, entrecruzados físicamente. El proceso se esquematiza de manera general en la Figura 12.

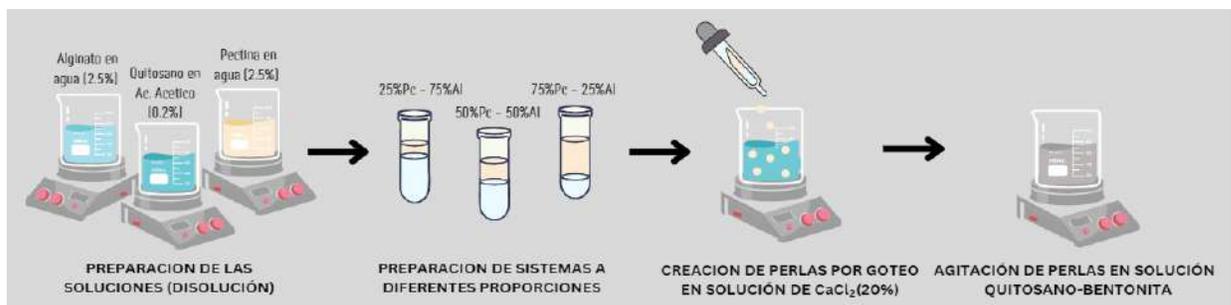


Figura 12. Procedimiento de formación de los sistemas de alginato – pectina con quitano

Se procedió a obtener tres sistemas de pectina-alginato con distintas proporciones de las soluciones mencionadas previamente: 75:25; 50:50 y 25:75, respectivamente. Para formar los hidrogeles, se goteó manualmente con una pipeta 25 mL de cada sistema pectina sobre 150 mL de solución de CaCl_2 al 20% p/v, a una distancia de 15 cm de la solución. Una vez obtenidas las perlas, permanecieron en agitación constante durante 30 minutos. Luego, se filtraron y se lavaron 3 veces con agua destilada para remover el exceso de iones.

Por último, estos hidrogeles se sumergieron en la solución de quitosano, con el fin de incorporar el quitosano en la superficie de los mismos, obteniendo una membrana externa. Las perlas se dejaron sumergidas en 150 mL de la solución de quitosano durante 30 minutos bajo una agitación constante de 350 rpm. Finalmente, se filtraron y se lavaron 3 veces con agua destilada.

3.2.3. PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS ALGINATO – PECTINA CON QUITOSANO – BENTONITA

Para la obtención de este tipo de nanocompuestos se realizó el siguiente método esquematizado en la Figura 13.

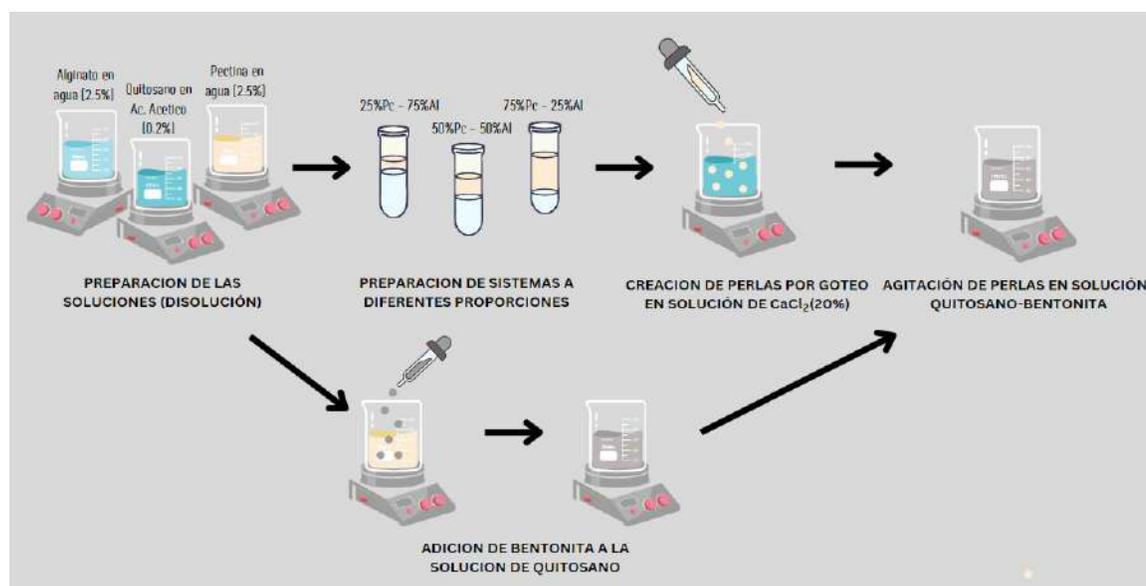


Figura 13. Esquema de producción de nanocompuestos alginato-pectina con membrana externa de quitosano-bentonita

Se realizó el mismo procedimiento que en el apartado 3.2.5., pero una vez obtenidas las perlas de hidrogeles pectina-alginato con CaCl_2 , en vez de sumergirlas en una solución de quitosano, fueron sumergidas en una solución de quitosano con bentonita con el fin de incorporar quitosano y bentonita en la superficie de los mismos. Se dejaron sumergidas durante 30 minutos bajo una agitación constante de 350 rpm. Finalmente, se filtraron y se lavaron 3 veces con agua destilada. En la siguiente tabla (Tabla 9), se resumen los sistemas ensayados.

Tabla 9. Formulaciones utilizadas.

MUESTRA	%PECTINA	%ALGINATO	BENTONITA
M1	25	75	NO
M2	50	50	NO
M3	75	25	NO
M4	25	75	SI
M5	50	50	SI
M6	75	25	SI

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1. GRADO DE HINCHAMIENTO Y FRACCIÓN SOLUBLE

Grado de hinchamiento (GH): Se realizaron tres mediciones del grado de hinchamiento de una masa conocida de material absorbente (masa inicial) en agua destilada y a temperatura ambiente. Se registraron las variaciones de peso respecto del tiempo con una balanza analítica. El GH (porcentual) se determinó a partir de la Ecuación 8 en donde P_i y P_f son peso inicial y final respectivamente.

Ecuación 10.

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

Fracción soluble: Una vez realizado el grado de hinchamiento, se retiró la masa de material absorbente del agua destilada y se la dejó secar hasta que su peso terminara de variar en el tiempo, es decir, fuese constante. Este peso corresponde a la masa final seca. Luego para calcular la fracción soluble se utilizó la Ecuación 11, en donde P_i es peso inicial y P_{fs} es el peso final seco.

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

3.3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.3.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (conocida por sus siglas en inglés como FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) es una forma de espectroscopía vibracional que implica la interacción de la materia con la radiación en el rango medio del espectro infrarrojo ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Las moléculas presentes en los compuestos del material poseen modos normales de vibración de sus enlaces, generando un espectro característico al interactuar con la radiación. Luego, los grupos funcionales pueden asociarse con bandas de absorción características en el espectro.

Los experimentos se llevaron a cabo en el espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700, en el rango espectral $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ en modo de reflectancia total atenuada (accesorio inteligente Orbit ATR) con una resolución de 4 cm^{-1} . Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

3.3.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

3.3.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El Análisis Termogravimétrico (TGA) es una de las técnicas de análisis térmico en las que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura como resultado de transformaciones químicas o físicas, bajo condiciones de atmósfera inerte. La variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre estabilidad térmica, la composición de la muestra original y de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del ensayo.

Las caracterizaciones térmicas fueron determinadas con un equipo TA Instrument Q500. Se calentaron las muestras de aproximadamente 6 mg en atmósfera de N_2 , evitando de esta manera la degradación termo-oxidativa, y aire desde una

temperatura de 30 °C hasta 900 °C con una velocidad de 10 °C/min, registrando las pérdidas de peso de la muestra conforme transcurre el ensayo.

3.3.3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Mediante el análisis de las curvas de DSC es posible determinar las temperaturas características como la de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m). Esto es muy importante a nivel tecnológico, pues permite saber cómo se comporta el material en servicio, en función de las distintas temperaturas de trabajo.

Los ensayos fueron realizados utilizando el calorímetro TA Instruments Q2000. Se calentaron las muestras desde -50 °C hasta 200 °C y se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.3.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.3.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones de alta energía para reproducir una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. Dichas señales, derivadas de la interacción con las muestras, revelan información acerca de la morfología externa, composición química, estructura cristalina y orientación del material de la muestra.

La técnica se utilizó para ver la morfología superficial e interna de los sistemas sintetizados, estudiar su porosidad y analizar el efecto de la presencia de la Bentonita.

Las imágenes SEM de las muestras se obtuvieron con un microscopio Sigma Zeiss operando a 5 kV. Algunas perlas fueron criofracturadas transversalmente previo enfriado en N₂ líquido a fin de estudiar el interior de las mismas sin perder su estructura.

3.4. ENSAYOS DE REMOCIÓN DE CIP

La técnica empleada a lo largo de este proyecto final para cuantificar la cantidad de CIP presente en la solución fue la Espectrofotometría ultravioleta – visible (UV-Vis). La misma se basa en la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema en función de la longitud de onda de la radiación. De esta manera permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que

contiene una cantidad desconocida de soluto y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia [79]. Este método es uno de los más empleados para el análisis cuantitativo, ampliamente utilizado para la cuantificación de especies orgánicas, inorgánicas y bioquímicas en solución, encontrándose límites de detección de 10^{-4} a 10^{-7} M. La gran ventaja de este método de análisis instrumental es la simplicidad de la técnica ya que es fácilmente automatizada y la lectura de los analitos conlleva unos pocos segundos una vez introducidos en el instrumento.

Como la CIP absorbe en el espectro UV-Vis, su concentración en solución se puede cuantificar con esta técnica para determinar tanto la eficiencia y cinética de adsorción como de desorción.

3.4.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN

Primero, se realizó la curva de calibración correspondiente al antibiótico en solución a pH neutro. Para ello, se preparó una solución madre de CIP en agua de 250 mg/L y sucesivas diluciones acuosas con diferentes concentraciones (2, 4, 6, 8 y 10 ppm) y se midieron las absorbancias en un espectrofotómetro UV-Vis Nicolet 6700 (Unico, USA) a 269,4 nm. A partir de la regresión lineal ($R=0,99543$) se obtuvo la siguiente ecuación (Ver curva en el Anexo IV)

Ecuación 12

$$A_{269,4} = 0,09115 * [\text{ciprofloxacina}] + 0,0127$$

Donde $A_{269,4}$ es el valor de absorbancia registrado y [ciprofloxacina] es la concentración de CIP dada en mg/L.

3.4.2. ENSAYOS DE REMOCION EN BATCH

Se llevaron a cabo diversos ensayos para determinar la capacidad de remoción de CIP que poseen las perlas de hidrogeles desarrolladas. Para ello se desarrollaron ensayos de remoción en discontinuo o en batch. Los ensayos de adsorción se realizaron contactando cantidades de hidrogeles adsorbentes en 25 mL de solución de CIP con una concentración inicial (C_0), como muestra la Figura 14. Los sistemas se colocaron en un agitador orbital y se evaluaron distintos tiempos de contacto. Posteriormente, se retiraron las perlas, y las soluciones sobrenadantes fueron testeadas mediante espectroscopía UV-Vis (a 264,4 nm) para evaluar la cantidad remanente de CIP en solución mediante la Ecuación 12. Se determinó la eficiencia de remoción porcentual (R%) mediante la Ecuación 13:

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

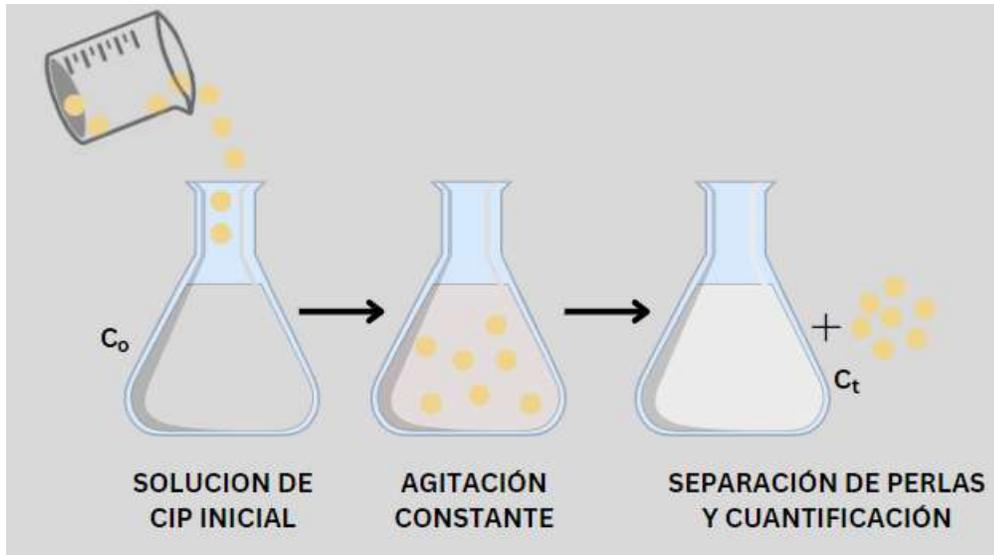


Figura 14. Esquema de los ensayos de remoción de CIP con las perlas de hidrógeles

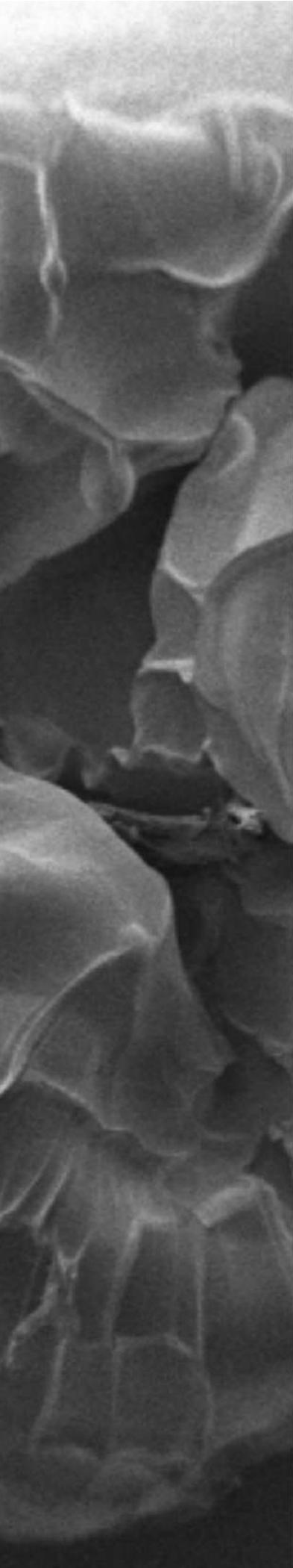
Se informaron concentraciones de CIP de 0,001 mg/L en efluentes y aguas superficiales, más de 0,15 mg/l en aguas residuales de hospitales y 30 mg/L en aguas residuales farmacéuticas [11]. Una revisión de la literatura mostró que, para los ensayos de remoción, han utilizado valores de concentración inicial de CIP en el rango de 2 ng/L a 10 000 mg/L. En este trabajo, los ensayos de remoción se estudiaron en el rango de concentraciones de CIP entre 5 y 500 mg/L.

3.5. ESTUDIOS DE REGENERACIÓN DE LOS HIDROGELES EFICIENCIA DE REMOCIÓN EN CICLOS DE REUSO

En el campo de las tecnologías de remediación ambiental, uno de los desafíos en la actualidad es la de encontrar materiales con alta capacidad de adsorción que puedan ser fácilmente removidos del ambiente contaminado. Desde un punto de vista económico, es deseable que dichos materiales puedan utilizarse durante varios ciclos sin perder su capacidad de adsorción o al menos con una pérdida mínima [95].

En el caso de los hidrógeles preparados en este trabajo, se probó su capacidad de adsorción – desorción a lo largo de cinco ciclos consecutivos. Las muestras se cargaron en soluciones de CIP a diferentes concentraciones: 50 y 500 ppm, durante 24 horas [96]. Luego, se lavaron superficialmente con agua destilada y se colocaron en tres solventes diferentes (SV1: agua destilada, SV2: 0.1M de HCl

y SV3: 0.1M de KCl) durante otras 24 horas. Mediante espectroscopía UV visible se monitoreó la liberación de CIP en cada uno de los medios estudiados. El material regenerado en el mejor medio, se empleó en sucesivos tratamientos de remoción de CIP y se determinó la eficiencia de cada ensayo de reuso.



CAPITULO 4

CARACTERIZACION DE MATERIALES

4.1. PERLAS DE HIDROGELES POLIELECTROLITOS NANOCOMPUESTOS BASADOS EN QUITOSANO, PECTINA Y BENTONITA

Durante la práctica, se buscó la formación de las perlas de hidrogeles a partir de diferentes composiciones de Pc y Qs, mediante la formación de complejos polielectrolitos [95], es decir, goteando una solución de Pc, sobre otra conteniendo Qs. Sin embargo, se observó una dificultad notable en su formación. A pesar de múltiples intentos experimentales, modificando diferentes parámetros, no se lograron obtener perlas con la estructura de gel de manera exitosa, partiendo de los materiales seleccionados para este trabajo.

Teniendo en cuenta que el grado de ionización de los biopolímeros, que depende del pH del medio, afecta la formación de estas redes inicialmente, se consideró evaluar el efecto del grado de acidez del medio. Para esto, se prepararon soluciones de Qs de pH= 4, 4.5 y 5. Otro parámetro que puede facilitar la cinética de gelificación es la temperatura del medio, por lo tanto, se analizó el efecto de realizar el goteo o la agitación a 30°C, en lugar de temperatura ambiente, manteniendo un pH=5.

Como última medida, se buscó modificar las concentraciones de las soluciones de Pc y de Qs desde 5mg/L a 15mg/L. Sin embargo, tampoco hubo resultados exitosos. Por lo que, se decidió trabajar con sistemas mezcla de pectina-alginato entrecruzados con CaCl₂ y recubrirlos con quitosano.

4.2. PERLAS DE HIDROGELES NANOCOMPUESTOS BASADOS EN ALGINATO DE SODIO, PECTINA, QUITOSANO Y BENTONITA

A diferencia de los sistemas estudiados en el punto anterior, en este caso en todas las formulaciones desarrolladas (M1 a M6), se obtuvieron perlas esféricas robustas y elásticas, capaces de ser manipuladas sin inconvenientes, tanto húmedas como secas.

4.2.1. DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETROS

A partir de las imágenes tomadas de los hidrogeles, se midieron los tamaños de los mismos con la herramienta informática ImageJ. Este es un programa de procesamiento de imagen digital, de dominio público y confeccionado en Java. A continuación, en la Figura 15, se presentan los histogramas de las mediciones realizadas para los seis sistemas de hidrogeles frescos.

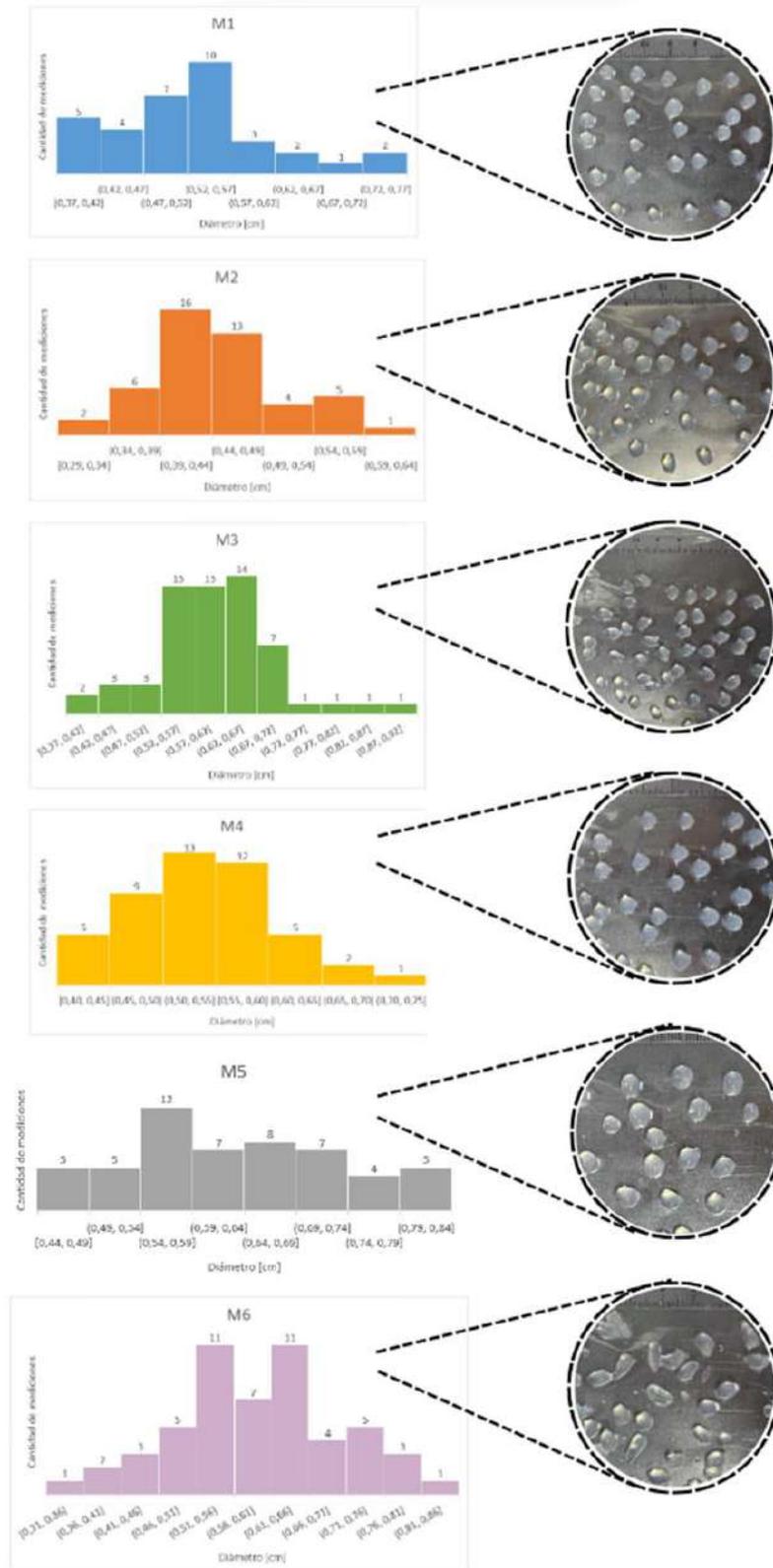


Figura 15. Histograma de mediciones de diámetro para los seis sistemas

Tabla 1032. Diámetro promedio de las muestras.

MUESTRA	DIAMETRO[cm]
M1	0,53±0,09
M2	0,44±0,07
M3	0,61±0,09
M4	0,54±0,07
M5	0,63±0,10
M6	0,59±0,11

4.2.2. GRADO DE HINCHAMIENTO Y FRACCIÓN SOLUBLE

A continuación, se presentan los gráficos de Grado de hinchamiento vs Tiempo y la tabla con los datos de Fracción soluble.

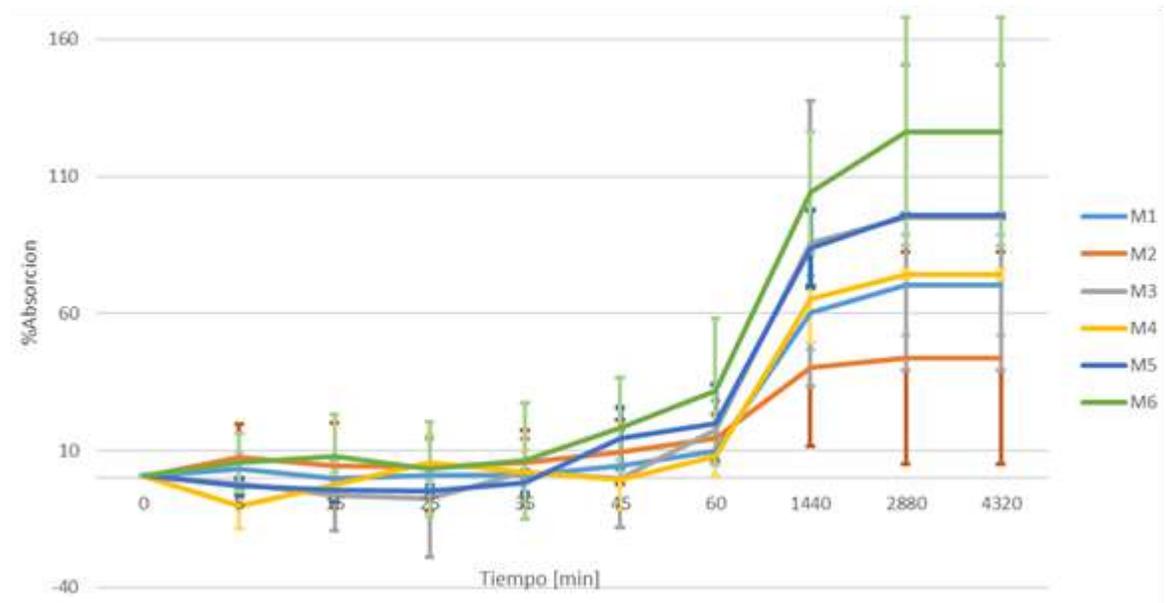


Figura 16. Grado de hinchamiento de las muestras secas a través del tiempo.

El grado de hinchamiento en función del tiempo de los seis sistemas está representado en la Figura 19. En todos los casos puede observarse un comportamiento similar. El grado de hinchamiento es máximo a las 48 horas y se mantiene constante. Siendo las de mayor hinchamiento las perlas del sistema M6. Se puede ver que aquellos sistemas con bentonita en su estructura son los de mayor grado de hinchamiento. Esto se debe al carácter hidrofílico de esta arcilla.

Por otro lado, podemos observar la variación de la fracción soluble de los seis sistemas en la Tabla 11.

Tabla 11. Fracción soluble porcentual

MUESTRA	FS (%)
M1	25,41 ± 2,30
M2	12,90 ± 3,40
M3	10,75 ± 2,61
M4	21,25 ± 4,60
M5	18,75 ± 3,60
M6	15,68 ± 2,93

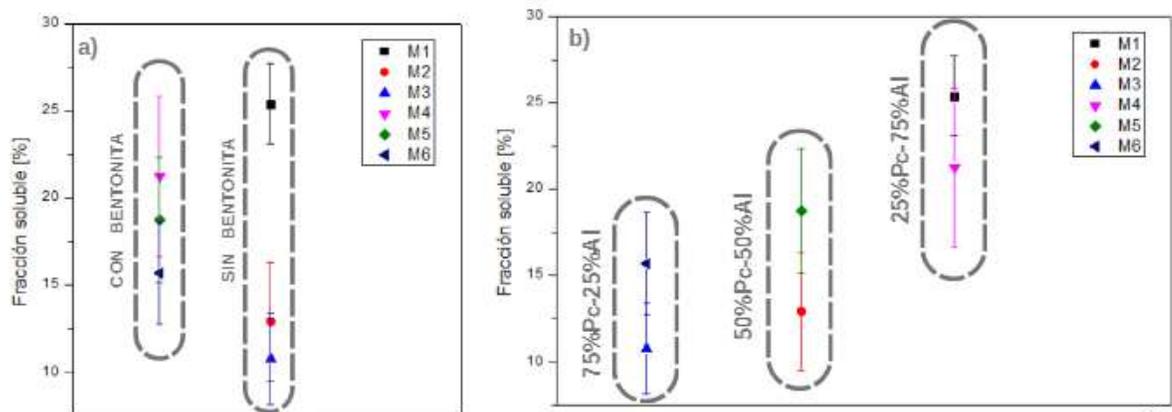


Figura 17. a) Comparación de fracción soluble con respecto a la presencia de bentonita; b) Comparación de fracción soluble con respecto a la composición

Se puede notar que, a mayor porcentaje de alginato en la composición y, por lo tanto, menor porcentaje de pectina, tendrá una mayor fracción soluble. Además, al comparar entre dos sistemas de igual composición polimérica, con y sin bentonita no se ve una tendencia definida.

Si se analiza el motivo del aumento en la fracción soluble, entre dos sistemas de igual composición, pero que uno de ellos tiene en su estructura bentonita. Esto se debe a que la bentonita tiene la capacidad de hincharse en presencia de agua y formar una estructura de gel tridimensional que puede interactuar con los polisacáridos presentes en la muestra y afectar su solubilidad.

Por lo tanto, en los sistemas que contienen bentonita, en presencia de agua la bentonita comienza a hincharse y forma una red tridimensional de partículas de arcilla. Esta red retiene

agua y crea una matriz de gel en la que los polisacáridos, como el alginato y la pectina, se distribuyen y quedan atrapados, proporcionando una estructura física adicional que dificulta la disolución y la liberación de los polisacáridos en el agua. Por otro lado, en aquellos sistemas sin bentonita no se forma la matriz de gel tridimensional de la arcilla, lo que permite una mayor facilidad de disolución y liberación de los polisacáridos en el agua. Es decir, sin la presencia de la bentonita, los polisacáridos pueden interactuar con el agua y formar una estructura de gel más débil o dispersarse más fácilmente en el agua, lo que resulta en una menor fracción soluble [99].

Como resultado, la fracción soluble de aquellos sistemas con bentonita es mayor que la de las muestras sin bentonita.

Por otro lado, al analizar la estabilidad de los sistemas luego de tiempos prolongados en contacto con agua. Puede verse que es menor en el caso de aquellos que tienen una menor proporción de alginato en su composición, perdiendo su estabilidad y disolviéndose a las 50 horas. Mientras que, aquellos sistemas con una mayor proporción de alginato, tienen una mayor estabilidad y pueden mantenerla hasta las 72 horas.

4.2.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

4.2.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Para analizar los termogramas de los hidrogeles, primero es importante analizar el comportamiento de manera individual de los materiales y posteriormente, poder comparar las combinaciones. Soni B. y colaboradores demostraron que el quitosano presenta dos etapas de mayor pérdida de peso, la primera se encuentra alrededor de los 100°C debido a la evaporación del agua, ácido acético y compuestos, mientras que la mayor pérdida de peso se da entre 200-380°C correspondiente a la degradación térmica de la estructura [85]. Mientras que, Marwa Hamdi y col. reportaron que entre 50-250°C se pierde un 10% como consecuencia de la pérdida de agua y volátiles, y la etapa de mayor degradación como consecuencia de la ruptura de la cadena de quitosano se da entre 270-490°C [86]. Por lo que, se puede concluir que estas diferencias en el porcentaje de degradación y las temperaturas en las que ocurren depende del grado de desacetilación del mismo.

Luego, para el caso del alginato Sujin Kim y col. reportaron que después de 400°C todavía se produce la descomposición del glicerol y la estructura del polímero [87].

Mientras que, Foround Bagheri y col. en su trabajo observan una temperatura máxima de degradación a los 212°C debido a la degradación de los anillos y grupos funcionales de la cadena del alginato y, además, a los 430°C registraron una tercera pérdida de peso y a los 600°C sólo un residuo de 25% del peso inicial [88].

Por último, para el caso de la pectina Rami H. Al Amoudi y col. [21] reportan 3 etapas de pérdida de peso, siendo la primera por la evaporación de agua, la segunda etapa de mayor pérdida de peso debido a la descomposición pirolítica del polisacárido y la degradación de las cadenas del ácido galacturónico, dónde la temperatura de máxima degradación fue 192°C, de manera muy similar a lo encontrado en este trabajo, y una tercera etapa producida por la descomposición de residuos. Y Meli Güzel y col. [22] también reportaron un comportamiento térmico similar, dónde se presentan 3 etapas de descomposición de la pectina.

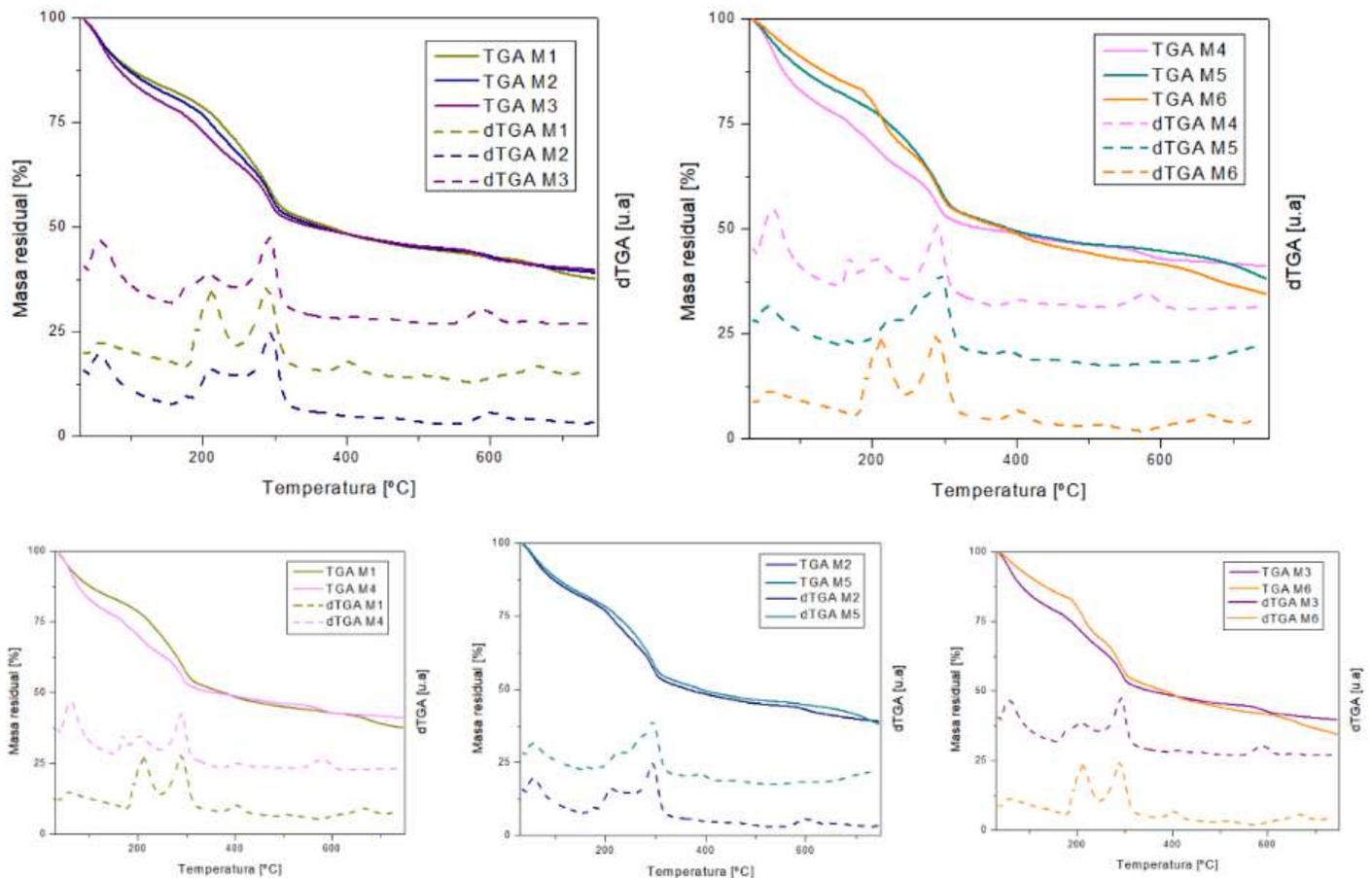


Figura 18. Termograma, TGA, de los seis sistemas en atmósfera de nitrógeno

Por lo tanto, si se analizan los TGA obtenidos para todos los sistemas, el primer pico que se encuentra aproximadamente a los 100°C está relacionado con la evaporación del agua presente en los materiales. Los picos que se encuentran a mayores temperaturas corresponden a reacciones de descomposición de los polímeros que ocurren de manera simultánea.

Tabla 12. Temperaturas de máxima tasa de degradación y su correspondiente pérdida de peso en etapas del proceso de degradación de los hidrogeles en estudio.

MATERIAL	PERDIDA H₂O [%]	T INICIO DE	
		DEGRADACION [°C]	MASA RESIDUAL [%]
M1	18,38	198,51	37,75
M2	19,65	196,31	39,25
M3	22,115	164	39,85
M4	23,6	165,13	41,2
M5	22,15	194,25	38,3
M6	16,8	189,05	35,65

Si analizamos cómo varía la degradación en función a la composición, podemos analizar los TGA de los sistemas M1, M2 y M3. Observamos que a mayor contenido de pectina y, por lo tanto, un menor contenido de alginato se produce: un aumento del pico de 100°C, disminuye el pico 220°C, el pico de 300°C y el pico de 400°C y se produce un corrimiento del pico de 600°C hacia menores T. El aumento en el pico de 100°C podría indicar una mayor cantidad de agua presentes en los hidrogeles con un mayor contenido de pectina. Esto puede deberse a dos motivos: que la pectina es una sustancia hidrófila y, por lo tanto, tiene una mayor afinidad por retener agua en comparación con el alginato o que no se encuentren tan entrecruzados y, por lo tanto, retienen más humedad. Por lo que, un mayor en el contenido de pectina puede resultar en una mayor cantidad de agua en el material y, por lo tanto, una mayor cantidad de masa que se pierde en esta etapa. Luego, una disminución en los picos de 200°C, 300°C y 400°C puede deberse a la disminución del contenido de alginato, que es en donde se producen los principales picos de degradación. Por otro lado, en sistemas con bentonita, ocurre lo opuesto al aumentar la proporción de pectina y disminuir la del alginato.

Luego, si se analiza lo que ocurre en la degradación de estos sistemas en función de la presencia de bentonita, encontramos que en aquellos sistemas con bentonita hay una mayor de degradación a menores temperaturas.

Sin embargo, al agregar bentonita al quitosano se esperaría que la estabilidad aumentará como en las experiencias realizadas por Moussout [97] y El-Dib [98]. Esto puede deberse a que la bentonita tiene dos maneras de accionar distintas una aumentando la estabilidad térmica y otra disminuyéndola. En el primer caso tiene un efecto del tipo barrera que mejora la estabilidad térmica general del sistema. En el segundo caso, tiene un efecto catalítico sobre la degradación de la matriz polimérica en donde el relleno restringe la movilidad de la cadena del polímero, acelerando la descomposición térmica [92], [93], [94]. Las capas de silicato, presentes en la bentonita, podrían retener el calor acumulado actuando como fuente del mismo para acelerar el proceso de descomposición [96].

4.2.3.2. CALORÍMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En la siguiente figura (Figura 19) se puede visualizar la curva de DSC de uno de los sistemas, M4, a modo representativo, ya que todos tienen forma similar. y su resumen en la Tabla 13.

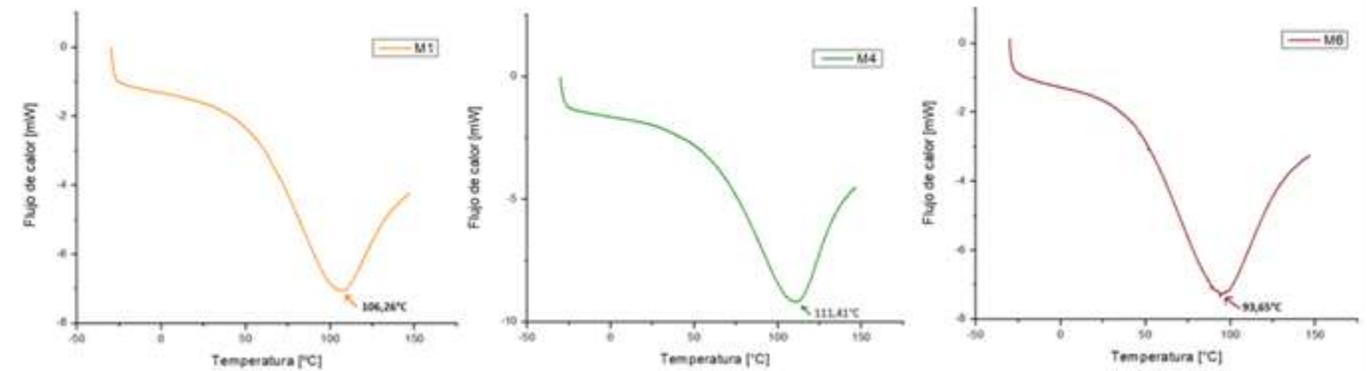


Figura 19. DSC de los sistemas M1, M4 y M6 respectivamente

Todos los sistemas presentan un amplio pico endotérmico que podría deberse a la evaporación de tres tipos diferentes de agua, es decir, agua libre eliminada de 40 a

60 °C, agua que interactúa con grupos hidroxilo liberada hasta 120 °C y agua que interactúa con grupos de ácido carboxílico hasta 160 °C [94]. Comparando los resultados de las muestras M4 y M6, en donde estos dos sistemas presentan diferente en la composición, podemos observar que M4 presenta un mayor pico de evaporación del agua a mayor temperatura. Esto puede deberse al aumento en la concentración de alginato como también una variación en la interacción quitosano/alginato. En el estudio realizado por Baysal y col (2013) se observa en las curvas DSC de hidrogeles quitosano/alginato que el aumento del contenido de alginato mueve la curva hacia temperaturas mayores y aumenta el tamaño del pico endotérmico [94]. Luego, si comparamos entre M1 y M4, en los cuales se diferencia la presencia de bentonita, siendo el de mayor pico y mayor temperatura de degradación de M4.

4.2.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

4.2.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para la caracterización morfológica se seleccionaron los hidrogeles M1 y M4, es decir, ambos presentan una misma composición de 25% Pectina-75% Alginato, pero se diferencian en que la primera no contiene bentonita mientras que, la segunda sí. En la siguiente figura (Figura 20) se pueden visualizar las micrografías SEM para ambos hidrogeles.

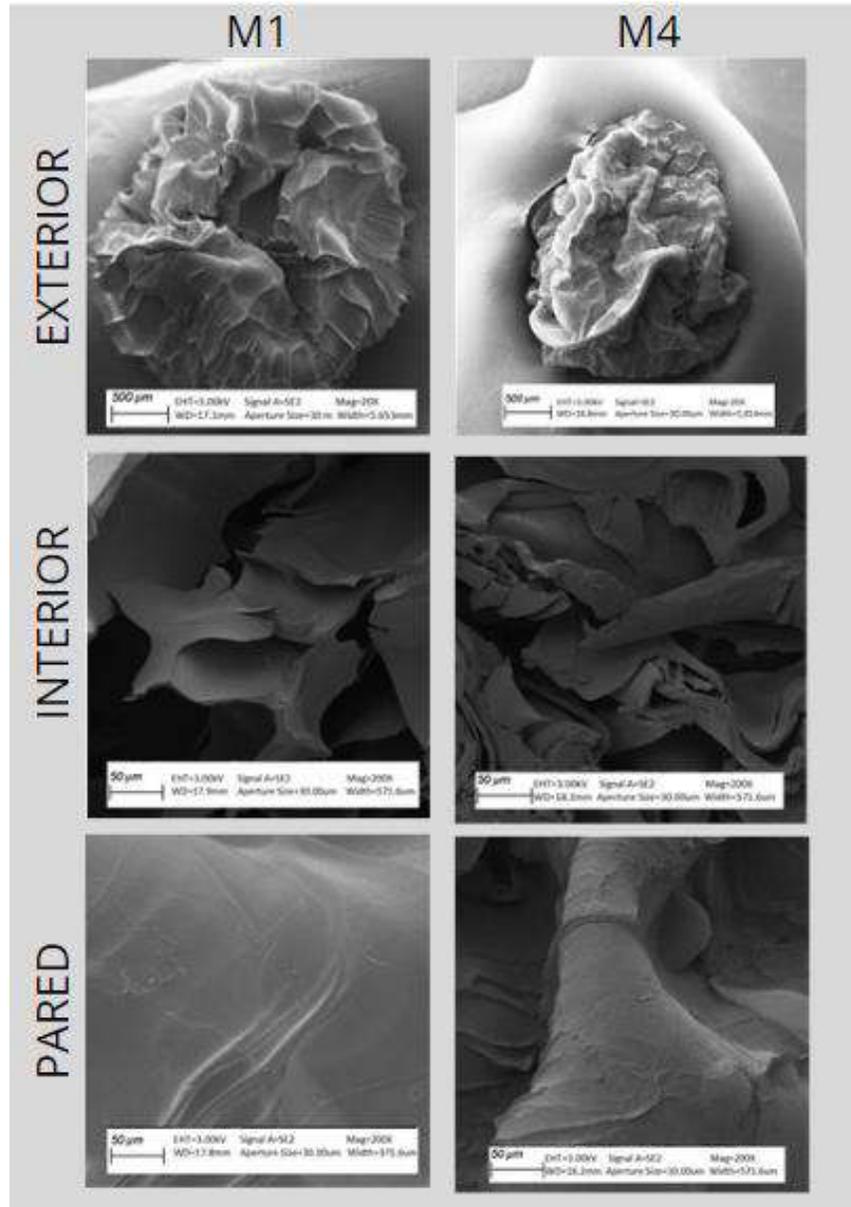


Figura 20. Micrografías SEM de las muestras M1 y M4.

a la figura 20 de puede contemplar las diferencias morfológicas debido a la presencia de la bentonita. En las micrografías de M1 se aprecia una superficie lisa y una estructura porosa abierta. Mientras que, para el caso de M4 se observa una superficie un poco más rugosa y texturizada como consecuencia de la presencia de las partículas de la arcilla y su estructura interna se encuentra ocluida. En ambas micrografías se puede observar que los hidrogeles tienen estructuras macroporosas 3D, que pueden describirse como láminas irregulares conectadas entre sí. Este tipo de estructura les otorga a los hidrogeles una capacidad de absorción y retención de

agua en un corto período de tiempo, lo que representa una ventaja con respecto a la remediación de aguas. La morfología del material es sumamente importante para el comportamiento de hinchamiento.

Luego, mediante el programa ImageJ se logró medir el grosor de las paredes, tanto internas como externas. Para el caso de M1 se obtuvo un grosor promedio de la pared interna de $5,02 \pm 0,02 \mu\text{m}$ y $5,71 \pm 0,01 \mu\text{m}$ para las paredes externas. Mientras que, para M4 $4,45 \pm 0,02 \mu\text{m}$ y $10,58 \pm 0,06 \mu\text{m}$, respectivamente.

4.2.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

4.2.4.5.1. FTIR

En las siguientes figuras se visualizan las curvas de FTIR junto con sus respectivas tablas de los valores de las bandas de absorbancia que se obtuvieron para los polímeros que conformaron a los hidrogeles, es decir, pectina, quitosano y alginato. Como también de la bentonita.

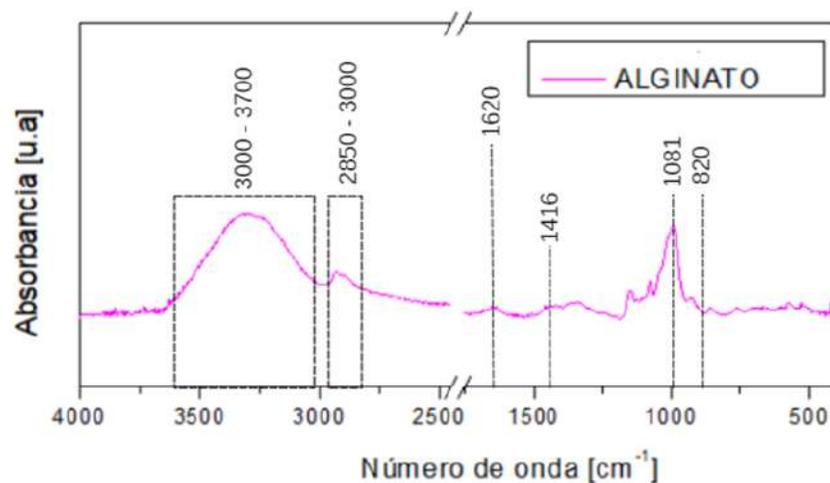


Figura 21. Espectro FTIR del alginato de sodio

Tabla 13. Caracterización por espectroscopia infrarroja FTIR de alginato [89].

Números de onda [cm ⁻¹]		Grupos funcionales
Valores obtenidos	Valores bibliográficos	
3000-3700	3250-2940	Vibración estiramiento de O-H y C-H
2850-3000	2850 - 3000	Vibración estiramiento axial del C-H
1620 y 1416	1650 -1410	Vibraciones de estiramiento semiétrico y no simétrico de C=O
1081	1030-1081	Vibración de estiramiento no simétrico C-O-C
820	820	Vibración de estiramiento de enlace Na-O

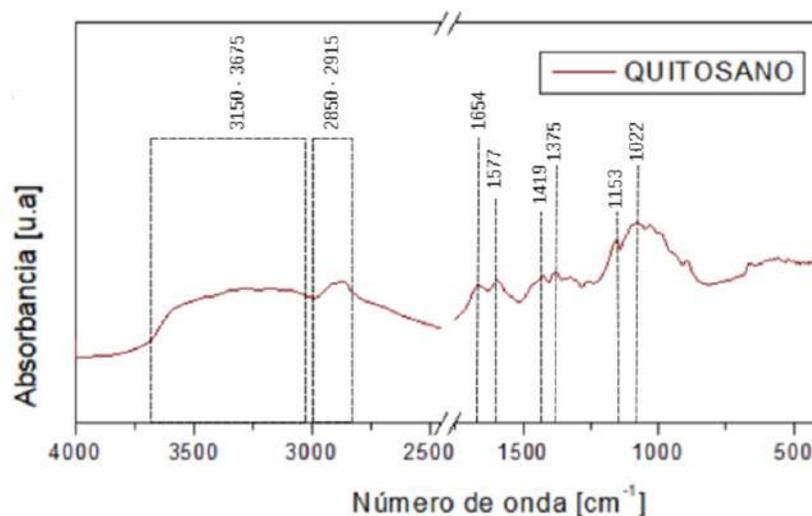


Figura 22. Espectro FTIR del quitosano

Tabla 14. Caracterización por espectroscopia infrarroja FTIR de quitosano [88]

Números de onda [cm ⁻¹]		Grupos funcionales
Valores obtenidos	Valores bibliográficos	
3150-3675	3430	Vibración estiramiento del grupo O-H que se superpone con la banda de estiramiento de N-H
2850-2915	2850 - 3000	Vibración estiramiento axial del C-H
1654	1656	Vibraciones de estiramiento estiramiento de C=O
1577	1594	Vibración estiramiento de amida II que se superpone con la banda de estiramiento de N-H
1375	1376	Vibración de deformación angular simétrica del CH ₃
1153 y 1022	1052-1030	bandas específicas del estiramiento de β(1→4) glucósido C-O y C-O-C

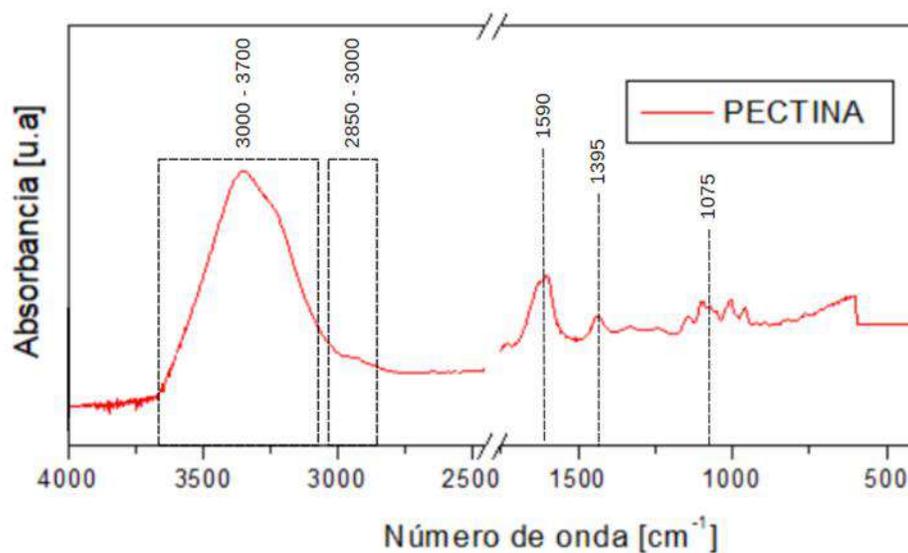


Figura 23. Espectro FTIR de la pectina

Tabla 15. Caracterización por espectroscopia infrarroja FTIR de bentonita [89]

Números de onda [cm ⁻¹]		Grupos funcionales
Valores obtenidos	Valores bibliográficos	
3000-3700	3600-2500	Vibraciones de estiramiento y flexión C-H se superponen a la banda O-H
2850-300	2850 - 3000	Vibración estiramiento axial del C-H
1395	1730-1710	Vibraciones de estiramiento estiramiento de C=O
1590 y 1935	1600-1400	varios picos que corresponden a la vibración de estiramiento del grupo -COO-
1075	1200-900	Vibración de estiramiento de enlaces C-O-C y C-O-H

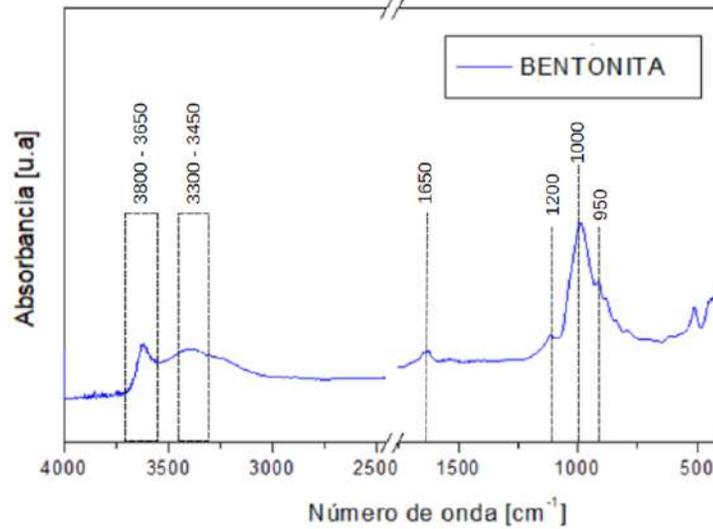


Figura 24. Espectro FTIR de la bentonita

Tabla 16. Caracterización por espectroscopia infrarroja FTIR de bentonita

Numeros de onda [cm-1]		Grupos funcionales
Valores obtenidos	Valores bibliográficos	
3800 - 3650	3700 - 3600	vibración de estiramiento Si-OH
3450-3300	3400 -3450	vibración de -OH de molécula de agua ubicadas en los espacios interlaminares
1590 y 1935	1450 y 1390	vibraciones de deformación asimétrica y simétrica del enlace C-H
1200	1110	vibraciones de estiramiento Si-O
1000	980	vibración de Si-O-Si
950 - 750	850 - 790	vibraciones de flexión del enlace Si-O-Al

Por último, en la Figura 25 se pueden observar las bandas de vibración características de los sistemas M1 y M4, es decir, aquellos hidrogeles con 25%Pectina-75%Alginato y quitosano, con y sin bentonita, respectivamente.

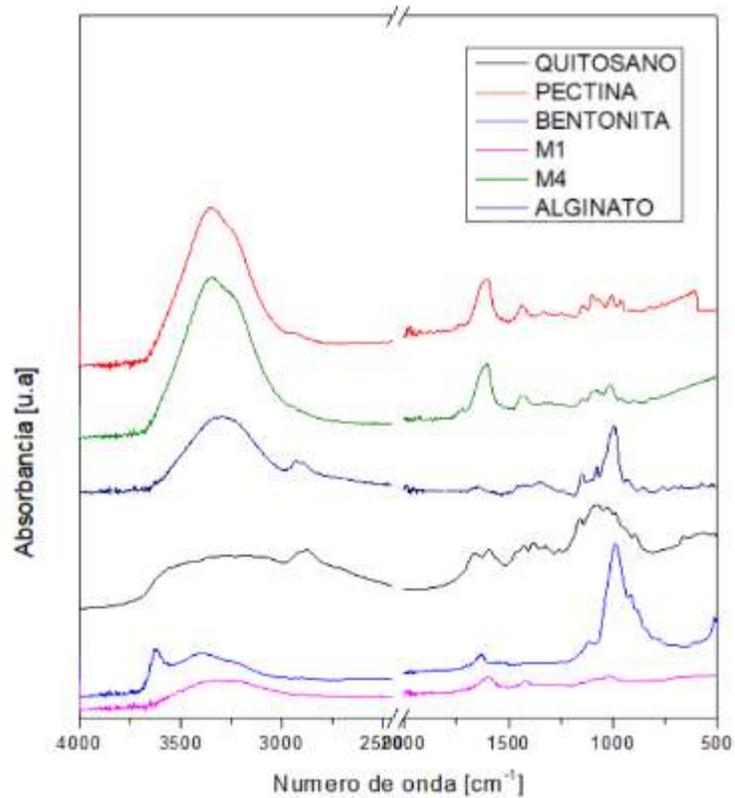
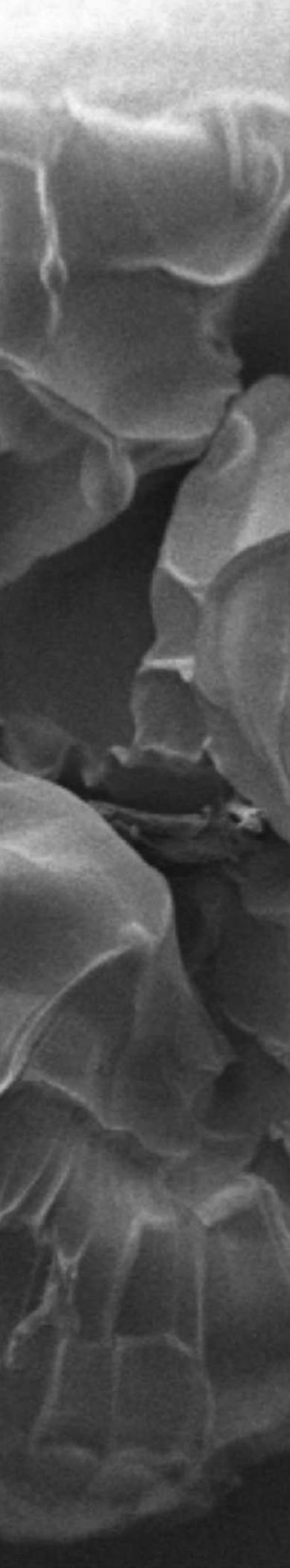


Figura 25. Espectros FTIR de las muestras M1, M4 y los polímeros que las componen

El alginato de sodio, la pectina y el quitosano comparten bandas dado que son polisacáridos, siendo muchas de las bandas características de cada uno se encuentran en los mismos rangos. Por este motivo es fácil que estas se superpongan y no pueda definirse a que enlace corresponden. En este caso se visualizan las bandas correspondientes al estiramiento de O-H y C-H, en el rango de 3700-3000 cm^{-1} y entre 3000-2850 cm^{-1} respectivamente. Dentro del rango de 1600-1550 cm^{-1} deberían visualizarse cuatro picos del quitosano, aunque solo se observa un pico a 1595 cm^{-1} correspondiente a la pectina. Las bandas en cm^{-1} , 1297 cm^{-1} y 1081-1027 cm^{-1} coinciden con bandas características del alginato. Luego, comparamos las curvas de M1 y M4 para determinar cómo afecta la presencia de bentonita en la estructura. Podemos observar las siguientes modificaciones:

- Cambios en los picos de estiramiento y deformación de los enlaces O-H: la bentonita contiene grupos hidroxilos, y al agregarla al compuesto, disminuye el pico propio entre $3750 - 3250 \text{ cm}^{-1}$.
- Alteraciones en los picos de estiramiento de los enlaces C=O: Tanto la pectina como el quitosano contienen grupos carboxilo (-COOH) y grupos amino (-NH₂), respectivamente, formando picos de estiramiento de los enlaces C=O en el espectro FTIR. Al adicionar bentonita, comienza a interactuar con estos grupos y provocar un desplazamiento en la frecuencia de vibración de este enlace.
- Presencia de picos situados en $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ en M6: esto se debe presencia de la bentonita en su composición ya que, contiene enlaces Si-O que se hacen visibles en la región de $1200-1100 \text{ cm}^{-1}$. Mientras que, en el caso de M1, al no tener bentonita, no aparecen esos picos en esa región.



CAPITULO 5

DESEMPEÑO DE
HIDROGELES EN
REMOCIÓN DE
CIPROFLOXACINA

Una vez sintetizados y caracterizados los hidrogeles biopoliméricos y nanocompuestos, se evaluaron sus desempeños en la remoción de la ciprofloxacina a partir de ensayos en batch, tal como se describió en el Capítulo 3.

5.1. CURVA DE CALIBRACIÓN

A partir de la Ecuación 12 que define la curva de calibración correspondiente a la CIP en solución acuosa de pH neutro. Donde, en la Figura 43 del Anexo se muestra la curva de calibración de la CIP. A partir de la recta obtenida en conjuntos con los datos de absorbancia pertenecientes a las muestras, es posible realizar los gráficos de remoción porcentual (R%) y de cinética de adsorción, que se encuentran más adelante.

5.2. REMOCIÓN EN BATCH

Como se explicó en el capítulo 3, a partir de la recta obtenida de la curva de calibración se pudieron despejar las concentraciones de CIP para cada tiempo específico y con la Ecuación 13 se obtuvieron las eficiencias de remoción de los distintos materiales porcentuales. Para comprender la influencia del tiempo de contacto sobre la adsorción del antibiótico, se realizaron gráficos de Remoción porcentual vs Tiempo para los nanocompuestos M1, M4 y M6. Estos tres sistemas fueron los que mostraron una mejor performance en el ensayo de swelling, dado que los demás materiales se degradaban luego de tiempos prolongados de contacto con el medio acuoso.

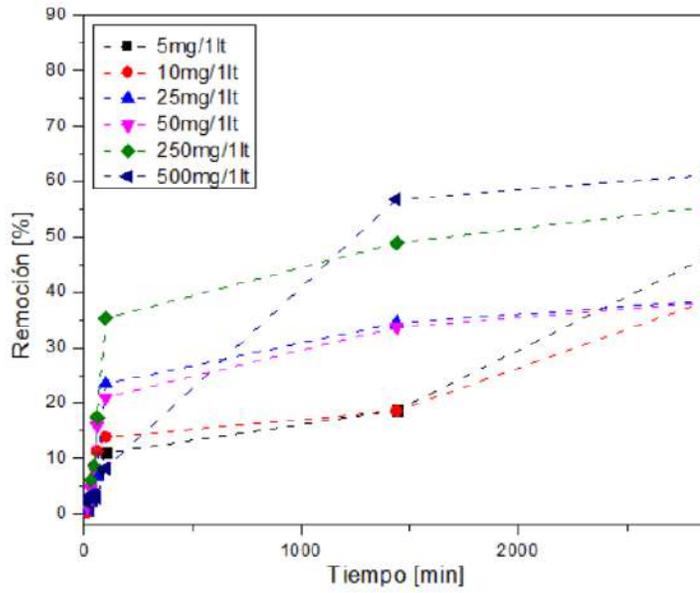


Figura 26. Remoción de CIP porcentual del sistema M1 para diferentes concentraciones a través del tiempo

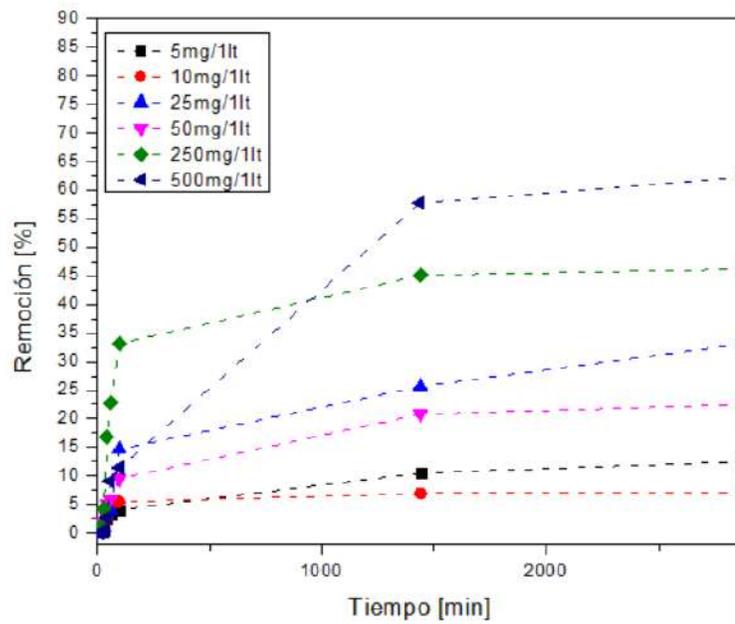


Figura 27. Remoción de CIP porcentual del sistema M4 para diferentes concentraciones a través del tiempo

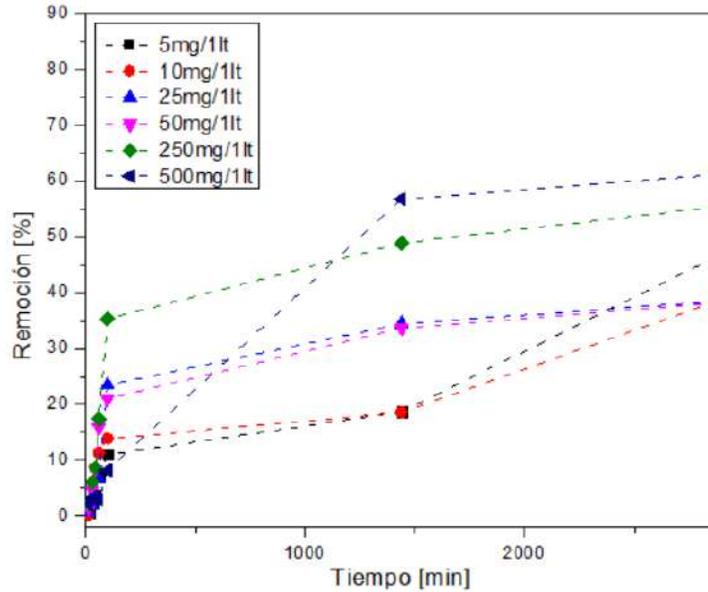


Figura 28. Remoción de CIP porcentual del sistema M6 para diferentes concentraciones a través del tiempo

Podemos observar que, a mayor concentración, es decir, mayor contenido de CIP en la solución, hay un mayor porcentaje de remoción, lo que se atribuye a una mayor fuerza impulsora para el proceso de adsorción. Es importante destacar que el ensayo de remoción en batch presenta un ambiente más agresivo que el del sistema filtrante basado en una columna. Esto se debe a que en el sistema en batch las esferas están en constante agitación, impactando unas con otras y contra las paredes del recipiente. Mientras que, en la columna se espera que las esferas estén inmóviles y siendo atravesadas por un flujo constante de agua. Sin embargo, luego de la experiencia, se mantuvo la integridad de las esferas. Esto indica que su resistencia se considera aceptable para la aplicación en un futuro filtro.

Finalmente, se pueden hacer unas primeras conclusiones:

- a igual composición, los hidrogeles que presentan bentonita tienen una mayor adsorción de CIP.
- a mayor proporción de alginato de sodio y, por lo tanto, menor proporción de pectina, hay una mayor adsorción CIP.
- para toda composición, los hidrogeles presentan una mayor eficiencia de adsorción en soluciones que presentan mayor concentración de CIP.
- A una misma concentración, sea 10 mg/L, el material que se registró una mayor remoción de CIP fue M6 de un 35%.

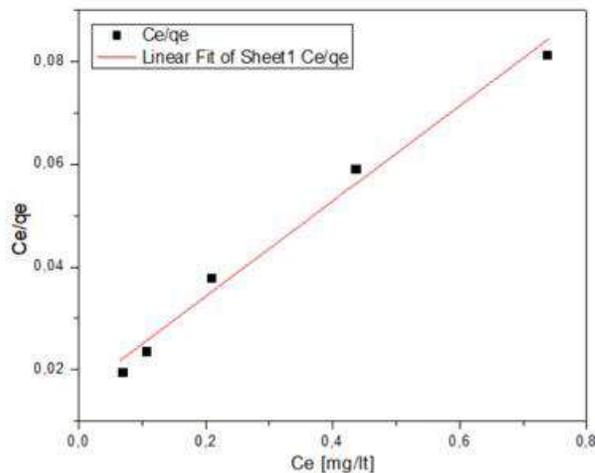
5.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción de los hidrogeles describen cómo los contaminantes interactúan con los materiales adsorbentes y relacionan el equilibrio dado entre ellos. Se utilizaron las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich (D-R) para analizar el comportamiento de adsorción.

Tabla 17. Resultados de coeficientes de isotermas de adsorción

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich			Isoterma de Temkin			Isoterma de D-R		
q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2	A	B	R^2	E'	q_m	R^2
14.58	0.06	0.993	6.58	7.20	0.964	0.5489	0.4152	0.9835	12.91	2.1489	0.962

Como se muestra en la Tabla 17, los coeficientes de correlación de ajuste lineal de las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin fueron muy altos ($R^2 > 0.96$), siendo la que mejor se ajusta la isoterma de adsorción de Langmuir. Por lo que se supone que la adsorción de CIP de los hidrogeles se produce en una superficie homogénea con energía uniforme [94]. La isoterma de Langmuir propone que el proceso de adsorción ocurre sobre una superficie homogénea que contiene sitios activos con energías similares, lo que lleva a una adsorción de adsorbato monocapa. La linealización de la isoterma de Langmuir puede observarse en la Figura 29. A partir de este modelo, se pudo determinar que la capacidad máxima teórica de adsorción q_m fue de 14.58 mg/g:



Equation	$y = a + b \cdot x$		
Weight	No Weighting		
Residual Sum of Squares	1.13957E-4		
Pearson's r	0.98973		
Adj. R-Square	0.96492		
		Value	Standard Error
Ce/qe	Intercept	0.01569	0.00427
Ce/qe	Slope	0.09284	0.01096

Figura 29. Regresión lineal para el modelo de Langmuir

5.4. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La cinética de adsorción describe la tasa de eliminación del adsorbato con el tiempo de contacto, que es una de las características más importantes que representa el procedimiento de adsorción.

El análisis cinético mostró que la adsorción de CIP generalmente se podía dividir en tres etapas: (a) adsorción rápida de CIP en la superficie de los hidrogeles (0–9 h), que se controlaba mediante adsorción química; (b) crecimiento de adsorción lento (9–12 h), que fue controlado por difusión intrapartícula; y (c) CIP balance adsorción-desorción (18–24 h) [98].

Los datos experimentales se analizaron desde un punto de vista matemático con el objetivo de encontrar los parámetros e identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción. Se realizó un análisis de la cinética de adsorción mediante los modelos de pseudo primer y segundo orden. Para predecir si la difusión del adsorbato es la etapa controlante del proceso de adsorción, se utilizó el modelo de difusión intrapartícula.

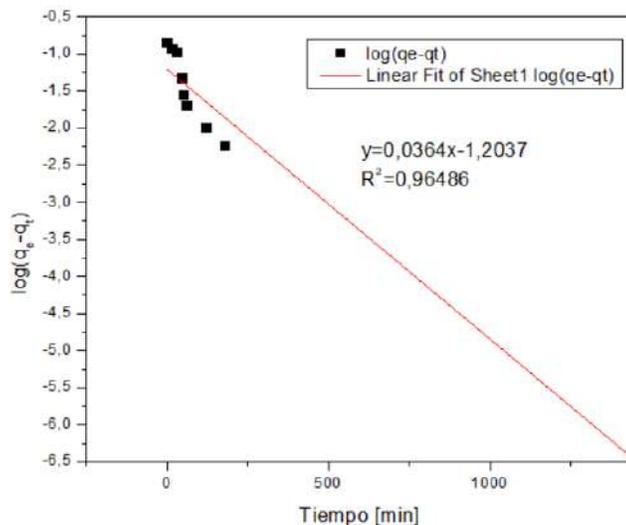


Figura 30. Regresiones lineales para el ajuste del modelo pseudo primer orden

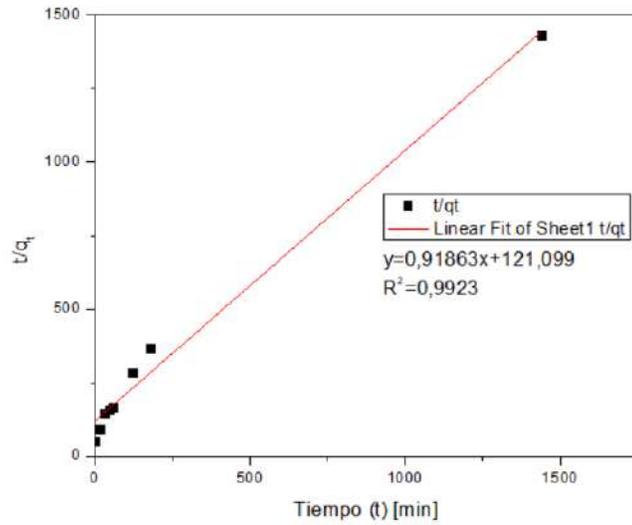


Figura 31. Regresiones lineales para el ajuste del modelo pseudo segundo orden

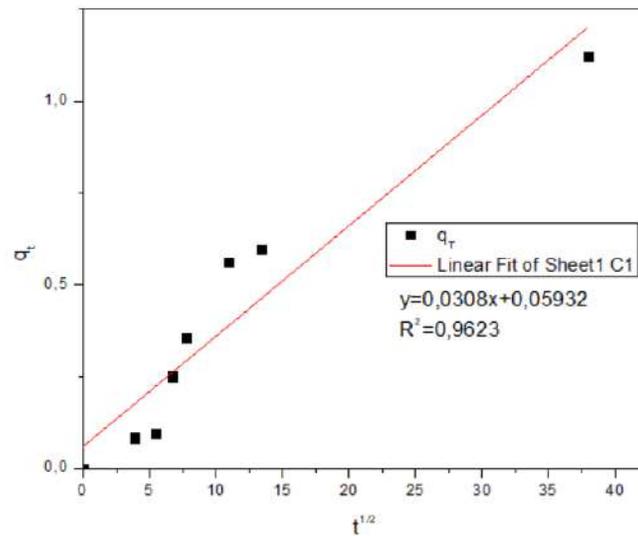


Figura 32. Regresiones lineales para el ajuste del modelo de difusión intrapartícula

Tabla 18. Parámetros de los modelos de pseudo primer y segundo orden y modelo intrapartícula

Modelo pseudo primer orden			Modelo pseudo segundo orden				Modelo de difusión intrapartícula	
q_e [mg/g]	K_1 [min ⁻¹]	R^2	q_e [mg/g]	K_2 [min ⁻¹]	H	R^2	K_p [min ⁻¹]	R^2
3.562	0.019	0.964	2.3654	0.023	0.068	0.9923	0.05	0.9623

La Tabla 18 muestra que el modelo cinético de pseudo-segundo orden tiene el mejor efecto de ajuste de la adsorción de CIP ($R^2=0.9923$), seguido por los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y ecuación del modelo de difusión intrapartícula. Este hallazgo reveló que la ecuación cinética de

pseudo-segundo orden describe de manera más apropiada la adsorción de CIP de estos sistemas. Siendo más generales, Khan y Lo afirman que el modelo cinético de pseudo segundo orden se ajusta mejor a los datos cinéticos de adsorción en la mayoría de los estudios que incluyen hidrogeles como materiales adsorbentes para eliminar contaminantes del agua [28]. Esto indica que las funcionalidades químicas desempeñarían el papel principal en el proceso de adsorción en lugar de las características estructurales de los hidrogeles [96]. Por lo tanto, la adsorción estuvo controlada principalmente por adsorción química [97].

5.5. EFICIENCIA DE REUSO

La capacidad de los hidrogeles para su reutilización se determinó a partir de realizar cuatro ciclos sucesivos de adsorción-desorción. Los valores obtenidos para los hidrogeles correspondientes al sistema M6 al finalizar los ciclos se encuentran en la Tabla 19 y corresponden a condiciones de equilibrio:

Tabla 19. Porcentajes de adsorción de CIP en ciclos de uso.

MUESTRA	Concentración 50ppm CIP				Concentración 500ppm CIP			
	%A1	%A2	%A3	%A4	%A1	%A2	%A3	%A4
V1	45,49	41,92	25,81	6,12	47,85	15,18	10,83	5,34
V2	58,03	50,87	36,55	18,66	53,37	19,91	12,83	8,49
V3	58,65	49,07	38,34	-	58,88	32,85	13,21	-

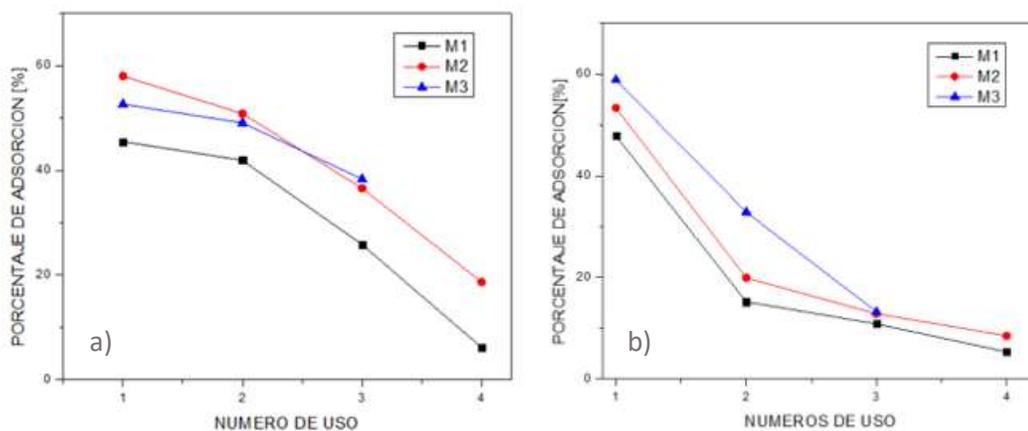


Figura 33. Representación gráfica de porcentaje de adsorción de CIP en función al ciclo de uso para: a) soluciones de concentración de 50ppm de CIP y b) soluciones de concentración 500ppm de CIP

A continuación, la Tabla 20 muestra los valores de capacidad de desorción de los hidrogeles:

Tabla 20. Porcentajes de desorción de CIP en cada ciclo de uso.

MUESTRA	Concentración 50ppm CIP				Concentración 500ppm CIP			
	%D1	%D2	%D3	%D4	%D1	%D2	%D3	%D4
V1	29,13	12,9	10,12	7,89	29,45	13,05	9,59	1,32
V2	78,05	49,38	38,24	25,47	60,13	29,41	19,29	11,54
V3	79,43	50,89	42,03	-	88,87	38,98	27,41	-

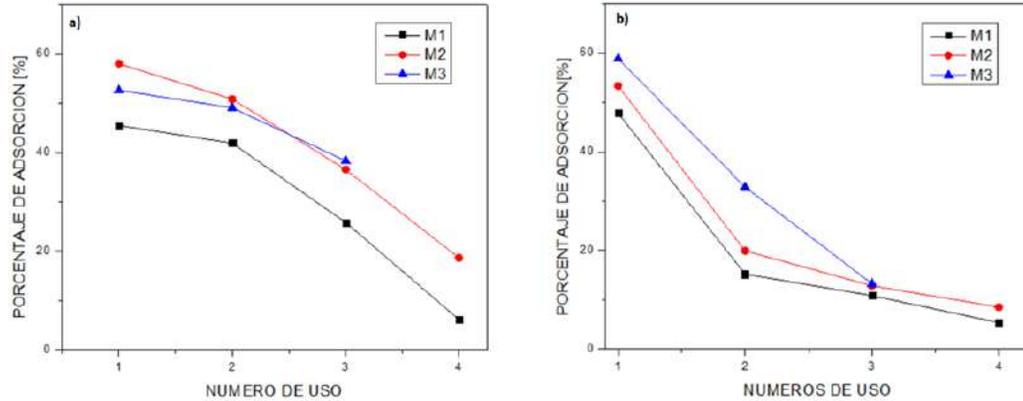


Figura 34. Representación gráfica de porcentaje de desorción de CIP en función al ciclo de uso para: a) soluciones de concentración de 50ppm de CIP y b) soluciones de concentración 500ppm de CIP

Se pudo observar que para el caso de aquellos hidrogeles que se colocaron en solución de KCl como medio de desorción fueron los que mayor capacidad de adsorción-desorción presentaban a lo largo de los ciclos. Sin embargo, al final del ciclo número tres perdieron su estabilidad dimensional. Por lo tanto, los que mejor performance presentaron fueron aquellos que se colocaban en HCl como medio de desorción.

Además, se evaluó la variación del peso de los hidrogeles al inicio y fin de la experiencia. Se puede observar que para el caso de las muestras M1, es decir, aquellos que se colocaron en agua destilada como medio de desorción tuvieron un aumento de peso. Mientras que, para el caso de las muestras M2 hubo una pérdida de peso. Esto puede deberse a que los hidrogeles se disolvieron levemente con el medio de desorción.

Tabla 21. Variación de peso durante el ensayo de reuso de las muestras.

MUESTRA	Concentración 50ppm CIP			Concentración 500ppm CIP		
	PESO INICIAL	PESO FINAL	%PESO	PESO INICIAL	PESO FINAL	%PESO
1	0.38	0.71	186.87	0.36	0.92	252.60
2	0.43	0.34	-19.46	0.36	0.32	-10.39
3	0.38	-	-	0.40	-	-

A vertical strip on the left side of the page shows a grayscale microscopic image of plant cells, likely showing cell walls and internal structures.

CAPITULO 6

ANALISIS

ECONOMICO

6.1. ANÁLISIS EJECUTIVO

El proyecto de inversión presentado a continuación, se realizó para analizar la rentabilidad de la producción de nanocompuestos pectina-alginato de sodio con una membrana externa de quitosano-bentonita para el tratamiento de aguas contaminadas con CIP provenientes de hospitales y centros de salud. La comercialización del producto se realizará en la provincia de Buenos Aires y el mismo se distribuirá en paquetes cerrados de 12 kg cada uno.

A partir del estudio del mercado y del análisis del sector productivo, se determinó la capacidad de producción de la planta y el precio de venta del producto. La producción aumentará año a año, teniendo como objetivo cubrir el 10% del mercado provincial al final de su vida útil, que se estimó en 5 años. Se calculó la Inversión Total necesaria para instalar la planta y ponerla en marcha, conjuntamente con los costos de producción. El precio de venta establecido, de acuerdo al análisis de la competencia, será de US\$ 15 por paquete de nanocompuestos y la Inversión Total necesaria será de US\$ 1.198.841.

En el análisis de rentabilidad se utilizaron dos métodos: uno dinámico y otro estático. La Tasa Interna de Retorno (TIR) es el método dinámico usado. El valor obtenido fue del 32%, que comparándolo con la Tasa de Retorno Mínima Aceptable (TRMA) de 10%, resulta mayor, por lo que puede aconsejarse invertir en el proyecto. Para completar el análisis de rentabilidad se continuó con un método estático: el Tiempo de Repago. Con el mismo se estima el período de tiempo necesario para la recuperación del capital invertido. Efectuando los cálculos correspondientes se llegó a que el tiempo de repago es de aproximadamente 2,15 años, determinándose así, que el proyecto puede considerarse rentable. Se concluyó que la Inversión para la instalación y puesta en marcha de una empresa ubicada en el Parque Industrial General Manuel Savio, situado en la ciudad de Mar del Plata es aconsejable.

6.2. ANTECEDENTES

Una de las técnicas líderes disponible para la reducción de contaminantes en los sistemas acuosos es la adsorción y que está ganando terreno en las tecnologías de tratamiento de aguas debido a su eficacia en la eliminación de fármacos, que en su mayoría no se pueden eliminar o remover simplemente con los métodos convencionales [99].

La mayoría de los procesos de tratamiento requieren grandes inversiones financieras para su instalación y operación e incluso, el adquirir nueva tecnología para el tratamiento de aguas residuales es difícil (y en algunos casos imposible) [100]. Un proceso adecuado de eliminación de contaminantes se puede llevar a cabo a través de la adsorción, lo que resulta en la obtención de agua residual de

una mayor calidad utilizando un proceso económicamente factible. Entre muchos métodos diferentes, la adsorción es uno de los métodos generalmente aceptados debido a su versatilidad, conveniencia y simplicidad [99].

El carbón activado es el adsorbente más utilizado debido a su alta capacidad de adsorción, por lo que se considera un adsorbente convencional. Sin embargo, el alto costo de la producción del carbono activado limita su aplicación en el tratamiento de aguas residuales. Además, su elevada retención de los contaminantes en su estructura limita su posterior regeneración y reúso. Estos son aspectos que limitan su aplicación a gran escala [101].

Además, en los últimos años, se incrementó la preocupación internacional hacia los problemas asociados con los líquidos residuales que ocurren en los centros médicos debido a la posible propagación de enfermedades y riesgos ambientales como consecuencia de la falta de un tratamiento adecuado. Estos problemas, por lo tanto, van más allá del campo técnico-sanitaria e involucran aspectos sociales, económicos, políticas y ecológicos, entre otros [102].

La composición de las aguas residuales de centros de salud presenta mayor o menor variabilidad cuando son vertidas a la red cloacal debido a la gran diversidad de sustancias químicas y biológicas eliminadas en el alcantarillado. Por lo que, tanto los residuos sólidos como los efluentes de los hospitales representan un impacto en la salud pública, cuya magnitud ha sido evaluada recientemente en la comunidad científica [103].

Por lo tanto, hay una creciente necesidad en la búsqueda de adsorbentes, renovables, de bajo costo, preferentemente amigables con el medio ambiente y disponibles localmente para la remoción de fármacos de aguas provenientes de centros de salud, especialmente CIP.

6.3. 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.

Por lo tanto, 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 tener en cuenta no sólo en la evaluación del proyecto de instalación, sino en la estrategia de construcción y operación de la unidad económica [104].

En este caso, el mercado estará constituido por el sector de salud, específicamente a hospitales ya que son los establecimientos en los que se concentra el uso y, por ende, el desecho de CIP. En el caso de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, las aguas residuales procedentes de los centros de salud no son tratadas in situ, sino que se transportan a través del sistema cloacal y se vierten, con un mínimo tratamiento, en el Río de La Plata. Siendo este río la principal fuente de abastecimiento de agua potable para una población de aproximadamente 10 millones de habitantes [104].

En la provincia de Buenos Aires hay un total de 2302 de establecimientos de salud públicos registrados [107].



Figura 35. Representaciones gráficas de los establecimientos de salud públicos registrados en el 2021. a) Establecimientos de salud por internación; b) Establecimientos de salud por dependencia; c) Establecimientos de salud por región sanitaria [107].

Tabla 22. Cantidad de centros de salud en función de la región sanitaria

REGIÓN SANITARIA	TOTAL DE ESTABLECIMIENTOS
I	210
II	133
III	92
IV	161
V	388
VI	391
VII	206
VIII	196
IX	126
X	126
XI	193
XII	72

Los hospitales consumen un volumen diario de agua bastante significativo. Mientras que el consumo doméstico de agua a nivel internacional se sitúa alrededor de 150 litros por persona⁻¹ por día⁻¹, el valor admitido para los hospitales se encuentra dentro del rango de 400 a 1200 litros cama⁻¹ día⁻¹

[107]. En el que puede estimarse que el 80% del volumen de agua consumido en un hospital es un día correspondiente a la generación de agua residuales [108]. Por lo que, el volumen de aguas residuales generadas es de 250 a 1400 litros cama⁻¹ día⁻¹ [107]. Haciendo un promedio entre ambos valores, el volumen de agua residual generado por hospital es de 825 litros.

En el caso del Hospital de Clínicas José de San Martín, el Hospital Escuela de la Universidad de Buenos Aires, se fundó hace más de 100 años. El actual edificio fue inaugurado en 1970 y tiene una superficie de 130.000 metros cuadrados. Este es un hospital de alta complejidad con un área geográfica de acción muy amplia. Los pacientes que utilizan este servicio hospitalario son habitantes de la Ciudad de Buenos Aires y de los municipios vecinos. En este hospital trabajan aproximadamente 2.800 personas, entre profesionales de la salud, técnicos y empleados. Funciona además una importante área docente, lo que implica concurrencia de alumnos, docentes y becarios. Las camas-día disponibles, período de 24 horas durante el cual una cama de hospital se mantiene a disposición para el uso de pacientes internados, actualmente son 401. El volumen de agua por día necesario para el funcionamiento del hospital es de aproximadamente 705 metros cúbicos. Este volumen se transforma en un líquido residual cuyas características no han sido estudiadas [106].

Por lo tanto, si asumimos que cada hospital genera 825 litros por persona por día de aguas residuales diariamente y son 2.302 centros de salud, se deberá tratar 1.899.150 litros por día, 693.000.000 litros al año. Se plantea abastecer en el primer año un 2% de la demanda provincial, aumentando dicho valor en los años siguientes hasta alcanzar un 10%. Se construirá una planta con la posibilidad de ampliarla en un futuro. Al conocer la demanda anual, en términos de litros de agua residual, se realizó una correlación de dicho volumen con el número de nanocompuestos necesarios teniendo en cuenta la relación adsorbente/solución utilizada en los ensayos experimentales, obteniendo como resultado: 0,4kg de adsorbente sirven para tratar 1 litros de agua. A continuación, se tabulan los resultados (Tabla 23).

Tabla 23. Producción de nanocompuestos en cada año de la vida útil del proyecto

Años	1	2	3	4	5
<i>Mercado a cubrir</i>	2%	4%	6%	8%	10%
<i>Agua a tratar [lt]</i>	13.870.000	27.740.000	41.610.000	55.480.000	69.350.000
<i>Cantidad adsorbente [tn]</i>	554,8	1.109,60	1.664,40	2.219,20	2.774,00
<i>Cantidad de paquetes de 12kg</i>	46.234	92.467	138.700	184.934	231.167

6.4. INGENIERÍA DE PRODUCCIÓN

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

Se planteó un proceso de producción de hidrogeles por goteo a través de un cabezal “tipo spray” para obtener un material lo más esférico posible y con el fin de simular las condiciones a escala laboratorio.

6.4.1. 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 plan de ventas proyectado. Entonces, es necesario construir una planta con una capacidad mayor al punto de operación máximo (2.774 toneladas), para atender las demandas extraordinarias y posibles imprevistos. La capacidad de la planta será diseñada para producir 3.000 toneladas de material adsorbente por año. La misma se producirá de lunes a viernes, 20 días al mes, 12 meses al año.

6.4.2. PROCESO DE PRODUCCIÓN

Es el proceso técnico que se utiliza en el proyecto para obtener los bienes a partir de insumos y se identifica como la transformación de una serie de materias primas para convertirlas en artículos mediante una determinada función de manufactura.

En la Figura 36 se presenta la secuencia de las operaciones a las que se someten los insumos desde su estado inicial hasta llegar a obtener los productos en su estado final.

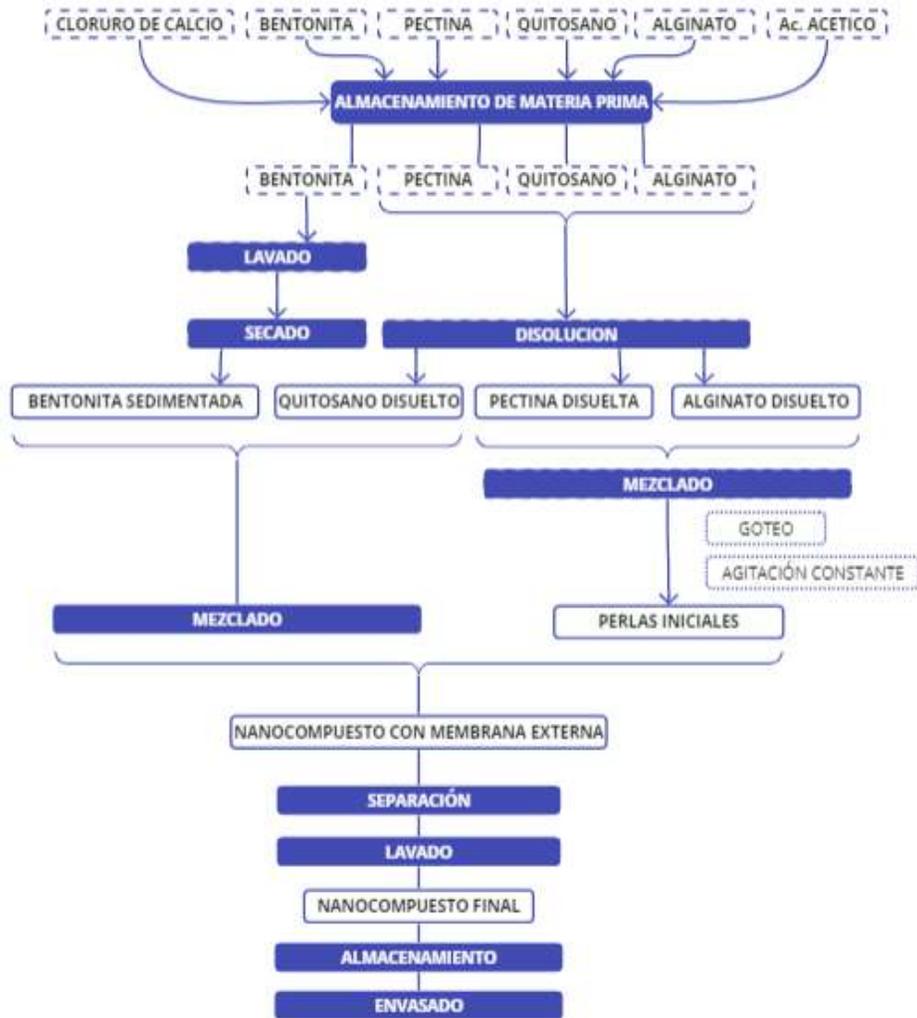


Figura 36. Diagrama de flujo del proceso de producción

6.4.3. LOCALIZACIÓN

La planta se ubicará en el Parque Industrial General Manuel Savio, situado en la ciudad de Mar del Plata. El mismo se encuentra en un nudo de vías de comunicación que permite la ágil vinculación con otras localidades y con terminales de trenes, puerto y aeropuerto, lo que permitiría en el futuro una rápida conexión con el MERCOSUR y el resto de los mercados. El predio cuenta con lotes de distintas superficies, con dimensiones adecuadas para cualquier requerimiento. Debido a que la presentación del proyecto tiende al desarrollo económico de la región se posibilita la obtención de lotes en forma gratuita. Además, radicarse en el Parque Industrial General Savio significa quedar liberado de obligaciones municipales como Derecho de Construcción, de Oficina y Habilitación, tasas por Seguridad e Higiene, y por Alumbrado,

Limpieza y Conservación de la Vía Pública. La exención abarca también impuestos provinciales: Ingresos Brutos, Inmobiliario, Automotores y Sellos de los contratos derivados de la radicación.

6.4.4. DISEÑO PRELIMINAR DE LA PLANTA

Con el fin de determinar la superficie necesaria para llevar a cabo el proceso productivo se diseñó la distribución óptima de las instalaciones (Fig. 37). Para la creación del diseño se tuvieron en cuenta: el tamaño de los equipos, el almacenamiento necesario para materias primas y productos terminados, la cantidad de empleados y los sectores complementarios para estos.

- Almacén de materias primas (8m x 8m): Se almacenarán únicamente los insumos para la producción (alginato de sodio, cloruro de calcio, tanques de agua desionizada, etc). Posee un acceso desde el exterior para la recepción de materia prima y se conecta con la zona de producción mediante un pañol.
- Pañol (4m x 8m): Se almacenarán todos aquellos insumos relacionados con la producción, mantenimiento y limpieza de la planta.
- Zona de producción (2,5m x 2m): Se encontrarán los reactores y tamices. Además, se realizará el envasado del producto. Por ese motivo, existe una conexión al exterior a fin de cargar los camiones con el producto terminado.
- Laboratorio (5m x 5m): Se llevarán a cabo las labores de investigación y desarrollo.
- Sectores del personal: el resto de la superficie será ocupada por sectores para el personal: oficinas, comedor, baños y vestuarios.

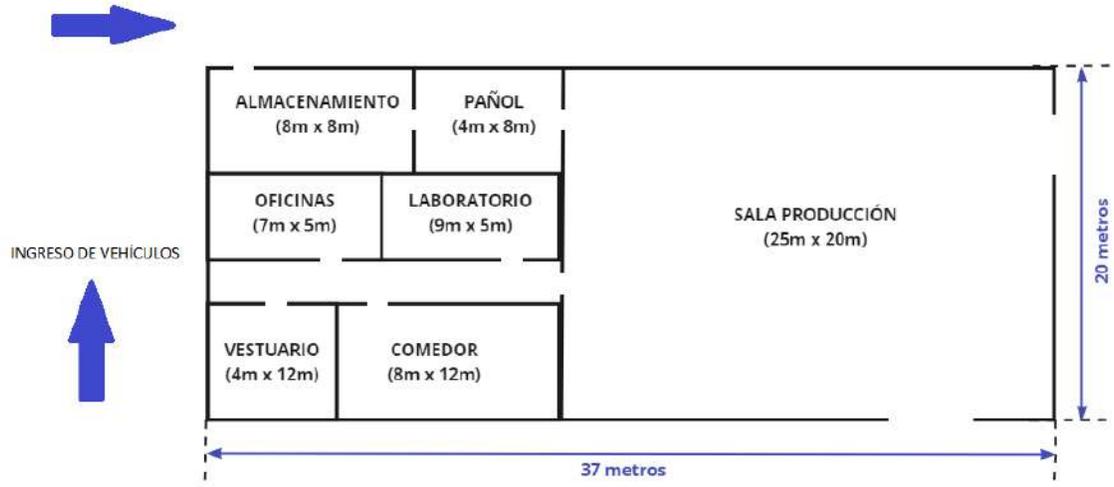


Figura 37. Diseño preliminar de la planta

6.4.5. ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS

La elección del tipo y capacidad de los equipos se basó en el trabajo de laboratorio. A partir de la cantidad de materia prima y soluciones utilizadas, se estimó a escala industrial lo necesario para producir los nanocompuestos requeridos para abastecer el mercado anteriormente planteado.

- Hidrociclón: es el encargado del lavado de la bentonita. Este equipo consta de un tanque, al cual se le agrega agua y luego bombea una pulpa constituida de impurezas y suciedad de la arcilla como un hidrociclón. Se precisará un equipo pequeño de 1 m³/h. (modelo FX25).
- Criba vibratoria. Una vez obtenida la arcilla limpia, se manda a una criba escurridora en donde se elimina el agua.
- Reactor industrial tipo batch: Consiste en un reactor con un agitador que homogeniza la mezcla. Se requiere cuatro reactores en serie con capacidad de 1000 L y agitación de 300 rpm. En tres de ellos se producirá la disolución de los polímeros (pectina, alginato de sodio y quitosano), Luego, en el reactor en el que se encuentra el quitosano se incorporará la bentonita sedimentada para su posterior homogeneización. Mientras que, en un cuarto reactor se producirá la solución 25% alginato – 75% pectina. La salida de este reactor deberá tener un cabezal de “tipo lluvia” que permita el goteo continuo de los nanocompuestos. De esta manera se simulará el goteo realizado en el laboratorio con pipeta Pasteur.

- Tanque industrial: Se necesitarán 2 tanques verticales con una capacidad de 1000 L y con agitadores de flujo radial. La agitación será de 200 rpm. En uno de ellos es donde se realizará el goteo de las perlas sobre la solución de CaCl_2 20% y en el otro, es donde se sumergen los nanocompuestos iniciales en la solución quitosano-bentonita para formar la membrana externa.
- Tamizadora: Para realizar la separación y lavado de partículas que luego serán depositadas en la cinta transportadora. Se necesitarán dos: una que realiza la separación del nanocompuesto inicial con el CaCl_2 y otra que realice la separación del nanocompuesto con membrana externa de la solución quitosano-bentonita.
- Cintas transportadoras: Una de las cintas se encargará de llevar los nanocompuestos desde la zona del primer tamizado hasta el tanque de quitosano-pectina. Una vez finalizada la formación de la membrana, una segunda cinta se encargará de trasladarlas hasta la zona de lavado.
- Empaquetadora: máquina envasadora la cual será la encargada de sellar los nanocompuestos en paquetes individuales de 12 kg cada uno. Este tipo de envasadora se utiliza, generalmente, para el envasado de pellets, haciéndolo adecuado para este tipo de material.
- Elevador eléctrico: se utilizará para el transporte de materia prima, especialmente contenedores de agua.
- Elevador hidráulico manual: se utilizará para el transporte de materias primas o productos terminados.
- Tanque de agua: Debido a los volúmenes de agua necesarios para la producción resulta necesario adquirir un tanque de agua donde se almacene la cantidad de agua necesaria para la producción semanal. Luego se trasladará a la zona de producción en contenedores de menor capacidad.

6.4.6. ESTRUCTURA ORGANIZACIONAL

En toda organización es necesario conocer las relaciones que existen entre los elementos que la conforman, así como las posiciones y funciones que realiza cada uno de estos. Un organigrama es la representación gráfica y esquemática de la estructura organizacional en la

que se muestran las relaciones que guardan entre sí los órganos que la componen. En la Figura 38 se muestra el organigrama de la empresa.

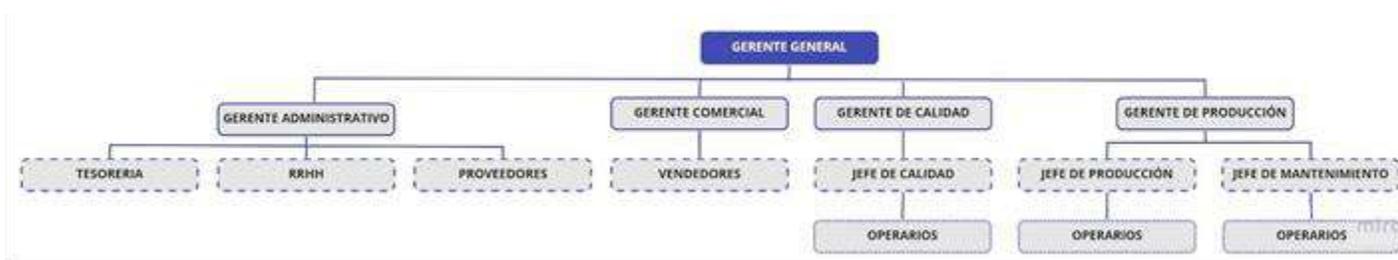


Figura 38. Propuesta de organigrama para la empresa

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.

6.4.7. 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 contaminantes en aguas.

El agua es uno de los pilares fundamentales de toda sociedad, por lo que resulta primordial contar con todos los recursos necesarios para poder asegurar agua potable a toda la población [101]. Es por ello, indispensable, que el país posea una industria nacional capaz de proveer los insumos necesarios para garantizar en todas sus regiones, agua apta para el consumo humano. Para lograr este objetivo es necesario preparar materiales capaces de remover y/o tratar contaminantes, tanto en aguas que los contengan como en procesos de tratamiento de efluentes industriales, previo a su disposición final [103]. Su uso efectivo beneficia a toda la sociedad al 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 promisoriosa por tener un gran impacto ambiental positivo [104].

Por otro lado, el desarrollo de hidrogeles podría impulsar la industria nacional, ya que éste es un recurso natural obtenido de los exoesqueletos de crustáceos que son desechados en gran cantidad en Argentina. Este desarrollo llevaría a la generación de nuevos puestos de trabajo al instalar una nueva industria nacional que requerirá de mano de obra. Por otro lado, la producción de hidrogeles biodegradables, obtenidos a partir de recursos de bajo costo, para la remediación de aguas residuales provenientes de hospitales y centros de salud mitigaría los efectos negativos de fármacos presentes en agua, reduciendo en gran medida la contaminación del suelo y agua.

6.5. PLAN DE NEGOCIOS

6.5.1. 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.

6.5.2. HERRAMIENTA DE ANÁLISIS: ANÁLISIS FODA

Para el análisis FODA (Fortalezas, Oportunidades, Debilidades y Amenazas), herramienta empleada para conocer la situación presente de la empresa [104], 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 24 se detalla el análisis FODA realizado.

Tabla 24. Análisis FODA: Fortalezas, oportunidades, debilidades y amenazas

	POSITIVAS	NEGATIVAS
	<i>Fortalezas</i>	<i>Debilidades</i>
INTERNAS	F1 Producto de bajo costo F2 Uso de tecnología F3 Producto de bajo costo y amigable con el medio ambiente	D1 Empresa nueva sin posición en el mercado D2 Operarios nuevos sin experiencia
	<i>Oportunidades</i>	<i>Amenazas</i>
EXTERNAS	O1 Producto novedoso O2 Impacto ambiental positivo	A1 Se desconoce la problemática con el CIP A2 Inestabilidad económica y política

6.5.3. 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 25.

Tabla 25. Matriz FODA: Estrategias FO, FA, DO y DA.

	FORTALEZAS	DEBILIDADES
	<i>Estrategias FO</i>	<i>Estrategias DO</i>
OPORTUNIDADES	(F1,F3;O1,O2) Extensión hacia otras sectores industriales o hacia otras provincias/países	(D2;O1) Plan de capacitación para nuevos empleados.
	<i>Estrategias FA</i>	<i>Estrategias DA</i>
AMENAZAS	(F2; A1) Desarrollo de ideas innovadoras. (F1, F2; A1, A2) Posibilidad de adaptación a la necesidad del cliente	(D1; A1) Campañas publicitarias. Podrían ser tanto en páginas web como en revistas especializadas o en ferias de empresas que brinden productos similares/competitivos.

6.6. EVALUACIÓN ECONÓMICA

6.6.1. ANÁLISIS DE INVERSIÓN

Para llevar a cabo la producción de los hidrogeles es necesario realizar un análisis de la inversión, en la cual se evalúan aspectos como el capital necesario para ejecutar el proyecto y la rentabilidad del mismo.

En la Tabla 26 se detallan los equipos y cantidad requerida de cada uno de ellos, junto con la estimación de la inversión para su compra.

Tabla 26. Descripción de equipos requeridos

EQUIPOS	MARCA	CANTIDAD	COSTO POR UNIDAD [US\$]
<i>Hidrociclón</i>	WALKER Pumps	1	700
<i>Criba vibratoria</i>	JXSC	1	6000
<i>Reactor químico</i>	MyV Mixing	4	7500
<i>Tanque industrial</i>	MyV Mixing	2	6000
<i>Tamizadora</i>	KARAT	2	4250
<i>Cinta transportadora</i>	Interroll	2	2500
<i>Envasadora vertical</i>	CORETAMP	1	4500
Costo total de equipo			66700

El costo total de los equipos es de USD 66.700, sin embargo, este valor no incluye su instalación. El monto de instalación es función de la complejidad de los equipos y del tipo de planta donde se los instala. Considerando que la ingeniería del proceso es inmediata, la instalación puede estimarse como un 20% del valor de los equipos [109]. De esta manera, la inversión total en equipos instalados (IE) es de USD 80.040.

Para la calcular la inversión fija (IF) se utilizó el método de estimación por factores, mediante el cual puede extrapolarse dicho valor de un sistema completo a partir del precio de los equipos principales instalados (IE) con un error de 10 – 15% del valor real.

Para la planta se prevé construir un galpón metálico. Según el consejo profesional de Agrimensores, Ingenieros y Profesiones afines, el costo del m² es de USD 465, como puede observarse en la Tabla 27.

Tabla 27. Costos de construcción en Mar del Plata en el mes de septiembre 2022

TIPO	SUPERFICIE[m²]	COSTO TOTAL [\$]	COSTO POR m²
<i>Vivienda FONAVI</i>	44	5,986,915.37	136,066.26
<i>Vivienda 2 plantas</i>	249	32,255,497.22	129,540.15
<i>Galpón Hº Aº</i>	600	52,872,045.26	80,109.16
<i>Galpón metálico</i>	660	50,418,314.29	76,391.39
<i>Edificio</i>	1,62	224,167,749.75	138,375.15

Por lo tanto, teniendo en cuenta la cantidad de metros de construcción es de 750 m², se obtiene el valor de edificación, que es de USD 348.750.

En la Tabla 28 se detallan los valores asumidos para los factores directos e indirectos y su categorización [109].

Tabla 28. Factores asumidos para los componentes de la Inversión Fija

	COMENTARIO	INDICE
Componentes directos		
<i>Tuberías de Proceso</i>	Sólidos y fluidos	0,2
<i>Instrumentación</i>	Parcialmente automatizada	0,075
<i>Edificios de fabricación</i>	= 750m ² * 465\$/m ²	-
<i>Plantas de servicios</i>	Plantas totalmente nuevas	0,625
<i>Conexiones entre unidades</i>	Entre unidades de servicios	0,025
FD		0,925
Ingeniería y construcción		
<i>Tamaño</i>	Inmediata	0,275
<i>Contingencias</i>	Mediana	0,1
	Variaciones Imprevistas	0,25
FI		0,625

Calculado el IE junto a los factores asumidos para los distintos componentes de la inversión (Tabla 10) se determinó que la Inversión Fija (IF) es: US\$ 839.855,25. La misma se obtuvo a partir de la Ecuación 14.

Ecuación 14

$$I_F = I_E * \left(1 + \sum F_{DIRECTOS} \right) * \left(1 + \sum F_{INDIRECTOS} \right)$$

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.

Con respecto al terreno, como se mencionó anteriormente, la planta se ubicará en el Parque Industrial General Manuel Savio que posibilita la obtención de lotes en forma gratuita en aquellos casos en que los proyectos tienden al desarrollo económico de la región. Debido a que el criterio de elección de estos proyectos no es claro y a que no se encuentran estimaciones de precios, se asume que el valor del terreno es de USD 250.000. De esta forma, a partir de la ecuación 12, se obtiene la inversión fija total (I_{FT}) de USD 1.089.855,25.

Ecuación 15

$$I_{FT} = I_F + TERRENO$$

Por último, para obtener la inversión total (I_T) es necesario realizar la estimación del capital de trabajo (I_W). El mismo se considera como el capital adicional con el que se debe contar para que el proyecto comience a funcionar, esto es financiar la producción antes de percibir ingresos por ventas. El mismo puede estimarse como un 10% de la I_{FT} en ausencia de otros datos, obteniendo de esta manera un I_W de USD 108.985. Finalmente, se obtiene una inversión total de USD 1.198.840,25 obtenida a partir de la Ecuación 13.

Ecuación 16

$$I_T = I_{FT} + I_W I_T = I_{FT} + I_W$$

Además, se definió el precio de venta de los hidrogeles en 10 USD/kg.

6.6.2. ANÁLISIS DE COSTOS

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

6.6.2.1. COSTOS VARIABLES

- **MATERIA PRIMA:** Las materias primas necesarias, la cantidad necesaria y su precio, provenientes de diferentes entidades, se detallan en la Tabla 29. El costo total unitario de materia prima es de 22,65 US\$/kg.

Tabla 29. Precio y cantidad de materias primas necesarias para la producción de nanocompuestos

MATERIA PRIMA	PRECIO [US\$/kg]	CANT REQUERIDA POR kg	
		HIDROGEL	COSTO [US\$]
Quitosano [kg]	36	0,02	0,72
Pectina [kg]	16	0,1875	3
Alginato de sodio [kg]	20	0,0625	1,25
Bentonita [kg]	1,5	0,02	0,03
CaCl ₂ [lt]	17,5	1	17,5
Ácido acético [lt]	0,75	0,2	0,15
Agua destilada [lt]	0,016	10	0,16

- **ENVASES:** El envase consiste en bolsas de polietileno, cuyo precio es de 0,5 USD/m². Debido a que por m² de bolsa se envasan 5 kg de hidrogeles y que el

producto se distribuirá en bolsas de 12 kg, el precio unitario del envase corresponde a 0,1 USD/Kg.

- **MANO DE OBRA:** Dicho costo incluye los sueldos de los operarios y/o empleados cuyos esfuerzos están directamente asociados al producto elaborado. El personal de la empresa se encuentra conformado por 8 operarios, un responsable del abastecimiento, un encargado del laboratorio, un jefe de producción y un gerente administrativo. Dos de los operarios se encargarán de las tareas de transporte, tanto de materia prima como de producto terminado y su envasado. Además, deberán mantener el almacén y depósitos ordenados y limpios. Dos operarios serán los encargados de los tanques, y deberán contar con capacitación para manejar los equipos. Otros dos operadores se encargarán de los equipos de tamización, también deberán contar con capacitación. Los últimos dos operarios se encargarán del sector de lavado y envasado. Los costos de mano de obra de los operarios se presentan en la Tabla 30.

Tabla 30. Costos de mano de obra para operarios vigentes a partir de octubre 2022

EMPLEADO	SALARIO BÁSICO [\$]	SUMA FIJA SOLIDARIA [\$]	SALARIO BRUTO[\$]	CARGAS SOCIALES (40%) [\$]	COSTO TOTAL [\$]
Operario cat. B	74.950,07	28.383	103.333,07	41.333,23	144.666,30
Operario cat. A	87.391,80	28.383	115.774,80	46.309,92	162.084,72

Los cuatro operarios que no deberán contar con capacitación se encuentran en la categoría B y los cuatro que deberán contar capacitación en la categoría A. Teniendo en cuenta la cotización del dólar al día de hoy el costo de la mano de obra de los operarios es de USD 7.422,59 el primer año.

- **SUPERVISIÓN:** El costo de supervisión comprende los salarios del personal responsable de la supervisión directa de las operaciones. Para la capacidad de diseño (100%) se requieren dos supervisores, cuyo salario se estima como un 25% del costo de mano de obra.
- **SERVICIOS:** La demanda eléctrica de la planta es menor a 50 KW. Por tal motivo se calculan los gastos con el cuadro tarifario para la categoría de demandas medianas (Fig. 39).

T2 - MEDIANAS DEMANDAS			
(de 10 KW a menos de 50 KW de demanda)			
	T2BT	T2MT	
CARGO FIJO	1332.41	2018.80	\$/mes
CARGO POR POTENCIA EN PICO	349.00	253.07	\$/KW mes
CARGO POR POTENCIA FUERA PICO	256.06	215.01	\$/KW mes
CARGO VARIABLE POR ENERGÍA EN PICO	5.4526	5.3304	\$/KWh
CARGO VARIABLE POR ENERGÍA FUERA DE PICO	5.1990	5.1277	\$/KWh

Figura 39. Cuadro Tarifario de Edea [112].

Se tiene en cuenta la tarifa de bajo consumo (T2BT). Además, se consideró que todos los equipos trabajan en horario de resto o fuera de pico (de 8 a 17 h), En base a esto y el consumo de los equipos se creó la Tabla x, de donde se obtiene el costo de electricidad de los equipos. En la Tabla 31, en base a la iluminación que establece la legislación para sectores industriales, se obtiene el consumo de electricidad por iluminación.

Tabla 31. Costo de electricidad por equipo

EQUIPO	POTENCIA [kW]	CANTIDAD	HORA EN USO	CONSUMO [kW/día]
Hidrociclón	0,75	1	2	1,5
Criba vibratoria	0,3	1	1	0,3
Reactor químico	0,85	4	8	27,2
Tanque secundario	0,5	1	4	6
Tanque principal	1	1	2	6
Tamizadora	0,525	2	2	3,15
Cinta transportadora	0,5	2	4	4
Envasadora vertical	2,2	1	2	4,4
Total consumo equipos día [kW]				52,55
Total consumo equipos mes [kW]				1051
Cargo por potencia [\$/Kw mes]				269119,06

Tabla 32. Costo de electricidad por iluminación para cada sector

SECTOR	ILUMINACION	SUPERFICIE [m2]	POTENCIA [W]	CONSUMO [kW/día]	CARGO POR POTENCIA	CARGO VARIABLE	COSTO[\$/mes]
Producción	500	500	1300	8	13,5	2,48	0,035
Depósito	100	96	107	8	0,9	2,48	0,035
Laboratorio	500	25	139	8	1,1	2,48	0,035
Otras áreas	200	200	325	8	2,1	2,48	0,035

Por último, se calculó que por día en la planta se utilizan 40 m³ de agua a la máxima capacidad de producción. El costo del servicio de agua resulta de 58.102

\$/año considerando la tarifa actualizada (2022) de OSSE (Obras Sanitarias S.E) de Mar del Plata, que es de 35,23 \$/m³.

Estos costos se pasaron a dólares según la cotización a la fecha (noviembre 2022) debido a que los precios de los equipos y la materia prima están expresados en esta moneda. Cabe aclarar que no fue tomada en cuenta la variabilidad del tipo de cambio.

- **MANTENIMIENTO:** Se estimó el costo de suministros como un 5 % de la inversión fija. Este gasto contempla los materiales para los equipos (ej. aceites), materiales para el personal (ej. guantes), materiales que no fueron contemplados en las materias primas y materiales de limpieza.
- **SUMINISTROS:** Incluye los materiales utilizados por la planta industrial excluyendo los ítems que ya fueron considerados en los rubros correspondientes a materia prima, materiales de reparación o embalaje. Se incluyen material de vidrio, guantes, reactivos y material de limpieza. Este costo se estimó como un 0,75% de la inversión fija.
- **LABORATORIO:** Se instalará dentro de la planta un laboratorio de análisis de calidad, investigación y desarrollo. Para este rubro se considerará un 10 % del costo de mano de obra para los gastos. Además, se abonará mensualmente el salario del encargado del laboratorio. Nuevamente como no se encuentra este valor en el convenio, se estimará un sueldo un 15 % mayor que los operarios de categoría A.

A continuación, en la Tabla 33, se especifican los costos de producción variables.

Tabla 33. Costos variables (CVT)

COSTOS VARIABLES [USD]					
Año	1	2	3	4	5
<i>Punto de operación[Tn]</i>	554,8	1109,6	1664,4	2219,2	2774
<i>Materia prima</i>	12.566,22	25.132,44	37.698,66	50.264,88	62.831,10
<i>Envases</i>	55,48	110,96	166,44	221,92	277,40
<i>Mano de obra</i>	108.369,08	216.738,17	325.107,25	433.476,34	541.845,42
<i>Supervisión</i>	27.090,88	54.181,77	81.272,65	108.363,54	135.454,42
<i>Servicios</i>	8.359,00	244.089,81	366.134,71	488.179,62	610.224,52
<i>Mantenimiento</i>	613.092,84	1.226.185,67	1.839.278,51	2.452.371,34	3.065.464,18
<i>Laboratorio</i>	91.963,65	183.927,30	275.890,94	367.854,59	459.818,24
CVT	861.497,15	1.950.366,11	2.925.549,17	3.900.732,22	4.875.915,28

6.6.2.2. COSTOS FIJOS

- **SEGUROS:** Se estimó el costo de seguros como 1 % de la inversión fija. Resulta necesario por el valor de los equipos, en caso de daño o incendio, y los insumos, en caso de robo o incendio.
- **IMPUESTOS:** Corresponden a los impuestos fijos a la propiedad. Debido a que la planta se instalará en el Parque Industrial General Manuel Savio y que radicarse en el mismo implica la exención de varios impuestos, este costo se estima como un 1% de la inversión fija.
- **ADMINISTRACIÓN Y DIRECCIÓN:** Incluye los costos de servicios adyacentes a la planta de producción, pero que no están en relación directa con ella. Es decir, comprende los gastos de administración de la empresa (salarios del personal administrativo y gastos generales), gastos de insumos y servicios (telefonía, internet) y gastos de dirección de la empresa (salario de gerentes, pago de servicios de asesoramiento legal, contable y de auditoría, servicio médico y de seguridad). Se estima como el 30% del costo de mano de obra. Debe tenerse en cuenta que debido a que el costo de mano de obra es variable, para calcular este costo fijo debe llevarse el valor de la mano de obra a la capacidad de diseño, es decir, al 100% de la capacidad de producción.

- **COSTOS DE DEPRECIACIÓN:** El costo de depreciación se estimó utilizando el método de la línea recta (ver Ecuación 14) donde n es la vida útil del proyecto (5 años). Este es el método más simple en la aplicación y el más ampliamente usado. Se consideró un valor residual al final de la vida útil (L) igual al 30% de la inversión fija.

Ecuación 17

$$\text{Costo de depreciación anual} = \frac{1}{n} * (I_F - L)$$

- **VENTAS Y DISTRIBUCIÓN:** Se considera que los gastos son medios porque existe poco personal de ventas, por lo que el gasto en salarios y transporte no será elevado. Se estima como un 2,5% de las ventas totales (al 100% de la capacidad de diseño).
- **INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO:** Se llevarán a cabo actividades de investigación y desarrollo orientadas a la innovación del producto y de los procesos. Sin embargo, este costo es bajo debido a que se consideran gastos para mejoras del diseño existente y eventual producción de nuevos productos. Por lo tanto, se estima como un 1% del valor de los ingresos por ventas anuales.

En la Tabla 34 se detallan los montos obtenidos para cada costo fijo.

Tabla 34. Costos fijos (CFT) de producción en USD

COSTOS FIJOS [USD]	
<i>Depreciación</i>	117.579,74
<i>Costos de inversión Impuestos</i>	8.398,55
<i>Seguros</i>	8.398,55
<i>Ventas y distribución</i>	315.000,00
<i>Administración y dirección</i>	20.048,28
<i>Investigación y desarrollo</i>	90.000,00
CFT	559.425,12

6.7. ANÁLISIS DE RENTABILIDAD

Para evaluar la rentabilidad del proyecto se confeccionó el cuadro de fuentes y usos de fondos (ver Tabla 35). Se utilizó una tasa impositiva (t) del 35% y una tasa de rentabilidad mínima aceptable (TRMA) del 10%. Finalmente, se consideró un precio de venta de 30 USD.

Tabla 35. Cuadro de fuentes y usos de fondo del proyecto [USD]

AÑO	1	2	3	4	5
Porcentaje de utilización	18,5	37	55,5	74	93
Producción [U/año]	46234	92.467,00	138.700,00	184934	231.167
FUENTES					
IT	1.198.840,78				
Ventas netas	693.510	1.387.005	2.080.500	2.774.010	3.467.505
TOTAL(a)	1.892.350,78	1.387.005	2.080.500	2.774.010	3.467.505
USOS					
IFT	1.089.855,25				
IW	108.985,53				
Costo variable total	69351	138700,5	208050	277401	346750,5
Costo fijo (s/dep)	441.845,38	441.845,38	441.845,38	441.845,38	441.845,38
TOTAL (B)	1.710.037,16	580.545,88	649.895,38	719.246,38	788.595,88
BNAI	182.313,62	806.459,12	1.430.604,62	2.054.763,62	2.678.909,12
Impuestos	117579,735	117.579,74	117.579,74	117.579,74	117.579,74
BN	64.733,89	688.879,39	1.313.024,89	1.937.183,89	2.561.329,39
Depreciación	22.656,86	241.107,78	459.558,71	678.014,36	896.465,28
Flujo de Caja	42.077	447.772	853.466	1.259.170	1.664.864

Para la estimación de la rentabilidad se utilizaron dos métodos: la tasa interna de retorno (TIR) y el tiempo de repago (n_r), los cuales son un método dinámico y estático, respectivamente. Que un método sea dinámico significa que tiene en cuenta el valor temporal del dinero, mientras que, por el contrario, un método estático no lo considera.

La TIR se calculó a partir de la Ecuación 17, donde FC_j es el flujo de caja de cada año (con $j=1$ a 5) e I_T es la inversión total. Esta tasa indica la rentabilidad promedio anual que genera el capital que permanece invertido en el proyecto.

Ecuación 187.

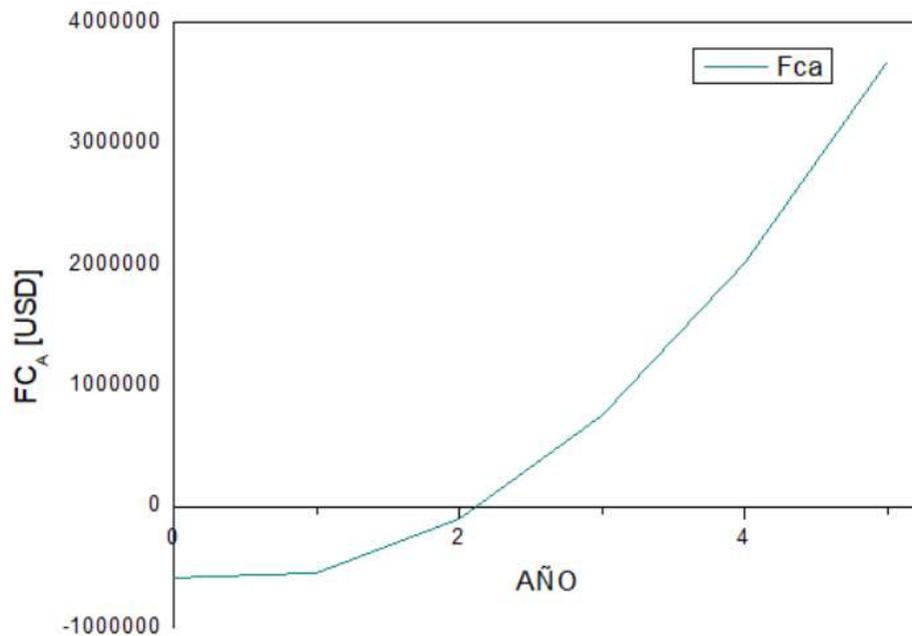
$$\sum_{j=1}^n \frac{FC_j}{(1+r)^j} - I_T = 0$$

Debe considerarse que, para el cálculo de la TIR, se sumó al flujo de caja del último año (quinto) el capital de trabajo, el valor residual al final de la vida útil y el valor del terreno. Es decir, se establece

la tasa de interés que debería aplicarse anualmente al flujo de caja de manera tal que la inversión original (IW + L + terreno) sea reducida a cero durante la vida útil del proyecto.

Luego del análisis se obtuvo una TIR del 32%. Para que un proyecto sea factible la TIR debe resultar mayor a la TRMA considerada (10%). Debido a que esta condición se cumple, se dice que el proyecto es viable y se continúa el análisis de la rentabilidad con un criterio adicional. En la Figura 40 se muestra la determinación gráfica del tiempo de repago como flujo de caja acumulado (FCA) en función del tiempo.

Figura 40. Determinación gráfica del tiempo de repago



Para que un proyecto sea rentable, el tiempo de repago debe ser menor o igual a la mitad de la vida útil del proyecto, en este caso 2,5 años. Se puede observar que la curva corta el eje de las abscisas (FCA igual a cero) en 2,13 años. Por lo tanto, se puede concluir que el proyecto es rentable.

A vertical strip on the left side of the page shows a grayscale micrograph of plant cells, likely from a leaf, showing cell walls and internal structures.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO

7.1. ANÁLISIS Y CONCLUSIONES DE LOS EXPERIMENTOS

- ❖ Los nanocompuestos basados en pectina-alginato con una membrana externa de bentonita-quitosano se prepararon con éxito empleando un procedimiento simple y de bajo costo.
- ❖ Los ensayos de grado de hinchamiento y fracción soluble, revelaron que, al agregar bentonita al hidrogel, su capacidad de hinchamiento aumenta un 50% aproximadamente. Si bien, el hidrogel por sí solo tiene un hinchamiento elevado, se logró optimizar esta propiedad al incorporar la bentonita. Con respecto a la fracción soluble ésta disminuyó, gracias a la capacidad de retención de agua que tiene la bentonita por su estructura en capas y su capacidad de intercambio iónico. Por otro lado, aquellos sistemas que tenían una menor proporción de alginato en su formulación, se desintegraban a tiempos prolongados de hinchamiento en el agua.
- ❖ En el TGA se pudo observar que la estabilidad térmica disminuyó al agregarle la arcilla al hidrogel, lo cual no era lo deseado. Esto en un principio, se otorgó a que la arcilla en el nanocompuesto actuó de manera catalítica acelerando la descomposición y por ende disminuyendo la estabilidad térmica.
- ❖ Las imágenes SEM posibilitaron discernir las diferencias entre las superficies de los materiales. La del hidrogel fue porosa y al agregarle bentonita resultó ser densa y aglomerada como se esperaba.
- ❖ Las remociones de CIP pudieron realizarse a través de métodos cinéticos (batch). Estos estudios revelaron que se obtiene una alta adsorción del contaminante. Los nanocompuestos con bentonita en su membrana externa comparados con aquellos que no tienen tuvieron mejores resultados. No obstante, a la hora de desarrollar un material, no solo se tiene en cuenta su efectividad sino también los costos y así obtener una relación remoción-costo óptima. Los nanocompuestos al tener bentonita como relleno, disminuyeron notoriamente los costos de la materia prima y el impacto ambiental (material de origen natural sin químicos agregados) convirtiéndolos en un material no sólo eficiente sino también accesible para poder combatir esta gran problemática de la contaminación de aguas con CIP.
- ❖ Por sus propiedades estructurales y su mejor desempeño en los ensayos de remoción de CIP, se destaca en material M4, constituido por 75% alginato – 25% pectina con quitosano y bentonita
- ❖ Se pudo evaluar la eficiencia de los nanocompuestos a través de los ciclos de vida. Se observó que el mejor medio de regeneración para la remoción del CIP es el HCl.

7.2. ANÁLISIS Y CONCLUSIONES DEL PROYECTO DE INVERSIÓN

El estudio de la rentabilidad para la instalación de una empresa que produzca nanocompuestos pectina-alginato con membrana externa de bentonita-quitosano para el tratamiento de aguas contaminadas con ciprofloxacina de provenientes de hospitales y que pretende abastecer un 10% del mercado en la provincia de Buenos Aires.

La inversión inicial se estima en US\$ 1.198.840,25. La vida útil del proyecto será de 5 años y anualmente variará el punto de operación. En el último año se planea trabajar al mayor punto de operación, el cual es un 93% de la capacidad total de la planta, correspondiente a una producción de 2.774 Toneladas (anuales del nanocompuesto). El costo fijo total es de 559.425,12 US\$/año y el costo variable unitario es de 1,5 US\$/unidad.

El precio de venta se estableció en US\$ 15 por bolsa de 12 kg de nanocompuesto y así insertarlo al mercado como un producto nuevo y novedoso.

Con los resultados obtenidos en el análisis de rentabilidad (utilizando los métodos del tiempo de repago y de la TIR) se puede considerar que el proyecto es rentable. Esto surge de haber obtenido una TIR del 32% (comparada con una TRMA de 10%) y un tiempo de repago aproximadamente igual a 2,13 años.

7.3. TRABAJOS A FUTURO

En base a los resultados en el presente trabajo de tesis, se proponen los siguientes ítems para continuar con el estudio de los sistemas propuestos desarrollados:

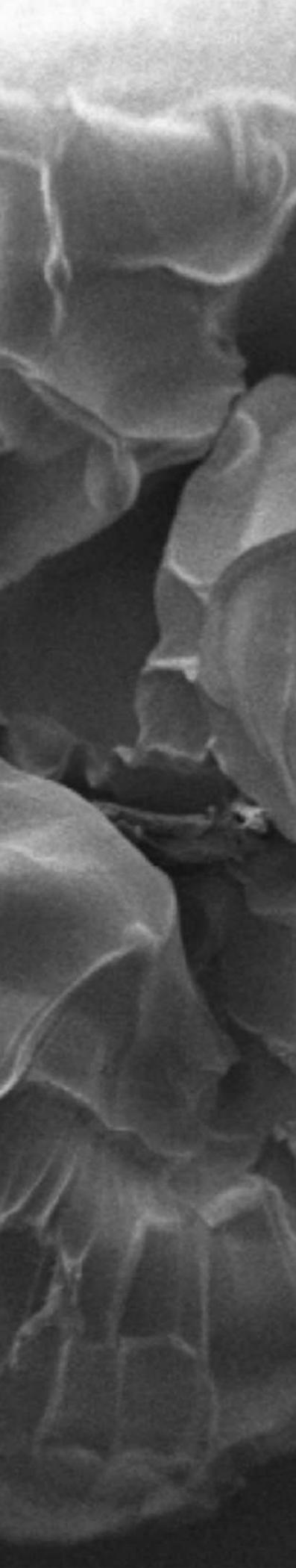
- Mejorar la formulación de los nanocompuestos:
 - Realizar variaciones en la calidad de pectina con el fin de disminuir el contenido de alginato de sodio en la formulación mejorando la calidad del producto y, si es posible, abaratar costos.
 - Incrementar el contenido de bentonita en la suspensión con quitosano y evaluar la posibilidad de incluirla en la mezcla de alginato y pectina. Esto podría traer ventajas tecnológicas y sobre todo de impacto ambiental.

- Optimizar la producción de las perlas: en el laboratorio se utilizó una pipeta Pasteur para formar los nanocompuestos, de manera que fue difícil mantener una homogeneidad de tamaño entre los mismos. Desarrollar un método de goteo automático, por ejemplo empleando una bomba peristáltica, podría mejorar la uniformidad de tamaños y en consecuencia la capacidad de adsorción del sistema en general. Si bien en la parte económica se realizó un escalado de la producción de perlas, es importante continuar trabajando con este tema, pues permitiría alcanzar una mayor producción con menores tiempos y costos.
- Estudiar la biodegradabilidad de los nanocompuestos para analizar su deposición final: luego de la utilización de los nanocompuestos es importante determinar cómo y dónde desecharlos, una vez que se termina su vida útil. Sin embargo, hay una alta probabilidad de que el impacto ecológico sea muy bajo por ser ecológicamente amigables y (potencialmente) biodegradables los materiales que los constituyen.
- Caracterizar el comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles en diferentes medios acuosos, con diferente pH y salinidad, simulando los diferentes tipos de aguas que pueden entrar en contacto con el material. Además, evaluar dicho comportamiento en ciclos de adsorción/desorción.
- Testear los materiales en la remoción de otros contaminantes de relevancia actual para estudiar su potencial uso como “multicapturadores”. Por ejemplo, arsénico u otros antibióticos de uso masivo o pesticidas ampliamente utilizados en la agroindustria y que tienen amplio impacto negativo en los suelos y ecosistemas acuáticos.

7.4. TRABAJOS PRESENTADOS EN PROYECTOS

Los resultados parciales obtenidos en esta tesis fueron presentados en el siguiente congreso:

- “Desarrollo de adsorbentes basados en biopolímeros y bentonita para remover antibióticos a partir de sistemas acuosos contaminados”. M. Garro, V. Alvarez, J. Gonzalez y R. Ollier. XX Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM 2022. Mar del Plata – 2-6/05/2022.



BIBLIOGRAFIA

- [1] M. G. Valladares-Cisneros, C. Valerio Cárdenas, P. de la Cruz Burelo, and R. M. Melgoza Alemán, *Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales*, *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 16, no. 31, pp. 55–73, 2017, doi: 10.22395/rium.v16n31a3.
- [2] Alonso, J. M. Q., & Merino, A. A. (2015). *Tratamientos avanzados para la eliminación de fármacos en aguas superficiales*. *Revista de Salud Ambiental*, 15, 18–21
- [3] L.D. Barceló, M.J Lopez de Alba, “Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes”. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales, Barcelona, España.
- [4B] Reyna, S. (2015). Legislación Hídrica en la Argentina y nuevas normas de agua y ambiente en la provincia de Córdoba”. Reunión de Expertos “La Formulación de Políticas de Agua en el Contexto de la Agenda de Desarrollo Post-2015”. Universidad Nacional de Córdoba.
- [4] Öllers, S., Singer, H. P., Fässler, P., & Müller, S. R. (2001). *Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the lowng/l level in surface and waste water*. *Journal of Chromatography A*, 911(2), 225–234. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00514-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00514-3)
- [5] Iannacone, J., & Alvariño, L. (2009). *Evaluación del riesgo acuático de siete productos farmacéuticos sobre Daphnia magna*. *Ecología Aplicada*, 8(1–2), 71. <https://doi.org/10.21704/rea.v8i1-2.384>
- [6] Saetama Gualpa, M., Vera Cabezas, L., Vanegas Peña, M., Cruzat Contreras, C., & Brazales Quizhpe, D. (2018). *Evaluación toxicológica de soluciones acuosas de ibuprofeno mediante bioensayos con Artemia salina, Allium schoenoprasum L y Lactuca sativa*. *Revista de Toxicología*, 112–118.
- [7] Hartmann, A., Alder, A. C., Koller, T., & Widmer, R. M. (1998). *Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(3), 377–382. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170305>
- [8] Lucila, I., María, I., & Argelia, M. (2015). *Ecofarmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación*. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 46(3), 16–40.
- [9] J. Ponce (2021), “Desarrollo de nanocompuestos matriz polimérica/bentonita para la eliminación de Arsénico en aguas [Tesis de grado, Universidad Nacional de Mar del Plata]”, pp. 13.
- [10] Mai, C., Schormann, W., Majcherczyk, A. & Hüttermann, A. *Degradation of acrylic copolymers by white-rot fungi*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **65**, 479–487 (2004).
- [11] Niaounakis, M. *Definitions of Terms and Types of Biopolymers*. in *Biopolymers: Applications and Trends* (ed. Niaounakis, M.) 1–90 (William Andrew Publishing, 2015). doi:10.1016/B978-0-323-35399-1.00001-6.
- [12] Varghese, S. A., Rangappa, S. M., Siengchin, S. & Parameswaranpillai, J. *Natural polymers and the hydrogels prepared from them*. *Hydrogels Based on Natural Polymers* (Elsevier Inc., 2019). doi:10.1016/B978-0-12-816421-1.00002-1.

- [13] Doppalapudi, S., Katiyar, S. & Domb, A. J. *Advanced Polymers in Medicine. Advanced Polymers in Medicine* (2015). doi:10.1007/978-3-319-12478-0.
- [14] M. L. Peralta Ramos et al., "Chitin hydrogel reinforced with TiO₂ nanoparticles as an arsenic sorbent," *Chem. Eng. J.*, vol. 285, pp. 581–587, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.10.035
- [15] Undiano, E., Arroyo, N., & Ayala, M. (2017). *Contaminantes emergentes, ¿qué son y cómo nos afectan?* - INVDES. Universidad Autónoma de México.
- [16] Martínez, E. (2016). *Situación actual de los contaminantes emergentes en las aguas residuales: efectos ambientales y para la salud pública.*
- [17] Petrovic M, Gomzalez S, Barcelo D (2003). *TRAC- Trends Anal. Chem.* 22,682
- [18] Undiano, E., Arroyo, N., & Ayala, M. (2017). *Contaminantes emergentes, ¿qué son y cómo nos afectan?* - INVDES. Universidad Autónoma de México.
- [19] Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- [20] Weber, F.-A., Beek, T. aus der, Bergmann, A., Carius, A., Grüttner, G., Hickman, S., Ebert, I., Hein, A., Küster, A., Rose, J., Koch-Jugl, J., & Stolzen-Berg, H.-C. (2014). *Fármacos en el medio ambiente - La perspectiva global.* Umwelt Bundesamt, 12. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/farmacos_en_el_medio_ambiente.pdf
- [21] Miteva M, Violas S, Montes M, Gomez D, Tu-ffery P, y Villoutreix B. 2006. *FAF-Drugs: free ADME/tox filtering of compound collections.* *Oxford Journals Life Sciences Nucleic Acids Research*, 34:738-744
- [22] Larsson DGJ, de Pedro C, Paxeus N (2007). *Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals.* *J. Hazard. Mater.* 148, 751-755.
- [23] Carter LJ, Harris E, Williams M, Ryan JJ, Kookana RS, Boxall ABA. (2014): *Fate and uptake of pharmaceuticals in soil plant systems.* *J. Agr. Food Chem.* 62, 816-825
- [24] Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., & Khan, A. A. (2004). *Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan.* *Nature*, 427(6975), 630–633. <https://doi.org/10.1038/nature02317>
- [25] Kidd, K. A., Blanchfield, P. J., Mills, K. H., Palace, V. P., Evans, R. E., Lazorchak, J. M., & Flick, R. W. (2007). *Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(21), 8897–8901. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609568104>

- [27] CE (2001a): Directive 2001/82/EC of the European Parliament and of the Council of 6 November 2001 on the Community code relating to veterinary medicinal products. http://ec.europa.eu/health/files/eudralex/vol-5/dir_2001_82/dir_2001_82_en.pdf
- [28] European Molecular Biology Laboratory. (2018). Ciprofloxacin. <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:100241>
- [29] U.S. National Library of Medicine. (2020). *Ciprofloxacin*. <https://medlineplus.gov/spanish/druginfo/meds/a688016-es.html>
- [30] Nacional Cancer Institute. (2020). *Ciprofloxacin*. *Definitions*. <https://doi.org/10.32388/8dndbm>
- [31] TEIJON, Gloria; et al. *Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility*. En: *Science of The Total Environment*. 2004. Vol. 408, N° 17, p. 3584-3595.
- [32] Gil, M.J., Soto, A.M., Usma, J.I., Gutiérrez, O.D.: "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos" (2012). <http://www.scielo.org.co/pdf/pml/v7n2/v7n2a05.pdf>
- [33] *Bolong, N. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination.*
- [34] ACERO, Juan. *Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration*. En: *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 163, p. 264-272
- [35] ACERO, Juan; et al. *Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent*. En: *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 210, p.1-8
- [36] ROSSNER, Alfred; SNYDER, Shane y KNAPPE, Detlef. *Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents*. En: *Water Research*. 2009. Vol. 43, p. 3787-3796
- [37] JOHNSON, Andrew & SUMPTER, John. *Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludgetreatment works*. En: *Environment Science Technology*. 2001. Vol. 35, N° 24, p. 4697-4703
- [38] PETROVIĆ, Mira; GONZÁLEZ, Susana & BARCELÓ, Damià. *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*. En: *Trends in Analytical Chemistry*. 2003. Vol. 22, N° 10, p.685-696
- [39] GOGATE, Parag & PANDIT, Aniruddha. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. En: *Advances in Environmental Research*. 2004. Vol. 8. p. 501-551
- [40] Bucarito, J.; Fuentes, M. V.; Prin, J. L.; García, A.; Rojas, L.; Astudillo, D.; Barrios, E.; Gáscue, B. R. de. *intersticiales de los sedimentos del golfo de Cariaco*. 7 Rev. Iberoam. Polim. 2014, 15 (1), 7-20.

- [41] Katime Amashta, I. A.; Katime Trabanca, O.; Katime Trabanca, D. Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones; Universidad del País Vasco; 1 edición, 2004.
- [42] Amashta, I. K.; Feynman, R. Nanogeles inteligentes. *Rev. Iberoam. Polímeros* **2020**, *21* (5), 225–253.
- [43] Ullah, F.; Othman, M. B. H.; Javed, F.; Ahmad, Z.; Akil, H. M. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *57*, 414–433
- [44] Sánchez Villafrance, P. Nuevos sistemas de administración de fármacos sobre la superficie ocular II : “Hidrogeles termosensibles para la administración de fármacos en la superficie ocular.” Junio de **2018**
- [45] Reyes Ortega, F.; Rodríguez, G.; Rosa Aguilar, M.; García-Sanmartín, J.; Martínez, A.; San Román, J. Comportamiento reológico de geles biodegradables para aplicaciones en medicina regenerativa. *Biomecánica* **2012**, *20* (1), 7–19.
- [46] García, D.; Escobar, J.; Bocourt, M.; Bada, N. Influencia del agente entrecruzante y la composición en hidrogeles de poli (ácido itacónico-co-ácido metacrílico). *Rev. Iberoam. polímeros* **2003**, *4* (1), 13.
- [47] Hidrogeles agrícolas - ¿Cómo funcionan? • Eficagua [Online] <https://eficagua.cl/hidrogeles-agricolas-como-funcionan/> (acceso 13 febrero de 2021).
- [48] Lárez Velásquez, Cristóbal (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*, 1(2),15-21.[fecha de Consulta 13 de Mayo de 2022]. ISSN: 1856-5301. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=93310204>
- [49] Sastoque Cala L., Mercado Reyes M., Martínez Salgado, M., Quevedo Hidalgo, B., Pedroza Rodríguez, A. *Producción de quitinasas extracelulares con una cepa alcalófila halotolerante de Streptomyces sp. aislada de residuos de camarón*. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 6 Nº 2 (2007) 137-146
- [50] C.K.S. Pillai, Willi Paul, Chandra P. Sharma. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 641–678
- [51] V. M. Boddu, K. Abburi, J. L. Talbott, E. D. Smith, and R. Haasch, “Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent,” *Water Res.*, vol. 42, no. 3, pp. 633–642, 2008, doi: 10.1016/j.watres.2007.08.014.
- [52] Lárez Velásquez, C., “Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos”. Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Venezuela. 2003. <https://www.researchgate.net/profile/Cristobal-Larez->

[Velasquez/publication/235791932_ALGUNOS_USOS_DEL_QUIOTOSANO_EN_SISTEMAS_ACUOSOS/links/09e415138b27c9dc37000000/ALGUNOS-USOS-DEL-QUIOTOSANO-EN-SISTEMAS-ACUOSOS.pdf](https://www.researchgate.net/publication/235791932_ALGUNOS_USOS_DEL_QUIOTOSANO_EN_SISTEMAS_ACUOSOS/links/09e415138b27c9dc37000000/ALGUNOS-USOS-DEL-QUIOTOSANO-EN-SISTEMAS-ACUOSOS.pdf)

[53] Domalik-Pyzik, P., Chłopek, J. & Pielichowska, K. Chitosan-Based Hydrogels: Preparation, Properties, and Applications. 1–29 (2018) doi:10.1007/978-3-319-76573-0_55-1.

[54] Tang, S., Zhao, L., Yuan, J., Chen, Y. & Leng, Y. *Physical hydrogels based on natural polymers. Hydrogels Based on Natural Polymers* (Elsevier Inc., 2019). doi:10.1016/B978-0-12-816421-1.00003-3.

[55] Pacual, M., Desarrollo y optimización de geles biodegradables para el control de humedad en suelos agrícolas. Proyecto de final de grado, Ingeniería en Materiales, Facultad de Ingeniería, UNMDP.

[56] Sriamornsak, P. (2003). *Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: a review*, Silpakorn University International Journal 3, 206-228.

[57] Cerón-Salazar, Ivonne, & Cardona-Alzate, Carlos. (2011). Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja. *Ingeniería y Ciencia*, 7(13), 65-86. Retrieved May 16, 2022 from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-91652011000100004&lng=en&tlng=es

[58] May, C. D. (1990). Industrial Pectins: Sources, Production and Applications. *Carbohydrate Polymers*, 12(1), 79-99.

[59] . Rolin, C. (1993). Pectin. In *Industrial gums* (3th Ed). New York: Academic Press

[60] Bourgeois, S., Gernet, M., Pradeau, D., Andremont, A., & Fattal, E. (2006). Evaluation of critical formulation parameters influencing the bioactivity of β -lactamases entrapped in pectin beads. *International Journal of Pharmaceutics*, 324(1), 2-9.

[61] Vandamme, T. F., Lenourry, A., Charrueau, C., & Chaumeil, J.C. (2002). The use of polysaccharides to target drugs to the colon. *Carbohydrate Polymers*, 48(3), 219-231.

[62] Sriamornsak, P. (2003). Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: a review, Silpakorn University International Journal 3, 206-228.

[63] AVENDAÑO-ROMERO, G.; LÓPEZ-MALO, A.; PAOLU, E. Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 2013, vol. 7, no 1, pp. 87-96.

[64] Lee, K. Y. & Mooney, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* 37, 106–126 (2012).

[65] LAMAS, M. C., et al. *Hydrogel microspheres for flutamide obtained by multiple emulsions*. *STP pharmaceuticals*, 1998, vol. 8, no 6, pp. 375-378.

[66] Lupo B, González C, Maestro A. *Microencapsulación con alginato en alimentos. Técnicas y aplicaciones*. *Rev Venez Cienc y Tecnol Aliment*. 2012;3(1):130-151.

- [67] Gurikov, P. & Smirnova, I. *Non-Conventional Methods for Gelation of Alginate*. Gels 4, 14 (2018).
- [68] Draget, K. I. *Alginates: Fundamental Properties and Food Applications*. Reference Module in Food Science (Elsevier, 2016). doi:10.1016/b978-0-08-100596-5.03182-6.
- [69] Thakur, S. et al. *Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications*. J. Clean. Prod. 198, 143–159 (2018).
- [70] Grant, G., Morris, E., Rees, D., Smith, P. & Thom, D. *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model*. FEBS Lett. 32, 195–198 (1973).
- [71] Gamba, M., Montmorillonitas modificadas para la retención de pesticidas poscosecha (imazalil y tiabendazol) (2017). <https://digital.cic.gba.gob.ar/handle/11746/8127>
- [72] Moreira Toja, R.J., “Propiedades de una bentonita industrial nacional y su caracterización estructural basada en absorción y difracción de rayos X (XANES y DRX) [Tesis de Grado, Universidad Nacional de La Plata]”, pp 3-, 2017. Obtenido de: <https://digital.cic.gba.gob.ar/handle/11746/6132>
- [73] García, E. (2012). Las arcillas: propiedades y usos. Recuperado de: <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/arcillas.htm>
- [74] 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>
- [75] González, J, Mijangos, C., Hernández, R., “Poliectrolitos de origen natural: nuevas rutas de procesado verde para la obtención de biomateriales”.
- [76] P. P. Singh and Ambika, *Environmental remediation by nanoadsorbents-based polymer nanocomposite*. Elsevier Inc., 2018.
- [77] Metodología analítica oficial-“Pectinas”.Oficial. Marzocchi Ediciones. Acevedo 180 2°G Buenos Aires
- [78] M. Iocco; S. Ordine; B. Tomadoni. Facultad de Ingeniería, Universidad de Mar del Plata. TP N5: PECTINAS. Laboratorio de Química de Alimentos.
- [79] Ardanuy Raso, M., Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidróxidos dobles laminares. [Tesis de Grado, Universidad Politécnica de Cataluña]. 2007.
- [80] Pasin BL. Estudio de la gelificación de alginatos para encapsulación: caracterización , preparación y aplicaciones en alimentos funcionales. 2014. Obtenido de: <http://hdl.handle.net/2445/64943>
- [81] A. Rajeswari, A. Amalraj, and A. Pius, “Adsorption studies for the removal of nitrate using chitosan/PEG and chitosan/PVA polymer composites,” J. Water Process Eng., vol. 9, pp. 123–134, 2016, doi: 10.1016/j.jwpe.2015.12.002.

- [82] Khan, S. A., & Khan, T. A. (2021). Clay-hydrogel nanocomposites for adsorptive amputation of environmental contaminants from aqueous phase: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105575.
- [83] E. Gallardo, S. Maioco, and N. Francois, "Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita," *Actas del 2o Encuentro Investig. en Form. en Recur. Hídricos*, p. 14, 2014, [Online]. Available: <http://www.ina.gov.ar/ifrh-2014/Eje2/2.10.pdf>.
- [84] M. Lucia *et al.*, "Cr (III) USANDO CÁSCARA DE NARANJA KINETIC MODELING BIOSORPTION OF Cr (III) USING," *Dyna*, vol. 76, no. Iii, pp. 95–106, 2009.
- [85] Y. S. Murillo, L. Giraldo, and J. C. Moreno, "DETERMINATION OF THE 2,4-DINITROFENOL ADSORPTION KINETIC ON BOVINE BONE CHAR BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL EM CARBONIZADO DE OSSO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS Fisicoquímica e Inorgánica," *Rev. Colomb. Química*, vol. 40, pp. 91–103, 2011, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/pdf/3090/309026686007.pdf>.
- [86] A. Sowmya and S. Meenakshi, "An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 906–915, 2013, doi: 10.1016/j.jece.2013.07.031.
- [87] Hassan B., Chatha S. A. S., Hussain A. I., Zia K. M., Akhtar N., "Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review", *International Journal of Biological Macromolecules*; 2018, 109: 1095-1107
- [88] Hamdi, M., Nasri, R., Hajji, S., Nigen, Michaë., Li, S., Nasri, M., Acetylation degree, a key parameter modulating chitosan rheological, thermal and film-forming properties, *Food Hydrocolloids* (2018), doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.07.027.
- [89] Kim S., Baek S., Song K. B., "Physical and antioxidant properties of alginate films prepared from *Sargassum fulvellum* with black chokeberry extract", *Food Packaging and Shelf Life*; 2018, 18: 157-163.
- [90] Bagheri, F., Radi, M., Amiri, S., Drying conditions highly influence the characteristics of glycerol-plasticized alginate films, *Food Hydrocolloids* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.001>.
- [91] Al-Amoudi, R.H., Taylan, O., Kutlu, G., Muslu Can, A., Sagdic, O., Dertli, E., Tahsin Yilmaz, M., Characterization of chemical, molecular, thermal and rheological properties of medlar pectin extracted at

optimum conditions as determined by Box-Behnken and ANFIS models, *Food Chemistry* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.211>

[92] Güzel M, Akpınar Ö, Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels, *Food and Bioproducts Processing* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.03.009>

[93] Tomadoni, B., Salcedo, M. F., Mansilla, A. Y., Casalongué, C. A. & Alvarez, V. A. Macroporous alginate-based hydrogels to control soil substrate moisture: effect on lettuce plants under drought stress. *Eur. Polym. J.* 109953 (2020) doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109953>.

[94] Rezvanian, M., Ahmad, N., Amin, M. C. I. M., & Ng, S. F. (2017). Optimization, characterization, and in vitro assessment of alginate-pectin ionic cross-linked hydrogel film for wound dressing applications. *International journal of biological macromolecules*, 97, 131-140.

[95] Khan, S. A., & Khan, T. A. (2021). Clay-hydrogel nanocomposites for adsorptive amputation of environmental contaminants from aqueous phase: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105575.

[96] Sanchez, L. M., Ollier, R. P., & Alvarez, V. A. (2019). Sorption behavior of polyvinyl alcohol/bentonite hydrogels for dyes removal. *Journal of Polymer Research*, 26, 1-8

[97]] W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, Y. Wang, Y. Li, Adsorptive removal of Cr(VI) by Femodified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 677–684.

[98]] A.R. Kul, H. Koyuncu, Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 332–339.

[99] H. Rena, Z. Gao, D. Wua, J. Jianga, Y. Suna, C. Luo, Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism.

[100] Kavitha, D., & Namasivayam, C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 98(1), 14–21.

[101] 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 Ingeniería Universidad De Medellín*, 16(31): 55-73 (2017). <https://dx.doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>

[102] 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

[103] A. Acuña-Piedra, A. Araya-Obando, and L. G. Romero-Esquivel, “Selección teórica de adsorbentes potenciales naturales de bajo costo para la remoción de arsénico en el agua de consumo humano en Costa Rica,” *Rev. Tecnol. en Marcha*, vol. 29, no. 6, p. 23, 2016, doi: 10.18845/tm.v29i6.2899

[104] Ferreira La Rosa A.M., Moschem Tolfo A., Olinto Monteggia L., Nascimento de Almeida M.M., da Silva Ortolan M., Genro Bins M.J., de Almeida Bendati M.M. y Raya Rodriguez M.T. (2000): Gestao de

efluentes de serviços de saúde em Porto Alegre. Anais XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, Brasil.

[105] Bassi M.D. y Moretton J. (2003): Mutagenicity of antineoplastic drug residues treated in health care waste autoclave. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 71: 170-175.

[106] Facultad de Ingeniería, Universidad de Mar del Plata. Cátedra de Ingeniería Económica, Proyecto de Inversión. 2020.

[107] Departamento de Estadísticas de Servicios de Salud - Dirección de Estadística e Información en Salud (DEISBA) - Dirección Provincial de Estadística y Salud Digital (DPEYSD) - Ministerio de Salud de la Provincia de Buenos Aires (2022). https://tablerodis.ms.gba.gov.ar/dashboard.php?q=establecimientos_salud

[108] Anuario Estadístico (2001): Hospital de Clínicas José de San Martín. Dirección de Estadística y Archivo Médico República Argentina. Universidad de Buenos Aires.

[109] Paz, Marta & Muzio, Humberto & Gemini, Virginia & Magdaleno, Anahí & Rossi, Susana & Korol, Sonia & Moretton, Juan. (2004). Aguas residuales de un centro hospitalario de Buenos Aires, Argentina: características químicas, biológicas y toxicológicas.

[110] Ferreira La Rosa A.M., Moschem T.A., Olinto M.L., Nascimento de A.M.M., da Silvan M. y Genro Bins. (2000). Gestao de efluentes de servicios de saude en Porto Alegre. Anais XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitaria e Ambiental. ABES. Associação Brasileira de Engenharia Sanitaria e Ambiental, Porto Alegre, Brasil.

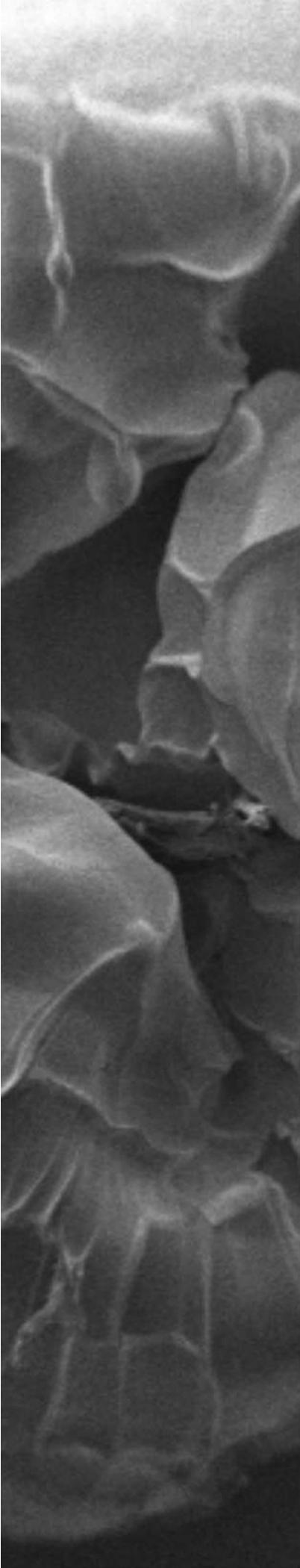
[111] Facultad de Ingeniería, Universidad de Mar del Plata. Cátedra de Ingeniería Económica, Inversión. 2020

[112] Consejo Profesional de Agrimensores, I. y P. A. Costos de la Construcción. <http://www.copaipa.org.ar/costos-de-la-construccion/> (2022).

[113] Federación Argentina de Trabajadores de Industrias Químicas y Petroquímicas (F.A.T.I.Q y P). Convenio 77/89, ANEXO III. Vigencia desde 01/05/2022 al 31/07/2022. (2022)

[114] Edea. Cuadro Tarifario. <https://www.edeaweb.com.ar/data/pdf/Edea - Cuadro Tarifario Hoja 1.pdf> (2022).

[115] Meneau-Hernández, Rosa I., Millán-Arrieta, José A., Borrego-Morales, Katia, Alba-Carranza, María D., & Farías-Piñeira, Tania. (2021). *Adsorción de ciprofloxacina en materiales zeolíticos*. Revista Cubana de Química, 33(1), 167-190. Epub 10 de marzo de 2020. Recuperado en 10 de octubre de 2023, de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212021000100167&lng=es&tlng=es.



ANEXO

- **ANEXO I: DSC**

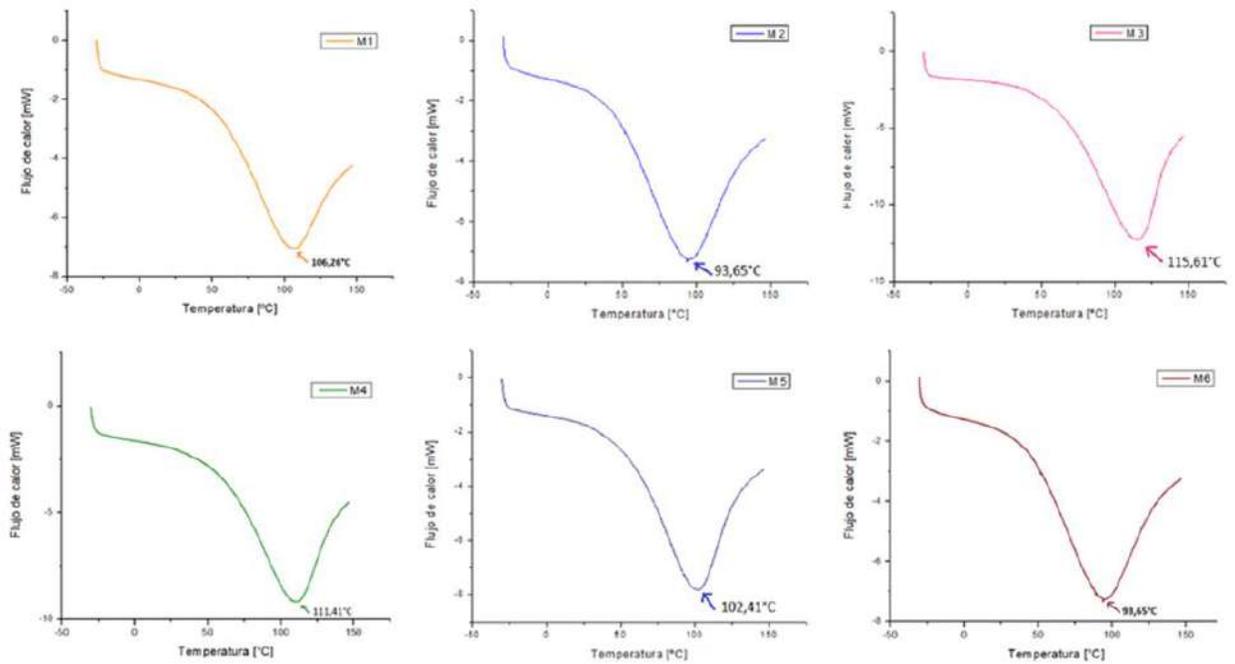


Figura 41. DSC de los seis sistemas

- **ANEXO II: TGA**

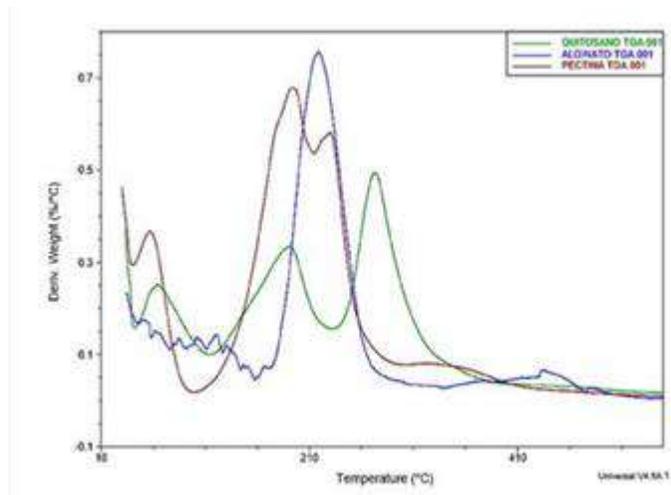


Figura 42. Termograma, DTG, de películas de quitosano, alginato y pectina

• ANEXO III: FTIR

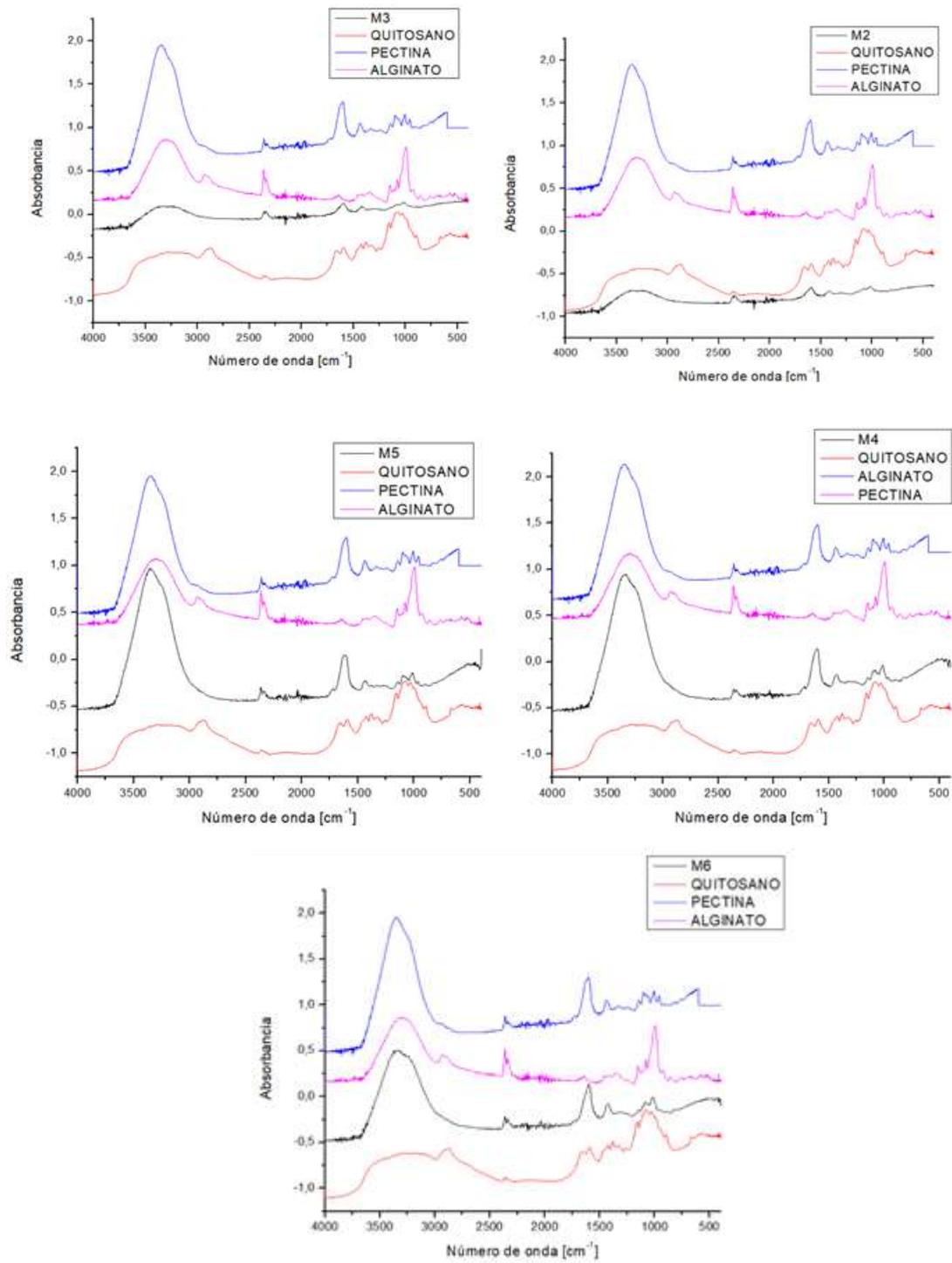
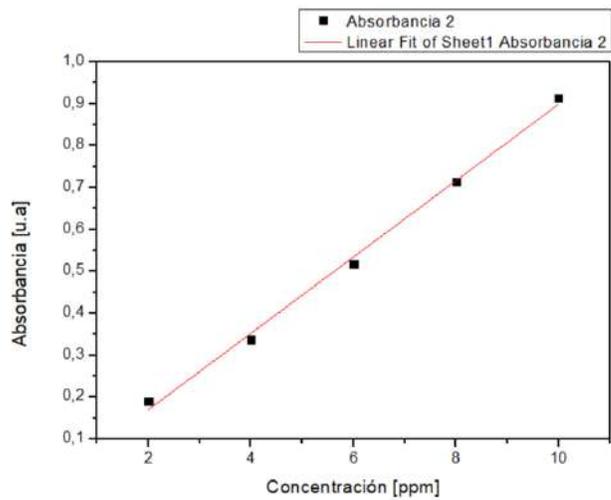


Figura 43. FTIR de los sistemas

- **ANEXO IV: CURVA DE CALIBRACIÓN**



Equation	$y = a + b \cdot x$		
Weight	No Weighting		
Residual Sum of Squares	0,00114		
Pearson's r	0,99829		
Adj. R-Square	0,99543		
		Value	Standard Error
Absorbancia 2	Intercept	-0,0127	0,02046
Absorbancia 2	Slope	0,09115	0,00308

Figura 44. Curva de calibración de CIP