

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



TESIS

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES
MAGNÉTICOS BASADO EN Fe_3O_4 /POLI(HEMA-PEG₆MA-AI) PARA LA
ADSORCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE METILENO**

PRESENTADO POR:

Br. FIORELA CCOYO ORE

**PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL
DE QUÍMICO**

ASESORES:

Dr. MICHAEL AZAEL LUDEÑA HUAMAN

Mgt. ANA MARÍA LECHUGA CHACÓN

FINANCIADO POR: CONCYTEC-

PROCIENCIA CONT.N° PE501085740-

PROCIENCIA-2023

CUSCO-PERÚ

2026

Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco

INFORME DE SIMILITUD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-321-2025-UNSAAC)

El que suscribe, el Asesor Dr. MICHAEL AZAEL LUDENA HUAMAN quien aplica el software de detección de similitud al trabajo de investigación/tesis titulada: PREPARACION Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES MAGNÉTICOS BASADO EN Fe_3O_4 /POLY(HEMA-PEGMA-AI) PARA LA ADSORCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE METILENO

Presentado por: FlORELA CCOYO ORE DNI N° 75671351;

presentado por: DNI N°:

Para optar el título Profesional/Grado Académico de QUIMICO

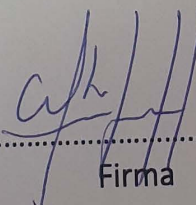
Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por 1 veces, mediante el Software de Similitud, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso del Sistema Detección de Similitud en la UNSAAC** y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 8 %.

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No sobrepasa el porcentaje aceptado de similitud.	X
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las subsanaciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, conforme al reglamento, quien a su vez eleva el informe al Vicerrectorado de Investigación para que tome las acciones correspondientes; Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de Asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto las primeras páginas del reporte del Sistema de Detección de Similitud.

Cusco, 13 de Julio de 2026


Firma

Post firma Dr. Michael Azael Ludena Huaman

Nro. de DNI 47738673

ORCID del Asesor 000-0003-0968-9273

Se adjunta:

- Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
- Enlace del Reporte Generado por el Sistema de Detección de Similitud: **oid:** 27259:607254914

Fiorela Ccoyo Ore

TESIS-- FIORELA CCOYO ORE V6.pdf

 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::27259:607254914

Fecha de entrega

12 jul 2026, 8:38 a.m. GMT-5

Fecha de descarga

12 jul 2026, 11:01 a.m. GMT-5

Nombre del archivo

TESIS-- FIORELA CCOYO ORE V6.pdf

Tamaño del archivo

3.8 MB

107 páginas

28.295 palabras

156.291 caracteres

8% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Exclusiones

- N.º de coincidencias excluidas

Fuentes principales

- 6%  Fuentes de Internet
- 2%  Publicaciones
- 4%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Texto oculto**
16 caracteres sospechosos en N.º de páginas
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Dedicatoria

A Dios, por darme la fortaleza para afrontar cada desafío en esta etapa académica y por nunca soltar mi mano en los momentos más difíciles.

A mis padres, por estar ahí siempre, a su manera, pero con todo el amor del mundo. Por enseñarme a seguir adelante con humildad y perseverancia.

A mi tía que, aunque ya no está conmigo, siempre la llevaré en mi corazón. Por haber creído en mí desde el inicio, por su apoyo en mis estudios, por sus consejos y por todo el cariño que me dio.

Agradecimientos

Agradezco de todo corazón a mis asesores, Dr. Michael A. Ludeña Huaman y Mgt. Ana María Lechuga Chacón, por su paciencia, apoyo constante y exigencia académica durante el desarrollo de este trabajo de investigación. Su acompañamiento y experiencia fueron fundamentales para la culminación de esta tesis, además de contribuir significativamente a mi formación académica y personal.

Agradezco también a la Dra. Rossana L. Aranzábal Carrasco, por su constante apoyo y motivación, así como a la Dra. Flor de Liss Meza, por su valiosa colaboración en los análisis realizados a los hidrogeles.

A mis compañeros de trabajo, Carlos y Karen, gracias por su amistad, por compartir conocimientos, dudas, y por la compañía en los días de arduo trabajo en el laboratorio.

A mi mejor amiga, Gilda, por su cariño incondicional, su apoyo constante y por estar a mi lado incluso en los días más difíciles. A sus padres, por abrirme las puertas de su hogar y hacerme sentir parte de su familia.

A mi hermana, por su compañía y por esos actos de amor como alcanzarme comida en los días más agotadores que significaron mucho para mí.

A mis padres, gracias por estar siempre. Por esos gestos silenciosos que hablaban más que mil palabras. A mi papá, por enseñarme a confiar en Dios y por sus oraciones constantes que siempre me acompañaron. A mi mamá, por su confianza en mí, por animarme a su manera y por demostrarme con hechos lo mucho que cree en mí.

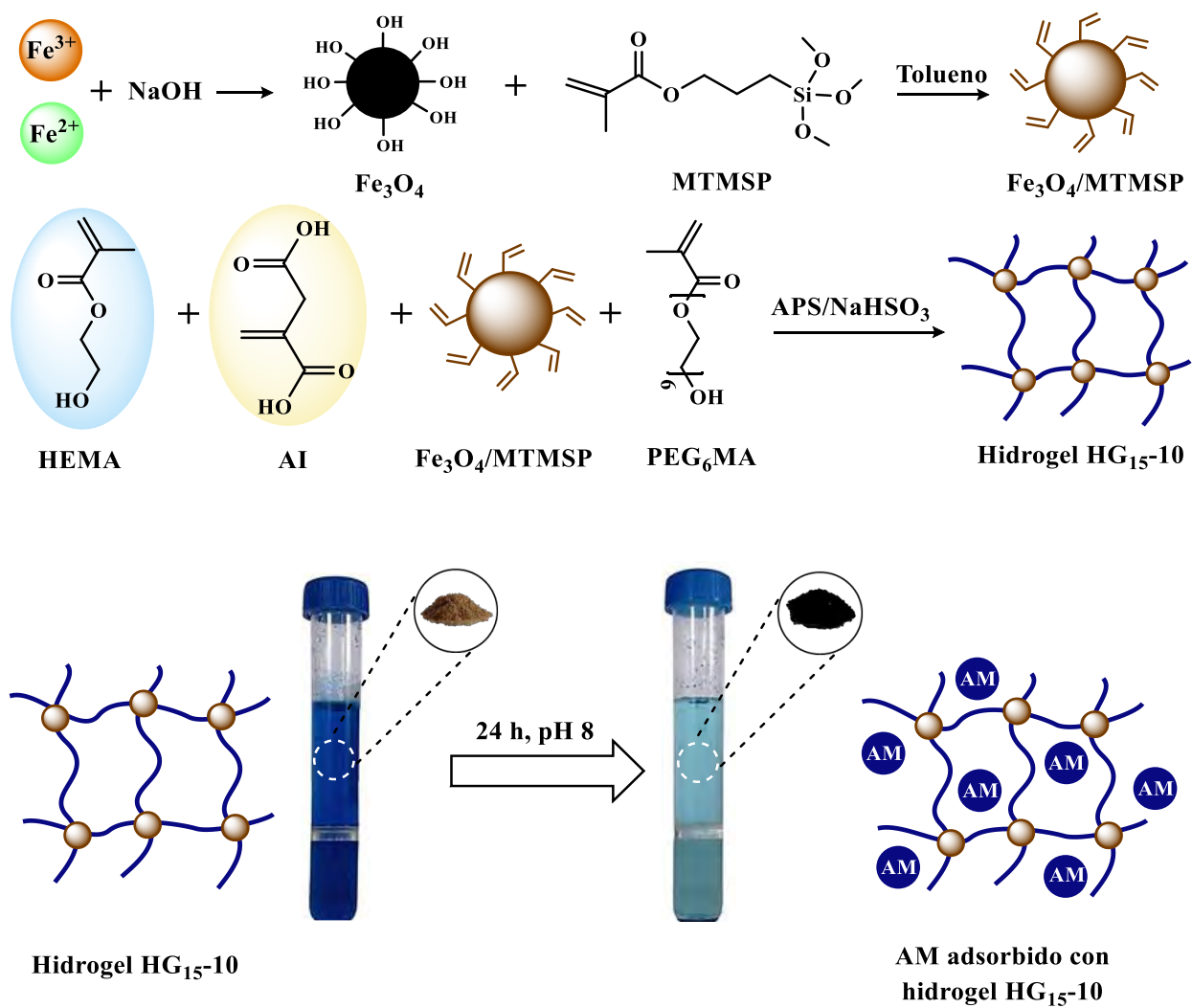
También agradezco el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) y el Programa Nacional de Investigación Científica y Estudios Avanzados (PROCIENCIA) en el marco del concurso E073-2023-01 “Tesis de pregrado y postgrado en Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica” con el número de contrato PE501085740-2023.

RESUMEN

La contaminación de los cuerpos de agua por colorantes sintéticos provenientes de las aguas residuales industriales es un problema ambiental. El azul de metileno es uno de los colorantes sintéticos más utilizados; por ello, se ha buscado desarrollar materiales adsorbentes. Entre los adsorbentes de mayor interés se encuentran los hidrogeles nanocompuestos, ya que poseen buena capacidad de adsorción y facilidad de recuperación. En este trabajo se realizó la preparación de hidrogeles a base de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo-co-metacrilato de polietilenglicol-co-ácido itacónico) [poli(HEMA-PEG₆MA-AI)] entrecruzado con partículas de magnetita Fe₃O₄ modificadas con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (MTMSP). La caracterización de las nanopartículas de Fe₃O₄, las nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas y los hidrogeles se realizó mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y termogravimetría (TGA). Se evaluó la capacidad de los hidrogeles para la remoción de azul de metileno (AM) tomando como parámetros la dosis, pH, tiempo de contacto y concentración inicial. El hidrogel preparado con 15 mg de Fe₃O₄-MTMSP y 10 % de MTMSP (HG₁₅-10) removió AM en un 92,63 % con una dosis de 5 mg, pH 8, 15 °C y 24 horas de contacto. Los datos se ajustaron mejor al modelo cinético de pseudo segundo orden y a la isoterma de Langmuir. La capacidad máxima de adsorción ($Q_{\max}$) del hidrogel HG₁₅-10 fue de 270,27 mg/g. Los estudios de adsorción-desorción demostraron que el hidrogel puede utilizarse durante cinco ciclos consecutivos, lo que indica su potencial para remover azul de metileno de aguas residuales.

Palabras claves: Hidrogel, Adsorción, Azul de metileno, Fe₃O₄, Fe₃O₄-MTMSP.

Resumen gráfico

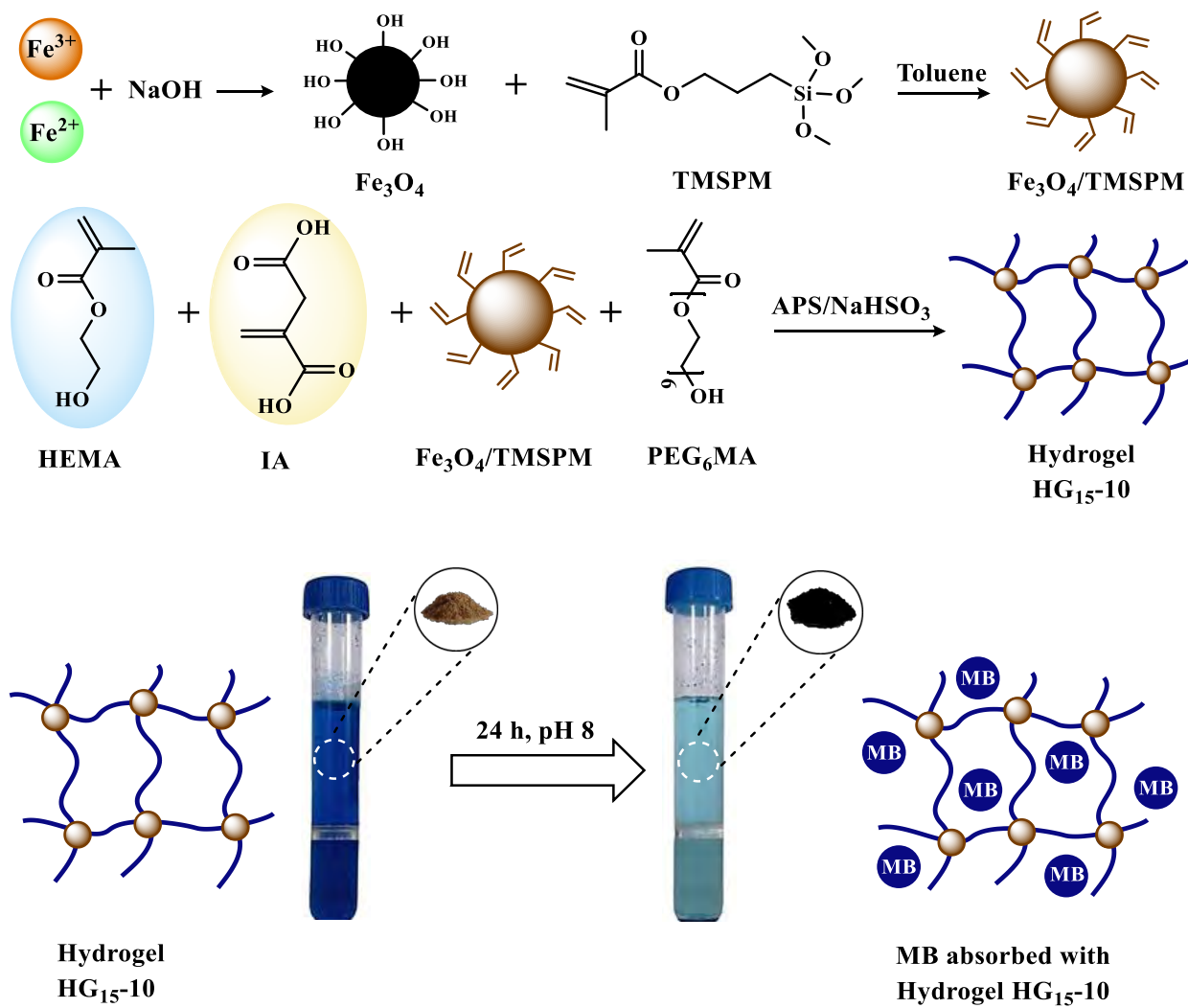


ABSTRACT

The contamination of water bodies by synthetic dyes from industrial wastewater is an environmental problem. Methylene blue is one of the most widely used synthetic dyes; therefore, efforts have been made to develop adsorbent materials. Among the adsorbents of greatest interest are nanocomposite hydrogels, as they possess good adsorption capacity and are easy to recover. In this study, hydrogels were prepared based on poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-polyethylene glycol methacrylate-co-itaconic acid) [poly(HEMA-PEG₆MA-IA)] cross-linked with Fe₃O₄ magnetite particles modified with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM). The Fe₃O₄ nanoparticles, the functionalized Fe₃O₄ nanoparticles, and the hydrogels were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and thermogravimetric analysis (TGA). The adsorption capacity of the hydrogels for methylene blue (MB) was evaluated using dose, pH, contact time, and initial concentration as parameters. The hydrogel prepared with 15 mg of Fe₃O₄-TMSPM and 10 % TMSPM (HG₁₅-10) removed 92.63 % of MB at a dose of 5 mg, pH 8, 15 °C, and 24 hours of contact time. The data were best fitted to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity ($Q_{\max}$) of the HG₁₅-10 hydrogel was 270.27 mg/g. Adsorption-desorption studies showed that the hydrogel can be used for five consecutive cycles, indicating its potential for removing methylene blue from wastewater.

Keywords: Hydrogel, Adsorption, Methylene blue, Fe₃O₄, Fe₃O₄-TMSPM.

Graphical Abstract



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	I
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	III
Formulación de los problemas.....	III
JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	IV
OBJETIVOS	V
Objetivo general	V
Objetivos específicos.....	V
CAPÍTULO I.....	1
1. MARCO TEÓRICO.....	1
1.1 Antecedentes internacionales	1
1.2 Antecedentes nacionales.....	3
1.3 Hidrogeles.....	3
1.4 Hidrogeles sensibles al pH	5
1.5 Grado de hinchamiento.....	5
1.6 Hidrogeles nano compuestos	6
1.7 Magnetita Fe_3O_4	6
1.8 Propiedades Magnéticas	7
1.9 Métodos de obtención de nanopartículas	8
1.10 Métodos químicos más usados en la síntesis de nanopartículas magnéticas.....	9
1.11 Funcionalización de nanopartículas de magnetita.....	11
1.12 Hidrogeles magnéticos	13
1.13 Preparación de hidrogeles magnéticos	14
1.14 Azul de metileno.....	15
1.15. Adsorción	17
1.15.1 Modelo cinético de pseudo-primer orden.....	17
1.15.2 Modelo cinético de Speudo-segundo orden	17
1.15.3 Modelo cinético de Elovich.....	18
1.15.4 Modelo cinético de difusión intrapartícula.....	18

1.15.5 Modelo isotérmico de Langmuir	19
1.15.6 Modelo isotérmico de Freundlich.....	19
1.15.7 Modelo isotérmico de Temkin.....	20
1.15.8 Modelo isotérmico de Dubinin-Radushkevich	20
1.16 Técnicas de caracterización	21
1.17 Dispersión coloidal de las partículas de Fe ₃ O ₄	26
FORMULACIÓN DE HIPÓTESIS	27
CAPÍTULO II	28
2. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	28
2.1 Tipo, nivel y diseño de la investigación	28
2.2 Reactivos	24
2.3 Instrumentos	24
CAPÍTULO III	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1 Síntesis de Fe ₃ O ₄	25
3.2 Funcionalización de Fe ₃ O ₄ con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil Fe ₃ O ₄ -MTMSP....	25
3.3 Preparación de los hidrogeles Fe ₃ O ₄ -MTMSP/HG	25
3.4 Estudio de dispersión y respuesta al campo magnético.....	26
3.5 Caracterización instrumental de Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ -funcionalizado y de los hidrogeles	27
3.6 Caracterización fisicoquímica de los hidrogeles a base de Fe ₃ O ₄ -MTMSP/HG.....	28
3.7 Estudio de adsorción de azul de metileno	29
3.8 Efecto de la temperatura	31
3.9 Estudio de desorción y reuso	32
CAPITULO IV	33
4. Resultados y discusión	33
4.1 Síntesis de Fe ₃ O ₄	33
4.2 Funcionalización de Fe ₃ O ₄ con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil.....	35
4.3 Caracterización por FTIR	35
4.4 Caracterización por DRX	38

4.5 Caracterización por TGA	40
4.6 Caracterización por TEM	42
4.7 Estudio de dispersión de las NP de Fe ₃ O ₄ y las NP de Fe ₃ O ₄ -MTMSP	44
4.8 Respuesta al campo magnético de las NP de Fe ₃ O ₄ y las NP de Fe ₃ O ₄ -MTMSP	46
4.9 Preparación de los hidrogeles	48
4.10 Caracterización FT-IR	50
4.11 DRX.....	51
4.12 TGA y DTG.....	52
4.13 Grado de Hinchamiento (q)	53
4.14 Efecto de pH en la capacidad de hinchamiento	55
4.15 Punto de carga cero	56
4.16 Estudios de Adsorción.....	57
4.17 Cinética de adsorción del colorante.....	60
4.18 Isotermas de adsorción del colorante	64
4.19 Efecto de la temperatura en la adsorción del colorante	68
4.20 Reuso del adsorbente	69
4.21 Comparación con otros adsorbentes	71
5. Conclusiones	73
6. Recomendaciones.....	74
7. REFERENCIAS.....	75

Publicación de artículo: Preparation of nanocomposite hydrogel based on Fe₃O₄-TMSPM/poly (HEMA-PEG₆MA-IA) for the removal of methylene blue dye from aqueous solution.

Participación en el 18th Brazilian Polymer Conference (CBPol)

Presentación de póster en el 18th Brazilian Polymer Conference (CBPol)

Participación en el XXX Congreso Peruano de Química

Presentación de póster en el XXX Congreso Peruano de Química

Presentación de póster en el 2nd International Congress on Nano and Biotechnology

Participación en el Simposio Especializado Descentralizado de la Escuela Profesional de Química – UNSAAC, II Mes de la Ciencia, el Arte y la Cultura.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los hidrogeles (Elaboración propia).	5
Figura 2. Estructura espinela inversa de la Magnetita (Noval <i>et al.</i> , 2017).	7
Figura 3. Efecto de la coercitividad (Koo <i>et al.</i> , 2019).	8
Figura 4. Clasificación de los métodos de obtención de nanopartículas (Elaboración propia).	9
Figura 5. Preparación de Nanopartículas de Fe ₃ O ₄ por el método de co-precipitación (Elaboración propia).	10
Figura 6. Estructura de algunos organosilanos (Ludeña Huaman, 2021).	11
Figura 7. Funcionalización indirecta de la partícula de Fe ₃ O ₄ con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (Elaboración propia).	12
Figura 8. Reacción de hidrólisis del organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (Elaboración propia).	12
Figura 9. Reacciones de condensación de la partícula de Fe ₃ O ₄ con el organosilano (a), homocondensación del organosilano (b) (Elaboración propia).	13
Figura 10. Métodos de síntesis de hidrogeles magnéticos. (a) Método mezcla, (b) Método co-precipitación in situ, (c) método injerto (Frachini & Petri, 2019).	15
Figura 11. Estructura química del colorante azul de metileno (Elaboración propia).	16
Figura 12. Imagen SEM (A) Fe ₃ O ₄ , (B) Imagen TEM Fe ₃ O ₄ funcionalizadas (Atila <i>et al.</i> , 2014).	23
Figura 13. Imagen SEM a) áreas rugosas del hidrogel P(HEMA-co-AA) y b) áreas porosas del hidrogel P(HEMA-co-AI) (Oyarce <i>et al.</i> , 2020).	24
Figura 14. Patrones de DRX de las NP magnéticas (a) y las NP magnéticas modificadas con los silanos MTMSP (b), MTESP (c) y VS (d) (Atila <i>et al.</i> , 2014).	25
Figura 15. Curva de TGA del nanocompuesto Fe ₃ O ₄ -PHEMAAI (Mehdizadeh <i>et al.</i> , 2022).	26
Figura 16. Dispersión en agua de la magnetita sintetizada (A), magnetita recubierta con ácido hexanoico (B) y magnetita recubierta con ácido oleico (C) dispersión por ultrasonido(a), después de 15 min (b), 90 min (c) 7 días (d), aplicación de un campo magnético externo (e) (Petcharoen & Sirivat, 2012).	27
Figura 17. Cambio de color al agregar NaOH al inicio (a) a los 15 min (b), 30 min y (c) 60 min (d).	33
Figura 18. Producto obtenido nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (a), prueba con el imán (b).	34
Figura 19. Esquema de la reacción de funcionalización de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (Elaboración propia).	35
Figura 20. Espectro FTIR de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ y de las nanopartículas funcionalizadas Fe ₃ O ₄ -MTMSP (15%).	36
Figura 21. Espectro FTIR de las nanopartículas funcionalizadas con distintas proporciones del organosilano Fe ₃ O ₄ -MTMSP (5%), Fe ₃ O ₄ -MTMSP (10%) y Fe ₃ O ₄ -MTMSP (15%).	37

Figura 22. Zoom de los espectros FTIR de las nanopartículas funcionalizadas con distintas proporciones del organosilano Fe ₃ O ₄ -MTMSP (5%), Fe ₃ O ₄ -MTMSP (10%) y Fe ₃ O ₄ -MTMSP (15%).	37
Figura 23. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas Fe ₃ O ₄ y de las nanopartículas funcionalizadas Fe ₃ O ₄ -MTMSP.	38
Figura 24. Zoom del pico (311) de los patrones de difracción de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (a) y las funcionalizadas con MTMSP al 5 % (b), 10 % (c) y 15 % (d).	39
Figura 25. Curvas de TGA y DTG de las nanopartículas Fe ₃ O ₄ .	41
Figura 26. Curvas de TGA y DTG de las nanopartículas Fe ₃ O ₄ -MTMSP (5%).	41
Figura 27. Curvas de TGA y DTG de las nanopartículas Fe ₃ O ₄ -MTMSP (10%).	42
Figura 28. Curvas de TGA y DTG de las nanopartículas Fe ₃ O ₄ -MTMSP (15%).	42
Figura 29. Imágenes SEM e histograma de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ .	43
Figura 30. Imágenes SEM e histograma de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ -MTMSP 5%.	43
Figura 31. Imágenes SEM e histograma de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ -MTMSP 10%.	43
Figura 32. Imágenes SEM e histograma de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ -MTMSP 15%.	44
Figura 33. Esquema de la síntesis de hidrogeles a base de Fe ₃ O ₄ /poli(HEMA-PEG ₆ MA-AI).	49
Figura 34. Hidrogeles sintetizados con temperatura (a), con TEMED (b) y con bisulfito de sodio (NaHSO ₃) (c).	50
Figura 35. Espectro FT-IR de los monómeros y el hidrogel HG ₅ -10.	51
Figura 36. Patrón de difracción de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ y el hidrogel HG ₁₅ -10.	52
Figura 37. TGA y DTG del hidrogel HG ₁₅ -10.	53
Figura 38. Grado de hinchamiento de los hidrogeles HG ₁₅ -10, HG ₅ NP y HG.	54
Figura 39. Representación de los hidrogeles HG (a), HG ₅ NP (b) y HG ₁₅ -10 (c).	55
Figura 40. Grado de hinchamiento de los hidrogeles HG ₁₅ -10, HG ₅ NP y HG a diferentes pH.	56
Figura 41. Punto de carga cero del hidrogel HG ₁₅ -10.	57
Figura 42. Curva de calibración del colorante AM.	58
Figura 43. Efecto del pH en el porcentaje de remoción del hidrogel HG ₁₅ -10.	59
Figura 44. Efecto de la dosis del hidrogel HG ₁₅ -10 en la adsorción del colorante azul de metileno.	60
Figura 45. Efecto del tiempo de contacto del hidrogel HG ₁₅ -10 sobre la adsorción del colorante azul de metileno.	61
Figura 46. Modelos cinéticos de pseudo primer orden (a), pseudo segundo orden (b), Elovich (c) y difusión intra particular (d).	62
Figura 47. Efecto de la concentración inicial del AM sobre la capacidad de adsorción y remoción.	64

Figura 48. Modelos isotérmicos de Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) y Dubinin-Radushkevich (d).	66
Figura 49. Porcentaje de remoción del AM con el hidrogel HG ₁₅ -10 y los materiales preparados.	67
Figura 50. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del AM y el grado de hinchamiento del hidrogel HG ₁₅ -10.	69
Figura 51. Ciclos consecutivos de adsorción y desorción del colorante AM.	70
Figura 52. Respuesta al campo magnético del HG ₁₅ -10 en estado sólido.	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cantidad de reactantes que se utilizó en la preparación de los hidrogeles de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Poli}(\text{HEMA-PEG}_6\text{MA-AI})$	26
Tabla 2. Prueba de dispersión de las partículas de Fe_3O_4 y las partículas funcionalizadas, en etanol, mezcla (Agua: etanol) y en agua.	45
Tabla 3. Respuesta al campo magnético de las partículas de Fe_3O_4 y las partículas funcionalizadas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MTMSP}$ (5 %, 10 % y 15 %) en etanol, mezcla (Agua: etanol) y en agua.	47
Tabla 4. Parámetros cinéticos para la adsorción de AM.	63
Tabla 5. Parámetros isotérmicos para la adsorción de AM.	66
Tabla 6. Comparación de la capacidad de adsorción.	72

ABREVIATURAS

AA	Ácido acrílico
AI	Ácido itacónico
AM	Azul de metileno
APS	Persulfato de amonio
CMC	Carboximetilcelulosa
CV	Cristal de violeta
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietilo
DRX	Difracción de rayos X
Fe ₃ O ₄	Magnetita
Fe ₃ O ₄ -MTMSP	Nanopartículas de magnetita funcionalizada
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
HG	Hidrogel
HG ₁₅₋₁₀	Hidrogel preparado con 15 mg de Fe ₃ O ₄ -MTMSP (10 %)
MBA	N,N'-metilenbisacrilamida
MTMSP	Metacrilato de 3-(trimetilsilil)propil
NP	Nanopartículas
NaHSO ₃	Bisulfito de sodio
PEG ₆ MA	Metacrilato de poli etilenglicol
pzc	Punto de carga cero
TEMED	N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
Q _{max}	Capacidad máxima de adsorción
C ₀	Concentración inicial
C _e	Concentración en equilibrio
Q	Capacidad de adsorción
q _e	Cantidad adsorbida en equilibrio
q _t	Cantidad adsorbida en el tiempo
C _t	Concentración de adsorbato en el tiempo
%R	Porcentaje de remoción
KL	Constante de Langmuir
KF	Constante de Freundlich

INTRODUCCIÓN

El incremento del uso de los colorantes en los procesos industriales y su posterior descarga en aguas residuales ha causado el aumento de la contaminación de los diferentes cuerpos de agua (Zaruma *et al.*, 2018). La mayoría de los colorantes no se degradan con facilidad debido a su compleja composición química, por lo cual permanecen en el agua por mucho tiempo. El azul de metileno es un colorante orgánico catiónico muy utilizado en diversas industrias por lo que se encuentra como un contaminante común en las aguas residuales industriales (Olivio *et al.*, 2021). Se han desarrollado varios métodos para la remoción de los colorantes como, por ejemplo, la adsorción, floculación, fotodegradación, coagulación y el de intercambio iónico (Piaskowski *et al.*, 2018). La adsorción es un método físico muy empleado para el tratamiento de aguas por sus ventajas como el bajo costo, la alta eficacia y no produce contaminantes secundarios (Tang *et al.*, 2021). Algunos adsorbentes más usados en la remoción de colorantes son el carbón activado, las zeolitas y las arcillas debido a que presentan alta área superficial, alta capacidad de adsorción, además tienen afinidad por algunas moléculas orgánicas como colorantes, compuestos fenólicos y fármacos (Yao *et al.*, 2020). Sin embargo, estos materiales tienen algunas limitaciones como la dificultad de su recuperación después del proceso de adsorción, la eficiencia de adsorción reduce tras varios ciclos de uso y en algunos casos la regeneración de estos materiales suele ser costosa, lo que limita su aplicación a gran escala. En los últimos años se han preparado nuevos adsorbentes, como los hidrogeles, polímeros con redes entrecruzadas. Estos materiales, presentan notables ventajas sobre otros materiales adsorbentes debido a que tienen una excelente afinidad por el agua, alta porosidad, fácil manejo, morfología variada y dimensiones ajustables (Pereira *et al.*, 2021).

Además, la preparación de los hidrogeles tiene bajo costo a diferencia de otros materiales adsorbentes, pueden ser reutilizables y son amigables con el medio ambiente, ya que pueden prepararse a partir de polímeros biocompatibles o biodegradables, no generan subproductos tóxicos además los hidrogeles pueden ser fácilmente recuperados y reutilizados durante varios ciclos, lo que reduce la generación de residuos (Mittal *et al.*, 2021). Por otra parte, las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 también han sido usadas para remover colorantes de aguas residuales, debido a su gran área superficial y por sus propiedades magnéticas que les permiten ser removidas del sitio de adsorción con un campo magnético externo (Panda *et al.*, 2021). Por lo que se puede combinar las propiedades del hidrogel con las de las nanopartículas de Fe_3O_4 y mejorar la capacidad de adsorción de colorantes. En el trabajo de Uva *et al.* (2017) realizaron la síntesis de hidrogeles magnéticos a base de carboximetilcelulosa (CMC) utilizando nanopartículas

de magnetita funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) como entrecruzador. Evaluaron la capacidad de adsorción de estos hidrogeles magnéticos para contaminantes en el agua como el azul de metileno donde obtuvieron valores relativamente altos de 600 mg/g. Otro trabajo es el de Oyarce *et al.* (2020) en el que realizaron la síntesis de hidrogeles a base de poli(HEMA-co-AI) y de poli(HEMA-co-AA), evaluaron la capacidad de adsorción del colorante azul de metileno en agua para ambos hidrogeles donde obtuvieron mejores resultados para los hidrogeles a base de poli(HEMA-co-AI) mostrando valores de 260 mg/g. También cabe mencionar el trabajo de Mehdizadeh *et al.* (2022), ellos realizaron la síntesis de un nanoadsorbente magnético mediante la modificación de las nanopartículas de Fe_3O_4 con (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES) y cloruro de acrilonio al que se le injerto metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y ácido itacónico (AI), el nanoabsorbente que obtuvieron fue utilizado para la eliminación del colorante azul de metileno y mostro una capacidad de adsorción en porcentaje del 89 % de remoción.

Con las características mencionadas del hidrogel y el de las nanopartículas magnéticas se puede obtener un sistema de adsorción eficiente para la remoción de colorantes como el azul de metileno de medios acuosos con mayor capacidad de adsorción que los hidrogeles convencionales, además de presentar ventajas como reutilización y biodegradación.

En este trabajo de tesis se realizó la preparación de hidrogeles de poli(HEMA-PEG₆MA-AI) entrecruzados con nanopartículas de Fe_3O_4 -MTMSP de forma covalente. Las nanopartículas de Fe_3O_4 fueron sintetizadas por el método de co-precipitación y funcionalizadas con el organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (MTMSP) para colocar los grupos polimerizables en la superficie de las nanopartículas de Fe_3O_4 , de tal modo que podrán enlazarse covalentemente a las cadenas poliméricas del hidrogel poli(HEMA-PEG₆MA-AI). La caracterización del Fe_3O_4 , las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizado y de los hidrogeles se realizó mediante diferentes técnicas instrumentales como la espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y termogravimetría (TGA). Así mismo, se evaluó la capacidad de los hidrogeles para remover el colorante catiónico azul de metileno de aguas sintéticas, para lo cual se consideraron parámetros como la dosis del adsorbente, pH de la solución del colorante AM, tiempo de contacto y concentración inicial del colorante AM.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

Desde hace varios años atravesamos muchos problemas ambientales como resultado de la contaminación con diversos agentes contaminantes tales como plásticos, metales pesados, colorantes, etc. En particular, la contaminación de los cuerpos de agua con colorantes, principalmente por parte de la industria textil, es uno de los mayores problemas, debido a que los colorantes que permanecen en las aguas residuales sufren cambios químicos, consumen el oxígeno disuelto y destruyen la vida acuática. Además, los colorantes catiónicos pueden interactuar fácilmente con la carga negativa de la superficie de la membrana celular y pueden ingresar a la célula acumulándose en el citoplasma. Uno de los colorantes catiónicos más usados en la industria textil, farmacéutica y alimentaria es el azul de metileno, es tóxico y no se degrada con facilidad, además de que a cierta concentración es un riesgo para los organismos vivos y es dañino para la salud humana causando la ceguera, dificultad respiratoria, trastornos digestivos, etc. Por lo tanto, la remoción de este tipo de colorantes de las aguas residuales antes de ser vertidas a los cuerpos de agua es un tema importante a investigar.

Es así que en los últimos años los trabajos de investigación se han enfocado en la preparación de algún material que sea eficiente en la remoción de estos colorantes. Los hidrogeles compuestos con Fe_3O_4 han demostrado un gran potencial para la adsorción de contaminantes. Debido, a que las nanopartículas de Fe_3O_4 poseen gran área superficial que contribuye a mejorar capacidad de adsorción de los hidrogeles, además, por ser magnéticas pueden ser fácilmente removido del sitio de contaminación aplicando un campo magnético externo.

Formulación de los problemas

¿Es posible funcionalizar las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 con el organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil?

¿Es posible la preparación de los hidrogeles basados en Fe_3O_4 /poli(HEMA-PEG₆MA-AI)?

¿Los hidrogeles basados en Fe_3O_4 /poli(HEMA-PEG₆MA-AI) tendrán buena capacidad de adsorción para el colorante catiónico azul de metileno?

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La ósmosis inversa, ozonización, coagulación, floculación y adsorción son ejemplos de algunos métodos que han sido usados para la remoción de colorantes de aguas residuales contaminadas. Entre estos métodos, la adsorción es ampliamente utilizada debido a que los materiales adsorbentes son de fácil manipulación, bajo costo, eficientes y de fácil diseño. Sin embargo, aún es necesario un material que tenga una alta capacidad de adsorción y reutilizable para asegurar su escalabilidad. Cusco es una de las regiones con el mayor porcentaje de participación en la producción artesanal de los textiles a diferencia de otras regiones, por lo cual esta actividad es muy importante ya que constituye la mayor fuente de ingreso de muchos artesanos, sin embargo, el uso de algunos colorantes sintéticos en especial los básicos o catiónicos como el cristal de violeta, rodamina B, verde de malaquita, azul de metileno, etc. son descargados en el agua sin haber realizado un tratamiento previo, el cual es perjudicial para el medio ambiente y la salud humana. Por lo que desarrollar un sistema de adsorción de estos colorantes con las características mencionadas es de gran importancia para la industria textil y sobre todo para la artesanal, ya que esto les permitiría cumplir con las normas ambientales y constituirse como empresa formal. En el Perú se emitió el Decreto Supremo N.º 010-2023-MINAM, en cuyo artículo 3 establece la prohibición de diluir los efluentes generados con el fin de reducir los contaminantes presentes, por lo que se requiere implementar métodos de tratamiento eficientes. Lo que sería de beneficio para la población, ya que se evitaría la contaminación de los cuerpos de agua, que es un recurso hídrico que cada vez es más escaso.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Preparar y caracterizar hidrogeles compuestos basados en $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{poli}(\text{HEMA-PEG}_6\text{MA-AI})$ para la adsorción del colorante azul de metileno.

Objetivos específicos

- Sintetizar las nanopartículas de Fe_3O_4 mediante el método de co-precipitación y funcionalizarlos con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (MTMSP).
- Caracterizar las nanopartículas de Fe_3O_4 y las funcionalizadas por técnicas instrumentales FTIR, DXR, TGA y TEM.
- Evaluar la dispersión y respuesta al campo magnético de las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas.
- Preparar los hidrogeles $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{poli}(\text{HEMA-PEG}_6\text{MA-AI})$ mediante polimerización por radicales libres y caracterizarlos por FTIR, TGA y DRX.
- Evaluar el grado de hinchamiento, la respuesta al pH y el punto de carga cero del hidrogel.
- Evaluar la capacidad de adsorción del hidrogel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{poli}(\text{HEMA-PEG}_6\text{MA-AI})$ para remover el colorante catiónico azul de metileno.
- Ajustar los resultados de la adsorción a modelos cinéticos e isotérmicos.
- Evaluar la reutilización del hidrogel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{poli}(\text{HEMA-PEG}_6\text{MA-AI})$ a través de estudios de adsorción y desorción.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes internacionales

En la aplicación de los hidrogeles como material adsorbente de colorantes, específicamente de colorantes catiónico como el cristal de violeta (CV), azul de metileno (AM), safranina (SF), etc., es necesario incorporar grupos ionizables como el grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) o carboxílico ($-\text{COOH}$) en la matriz del hidrogel para mejorar la capacidad de adsorción ya que cuando estos grupos se desprotonan adquieren una carga negativa e interaccionan mejor con los colorantes catiónicos a través de fuerzas electrostáticas (Yao *et al.*, 2020).

El ácido itacónico (AI) es un monómero hidrofílico que posee dos grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) con valores de pK_a de 3,84 y 5,55, lo que lo convierte en una alternativa adecuada para mejorar la interacción entre el hidrogel y los colorantes catiónicos. Diversos estudios han demostrado que la incorporación de AI en hidrogeles basados en HEMA favorece la remoción del azul de metileno. Uno de los trabajos es el de Oyarce *et al.* (2020) donde compararon hidrogeles de poli(HEMA-co-AI) y poli(HEMA-co-AA), concluyendo que los hidrogeles basados en AI presentan una mayor capacidad de adsorción de AM (260 mg/g) en comparación con aquellos basados en ácido acrílico (197 mg/g). Este comportamiento es debido a que el AI tienen mayor densidad de ligandos funcionales por unidad repetitiva que el AA.

Los hidrogeles pueden mejorarse mediante la incorporación de materiales a escala nanométrica, dando lugar a sistemas híbridos conocidos como nanocompuestos. En este tipo de materiales, las nanopartículas pueden formar parte de la matriz polimérica, contribuyendo al entrecruzamiento de las cadenas, o bien quedar físicamente atrapadas dentro de la red tridimensional del hidrogel (Sharma *et al.*, 2018).

Bustamante-Torres *et al.* (2022) revisaron los métodos de preparación de hidrogeles compuestos con Fe_3O_4 . Estos métodos consisten en el de mezcla, precipitación *in situ* y el método de injerto. Estos enfoques han sido ampliamente empleados en investigaciones nacionales e internacionales para el desarrollo de hidrogeles magnéticos con aplicaciones en adsorción de contaminantes.

En otro reciente trabajo, Hegazy *et al.* (2024) desarrollaron un material adsorbente híbrido constituido por óxido de grafeno, nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 y una matriz polimérica basada en celulosa-g-poli(ácido acrílico-co-acrilamida). Esto es preparado por el método de

mezcla. El óxido de grafeno se obtuvo mediante el método de Hummers, mientras que las nanopartículas magnéticas se sintetizaron por coprecipitación química. Ambos componentes fueron previamente dispersados en la solución de celulosa junto con los monómeros, antes de iniciar la polimerización empleando el sistema iniciador KPS/TEMED. El material resultante fue evaluado en la remoción del colorante catiónico azul de metileno, considerando variables como pH, temperatura, tiempo de contacto y concentración inicial. Los resultados evidenciaron que la incorporación de óxido de grafeno y Fe_3O_4 incrementa significativamente la eficiencia de remoción, alcanzando valores cercanos al 97 %, y que el proceso de adsorción es de naturaleza endotérmica y espontánea.

A diferencia de los métodos de mezcla o de precipitación *in situ*, el método basado en injerto se caracteriza por la formación de enlaces covalentes entre las nanopartículas magnéticas y la matriz del hidrogel. Este método consiste en la modificación superficial de las nanopartículas con grupos funcionales polimerizables, lo que permite su incorporación directa a la red polimérica durante la reacción de polimerización.

En el trabajo de Uva *et al.* (2017) realizaron la síntesis de hidrogeles magnéticos a base de carboximetilcelulosa (CMC) utilizando nanopartículas de magnetita funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) como entrecruzado. Evaluaron la capacidad de adsorción de estos hidrogeles magnéticos para contaminantes en el agua como el azul de metileno donde obtuvieron valores relativamente altos de 600 mg/g.

También cabe mencionar el trabajo de Mehdizadeh *et al.* (2022), ellos realizaron la síntesis de un nanoadsorbente magnético mediante la modificación de las nanopartículas de Fe_3O_4 con (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES) y cloruro de acrilonio al que se le injerto metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y ácido itacónico (AI), el nanoabsorbente que obtuvieron fue utilizado para la eliminación del colorante azul de metileno y mostro una capacidad de adsorción en porcentaje del 89 % de remoción.

En el trabajo de Shakeri *et al.* (2018) reportaron la preparación de hidrogeles magnéticos en los que las nanopartículas actúan directamente como agentes entrecruzantes. Para ello, los autores sintetizaron nanopartículas tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, las cuales fueron posteriormente funcionalizadas con 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato, permitiendo su participación covalente en la copolimerización de ácido acrílico y acrilamida. Como resultado, se obtuvo un hidrogel magnético con una red polimérica entrecruzada de manera covalente a través de las nanopartículas. Con fines comparativos, los autores también prepararon hidrogeles magnéticos mediante el método convencional de mezcla, empleando N,N-metilenbisacrilamida (MBA) como entrecruzador. Los

resultados mostraron que los hidrogeles en los que las nanopartículas cumplen la función de entrecruzador presentan un mayor grado de hinchamiento, evidenciando la influencia directa del tipo de entrecruzamiento sobre las propiedades del material.

1.2 Antecedentes nacionales

Ludeña *et al.* (2024), evaluaron la influencia del contenido de AI en hidrogeles poli(HEMA-co-AI) preparados con 0, 5, 7,5 y 10 % mol de AI. Los resultados evidenciaron que el porcentaje de remoción del AM aumenta con el incremento de la concentración de AI, debido a la mayor cantidad de grupos carboxilato ($-\text{COO}-$) disponibles para interactuar electrostáticamente con el colorante catiónico. Asimismo, se observó que el pH del medio influye significativamente en el proceso de adsorción, ya que en condiciones ácidas los grupos carboxílicos se encuentran protonados y compiten con los protones H^+ , mientras que en medios alcalinos la desprotonación favorece la adsorción del colorante.

Huaman *et al.* (2024) prepararon hidrogeles compuestos basados en poli(HEMA-co-AMPS)/ Fe_3O_4 , los cuales fueron evaluados como adsorbentes para la eliminación del colorante catiónico azul de metileno en solución acuosa. Los hidrogeles se prepararon mediante copolimerización radicalaria de HEMA y AMPS utilizando N,N-metilenbisacrilamida (MBA) como agente entrecruzante, seguida de la síntesis *in situ* de nanopartículas de Fe_3O_4 dentro de la red polimérica mediante coprecipitación química de sales de hierro Fe^{2+} y Fe^{3+} . La incorporación de las nanopartículas magnéticas permitió obtener materiales con mayor grado de hinchamiento y una cinética de adsorción más rápida en comparación con los hidrogeles no magnéticos. Bajo condiciones óptimas (pH 6,5, dosis de 1 g/L y 10 min de contacto), el hidrogel magnético alcanzó una capacidad máxima de adsorción de 445,35 mg/g, siguiendo el modelo de Langmuir y una cinética de pseudo-segundo orden. Sin embargo, el estudio no establece una correlación clara entre la cantidad de nanopartículas incorporadas y el desempeño del adsorbente, lo cual resulta clave para optimizar racionalmente el diseño del material.

1.3 Hidrogeles

Los hidrogeles son materiales poliméricos hidrofílicos que forman redes tridimensionales, (Gang *et al.*, 2021) tienen capacidad de adsorber grandes cantidades de agua gracias a los grupos hidrófilos, como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}$, $-\text{CONH}_2$, y $-\text{SO}_3\text{H}$, que están presentes en la red del hidrogel (Madduma-Bandarage & Madihally, 2021). No son solubles en agua ya que están formadas por entrecruzamiento físico o químico entre las cadenas de la red (Irmukhametova

et al., 2020). Debido a sus propiedades físicas, químicas y biológicas, además de su alta biocompatibilidad y su fácil preparación, los hidrogeles tienen aplicaciones en distintos campos como la ingeniería biomédica y en el campo ambiental es aplicado en la adsorción de colorantes y metales pesados en aguas residuales (Sharma *et al.*, 2018).

Los hidrogeles pueden clasificarse (**Figura 1**) según su naturaleza: (a) polímeros (a) naturales o (b) polímeros sintéticos. Según el método de síntesis, como (a) Homopolímeros que son hidrogeles formados por un mismo tipo de monómeros (b) copolímeros, estos están formados por 2 monómeros de diferente tipo, (c) Multipolímero, donde el hidrogel está formado por polímeros naturales y sintéticos (Peppas & Hoffman, 2020). Según morfología, se clasifican en (a) cristalino, (b) Amorfo, (c) Semicristalino (Kumar *et al.*, 2023). Según su naturaleza del entrecruzamiento, como (a) física, por la formación de enlaces de hidrogeno o fuerza de Van der Waals, (b) química, por enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas (Irmukhametova *et al.*, 2020). Según su carga, estos son (a) iónicos, pueden ser hidrogeles catiónicos o aniónicos, (b) no iónicos o neutros, (c) anfóteros, son hidrogeles que pueden tener carga positiva como negativa, (d) zwitteriónicos, el hidrogel tiene carga neta cero. Según el estímulo de respuesta (a) pueden ser físicas como campo magnético, temperatura o presión, (b) químicos, como el pH (Malatji *et al.*, 2021).



Figura 1. Clasificación de los hidrogeles (Elaboración propia).

1.4 Hidrogeles sensibles al pH

Los hidrogeles sensibles al pH son redes iónicas hinchadas que tienen grupos colgantes ácidos ($-\text{COOH}$) o básicos ($-\text{NH}_2$) (Peppas & Hoffman, 2020). Dependiendo del medio acuoso de pH y a la fuerza iónica, los grupos colgantes $-\text{COOH}$ en medio básico pueden desprotonarse haciendo que el hidrogel se hinche y en medio ácido el grupo colgante $-\text{COO}^-$ puede protonarse para que el hidrogel se comprima (Irmukhametova *et al.*, 2020).

1.5 Grado de hinchamiento

La cantidad de fluidos que puede retener o adsorber los hidrogeles se le conoce como la capacidad o grado de hinchamiento, puede ser afectado por varios factores como, los espacios intermoleculares de la red tridimensional del hidrogel, la presencia de grupos hidrófilos en las cadenas poliméricas del hidrogel y también del tamaño de poros en la superficie del hidrogel (Malatji *et al.*, 2021). Por lo que para preparar el hidrogel deseado se debe optimizar en la preparación la cantidad de iniciador, entrecruzador, monómeros, polímero y el volumen del

disolvente. El grado de hinchamiento es importante para la determinación del grado de entrecruzamiento, propiedades mecánicas y la velocidad de la degradación (Madduma-Bandarage & Madihally, 2021).

1.6 Hidrogeles nano compuestos

Los hidrogeles han sido usados para diversas aplicaciones en distintos campos por las propiedades que presenta, sin embargo se pueden mejorar aún más incorporando materiales inorgánicos como el óxido de grafeno, carbón activado, nanotubos de carbono, arcillas, nanopartículas metálicas y óxidos metálicos como óxido de titanio (TiO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de hierro Fe_3O_4 , etc. (Sharma *et al.*, 2018). Es así que la combinación de los nanomateriales y el hidrogel, produce nanocompuestos de hidrogel con mejores características, que confieren al hidrogel mejor estabilidad mecánica e hidrofilia para el tratamiento de aguas, mejor capacidad de hinchamiento, entre otras (Kumar *et al.*, 2023). Para realizar la síntesis e incorporar nanomateriales al hidrogel se puede realizar de distintas maneras, una de ellas por síntesis in situ de nanopartículas dentro del hidrogel, síntesis utilizando las nanopartículas como entrecruzador y la síntesis de hidrogeles en suspensión de las nanopartículas (Madduma-Bandarage & Madihally, 2021).

1.7 Magnetita Fe_3O_4

La magnetita es un óxido ferromagnético que pertenece al grupo de las ferritas (Morales *et al.*, 2019). La magnetita es un óxido de hierro mixto con fórmula Fe_3O_4 , o como fórmula química desarrollada ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), tiene una composición de hierro en un 77,4 % y Oxígeno en un 22,6 %, con una estructura de espinela invertida, donde los átomos de oxígeno forman una celda unitaria cubica, el ion metálico Fe^{3+} se encuentra en los sitios tetraédricos y los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} ambos se encuentran en los sitios octaédricos en la misma proporción (**Figura 2**) (Noval *et al.*, 2017).

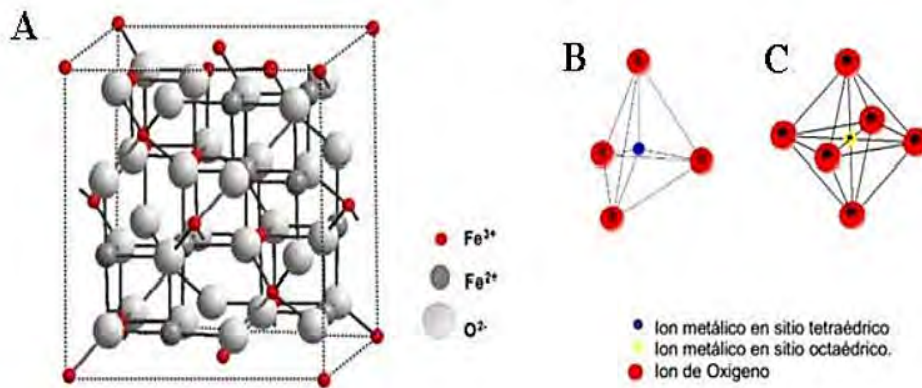


Figura 2. Estructura espinela inversa de la Magnetita (Noval *et al.*, 2017).

1.8 Propiedades Magnéticas

Algunas partículas y nanopartículas tienen propiedades magnéticas. Esta propiedad no solo se debe a su composición química sino también al tamaño. Por lo que las partículas tienen su propio magnetismo dependiendo del tamaño además de que tienen distinto comportamiento si están bajo un campo magnético. Las partículas que tienen un diámetro de 100 nm se le denomina materia granular, son ferromagnéticas y tienen múltiples dominios magnéticos, y las partículas con diámetro menos a 100 nm se les denomina nanopartículas y tienen solo un dominio magnético (Wallyn *et al.*, 2019) por lo que al reducir el tamaño las propiedades ferromagnéticas de múltiples dominios se transforman en superparamagnéticas de un solo dominio. La coercitividad también varía dependiendo del tamaño de partícula, si se reduce la partícula hasta un valor máximo conocido como diámetro crítico, los espines magnéticos apuntan en la misma dirección e incrementa el magnetismo por lo que es difícil desmagnetizarlos. Pero si las partículas se reducen aún más de tamaño, el valor de la coercitividad (H_c) disminuirá hasta cero y las partículas tendrán propiedades superparamagnéticas (**Figura 3**) (Koo *et al.*, 2019).

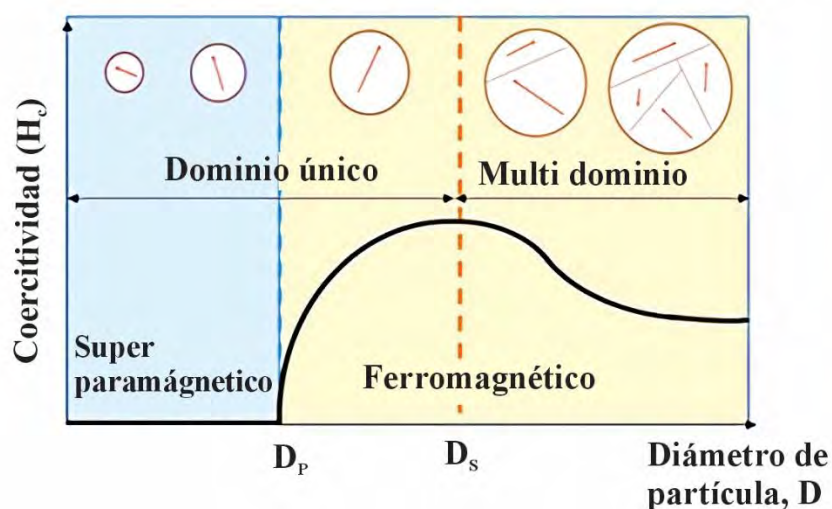


Figura 3. Efecto de la coercitividad (Koo *et al.*, 2019).

Las nanopartículas magnéticas son de importancia por sus propiedades y aplicaciones. Las más usadas y estudiadas son las nanopartículas de óxido de hierro, que a una escala nanométrica entre 1-30 nm presentan propiedades magnéticas como el superparamagnetismo. Esta propiedad es dependiente del tamaño de partícula, el cual los hace susceptibles a campos magnéticos externos, haciendo que las partículas se magnetizen y una vez retirado el campo magnético estas pierden esta magnetización (Noval *et al.*, 2017).

1.9 Métodos de obtención de nanopartículas

La síntesis de las nanopartículas se lleva a cabo por dos técnicas la de arriba hacia abajo (Top-down) que comprende a los métodos físicos, el cual implica el fraccionamiento de la materia granular hasta conseguir materiales a nanoescala. De manera contraria la técnica de abajo hacia arriba (bottom-up) comprende a los métodos químicos y biológicos donde se obtienen nanopartículas partiendo del nivel atómico (Niculescu *et al.*, 2022), los métodos químicos son los más usados ya que se obtienen partículas uniformes y de tamaño pequeño. En la **Figura 4** se muestra la clasificación de métodos de obtención de nanopartículas.

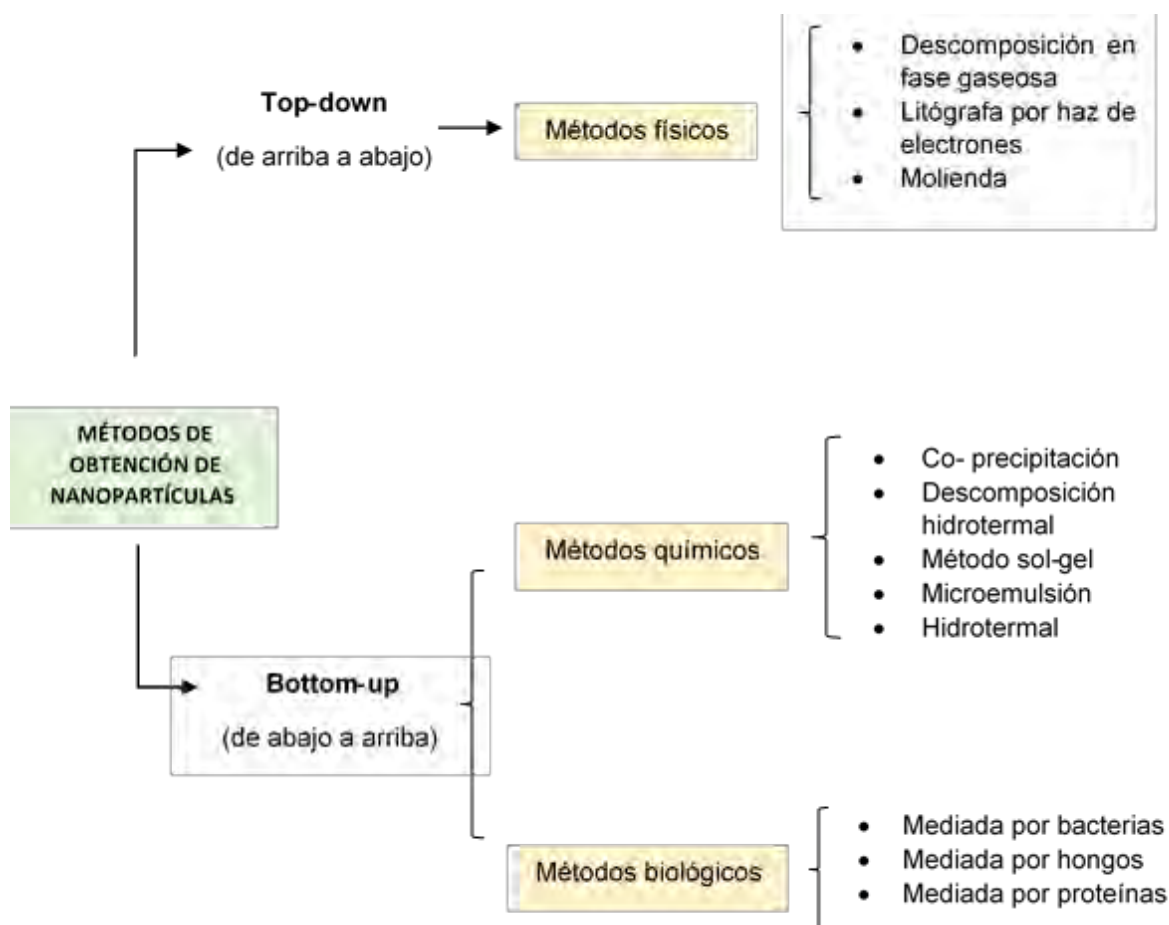


Figura 4. Clasificación de los métodos de obtención de nanopartículas (Elaboración propia).

1.10 Métodos químicos más usados en la síntesis de nanopartículas magnéticas

1.10.1 Co-precipitación

Es un método químico húmedo muy usado para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro, los precursores de este método son las sales de hierro Fe^{2+} y Fe^{3+} en una proporción molar de 1: 2 a la que se le adiciona una base que es el agente precipitante, que pueden ser bases fuertes como NaOH y KOH (Koo *et al.*, 2019) o bases débiles como NH_4OH en un ambiente inerte de Argón o Nitrógeno (N_2) (Marcelo *et al.*, 2020). Este método es simple y tiene un bajo costo, la desventaja del método es la heterogeneidad del tamaño de las nanopartículas, los factores que influyen en el tamaño son: el pH, temperatura, concentración de los reactivos, etc., (Arzola y Merla, 2017).

En la **Figura 5** se muestra un esquema de la síntesis de las partículas de Fe_3O_4 utilizando como precursores cloruro de hierro (III) y cloruro de hierro (II), y como agente precipitante el NaOH.

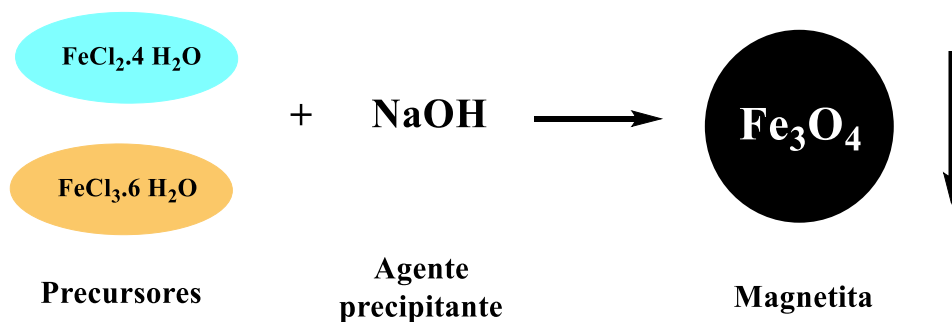


Figura 5. Preparación de Nanopartículas de Fe_3O_4 por el método de co-precipitación (Elaboración propia).

1.10.2 Método sol-gel

Es un método húmedo muy usado para la síntesis de óxidos metálicos. Se inicia con la preparación de un sol (coloide), a través de la hidroxilación y condensación del precursor para formar el gel que es un coloide viscoso, posteriormente el gel se deshidrata de forma parcial y se forma el Xerogel, al deshidratarse completamente se obtiene el producto final (Koo *et al.*, 2019), los precursores más usados son los alcóxidos metálicos y cloruros metálicos (Arzola y Merla, 2017). La ventaja de este método es que se tiene control de la síntesis y su desventaja es que no puede ser aplicado a gran escala por su complicado proceso de síntesis, además los reactivos que se utilizan en la síntesis son caros y tóxicos.

1.10.3 Descomposición térmica

Es un método húmedo muy preciso que permite obtener partículas dispersas y cristalinas, necesita alta temperatura entre 100 a 400°C para que el precursor se descomponga. Los precursores de esta síntesis son compuestos organometálicos de hierro, también se hace uso de disolventes orgánicos que tengan alto punto de ebullición como estabilizadores de la reacción en presencia de un tensioactivo. Una de las ventajas de este método es que se pueden controlar el tamaño y la forma de las partículas. Sin embargo, este método requiere del uso de energía y los compuestos usados en la síntesis son peligrosos y costosos (Marcelo *et al.*, 2020).

1.10.4 Síntesis por Microemulsión

Es un método simple de obtención de nanopartículas, en este método se utiliza una solución homogénea y estable que contenga una fase apolar, polar y un tensioactivo. La colisión de las gotas en la emulsión hace posible el intercambio de los reactivos (Niculescu *et al.*, 2022). Este

método permite el control del tamaño y la forma ya que estas dependen de la variación de concentración de los precursores de hierro, los disolventes y los tensioactivos usados (Liu *et al.*, 2020).

1.11 Funcionalización de nanopartículas de magnetita

Las partículas de Fe_3O_4 tienen gran aplicación en distintos campos desde la medicina hasta remediación ambiental. Sin embargo, al estar sin recubrimiento pueden aglomerarse y perder estabilidad y sus propiedades magnéticas. Es por esto que las partículas magnéticas pueden ser recubiertas con diferentes compuestos como los organosilanos. Los organosilanos son alcóxidos de silicio modificados (**Figura 6**) que tienen enlaces $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{C}$, estos compuestos son usados para la preparación de materiales híbridos (Ludeña Huaman, 2021).

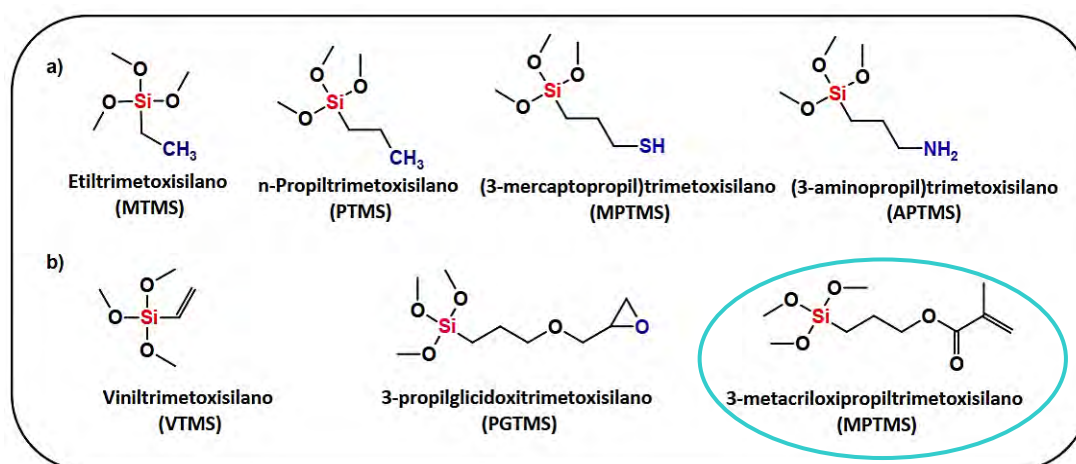


Figura 6. Estructura de algunos organosilanos Adaptado de Ludeña Huaman, (2021).

1.11.1 Funcionalización indirecta de las partículas de Fe_3O_4

La sílice SiO_2 es un material inerte, biocompatible, biodegradable y posee capacidad aislante por lo que puede ser utilizado en la encapsulación o recubrimiento de las nanopartículas (Marcelo *et al.*, 2020). Existen muchos métodos para recubrir las nanopartículas con sílice como el de microemulsión, sonoquímico, y el de Stöber, este último es el más popular. El método de Stöber consiste en formar una capa de sílice a partir de reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos $\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Para recubrir las nanopartículas de Fe_3O_4 con sílice primero se dispersan las nanopartículas a la que se le agrega poco a poco tetraetilortosilicato (TEOS) en agitación magnética constante o hacer uso de un ultrasonido durante 12 h (Agotegaray & Lassalle, 2017).

Las partículas de Fe_3O_4 pueden ser funcionalizadas de manera indirecta (**Figura 7**). Primero se realiza el recubrimiento con sílice y posteriormente la funcionalización con el organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil mediante reacciones de hidrólisis y condensación.

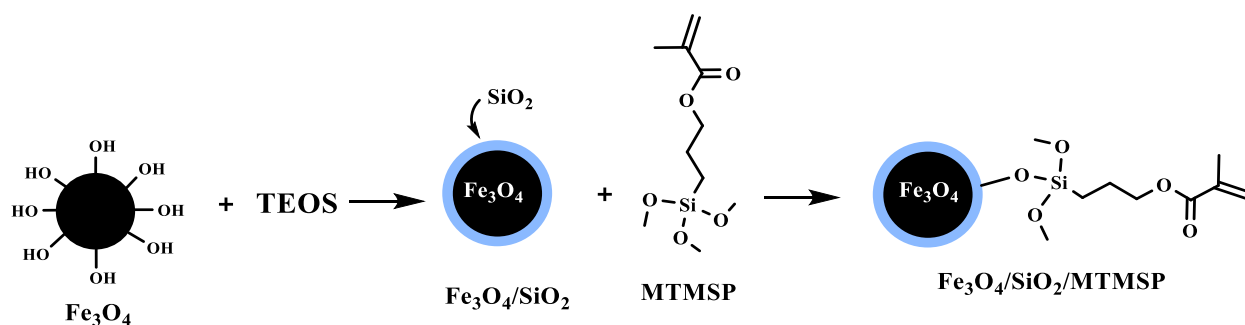


Figura 7. Funcionalización indirecta de la partícula de Fe_3O_4 con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (Elaboración propia).

1.11.2 Funcionalización Directa de las partículas de Fe_3O_4

La funcionalización de las partículas de Fe_3O_4 se da mediante reacciones de hidrólisis y condensación. Para lo cual primero se da la reacción de hidrólisis del organosilano, en medio ácido, los electrones libres del oxígeno del grupo alcóxido del silicio ($-\text{O}-\text{CH}_3$) atraen a los hidrogeniones de la solución, por lo que hay una protonación del organosilano y esto los hace susceptibles a sufrir reacción de hidrólisis. Así el grupo alcóxido del organosilano se hidroliza formando el silanol (**Figura 8**).

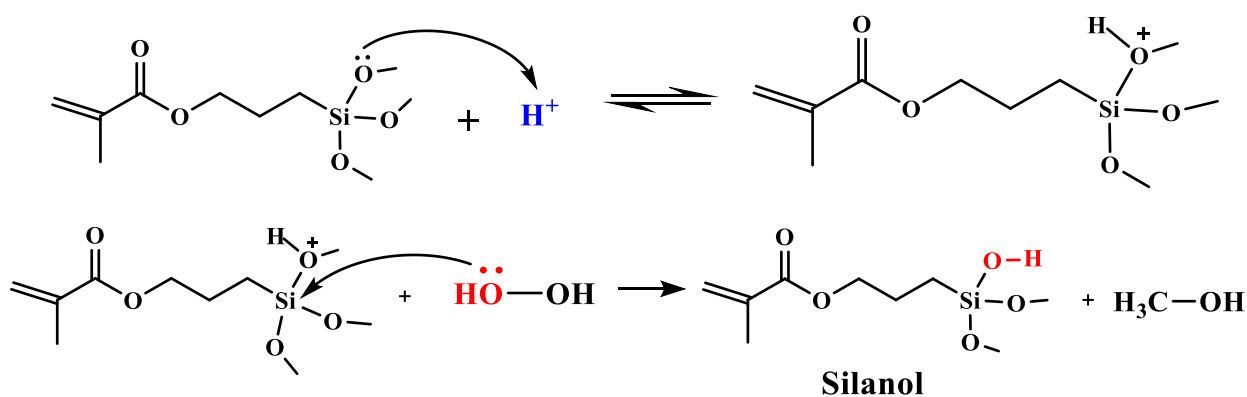


Figura 8. Reacción de hidrólisis del organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (Elaboración propia)

La reacción de condensación se da de la misma manera. En medio ácido los electrones libres del oxígeno del silanol atraen a los hidrogeniones de la solución por lo que hay una protonación y posterior

condensación con los grupos -OH de la superficie de las partículas Fe_3O_4 (**Figura 9a**). Sin embargo, hay reacción de competencia de homocondensación de los organosilanos (**Figura 9b**).

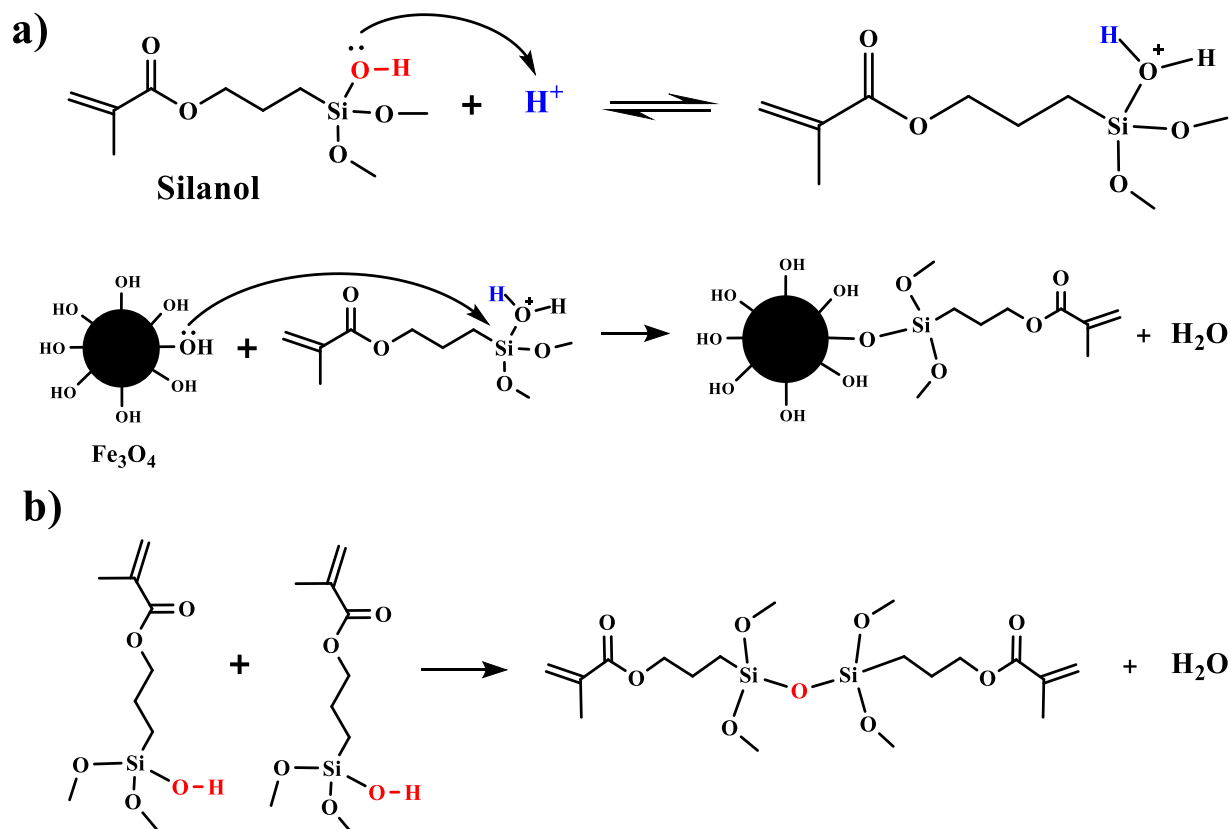


Figura 9. Reacciones de condensación de la partícula de Fe_3O_4 con el organosilano (a), homocondensación del organosilano (b) (Elaboración propia)

1.12 Hidrogeles magnéticos

Las nanopartículas magnéticas han sido estudiadas y empleadas en la adsorción de colorantes como el azul de metileno, esto debido a su gran área superficial y su fácil separación del medio de aplicación. Sin embargo, estas presentan algunas desventajas como fácil oxidación y su inestabilidad. Por otro lado, los hidrogeles son ideales para ser empleados como adsorbentes gracias a su gran capacidad de adsorción, alta porosidad y fácil manejo. Sin embargo, no presentan buena propiedad mecánica ni estabilidad térmica. Es por esto que se han introducido nanopartículas magnéticas a las redes poliméricas del hidrogel, obteniendo así un material con mejores propiedades químicas y físicas. La incorporación de nanopartículas magnéticas mejora las propiedades térmicas y mecánicas del hidrogel (Malatji *et al.*, 2021).

1.13 Preparación de hidrogeles magnéticos

Al mencionar a los hidrogeles magnéticos se hace referencia a la incorporación de nanopartículas magnéticas al gel polimerio. Las NP magnéticas como Fe_3O_4 son sintetizadas por varios métodos, el más común y más utilizado es el método de co-precipitación. Para la preparación de hidrogeles magnéticos se tiene tres métodos (**Figura 10**), la primera por mezcla, a segunda el método in situ de co-precipitación y finalmente el método de injerto (Madduma-Bandarage & Madihally, 2021).

1.13.1 Método de mezcla

Este método es simple, rápido y económicamente rentable, donde las nanopartículas magnéticas son sintetizadas mediante un método simple como el de co-precipitación, para luego ser colocadas en la mezcla de polímeros, para ser agitadas mecánicamente que produce interacciones físicas entre las cadenas poliméricas y las NP. Finalmente, se le agrega un agente entrecruzador, permitiendo que las nanopartículas permanecerán atrapadas en la red (Frachini & Petri, 2019).

1.13.2 Método Co-precipitación in situ

Este método consiste en sumergir el hidrogel preparado en una solución de iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} hasta conseguir el equilibrio de hinchamiento, luego el hidrogel es colocado en un agente precipitante que puede ser NaOH o NH_4 , así se logra la formación de las NP dentro de las redes del hidrogel, el cambio de color a oscuro indica la formación de las NP. La adición de las NP confiere al hidrogel propiedades superparamagnéticas (Gang *et al.*, 2021).

1.13.3 Método injerto

En este método se sintetiza y modifica la superficie de las nanopartículas magnéticas para introducirle grupos funcionales que puedan interaccionar con las cadenas poliméricas y formar enlaces covalentes. La preparación de hidrogeles magnéticos por este método evita la lixiviación de las NP, además de que tienen una mejor distribución en la matriz del hidrogel (Frachini & Petri, 2019).

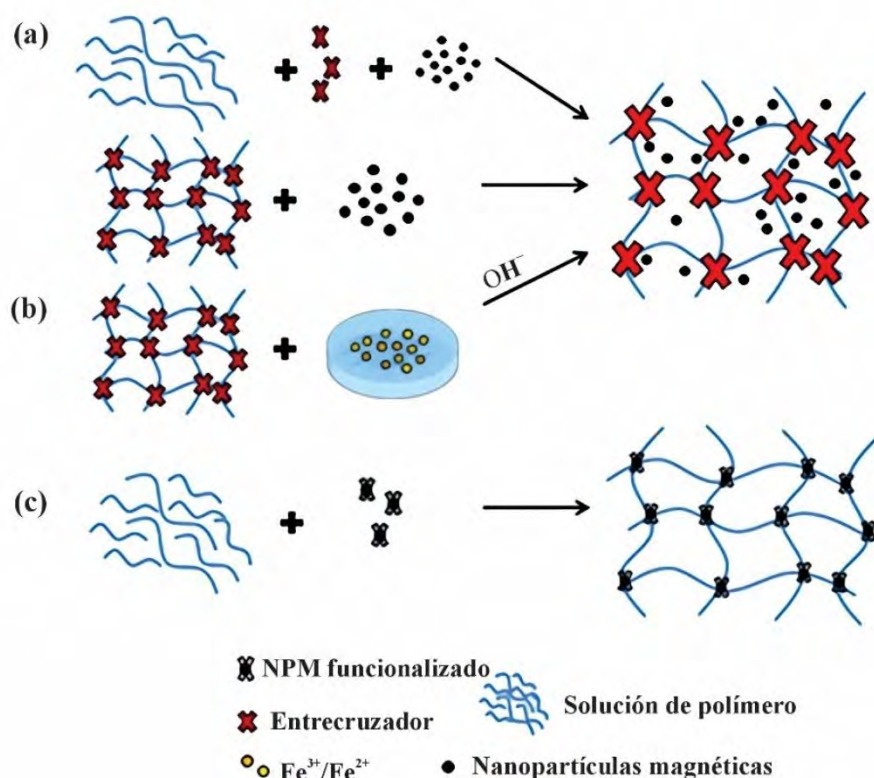


Figura 10. Métodos de síntesis de hidrogeles magnéticos. (a) Método mezcla, (b) Método co-precipitación in situ, (c) método injerto (Frachini & Petri, 2019).

1.14 Azul de metileno

El azul de metileno (3,7- bis(dimetilamino)fenotiazina cloruro de tetrametionina cloruro), o conocido como azul suizo, con fórmula química $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ y peso molecular 319,85 g/mol. Es un polvo solido de color verde oscuro y de color azul cuando se disuelve en agua (Khan *et al.*, 2022). Tiene una longitud de onda máxima de adsorción de 664 nm, grado de solubilidad de 3,55 % y es fuertemente acido en medio acuoso con un pH de 2,0 a 3,5. Es soluble en agua, etanol, acetona, metanol y acetato de etilo.

Este colorante catiónico es aplicado en la medicina en diagnósticos como la detección de tumores, en procedimientos para tratar la vasoplejia después de una operación de trasplante y como agente terapéutico para la anemia, malaria, hipoxia, la circulación y el esófago de Barrett. Además, es usado para el tratamiento del cáncer, para la inactivación de los virus de VIH, hepatitis B y la Hepatitis C en el plasma. Es ampliamente usado en muchos medicamentos que tratan las infecciones del tracto urinario, la cirugía en tiroides, la encefalopatía y para desarrollar antidepresivos como la clorpromazina. En la industria alimentaria es usado como aditivo indirecto. En la acuicultura se emplea en el tratamiento de varias dolencias de los peces. En la

industria textil es muy popular para el teñido de la ropa ya que estas se adhieren a las fibras de algodón y se fijan en la tela. También se tiñen papeles y cueros.

Sin embargo, pese a las diferentes aplicaciones en la medicina, el azul de metileno al ser descargado en las aguas residuales después de los procesos de teñido y acabado provenientes de las industrias causa riesgos en la salud humana como trastornos abdominales, digestivos, mentales, la ceguera y dificultad respiratoria. En el medio ambiente reduce la penetración de la luz afectando la actividad fotosintética de la vida acuática, disminuyendo así la diversidad de la comunidad biológica, además de que una concentración muy baja en el agua produce subproductos coloreados.

El azul de metileno es toxico y tiene una estructura compleja (**Figura 11**) por lo que no se degrada con facilidad (Oladoye *et al.*, 2022). Este tipo de tintes no suelen ser removidos por procesos de tratamiento convencionales porque presentan estabilidad a la temperatura, a la luz y otras sustancias e incluso a los jabones y detergentes, por lo que persisten en el medio ambiente.

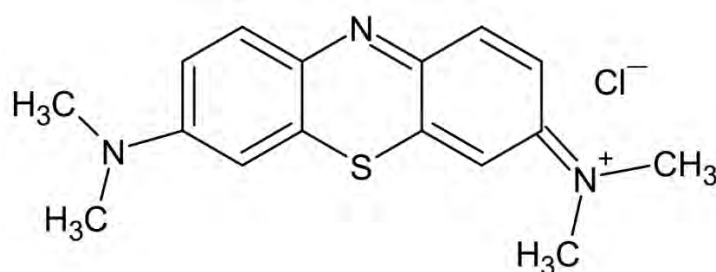


Figura 11. Estructura química del colorante azul de metileno (Elaboración propia).

Para la remoción o eliminación de estos colorantes que son un riesgo ambiental y para la salud humana se han desarrollado diferentes métodos químicos como la ozonización, sistema Fenton y procesos de oxidación avanzada. Los métodos biológicos que emplean microorganismos y enzimas. Los métodos físicos, como las membranas, la ósmosis inversa, el intercambio iónico, la coagulación-floculación y la adsorción. Para la eliminación del colorante azul de metileno se han utilizado adsorbentes sólidos siendo muy eficaces y ayudando a disminuir la concentración de estos tintes en soluciones acuosas, algunas condiciones o parámetros que pueden influir en la adsorción del azul de metileno son el pH de la solución, la dosis del adsorbente, la temperatura y concentración inicial del colorante.

1.15. Adsorción

La adsorción es un proceso en el cual las moléculas de una sustancia se adhieren a la superficie de un material adsorbente. El estudio de este proceso permite evaluar la eficiencia del material para remover un contaminante de una solución. Para comprender mejor el comportamiento del proceso de adsorción, es necesario evaluar la cinética como la isoterma de adsorción.

1.15.1 Modelo cinético de pseudo-primer orden

El modelo cinético de pseudo-primer orden se utiliza para estudiar cómo ocurre la adsorción a lo largo del tiempo. Este modelo asume que la velocidad de adsorción depende de la cantidad de sitios disponibles en el adsorbente, por lo que el proceso ocurre rápidamente al inicio y luego se vuelve más lento conforme los sitios se van ocupando, hasta alcanzar el equilibrio. Por esta razón, este modelo se utiliza principalmente para evaluar la etapa inicial del proceso de adsorción.

La ecuación lineal del modelo cinético de pseudo-primer orden es presentado por la siguiente ecuación (Faizan *et al.*, 2022).

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}(Q_e) - \frac{k_1}{2,303} \times t$$

Ecuación (1)

donde Q_e (mg/g) y Q_t (mg/g) es la capacidad de adsorción del adsorbente en el equilibrio y en el tiempo t (min), respectivamente. k_1 es la constante de velocidad de la ecuación de pseudo primer orden. Los parámetros de pseudo primer orden (Q_e y k_1) se determinan a partir de la intersección y la pendiente del gráfico $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ versus t .

1.15.2 Modelo cinético de Pseudo-segundo orden

El modelo cinético de pseudo-segundo orden se utiliza para evaluar procesos de adsorción en los que la velocidad depende de la cantidad de sitios activos disponibles en el adsorbente. En este modelo se asume que la adsorción ocurre principalmente por interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que suele ajustarse mejor los datos cuando el proceso de adsorción está más controlado por reacciones químicas. Este modelo permite describir el comportamiento de adsorción durante todo el proceso, hasta alcanzar el equilibrio.

La ecuación lineal del modelo cinético de pseudo-segundo orden es presentado por la siguiente ecuación (Hingrajiya & Patel, 2023)

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 k_2} + \frac{t}{Q_e}$$

Ecuación (2)

donde Q_e (mg/g) y Q_t (mg/g) es la capacidad de adsorción del adsorbente en equilibrio y en el tiempo respectivamente, k_2 es la constante de velocidad de la ecuación de pseudo segundo orden. Los parámetros de pseudo segundo orden (Q_e y k_2) se determinan a partir de la intersección y la pendiente del gráfico $\text{Log } t/Q_t$ versus t .

1.15.3 Modelo cinético de Elovich

El modelo cinético de Elovich se utiliza para estudiar procesos de adsorción en superficies que no sean homogéneas. Este modelo indica que la velocidad de adsorción es alta al inicio y disminuye con el tiempo, debido a que los sitios disponibles del adsorbente se van ocupando poco a poco. Por ello, este modelo es de utilidad para analizar sistemas donde la adsorción ocurre sobre sitios activos con diferentes energías de adsorción.

La ecuación lineal del modelo cinético de Elovich es presentado por la siguiente ecuación (Rajabi *et al.*, 2019).

$$Q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \text{Ln}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t)$$

Ecuación (3)

donde Q_t (mg/g) es la capacidad de adsorción del adsorbente en el tiempo, β es la constante de Elovich, y α es la velocidad inicial de adsorción del colorante. Los parámetros del modelo de Elovich (α y β) se determinan a partir de la intersección y la pendiente del gráfico Q_t versus $\text{Ln}(t)$.

1.15.4 Modelo cinético de difusión intrapartícula

El modelo cinético de difusión intrapartícula se utiliza para evaluar si la difusión del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente influye en el proceso de adsorción. Este modelo permite evaluar si la velocidad de adsorción está controlada por la difusión interna o si intervienen

otros mecanismos, como la resistencia de la capa límite externa. Su aplicación ayuda a identificar la etapa que limita el proceso de adsorción.

La ecuación lineal del modelo cinético de difusión intra partícula es presentado por la siguiente ecuación (Chen *et al.*, 2021).

$$Q_t = k_D \sqrt{t} + C$$

Ecuación (4)

donde Q_t (mg/g) es la capacidad de adsorción del adsorbente en el tiempo, k_D es la constante de velocidad de la ecuación de difusión intra partícula y C es la constante asociada con el espesor de la capa limite.

1.15.5 Modelo isotérmico de Langmuir

La isoterma de Langmuir se usa cuando se considera que el adsorbato se adhiere sobre la superficie del adsorbente formando una sola capa (adsorción en monocapa). Esto significa que cada sitio del adsorbente solo puede ser ocupado por una sola molécula y, una vez ocupado, no puede adsorber más. Este modelo permite determinar la cantidad máxima de adsorbato que el material puede retener.

La ecuación lineal utilizada para la isoterma de Langmuir es la siguiente (Saleh, 2022).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}, R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Ecuación (5)

donde C_0 (mg/L) y C_e (mg/L) es la concentración inicial del colorante y en el equilibrio respectivamente, Q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción del adsorbente en equilibrio, Q_{max} (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción, K_L (L/mg) es la constante de adsorción de Langmuir y R_L es el factor de separación.

1.15.6 Modelo isotérmico de Freundlich

La isoterma de Freundlich se utiliza cuando el adsorbente presenta una superficie heterogénea. En este caso, algunos sitios adsorben más fácilmente que otros, debido a que cada sitio tiene una

energía diferente. Este modelo indica que la adsorción ocurre de manera distinta en cada sitio y que el proceso puede darse en varias capas (adsorción en multicapa). Este modelo es útil para entender qué tan fuerte es la interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

La ecuación lineal utilizada para la isoterma de Freundlich es la siguiente (Binaeian *et al.*, 2020).

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$$

Ecuación (6)

donde C_e (mg/L) es la concentración del colorante en el equilibrio, Q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción del adsorbente en equilibrio, K_F (L/mg) y n son las constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad e intensidad de adsorción respectivamente.

1.15.7 Modelo isotérmico de Temkin

La isoterma de Temkin se utiliza para estudiar cómo cambian las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente durante el proceso de adsorción. Este modelo considera que, a medida que la superficie se va ocupando, la adsorción se vuelve menos favorable. Esto permite entender cómo varía la energía de adsorción con el aumento de la cantidad adsorbida.

La ecuación lineal utilizada para la isoterma de Temkin es la siguiente (Agarwala & Mulky, 2023).

$$Q_e = B \ln(K_T) - B \ln(C_e) , B = \frac{RT}{b_T}$$

Ecuación (7)

donde C_e (mg/L) es la concentración del colorante en el equilibrio (mg/L), Q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción del adsorbente en equilibrio, K_T (L/mg) es la constante de Temkin, R es la constante universal de los gases (8,314 J/mol·K), T (293,15 K) la temperatura absoluta y b_T (J/mol) es la constante de Temkin relacionada con el calor de la adsorción.

1.15.8 Modelo isotérmico de Dubinin-Radushkevich

La isoterma de Dubinin–Radushkevich se utiliza para determinar el tipo de adsorción que ocurre en el sistema. Con este modelo se puede identificar si la adsorción es principalmente física o

química, lo que ayuda a comprender mejor la naturaleza de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

La ecuación lineal utilizada para la isoterma de Dubinin-Radushkevich es la siguiente (L. Hu *et al.*, 2020).

$$\ln Q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2, \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right), E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

Ecuación (8)

donde C_e (mg/L) es la concentración del colorante en el equilibrio (mg/L), q_s (mg/g) es la capacidad teórica de saturación de la isoterma, E (kJ/mol) es la energía de adsorción, β (mol/J·K)² es la constante de energía de adsorción y ε es el potencial de adsorción.

1.16 Técnicas de caracterización

1.16.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Es una técnica usada para el análisis y caracterización, que nos permite determinar los enlaces y grupos funcionales de la muestra (Koo *et al.*, 2019). Los espectrofotómetros miden las frecuencias de la luz infrarroja que son absorbida por la muestra, las muestras pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas las que se colocan en un haz de luz infrarroja y así se obtiene el espectro IR. Las muestras líquidas son colocadas como una película entre las placas de sal que están hechas de NaCl o KBr, estas sales son transparentes por lo que no absorben energía en el rango del infrarrojo por lo que no interfiere en el análisis. El espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier tiene ventajas frente a espectrofotómetros de dispersión como la sensibilidad que es mejor, esto porque no escanea las frecuencias de manera individual como lo hace uno de dispersión, si no que realiza la medición de todas las frecuencias a la vez. Además, se necesita menor energía de la fuente y menos tiempo para el escaneo, en cuestión de segundos se pueden realizar varios escaneos que mejoran la señal y la resolución del espectro de la muestra (Wade *et al.*, 2011)

Morales *et al.* (2019) en su trabajo caracterizaron las nanopartículas de magnetita sintetizadas por el método de co-precipitación, haciendo uso de diferentes técnicas una de ellas es la de espectroscopia por transformada de Fourier usada para determinar la composición química de las nanopartículas de Fe₃O₄, obtuvieron los espectros infrarrojos para las muestras sintetizadas en un rango de medida de 4500 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹ donde se pudo identificar las bandas de adsorción de

3372 y 1621 cm^{-1} que pertenecen a vibraciones de los grupos $-\text{OH}$, las vibraciones de tensión de enlaces C-O presentaron bandas de adsorción cercanas a 2364 cm^{-1} . La muestra A presenta bandas de adsorción entre 1025 y 890 cm^{-1} que pertenecen a los enlaces Cl-C y Cl-O que indica la impureza del compuesto con cloro. También observaron que para ambos compuestos presentan bandas de adsorción a 565 cm^{-1} que pertenecen a las vibraciones Fe-O.

La caracterización por FTIR de los hidrogeles permite verificar los monómeros adicionados a la estructura del hidrogel, también se puede identificar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada monómero. En el trabajo de Oyarce *et al.* (2020) se realizó la síntesis de tres hidrogeles a base de P(HEMA-co-AI), P(HEMA-co-AA) y P(HEMA-co-VPN) por polimerización de radicales libres. Para verificar la composición de los hidrogeles obtenidos se hizo uso de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) donde se observó las bandas de absorción para los copolímeros sintetizados. El hidrogel de P(HEMA-co-AI) mostro señales a 3017 cm^{-1} que pertenecen al estiramiento de los grupos $-\text{OH}$ del ácido, las señales a 2730 cm^{-1} pertenecen al estiramiento de los enlaces alifáticos C-H, $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$. Las señales a 1693 cm^{-1} son de estiramiento C=O de los éteres y ácido carboxílico, las señales a 1438 cm^{-1} a 1217 cm^{-1} corresponden a la flexión de C-O-C y el estiramiento C-C. Para el hidrogel a base de P(HEMA-co-AA) se observó señales a a 3274 cm^{-1} que pertenecen al estiramiento de los grupos $-\text{OH}$ del ácido, las señales a 2947 cm^{-1} pertenecen al estiramiento de los enlaces alifáticos C-H, $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$. Las señales a 1705 cm^{-1} son de estiramiento de C=O de los éteres y ácido carboxílico, la señales a 1429 cm^{-1} y 1151 cm^{-1} corresponden a la flexión de C-O-C y el estiramiento C-C. Las bandas de absorción de los hidrogeles P(HEMA-co-VPN) se observaron a 3385 cm^{-1} que pertenece al estiramiento de los grupos $-\text{OH}$ *det alcohol*, las señales a 2942 cm^{-1} pertenecen al estiramiento de los enlaces alifáticos C-H, $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$. Las señales a 1724 cm^{-1} 1668 cm^{-1} son de estiramiento de C=O del carbonilo de los éteres y amina de anhidro cíclico asimétrico, las señales de 1426 cm^{-1} y 1152 cm^{-1} corresponden a la flexión de C-O-C y el estiramiento C-N.

1.16.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Durante años se ha usado el microscopio óptico para observar la superficie física, sin embargo, tiene limitada resolución por lo cual se ha hecho uso de los métodos de microscopía electrónica. Dos de ellos son la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). La primera es una técnica que nos genera imágenes de la forma externa, muy

parecidas a las se observa con el ojo humano y la segunda es la que investiga la estructura interna la cual no es visible al ojo humano, esta técnica proporciona información microestructural del sólido. Las imágenes se obtienen enfocando un haz de electrones muy fino que pasa sobre la muestra sólida, utilizando las señales de los electrones secundarios de baja energía que son captados fácilmente por el detector para obtener imágenes SEM y para obtener las imágenes TEM se utiliza las señales de los electrones transmitidos después de la interacción con la estructura cristalina de la muestra (Skoog *et al.*, 2008).

Estas dos técnicas son una herramienta muy útil para la caracterización de materiales a nano escala ya que proporcionan información de la forma, tamaño, dispersión y heterogeneidad de la muestra. En la **Figura 12A** se muestra la imagen SEM de las nanopartículas Fe_3O_4 obtenidas por el método de co-precipitación y en la **Figura 12B** se observa la imagen TEM de las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas con compuestos de silano.

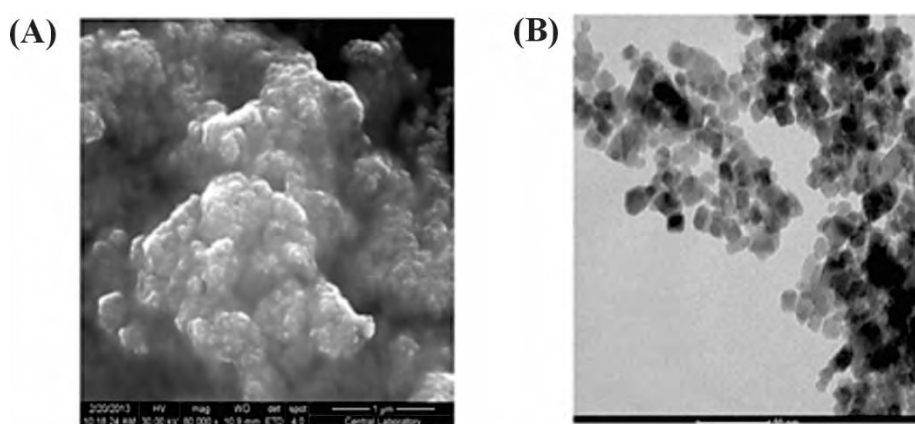


Figura 12. Imagen SEM (A) Fe_3O_4 , (B) Imagen TEM Fe_3O_4 funcionalizadas (Atila *et al.*, 2014).

La caracterización por microscopía electrónica de barrido permite obtener información de la morfológica de los hidrogeles, uno de los parámetros utilizados en esta técnica para hidrogeles es el secado a punto crítico donde el hidrogel se transforman en aerogel, teniendo una red tridimensional al estado seco que mantiene el mismo tamaño de poros que tenía cuando estaba hidratado, permitiendo así la caracterización morfológica y la determinación del tamaño de poros. En la **Figura 13** se muestra las imágenes SEM de hidrogeles a base de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) donde se observan las áreas rugosas y porosas las cuales no están distribuidas uniformemente en estos materiales.

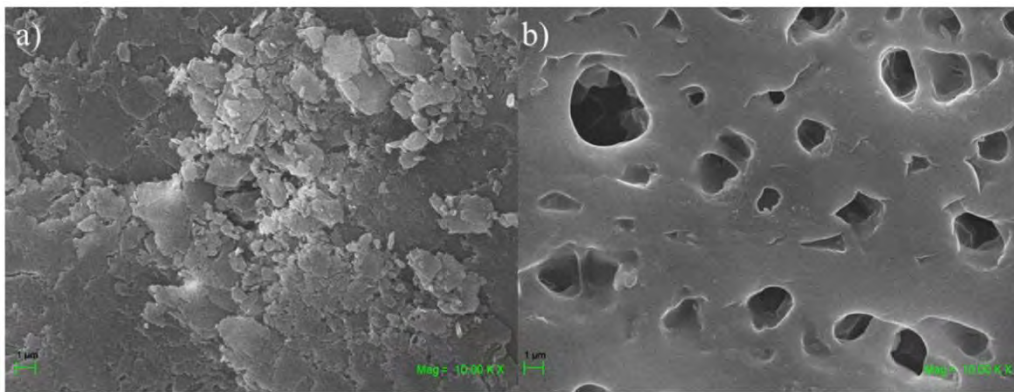


Figura 13. Imagen SEM a) áreas rugosas del hidrogel P(HEMA-co-AA) y b) áreas porosas del hidrogel P(HEMA-co-AI) (Oyarce *et al.*, 2020).

1.16.3 Difracción de rayos X (DXR)

La difracción de rayos X es una de las técnicas de análisis que permite determinar la composición de diversos materiales, minerales, metales, compuestos, etc, siendo de gran utilidad e importancia en diferentes áreas como la química orgánica, inorgánica, mineralogía y demás (Amaya Vesga *et al.*, 2023). La técnica está basada en la interacción de la estructura cristalina de una muestra sólida con una fuente de rayos X.

Los rayos X se producen en tubo de vidrio vacío que consta de un cátodo que está compuesto de un filamento de tungsteno y un ánodo formado generalmente por un metal (cobre, molibdeno o cromo). Los electrones que son producidos por el calentamiento del cátodo son acelerados hacia el ánodo mediante la aplicación de un alto voltaje, los electrones impactan en el ánodo y se producen los rayos X. Estos salen del tubo o fuente para pasar por un filtro y ser dirigidos hacia la muestra donde hay una interacción de los rayos X con la estructura cristalina de la muestra para luego ser difractados donde sufren interferencias constructivas y destructivas. Finalmente pasan a ser recolectados por un detector y se obtienen los difractogramas (Skoog *et al.*, 2008). Esta técnica también ha sido incorporada en el área de la nanociencia y la nanotecnología para caracterizar materiales a nanoescala ya que el difractograma obtenido muestra información de la composición, fases cristalinas, la pureza de la muestra, el tamaño y la morfología. La información obtenida del análisis de difracción de rayos X puede complementar diversos métodos como la espectroscopia y la microscopia (Holder & Schaak, 2019). En el trabajo de Atila *et al.* (2014) realizaron la síntesis de nanopartículas magnéticas las cuales se modificaron con tres diferentes silanos como el metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (MTMSP), metacrilato de 3-(triethoxisilil)propilo (MTESP) y trietoxivinilsilano (VS). Para la caracterización utilizaron diferentes técnicas, una de

ellas fue la difracción de rayos X (DRX) que permitió corroborar la estructura cristalina de la magnetita, los picos característicos en (220), (311), (400), (422), (511), (440), (622) (**Figura 14**) indicaron la presencia de la estructura espinela cubica invertida de la magnetita. Por otra parte, los patrones de las nanopartículas modificadas con los silanos mostraron picos característicos similares a los de la magnetita, demostrando así que la modificación de la superficie con los silanos no provoca un cambio en la estructura de las nanopartículas magnéticas. También determinaron el tamaño de los cristales de las nanopartículas magnéticas, estos resultados podrían ser comparados con los resultados del tamaño que se obtuvieron a partir de las imágenes de microscopia electrónica de transmisión (TEM).

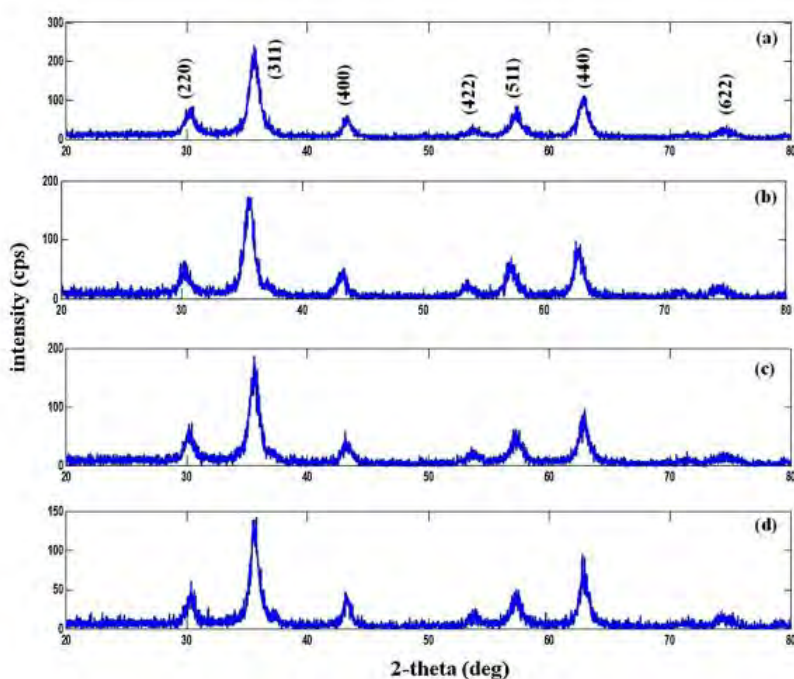


Figura 14. Patrones de DRX de las NP magnéticas (a) y las NP magnéticas modificadas con los silanos MTMSP (b), MTESP (c) y VS (d) (Atila *et al.*, 2014).

1.16.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una de las técnicas de análisis térmico el cual permite medir las propiedades físicas de una sustancia mediante la temperatura. El instrumento para realizar estos análisis consta de cuatro partes principales como la micro balanza o termo balanza, el horno, un sistema de gas de purga para tener una atmosfera inerte y también un sistema para el control del instrumento y proceso de datos. Al realizar un análisis térmico se registra la masa de la muestra de manera continua la cual es colocada en una atmosfera generalmente inerte donde se controla la temperatura. Con los datos obtenidos del análisis se construye un termo grama o curva de

descomposición térmica que es la representación del porcentaje de masa en función al tiempo (Skoog *et al.*, 2008). En la **Figura 15** se muestra la curva del análisis termogravimétrico para el nanocompuesto magnético Fe_3O_4 -PHEMAAI del trabajo de Mehdizadeh *et al.* (2022), donde se observa una degradación y pérdida de peso en tres partes, la primera podría deberse a la pérdida de los grupos colgantes COO^- y a la emisión de CO y CO_2 , la segunda se observa a partir de 260°C hasta 500° aproximadamente que corresponde a la degradación de las cadenas poliméricas pequeñas y finalmente la degradación a partir de 540°C que se debe a la degradación de los polímeros restantes de cadena larga. También se realizó el análisis termogravimétrico para las nanopartículas de Fe_3O_4 donde se observó que no hay una pérdida de peso considerable hasta los 800°C ya que estas nanopartículas magnéticas desnudas son térmicamente estables.

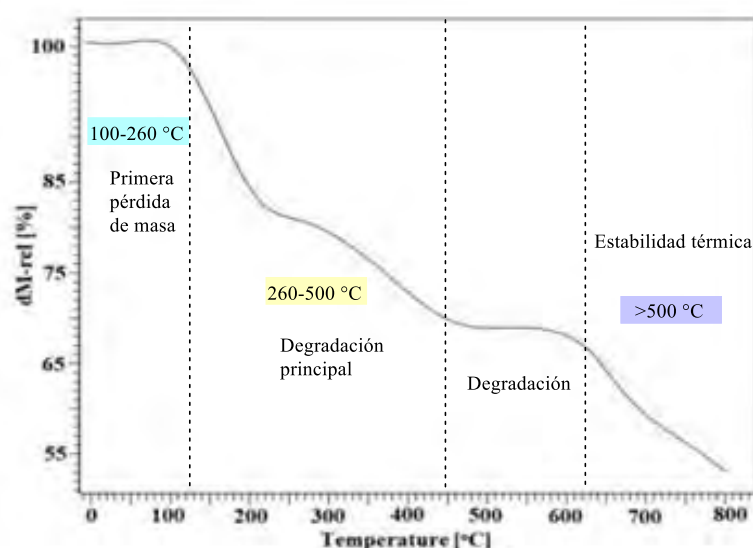


Figura 15. Curva de TGA del nanocompuesto Fe_3O_4 -PHEMAAI adaptado de Mehdizadeh *et al.* (2022).

1.17 Dispersión coloidal de las partículas de Fe_3O_4

En el trabajo de Petcharoen & Sirivat. (2012) sintetizaron nanopartículas de magnetita mediante el método de co-precipitación, en el que utilizaron el precipitante NH_4OH y como agentes de recubrimiento utilizaron ácido hexanoico y ácido oleico. En el que realizaron experimentos para el estudio de la dispersión en agua de las partículas de magnetita. Las muestras las dispersaron en agua usando un sonicador durante 15 min, en la **Figura 16a** se muestra las partículas magnéticas desnudas (A) las partículas recubiertas con ácido hexanoico (B) y las partículas recubiertas con ácido oleico (C). La **Figura 16b** muestra la dispersión después de 15 min, de 90 min (**Figura 16c**) y de 7 días (**Figura 16d**). Después de realizar estos experimentos observaron que el tiempo de

sedimentación completa de las partículas sin recubrir fue de 15 min, para las partículas recubiertas con ácido hexanoico fue de 150 min y para las partículas recubiertas de ácido oleico fue de 7 días. También se les aplicó a las 3 muestras un campo magnético externo al cual todas tuvieron buena respuesta (**Figura 16e**). Los resultados obtenidos en este trabajo indican que las partículas recubiertas tienen mayor tiempo de dispersión en agua que las partículas desnudas.

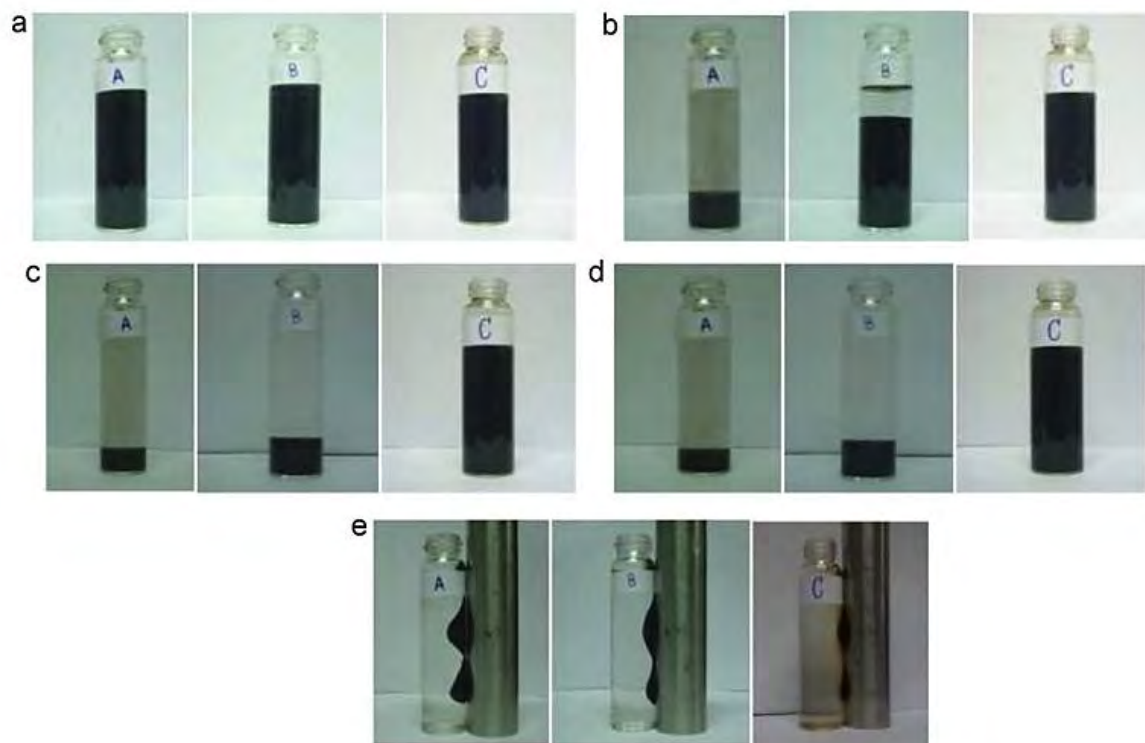


Figura 16. Dispersión en agua de la magnetita sintetizada (A), magnetita recubierta con ácido hexanoico (B) y magnetita recubierta con ácido oleico (C) dispersión por ultrasonido(a), después de 15 min (b), 90 min (c) 7 días (d), aplicación de un campo magnético externo (e) (Petcharoen & Sirivat, 2012).

FORMULACIÓN DE HIPÓTESIS

Es posible la preparación del hidrogel basado en $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{poli(HEMA-PEG}_6\text{MA-AI)}$ mediante el método de síntesis de injerto, utilizando como entrecruzador a las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizado con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (MTMSP), lo que permitiría enlazarse covalentemente a las cadenas poliméricas del hidrogel poli(HEMA-PEG₆MA-AI), evitando ser lixiviadas además de estar mejor distribuidas en la matriz del hidrogel. La adición de las nanopartículas magnéticas funcionalizadas como entrecruzador mejoraría la capacidad de adsorción de los colorantes catiónicos como el azul de metileno.

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 Tipo, nivel y diseño de la investigación

El trabajo es una investigación de tipo experimental, con enfoque cuantitativo y nivel descriptivo-explicativo, ya que se realizó la preparación de hidrogeles basados en $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{poli(HEMA-PEG}_6\text{MA-AI)}$ y se evaluó la capacidad de adsorción del colorante azul de metileno. El trabajo de investigación se desarrolló bajo un diseño experimental de laboratorio, ya que se evaluó la capacidad de adsorción del colorante azul de metileno, considerando parámetros como el pH, la dosis del adsorbente, el tiempo de contacto y la concentración inicial del colorante, con el propósito de evaluar su efecto en el proceso de adsorción del colorante azul de metileno. Asimismo, el diseño es de tipo transversal, debido a que la caracterización fisicoquímica y los experimentos de adsorción del colorante azul de metileno se realizaron con las muestras preparadas en el laboratorio, y los datos se obtuvieron al momento de realizar los experimentos en el laboratorio.

2.1.1 Variables Independientes

Las variables independientes son los parámetros experimentales que fueron modificados durante los estudios de adsorción. Los parámetros que se consideraron son los siguientes:

- pH de la solución del colorante
- Dosis del adsorbente
- Tiempo de contacto
- Concentración inicial del colorante

2.1.2 Variables Dependientes

Las variables dependientes son las que están relacionadas a la respuesta frente a la variación de los parámetros que se consideraron para realizar el proceso de adsorción, por lo tanto, se consideró como variables dependientes los siguientes:

- Capacidad de adsorción
- capacidad de remoción.

2.2 Reactivos

Cloruro de hierro (II) tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, P.A), cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, P.A), obtenidos de Merck-Supelco, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (MPTMS), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA, contiene ≤ 250 ppm de monometil éter hidroquinona como inhibidor, 97 %), metacrilato de poli etilenglicol (PEG₆MA, promedio de Mn 360, contiene 500-800 ppm de MEHQ como inhibidor), ácido itacónico (AI, ≥ 99 %), persulfato de amonio (APS, ≥ 98 %), N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina (TEMED, $\geq 99,5$ %), N,N'-metilenbisacrilamida (MBA, 99 %), colorante azul de metileno fueron obtenidos de Sigma-ALDRICH, bisulfito de sodio (NaHSO_3), cloruro de sodio (NaCl), hidróxido de sodio (NaOH) de Eka chemicals y ácido clorhídrico (HCl). Los solventes tolueno (Fisher Scientific), agua (destilada) y etanol (bidestilado) fueron utilizados.

2.3 Instrumentos

La estufa (MEMMERT- CIMATEC), balanza analítica (AS 220.R2 PLUS-RADWAG), campana extractora de gases, plancha calefactora con agitación magnética (AREC) y el espectrofotómetro infrarrojo FTIR (Nicolet 380) se encuentran en los laboratorios de química de la Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco UNSAAC, al cual se tiene acceso. Mientras que los equipos de análisis termogravimétrico (Perkin Elmer STA6000), Microscopio electrónico de barrido (Zeiss EVO-MA10) y el equipo de difracción de rayos X (DXR, Bruker D8 Advance) se encuentran en los laboratorios de Química de la Universidad Nacional de Ingeniería UNI al cual se tendrá acceso mediante el apoyo de la Dra. Flor Meza. El análisis por microscopio electrónico de transmisión (TEM) será solicitado al Dr. Carlos Elvira del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros ICTP.

CAPÍTULO III

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de Fe₃O₄

La magnetita fue sintetizada por el método de co-precipitación siguiendo el procedimiento descrito por Yang *et al.* (2009). Para lo cual se disolvió FeCl₂·4H₂O (7,95 g) y FeCl₃·6H₂O (21,62 g) en 350 mL de agua destilada. La solución se purgo con nitrógeno gaseoso (N₂) para generar una atmosfera inerte y posteriormente se dejó caer gota a gota una solución de NaOH (40 mL, 10 mol/L) durante 1 hora con agitación constante de 800 rpm a temperatura ambiente. La mezcla se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 1 hora. Culinado este periodo de tiempo, se llevó a una temperatura de 90°C en baño de aceite durante 1 hora. Las nanopartículas obtenidas fueron lavadas 5 veces con agua destilada y separadas con ayuda de un imán de neodimio. Finalmente, las nanopartículas fueron secadas en una estufa a 50°C durante 24 horas.

3.2 Funcionalización de Fe₃O₄ con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil Fe₃O₄-MTMSP

La funcionalización se realizó por medio de la reacción entre los grupos –OH de la superficie del Fe₃O₄ y los grupos alcóxidos del organosilano, para lo cual se siguió el procedimiento descrito por Atila *et al.* (2014). Para esto, primero se realizó la dispersión de 0,5 g de las nanopartículas de Fe₃O₄ en 10 mL tolueno con la ayuda de un baño de ultrasonido durante 10 minutos. Luego, se adiciono el organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil y se colocó en el baño ultrasónico durante 5 minutos más. Posteriormente se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Las nanopartículas funcionalizadas fueron separadas con un imán y lavadas varias veces con tolueno. Finalmente, fueron secadas a 60 °C durante 24 horas. El experimento se realizó con diferentes concentraciones del organosilano (5 %, 10 % y 15 % en base al peso de las nanopartículas de Fe₃O₄).

3.3 Preparación de los hidrogeles Fe₃O₄-MTMSP/HG

La preparación de los hidrogeles basados en Fe₃O₄/poli(HEMA-co-PEG₆MA-co-AI) se realizó de la siguiente forma. Primero se dispersó diferentes cantidades de Fe₃O₄-MTMSP (5, 10 y 15 mg)

en 4 mL de una mezcla de etanol y agua en una proporción de 1:1 durante 10 minutos. Luego se pesó AI, HEMA y PEG₆MA al que se le agrego los 4 mL de la dispersión de nanopartículas. Se llevó a sonicar durante 2 minutos y luego a burbujear con nitrógeno gas (N₂) por 5 minutos. Luego fue agregado el APS y una vez disuelto se le agrego 1 mL de solución de bisulfito de sodio (10 mg/mL). La mezcla fue colocada en un molde (4 cm x 2 mm x 9,5 cm) donde la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 72 horas. Después de las 72 horas el hidrogel fue retirado del molde. Para su purificación los hidrogeles fueron sumergidos en agua destilada durante 1 hora renovando el agua cada 15 minutos. Finalmente, los hidrogeles fueron secados a temperatura ambiente durante 5 días y luego en una estufa a 60 °C durante 5 horas. Las cantidades de reactantes que se utilizará en la síntesis se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Cantidad de reactantes que se utilizó en la preparación de los hidrogeles de Fe₃O₄/Poli(HEMA-PEG₆MA-AI).

Código*	Fe ₃ O ₄ - MTMSP (5 %)	Fe ₃ O ₄ - MTMSP (10 %)	Fe ₃ O ₄ - MTMSP (15 %)	Fe ₃ O ₄	MBA	PEG ₆ MA	HEMA	AI
HG ₅ -5	5 mg					0,26 g	0,8 g	0,1 g
HG ₅ -10		5 mg				0,26 g	0,8 g	0,1 g
HG ₁₀ -10		10 mg				0,26 g	0,8 g	0,1 g
HG ₁₅ -10		15 mg				0,26 g	0,8 g	0,1 g
HG ₅ -15			5 mg			0,26 g	0,8 g	0,1 g
HG ₅ NP				5 mg	12 mg	0,26 g	0,8 g	0,1 g
HG					12 mg	0,26 g	0,8 g	0,1 g

*Todos los experimentos se realizó en 4 mL de H₂O:EtOH 1:1. * El número después del guion indica el tipo de Fe₃O₄-MTMSP que se utilizó y el sub índice indica la cantidad de NP de Fe₃O₄-MTMSP que se utilizó en la preparación del hidrogel. En todos los experimentos se utilizó APS (0,018 g) y bisulfito de sodio 1 mL (10 mg/1ml).*

3.4 Estudio de dispersión y respuesta al campo magnético

Se realizó el estudio de dispersión de las nanopartículas Fe₃O₄ y las nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas. Para lo cual se dispersaron las nanopartículas en agua, etanol y una mezcla de

ambas en una proporción de 1:1. Para lo cual se dispersó 5 mg de las nanopartículas en 5 mL de agua destilada con ayuda de un baño de ultrasonido durante 5 minutos y se evaluó el tiempo de sedimentación de las nanopartículas. De la misma forma se realizó el estudio de la dispersión en etanol y en la mezcla de etanol agua 1:1, tanto de las nanopartículas Fe_3O_4 y de las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas.

Por otra parte, se realizó el experimento de respuesta al campo magnético con un imán de Neodimio. Para lo cual primero se dispersó 5 mg de nanopartículas de Fe_3O_4 en 5 mL de agua destilada con la ayuda de un baño de ultrasonido durante 5 minutos. Finalmente se colocó el imán y se monitoreó el tiempo de inicio de la respuesta magnética de las nanopartículas, a los 5 segundos, 15 segundos, 30 segundos, 1 minuto, 3 minutos y 5 minutos.

3.5 Caracterización instrumental de Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -funcionalizado y de los hidrogeles.

3.5.1 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Los espectros infrarrojos FTIR de las nanopartículas de Fe_3O_4 , las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas y de los hidrogeles fueron realizados en el espectrómetro FTIR modelo Nicolet 380 con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), este instrumento se encuentra en el laboratorio de química orgánica de la escuela profesional de química. Para lo cual se secaron las muestras de las nanopartículas de Fe_3O_4 , de las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas, así como también las muestras del hidrogel a 45 °C durante 4 horas. Luego las NP de Fe_3O_4 , Fe_3O_4 funcionalizadas y los hidrogeles fueron trituradas en un mortero de ágata y se colocaron en el cristal de ATR. Los espectros se registraron a temperatura ambiente desde 4000 a 400 cm^{-1} .

3.5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para realizar el análisis estructural de las nanopartículas de Fe_3O_4 y las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizadas se utilizó un equipo de difracción de rayos X. Para lo cual se secaron las muestras en una estufa durante 4 horas a 50 °C y luego fueron molidas para ser colocadas en el portamuestra. El equipo de DRX que se utilizó es un equipo Bruker D8 Advance (Cu radiación, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), este equipo se encuentra en los laboratorios de química de la Universidad Nacional de Ingeniería UNI al cual se tuvo acceso mediante el apoyo de la Dra. Flor Meza.

3.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para determinar la eficacia del recubrimiento de las nanopartículas de Fe_3O_4 con el organosilano MTMSP se realizó el análisis termogravimétrico de las nanopartículas de Fe_3O_4 y de las nanopartículas de Fe_3O_4 funcionalizado en el equipo de TGA (Perkin Elmer STA6000) que se encuentra en los laboratorios de química de la Universidad Nacional de Ingeniería UNI al cual se tuvo acceso mediante el apoyo de la Dra. Flor Meza. Para realizar este análisis, primero se secaron las muestras durante 4 horas a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y luego fueron molidas. Las condiciones de análisis fueron flujo de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de 30 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno con un caudal de $20\text{ mL}/\text{min}$, la cantidad de muestra que se utilizó fue de alrededor de 10 mg . Bajo estas mismas condiciones también se realizó el análisis de los hidrogeles para determinar su estabilidad térmica.

3.5.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

El análisis de la forma y tamaño de las nanopartículas Fe_3O_4 y Fe_3O_4 funcionalizado se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) que se encuentra ubicado en el Instituto de Polímeros Madrid-España. Para lo cual primero se secaron las muestras durante 4 horas a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y fueron molidas. Luego se dispersaron en agua destilada ($0,01\text{ mg}/\text{mL}$) con la ayuda de un baño de ultrasonido y se colocó una gota de la muestra en las rejillas de cobre. Una vez seco se registraron las imágenes de TEM en el microscopio.

3.6 Caracterización fisicoquímica de los hidrogeles a base de Fe_3O_4 -MTMSP/HG.

3.6.1 Grado de hinchamiento (q)

Para realizar el estudio del grado de hinchamiento o la capacidad de adsorción de agua de los hidrogeles. Se peso 10 mg del hidrogel seco (W_s) en trozo y luego se colocó en agua destilada a temperatura ambiente, después de 1 hora se retiró el hidrogel de agua destilada, se secó la superficie con papel toalla y se pesó (W_h). Este procedimiento se realizó durante 10 horas continuas y después de las 24 horas. El grado de hinchamiento (q) se determinó con la siguiente ecuación 9 (Oyarce *et al.*, 2020).

$$q = \frac{W_h - W_s}{W_s} \quad \text{Ecuación 9)}$$

3.6.2 Respuesta al pH

Para realizar el estudio de la respuesta al pH de los hidrogeles. Se pesaron 10 mg el hidrogel seco (W_s) en trozo y luego fue colocado en soluciones de diferente pH (2-12) a temperatura ambiente, después se retiró el hidrogel del medio, se secó la superficie con papel toalla y se pesó (W_h). Este procedimiento se realizó cada 24 horas. El grado de hinchamiento en diferente pH se calculó con la anterior ecuación 9.

3.6.3 Estudio del punto de carga cero

Para determinar el punto de carga cero de los hidrogeles. Primero se colocaron 10 mg de hidrogel en trozo, en 10 mL de una solución de NaCl 0,1 M a diferentes pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10) a temperatura ambiente, el pH de las soluciones se ajustó con una solución de HCl 0,1 M y de NaOH 0,1 M. Se dejaron en agitación por 24 horas y luego se midió el pH final. Luego con los datos obtenidos se realizó una gráfica de la $\Delta pH = (pH_{inicial} - pH_{final})$ frente al pH inicial. Con el que se halló el pH del punto de carga cero ($\Delta pH = 0$).

3.7 Estudio de adsorción de azul de metileno

Los experimentos de adsorción de azul de metileno fueron realizados tomando en cuenta cuatro factores; la influencia de la concentración inicial de azul de metileno, el pH, dosis del adsorbente y el tiempo de contacto.

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo a temperatura ambiente y por inmersión. Para ello se colocaron 10 mg de hidrogel molido (previamente hinchados en 10 mL de agua destilada) en 10 mL de solución acuosa de azul de metileno con una concentración de 50 mg/L. La ecuación de la curva de calibración que se muestra en la **Figura 42**, obtenida mediante regresión lineal, fue utilizada para determinar la concentración de las soluciones de azul de metileno a partir de los valores de absorbancia a $\lambda=664$ nm, antes y después de realizar la adsorción con los hidrogeles (Yao *et al.*, 2020). La capacidad de adsorción (Q) (mg/g) y el porcentaje de eliminación (%R) que tienen los hidrogeles para remover azul de metileno fue determinada con las ecuaciones (10) y (11):

$$Q = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) v \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \% \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde C_0 y C_e son la concentración (mg/L) inicial y en el equilibrio del azul de metileno en la solución, respectivamente; m es masa del hidrogel (g) y V es el volumen de la solución de colorante (L) (X. S. Hu *et al.*, 2018).

Los detalles de cómo se preparó la curva de calibración de azul de metileno son los siguientes: A partir de una solución de azul de metileno de 50 mg/L se prepararon soluciones de menor concentración: 0,5 mg/L, 2,5 mg/L, 5 mg/L y 7,5 mg/L. Se realizó la lectura de absorbancia de las diferentes soluciones en una longitud de onda de 664 nm (Yao *et al.*, 2020). Luego se registraron los datos obtenidos, se obtuvo la gráfica de absorbancia vs concentración y finalmente se realizó una regresión lineal para obtener la ecuación de la curva con la cual se determinó la concentración de azul de metileno para todas las pruebas de adsorción realizadas (efecto del pH, dosis del adsorbente, tiempo de contacto y concentración inicial del adsorbente). Los experimentos se realizaron por triplicado y los promedios obtenidos son los que se utilizaron para realizar las gráficas de las pruebas de adsorción realizadas.

3.7.1 Estudio del efecto del pH

Para investigar el efecto del pH de la solución sobre la remoción de azul de metileno, 10 mg de hidrogel molido fue previamente hinchado en agua destilada durante 24 horas y luego fueron sumergidos en 10 mL de una solución de azul de metileno (50 mg/L) a temperatura ambiente, el pH de la solución de azul de metileno fue ajustado con una solución de HCl 0,1 M o de NaOH 0,01 M con el fin de obtener soluciones de pH 2, 4, 6, 8 y 10 (Hu *et al.*, 2018). La concentración de azul de metileno se determinó después de permanecer 24 horas en contacto con hidrogel, la capacidad de adsorción (Q) (mg/g) y el porcentaje de eliminación (% R) se determinaron con las ecuaciones 2 y 3. Los experimentos se realizaron por triplicado y los promedios son los que se utilizaron para realizar la gráfica de pH vs % R (**Figura 43**).

3.7.2 Estudio del efecto de dosis del adsorbente

Para los estudios del efecto de la dosis del adsorbente con respecto a la adsorción del azul de metileno. Primero se hincharon en agua destilada diferentes cantidades de hidrogel molido (5, 10, 15, 20, 30 y 50 mg) a los cuales se les agregó 10 mL del colorante azul de metileno (50 mg/L) a pH 8. Luego de 24 horas se llevó a un colorímetro donde se realizó la lectura de la absorbancia de cada una de ellas. Los datos registrados se utilizaron para determinar la cantidad óptima de hidrogel que se necesita para obtener la máxima adsorción. Los experimentos se realizaron por

triplicado y los promedios son los que se utilizaron para realizar la gráfica de Dosis (mg) vs % R (Figura 44).

3.7.3 Estudio del tiempo de contacto

El estudio cinético fue realizado monitoreando la concentración de azul de metileno en diferentes intervalos de tiempo. Para lo cual, previamente se hincho 13 porciones de hidrogel molido cada uno de 5 mg en agua destilada durante 24 horas. Luego los hidrogeles fueron transferidos a 13 tubos y a cada uno de ellos se les agrego 10 mL de una solución acuosa de azul de metileno (50 mg/L). Después de los 20 minutos se realizó la primera lectura de absorbancia de la solución de azul de metileno. Luego de 40 minutos se realizó la lectura de absorbancia de la solución de azul de metileno del segundo tubo. De forma análoga se realizó la lectura después de transcurrir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 24 horas. Los experimentos se realizaron por triplicado y los promedios son los que se utilizaron para realizar la gráfica de t (horas) vs Q (mg/g) (Figura 45). Los datos se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer, segundo orden, elovich y difusión de partículas (Figura 46).

3.7.4 Efecto de la concentración inicial del colorante

La influencia de la concentración de azul de metileno sobre la capacidad de adsorción de los hidrogeles se evaluó con varias soluciones de diferentes concentraciones (50 a 200 mg/L) de azul de metileno. La capacidad de adsorción (Q) (mg/g) que tienen los hidrogeles para remover azul de metileno fue determinada con la ecuación 2. Los experimentos se realizaron por triplicado y los promedios son los que se utilizaron para realizar la gráfica de C_0 (mg/L) vs Q (mg/L) (Figura 47). Los resultados se ajustaron a los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich (Figura 48).

3.8 Efecto de la temperatura

Para evaluar el efecto de la temperatura en la adsorción del colorante azul de metileno se colocó 10 mg del hidrogel molido previamente hinchado en 10 mL de una solución de azul de metileno (50 mg/L) a pH 8 a temperatura de 2 °C, luego de 24 horas se midió la absorbancia del colorante. De la misma forma se realizó para 15, 20, 25, 35 y 45°C. Los experimentos se realizaron por triplicado y los promedios son los que se utilizaron para realizar la gráfica de T (°C) vs Q (mg/L) (Figura 49).

3.9 Estudio de desorción y reuso

Con el objetivo de evaluar la reusabilidad de los hidrogeles magnéticos, se llevaron a cabo estudios de adsorción-desorción. Los experimentos se realizaron de la siguiente manera: se pesó 5 mg del hidrogel molido y se hinchó en agua destilada por 24 horas, luego se retiró el agua y se colocó 10 mL de la solución de azul de metileno (50 mg/L) donde se mantuvo en contacto durante 24 horas. Para el proceso de desorción, el hidrogel cargado con el colorante azul de metileno fue inmerso en una solución de HCl 0,01 M por 24 horas para remover el colorante azul de metileno adsorbido. Este proceso de absorción-desorción se realizó en varios ciclos consecutivos. Los experimentos se realizaron por triplicado y los promedios son los que se utilizaron para realizar las gráficas. La cantidad de azul de metileno desorbido (Q_{des}) (mg/g) fue determinado por la siguiente Ecuación 12: (Oyarce *et al.*, 2020).

$$Q_{des} = \left(\frac{C_{des}}{m} \right) v \quad \text{Ecuación (12)}$$

Aquí, C_{des} (mg/L) es la concentración de azul de metileno desorbido, v (L) es el volumen de solución y m (g) es la masa del hidrogel seco utilizado en el experimento.

CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de Fe₃O₄

Se realizó la síntesis de Fe₃O₄ por la técnica bottom up (de abajo hacia arriba) por el método químico de co-precipitación que es un método simple y eficiente (Niculescu *et al.*, 2022). En la **Figura 17** se observa el cambio de color y la formación del precipitado negro al añadir NaOH (10 mol/L) gota a gota al transcurrir 10 min (b), 30 min (c) y 60 min (d).

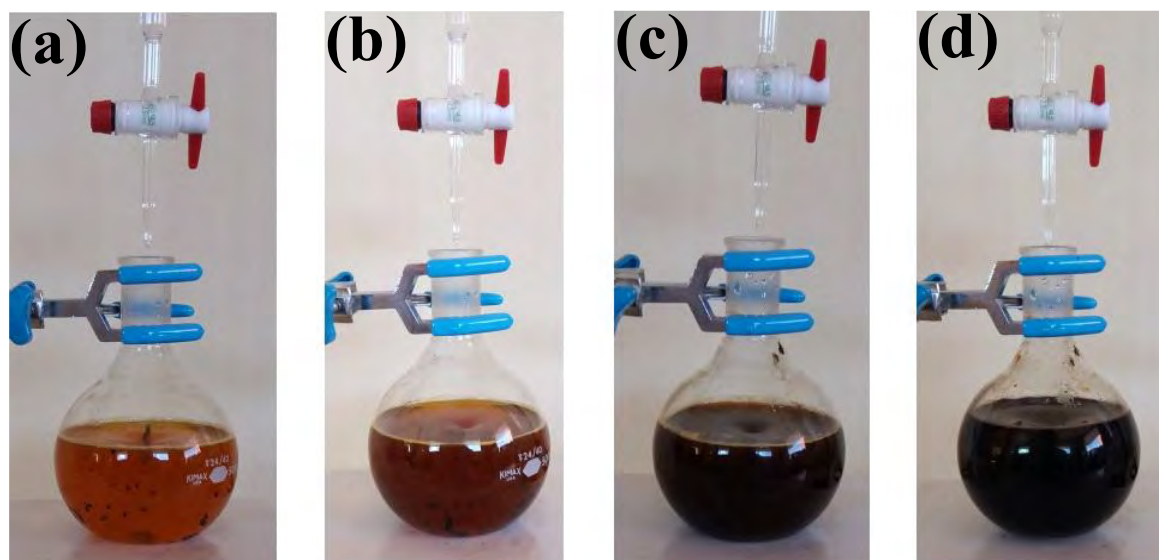
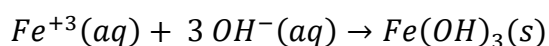
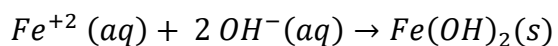
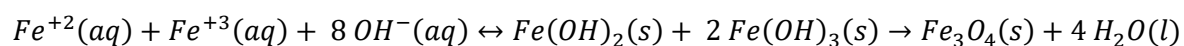
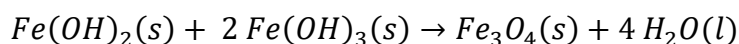


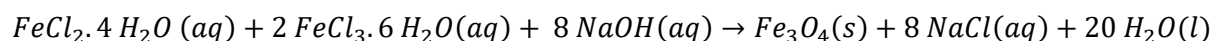
Figura 17. Cambio de color al agregar NaOH al inicio (a) a los 15 min (b), 30 min y (c) 60 min (d).

El cambio de color de un amarillo-naranja a un negro es un indicativo de la formación de las nanopartículas de Fe₃O₄, así como lo menciona (Ebrahiminezhad *et al.*, 2013). La reacción involucrada en la formación de estas nanopartículas de Fe₃O₄, es la siguiente (Petcharoen & Sirivat, 2012).





Reacción general:



Para corroborar la capacidad magnética de las nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas en Figura 18 (a), se les realizó la prueba con el imán, como se puede observar en la Figura 18 (b), las nanopartículas de Fe_3O_4 son atraídas por el campo magnético externo (imán de neodimio).

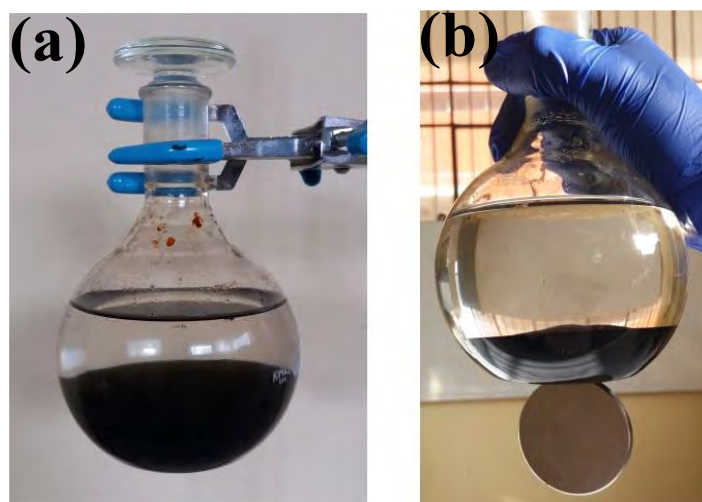


Figura 18. Producto obtenido nanopartículas de Fe_3O_4 (a), prueba con el imán (b).

El líquido sobrenadante se decantó con la ayuda del imán de Neodimio, para comprobar que ya no haya impurezas de iones cloruro Cl^{-1} (proviene de las sales precursoras) se realizó una prueba cualitativa con $AgNO_3$ y después del quinto lavado se observó que al realizar la prueba ya no se formaba el precipitado de $AgCl$ lo que indica que ya no se encontraba iones cloruro en el sobrenadante.

El rendimiento de la síntesis de Fe_3O_4 fue de 97,24 %, calculado a partir de la masa teórica (9,261 g) y la masa seca experimental obtenida (9,006 g). Este resultado se debe a que se controló bien la relación Fe^{2+}/Fe^{3+} , la adición de $NaOH$ y también los pasos de lavado y secado, lo que evitó pérdidas de la magnetita sinterizada. Con esto se puede decir que la metodología es confiable y da un rendimiento alto para preparar hidrogeles a base de Fe_3O_4 /poli(HEMA-PEG₆MA-AI). En otro trabajo (Wroblewski *et al.*, 2020) se utilizó también el método de co-precipitación, pero empleando $NH_3(g)$ como fuente de OH^{-} , donde se reportan rendimientos mayores al 99,9 %. Sin embargo, para llevar a cabo la síntesis se necesita un sistema más complejo.

4.2 Funcionalización de Fe₃O₄ con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil

La funcionalización se realizó por medio de la reacción de los grupos –OH de la superficie del Fe₃O₄ y los grupos alcóxidos del organosilano (Ahangaran & Navarchian, 2020). En la **Figura 19** se muestra el esquema de este proceso de reacción.

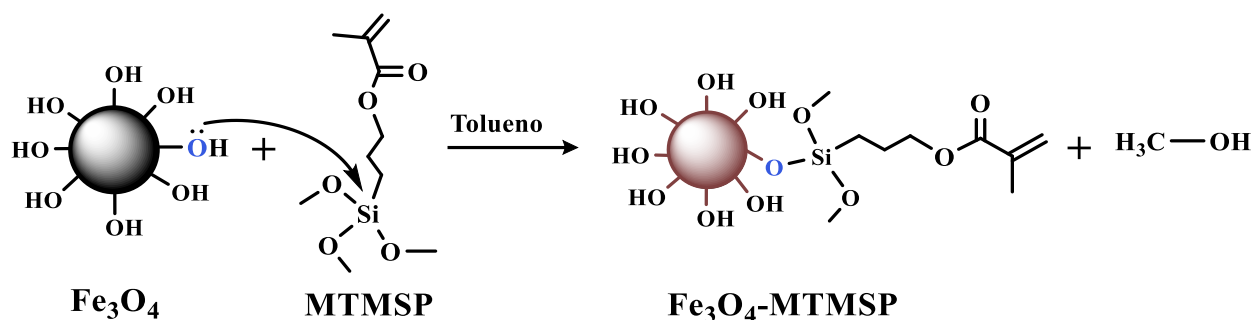


Figura 19. Esquema de la reacción de funcionalización de las nanopartículas de Fe₃O₄ con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (Elaboración propia).

Cuando se realizó la funcionalización de las nanopartículas de Fe₃O₄ se pudo observar un cambio de coloración de uno negro característico de las nanopartículas de Fe₃O₄ a un color marrón-oscuro, lo cual indicaría que si se llevó a cabo la funcionalización. Otra de las observaciones realizadas durante el proceso de funcionalización es que las nanopartículas rápidamente sedimentan en medio de tolueno, esto es debido a que la nanopartícula Fe₃O₄ tiene naturaleza hidrofílica gracias a los grupos hidroxilos que tiene en la superficie, lo que también fue señalado por Atila *et al.* (2014). En el caso de las nanopartículas funcionalizadas también ocurre una rápida sedimentación ya que el grupo metacrilato tiene cierta naturaleza hidrofílica por los oxígenos que posee. Con los espectros FTIR se puede corroborar la formación tanto de las nanopartículas de Fe₃O₄, así como de las nanopartículas funcionalizadas.

4.3 Caracterización por FTIR

En la **Figura 20** se puede observar el espectro FTIR de las nanopartículas de Fe₃O₄ y de las nanopartículas funcionalizadas Fe₃O₄-MTMSP (15%). Las nanopartículas de Fe₃O₄ muestran las señales características que son a 543 cm^{–1} que corresponden a la vibración de Fe–O. Las vibraciones a 3367 cm^{–1} y 1551 cm^{–1} corresponden a la vibración de tensión del grupo –OH de la superficie de las nanopartículas y la de flexión también de los grupos –OH lo cual coincide con lo reportado por Morales *et al.* (2019) quienes observaron picos similares en las NP de Fe₃O₄. La nanopartícula funcionalizada presenta los mismos picos, pero también se pueden apreciar señales características del organosilano como la señal a 1703 cm^{–1} y 1633 cm^{–1} que corresponden a

vibración de tensión del C=O y C=C, respectivamente. La presencia de las señales del grupo propilo fue también confirmada por las vibraciones CH₂ y CH₃ a 2983 cm⁻¹, 2953 cm⁻¹ y 2923 cm⁻¹. La señal de Fe–O–Si de las nanopartículas funcionalizadas no puede ser vista en el IR porque muchas veces se encuentra solapada con la señal de Fe–O de las nanopartículas de Fe₃O₄, esta dificultad también fue señalada en otros trabajos (Yamaura *et al.*, 2004). Sin embargo, la presencia de las señales antes mencionadas confirma que la funcionalización de las nanopartículas de Fe₃O₄ fue realizada de manera exitosa.

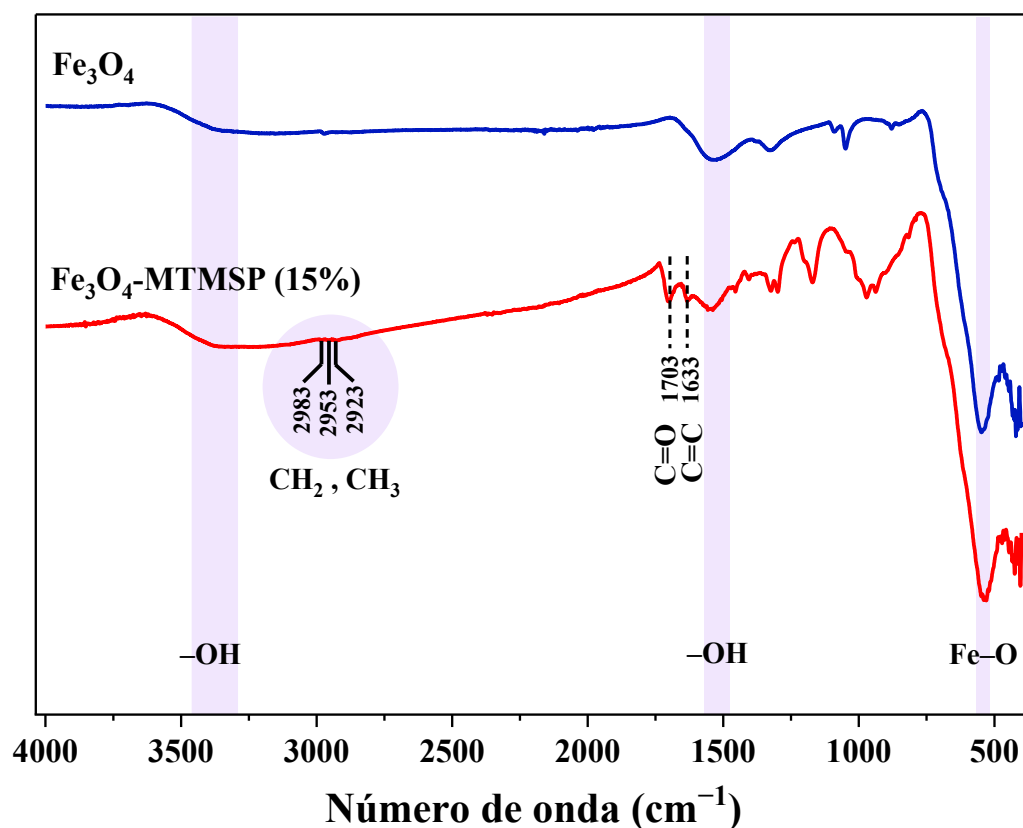


Figura 20. Espectro FTIR de las nanopartículas de Fe₃O₄ y de las nanopartículas funcionalizadas Fe₃O₄-MTMSP (15%).

En la **Figura 21** se puede observar el espectro FTIR de las nanopartículas funcionalizadas con distintas proporciones del organosilano Fe₃O₄-MTMSP (5%), Fe₃O₄-MTMSP (10%) y Fe₃O₄-MTMSP (15%). Estos espectros muestran las mismas señales, sin embargo, se puede apreciar que la vibración del grupo C=O así como del C=C (1703 cm⁻¹ y 1633 cm⁻¹ respectivamente) son más intensas cuando se utiliza mayor cantidad del organosilano, se puede observar mejor este efecto en el espectro de la **Figura 22** que en un zoom de la región de 2400 a 500 cm⁻¹. Con esto se demuestra que las nanopartículas Fe₃O₄-MTMSP (15%) poseen más grupos metacrilatos en la superficie.

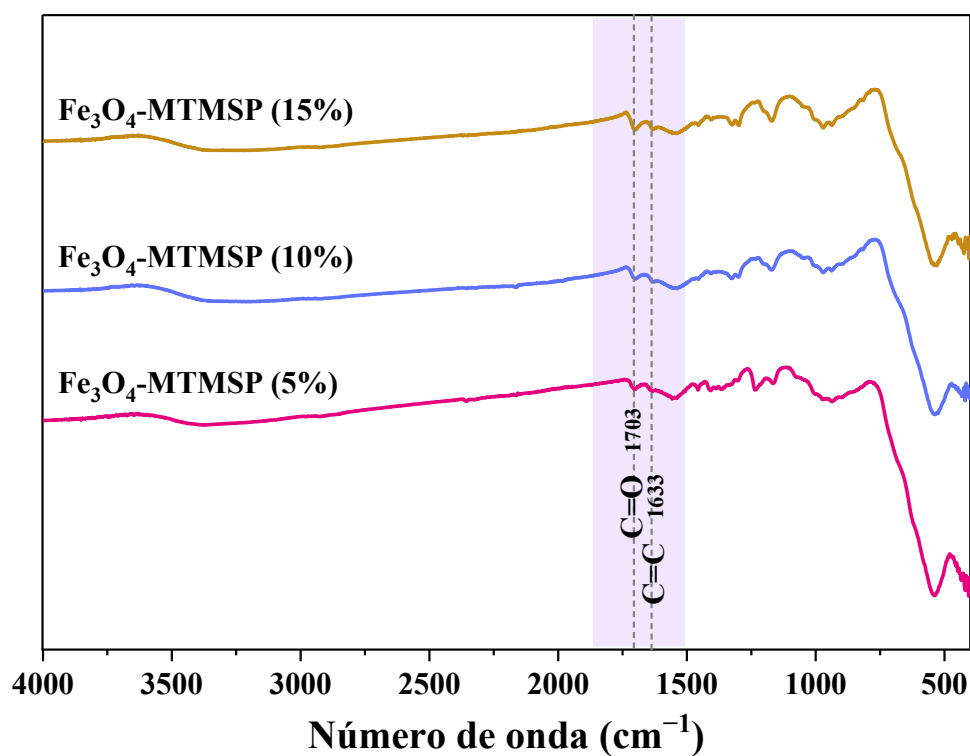


Figura 21. Espectro FTIR de las nanopartículas funcionalizadas con distintas proporciones del organosilano Fe₃O₄-MTMSP (5%), Fe₃O₄-MTMSP (10%) y Fe₃O₄-MTMSP (15%).

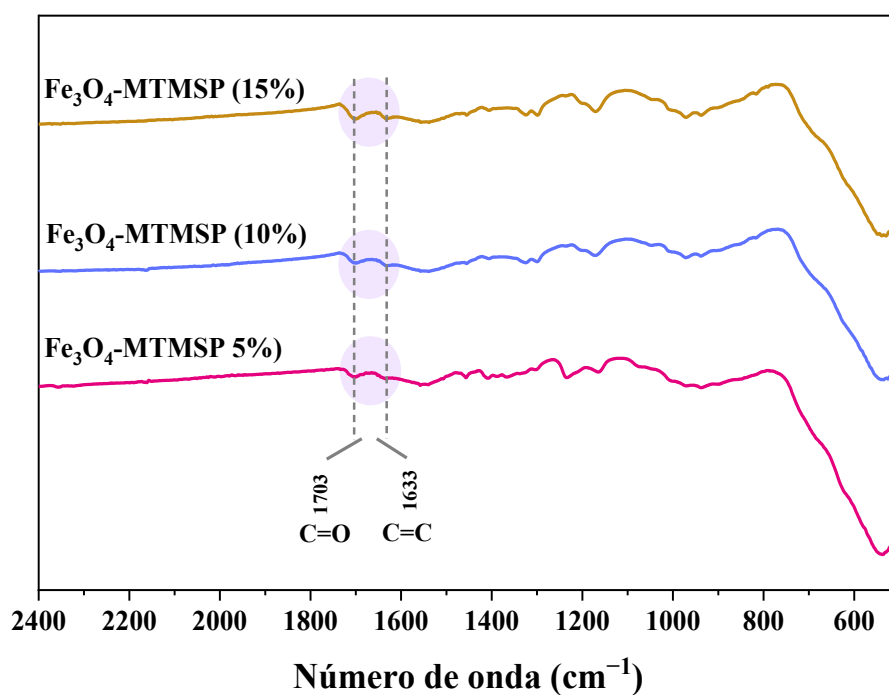


Figura 22. Zoom de los espectros FTIR de las nanopartículas funcionalizadas con distintas proporciones del organosilano Fe₃O₄-MTMSP (5%), Fe₃O₄-MTMSP (10%) y Fe₃O₄-MTMSP (15%).

4.4 Caracterización por DRX

En la **Figura 23** se muestra el patrón de difracción de rayos X para las nanopartículas y las nanopartículas funcionalizadas con diferentes cantidades del organosilano Fe_3O_4 -MTMSP (5%), Fe_3O_4 -MTMSP (10%) y Fe_3O_4 -MTMSP (15%). Donde se observa picos a 2θ (hkl) $35,22^\circ$ (220); $35,55^\circ$ (311); $43,29^\circ$ (400); $53,85^\circ$ (422); $57,22^\circ$ (511) y $62,94^\circ$ (440) estos resultados concuerdan con reportado por Jiaqi *et al.* (2019) en su investigación. Por lo que se comprueba que se trata de la magnetita, asimismo se puede observar que los patrones de difracción de rayos X para las nanopartículas funcionalizadas presentan los mismos picos característicos que la magnetita, por lo que se demuestra que la modificación de la superficie de las nanopartículas con el organosilano no altera la estructura cristalina de las nanopartículas de magnetita. Este comportamiento ha sido señalado en otros estudios como el de Atila *et al.* (2014), quienes observaron que la funcionalización de las nanopartículas de magnetita con diferentes organosilanos no afecta significativamente su estructura cristalina.

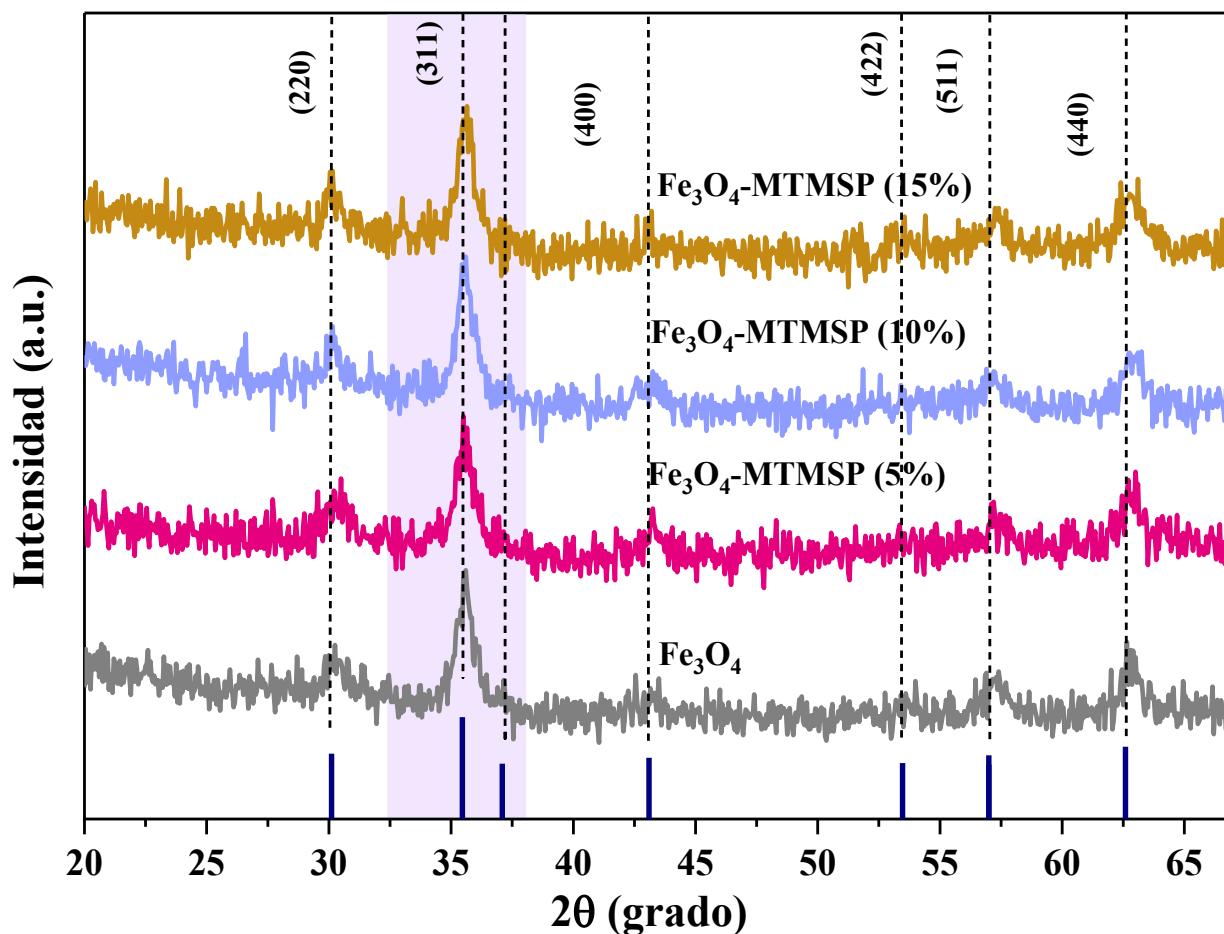


Figura 23. Patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas Fe_3O_4 y de las nanopartículas funcionalizadas Fe_3O_4 -MTMSP.

Para determinar del tamaño del cristalito, es decir, el tamaño de la unidad cristalina que conforma la estructura de la nanopartícula de Fe_3O_4 , se utilizó la expresión de Scherrer (Ecuación 13) (Samrot *et al.*, 2021), para lo cual se tomó el pico hkl (311) de los patrones de difracción de las nanopartículas de Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -MTMSP (5%), Fe_3O_4 -MTMSP (10%) y Fe_3O_4 -MTMSP (15%).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación (13)}$$

donde D es el tamaño de cristalito (nm), k la constante de Scherrer (para partículas esféricas 0,94), λ es la longitud de onda de los rayos X (1,54184 Å), β es el ancho medio de pico (FWHM) y θ la posición angular de los picos (2θ).

En la **Figura 24** se muestra el zoom del pico 311, los resultados obtenidos del tamaño de los cristalitos son de 8,27 nm; 8,55 nm; 8,61 nm y 8,70 nm que corresponden a las nanopartículas de Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -MTMSP (5%), Fe_3O_4 -MTMSP (10%) y Fe_3O_4 -MTMSP (15%) respectivamente. Por tanto, el organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil utilizado para la funcionalización no influye significativamente en el tamaño de los cristalitos. Por otro lado, los resultados obtenidos del tamaño de cristalito se asemejan a los datos obtenidos de las imágenes TEM ya que a escalas nanométricas se puede realizar la comparación del tamaño del cristalito con el tamaño de la nanopartícula.

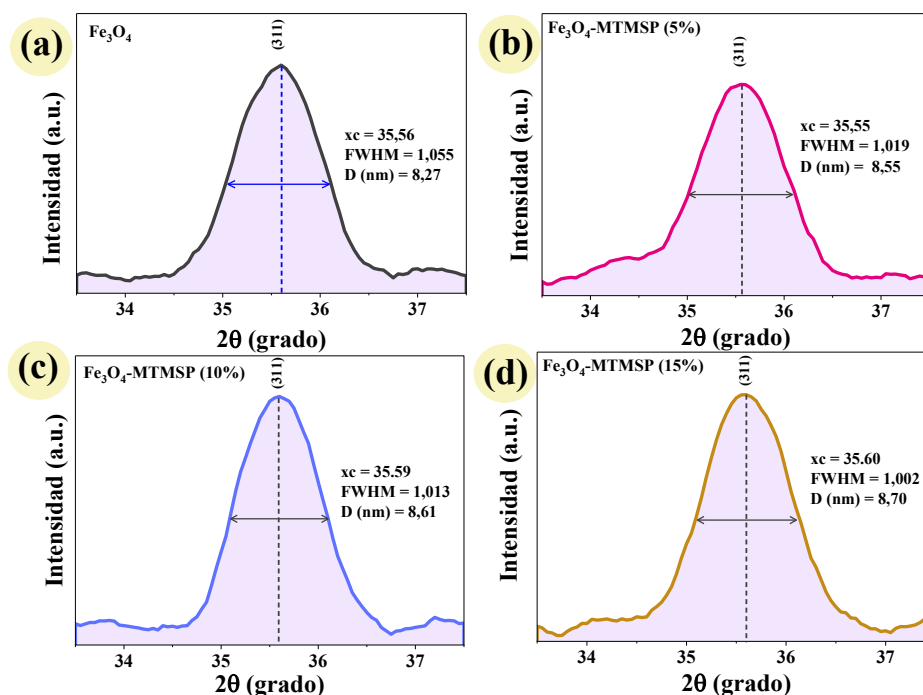


Figura 24. Zoom del pico (311) de los patrones de difracción de las nanopartículas de Fe_3O_4 (a) y las funcionalizadas con MTMSP al 5 % (b), 10 % (c) y 15 % (d).

4.5 Caracterización por TGA

Para determinar la estabilidad térmica y estimar la cantidad de organosilano que se encuentra recubriendo las nanopartículas de Fe_3O_4 , se realizó el análisis termogravimétrico con el que se obtuvo las curvas de TGA y se pudo determinar la temperatura inicial y final de degradación. Con la primera derivada de las curvas de TGA se obtuvieron las curvas de DTG, las cuales nos proporcionó información de la temperatura en la cual la velocidad de descomposición es máxima.

La curva de TGA para las nanopartículas de Fe_3O_4 se muestran en la **Figura 25**, donde se observa una pérdida de peso a temperaturas inferiores de 100 °C, esto debido a la eliminación del agua absorbida por las nanopartículas y también a la pérdida de las moléculas de agua unidas a los grupos $-\text{OH}$ de la superficie de las nanopartículas (N. Li *et al.*, 2022). A temperaturas superiores a 500 °C se observa un ligero aumento de peso, debido a la transformación de la magnetita a hematita (Petcharoen & Sirivat, 2012).

La **Figura 26, 27 y 28** muestra las curvas de TGA de las nanopartículas funcionalizadas Fe_3O_4 - MTMSP (5%), Fe_3O_4 -MTMSP (10%) y Fe_3O_4 -MTMSP (15%) en los cuales se observa una pérdida de peso a temperaturas inferiores a 100 °C, lo que correspondería a la eliminación de agua. Para las nanopartículas Fe_3O_4 -MTMSP (5%), se muestra una pérdida de peso de 268,78 a 376,77 °C, para el Fe_3O_4 -MTMSP (10%) de 270,50 °C a 389,58 °C y para el Fe_3O_4 -MTMSP (15%) de 270,29 a 406,58 °C, lo que correspondería a la descomposición del organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil que recubre las nanopartículas. Con la curva de TGA también se logró estimar el porcentaje de pérdida de peso, que es de 4,84; 4,94 y 5,02 % para el Fe_3O_4 -MTMSP (5%), Fe_3O_4 -MTMSP (10%) y Fe_3O_4 -MTMSP (15%), respectivamente. El cual es proporcional a la cantidad de organosilano que recubre a las partículas. Los resultados obtenidos de la pérdida de peso de las nanopartículas funcionalizadas con diferente cantidad de organosilano no muestran una diferencia significativa entre ellos, lo cual podría deberse a la saturación de la superficie, es decir, que los grupos metoxi del organosilano reaccionan con los grupos hidroxilo $-\text{OH}$ que están en la superficie de las nanopartículas de Fe_3O_4 , formando enlaces de $\text{Si}-\text{O}$, mostrando así en el TGA una pérdida de peso del 4,84 % lo significa que se logra saturar la superficie casi en su totalidad con el 5 % del organosilano. Es por ello que no se observa una diferencia significativa en el porcentaje de pérdida de peso para las nanopartículas funcionalizadas con 10 y 15 %.

La curva de DTG para las nanopartículas de Fe_3O_4 muestra un pico máximo a 43,74 °C, que indica que a esta temperatura la velocidad de descomposición es máxima. Esto podría deberse a la

pérdida de las moléculas de agua que interaccionan con los grupos –OH de la superficie de las nanopartículas de Fe_3O_4 . Para las nanopartículas funcionalizadas con 5, 10 y 15% se muestran picos a 299,58 °C; 298,42 °C y 300,05 °C, respectivamente los cuales indican la temperatura donde la velocidad de descomposición del organosilano es máxima. Se muestran valores de temperatura similares, debido a que se utilizó el mismo organosilano para funcionalizar las nanopartículas al 5, 10 y 15 %.

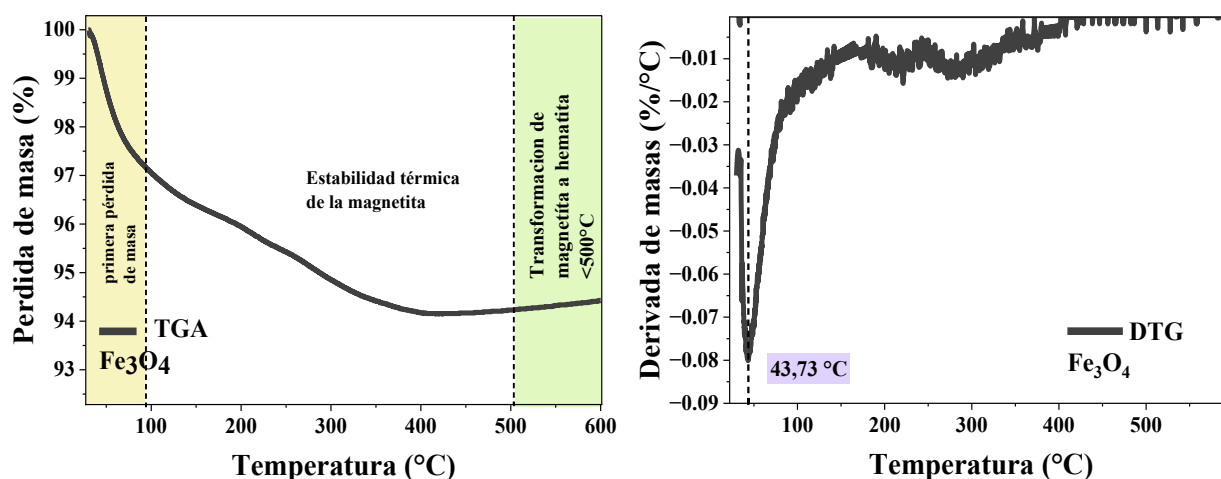


Figura 25. Curvas de TGA y DTG de las nanopartículas Fe_3O_4 .

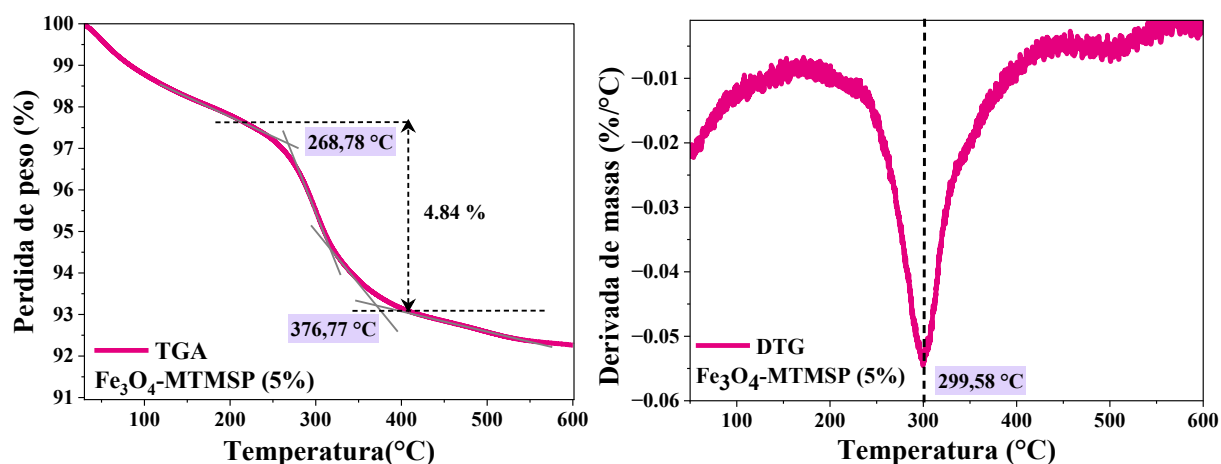


Figura 26. Curvas de TGA y DTG de las nanopartículas Fe_3O_4 -MTMSP (5%).

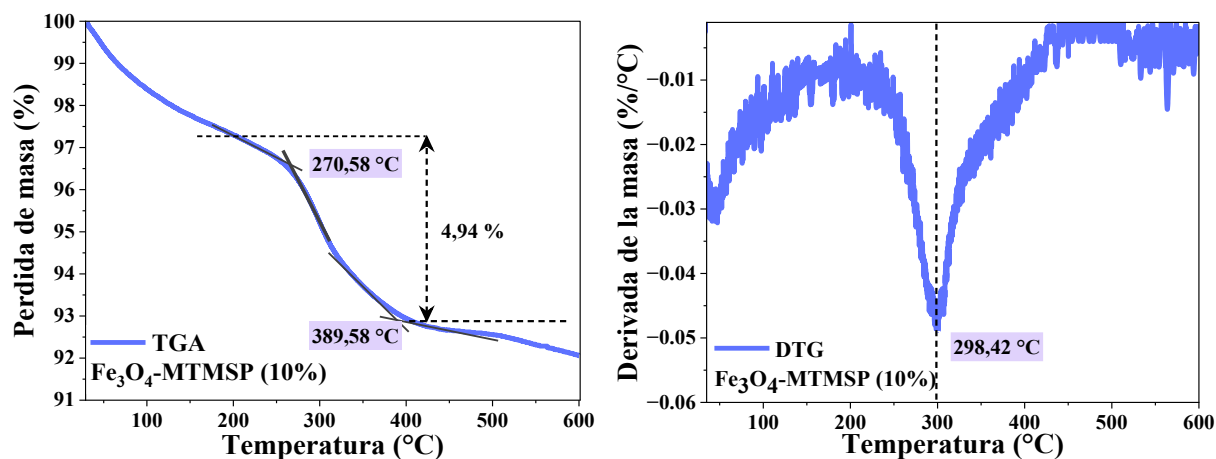


Figura 27. Curvas de TGA y DTG de las nanopartículas Fe₃O₄-MTMSP (10%).

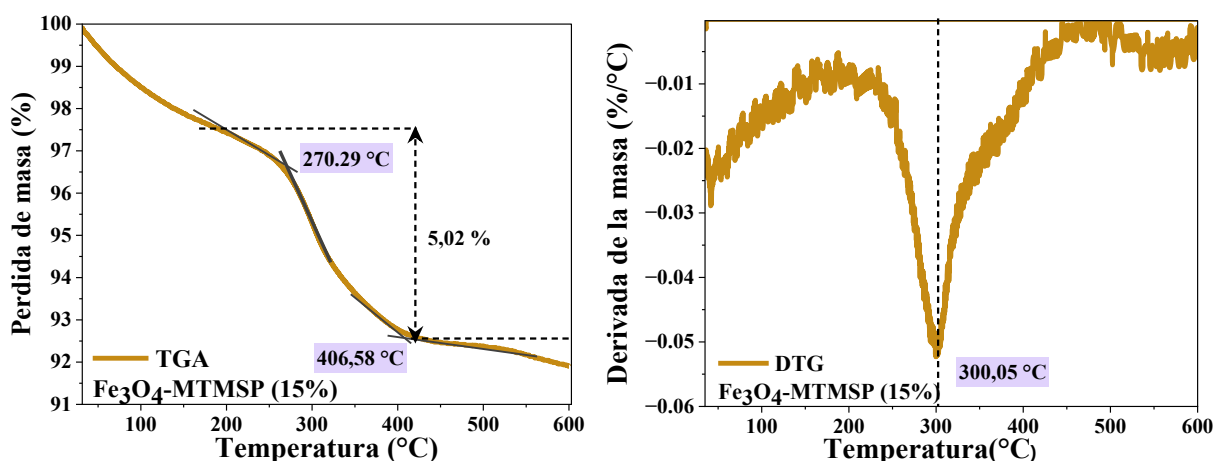


Figura 28. Curvas de TGA y DTG de las nanopartículas Fe₃O₄-MTMSP (15%).

4.6 Caracterización por TEM

En las **Figura 29, 30, 31 y 32** se observa las imágenes TEM y los histogramas de las nanopartículas de Fe₃O₄ y de las nanopartículas funcionalizadas con MTMSP. Las imágenes obtenidas muestran que las nanopartículas de Fe₃O₄ tienen formas cuasi-esféricas con un diámetro promedio de 11,08 nm. El diámetro de las nanopartículas fue determinado mediante el software ImageJ, considerando la medición de 200 nanopartículas. En el caso de las nanopartículas funcionalizadas el diámetro promedio es de 9,81; 9,42 y 9,13 nm para el Fe₃O₄-MTMSP 5%, Fe₃O₄-MTMSP 10% y Fe₃O₄-MTMSP 15% respectivamente. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Atila Dinçer *et al.* (2014), quienes observaron que las nanopartículas funcionalizadas tienen menor tamaño de partícula en comparación con las nanopartículas de

Fe_3O_4 , esto debido a que la funcionalización de las nanopartículas mejora la estabilidad y además reduce la aglomeración

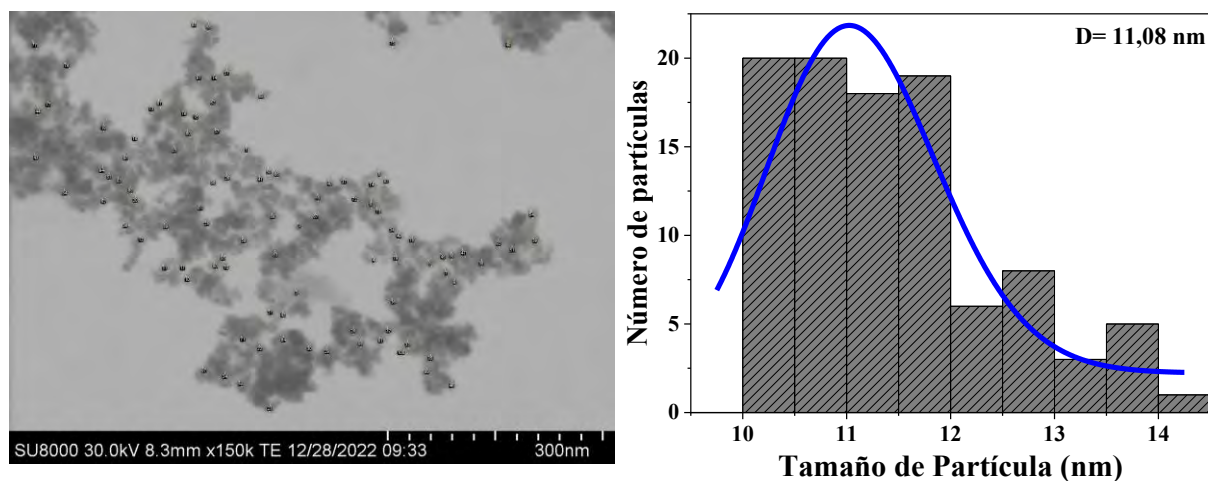


Figura 29. Imágenes TEM e histograma de las nanopartículas de Fe_3O_4 .

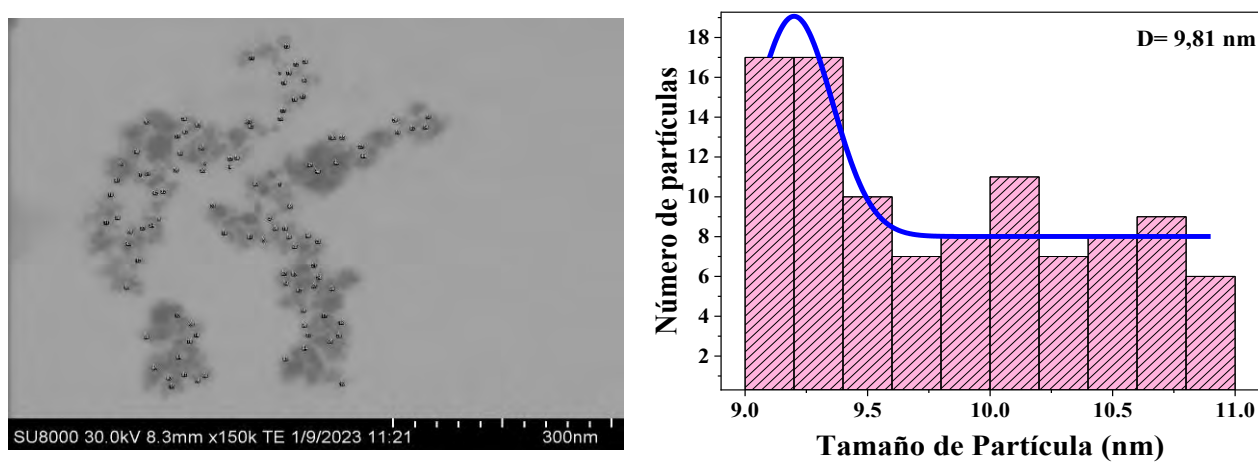


Figura 30. Imágenes TEM e histograma de las nanopartículas de Fe_3O_4 -MTMSP 5%.

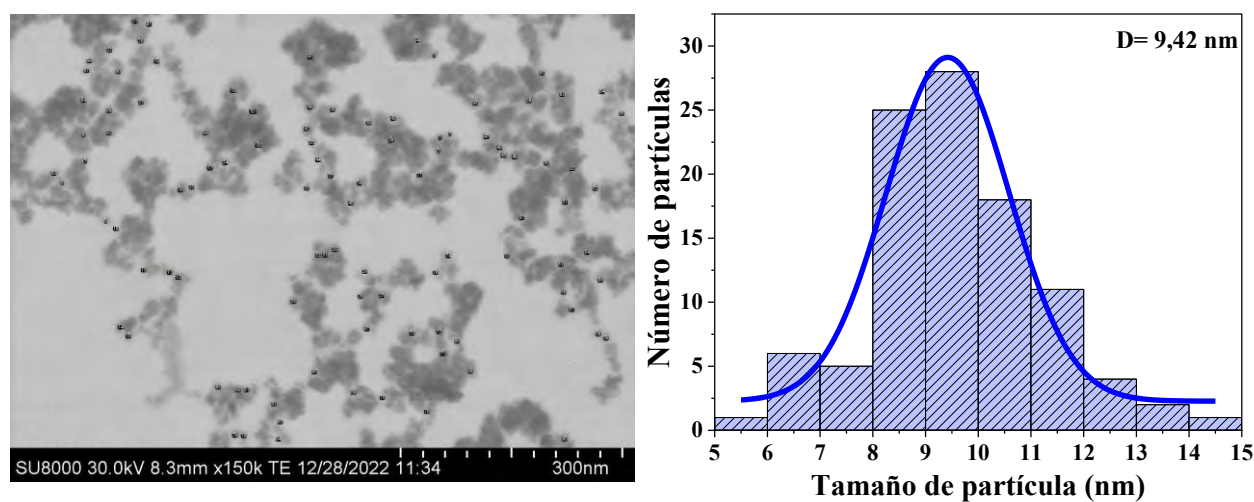


Figura 31. Imágenes TEM e histograma de las nanopartículas de Fe_3O_4 -MTMSP 10%.

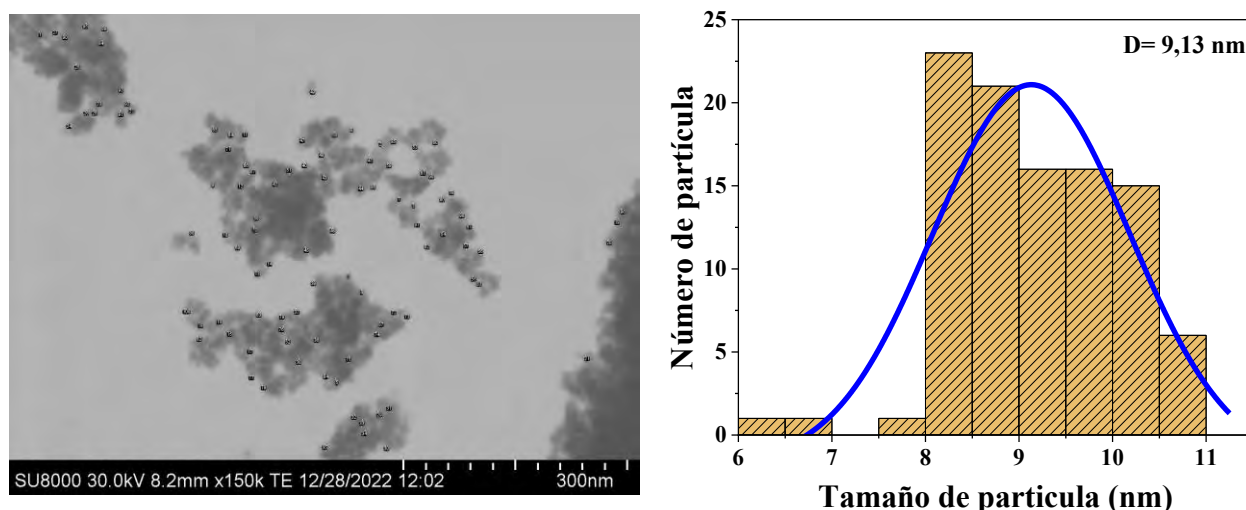


Figura 32. Imágenes TEM e histograma de las nanopartículas de Fe_3O_4 -MTMSP 15%.

4.7 Estudio de dispersión de las NP de Fe_3O_4 y las NP de Fe_3O_4 -MTMSP

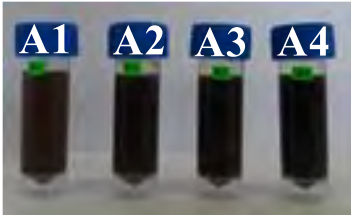
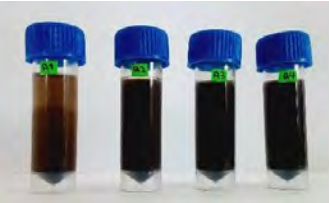
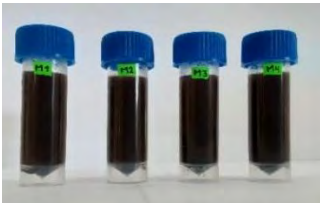
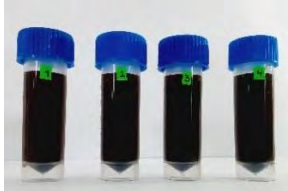
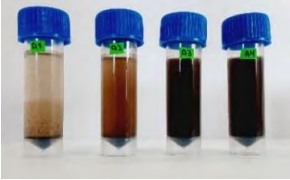
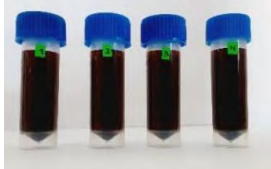
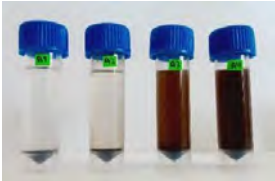
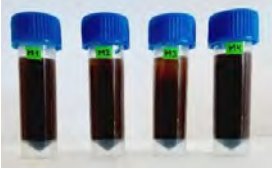
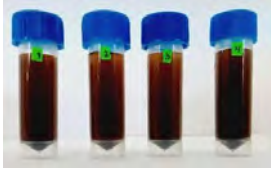
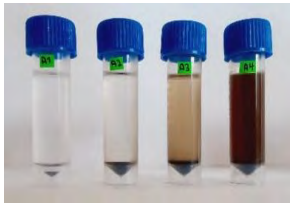
Los estudios de dispersión se realizaron para seleccionar un solvente adecuado en el que las nanopartículas funcionalizadas se mantengan dispersas al menos por 24 h, ya que estas nanopartículas funcionalizadas serán utilizadas como entrecruzadores en la preparación de los hidrogeles de Fe_3O_4 /poli(HEMA-PEG₆MA-AI). Por lo que es necesario que se mantengan dispersas por un tiempo prolongado para asegurar la exitosa polimerización del hidrogel. Los estudios de dispersión de las nanopartículas de Fe_3O_4 y las nanopartículas funcionalizadas Fe_3O_4 -MTMSP (5 %, 10 % y 15 %) se llevó a cabo durante 7 días en agua, etanol y una mezcla de ambas en una proporción de 1:1. Los resultados son mostrados en la **Tabla 2**. Se observó que las nanopartículas de Fe_3O_4 y las partículas funcionalizadas muestran una buena dispersión en etanol. Sin embargo, las nanopartículas de Fe_3O_4 empezaron a sedimentar a los 15 min después de ser sonicado debido a la aglomeración, mientras que las partículas funcionalizadas muestran mejor estabilidad coloidal (Park *et al.*, 2010). También se puede observar que las partículas que fueron funcionalizadas con mayor cantidad de organosilano, es decir, el Fe_3O_4 -MTMSP-15 % muestra mejor estabilidad coloidal incluso después de los 7 días, ya que aún se encuentran dispersas. Esto se debe a la mejor afinidad del grupo orgánico del organosilano por el etanol. Estos resultados también confirman que se logró funcionalizar las partículas de Fe_3O_4 con el organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil.

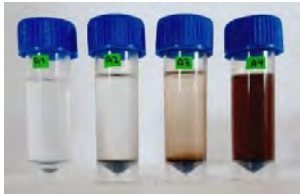
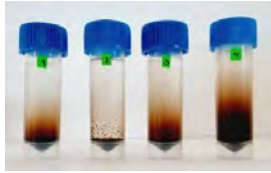
Las partículas de Fe_3O_4 y las partículas funcionalizadas también muestran buena dispersión en agua y en la mezcla de H_2O :EtOH 1:1. Pero la estabilidad coloidal es diferente a un medio etanólico, por ejemplo, las partículas de Fe_3O_4 debido a su naturaleza hidrofílica gracias a los grupo $-\text{OH}$ que posee en su superficie les permite interactuar con las moléculas de agua y

mantenerse dispersas por más tiempo, del mismo modo las partículas funcionalizadas se mantienen estables ya que también hay interacciones entre los pares de electrones libre de los oxígenos de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (Petcharoen & Sirivat, 2012).

Hay que destacar que a pesar de que la cantidad de organosilano presente en la superficie de la nanopartícula no es significativa. Los resultados del experimento muestran que esa pequeña diferencia si influye en la estabilidad coloidal de las nanopartículas funcionalizadas.

Tabla 2. Prueba de dispersión de las partículas de Fe_3O_4 y las partículas funcionalizadas, en etanol, mezcla (Agua: etanol) y en agua.

	ETANOL	MEZCLA: $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$	AGUA
INICIO	 A1: Fe_3O_4 A2: Fe_3O_4-MTMSP (5 %) A3: Fe_3O_4-MTMSP (10 %) A4: Fe_3O_4-MTMSP (15 %)	 M1: Fe_3O_4 M2: Fe_3O_4-MTMSP (5 %) M3: Fe_3O_4-MTMSP (10 %) M4: Fe_3O_4-MTMSP (15 %)	 1: Fe_3O_4 2: Fe_3O_4-MTMSP (5 %) 3: Fe_3O_4-MTMSP (10 %) 4: Fe_3O_4-MTMSP (15 %)
15 min			
90 min			
24 h			
4 días			

7 días			
--------	---	--	---

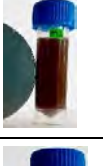
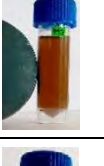
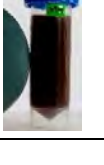
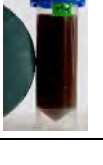
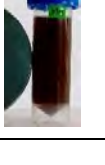
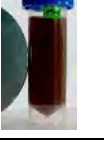
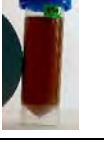
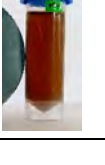
..... continuación Tabla 2.

4.8 Respuesta al campo magnético de las NP de Fe_3O_4 y las NP de Fe_3O_4 -MTMSP

Se evaluó la respuesta al campo magnético de las nanopartículas de Fe_3O_4 y de las nanopartículas funcionalizadas Fe_3O_4 -MTMSP (5 %, 10 % y 15 %) dispersas en diferentes medios. Para este experimento se utilizó un imán de Neodimio (**Tabla 3**). Se observó que las partículas de Fe_3O_4 tienen mejor respuesta al campo magnético que las partículas funcionalizadas Fe_3O_4 -MTMSP (5 %, 10 % y 15 %), esto es debido a que cuando se realiza la funcionalización con el organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil la saturación magnética disminuye ya que esta molécula no posee propiedades magnéticas y actúa como un aislante (Atila *et al.*, 2014). Sin embargo, como se realizó una funcionalización directa aprovechando los grupos hidroxilos $-\text{OH}$ de la superficie de las partículas de Fe_3O_4 , la saturación magnética no es afectada drásticamente, por lo que las partículas funcionalizadas presentan también una buena respuesta al campo magnético. Pero esto depende de la cantidad de organosilano que se utiliza en la funcionalización, ya que se observó que las nanopartículas funcionalizadas Fe_3O_4 -MTMSP-5 % tienen mejor respuesta a diferencia de las nanopartículas funcionalizadas al 10 y 15 %. Esto indica que a pesar de que no haya diferencia significativa en la cantidad de organosilano que recubre las nanopartículas, los resultados del experimento muestran que esta mínima cantidad sí afecta significativamente las propiedades magnéticas de las nanopartículas funcionalizadas. Estos resultados también muestran que la metodología que se utilizó para realizar la funcionalización fue efectiva.

Tabla 3. Respuesta al campo magnético de las partículas de Fe_3O_4 y las partículas funcionalizadas Fe_3O_4 -MTMSP (5 %, 10 % y 15 %) en etanol, mezcla (Agua: etanol) y en agua.

ETANOL						
	5 s	15 s	30 s	1 min	3 min	5 min
Fe_3O_4						
Fe_3O_4 -MTMSP (5 %)						
Fe_3O_4 -MTMSP (10 %)						
Fe_3O_4 -MTMSP (15 %)						

MEZCLA (AGUA: ETANOL)						
	5 s	15 s	30 s	1 min	3 min	5 min
Fe_3O_4						
Fe_3O_4 - MTMSP (5 %)						
Fe_3O_4 - MTMSP (10 %)						
Fe_3O_4 - MTMSP (15 %)						

AGUA						
	5 s	15 s	30 s	1 min	3 min	5 min
Fe_3O_4						
Fe_3O_4 - MTMSP (5 %)						
Fe_3O_4 - MTMSP (10 %)						
Fe_3O_4 - MTMSP (15 %)						

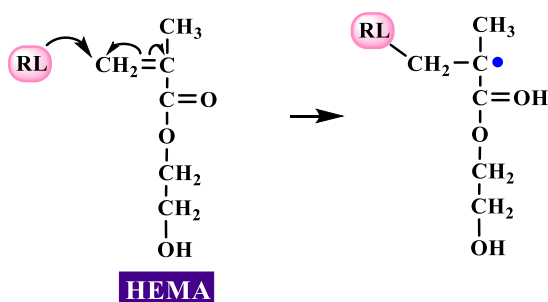
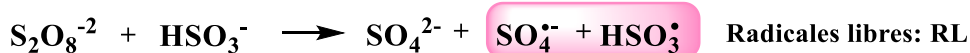
4.9 Preparación de los hidrogeles

La preparación de los hidrogeles a base de Fe_3O_4 /poli(HEMA-PEG₆MA-AI) se realizó mediante la polimerización por radicales libres. En la **Figura 33** se muestra la reacción de polimerización, el cual se lleva a cabo en 3 etapas. La primera etapa es la iniciación, donde el iniciador $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) y el acelerador NaHSO_3 reaccionan formando los radicales libres, principalmente radicales sulfatos ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) y bisulfito ($\text{HSO}_3^{\cdot}$). Estos radicales libres atacan a los grupos vinílicos ($\text{C}=\text{C}$) de los monómeros HEMA, AI y PEG₆MA, iniciando así la reacción de polimerización. En la etapa de propagación, los radicales libres que se han generado en la primera etapa reaccionan con los otros monómeros formando así las cadenas poliméricas. Las nanopartículas de Fe_3O_4 -MTMSP actúan como entrecruzadores incorporándose a la cadena polimérica mediante enlaces covalentes gracias a los grupos metacrilatos del MTMSP presentes en su superficie. Finalmente, la etapa de gelación, donde las cadenas poliméricas entrecruzadas con Fe_3O_4 -MTMSP forman una red tridimensional e insoluble.

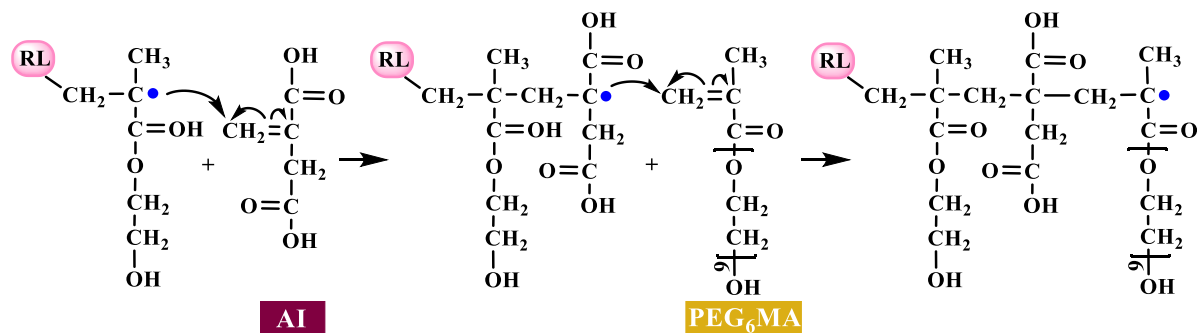
Con el objetivo de obtener hidrogeles con buena consistencia, los cuales faciliten su manipulación, se realizaron algunas pruebas preliminares en la síntesis. Primero, se intentó activar el APS con temperatura a 70°C. Sin embargo, no se logró realizar la síntesis como se muestra en la **Figura 34a**, debido a que las nanopartículas funcionalizadas se aglomeraron y sedimentaron en la base

de la placa. Además, con la temperatura se evaporó parte del disolvente (agua:etanol) que se usó para la síntesis de los hidrogeles generando burbujas. Otra de las pruebas preliminares que se realizó fue preparar los hidrogeles con diferentes activadores tales como N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina (TEMED) y bisulfito de sodio (NaHSO₃). Los hidrogeles preparados con TEMED no presentaban buena consistencia, eran flácidos, difíciles de manipular (**Figura 34b**); en cambio, los hidrogeles preparados con NaHSO₃ presentan buena consistencia, por lo que manipularlos es sencillo (**Figura 34c**). Teniendo en cuenta las pruebas realizadas, se descartó activar al APS con temperatura y con TEMED, se optó por trabajar con bisulfito de sodio a temperatura ambiente.

Inicio



Propagación



Gelación

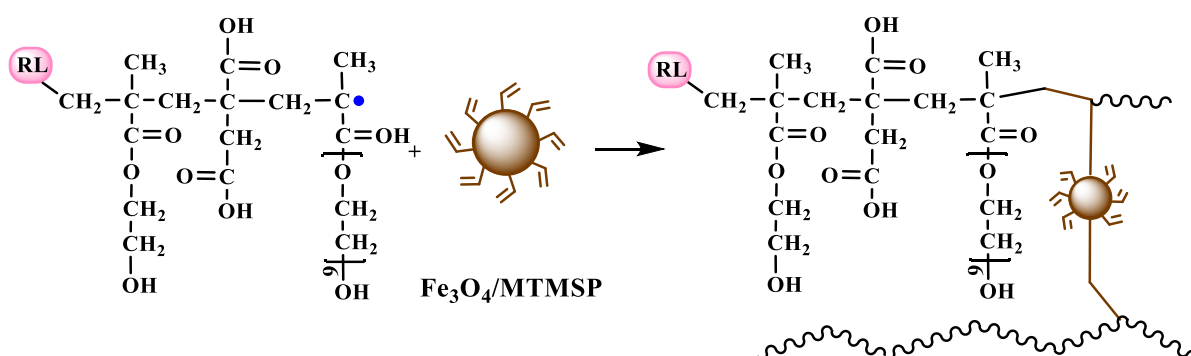


Figura 33. Esquema de la síntesis de hidrogeles a base de Fe₃O₄/poli(HEMA-PEG₆MA-AI).

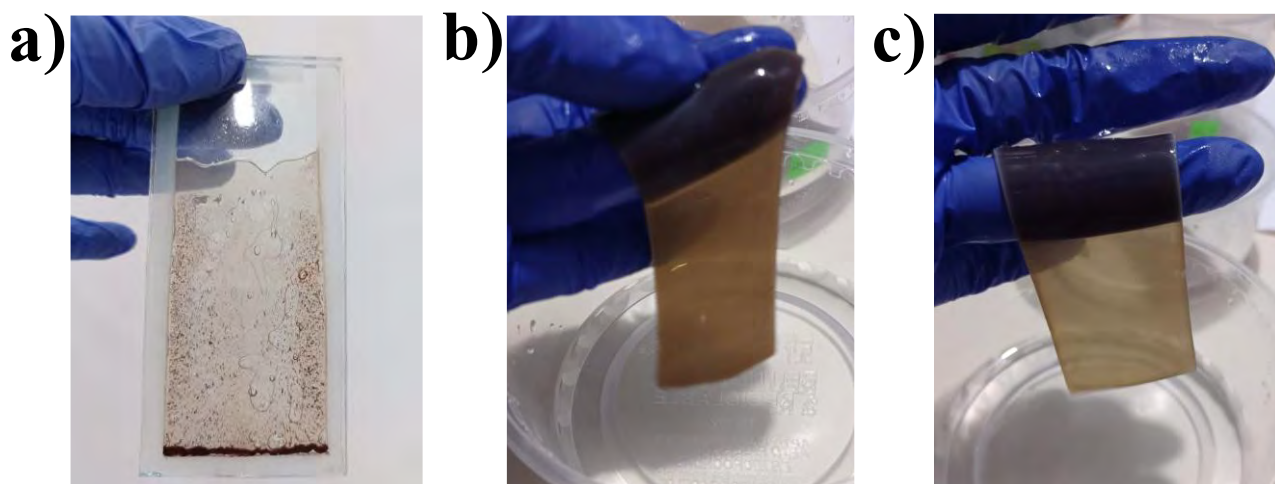


Figura 34. Hidrogeles preparados con temperatura (a), con TEMED (b) y con bisulfito de sodio (NaHSO_3) (c).

Una serie de hidrogeles con diferentes cantidades de entrecruzador NP Fe_3O_4 -MTMSP (5, 10 y 15 mg) y con diferentes porcentajes de MTMSP (5, 10 y 15 %) fueron preparados con el objetivo de evaluar y elegir el hidrogel con la mejor formulación que tenga buena capacidad de adsorción del colorante el azul de metileno.

Se realizó una evaluación preliminar de la adsorción del colorante azul de metileno con todos los hidrogeles que fueron preparados. Los resultados muestran que el hidrogel preparado con 15 mg de NP Fe_3O_4 -MTMSP con el 10 % de MTMSP (HG₁₅-10) tiene una mejor capacidad de adsorción en comparación con los demás hidrogeles preparados que se muestran en la **Tabla 1**. Por esta razón, se eligió este hidrogel para realizar una mayor caracterización instrumental, fisicoquímica y los experimentos de adsorción.

4.10 Caracterización FT-IR

La **Figura 35** muestra los espectros FT-IR del hidrogel HG₁₅-10 y de los monómeros HEMA, AI y PEG₆MA. Los monómeros y el hidrogel muestran una señal de vibración de tensión característica de los grupos $-\text{OH}$ alrededor de 3403 cm^{-1} . Este resultado es consistente con lo reportado por Oyarce *et al.* (2020), quienes describieron señales similares en hidrogeles basados en HEMA y ácido itacónico. Por otro lado, las señales de vibración de estiramiento de los grupos alifáticos $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ se muestran alrededor de 2939 cm^{-1} y 2879 cm^{-1} . Además, la presencia del grupo $\text{C}=\text{O}$ en los monómeros y el hidrogel es confirmada por la señal de vibración de tensión a 1716 cm^{-1} coincidiendo con lo reportado por Mehdizadeh *et al.* (2022) para hidrogeles a base de HEMA. Por otro lado, se observa la señal a 1650 cm^{-1} en todos los

monómeros, la cual corresponde a la vibración de estiramiento del grupo C=C. Sin embargo, esta señal C=C está ausente en el hidrogel, lo cual indica que la polimerización se llevó a cabo con éxito mediante estos grupos C=C.

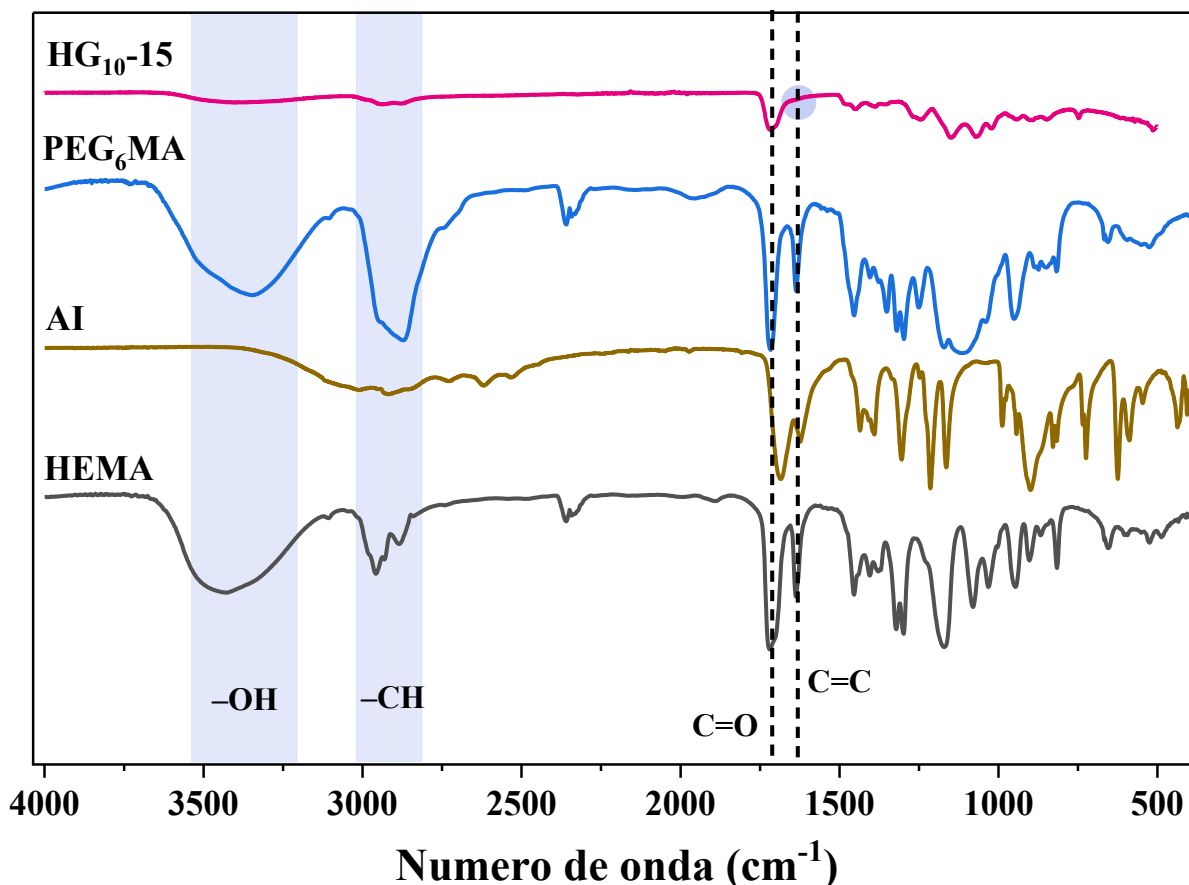


Figura 35. Espectro FT-IR de los monómeros y el hidrogel HG₅-10.

4.11 DRX

En la **Figura 36** se muestran los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de Fe₃O₄ y del hidrogel HG₁₅-10, esto con el objetivo de corroborar la presencia de las nanopartículas de Fe₃O₄ en el hidrogel. El patrón de difracción de las nanopartículas de Fe₃O₄ muestra picos característicos a 2θ (hkl) 35,22° (220); 35,55° (311); 43,29° (400); 53,85° (422); 57,22° (511) y 62,94° (440) que corresponden a picos de una estructura de espinela invertida, en concordancia con lo reportado por Zhang *et al.* (2020). En el difractograma del hidrogel HG₁₅-10 se logra observar dos señales a 2θ (hkl) 35,22° (220) y 35,55° (311) que son las que más destacan, las demás son señales débiles por lo que no se logran observar adecuadamente. También se puede observar un pico amplio en $2\theta = 15$ a 20° lo que correspondería a la estructura amorfa del hidrogel

resultado que coincide con lo descrito por Ludeña *et al.* (2024) para hidrogeles de composición similar.

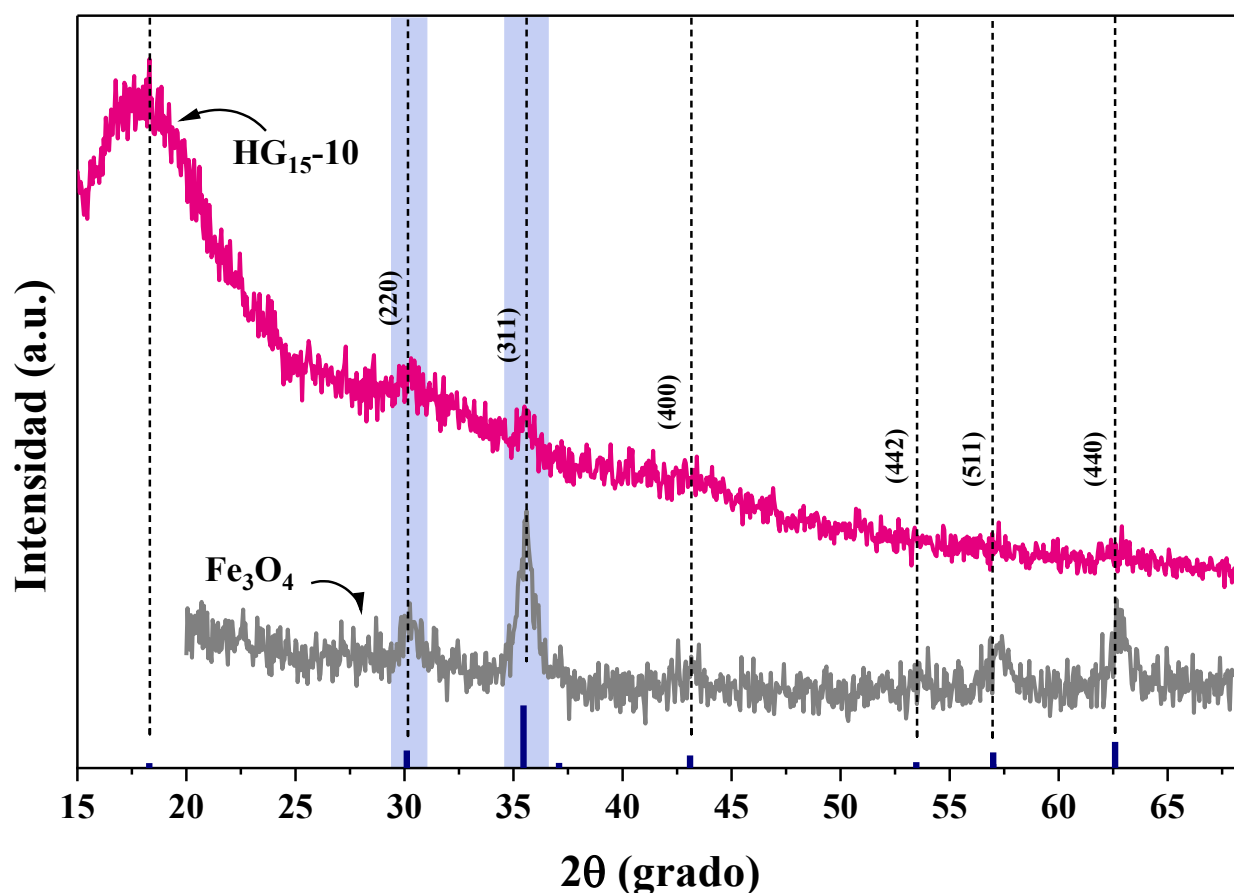


Figura 36. Patrón de difracción de las nanopartículas de Fe₃O₄ y el hidrogel HG₁₅₋₁₀.

4.12 TGA y DTG

Se realizó el análisis termogravimétrico con el que se obtuvieron las curvas de TGA para el hidrogel HG₅₋₁₀ y se pudo determinar la temperatura inicial y final de degradación. Con la primera derivada de las curvas de TGA se obtuvo la curva de DTG, con el que se determina la temperatura donde la velocidad de degradación es máxima (Blasio, 2019).

La curva de TGA para el hidrogel HG₅₋₁₀ se muestra en la **Figura 37a**, donde se puede observar una pérdida de peso gradual hasta alcanzar los 100 °C, esto debido a la eliminación del agua absorbida o retenida en la estructura del hidrogel (K. Li *et al.*, 2021). Una segunda etapa de pérdida de peso se puede observar que inicia a 204,04 °C y termina a 269,5 °C con una velocidad máxima de pérdida de peso a 241,3 °C (**Figura 37b**) esto se podría atribuir a la eliminación del agua producida por la reacción de esterificación que sufren las cadenas poliméricas del hidrogel

(Oyarce *et al.*, 2020). La tercera pérdida de peso inicia en 324,3 °C y termina a 430,5 °C con una velocidad máxima de pérdida de peso a 382,4°C (**Figura 37b**) el cual es atribuida a la degradación del organosilano y las cadenas poliméricas del hidrogel.

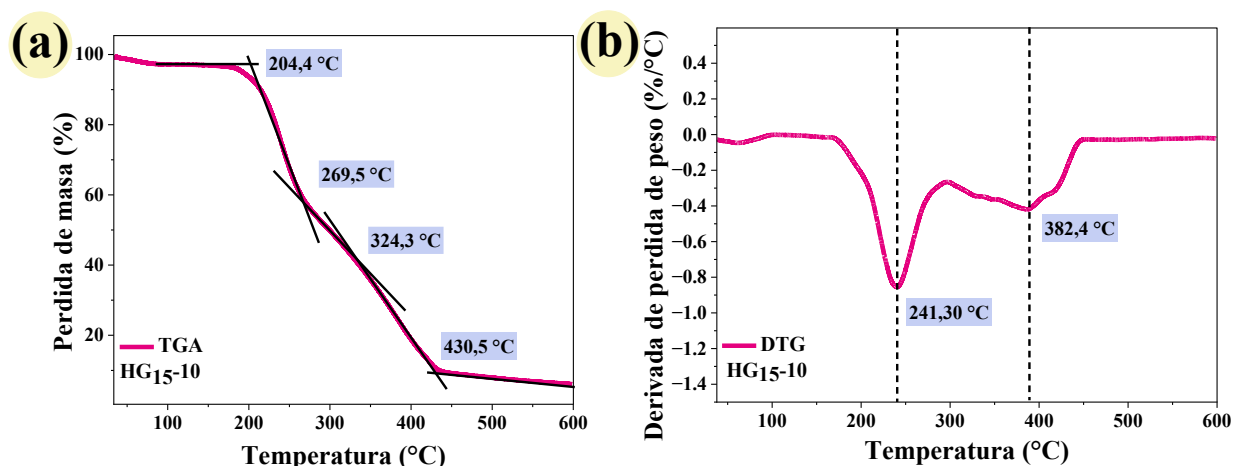


Figura 37. TGA y DTG del hidrogel HG₁₅₋₁₀.

4.13 Grado de Hinchamiento (q)

Se determinó el grado de hinchamiento en agua del hidrogel HG₁₅₋₁₀, para efectos de comparación también se determinó del hidrogel HG₅NP (hidrogeles con nanopartículas de Fe₃O₄ preparadas por el método de mezcla) y del HG (hidrogeles sin nanopartículas) con los resultados se realizó el gráfico de la **Figura 38**. Se puede observar en esta **Figura 38** que el valor máximo de $q_{\max}$ es de 1,47; 2,84 y 6,63 para el HG, HG₅NP y HG₁₅₋₁₀ respectivamente.

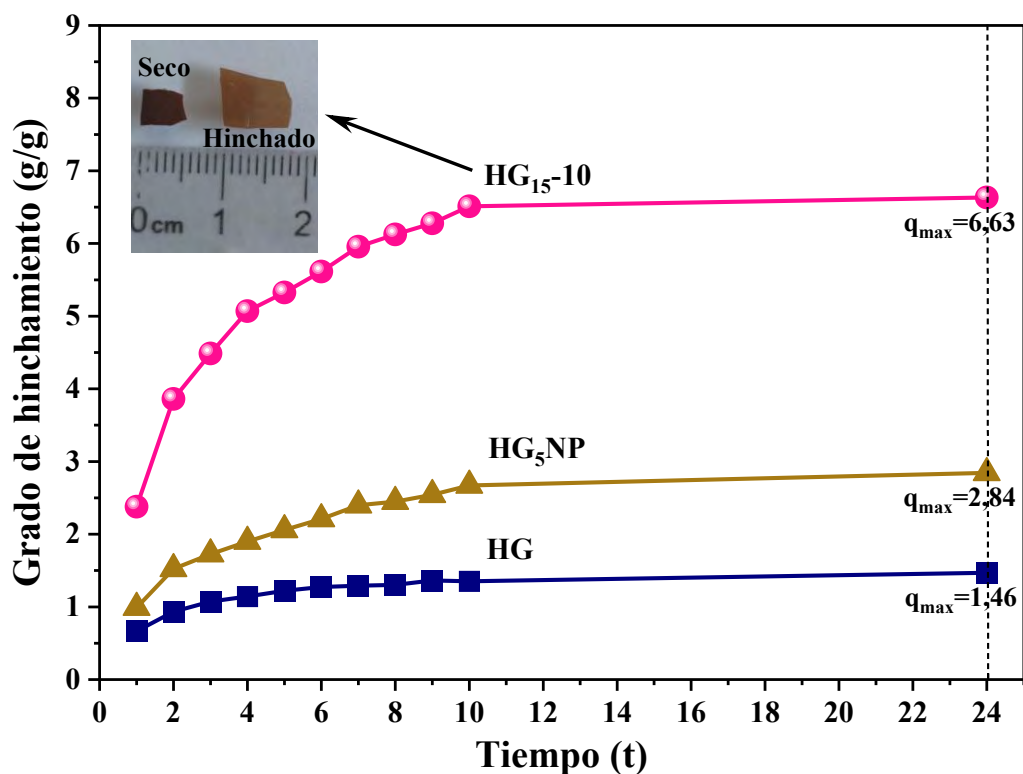


Figura 38. Grado de hinchamiento de los hidrogeles HG₁₅₋₁₀, HG_{5NP} y HG.

El grado de hinchamiento del hidrogel HG_{5NP} es mayor que el HG debido a que las NP de Fe₃O₄ poseen grupos hidroxilos –OH en la superficie aumentando así los sitios hidrofílicos, lo cual incrementa la capacidad de adsorción del agua (Shakeri *et al.*, 2018). Por otro lado, los hidrogeles HG₁₅₋₁₀ y HG_{5NP} tienen introducidas en su red polimérica a las NP de Fe₃O₄. Donde se observa una diferencia considerable en el q_{max} de estos hidrogeles, esto se debe a que las NP de Fe₃O₄ tienen diferentes funciones en la red polimérica, en los HG₁₅₋₁₀ las NP de Fe₃O₄ actúan como entrecruzadores, mientras que para los HG_{5NP} las NP actúan como nanorellenos. Al ser las NP de Fe₃O₄ parte de la red polimérica como entrecruzador, hace que haya más espacio entre los puntos de entrecruzamiento, lo cual permite a las moléculas de agua difundirse con mayor facilidad en la red polimérica, lo que no ocurre cuando las nanopartículas están como nanorellenos en la red polimérica del hidrogel. En la **Figura 39** se muestra una representación de estos tres hidrogeles.

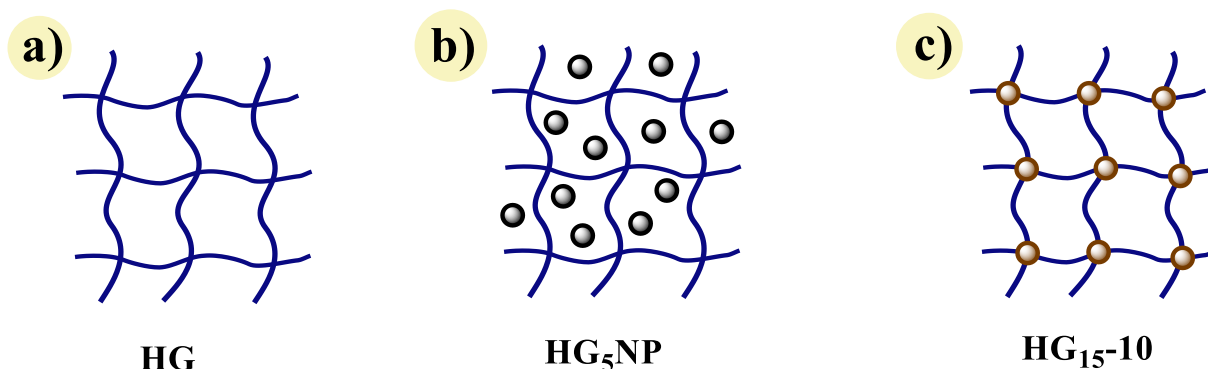


Figura 39. Representación de los hidrogeles HG (a), HG₅NP (b) y HG₁₅₋₁₀ (c).

4.14 Efecto de pH en la capacidad de hinchamiento

Se evaluó el comportamiento del grado de hinchamiento de los hidrogeles HG₁₅₋₁₀, HG₅NP y HG con respecto a la variación del pH, con los resultados se realizó el gráfico de la **Figura 40**. El grado de hinchamiento de los hidrogeles HG, HG₅NP y HG₁₀₋₁₅ varía según al pH por la presencia de los grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) del ácido itacónico, además de que el AI posee dos constantes de disociación $\text{Pka}_1=3,8$ y $\text{Pka}_2=5,5$ lo que les permite tener respuesta al pH (Bharathiraja *et al.*, 2019). En el gráfico se observa un ligero aumento del grado de hinchamiento en pH menores a 3,8, esto debido a que los grupos carboxilo ($-\text{COOH}$) aún están protonados, formando enlaces de hidrógeno, lo que evita el hinchamiento del hidrogel. Sin embargo, se observa que a pH mayores a 3,8 el grado de hinchamiento va aumentando gradualmente hasta alcanzar un máximo a pH 10 con valores de Q_{max} de 15,24; 47,49 y 75,30 para el HG, HG₅NP y HG₁₅₋₁₀ respectivamente.

El grado de hinchamiento a pH mayores a 3,8 aumenta, ya que los grupos carboxílicos $-\text{COOH}$ se desprotonan formando los iones carboxilatos ($-\text{COO}^-$) que generan cargas negativas, por consecuencia hay una repulsión de cargas, lo que hace que el hidrogel se expanda (Oyarce *et al.*, 2020). A partir del pH 10 se observa que el grado de hinchamiento disminuye, debido a que en la solución hay mayor concentración de los iones Na^+ , por lo que podrían neutralizar las cargas negativas del hidrogel, disminuyendo la repulsión de cargas entre las cadenas del hidrogel y, por consecuencia, habría menor espacio disponible para la absorción de agua. Similar comportamiento también es observado en los hidrogeles a base de poli(AAMPSA-co-AAm-co-AAc) preparados por Faizan *et al.* (2022).

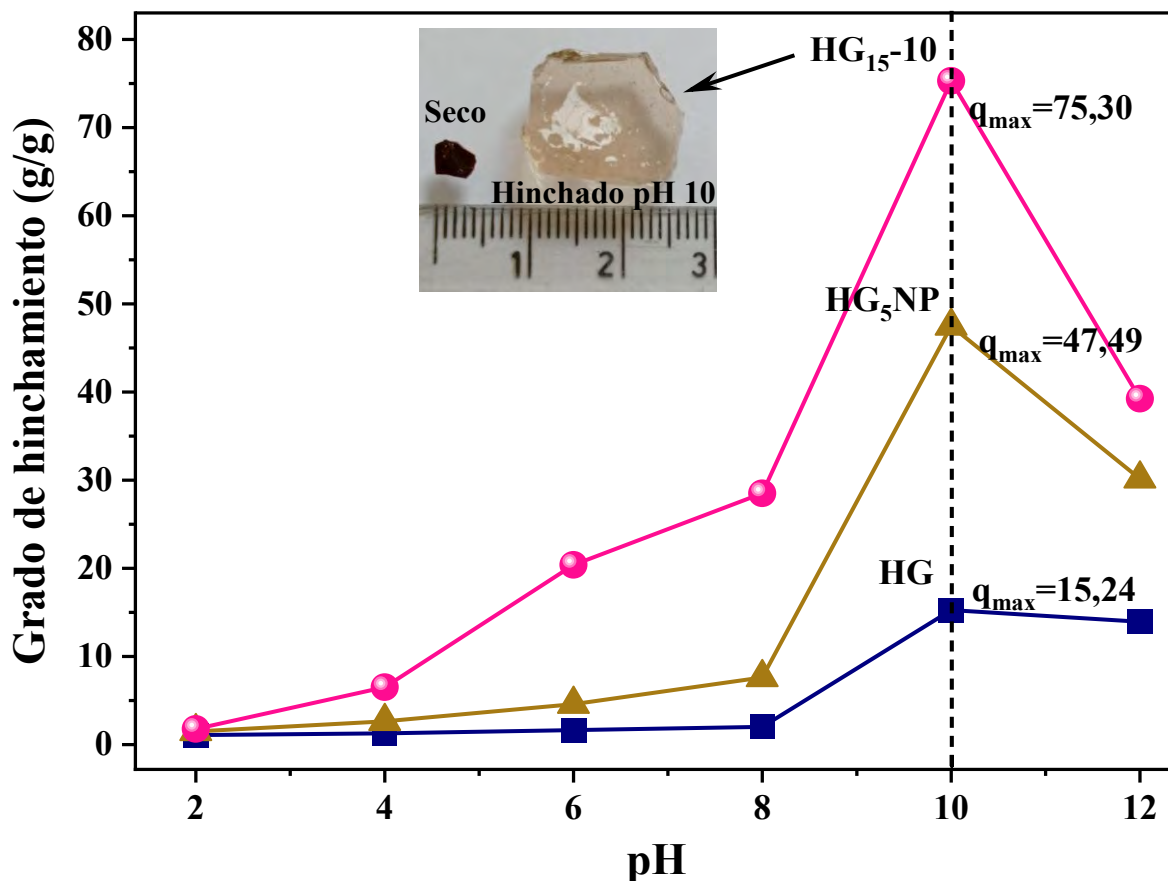


Figura 40. Grado de hinchamiento de los hidrogeles HG₁₅₋₁₀, HG_{5NP} y HG a diferentes pH.

4.15 Punto de carga cero

El punto de carga cero, es el valor donde la carga eléctrica total de la superficie de un material es cero. El pH_{pzc} es el valor de pH donde la carga neta total de la superficie del material es cero (Chen *et al.*, 2021). El estudio de carga cero permite ver el comportamiento de la carga superficial del adsorbente cuando se varía el pH, ya que a pH menores al punto de carga cero, la superficie estará cargada positivamente y a pH mayores al punto de carga cero, la superficie estará cargada negativamente. A partir de la gráfica que se muestra en la **Figura 41** se obtuvo que el pH_{pzc} del hidrogel HG₁₅₋₁₀ es de 2,7; esto quiere decir que el hidrogel al estar en contacto con soluciones de pH menores al pH_{pzc} la carga que predomina en su superficie será positiva y en pH mayores al pH_{pzc} la carga que predomina en la superficie del hidrogel será negativa, lo cual favorece la adsorción de colorantes catiónicos como el AM.

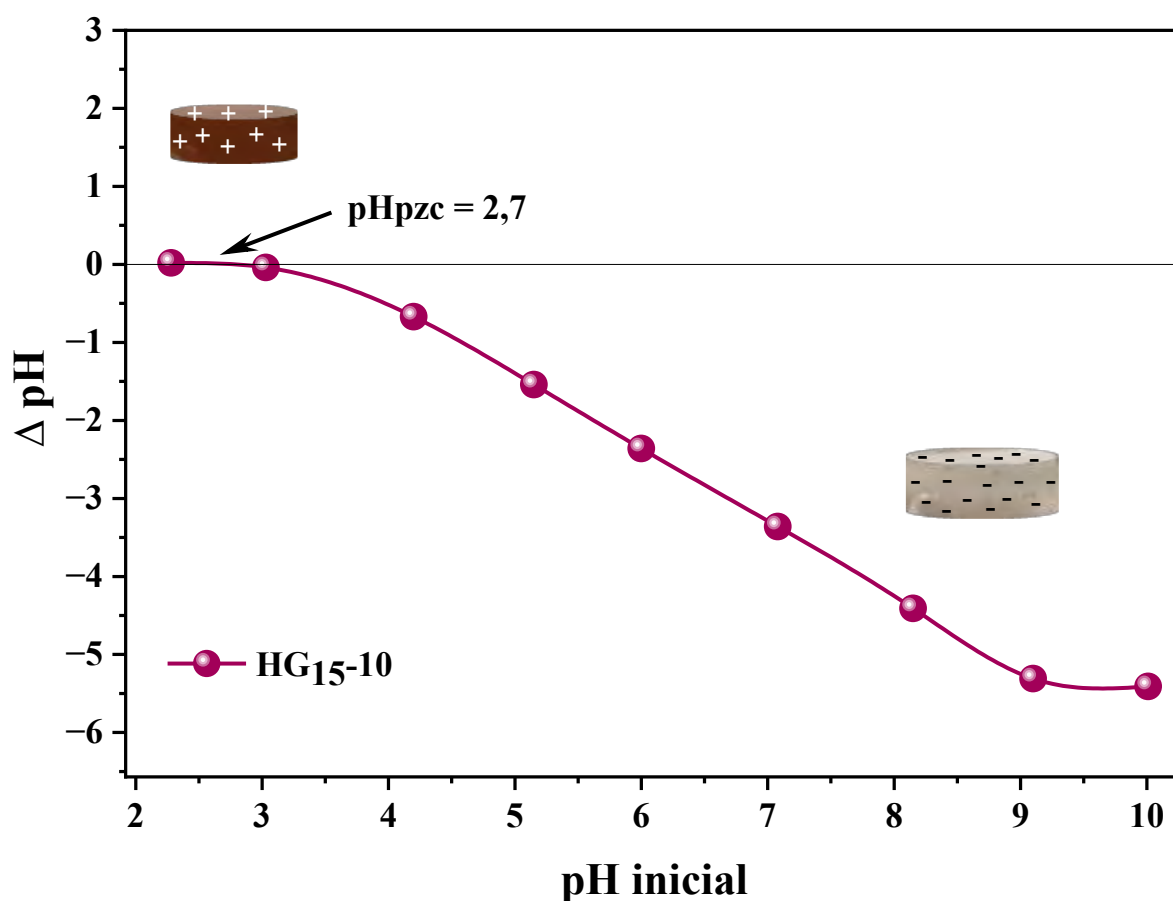


Figura 41. Punto de carga cero del hidrogel HG₁₅₋₁₀.

4.16 Estudios de Adsorción

Para realizar los estudios de adsorción, primero se realizó una curva de calibración, así como se describe en la sección 3.7. Para las diluciones de 0, 5; 2,5; 5 y 7,5 mg/L de azul de metileno se determinó las absorbancias de 0,135; 0,551; 1,045 y 1,549 respectivamente, con estos resultados se graficó la curva (**Figura 42**) y se realizó la regresión lineal con la que se obtuvo la ecuación de la recta $y = 0,2014x + 0,0394$, con esta ecuación se realizó los cálculos de la concentración del colorante después de estar en contacto con el adsorbente.

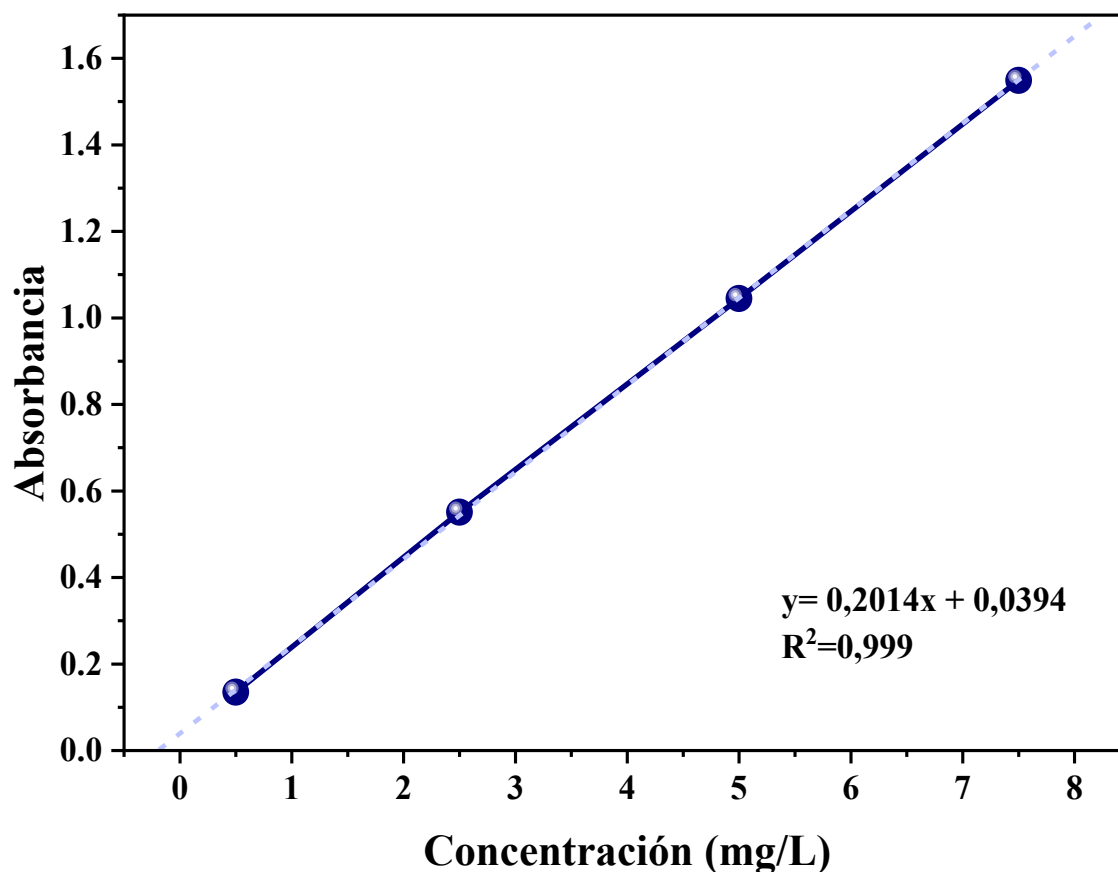


Figura 42. Curva de calibración del colorante AM.

4.16.1 Efecto del pH del colorante

Se estudió el efecto del pH sobre el porcentaje de remoción, este estudio es importante porque permite determinar el pH óptimo donde hay mayor remoción del AM. En la **Figura 43** se puede observar que el porcentaje de remoción a pH 2 es bajo, esto se debe a que a pH bajos los grupos carboxilo ($-\text{COOH}$) del AI no se disocian, por lo que no hay buena interacción del hidrogel con el colorante AM, el cual es catiónico. Además, a pH bajos hay mayor concentración de H^+ que compiten con el colorante por los sitios activos, por lo que el porcentaje de remoción es bajo fenómeno también descrito por Oyarce *et al.* (2020) en sistemas poliméricos con grupos ácidos. A medida que aumenta el pH, el porcentaje de remoción también aumenta ya que los grupos $-\text{COOH}$ se disocian, por lo que el hidrogel adquiere mayor carga negativa, por tanto, hay mayor interacción del adsorbente con el colorante Este mismo comportamiento ha sido señalado por Faizan *et al.* (2022), quienes reportaron que la ionización de los grupos ácidos en sus hidrogeles mejora la interacción con colorantes catiónicos, incrementando la eficiencia de adsorción en medios neutros o ligeramente básicos. A pH 6 y 8, el porcentaje de remoción del colorante catiónico aumenta, llegando a su máximo de remoción, ya que los grupos carboxilo ($-\text{COOH}$)

están desprotonados en su totalidad, por lo que hay mayor carga negativa en el hidrogel que permite una buena interacción con las moléculas del colorante AM (Huaman *et al.*, 2023). Por otra parte, en el gráfico se observa que a pH mayores que 8 el porcentaje de remoción disminuye, esto se debe a que los iones Na^+ y las moléculas del colorante entran en competencia por los sitios activos del adsorbente, por lo que se reduce la capacidad de remoción (K. Li *et al.*, 2021). A pH 8 se alcanzó el máximo porcentaje de remoción que es de 94,22 % por el cual los demás experimentos se realizaron a este pH.

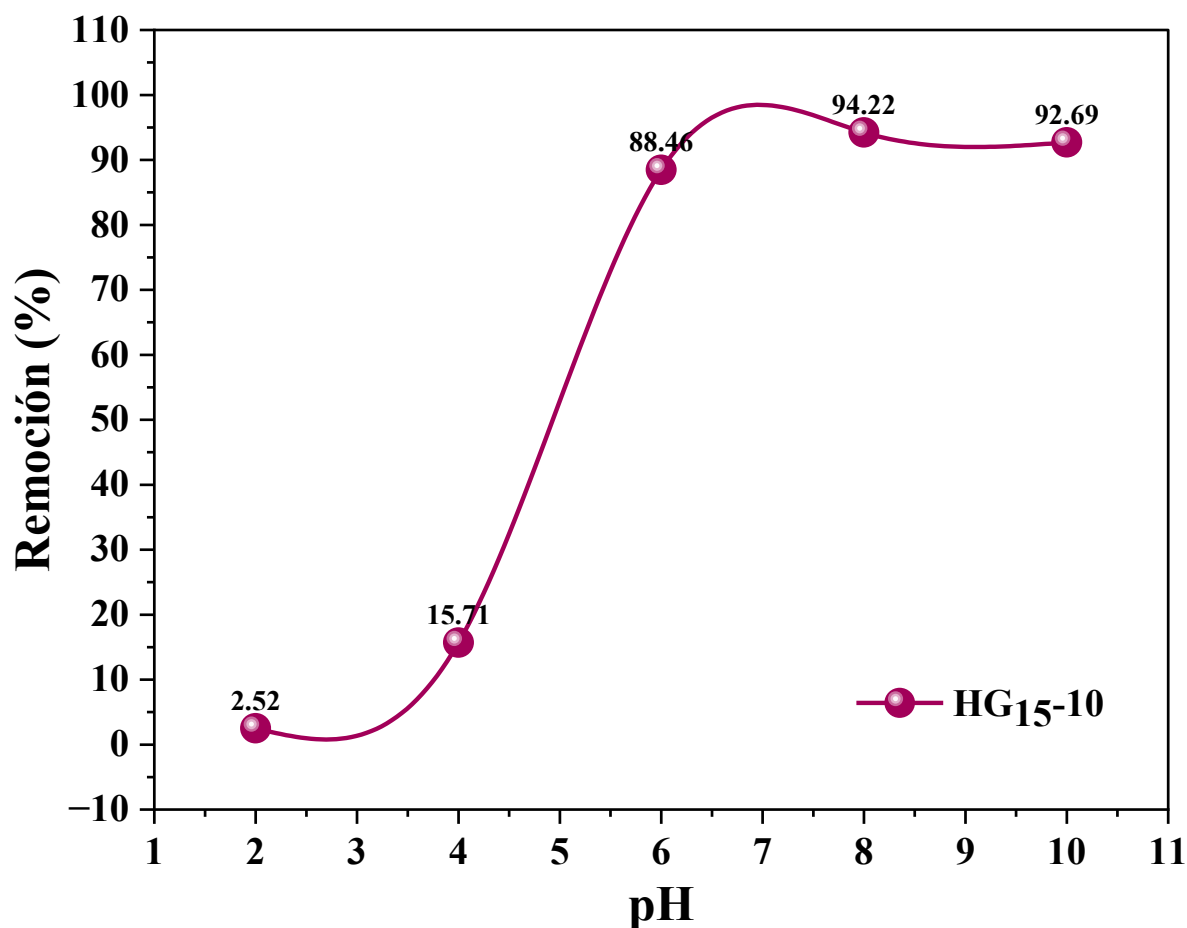


Figura 43. Efecto del pH en el porcentaje de remoción del hidrogel HG₁₅₋₁₀.

4.16.2 Efecto de la dosis del adsorbente

Los experimentos del efecto de la dosis del adsorbente se realizaron con el objetivo de determinar la cantidad óptima de hidrogel que se necesita para adsorber el colorante AM. Los resultados de este experimento se muestran en la gráfica de la **Figura 44**, donde se observa que el aumento de la dosis del adsorbente de 5 a 10 mg, incrementa el porcentaje de remoción, esto debido al aumento de los sitios activos del hidrogel HG₁₅₋₁₀ (Ludeña *et al.*, 2024). Por otro lado, también se observa que a dosis mayores a 10 mg el porcentaje de remoción disminuye, esto debido a que el hidrogel

comienza a aglomerarse reduciendo así su área superficial, por lo que hay menos sitios de interacción para las moléculas del colorante AM (Teweldebrihan & Dinka, 2024). La diferencia entre el porcentaje de remoción entre 5 y 10 mg no es significativa, por lo que se seleccionó 5 mg para trabajar en los experimentos posteriores.

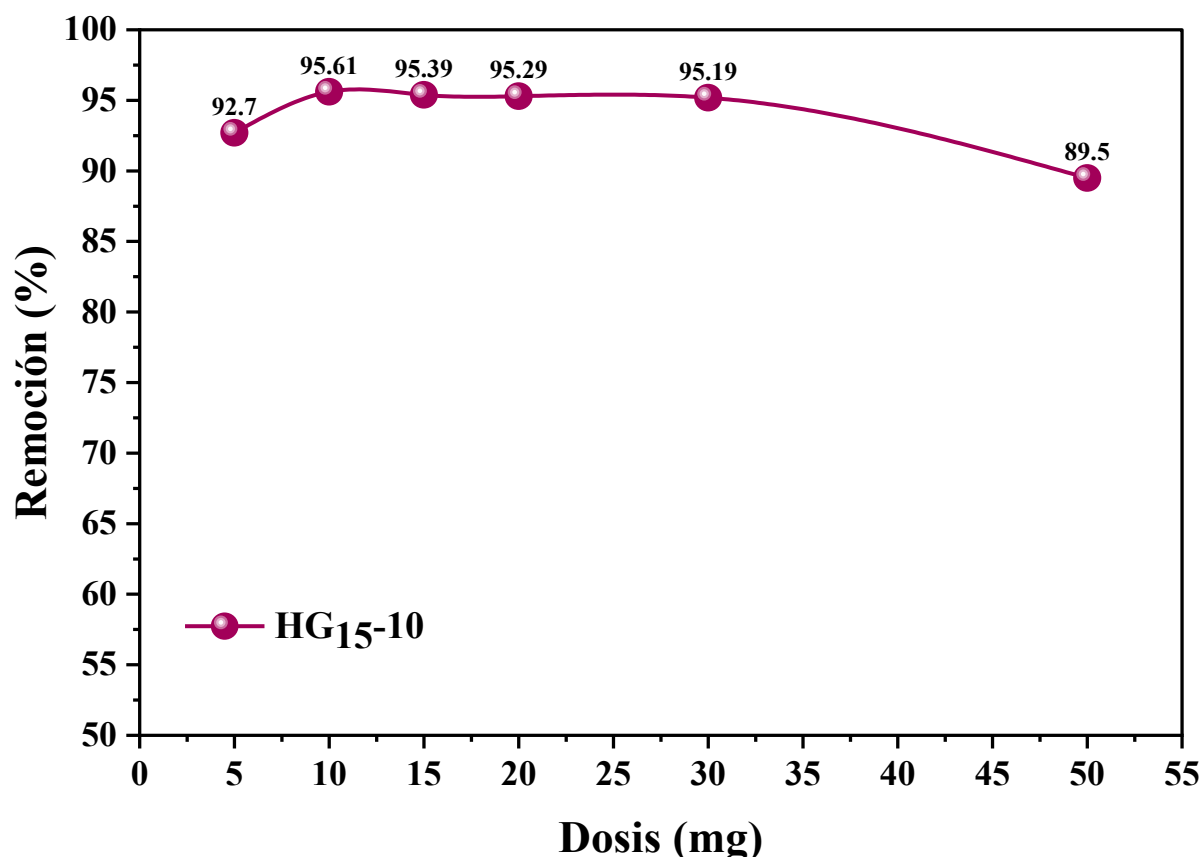


Figura 44. Efecto de la dosis del hidrogel HG₁₅₋₁₀ en la adsorción del colorante azul de metileno.

4.17 Cinética de adsorción del colorante

La **Figura 45** muestra el efecto del tiempo de contacto versus la capacidad de adsorción de colorante, realizado bajo las condiciones de pH 8, dosis 5 mg, 10 mL AM 50 mg/L a temperatura ambiente. Se observa que durante las primeras horas la adsorción es rápida y el equilibrio de adsorción del colorante prácticamente se alcanza en 10 horas ($Q = 90,67$ mg/g). Después de las 10 horas, la adsorción es lenta; la última medición se realizó después de 24 horas ($Q = 92,63$ mg/g). No hay un remarcable cambio en la capacidad de adsorción después de las 10 horas debido a que, una vez que los sitios activos de la superficie se van ocupando, quedan menos disponibles y el proceso se hace más lento. Un comportamiento similar ha sido descrito por Salunkhe y

Schuman (2021), quienes también observaron que la mayor parte de la adsorción ocurre en las primeras horas y luego se alcanza una etapa de equilibrio donde la capacidad ya no cambia mucho. Este comportamiento suele verse en materiales poliméricos con grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), lo que indica que el hidrogel tiene una buena interacción inicial con el colorante, pero después el sistema alcanza un equilibrio de adsorción y ya no se observan cambios considerables en la adsorción.

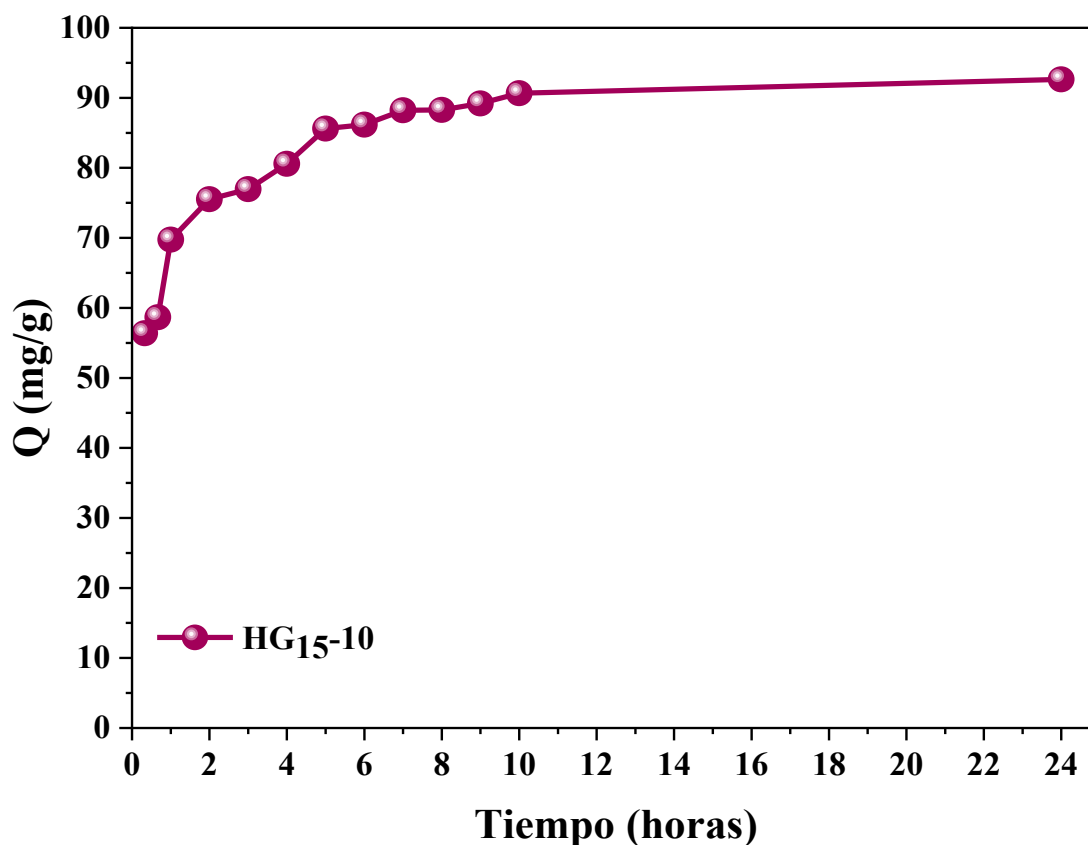


Figura 45. Efecto del tiempo de contacto del hidrogel HG₁₅₋₁₀ sobre la adsorción del colorante azul de metileno.

Los datos se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo primer-orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula, con el objetivo de determinar la velocidad y el mecanismo de adsorción. Los parámetros obtenidos a partir de las ecuaciones lineales de estos modelos cinéticos son presentados en la **Tabla 4**.

Spseudo-primer orden, se evaluó utilizando su ecuación lineal correspondiente (**Ecuación 1**). Los parámetros del modelo de pseudo-primer orden (Q_e y k_l) fueron determinados a partir de la intersección y la pendiente del gráfico $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ versus t , ver **Figura 46a**.

Spseudo-segundo orden, se evaluó utilizando su ecuación lineal correspondiente (**Ecuación 2**). Los parámetros de pseudo segundo-orden (Q_e y k_2) se determinaron a partir de la intersección y la pendiente del gráfico $\text{Log } t/Q_t$ versus t que se muestra en la **Figura 46b**.

Modelo cinético de Elovich, se evaluó utilizando su ecuación lineal correspondiente (**Ecuación 3**). Los parámetros del modelo de Elovich (α y β) se determinaron a partir de la intersección y la pendiente del gráfico Q_t versus $\text{Ln}(t)$ (**Figura 46c**.)

Difusión intra partícula, se evaluó utilizando su ecuación lineal correspondiente (**Ecuación 4**). El gráfico del modelo de difusión intra partícula Q_t versus $\sqrt{t}$, se muestra en la **Figura 46d**.

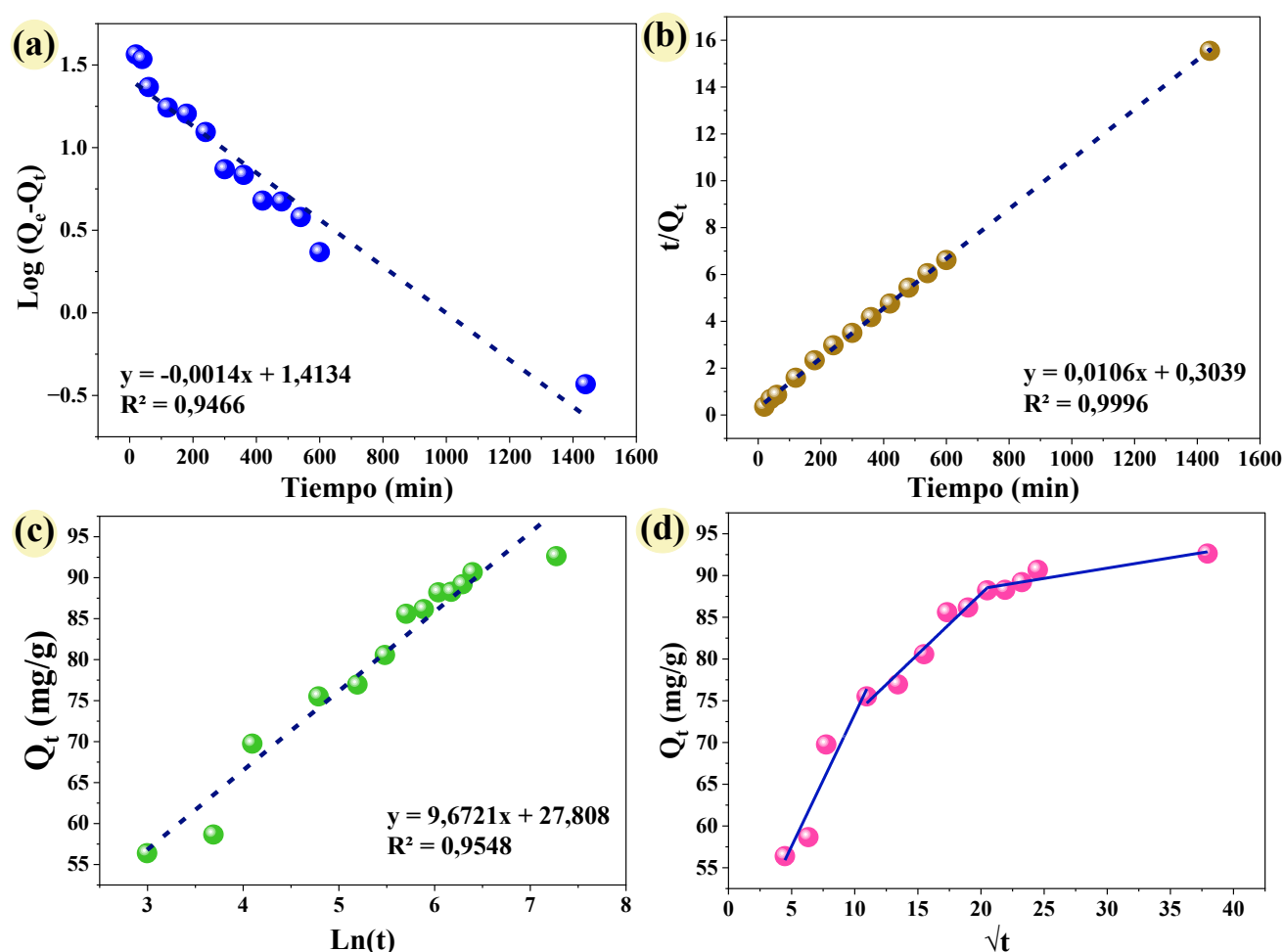


Figura 46. Modelos cinéticos de pseudo primer orden (a), pseudo segundo orden (b), Elovich (c) y difusión intra partícula (d).

Tabla 4. Parámetros cinéticos para la adsorción de AM.

		Parámetros
Modelo de pseudo primer orden	$Q_{(exp)}$ (mg/g)	93,00
	$Q_{(teo)}$ (mg/g)	25,90
	k_1 (1/min)	$0,32 \times 10^{-2}$
	R^2	0,9466
Modelo de pseudo segundo orden	$Q_{(exp)}$ (mg/g)	93,00
	$Q_{(teo)}$ (mg/g)	94,33
	k_2 (g/(mg·min))	$0,36 \times 10^{-3}$
	R^2	0,9996
Elovich	α	171,05
	β	0,1033
	R^2	0,9548
Difusión intrapartículas	C_1 (mg/g)	41,753
	k_{D1} (mg/g·min ^{0,5})	3,162
	R^2	0,9078
	C_2 (mg/g)	58,837
	k_{D2} (mg/g·min ^{0,5})	1,448
	R^2	0,9580
	C_3 (mg/g)	83,480
	k_{D3} (mg/g·min ^{0,5})	0,246
	R^2	0,868

El modelo de pseudo segundo orden tiene el coeficiente de correlación más alto ($R^2 = 0,9996$) en comparación con los otros modelos cinéticos y el valor teórico de capacidad de adsorción Q_{teo} (94,33 mg/g) es prácticamente igual al experimental Q_{exp} (93 mg/g). Lo que sugiere que la adsorción del AM en la superficie del hidrogel HG₁₅₋₁₀ es principalmente controlado por la participación de grupos funcionales químicos (Hingrajiya & Patel, 2023). Además, el proceso de transferencia de masa es principalmente a través de los sitios activos (Wang & Guo, 2020). También se observa que la constante de velocidad (k_2) es pequeña, con un valor de $0,36 \times 10^{-3}$ lo que indica que la velocidad de adsorción es lenta. Por otro lado, se observa que los datos también se ajustan al modelo de difusión intrapartícula, donde se muestran tres procesos de transferencia de masa, la primera es la difusión externa, donde el adsorbato se desplaza a través de la película líquida que este alrededor del adsorbente; la segunda etapa es la difusión interna, en el que el adsorbato se difunde dentro de los poros del adsorbente y la tercera etapa, corresponde a la adsorción en los sitios activos (Wang & Guo, 2022). La constante k , disminuye en cada etapa ($k_{D1} < k_{D2} < k_{D3}$), lo que indica que la velocidad adsorción reduce a medida que el AM ingresa por los poros del hidrogel HG₁₅₋₁₀. Los valores de la constante C_1 , C_2 y C_3 son mayores a cero, lo que confirma que la adsorción está controlada por múltiples procesos. La etapa que tiene el mejor coeficiente de correlación es la segunda ($R^2 = 0,9588$), lo que indica que la difusión intrapartícula,

aunque no es la etapa que domina todo el proceso de adsorción global, sí tiene una participación importante en todo el proceso (Faizan *et al.* 2022).

4.18 Isotermas de adsorción del colorante

En la **Figura 47** se muestra el efecto de la concentración inicial versus la capacidad de adsorción de colorante, realizado bajo las condiciones de pH 8, dosis 5 mg, 24 horas de tiempo de contacto a temperatura ambiente. Se observa que la capacidad de adsorción del hidrogel HG₁₅₋₁₀ aumenta a medida que se incrementa la concentración de AM, alcanzando un máximo a una concentración de 150 mg/g donde los sitios activos alcanzan a ser saturados ya que a mayor concentración de AM la capacidad de adsorción no aumenta. Este comportamiento coincide con lo reportado por Faizan *et al.* (2022), quienes también observaron que la saturación de los sitios activos limita la capacidad máxima del material. Además, se puede observar que el porcentaje de remoción disminuye de 92,63 a 62,37 % a medida que se aumenta la concentración del colorante de 50 a 200 mg/L, respectivamente, lo cual se debe a que, cuando la concentración es más alta, hay más moléculas de colorante que sitios activos disponibles en el hidrogel, por lo que la eficiencia de remoción disminuye.

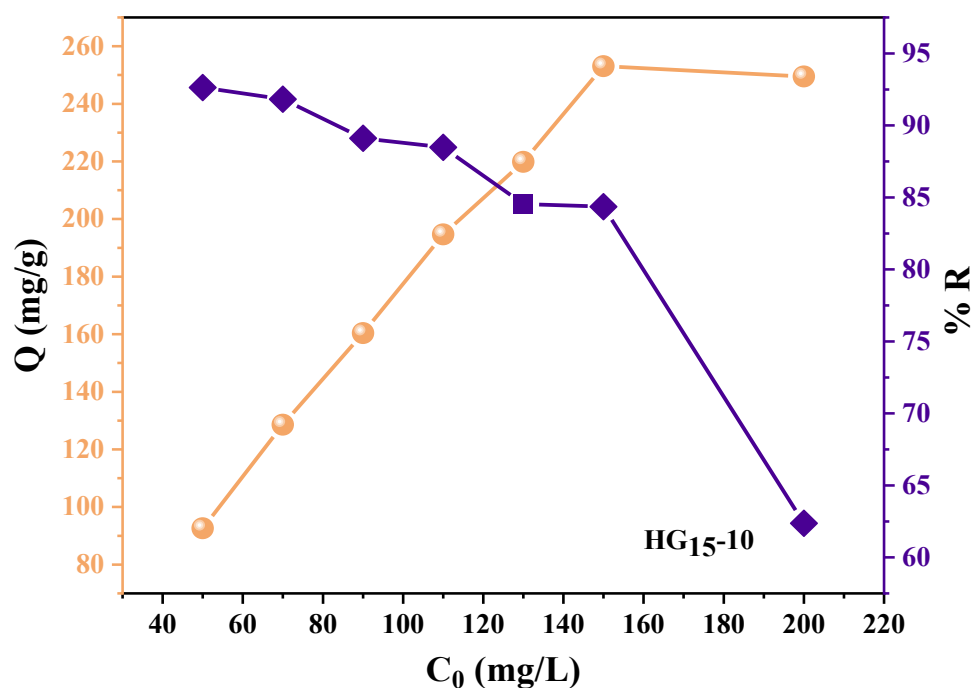


Figura 47. Efecto de la concentración inicial del AM sobre la capacidad de adsorción y remoción.

Los datos se ajustaron a las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich, con el objetivo de comprender mejor las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Los

parámetros obtenidos a partir de las ecuaciones lineales de estas isothermas son presentados en la **Tabla 5**.

Modelo de Langmuir, la ecuación lineal utilizada para la isoterma de Langmuir es la **Ecuación 5**. Los parámetros de Langmuir (Q_{max} y K_L) se determinaron con la pendiente y la intersección de la recta del gráfico C_e versus Q_e/C_e (**Figura 48a**).

Modelo de Freundlich, la ecuación lineal utilizada para la isoterma de Freundlich es la **Ecuación 6**. Los parámetros de Freundlich ($1/n$ y K_F) se determinaron con la pendiente y la intersección de la recta del gráfico $\ln(C_e)$ versus $\ln(Q_e)$ (**Figura 48b**).

Modelo de Temkin, la ecuación lineal utilizada para la isoterma de Temkin es la **Ecuación 7**. Los parámetros de la isoterma de Temkin (b_T y K_T) fueron determinados con la pendiente y la intersección de la recta del gráfico $\ln(C_e)$ versus Q_e (**Figura 48c**).

Modelo de Dubinin-Radushkevich: La ecuación lineal utilizada para la isoterma de Dubinin-Radushkevich es la **Ecuación 8**. Los parámetros de la isoterma de Dubinin-Radushkevich (E y q_s) fueron determinados con la pendiente y la intersección de la recta del gráfico ε^2 versus $\ln(Q_e)$ (**Figura 48d**).

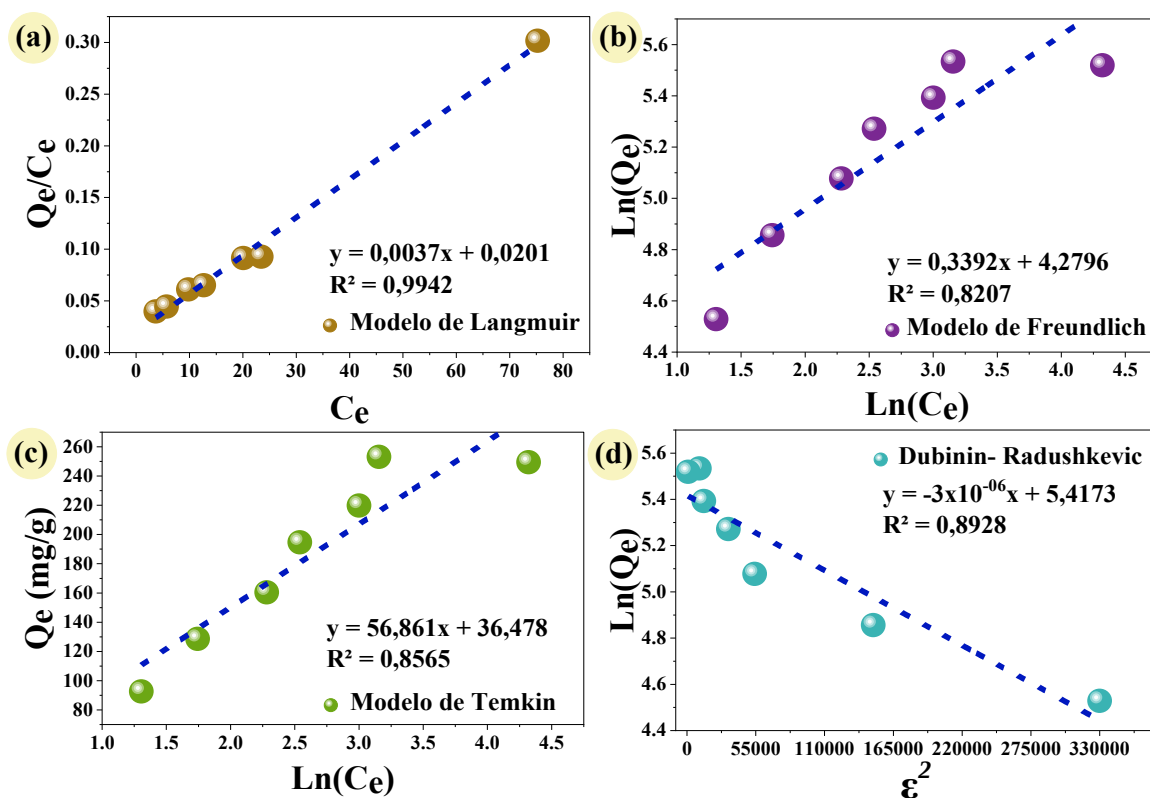


Figura 48. Modelos isotérmicos de Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) y Dubinin-Radushkevich (d).

Tabla 5. Parámetros isotérmicos para la adsorción de AM.

Parámetros		
Langmuir	$Q_{\max}$ (mg/g)	270,27
	K_L (L/mg)	0,1840
	R_L	0,026-0,098
	R^2	0,9942
Freundlich	K_F (L/mg)	72,212
	$1/n$	0,3392
	R^2	0,8207
Temkin	K_T (L/mg)	1,8994
	b_T	42,863
	R^2	0,8565
Dubinin- Radushkevich	q_s (mg/g)	225,27
	E (kJ/mol)	0,4082
	R^2	0,8928

De la **Figura 48** y la **Tabla 5**, se observa que la isoterma de Langmuir es la que se ajusta más a los datos experimentales, con un coeficiente de correlación más alto ($R^2 = 0,9942$) en comparación a los otros modelos de isoterma. Por lo que sugiere que la adsorción del colorante AM utilizando el hidrogel HG₁₅-10 se lleva a cabo en monocapa y que la superficie de adsorción es homogénea

(Li *et al.*, 2021). La capacidad máxima de adsorción ($Q_{\max}$) del hidrogel HG₁₅₋₁₀ para eliminar el AM fue de 270,27 mg/g. Además, se observó que los valores del factor de separación (R_L) están entre 0 y 1 lo que indica que el proceso de adsorción del AM fue favorable (Chen *et al.*, 2021). Los datos experimentales no se ajustan a los otros modelos de isotermas, ya que tienen un R^2 bajo.

Con el objetivo de demostrar que las nanopartículas de Fe₃O₄-MTMSP incorporadas en el hidrogel como entrecruzador mejora la capacidad de adsorción del colorante azul de metileno, se realizó experimentos de adsorción de las nanopartículas e hidrogeles preparados. Los experimentos se llevaron a cabo con 10 mg de muestra, 10 mL de una solución de azul de metileno con una concentración inicial de 50 mg/L, el pH se ajustó a 8 y el tiempo de contacto fue de 24 h. Los resultados se muestran en **Figura 49** como un gráfico de barras, donde se muestra que el porcentaje de remoción fue del 8,86 % para las NP de Fe₃O₄; 24,65 % para las NP de Fe₃O₄-MTMSP; 58,86 % para el hidrogel sin magnetita; 69,48 % fue para el hidrogel con Fe₃O₄ como relleno y finalmente el hidrogel nanocompuesto HG₁₅₋₁₀ alcanzó el mayor porcentaje de remoción del 92 %. Esto confirma que la incorporación de las nanopartículas funcionalizadas dentro de la matriz polimérica como entrecruzador mejora su eficiencia en la eliminación de colorantes catiónicos.

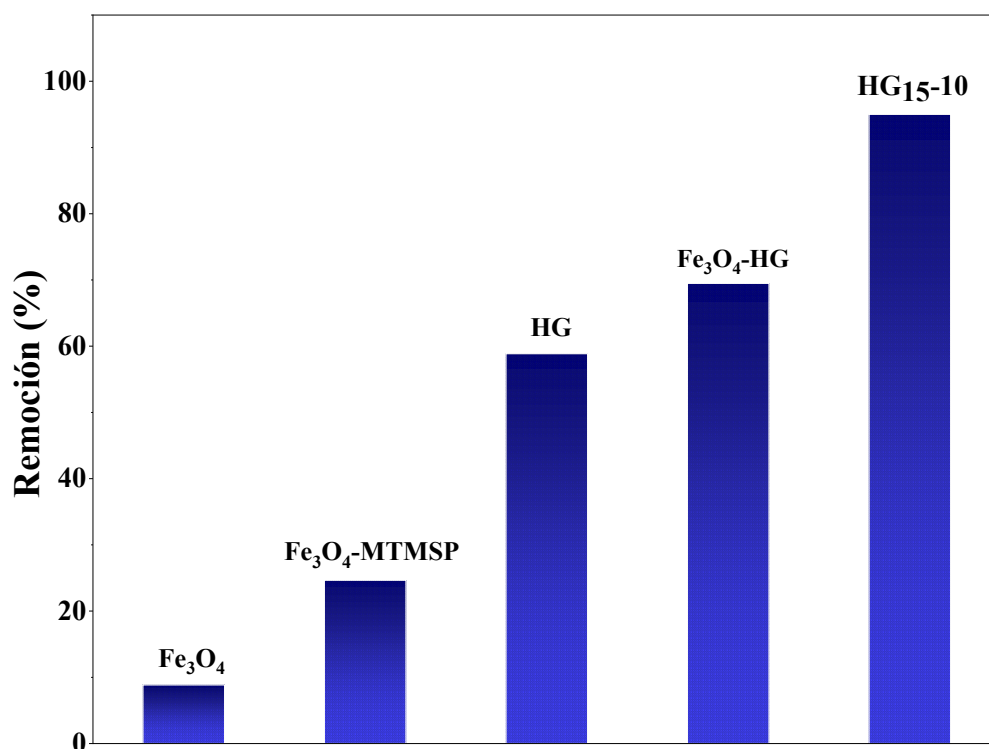


Figura 49. Porcentaje de remoción del AM con el hidrogel HG₁₅₋₁₀ y los materiales preparados.

4.19 Efecto de la temperatura en la adsorción del colorante

El efecto de la temperatura sobre la adsorción de AM es mostrado en la **Figura 50**. El experimento se realizó en un rango de temperatura de 2, 15, 20, 25, 35 y 45°C, la capacidad de adsorción sigue un comportamiento inusual, para poder explicar este comportamiento se realizó pruebas de hinchamiento en las mismas temperaturas (**Figura 50**). En esta **Figura 50** se puede observar que la adsorción de AM disminuye al aumentar la temperatura de 15 a 20°C, esto es debido a que el hidrogel HG₁₅₋₁₀ muestra respuesta al cambio de temperatura, la cual es atribuida al monómero PEG₆MA. Según Rogic Miladinovic *et al.* (2018), este tipo de comportamiento se observa en hidrogeles que contienen PEG, ya que al variar la temperatura pueden comprimirse debido a que las cadenas de PEG tienden a juntarse entre sí. Esto provoca que el hidrogel reduzca su espacio interno y dificulte la difusión del colorante, lo cual coincide con lo observado en este trabajo. A 20°C el hidrogel se comprime ya que las interacciones hidrofóbicas predominan, lo cual no favorece una buena difusión del colorante AM a través del hidrogel HG₁₅₋₁₀. A temperaturas mayores de 20°C, el hinchamiento no aumenta significativamente; sin embargo, la capacidad de adsorción incrementa. Esto podría atribuirse a que a mayores temperaturas hay mayor movilidad del colorante, por lo que se difunde mejor a través del colorante. A 2°C, también ocurre una disminución del hinchamiento del hidrogel y la adsorción de AM disminuye debido a que el hidrogel comprimido no favorece la difusión, además hay menor movilidad de AM. La mayor adsorción de AM (92,36 mg/g) es a 15°C ($\approx$ temperatura ambiente).

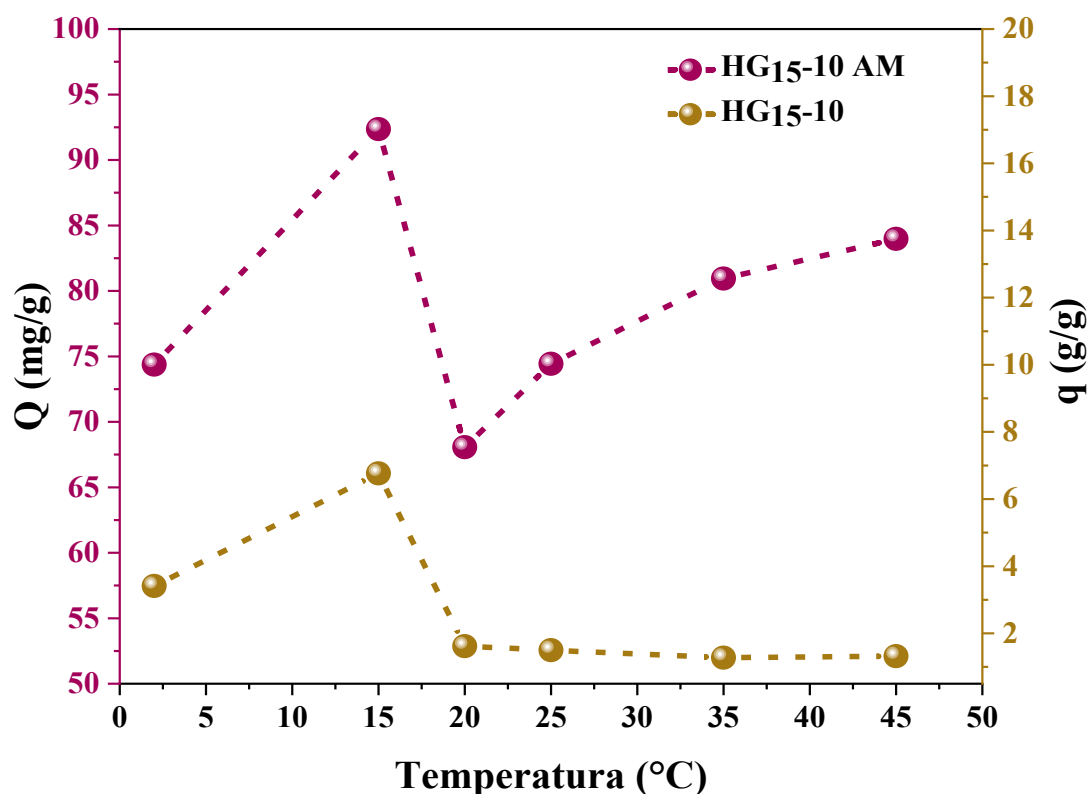


Figura 50. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del AM y el grado de hinchamiento del hidrogel HG₁₅₋₁₀.

4.20 Reuso del adsorbente

La reutilización y regeneración de los adsorbentes es un parámetro importante desde un aspecto económico y también ambiental, por lo cual se realizó experimentos de ciclos consecutivos de adsorción-desorción. La adsorción se llevó a cabo bajo las condiciones (dosis del adsorbente 5 mg, pH 8, tiempo de contacto 24 horas y temperatura ambiente). Para la desorción se realizó con HCl 0,01 M, ya que en medio ácido la interacción electrostática del colorante AM con el hidrogel HG₁₅₋₁₀ se debilita, por lo que los H⁺ interactúan con más fuerza con los sitios activos causando la desorción del AM (Chen *et al.*, 2021). Para el segundo ciclo de adsorción, el hidrogel HG₁₅₋₁₀ previamente se mantuvo en una solución de NaOH 0,01 M durante 1 hora y luego se enjuagó con agua. Después de este proceso, se agregaron 10 mL de AM 50 mg/L bajo las mismas condiciones del primer ciclo de adsorción; los demás ciclos fueron realizados del mismo modo. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción disminuye desde 92 a 73 mg/g durante los 5 ciclos (Figura 51), esto podría atribuirse a la incompleta desorción del AM y a la pérdida de masa del adsorbente durante los procesos de adsorción-desorción y lavado. Este comportamiento coincide con lo reportado por (Li *et al.*, 2021), quienes también observaron que la pérdida de masa del

adsorbente y la desorción incompleta son las principales razones de la disminución en la capacidad después de varios ciclos. Sin embargo, el adsorbente preparado puede ser usado durante 5 ciclos consecutivos para remover AM eficientemente.

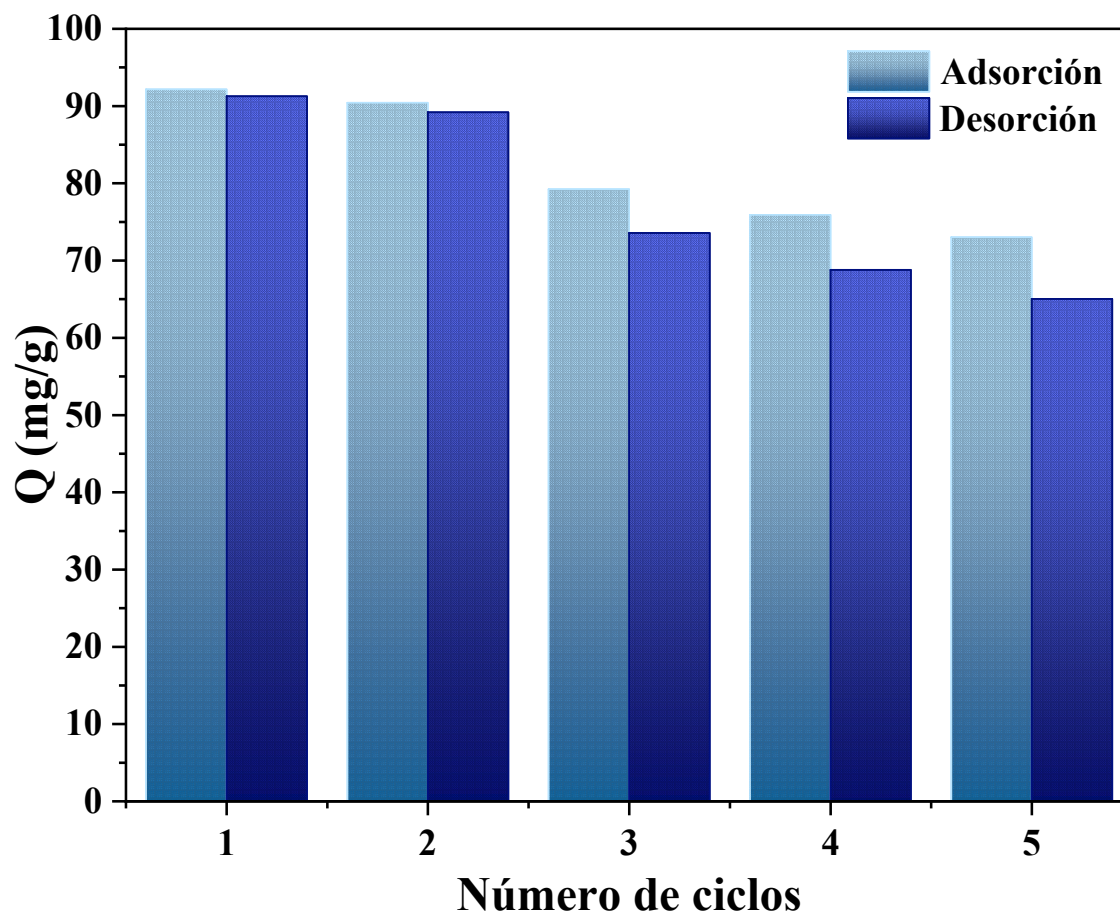


Figura 51. Ciclos consecutivos de adsorción y desorción del colorante AM.

El hidrogel HG₁₅₋₁₀ en estado sólido presenta propiedades magnéticas, por la presencia de las nanopartículas de Fe₃O₄-MTMSP, ya que responden al campo magnético como se ve en la **Figura 52**. Sin embargo, al realizar las pruebas de adsorción del colorante AM en solución acuosa, los hidrogeles aún tienen respuesta al campo magnético, pero es muy lenta, esto podría deberse a que los hidrogeles no solo adsorben el colorante, sino también una cantidad considerable de agua. Por lo que incrementaría la masa del hidrogel, además podría modificar su estructura física. Lo que ocasionaría que las nanopartículas de Fe₃O₄-MTMSP se encuentren dispersas en el hidrogel. Como consecuencia, la respuesta al campo magnético se vuelve más lenta en comparación con el hidrogel seco.

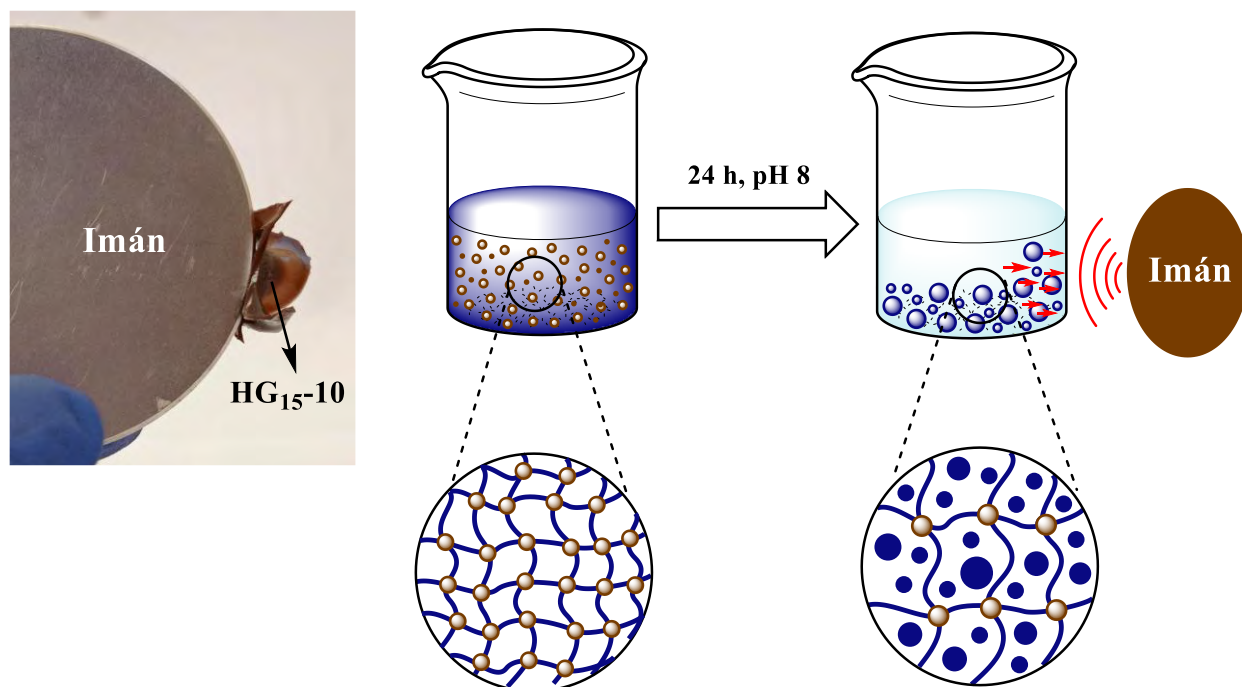


Figura 52. Respuesta al campo magnético del HG₁₅₋₁₀ en estado sólido.

4.21 Comparación con otros adsorbentes

La capacidad de adsorción del hidrogel HG₁₅₋₁₀ para la remoción del colorante catiónico AM se comparó con otros adsorbentes reportados en la **Tabla 6**. Del cual se puede observar que la capacidad máxima de adsorción (270,27 mg/g) del hidrogel HG₁₅₋₁₀ es mayor en comparación a los hidrogeles a base de P(HEMA-co-IA) y P(HEMA-co-AA) preparados por Oyarce *et al.* (2020) que reportaron capacidad máxima de adsorción de 240 y 197 mg/g para los hidrogeles respectivamente, bajo condiciones similares de concentración inicial y pH. Esta diferencia podría deberse a que la presencia de las NP de Fe₃O₄-MTMSP potencia significativamente la capacidad de adsorción del hidrogel en comparación con otros materiales reportados en la literatura.

Respecto a la reutilización, el hidrogel preparado mostró una eficiencia de remoción de 73 % después de cinco ciclos consecutivos. Aunque otros adsorbentes, como el preparado por Ma *et al.* (2021) SA/GO@Fe₃O₄/CS, alcanzaron valores superiores de 85,4 %, la ventaja del material preparado (HG₁₅₋₁₀) es que adsorbe una mayor cantidad en los primeros ciclos, lo que compensaría la ligera disminución de la eficiencia de adsorción del colorante tras varios ciclos.

Tabla 6. Comparación de la capacidad de adsorción.

Adsorbentes	Condiciones experimentales	Q _{max} (mg/g)	Modelos cinéticos/isotérmicos	Porcentaje de remoción (%) / ciclo de reutilización	Referencias
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -EDA-COOH	C ₀ :20 mg/L, T: 298 K, 0,02 g, pH: 10, t: 60 min	43,15	PSO/Freundlich	68/5 ^{to}	(Jiaqi <i>et al.</i> , 2019)
P(HEMA-Co-IA)	C ₀ :100-1500 mg/L, 0,2 g, pH: 8, t: 24 h	260	PSO/-	<95/3 ^{ro}	(Oyarce <i>et al.</i> , 2020)
P(HEMA-Co-AA)	C ₀ :100-1500 mg/L, 0.2 g, pH: 8, t: 24 h	197	PSO/-	<95/3 ^{ro}	(Oyarce <i>et al.</i> , 2020)
Fe ₃ O ₄ -CMC-g-p(AA-co-AM)	C ₀ :0-200 mg/L, T: 298 K, 0,15 g, pH: 7, t: 120 min	34,3	PSO/Langmuir	83,5/5 ^{to}	(Zhou <i>et al.</i> , 2021)
SA/GO@Fe ₃ O ₄ /CS	C ₀ :24 mg/L, T: 298 K, 0,05 g, pH: 7, t: 24 h	21,325	PFO/-	85,4/5 ^{to}	(Ma <i>et al.</i> , 2021)
Fe ₃ O ₄ @PHEMAIA	C ₀ :10-50 mg/L, 0,03 g, pH: 11, t: 15 min	16,12	PSO/Langmuir	89/-	(Mehdizadeh <i>et al.</i> , 2022)
p(AMPS-co-HEMA)/VAC	C ₀ :25-500 mg/L, T: 293 K, 1 g/L, pH: 9, t: 24 h	284,9	PSO/Langmuir	56,28/5 ^{to}	(Ilgin <i>et al.</i> , 2023)
Fe ₃ O ₄ /Poly(HEMA-co-IA)	C ₀ : 50-200 mg/L, 1 mg/mL g, pH: 6.8, t: 10 min	174	PSO/Langmuir	90/4 ^{to}	(Ludeña <i>et al.</i> , 2024)
Hidrogel HG ₁₅ -10	C ₀ :50-200 mg/L, T: 288 K, 0,005 g, pH: 8, t: 24 h	270,27	PSO/Langmuir	73/5 ^{to}	Este trabajo

5. CONCLUSIONES

- En este trabajo se logró preparar los hidrogeles a base de poli(HEMA-PEG₆MA-AI) mediante polimerización de radicales libres, donde se utilizaron nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas como entrecruzadores.
- Se logró realizar la síntesis de las nanopartículas de Fe₃O₄ por el método de co-precipitación y su exitosa modificación por funcionalización directa con el organosilano metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil (MTMSP) gracias a los grupos hidroxilo (—OH) presentes en la superficie de las NP de Fe₃O₄.
- Los experimentos de estabilidad coloidal y la respuesta al campo magnético de las NP de Fe₃O₄ y de las Fe₃O₄-MTMSP mostraron que la cantidad de organosilano que recubre la superficie de las NP de Fe₃O₄ influye en la estabilidad coloidal y la respuesta al campo magnético, ya que se observó que tiene mejor respuesta las NP de Fe₃O₄-MTMSP con el 5 % en comparación con las 10 y 15 %.
- Las diferentes técnicas de caracterización como FTIR, DXR, TGA y TEM permitieron corroborar la formación de las NP de Fe₃O₄, las NP Fe₃O₄-MTMSP y el hidrogel HG₁₅₋₁₀.
- Los hidrogeles HG₁₅₋₁₀ mostraron respuesta al pH y buena capacidad de adsorción, a diferencia de los hidrogeles sin las NP de Fe₃O₄-MTMSP, lo que indica que la adición de las NP de Fe₃O₄ como entrecruzador favorece la capacidad de adsorción. Por otro lado, los experimentos del punto de carga cero demostraron que la carga que predomina en la superficie del hidrogel a pH_{pzc} mayor de 2,7 es negativa, lo cual favorece la adsorción de colorantes catiónicos como el AM.
- La capacidad máxima de adsorción alcanzada por el hidrogel HG₁₅₋₁₀ es de 270,27 mg/g, en condiciones óptimas de pH 8, 5 mg de dosis del adsorbente y tiempo de contacto de 24 horas.
- Los estudios del comportamiento de adsorción del colorante azul de metileno siguen el modelo de Langmuir y se ajustan al modelo de pseudo segundo orden, lo que indica que el proceso de adsorción ocurre en una superficie homogénea y está dominado por las interacciones químicas entre el colorante y el adsorbente.
- Los estudios de reutilización del hidrogel demostraron que el hidrogel puede ser utilizado hasta por 5 ciclos consecutivos, por lo que los hidrogeles de Fe₃O₄/poli(HEMA-PEG₆MA-AI) pueden ser considerados materiales con potencial para el tratamiento de aguas residuales.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar el análisis de muestra vibrante (VSM) para determinar la saturación magnética y evaluar las propiedades magnéticas del hidrogel.
- Realizar el análisis de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) para estudiar y comprender mejor las interacciones que hay entre el adsorbente y el adsorbato.
- Se recomienda realizar con el hidrogel preparado las pruebas de adsorción utilizando muestras reales como, aguas residuales, aguas naturales contaminadas o soluciones de desecho provenientes de procesos industriales.
- Para el estudio de la morfología y la estructura del hidrogel preparado se recomienda hacer el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Además del colorante azul de metileno, se recomienda realizar las pruebas de adsorción con otros colorantes catiónicos como el rojo de metilo, cristal de violeta, rodamina B, etc.
- Se recomienda realizar un análisis de costo-beneficio del hidrogel preparado para evaluar su rentabilidad y su posible aplicación a escala industrial.

7. REFERENCIAS

- Agarwala, R., & Mulky, L. (2023). Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review. *ChemBioEng Reviews*, 10(3), 326–335. <https://doi.org/10.1002/CBEN.202200011>
- Agotegaray, M. A., & Lassalle, V. L. (2017). *Synthesis of Solid Silica-Coated Magnetic Nanoparticles for Drug Targeting*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-50158-1_4
- Ahangaran, F., & Navarchian, A. H. (2020). Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 286, 102298. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2020.102298>
- Atila Dinçer, C., Yildiz, N., Aydogan, N., & Çalimli, A. (2014). A comparative study of Fe₃O₄ nanoparticles modified with different silane compounds. *Applied Surface Science*, 318, 297–304. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.06.069>
- Bharathiraja, B., Ebenezer Selvakumari, I. A., Iyyappan, J., & Varjani, S. (2019). Itaconic acid: an effective sorbent for removal of pollutants from dye industry effluents. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 12, 6–17. <https://doi.org/10.1016/J.COESH.2019.07.004>
- Binaeian, E., Babae Zadvarzi, S., & Yuan, D. (2020). Anionic dye uptake via composite using chitosan-polyacrylamide hydrogel as matrix containing TiO₂ nanoparticles; comprehensive adsorption studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 150–162. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.06.158>
- Blasio, C. (2019). Thermogravimetric Analysis (TGA). In *Green Energy and Technology*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9_7
- Bustamante-Torres, M., Romero-Fierro, D., Estrella-Núñez, J., Arcentales-Vera, B., Chichande-Proañó, E., Bucio, E., Bustamante-Torres, M., Romero-Fierro, D., Estrella-Núñez, J., Arcentales-Vera, B., Chichande-Proañó, E., & Bucio, E. (2022). Polymeric Composite of Magnetite Iron Oxide Nanoparticles and Their Application in Biomedicine: A Review. *Polymers* 2022, Vol. 14, 14(4). <https://doi.org/10.3390/POLYM14040752>
- Chen, L., Zhu, Y., Cui, Y., Dai, R., Shan, Z., & Chen, H. (2021). Fabrication of starch-based high-performance adsorptive hydrogels using a novel effective pretreatment and adsorption for cationic methylene blue dye: Behavior and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126953. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126953>

- Ebrahimezhad, A., Ghasemi, Y., Rasoul-Amini, S., Barar, J., & Davaran, S. (2013). Preparation of novel magnetic fluorescent nanoparticles using amino acids. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 534–539. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2012.08.046>
- Faizan, S., Bakhtawara, & Ali Shah, L. (2022). Facile fabrication of hydrogels for removal of crystal violet from wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(6), 4815–4826. <https://doi.org/10.1007/S13762-021-03454-4>
- Frachini, E. C. G., & Petri, D. F. S. (2019). Magneto-Responsive Hydrogels: Preparation, Characterization, Biotechnological and Environmental Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(10), 2010–2028. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190074>
- Gang, F., Jiang, L., Xiao, Y., Zhang, J., & Sun, X. (2021). Multi-functional magnetic hydrogel: Design strategies and applications. *Nano Select*, 2(12), 2291–2307. <https://doi.org/10.1002/NANO.202100139>
- Hegazy, S., Abdelwahab, N. A., Ramadan, A. M., & Mohamed, S. K. (2024). Magnetic Fe₃O₄-grafted cellulose/graphene oxide nanocomposite for methylene blue removal from aqueous solutions: Synthesis and characterization. *Next Materials*, 3, 100064. <https://doi.org/10.1016/J.NXMATE.2023.100064>
- Hingrajiya, R. D., & Patel, M. P. (2023). Fe₃O₄ modified chitosan based co-polymeric magnetic composite hydrogel: Synthesis, characterization and evaluation for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 244, 125251. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2023.125251>
- Hu, L., Guang, C., Liu, Y., Su, Z., Gong, S., Yao, Y., & Wang, Y. (2020). Adsorption behavior of dyes from an aqueous solution onto composite magnetic lignin adsorbent. *Chemosphere*, 246, 125757. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125757>
- Hu, X. S., Liang, R., & Sun, G. (2018). Super-adsorbent hydrogel for removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(36), 17612–17624. <https://doi.org/10.1039/C8TA04722G>
- Huaman, M. A. L., Manco, A. E. Q., de Liss Meza López, F., Carrasco, R. L. A., Chacón, A. M. L., & Khan, S. (2024). Removal of methylene blue dye from water with Fe₃O₄/poly(HEMA-co-AMPS) magnetic hydrogels. *Results in Chemistry*, 7, 101454. <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2024.101454>
- Ilgin, P., Onder, A., Kıvanç, M. R., Ozay, H., & Ozay, O. (2023). Adsorption of methylene blue from aqueous solution using poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel crosslinked by activated carbon. *Journal of*

- Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 60(2), 135–149.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2023.2165945;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER>
- Irmukhametova, G. S., Mun, G. A., & Khutoryanskiy, V. V. (2020). Hydrogel Dressings. *Therapeutic Dressings and Wound Healing Applications*, 185–207.
<https://doi.org/10.1002/9781119433316.CH9>
- Jiaqi, Z., Yimin, D., Danyang, L., Shengyun, W., Liling, Z., & Yi, Z. (2019). Synthesis of carboxyl-functionalized magnetic nanoparticle for the removal of methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 572, 58–66.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2019.03.095>
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water* 2022, Vol. 14, Page 242, 14(2), 242.
<https://doi.org/10.3390/W14020242>
- Koo, K. N., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., & Sheng, T. Z. (2019). Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: A short review. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 15(1), 23–31.
<https://doi.org/10.11113/MJFAS.V15N2019.1224>
- Kumar, N., Gusain, R., Pandey, S., Sinha Ray, S., Kumar, N., Gusain, R., Ray, S. S., & Pandey, S. (2023). Hydrogel Nanocomposite Adsorbents and Photocatalysts for Sustainable Water Purification. *Advanced Materials Interfaces*, 10(2), 2201375.
<https://doi.org/10.1002/ADMI.202201375>
- Li, K., Yan, J., Zhou, Y., Li, B., & Li, X. (2021). β -cyclodextrin and magnetic graphene oxide modified porous composite hydrogel as a superabsorbent for adsorption cationic dyes: Adsorption performance, adsorption mechanism and hydrogel column process investigates. *Journal of Molecular Liquids*, 335, 116291.
<https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.116291>
- Li, N., Ke, H., Wang, T., & Xia, S. (2022). Recyclable surface-functionalized Fe₃O₄ particles for heavy oil viscosity reduction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 211, 110112.
<https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2022.110112>
- Liu, S., Yu, B., Wang, S., Shen, Y., & Cong, H. (2020). Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 281, 102165. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2020.102165>

- Ludeña Huaman, M. A. (2021). Proceso Sol-Gel en la Síntesis de Dióxido de Silicio (SiO₂). *Revista Bases de La Ciencia*. e-ISSN 2588-0764, 6(2), 1. https://doi.org/10.33936/REV_BAS_DE_LA_CIENCIA.V6I2.2548
- Ludeña, M. A., Meza, F. de L., Huamán, R. I., Lechuga, A. M., & Valderrama, A. C. (2024). Preparation and Characterization of Fe₃O₄/Poly(HEMA-co-IA) Magnetic Hydrogels for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Gels* 2024, Vol. 10, Page 15, 10(1), 15. <https://doi.org/10.3390/GELS10010015>
- Ma, J., Zhang, M., Ji, M., Zhang, L., Qin, Z., Zhang, Y., Gao, L., & Jiao, T. (2021). Magnetic graphene oxide-containing chitosan-sodium alginate hydrogel beads for highly efficient and sustainable removal of cationic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 193, 2221–2231. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.11.054>
- Madduma-Bandarage, U. S. K., & Madihally, S. V. (2021). Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(19), 50376. <https://doi.org/10.1002/APP.50376>
- Malatji, N., Makhado, E., Modibane, K. D., Ramohlola, K. E., Maponya, T. C., Monama, G. R., & Hato, M. J. (2021). Removal of methylene blue from wastewater using hydrogel nanocomposites: A review. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 11. https://doi.org/10.1177/18479804211039425/ASSET/6E25F122-C0F5-4784-BDD4-13B2217BE912/ASSETS/IMAGES/LARGE/10.1177_18479804211039425-FIG13.JPG
- Marcelo, G. A., Lodeiro, C., Capelo, J. L., Lorenzo, J., & Oliveira, E. (2020). Magnetic, fluorescent and hybrid nanoparticles: From synthesis to application in biosystems. *Materials Science and Engineering: C*, 106, 110104. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.110104>
- Mehdizadeh, A., Najafi Moghadam, P., Ehsanimehr, S., & Fareghi, A. R. (2022). Preparation of a New Magnetic Nanocomposite for the Removal of Dye Pollutions from Aqueous Solutions: Synthesis and Characterization. *Materials Chemistry Horizons*, 1(1), 23–34. <https://doi.org/10.22128/MCH.2022.544.1003>
- Mittal, H., Al Alili, A., Morajkar, P. P., & Alhassan, S. M. (2021). Graphene oxide crosslinked hydrogel nanocomposites of xanthan gum for the adsorption of crystal violet dye. *Journal of Molecular Liquids*, 323, 115034. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.115034>
- Morales, Sagredo, ;, Vicente, Torres, ;, Teobaldo, Márquez, ;, & Gerson. (2019). Caracterización de nanopartículas de magnetita sintetizadas por el método de coprecipitación. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 40(1), diciembre-marzo. <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/162186>

- Niculescu, A. G., Chircov, C., & Grumezescu, A. M. (2022). Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. *Methods*, 199, 16–27. <https://doi.org/10.1016/J.YMETH.2021.04.018>
- Noval, V. E., Puentes, C. O., & Carriazo, J. G. (2017). Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química*, 46(1), 42–59. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62831>
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, 16, 100678. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2022.100678>
- Olívio, P. H. de P., Buzato, G. V., & Souza, A. L. de. (2021). Influência da catálise ácida e básica na síntese de xerogéis de sílica para a adsorção de azul de metileno em meio aquoso. *Research, Society and Development*, 10(15), e132101522524. <https://doi.org/10.33448/RSD-V10I15.22524>
- Oyarce, E., Pizarro, G. D. C., Oyarzún, D. P., Martin-Trasanco, R., & Sánchez, J. (2020). Adsorption of methylene blue in aqueous solution using hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate copolymerized with itaconic acid or acrylic acid. *Materials Today Communications*, 25, 101324. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2020.101324>
- Oyarce, E., Pizarro, G. D. C., Oyarzún, D. P., Zúñiga, C., Sánchez, J., Oyarce, E., Pizarro, G. D. C., Oyarzún, D. P., Zúñiga, C., & Sánchez, J. (2020). HYDROGELS BASED ON 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND HYDRATION CAPACITY. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 65(1), 4682–4685. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072020000104682>
- Panda, S. K., Aggarwal, I., Kumar, H., Prasad, L., Kumar, A., Sharma, A., Vo, D. V. N., Van Thuan, D., & Mishra, V. (2021). Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. *Environmental Chemistry Letters* 2021 19:3, 19(3), 2487–2525. <https://doi.org/10.1007/S10311-020-01173-9>
- Park, J. O., Rhee, K. Y., & Park, S. J. (2010). Silane treatment of Fe_3O_4 and its effect on the magnetic and wear properties of Fe_3O_4 /epoxy nanocomposites. *Applied Surface Science*, 256(23), 6945–6950. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.04.110>
- Peppas, N. A., & Hoffman, A. S. (2020). Hydrogels. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, 153–166. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00014-3>
- Pereira, A. G. B., Rodrigues, F. H. A., Paulino, A. T., Martins, A. F., & Fajardo, A. R. (2021). Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated

- water and wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124703. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124703>
- Petcharoen, K., & Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, 177(5), 421–427. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2012.01.003>
- Piaskowski, K., Świdarska-Dąbrowska, R., & Zarzycki, P. K. (2018). Dye Removal from Water and Wastewater Using Various Physical, Chemical, and Biological Processes. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 101(5), 1371–1384. <https://doi.org/10.5740/JAOACINT.18-0051>
- Rajabi, M., Mahanpoor, K., & Moradi, O. (2019). Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe₃O₄ nanocomposites for malachite green dye adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. *Composites Part B: Engineering*, 167, 544–555. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.03.030>
- Rogic Miladinovic, Z., Micic, M., Mrakovic, A., & Suljovrujic, E. (2018). Smart hydrogels with ethylene glycol propylene glycol pendant chains. *Journal of Polymer Research*, 25(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/S10965-017-1408-Z/METRICS>
- Saleh, T. A. . (2022). *Surface science of adsorbents and nanoadsorbents: properties and applications in environmental remediation*. Academic Press.
- Salunkhe, B., & Schuman, T. P. (2021). Super-Adsorbent Hydrogels for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Dye Adsorption Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Properties. *Macromol*, 1(4), 256–275. <https://doi.org/10.3390/MACROMOL1040018/S1>
- Samrot, A. V., Ali, H. H., Selvarani A, J., Faradjeva, E., P, R., Prakash, P., & Kumar S, S. (2021). Adsorption efficiency of chemically synthesized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs) on crystal violet dye. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100066. <https://doi.org/10.1016/J.CRGSC.2021.100066>
- Shakeri, A., Salehi, H., Khankeshipour, N., Nakhjiri, M. T., & Ghorbani, F. (2018). Magnetic nanoparticle-crosslinked ferrohydrogel as a novel class of forward osmosis draw agent. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(12). <https://doi.org/10.1007/S11051-018-4437-6>
- Sharma, G., Thakur, B., Naushad, M., Kumar, A., Stadler, F. J., Alfadul, S. M., & Mola, G. T. (2018). Applications of nanocomposite hydrogels for biomedical engineering and environmental protection. *Environmental Chemistry Letters* 2017 16:1, 16(1), 113–146. <https://doi.org/10.1007/S10311-017-0671-X>
- Skoog, D. A. ., Holler, F. James., Nieman, T. A. ., Martín Gómez, M. del Carmen., López Ruiz, Beatriz., Martín Carmona, M. Antonia., Garcedo G emez, Gregorio., & Olives Barba, A. Isabel. (2008). *Principios de an lisis instrumental*. McGraw-Hill, Interamericana de España.

- Tang, Z., Hu, X., Ding, H., Li, Z., Liang, R., & Sun, G. (2021). Villi-like poly(acrylic acid) based hydrogel adsorbent with fast and highly efficient methylene blue removing ability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 594, 54–63. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2021.02.124>
- Teweldebrihan, M. D., & Dinka, M. O. (2024). Methyl Red Adsorption from Aqueous Solution Using Rumex Abyssinicus-Derived Biochar: Studies of Kinetics and Isotherm. *Water* 2024, Vol. 16, Page 2237, 16(16), 2237. <https://doi.org/10.3390/W16162237>
- Uva, M., Tambasco, M., Grassi, G., Corsi, I., Protano, G., & Atrei, A. (2017). Carboxymethylcellulose hydrogels cross-linked with magnetite nanoparticles for the removal of organic and inorganic pollutants from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3632–3639. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.07.025>
- Wade, L. G., Arriola, L., Arriola, M., & Fernández Enríquez, L. (2011). Química Orgánica. Vol. 2. 7a Edición. In <https://Humanidades.Com/>.
- Wallyn, J., Anton, N., & Vandamme, T. F. (2019). Synthesis, Principles, and Properties of Magnetite Nanoparticles for In Vivo Imaging Applications—A Review. *Pharmaceutics* 2019, Vol. 11, Page 601, 11(11), 601. <https://doi.org/10.3390/PHARMACEUTICS11110601>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127279>
- Wang, J., & Guo, X. (2022). Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*, 309, 136732. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136732>
- Wroblewski, C., Volford, T., Martos, B., Samoluk, J., & Martos, P. (2020). High Yield Synthesis and Application of Magnetite Nanoparticles (Fe₃O₄). *Magnetochemistry* 2020, Vol. 6, Page 22, 6(2), 22. <https://doi.org/10.3390/MAGNETOCHEMISTRY6020022>
- Yamaura, M., Camilo, R. L., Sampaio, L. C., Macêdo, M. A., Nakamura, M., & Toma, H. E. (2004). Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 279(2–3), 210–217. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2004.01.094>
- Yao, G., Bi, W., & Liu, H. (2020). pH-responsive magnetic graphene oxide/poly(NVI-co-AA) hydrogel as an easily recyclable adsorbent for cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 588, 124393. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2019.124393>

- Zhang, C., Dai, Y., Wu, Y., Lu, G., Cao, Z., Cheng, J., Wang, K., Yang, H., Xia, Y., Wen, X., Ma, W., Liu, C., & Wang, Z. (2020). Facile preparation of polyacrylamide/chitosan/Fe₃O₄ composite hydrogels for effective removal of methylene blue from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 234, 115882. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.115882>
- Zhou, Y., Li, T., Shen, J., Meng, Y., Tong, S., Guan, Q., & Xia, X. (2021). Core-shell structured magnetic carboxymethyl cellulose-based hydrogel nanosorbents for effective adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Polymers*, 13(18), 3054. <https://doi.org/10.3390/POLYM13183054/S1>



Preparation of nanocomposite hydrogel based on Fe₃O₄-TMSPM/poly (HEMA-PEG₆MA-IA) for the removal of methylene blue dye from aqueous solution

Fiorela Ccoyo Ore^a, Ana María Lechuga Chacon^a, Rosana Leonor Aranzábal Carrasco^a, Flor de Liss Meza López^b, Ana Cecilia Valderrama Negrón^c, Michael Azael Ludeña Huaman^{a,*}

^a Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias Químicas, Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (UNSAAC), Av. de la Cultura 733, Cusco, Peru

^b Tecnología Materiales para Remediación Ambiental (TecMARA), Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Rimac, Lima, Peru

^c Laboratorio de Investigación en Biopolímeros y Metalofármacos (LIBIPMET), Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Rimac, Lima, Peru

ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrogel
Composite
Magnetite
Dye adsorption
Methylene blue

ABSTRACT

In this work, a new hydrogel poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-polyethylene glycol methacrylate-co-itaconic acid) poly(HEMA-PEG₆MA-IA) covalently crosslinked with Fe₃O₄ nanoparticles functionalized with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate organosilane (TMSPM) was prepared by free radicals, named Fe₃O₄-TMSPM/HG. FTIR-ATR, TGA, XRD, and TEM experiments were utilized to explore the Fe₃O₄-TMSPM/HG nanocomposite hydrogel. Swelling studies were also carried out in water, in different pH media, and then used in the adsorption of the cationic dye methylene blue (MB) from aqueous media. The factors controlling the adsorption process such as pH, dose, contact time, initial MB concentration, and temperature were investigated. The maximum MB adsorption capacity (270.27 mg/g) using Fe₃O₄-TMSPM/HG was obtained under the best conditions pH 8, dose 0.5 mg/mL, contact time 24 h, and ambient laboratory temperature ($\approx 15^\circ\text{C}$). The kinetic and isothermal experiments showed that the adsorption of MB followed the pseudo-second-order and Langmuir models. The effect of temperature on the adsorption capacity is related to the swelling, since the Fe₃O₄-TMSPM/HG nanocomposite hydrogel exhibit temperature-responsive. After 5 adsorption-desorption cycles, the adsorption decreased by 19 mg/g compared to the initial adsorption capacity. All the experimental results show that the prepared Fe₃O₄-TMSPM/HG nanocomposite hydrogel has the potential to be applied as an adsorbent for MB dye.

1. Introduction

Today, humanity suffers the consequences of polluted waters with various pollutants such as plastics, heavy metals, dyes, etc. In particular, the contamination with dyes, mainly from the textile industry, is one of the major problems. There are more than 100,000 commercial dyes worldwide, which amounts to approximately 7×10^8 – 1×10^9 kg/year [1]. It is estimated that 10 to 15 % of the dyes used in production processes are lost in effluents that end up polluting even drinking water sources [2]. This leads to health problems such as allergic dermatitis, skin irritation, kidney dysfunction, and severe damage to the human reproductive system [3]. Flora and fauna are also affected because the dye in the water alters the reoxygenation capacity and reduces light

penetration, key factors in maintaining biological activity in aquatic ecology [3,4]. Methylene blue (MB) is a dye that is widely used in the textile industry, but other industries such as paper, food, cosmetics, and pharmaceutical also use this dye in their products [5]. However, the MB dye can cause respiratory problems, abdominal disorders, blindness, digestive disorders, and mental disorders. Therefore, there is a great need to develop effective technologies for MB dye removal.

In this context, techniques such as degradation [6–9] coagulation-flocculation [10–12], advanced oxidation processes [13], and adsorption [14–16] are examples of some methods that have been used to remove MB dye from contaminated wastewater. The adsorption is the most popular among researchers because it has advantages such as easy handling, low cost, efficiency, and simple design [17]. Various

* Corresponding author.

E-mail address: michael.ludenah@unsaac.edu.pe (M. Azael Ludeña Huaman).

<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101888>

Received 8 October 2024; Accepted 1 November 2024

Available online 3 November 2024

2211-7156/© 2024 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

adsorbents were used to remove MB from wastewater such as zinc-metal organic framework (Zn-MOF) [18], activated carbon [19], zeolite 4A [20], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ti-SiO}_2$ [21], biochar [22], and magnetic graphene oxide functionalized with groups that promote binding to the dye [23–25].

In recent years, crosslinked polymers known as hydrogels (HG) have gained importance as adsorbent materials because they are three-dimensional porous structures with versatile functional groups that allow them to capture dyes through various interactions, such as electrostatic, hydrogen bonding, π - π interactions, ion exchange, surface complexation, and coordination/chelation [26]. In addition, hydrogels have significant advantages over other adsorbent materials, such as excellent affinity for water, high porosity, easy handling, varied morphology, low cost, adjustable dimensions, reusable and environmentally friendly [27,28].

The combination of hydrogel with other materials such as clay [29], graphene oxide [30], and Fe_3O_4 magnetite [31] is an advantageous way to achieve high adsorption capacity. For example, Uva et al. synthesized a composite hydrogel based on carboxymethylcellulose (CMC) and Fe_3O_4 magnetite nanoparticles (NPs) functionalized with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) as crosslinker and evaluated the ability of the CMC- Fe_3O_4 composite hydrogel to MB removal, their results show that CMC- Fe_3O_4 composite hydrogel has a relatively high adsorption capacity for MB (620 mg/g) [32]. Ludeña et al. prepared composite hydrogels based on Fe_3O_4 /poly(HEMA-co-IA) by co-precipitation of Fe^{3+} and Fe^{2+} *in situ* within the hydrogel matrix and evaluated the capacity of this material in adsorption of MB, their results show a better

capacity for adsorption of Fe_3O_4 /poly(HEMA-co-IA) composite hydrogel (174 mg/g) compared to poly(HEMA-co-IA) hydrogel (78 mg/g) [33].

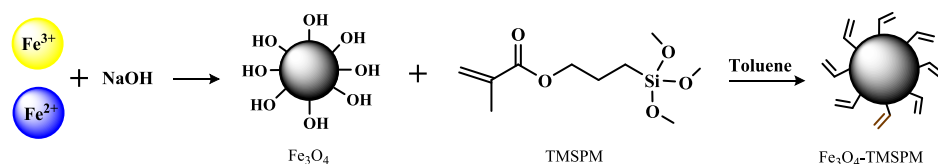
The objective of this research work was to prepare a new nanocomposite hydrogel based on poly(HEMA-PEG₆MA-IA) crosslinked with Fe_3O_4 functionalized nanoparticles and explore its potential as an adsorbent material for the cationic dye MB. For this purpose, first Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized by co-precipitation method and were functionalized with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate organosilane (TMSPM) to place the polymerizable groups on the surface of Fe_3O_4 nanoparticles. These functionalized particles Fe_3O_4 -TMSPM were used as covalent crosslinkers of poly(HEMA-PEG₆MA-IA) polymeric chains (see Fig. 1). The characterization of Fe_3O_4 , Fe_3O_4 -TMSPM, and nanocomposite hydrogel was carried out by different instrumental techniques such as infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transmittance electron microscopy (TEM), and thermogravimetry (TGA). The adsorption capacity of the nanocomposite hydrogel to remove the cationic dye MB from aqueous media was evaluated. Parameters such as pH, dose, contact time, initial MB concentration, and temperature were taken into account.

2. Materials and methods

2.1. Reagents

Ferric chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ferrous chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) were of analytical grade and purchased from

(a) Preparation of crosslinker Fe_3O_4 -TMSPM



(b) Preparation of nanocomposite hydrogels Fe_3O_4 -TMSPM/HG

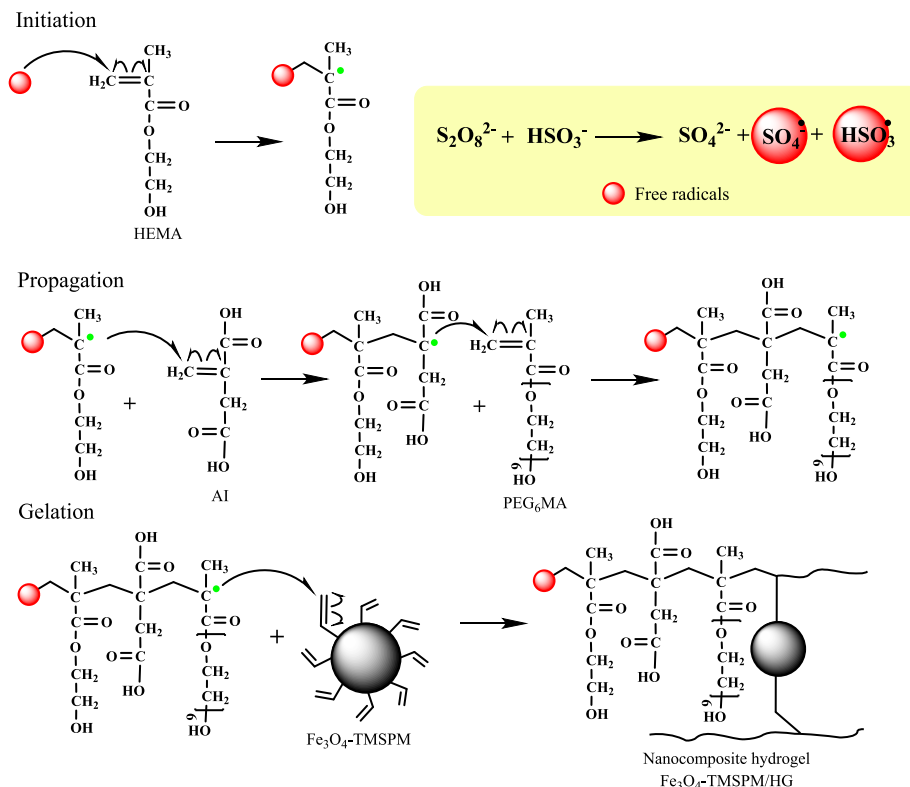


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of the Fe_3O_4 nanoparticle functionalized (a) and nanocomposite hydrogel (b).

Merck-Supelco. Sodium hydroxide (NaOH) (Eka chemicals) and chloride acid (HCl) (RPE-ACS) were used as received. 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) Sigma-Aldrich was used to functionalize Fe₃O₄. 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA), itaconic acid (IA), ammonium persulfate (APS), polyethylene glycol methacrylate (PEG₆MA, Mn 360), and sodium bisulfite were acquired from Sigma-Aldrich and used without any further purification. The solvents ethanol (Spectrum-Chemical) and water were distilled before use.

2.2. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles

Magnetite nanoparticles were synthesized by co-precipitation method. FeCl₂·4H₂O (7.95 g) and FeCl₃·6H₂O (21.62 g) were dissolved in 350 mL of distilled water under magnetic stirring. Then, the aqueous NaOH solution (40 mL, 10 mol/L) was slowly added with a burette while stirring vigorously (800 rpm) for 1 h. Stirring was continued for another 1 h at room temperature, and then the resulting black dispersion was heated to 90 °C for 1 h. The product was washed with distilled water and separated using a neodymium magnet. Finally, the nanoparticles were dried in an oven at 50 °C overnight.

2.3. Surface modification of Fe₃O₄ with TMSPM

To functionalize the Fe₃O₄ nanoparticles with reactive C = C bonds, TMSPM was grafted onto the surface of the Fe₃O₄ nanoparticles. Fe₃O₄ nanoparticles (0.5 g) were dispersed in toluene (10 mL) under constant stirring and sonication for 10 min. Then, TMSPM was added and sonicated for another 5 min. The reaction was carried out at room temperature for 24 h [34]. The resulting product was washed several times with toluene by magnetic decanting and dried in an oven at 60 °C overnight. This experiment was performed with 50 µL (10 % w/v) of TMSPM.

2.4. Preparation of Fe₃O₄-TMSPM/HG nanocomposite hydrogel

The nanocomposite hydrogel based on Fe₃O₄-TMSPM/HG was prepared as follows. First, Fe₃O₄-TMSPM (15 mg) was dispersed in 4 mL ethanol: water 1:1 using an ultrasonic bath for 10 min. Then, IA (0.1 g), HEMA (0.8 g), and PEG₆MA (0.26 g) were weighed and the Fe₃O₄-TMSPM nanoparticle dispersion was added. It was sonicated for 2 min and then bubbled with nitrogen gas (N₂) for 5 min. APS (0.018 g) and sodium bisulfite solution 1 mL (10 mg/mL) were added (Table S1). The mixture was placed in a 90 x 40 x 2 mm mold and the reaction was carried out for 72 h at room temperature. Then, the nanocomposite hydrogel was removed from the mold and purified by immersion in distilled water for 1 h (the water was changed every 15 min). Finally, the nanocomposite hydrogel was dried for 5 days at room temperature and then in an oven at 60 °C for 5 h.

2.5. Characterization

The infrared spectra of the samples were measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Nicolet 380). The spectra were obtained by ATR method and scanned in the range of 400–4000 cm⁻¹. The crystal structures of the samples were investigated by X-ray diffraction spectroscopy (XRD, D8 Advance) using Cu Kα radiation (λ = 0.154 nm). The samples were examined by transmission electron microscopy (TEM, Hitachi Du-8000). Thermogravimetric analyses were performed by TGA-PERKIN ELMER, the heating rate was 20 °C/min from 30 to 600 °C under nitrogen atmosphere.

2.6. Swelling and pH-response study

The degree of swelling (*q*) was determined gravimetrically. The composite hydrogel (10 mg) was immersed in distilled water at room temperature. After 1 h, the swollen composite hydrogel was removed from the water, dried on the surface with tissue paper, and finally was

weighed. This procedure was repeated every hour for the first 10 h and then recorded after 24 h. The degree of swelling was calculated by the following Eq (1) [35].

$$q = \left(\frac{W_s - W_d}{W_d} \right) \quad (1)$$

where *W_s* and *W_d* are the mass of the swollen and dry hydrogel, respectively. In order to study the pH response of the composite hydrogel, swelling experiments were carried out in solutions with different pH values (2 to 12).

2.7. Point of zero charge (pzc)

The point of zero charge of the hydrogel was determined by adding 10 mg of sample to 10 mL of 0.1 M NaCl solution pH 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, and 10. The pH_i of the solutions was adjusted with 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH solutions. The experiment was carried out for 24 h at room temperature and stirred. After 24 h, the final pH_f was measured and a graph of ΔpH = (pH_{initial} – pH_{final}) versus initial pH_i was plotted with the data obtained [31]. This plot was used to determine the pH value of the point of zero charge (ΔpH = 0).

2.8. Adsorption experiments

The adsorption process was carried out by immersing the Fe₃O₄-TMSPM/HG composite hydrogel (previously swollen in 10 mL of distilled water) in 10 mL of MB aqueous solution. The linear regression curve obtained from the calibration curve was used to determine the concentration of MB solutions from the absorbance values at λ = 664 nm before and after adsorption with the Fe₃O₄-TMSPM/HG composite hydrogel. The adsorption capacity (*Q_e* mg/g) and removal percentage (% R) of the Fe₃O₄-TMSPM/HG composite hydrogel for MB removal were determined using the following Eqs (2) and (3) [36,37]:

$$Q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (2)$$

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

where *C₀* and *C_e* are the initial and equilibrium concentrations (mg/L) of MB dye, respectively; *m* is the mass of the hydrogel (g); and *V* is the volume of the dye solution (L). The influence of environmental parameters such as pH (2–10), dose (5–50 mg), time contact (1–24 h), initial dye concentration (50–200 mg/L), and temperature (2° – 45 °C) was investigated.

2.9. Reusability study

The reusability of the Fe₃O₄-TMSPM/HG composite hydrogel for MB adsorption was investigated during five adsorption–desorption cycles. The experimental procedure was as follows: 5 mg of Fe₃O₄-TMSPM/HG composite hydrogel (swollen in distilled water for 24 h) was placed in 10 mL of MB solution (50 mg/L, pH 8) for 24 h at room temperature. For desorption, the Fe₃O₄-TMSPM/HG composite hydrogel loaded with MB was immersed in 0.01 mol/L HCl solution for 24 h to remove the adsorbed MB dye. The amount of MB desorbed (*Q_{des}*) was determined by the following Eq (4) [38]:

$$Q_{des} = \left(\frac{C_{des}}{C_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

where *C_{des}* (mg/L) is the concentration of desorbed MB and *C₀* (mg/L) is the initial concentration of adsorbed MB.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM

The scheme of the synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and the functionalization with TMSPM is illustrated in Fig. 1a. It was reported that Fe_3O_4 nanoparticles synthesized in aqueous medium are coated with a number of hydroxyl groups ($-\text{OH}$). Consequently, these hydroxyl groups can be used to graft the surface of Fe_3O_4 nanoparticles with the TMSPM organosilane through silanization reactions.

The evidence for the successful synthesis of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles can be provided by FT-IR spectra comparison, as shown in Fig. 2. Fig. 2a shows the FT-IR spectra of the Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles. For Fe_3O_4 , the vibration peak at 543 cm^{-1} corresponds to the Fe–O bond, and the peaks at 3367 cm^{-1} and 1551 cm^{-1} are related to the stretching and bending vibrations of the hydroxyl $-\text{OH}$ groups on the surface of the Fe_3O_4 nanoparticles, respectively. For Fe_3O_4 -TMSPM, the spectrum shows peaks at 1703 cm^{-1} and 1633 cm^{-1} , corresponding to the C = O and C = C bonds of the TMSPM organosilane, respectively [39]. Furthermore, the spectrum has absorption peaks around 2948 cm^{-1} due to stretching vibration of C–H bond (Fig. 2b). All these peaks indicated that the grafting of the organosilane compound onto the surface of Fe_3O_4 nanoparticles was successful.

XRD analysis of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles was performed to determine the crystalline phase (Fig. 2c). The six diffraction peaks with 2θ (hkl) at 30.6° (220), 35.5° (311), 43.0° (400), 53.5° (422), 57.5° (511), and 62.6° (440) are characteristic of the cubic phase of magnetite Fe_3O_4 [40,41]. Therefore, the results show that the modification of Fe_3O_4 nanoparticles with TMSPM does not change their crystalline structure.

In order to estimate the amount of organosilane that is coating the Fe_3O_4 nanoparticles, TGA analysis was used to determine the weight loss of the Fe_3O_4 -TMSPM (Fig. 2d). As shown in Fig. 2d, a slight weight loss is observed around 100°C , which is attributed to the removal of solvent and water. Then, the weight loss around 300°C is attributed to the decomposition of the TMSPM organosilane coating the Fe_3O_4 nanoparticles [42]. The content of organosilane TMSPM in the Fe_3O_4 nanoparticles can be estimated to be about 5.69 %.

TEM micrographs of the Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles are shown in Fig. 3a and b. These images show that the nanoparticles are quasi-spherical. The diameter of Fe_3O_4 nanoparticles ranged from 9.9 to 16.7 nm. In contrast, the size of the Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles was 7.3–10.1 nm. The results indicate that the Fe_3O_4 nanoparticles functionalized with TMSPM have a smaller particle size. Previous work also indicates a decrease in the size of nanoparticles functionalized with different organosilanes due to less agglomeration [34].

In order to get more information about the Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles, the colloidal stability was evaluated. For this purpose, 5 mg of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles were dispersed in 5 mL of water with an ultrasonic bath for 5 min and their stability was observed at 15 min, 90 min, 24 h, 4 days, and 7 days. Similarly, stability in ethanol and ethanol–water 1:1 mixture was evaluated. The results of these experiments are shown in Fig. 3c. This Fig. 3c shows that Fe_3O_4 nanoparticles in ethanol start to settle after 15 min due to agglomeration, however, in water and in the mixture, they remain dispersed for a longer time. The Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles exhibited better stability in the mixture, even after 7 days. These results demonstrate that it is possible to perform hydrogel synthesis in the water:ethanol 1:1 mixture, since the Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles will remain dispersed during the gelation process. The magnetic-field response of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles was evaluated (Fig. 3d). It was observed that Fe_3O_4 nanoparticles have a better response to external magnetic-field than the Fe_3O_4 -TMSPM nanoparticles, since the TMSPM organosilane has no magnetic properties and acts as an insulator. However, direct functionalization was performed by taking advantage of the hydroxyl groups on the surface of the Fe_3O_4 particles, the response to the external magnetic field is not drastically affected. For this reason, the functionalized particles show good response to the external magnetic field.

The main advantage of using Fe_3O_4 particles as a composite in the hydrogel matrix is its high surface area and hydroxyl groups on the surface, which allow to increase the adsorption capacity of dyes [43]. However, a physical embedded within the polymeric matrix of the hydrogel can easily leach out of the matrix towards the external environment and cause a lower efficiency of the prepared adsorbent material [44]. To overcome this problem, the particles are functionalized with polymerizable groups so that the particles are covalently attached to the

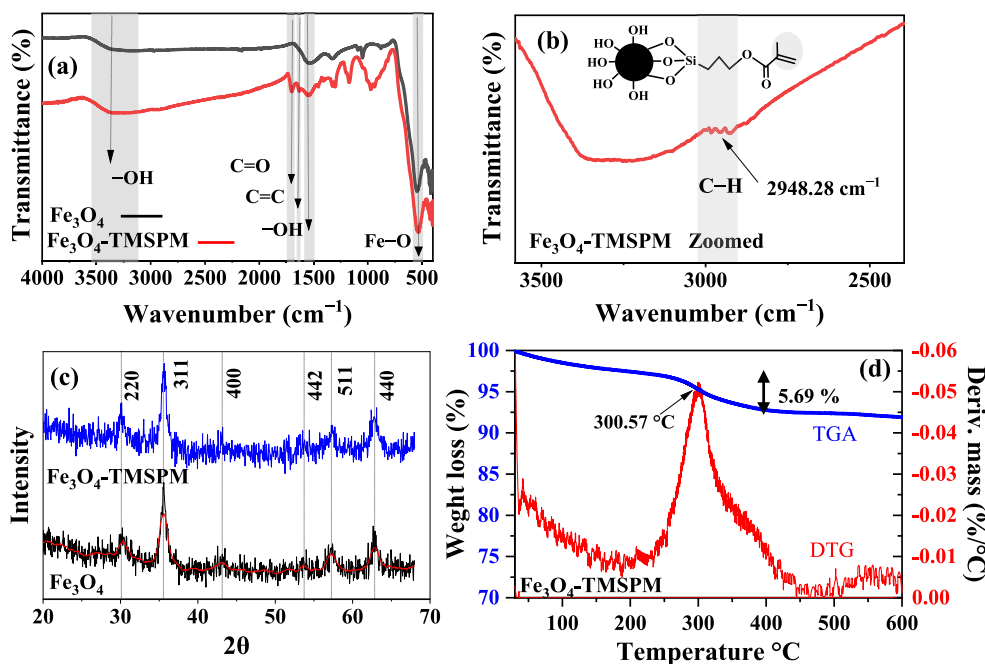


Fig. 2. (a) FTIR of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM, (b) FTIR Zoom of Fe_3O_4 -TMSPM, (c) XRD patterns of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 -TMSPM, and (d) TGA/DTG curves of Fe_3O_4 -TMSPM.

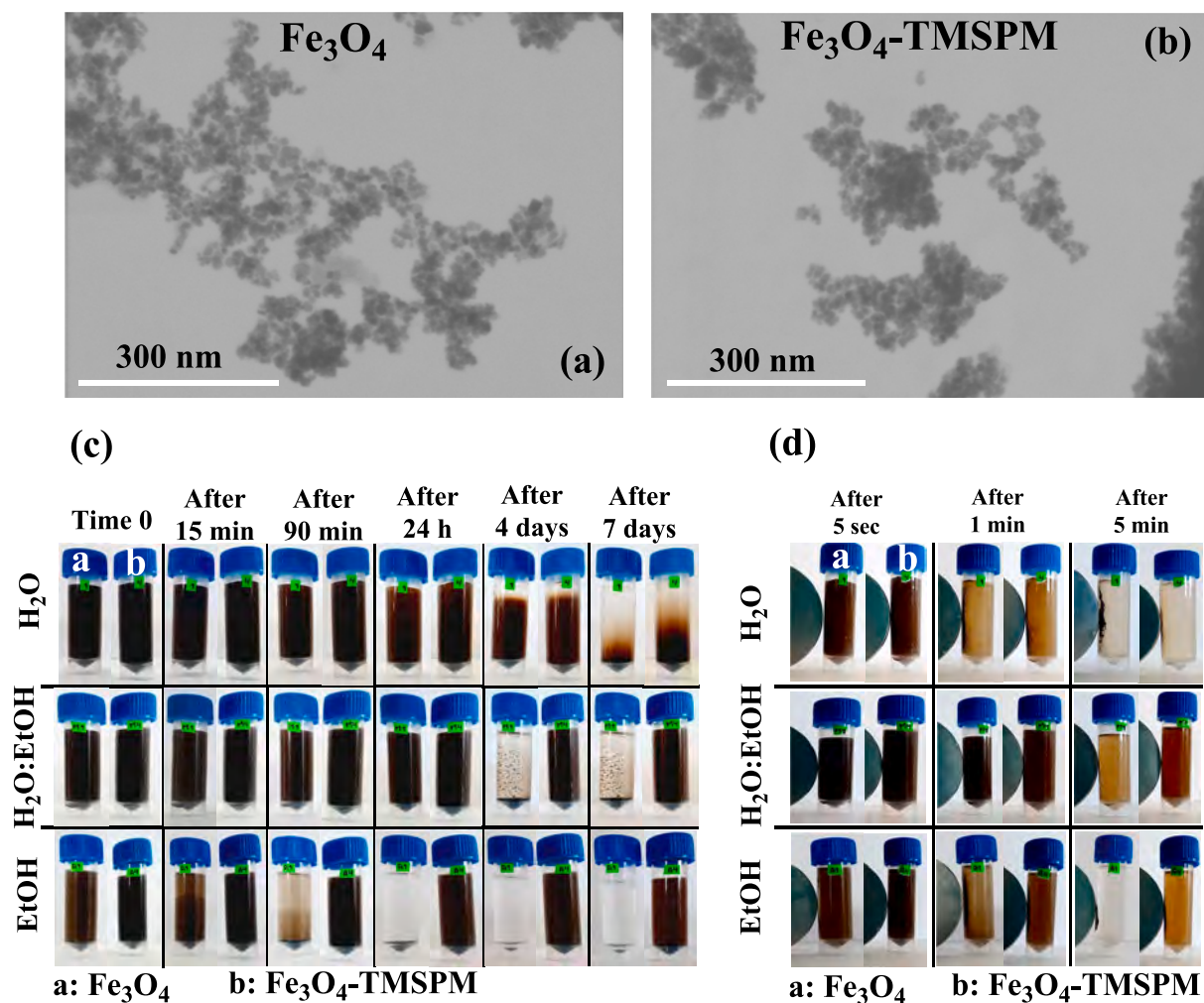


Fig. 3. TEM images of Fe_3O_4 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}$ (b), dispersion of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}$ in different media (c), and magnetic response of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}$ (d).

polymer matrix. For this reason, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}$ was synthesized and used in the preparation of hydrogels.

3.2. Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}/\text{HG}$ nanocomposite hydrogel

The scheme of the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}/\text{HG}$ nanocomposite hydrogel is illustrated in Fig. 1b. In order to obtain hydrogels of good consistency and easy handling, some preliminary tests were carried out

at the time of preparation. First, an attempt was made to activate the APS with temperature (70 °C). However, the preparation was not successful because the functionalized nanoparticles agglomerated and sedimented at the bottom of the mold, as shown in Fig. 4a. In addition, the temperature causes the solvent (water: ethanol) to evaporate, creating bubbles in the hydrogels. Then, activators N,N,N',N'-tetramethylethane-1,2-diamine (TEMED) and sodium bisulfite (NaHSO_3) were used, the TEMED hydrogels do not have a good consistency and are difficult to use (Fig. 4b). However, with NaHSO_3 the hydrogels have a

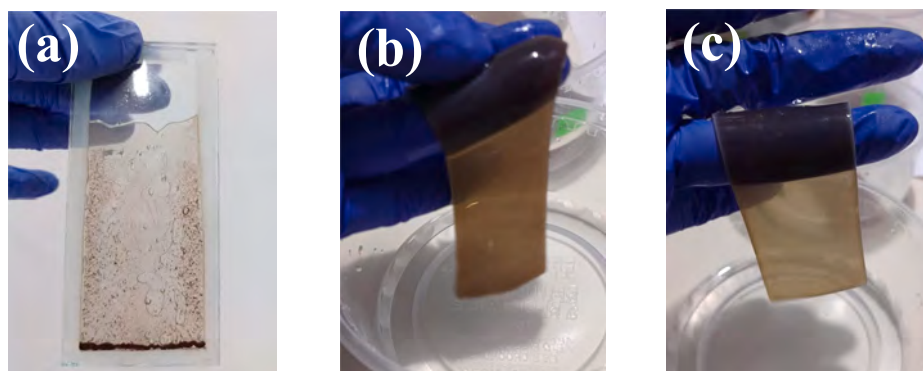


Fig. 4. Hydrogels activated with temperature (a), TEMED (b), and NaHSO_3 (c).

good consistency and are easy to use (Fig. 4c). For this reason, the hydrogels were prepared with NaHSO_3 at room temperature.

The amount of IA was kept constant in the preparation of the hydrogels based on previous studies [33,35]. However, we experimented with different amounts of PEG_6MA (0.13, 0.26, and 0.39 g). With 0.13 g of PEG_6MA , no gelation occurs and with 0.39 g the hydrogels are too stiff. Therefore, hydrogels were prepared with 0.26 g (Table S1). Hydrogels were also prepared with different amounts of Fe_3O_4 -TMSPM (5, 10, and 15 mg), and adsorption screening of the MB dye was performed. The results show that the hydrogel prepared with 15 mg Fe_3O_4 -TMSPM has a better adsorption capacity compared to the other hydrogels. Therefore, this hydrogel was selected for further instrumental, physicochemical, and adsorption characterization.

The Fig. 5a shows the FTIR spectra of the Fe_3O_4 -TMSPM/HG hydrogel and the monomers HEMA, AI, and PEG_6MA . The monomers and the hydrogel show a characteristic stretching signal of the $-\text{OH}$ groups at around 3403 cm^{-1} [45]. The stretching vibration signals of the aliphatic groups $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, and $-\text{CH}_3$ are shown around 2939 cm^{-1} to 2879 cm^{-1} . Furthermore, the presence of $\text{C}=\text{O}$ group in monomers and hydrogel is confirmed by the stretching signal at 1716 cm^{-1} [46]. On the other hand, the peak at 1650 cm^{-1} corresponding to the stretching vibration of the $\text{C}=\text{C}$ group is observed in all monomers. However, this $\text{C}=\text{C}$ signal is not present in the hydrogel, indicating that the polymerization has been successfully carried out by these $\text{C}=\text{C}$ groups.

The Fig. 5b shows the diffraction pattern of the Fe_3O_4 -TMSPM/HG hydrogel and, for comparison, of the Fe_3O_4 nanoparticles. The XRD patterns of the Fe_3O_4 -TMSPM/HG hydrogel show two characteristic peaks 2θ (hkl) 35.22° (220) and 35.55° (311) corresponding to the Fe_3O_4 nanoparticles. The other signals have a reduced intensity due to the coating of the particles by the hydrogel, which acts as an insulator. A broad band at $2\theta = 15$ to 20° is also observed, which corresponds to the amorphous structure of the hydrogel [33].

Fig. 5c and d show representative TGA and DTG curves of the Fe_3O_4 -TMSPM/HG hydrogel. As shown in Fig. 5c, there are three weight loss processes. The first, slight weight loss below 100°C , can be attributed to evaporation of water adsorbed or retained in the hydrogel structure. Then, a weight loss starting at 204.4°C and ending at 269.5°C with a

maximum rate of weight loss at 241.3°C (Fig. 5d), which could be attributed to the elimination of water produced by the esterification reaction occurring between the $-\text{OH}$ and $-\text{COOH}$ groups of the polymeric chains of the hydrogel [47]. Finally, weight loss occurs from 324.3°C to 430.5°C , with a maximum weight loss rate at 382.4°C (Fig. 5d). This can be attributed to the decomposition of the polymeric chains of the hydrogel.

The swelling behavior in the water of the Fe_3O_4 -TMSPM/HG hydrogel was examined and, for comparison purposes, the swelling behavior of the Fe_3O_4 /HG hydrogel, i.e. poly(HEMA- PEG_6MA -IA) hydrogel with Fe_3O_4 particles prepared by the mixing method, and of the HG hydrogel, i.e. poly(HEMA- PEG_6MA -IA) hydrogel without Fe_3O_4 nanoparticles, was also evaluated. A schematic representation of these hydrogels is shown in Fig. 6a, and the results of the swelling in water are shown in Fig. 6b. It can be observed that the maximum swelling value q_{max} ($g_{\text{water}}/g_{\text{hydrogel}}$) of Fe_3O_4 -TMSPM/HG, Fe_3O_4 /HG, and HG was 6.63, 2.84, and 1.47, respectively. The swelling of the Fe_3O_4 /HG hydrogel is higher than that of HG hydrogel because the Fe_3O_4 particles have hydroxyl $-\text{OH}$ groups on the surface, thus increasing the number of hydrophilic sites, which increases the water adsorption capacity [44]. On the other hand, Fe_3O_4 -TMSPM/HG and Fe_3O_4 /HG hydrogels both have Fe_3O_4 particles in their polymeric network. However, a significant difference is observed in the swelling of these hydrogels, this is because the Fe_3O_4 particles have different functions in the polymeric network, in Fe_3O_4 -TMSPM/HG the Fe_3O_4 particles act as crosslinking agents while in Fe_3O_4 /HG the Fe_3O_4 particles act as nano-filler. When the Fe_3O_4 particles are part of the polymeric network as a crosslinking agent, there is a larger space between the crosslinking points, which allows the water molecules to diffuse more easily in the polymeric network. On the other hand, when the Fe_3O_4 particles are present as a nano-filler, there is less space between the crosslinking points. Therefore, this could be the reason why Fe_3O_4 /HG has a lower degree of swelling than Fe_3O_4 -TMSPM/HG. Swelling has an important effect on the adsorption process for the removal of MB. A higher degree of swelling implies an increase in the available surface area [48] and pore size [33] of the adsorbent, which facilitates the diffusion of the dye through the hydrogel matrix, allowing the dye molecules to reach the internal active sites of the

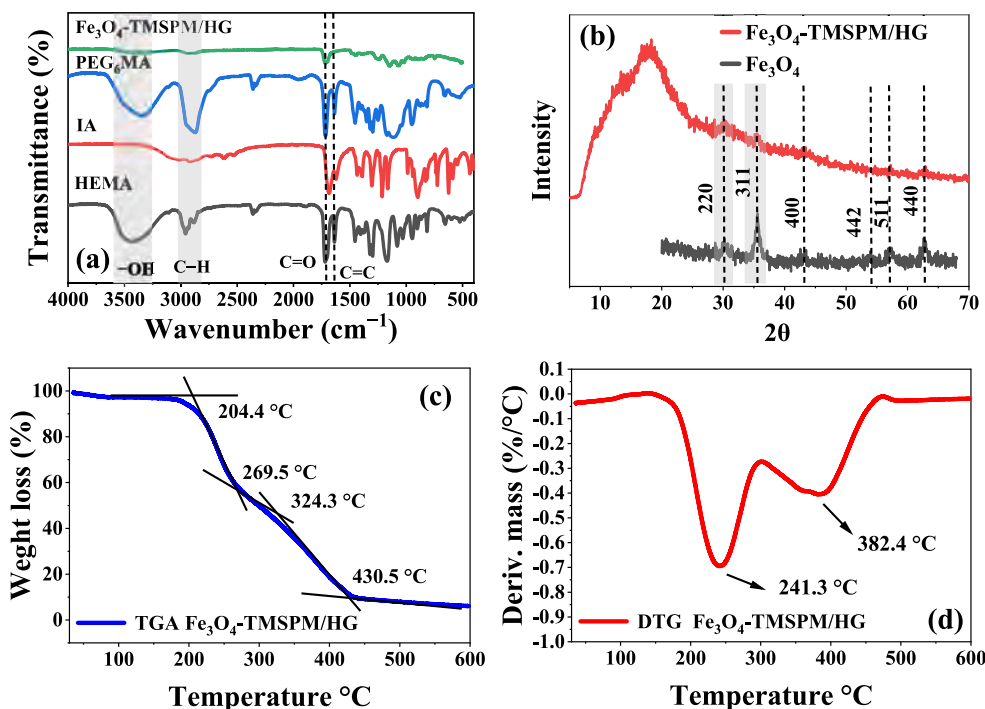


Fig. 5. FT-IR spectra of monomers and hydrogel (a), XRD patterns of Fe_3O_4 and hydrogel (b), and TGA/DTG curves of hydrogel (c) (d).

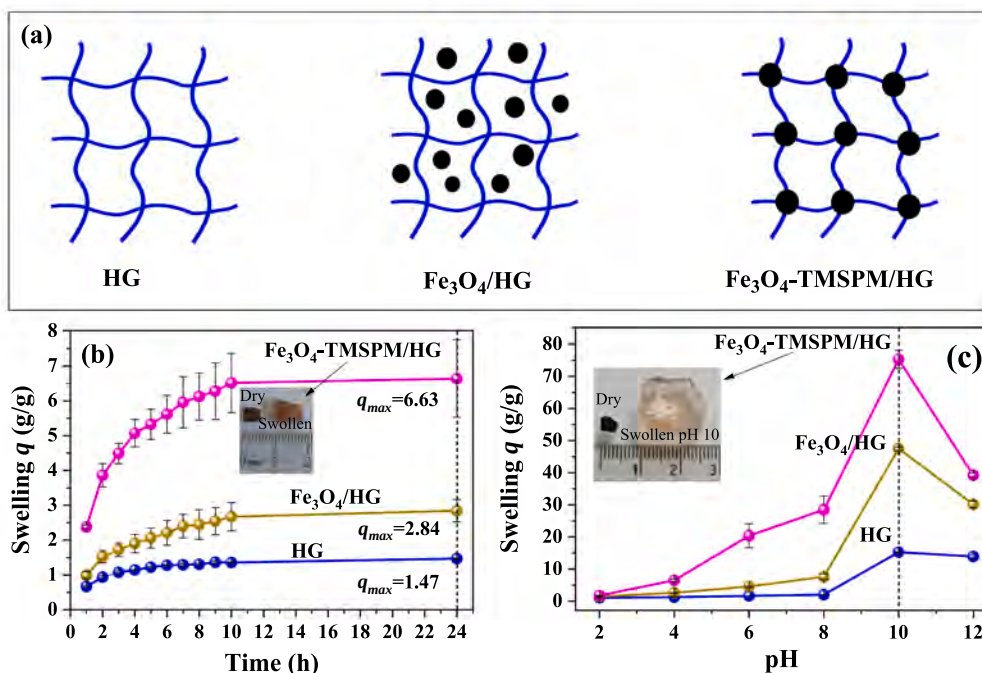


Fig. 6. Schematic representation of hydrogels (a), swelling in water (b), and effect of pH on hydrogels swelling (c).

hydrogel, thus improving the efficiency of the adsorption process.

The degree of swelling of HG, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HG}$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}/\text{HG}$ hydrogels varies with pH due to the presence of the two carboxyl groups ($-\text{COOH}$) of the IA ($\text{pK}_{\text{a}1} = 3.8$ and $\text{pK}_{\text{a}2} = 5.5$) (Fig. 6c) [49]. The Fig. 6c shows a slight increase in the swelling at pH values below 3.8 because the carboxyl groups ($-\text{COOH}$) are protonated and form hydrogen bonds which prevent swelling of the hydrogel. However, at pH values higher

than 3.8, the degree of swelling gradually increases until it reaches a maximum at pH 10 with q_{max} values of 15.24, 47.49, and 75.30 for HG, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HG}$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}/\text{HG}$, respectively. The degree of swelling increases because the carboxyl groups ($-\text{COOH}$) deprotonate to form carboxylate ions ($-\text{COO}^-$), which generate negative charges. This causes charge repulsion, leading to expansion of the hydrogel [47]. From pH 10, it is observed that the degree of swelling decreases because there is a

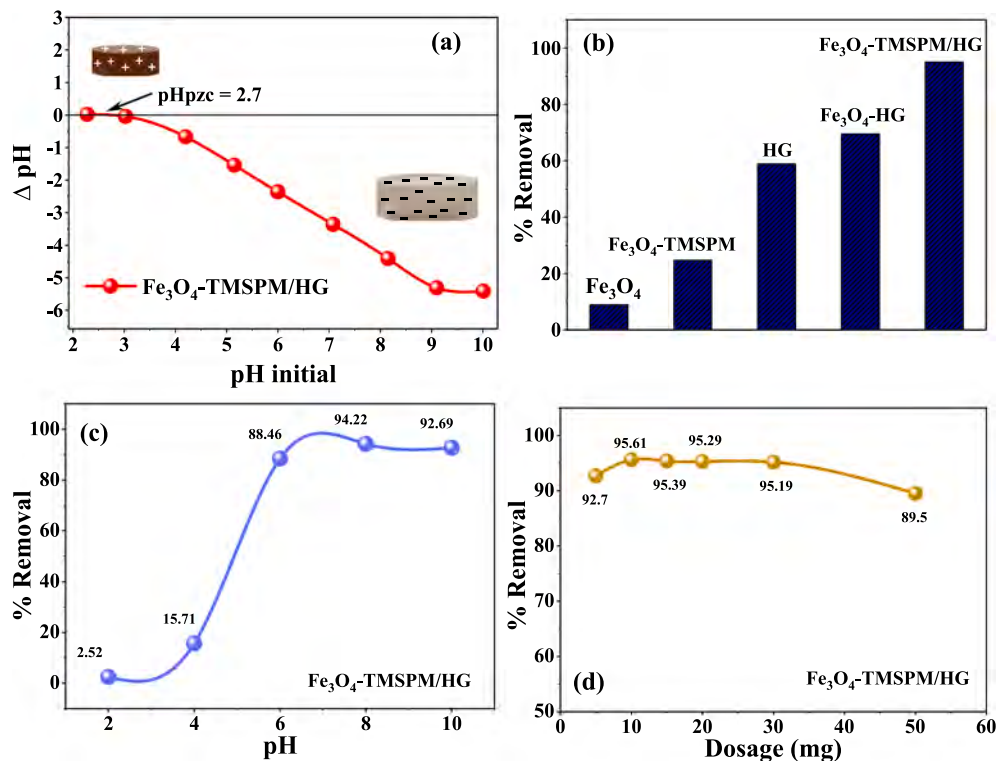


Fig. 7. The pHpzc of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}/\text{HG}$ using the solid addition method (a), % removal of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TMSPM}/\text{HG}$ and precursors (b), effect of pH on the adsorption of MB (c), and effect of adsorbent dosage on the adsorption of MB (d).

higher concentration of Na^+ ions in solution, neutralizing the negative charge of the hydrogel and reducing the repulsion between hydrogel chains. Similar behavior is also observed in the poly(AAMPSA-co-AAc) hydrogels prepared by Faizan et al. (2022) [50].

The point of zero charge (pzc) is the point where the charge on the surface of a material is zero. The pH_{pzc} is the pH where the charge on the material surface is zero [51]. The pH_{pzc} is an important parameter in adsorbent materials, especially when the main adsorption mechanism is by electrostatic forces. This is because at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ the adsorbent surface is positively charged, whereas at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ the surface is negatively charged. The pH_{pzc} value of the Fe_3O_4 -TMSPM/HG hydrogel was obtained by plotting ΔpH versus pH_i (Fig. 7a), which is 2.7, i.e. when the hydrogel is in contact with a medium pH below 2.7 the predominant charge on its surface is positive. At pH above 2.7, the predominant charge is negative, which favors the adsorption of cationic dyes such as MB.

3.3. Adsorption performance of Fe_3O_4 -TMSPM/HG nanocomposite hydrogel

Adsorption experiments of Fe_3O_4 -TMSPM/HG nanocomposite hydrogel and its precursors were performed with 10 mg of sample dispersed in 10 mL of MB solution with initial concentration of 50 mg/L, pH was adjusted to 8 and the dispersion was in contact for 24 h at room temperature. The concentration of MB solution was determined by spectroscopy at a wavelength of 664 nm (λ_{max}), which corresponds to the absorbance maximum of MB. It can be seen that the precursor materials have a lower % removal as compared to the Fe_3O_4 -TMSPM/HG nanocomposite hydrogel, as shown in Fig. 7b. Based on the positive results in MB removal by Fe_3O_4 -TMSPM/HG, the experiments were performed with this novel hydrogel to identify the best adsorption conditions for the MB dye.

3.3.1. Effect of pH

The pH of the solution is an important parameter because it affects the adsorbent charge and the ionization of the dye [52]. Therefore, adsorption experiments were performed from pH 2 to 10 with 10 mg of Fe_3O_4 -TMSPM/HG and 10 mL of MB 50 mg/L at room temperature. After 24 h of contact, the MB solution concentration and % removal were calculated. The results obtained are shown in Fig. 7c as pH versus % removal. At pH 2, the % removal is low because at low pH the carboxyl groups ($-\text{COOH}$) of IA are not deprotonated, so the Fe_3O_4 -TMSPM/HG adsorbent does not interact well with the cationic dye MB. In addition, H^+ competes with the dye for active sites [47]. As the pH increases, the % removal also increases, since the $-\text{COOH}$ groups are deprotonated and the adsorbent becomes negatively charged, improving the interaction with the MB dye [50]. At pH 8, the % removal reaches a maximum (94.22 %) due to the deprotonation of all $-\text{COOH}$ groups, resulting in a higher negative charge on the adsorbent, allowing a stronger interaction with the MB dye, indicating that the main adsorption mechanism is electrostatic [33]. At pH 10, the % removal decreases because the concentration of Na^+ ions in the solution increases and competes with MB for the active sites of the adsorbent [30]. Therefore, the following adsorption experiments were performed at pH 8.

3.3.2. Effect of adsorbent dosage

Dosage experiments are performed to utilize the Fe_3O_4 -TMSPM/HG adsorbent effectively (Fig. 7d). The experiments were carried out with 10 mL of MB 50 mg/L, pH 8, and a contact time of 24 h at room temperature. Fig. 7d shows that increasing the dose from 5 to 10 mg increases the % removal due to the increased active sites of the adsorbent [33]. However, when the dose is higher than 10 mg, the % removal decreases because the adsorbent agglomerates, reducing the surface area, i.e., fewer sites of interaction with the MB dye [53]. There is no significant difference in % removal using 5 and 10 mg of adsorbent. Therefore, the following adsorption experiments were performed with 5

mg.

3.3.3. Effect of contact time and adsorption kinetic

Fig. 8a shows the effect of contact time versus dye adsorption capacity, performed under pH 8, dosage 5 mg, 10 mL MB 50 mg/L at room temperature. It is observed that adsorption equilibrium is reached in almost 10 h ($Q = 90.67$ mg/g). The last measurement was carried out after 24 h ($Q = 92.63$ mg/g). There is no noticeable change in adsorption capacity after 10 h due to fewer active sites available [48].

The experimental data were fitted to pseudo-first order, pseudo-second order, and intra-particle diffusion kinetic models to determine the process that determines the rate and mechanism of adsorption [50,54,55]. The parameters obtained from the linear plot of these kinetic models are shown in Table 1.

Pseudo-First Order:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

Pseudo-second order:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 k_2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

Intra-particle diffusion:

$$Q_t = k_D \sqrt{t + C} \quad (7)$$

where Q_e (mg/g) and Q_t (mg/g) represent the adsorption capacities of the adsorbent at equilibrium and at time t (min), respectively. k_1 (1/min), k_2 (g/mg·min), and k_D (mg/g·min) denote the rate constants of pseudo-first order, pseudo-second order, and intra-particle diffusion, respectively. C (mg/g) is the parameter depending on the boundary thickness. The parameters for the pseudo-first order (Q_e and k_1) can be obtained from the intercept and slope from the plot of $\log(Q_e - Q_t)$ versus t (see Fig. 8b). Similarly, the parameters for the pseudo-second order (Q_e and k_2) can be determined from the plot of $\log t/Q_t$ versus t (Fig. 8c), and for intra-particle diffusion (C and k_D) from the plot of Q_t versus $t^{1/2}$ (Fig. 8d).

The pseudo-second order model has the highest correlation coefficient ($R^2 = 0.9996$) compared to the other kinetic models, and the theoretical value of adsorption capacity Q_{teo} (94.33 mg/g) is close to the experimental Q_{exp} (93 mg/g). This suggests that the adsorption of MB on the surface of Fe_3O_4 -TMSPM/HG nanocomposite hydrogel is mainly controlled by chemical functional group participation [31]. In addition, the mass transfer process occurs through the active sites [56]. The small value of the rate constant $k_2 = 0.36 \times 10^{-3}$ indicates a slow adsorption rate.

3.3.4. Effect of initial concentration and adsorption isotherms

Fig. 9a shows the effect of initial concentration (10 mL MB of 50 to 200 mg/L) versus adsorption capacity, performed under pH 8, dose 5 mg, 24 h contact time at room temperature. The adsorption capacity of Fe_3O_4 -TMSPM/HG nanocomposite hydrogel increases with increasing MB concentration, with 150 mg/L MB the active sites of the adsorbent are saturated, as the adsorption capacity does not increase at higher concentrations. On the other hand, it is observed that the removal percentage decreases from 92.63 to 62.37 % as the dye concentration increases from 50 to 200 mg/L.

The experimental data were fitted to Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms models to describe the interaction between the adsorbent and the adsorbate molecules, which is very important to optimize the adsorption process [57,58]. The parameters obtained from the linear plot of these isotherms are shown in Table 2.

Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\text{max}}} + \frac{C_e}{Q_{\text{max}}}, R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

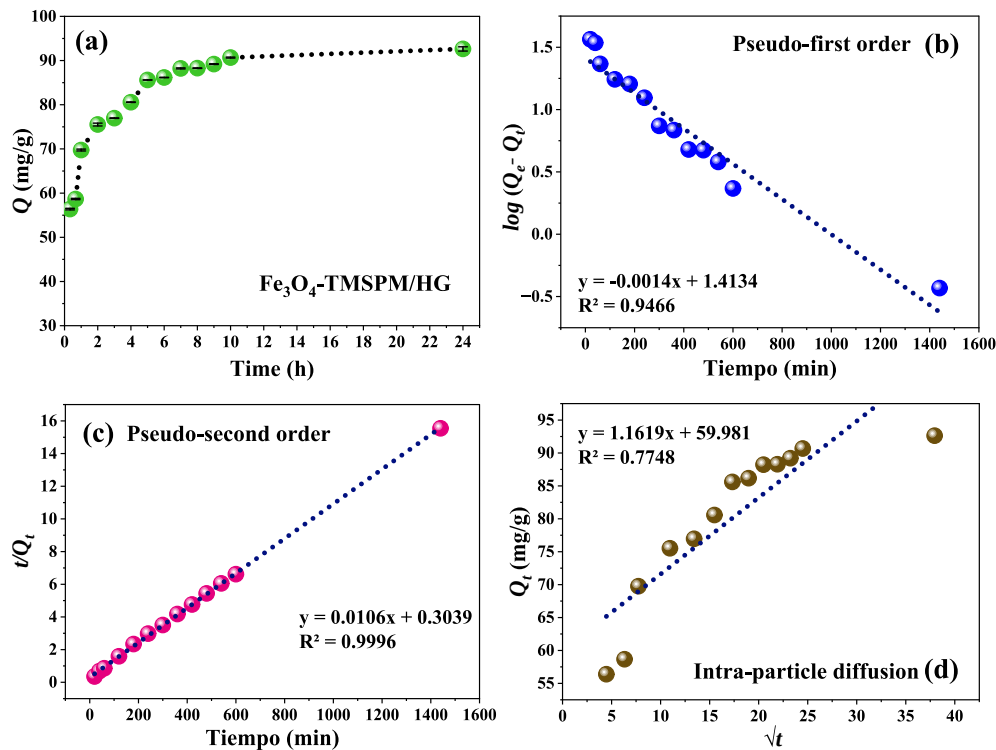


Fig. 8. The effect of contact time on the adsorption MB by Fe_3O_4 -TMSPM/HG nanocomposite hydrogel (a), kinetic models of pseudo-first order (b), kinetic models of pseudo-second order (c), and kinetic models of intra-particle diffusion (d).

Table 1

Kinetic parameters for the adsorption of MB by Fe_3O_4 -TMSPM/HG.

Model	Parameters	Adsorbent Fe_3O_4 -TMSPM/HG
Pseudo-first order	$Q_{(\text{exp})}$ (mg/g)	93.00
	$Q_{(\text{teo})}$ (mg/g)	25.90
	k_1 (1/min)	0.32×10^{-2}
	R^2	0.9466
Pseudo-second order	$Q_{(\text{exp})}$ (mg/g)	93.00
	$Q_{(\text{teo})}$ (mg/g)	94.33
	k_2 (g/(mg·min))	0.36×10^{-3}
	R^2	0.9996
Intra-particle diffusion	C (mg/g)	59.981
	K_D (mg/g·min ^{0.5})	1.1619
	R^2	0.7748

Freundlich:

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (9)$$

Temkin:

$$Q_e = B \ln(K_T) - B \ln(C_e), B = \frac{RT}{b_T} \quad (10)$$

where C_0 (mg/L) and C_e (mg/L) are the initial and equilibrium MB concentrations, respectively. Q_e (mg/g) is the adsorption capacity of the adsorbent at equilibrium, Q_{max} (mg/g) is the maximum adsorption capacity, and K_L (L/mg) is the Langmuir adsorption constant. The Langmuir parameters (Q_{max} and K_L) were determined from the plot of C_e versus Q_e/C_e (Fig. 9b). K_F (L/mg) and n are Freundlich constants related to adsorption capacity and intensity, respectively, which were determined from the slope and intersection of the plot $\ln(C_e)$ versus $\ln(Q_e)$

(Fig. 9c). K_T (L/mg) is the Temkin constant, R is the universal gas constant (8.314 J/mol·K), T (293.15 K) is the absolute temperature, and b_T (J/mol) is the Temkin constant related to the heat of adsorption. The Temkin isotherm parameters (b_T and K_T) were determined from the plot of $\ln(C_e)$ versus Q_e (Fig. 9d).

The experimental data fit the Langmuir isotherm as shown by the correlation coefficient ($R^2 = 0.9942$). This indicates that the adsorption of MB dye by Fe_3O_4 -TMSPM/HG nanocomposite hydrogel occurs on a homogeneous surface, i.e. all adsorption sites have the same energy and a single layer is formed on the adsorbent surface and there is no interaction between the adsorbed molecules (monolayer adsorption) [58–60]. The maximum adsorption capacity (Q_{max}) of Fe_3O_4 -TMSPM/HG nanocomposite for MB removal was 270.27 mg/g. The R_L value is in the range of 0–1, indicating that the adsorption process of MB was desirable [61].

3.3.5. Effect of temperature

The effect of temperature on MB adsorption is shown in Fig. 10a. The experiment was performed in a temperature range of 2, 15 (ambient laboratory temperature), 20, 25, 35, and 45 °C, the adsorption follows an unusual behavior, to explain this behavior swelling experiments were performed at the same temperatures (Fig. 10a). In this Fig. 10a, it can be observed that the adsorption of MB decreases with increasing temperature from 15 to 20 °C because Fe_3O_4 -TMSPM/HG hydrogel shows temperature response attributed to PEG₆MA monomer [62]. For this reason, the Fe_3O_4 -TMSPM/HG hydrogel is compressed at 20 °C because hydrophobic interactions predominate, which does not favor good diffusion of the MB dye through the hydrogel. At temperatures above 20 °C, the swelling does not increase significantly, but the adsorption capacity increases, which could be attributed to the fact that the dye is more mobile at higher temperatures and thus better diffused through the hydrogel. At 2 °C, a decrease in hydrogel swelling also occurs and MB adsorption decreases because the compressed hydrogel does not favor diffusion and also to the lower mobility of MB.

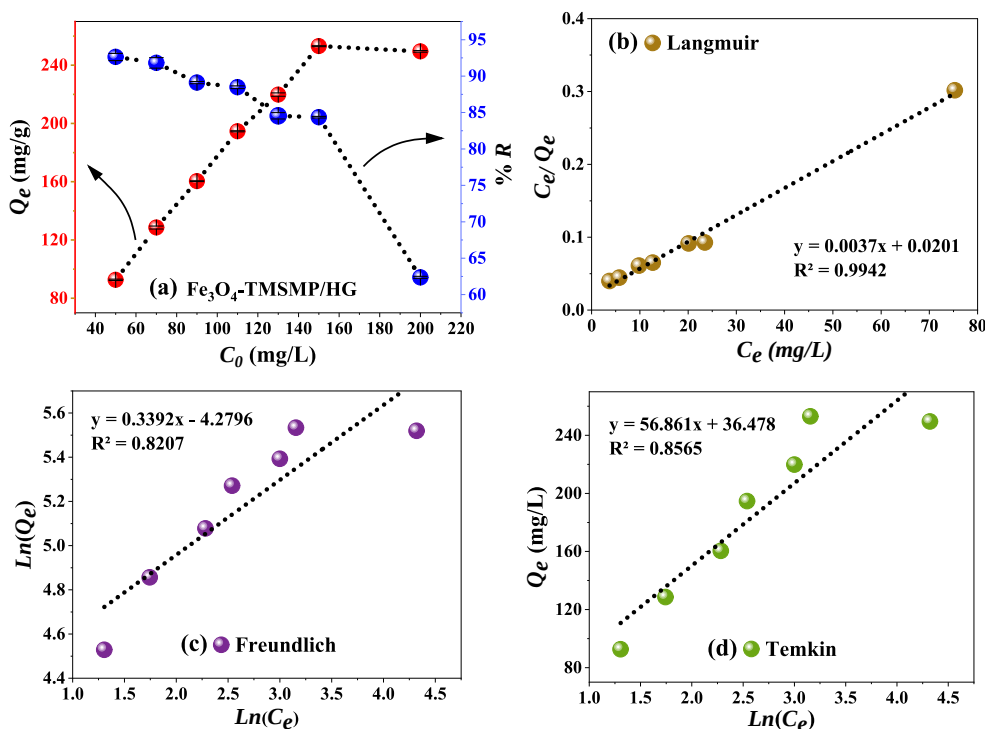


Fig. 9. Plot of the initial MB concentration versus the adsorption capacity and removal percentage of the Fe_3O_4 -TMSMP/HG nanocomposite hydrogel (a), isothermal model of Langmuir (b), isothermal model of Freundlich (c), and isothermal model of Temkin (d).

Table 2

Isothermal parameters for the adsorption of MB by Fe_3O_4 -TMSMP/HG.

Model	Parameters	Adsorbent Fe_3O_4 -TMSMP/HG
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	270.27
	K_L (L/mg)	0.1840
	R_L	0.026–0.098
	R^2	0.9942
Freundlich	K_F (L/mg)	72.212
	$1/n$	0.3392
	R^2	0.8207
Temkin	K_T (L/mg)	1.8994
	b_T	42.863
	R^2	0.8565

3.3.6. Reusability of Fe_3O_4 -TMSMP/HG

The reuse of adsorbents is an important parameter from an economic and environmental point of view. Therefore, experiments with successive adsorption-desorption cycles were carried out (Fig. 10b). The adsorption was performed under optimal conditions (dose 5 mg, pH 8, contact time 24 h, and room temperature). The desorption was carried out with 0.01 M HCl, because in acidic media the electrostatic interaction of the MB dye with the Fe_3O_4 -TMSMP/HG hydrogel is weakened, so that the H^+ interact more strongly with the active sites, causing the desorption of the MB (Fig. 10c) [51]. For the second adsorption cycle, the Fe_3O_4 -TMSMP/HG hydrogel was previously left in a 0.01 M NaOH solution for 1 h and then rinsed with water. After this process, 10 mL of MB 50 mg/L was added under the same conditions of the first adsorption cycle, the other cycles were performed similarly. The results show that the adsorption capacity decreases from 92 mg/g to 73 mg/g during the 5 cycles, this could be attributed to incomplete desorption of MB and mass loss of the adsorbent during the adsorption-desorption and washing processes [30]. However, the prepared adsorbent can be used for 5

consecutive cycles to remove MB efficiently.

3.3.7. FT-IR adsorption mechanism

To demonstrate the possible interactions between Fe_3O_4 -TMSMP/HG and MB dye molecules, the FT-IR spectra of MB, Fe_3O_4 -TMSMP/HG, and Fe_3O_4 -TMSMP/HG-MB (after adsorbing MB) were compared (Fig. S1). For MB, the peaks at 1594, 1489, 1391, 1335, and 664 cm^{-1} corresponding to the stretching vibration of aromatic ring, skeleton heterocycle C = N, $-\text{CH}_3$ bending vibrations, C–N vibration, and C–S–C vibration, respectively [63]. After the adsorption of MB dye molecules, new peaks appeared in the spectra Fe_3O_4 -TMSMP/HG the most evident are the vibrations at 1594, 1391, and 664 cm^{-1} . This indicates that the MB dye molecules were successfully adsorbed onto the Fe_3O_4 -TMSMP/HG. However, these vibrations (1594, 1391, and 664 cm^{-1}) were shifted to 1598, 1387, and 668 cm^{-1} , indicating that the plausible interaction is by Yoshida H-bonding, dipole-dipole H-bonding, and n - π interactions [31,51]. However, the predominant interaction is electrostatic, as evidenced by the influence of pH on the adsorption capacity of Fe_3O_4 -TMSMP/HG in the removal of MB. All possible interactions between Fe_3O_4 -TMSMP/HG and MB are shown in Fig. 11.

3.3.8. Comparison with other adsorbents

Table 3 shows the comparison of the maximum Langmuir adsorption capacity of Fe_3O_4 -TMSMP/HG with other adsorbents used for the removal of MB dye from an aqueous solution. It should be noted that the Fe_3O_4 -TMSMP/HG shows a good adsorption performance of the MB solution in comparison to most of the other adsorbents (Table 3). The excellent adsorption capacity of Fe_3O_4 -TMSMP/HG towards MB dye is mainly due to electrostatic interaction, but n - π interaction, d-d H-bonding, and Yoshida H-bonding also contribute positively (Fig. 11). Besides, comparing the other experimental parameters such as pH, dosage, contact time, temperature, adsorption modeling, and adsorbent reuse, indicate that Fe_3O_4 -TMSMP/HG hydrogel is a suitable adsorbent for MB removal from wastewater.

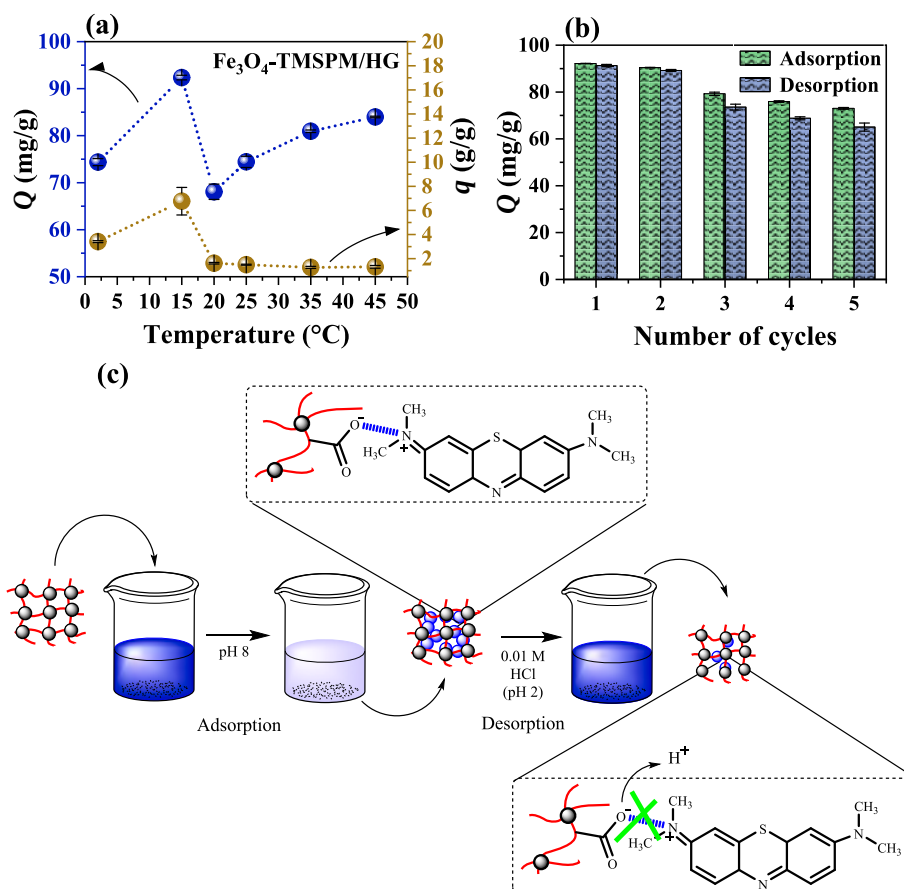


Fig. 10. Plot of the adsorption capacity and swelling of Fe₃O₄-TMSPM/HG (a) and Adsorption-desorption cycles of Fe₃O₄-TMSPM/HG (b), and scheme of adsorption/desorption (c).

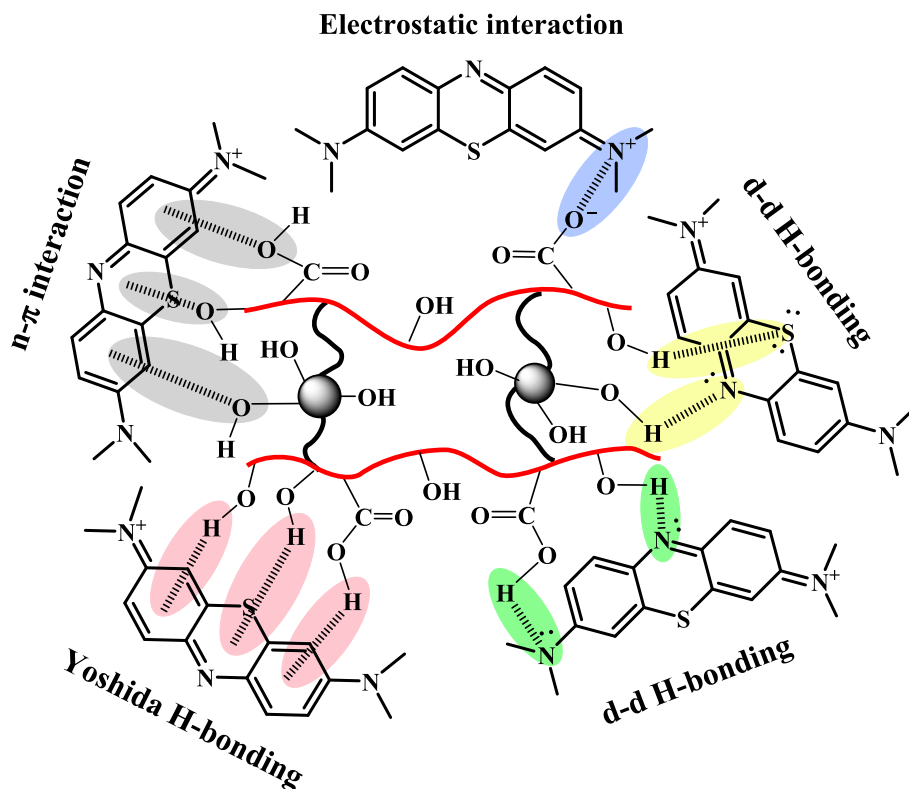


Fig. 11. Plausible interactions between Fe₃O₄-TMSPM/HG and MB.

Table 3

Comparison of the maximum adsorption of hydrogel and other adsorbents for MB removal.

Adsorbents	Experimental conditions	Q _{max} (mg/g)	Kinetic/Isotherm models	Removal % / Reusability	Ref.
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -EDA-COOH	C ₀ :20 mg/L, T: 298 K, 0.02 g, pH: 10, t: 60 min	43.15	PSO/Freundlich	68/5th	[64]
P(HEMA-Co-IA)	C ₀ :100–1500 mg/L, 0.2 g, pH: 8, t: 24 h	260	PSO/-	<95/3rd	[47]
P(HEMA-Co-AA)	C ₀ :100–1500 mg/L, 0.2 g, pH: 8, t: 24 h	197	PSO/-	<95/3rd	[47]
Fe ₃ O ₄ -CMC-g-p(AA-co-AM)	C ₀ :0–200 mg/L, T: 298 K, 0.15 g, pH: 7, t: 120 min	34.3	PSO/Langmuir	83.5/5th	[65]
SA/GO@Fe ₃ O ₄ /CS	C ₀ :24 mg/L, T: 298 K, 0.05 g, pH: 7, t: 24 h	21.325	PFO/-	85.4/5th	[66]
Fe ₃ O ₄ @PHEMAIA	C ₀ :10–50 mg/L, 0.03 g, pH: 11, t: 15 min	16.12	PSO/Langmuir	89/-	[46]
p(AMPS-co-HEMA)/VAC	C ₀ :25–500 mg/L, T: 293 K, 1 g/L pH: 9, t: 24 h	284.9	PSO/Langmuir	56.28/5th	[63]
Fe ₃ O ₄ /Poly(HEMA-co-IA)	C ₀ : 50–200 mg/L, 1 mg/mL g, pH: 6.8, t: 10 min	174	PSO/Langmuir	90/4th	[33]
Fe ₃ O ₄ -TMSPM/HG	C ₀ :50–200 mg/L, T: 288 K, 0.005 g, pH: 8, t: 24 h	270.27	PSO/Langmuir	73/5th	This work

4. Conclusions

In this work, Fe₃O₄-TMSPM/poly(HEMA-PEG₆MA-IA) nanocomposite hydrogel was prepared by free radicals, and the Fe₃O₄ nanoparticles functionalized with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) are the crosslinkers of the poly(HEMA-PEG₆MA-IA) chains. The composite has a good adsorption capacity to remove MB dye (270.27 mg/g). pH and temperature are parameters that significantly affect the adsorption capacity. The adsorption process was explained by pseudo-second-order and Langmuir models. The introduced adsorbent had an acceptable efficiency after 5 consecutive reuse cycles, indicating its potential to remove MB from wastewater.

CRediT authorship contribution statement

Fiorela Ccoyo Ore: Writing – original draft, Visualization, Methodology, Investigation, Conceptualization. **Ana María Lechuga Chacon:** Resources, Project administration, Methodology, Formal analysis. **Rosana Leonor Aranzábal Carrasco:** Writing – review & editing, Validation, Conceptualization. **Flor de Liss Meza López:** Visualization, Formal analysis. **Ana Cecilia Valderrama Negrón:** Visualization, Formal analysis, Data curation. **Michael Azael Ludeña Huaman:** Writing – review & editing, Supervision, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

Financial support from the National Council of Science, Technology, and Technological Innovation (CONCYTEC) and the National Program for Scientific Research and Advanced Studies (PROCIENCIA) within the framework of Competition E073-2023-01 for Undergraduate and Graduate Theses in Science, Technology, and Technological Innovation (Grant No PE501085740-2023) are gratefully acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101888>.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] I. Khan, K. Saeed, I. Zekker, B. Zhang, A.H. Hendi, A. Ahmad, S. Ahmad, N. Zada, H. Ahmad, L.A. Shah, T. Shah, I. Khan, Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, *Water* 2022, Vol. 14, Page 242 14 (2022) 242. <https://doi.org/10.3390/W14020242>.
- [2] H.D. Bouras, Z. Isik, E.B. Arikian, A.R. Yeddou, N. Bouras, A. Chergui, L. Favier, A. Amrane, N. Dizge, Biosorption characteristics of methylene blue dye by two fungal biomasses, *Int. J. Environ. Stud.* 78 (2021) 365–381, <https://doi.org/10.1080/00207233.2020.1745573>.
- [3] M. Roy, R. Saha, Dyes and their removal technologies from wastewater: A critical review, *Intell. Environ. Data Monit. Pollut. Manage.* (2021) 127–160, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819671-7.00006-3>.
- [4] P.O. Oladoye, M.O. Bamigboye, O.D. Ogunbiyi, M.T. Akano, Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye, *Groundw. Sustain. Dev.* 19 (2022) 100844, <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2022.100844>.
- [5] P.O. Oladoye, T.O. Ajiboye, E.O. Omotola, O.J. Oyewola, Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater, *Results Eng.* 16 (2022) 100678, <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2022.100678>.
- [6] A. Negash, S. Mohammed, H.D. Weldekirstos, A.D. Ambaye, M. Gashu, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using eco-friendly synthesized rGO@ZnO nanocomposites, *Scientific Reports* 2023 13:1 13 (2023) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-48826-7>.
- [7] K. Wu, M. Shi, X. Pan, J. Zhang, X. Zhang, T. Shen, Y. Tian, Decolourization and biodegradation of methylene blue dye by a ligninolytic enzyme-producing *Bacillus thuringiensis*: Degradation products and pathway, *Enzyme Microb. Technol.* 156 (2022) 109999, <https://doi.org/10.1016/J.ENZMICTEC.2022.109999>.
- [8] G. Murtaza, M. Saud, K. Tahir, A.U. Khan, M.E.A. Zaki, Z.M. Almarhoon, A. Alanazi, H.S. Al-Shehri, S.I. Al-Saeedi, H.M.A. Hassan, Photocatalytic applications of A5-mPmH-Zr/CuTiO₃ nanocomposite synthesized by simple hydrothermal method, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024) 113345, <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2024.113345>.
- [9] M. Sajid, I. Batool, A. Ullah Khan, K. Tahir, E.A. Alabbad, K. Fahad Alabbosh, H. S. Al-Shehri, H.M.A. Hassan, S.I. Al-Saeedi, M.E.A. Zaki, Synthesis of Adenosine 5-monophosphate monohydrate functionalized mesoporous Ag/CuO/MCM-41 nanostructures for enormous mineralization of insistent organic contaminants and photoinhibition of bacteria, *J. Mol. Liq.* 391 (2023) 123379, <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2023.123379>.
- [10] S. Ihaddaden, D. Aberkane, A. Boukerroui, D. Robert, Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and *Opuntia ficus indica*), *Journal of Water Process Engineering* 49 (2022) 102952, <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102952>.
- [11] R. Jiao, T. Lou, H. Zhang, X. Wang, Preparation of starch-acrylic acid-carboxymethyl cellulose copolymer and its flocculation performance towards methylene blue, *Biochem. Eng. J.* 187 (2022) 108635, <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2022.108635>.
- [12] B. Othmani, J.A.F. Gamelas, M.G. Rasteiro, M. Khadhraoui, Characterization of Two Cactus Formulation-Based Flocculants and Investigation on Their Flocculating Ability for Cationic and Anionic Dyes Removal, *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 1964 12 (2020) 1964. <https://doi.org/10.3390/POLYM12091964>.
- [13] V. Javanbakht, M. Mohammadian, Photo-assisted advanced oxidation processes for efficient removal of anionic and cationic dyes using Bentonite/TiO₂ nano-photocatalyst immobilized with silver nanoparticles, *J. Mol. Struct.* 1239 (2021) 130496, <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2021.130496>.
- [14] A. El Jery, H.S.K. Alawamleh, M.H. Sami, H.A. Abbas, S.S. Sammen, A. Ahsan, M.A. Imteaz, A. Shanableh, M. Shafiquzzaman, H. Osman, N. Al-Ansari, Isotherms, kinetics and thermodynamic mechanism of methylene blue dye adsorption on synthesized activated carbon, *Scientific Reports* 2024 14:1 14 (2024) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50937-0>.
- [15] L. Ji, L. Luo, D. Jin, X. Qin, Preparation of aligned porous carbon microtubes by a reactant permeation template method and the highly selective adsorption of methylene blue dye from wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 332 (2024) 125884, <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.125884>.
- [16] N. Hamri, A. Imessaoudene, A. Hadadi, S. Cheikh, A. Boukerroui, J.C. Bollinger, A. Amrane, H. Tahraoui, H.N. Tran, A.O. Ezzat, H.A. Al-Lohedan, L. Mouni, Enhanced Adsorption Capacity of Methylene Blue Dye onto Kaolin through Acid Treatment: Batch Adsorption and Machine Learning Studies, *Water (Switzerland)* 16 (2024) 243, <https://doi.org/10.3390/W16020243/S1>.
- [17] A. Hamzezhadeh, Y. Rashtbari, S. Afshin, M. Morovati, M. Vosoughi, Application of low-cost material for adsorption of dye from aqueous solution, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 102 (2022) 254–269, <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1720011>.
- [18] V. Snowlin, H.J. Prabu, A.F. Sahayaraj, I. Johnson, E. Thaninayagam, R.R. Gopi, J. Salamon, A. Simi, Solar Assisted Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater Using Zinc-Metal Organic Framework (Zn-MOF), *J. Inorg. Organomet.*

- Polym Mater 34 (2024) 251–265, <https://doi.org/10.1007/S10904-023-02823-5/METRICS>.
- [19] N. Vasiraja, R. Saravana Sathiyar Prabhakar, A. Joshua, Preparation and Physio-Chemical characterisation of activated carbon derived from prosopis juliflora stem for the removal of methylene blue dye and heavy metal containing textile industry effluent, *J Clean Prod* 397 (2023) 136579, <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2023.136579>.
 - [20] N. Belachew, H. Hinsene, Preparation of Zeolite 4A for Adsorptive Removal of Methylene Blue: Optimization, Kinetics, Isotherm, and Mechanism Study, *Silicon* 14 (2022) 1629–1641, <https://doi.org/10.1007/S12633-020-00938-9/METRICS>.
 - [21] H. Cai, L. Zhang, J. Wei, Y. Hou, Y. Wei, S. Zhou, Z. Jia, X. Su, Ultra-efficient and selective adsorption of cationic dyes by Ti-doped SiO₂ functionalized hydrophilic Fe₃O₄ nanoparticles with superior structural stability, *J. Water Process Eng.* 57 (2024) 104729, <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.104729>.
 - [22] D. Kundu, P. Sharma, S. Bhattacharya, K. Gupta, S. Sengupta, J. Shang, Study of methylene blue dye removal using biochar derived from leaf and stem of Lantana camara L, *Carbon Research* 3 (2024) 1–14, <https://doi.org/10.1007/S44246-024-00108-1/FIGURES/8>.
 - [23] I.H. Alsahaimi, M.S. Alhumaimess, A.A. Alqadami, H.M.A. Hassan, Q. Chen, M. S. Alamri, M.M.J. Alanzi, T.S. Alraddadi, Chitosan-carboxylic acid grafted multifunctional magnetic nanocomposite as a novel adsorbent for effective removal of methylene blue dye from aqueous environment, *Chem Eng Sci* 280 (2023) 119017, <https://doi.org/10.1016/J.CES.2023.119017>.
 - [24] H.M.A. Hassan, M.R. El-Aassar, M.A. El-Hashemy, M.A. Betiha, M. Alzaid, A. N. Alghobisi, L.A. Alzarea, I.H. Alsahaimi, Sulfanilic acid-functionalized magnetic GO as a robust adsorbent for the efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution, *J Mol Liq* 361 (2022) 119603, <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119603>.
 - [25] I. Hotan Alsahaimi, M.S. Alhumaimess, A. Abdullah Alqadami, G. Tharwi Alshammari, R. Fawzy Al-Olaime, A.A. Abdelawab, M.Y. El-Sayed, H.M. Hassan, Adsorptive performance of aminonaphthalenesulfonic acid modified magnetic-graphene oxide for methylene blue dye: Mechanism, isotherm and thermodynamic studies, *Inorg Chem Commun* 147 (2023) 110261, <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2022.110261>.
 - [26] H. Zhu, S. Chen, Y. Luo, Adsorption mechanisms of hydrogels for heavy metal and organic dyes removal: A short review, *J Agric Food Res* 12 (2023) 100552, <https://doi.org/10.1016/J.JAFR.2023.100552>.
 - [27] A.G.B. Pereira, F.H.A. Rodrigues, A.T. Paulino, A.F. Martins, A.R. Fajardo, Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review, *J Clean Prod* 284 (2021) 124703, <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124703>.
 - [28] H. Mittal, A. Al Alili, P.P. Morajkar, S.M. Alhassan, Graphene oxide crosslinked hydrogel nanocomposites of xanthan gum for the adsorption of crystal violet dye, *J Mol Liq* 323 (2021) 115034, <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.115034>.
 - [29] T. Zhang, M. Li, L. Chen, H. Bai, W. Wang, Y. Zhao, Novel montmorillonite nanosheets-based hydrogel beads with high adsorption performance and structural strength for removal of dyes and heavy metals, *Chem Phys Lett* 813 (2023) 140322, <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2023.140322>.
 - [30] K. Li, J. Yan, Y. Zhou, B. Li, X. Li, β -cyclodextrin and magnetic graphene oxide modified porous composite hydrogel as a superabsorbent for adsorption cationic dyes: Adsorption performance, adsorption mechanism and hydrogel column process investigates, *J Mol Liq* 335 (2021) 116291, <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.116291>.
 - [31] R.D. Hingrajiya, M.P. Patel, Fe₃O₄ modified chitosan based co-polymeric magnetic composite hydrogel: Synthesis, characterization and evaluation for the removal of methylene blue from aqueous solutions, *Int J Biol Macromol* 244 (2023) 125251, <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2023.125251>.
 - [32] M. Uva, M. Tambasco, G. Grassi, I. Corsi, G. Protano, A. Atri, Carboxymethylcellulose hydrogels cross-linked with magnetite nanoparticles for the removal of organic and inorganic pollutants from water, *J Environ Chem Eng* 5 (2017) 3632–3639, <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.07.025>.
 - [33] M.A. Ludeña, F. de L. Meza, R.I. Huamán, A.M. Lechuga, A.C. Valderrama, Preparation and Characterization of Fe₃O₄/Poly(HEMA-co-IA) Magnetic Hydrogels for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution, *Gels* 2024, Vol. 10, Page 15 10 (2023) 15, <https://doi.org/10.3390/GELS10010015>.
 - [34] C. Atilla Dinger, N. Yildiz, N. Aydoğan, A. Çalimli, A comparative study of Fe₃O₄ nanoparticles modified with different silane compounds, *Appl Surf Sci* 318 (2014) 297–304, <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.06.069>.
 - [35] M.A.L. Huaman, J. Vega-Chacón, R.I.H. Quispe, A.C.V. Negrón, Synthesis and swelling behaviors of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-itaconic acid) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-sodium itaconate) hydrogels as potential drug carriers, *Results Chem* 5 (2023) 100917, <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2023.100917>.
 - [36] G. Yao, W. Bi, H. Liu, pH-responsive magnetic graphene oxide/poly(NVI-co-AA) hydrogel as an easily recyclable adsorbent for cationic and anionic dyes, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 588 (2020) 124393, <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2019.124393>.
 - [37] A. Ahmadi, R. Foroutan, H. Esmaeili, S.J. Peighambari, S. Hemmati, B. Ramavandi, Montmorillonite clay/starch/CoFe₂O₄ nanocomposite as a superior functional material for uptake of cationic dye molecules from water and wastewater, *Mater Chem Phys* 284 (2022) 126088, <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2022.126088>.
 - [38] M. Noori, M. Tahmasebpour, R. Foroutan, Enhanced adsorption capacity of low-cost magnetic clinoptilolite powders/beads for the effective removal of methylene blue: Adsorption and desorption studies, *Mater Chem Phys* 278 (2022) 125655, <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125655>.
 - [39] E. Tanasa, C. Zaharia, I.C. Radu, V.A. Surdu, B.S. Vasile, C.M. Damian, E. Andronescu, Novel Nanocomposites Based on Functionalized Magnetic Nanoparticles and Polyacrylamide: Preparation and Complex Characterization, *Nanomaterials* 2019, Vol. 9, Page 1384 9 (2019) 1384, <https://doi.org/10.3390/NANO9101384>.
 - [40] K. Faaliyan, H. Abdoos, E. Borhani, S.S.S. Afghahi, Magnetite-silica nanoparticles with core-shell structure: single-step synthesis, characterization and magnetic behavior, *J Solgel Sci Technol* 88 (2018) 609–617, <https://doi.org/10.1007/S10971-018-4847-Z/FIGURES/9>.
 - [41] I.V. Korolkov, A.V. Zibert, L.I. Lissovskaya, K. Ludzik, M. Anisovich, A. L. Kozlovskiy, A.E. Shumskaya, M. Vasilyeva, D.I. Shlimas, M. Jażdżewska, B. Marciniak, R. Kontek, D. Chudoba, M.V. Zdorovets, Boron and gadolinium loaded Fe₃O₄ nanocarriers for potential application in neutron cancer therapy, *Int J Mol Sci* 22 (2021) 8687, <https://doi.org/10.3390/IJMS22168687/S1>.
 - [42] I.V. Korolkov, A. Kozlovskiy, K. Izbasar, Z. Bekbol, A. Zibert, A. Shumskaya, L. Lissovskaya, M. V. Zdorovets, Poly(2-Vinylpyridine) Magnetite Nanoparticles for 5-Fluorouracil Targeted Delivery: Synthesis, Uptake and Release Study, (n.d.). <https://doi.org/10.2139/SSRN.4710664>.
 - [43] I.V. Korolkov, I. Aggarwal, H. Kumar, L. Prasad, A. Kumar, A. Sharma, D.V.N. Vo, D. Van Thuan, V. Mishra, Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review, *Environmental Chemistry Letters* 2021 19:3 19 (2021) 2487–2525, <https://doi.org/10.1007/S10311-020-01173-9>.
 - [44] A. Shakeri, H. Salehi, N. Khankeshipour, M.T. Nakhjiri, F. Ghorbani, Magnetic nanoparticle-crosslinked ferrogel as a novel class of forward osmosis draw agent, *J. Nanopart. Res.* 20 (2018) 1–12, <https://doi.org/10.1007/S11051-018-4437-6/METRICS>.
 - [45] E. Oyarce, P. Cantero-López, O. Yañez, K. Roa, A. Boulett, G.D.C. Pizarro, Y. Zhang, C. Xu, S. Willför, J. Sánchez, Nanocellulose bio-based composites for the removal of methylene blue from water: An experimental and theoretical exploration, *J Mol Liq* 357 (2022) 119089, <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119089>.
 - [46] A. Mehdiadeh, P. Najafi Moghadam, S. Ehsanimehr, A.R. Fareghi, Preparation of a New Magnetic Nanocomposite for the Removal of Dye Pollutants from Aqueous Solutions, Synthesis and Characterization, *Materials Chemistry Horizons* 1 (2022) 23–34, <https://doi.org/10.21218/MCH.2022.544.1003>.
 - [47] E. Oyarce, G.D.C. Pizarro, D.P. Oyarzún, R. Martín-Trasanco, J. Sánchez, Adsorption of methylene blue in aqueous solution using hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate copolymerized with itaconic acid or acrylic acid, *Mater Today Commun* 25 (2020) 101324, <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2020.101324>.
 - [48] B. Salunkhe, T.P. Schuman, Super-Adsorbent Hydrogels for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Dye Adsorption Isotherms, Kinetics, and Thermodynamic Properties, *Macromol* 1 (2021) 256–275, <https://doi.org/10.3390/MACROMOL1040018/S1>.
 - [49] J. B. Bharathiraja, I.A. Ebenezer Selvakumari, J. Iyyappan, S. Varjani, Itaconic acid: an effective sorbent for removal of pollutants from dye industry effluents, *Curr Opin Environ Sci Health* 12 (2019) 6–17, <https://doi.org/10.1016/J.COESH.2019.07.004>.
 - [50] S. Faizan, Bakhtawara, L. Ali Shah, Facile fabrication of hydrogels for removal of crystal violet from wastewater, *International Journal of Environmental Science and Technology* 19 (2022) 4815–4826, <https://doi.org/10.1007/S13762-021-03454-4/METRICS>.
 - [51] L. Chen, Y. Zhu, Y. Cui, R. Dai, Z. Shan, H. Chen, Fabrication of starch-based high-performance adsorptive hydrogels using a novel effective pretreatment and adsorption for cationic methylene blue dye: Behavior and mechanism, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 126953, <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126953>.
 - [52] K. Goswami, M. Ulaganambi, L.K. Sukumaran, K.K.R. Tetala, Synthesis and application of iron based metal organic framework for efficient adsorption of azo dyes from textile industry samples, *Adv. Sample Prep.* 7 (2023) 100080, <https://doi.org/10.1016/J.SAMPRE.2023.100080>.
 - [53] M.D. Teweldebrhan, M.O. Dinka, Methyl Red Adsorption from Aqueous Solution Using Rumex Abyssinicus-Derived Biochar: Studies of Kinetics and Isotherm, *Water* 2024, Vol. 16, Page 2237 16 (2024) 2237, <https://doi.org/10.3390/W16162237>.
 - [54] M. Alizadeh, S.J. Peighambari, R. Foroutan, H. Azimi, B. Ramavandi, Surface magnetization of hydrolyzed Luffa cylindrica biowaste with cobalt ferrite nanoparticles for facile Ni²⁺ removal from wastewater, *Environ Res* 212 (2022) 113242, <https://doi.org/10.1016/J.ENVIRES.2022.113242>.
 - [55] S.S. Hosseini, A. Hamadi, R. Foroutan, S.J. Peighambari, B. Ramavandi, Decontamination of Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution using a magnetic nanocomposite of eggshell/starch/Fe₃O₄, *J. Water Process Eng.* 48 (2022) 102911, <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102911>.
 - [56] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *J Hazard Mater* 390 (2020) 122156, <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122156>.
 - [57] E. Binaeian, S. Babae Zadvaz, D. Yuan, Anionic dye uptake via composite using chitosan-polyacrylamide hydrogel as matrix containing TiO₂ nanoparticles; comprehensive adsorption studies, *Int J Biol Macromol* 162 (2020) 150–162, <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.06.158>.
 - [58] R. Agarwal, L. Mulky, Adsorption of Dyes from Wastewater: A Comprehensive Review, *ChemBioEng Rev.* 10 (2023) 326–335, <https://doi.org/10.1002/CBEN.202200011>.
 - [59] R. Foroutan, R. Mohammadi, A. Ahmadi, G. Bikhbar, F. Babaei, B. Ramavandi, Impact of ZnO and Fe₃O₄ magnetic nanoscale on the methyl violet 2B removal efficiency of the activated carbon oak wood, *Chemosphere* 286 (2022) 131632, <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131632>.

- [60] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere* 258 (2020) 127279, <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127279>.
- [61] H. Safarzadeh, S.J. Peighambaroust, S.H. Mousavi, R. Foroutan, R. Mohammadi, S.H. Peighambaroust, Adsorption ability evaluation of the poly(methacrylic acid-co-acrylamide)/cloisite 30B nanocomposite hydrogel as a new adsorbent for cationic dye removal, *Environ Res* 212 (2022) 113349, <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2022.113349>.
- [62] Z. Rogic Miladinovic, M. Micic, A. Mrakovic, E. Suljovrujic, Smart hydrogels with ethylene glycol propylene glycol pendant chains, *J. Polym. Res.* 25 (2018) 1–10, <https://doi.org/10.1007/S10965-017-1408-Z/METRICS>.
- [63] P. Ilgin, A. Onder, M.R. Kivanç, H. Ozay, O. Ozay, Adsorption of methylene blue from aqueous solution using poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel crosslinked by activated carbon, *J. Macromol. Sci. A* 60 (2023) 135–149, <https://doi.org/10.1080/10601325.2023.2165945>.
- [64] Z. Jiaqi, D. Yimin, L. Danyang, W. Shengyun, Z. Liling, Z. Yi, Synthesis of carboxyl-functionalized magnetic nanoparticle for the removal of methylene blue, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 572 (2019) 58–66, <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2019.03.095>.
- [65] Y. Zhou, T. Li, J. Shen, Y. Meng, S. Tong, Q. Guan, X. Xia, Core-shell structured magnetic carboxymethyl cellulose-based hydrogel nanosorbents for effective adsorption of methylene blue from aqueous solution, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 3054, <https://doi.org/10.3390/POLYM13183054/S1>.
- [66] J. Ma, M. Zhang, M. Ji, L. Zhang, Z. Qin, Y. Zhang, L. Gao, T. Jiao, Magnetic graphene oxide-containing chitosan-sodium alginate hydrogel beads for highly efficient and sustainable removal of cationic dyes, *Int J Biol Macromol* 193 (2021) 2221–2231, <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.11.054>.



BRAZILIAN POLYMER CONFERENCE

Campos do Jordão/SP - Brazil

October 19th to 23rd

2025



Certificate

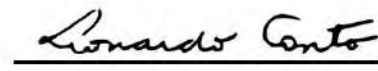
This is to certify that

Fiorela Ccoyo Ore

has attended the 18th Brazilian Polymer Conference (CBPol), held in Campos do Jordão, São Paulo, Brazil, from October 19 to 23, 2025.


Prof. Guilhermino J. M. Fechine
Chair


Prof. Denise F. S. Petri
Scientific Coordinator


Prof. Leonardo B. Canto
President of ABPol



BRAZILIAN POLYMER CONFERENCE

Campos do Jordão/SP - Brazil

October 19th to 23rd

2025



Certificate

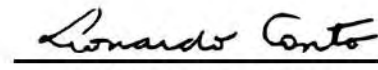
This is to certify that

Fiorela Ccoyo Ore

has delivered a **Pôster (Abstract)** presentation of the work titled **SYNTHESIS OF Fe_3O_4 /POLY(HEMA-PEG₆MA- Al) NANOCOMPOSITE HYDROGELS FOR METHYLENE BLUE ADSORPTION**, authored by **Fiorela Ccoyo Ore, Ana Maria Lechuga Chacón and Michael Azael Ludeña Huaman**, at the 18th Brazilian Polymer Conference (CBPol), held in Campos do Jordão, São Paulo, Brazil, from October 19 to 23, 2025.


Prof. Guilhermino J. M. Fechine
Chair


Prof. Denise F. S. Petri
Scientific Coordinator


Prof. Leonardo B. Canto
President of ABPol



CERTIFICADO

Otorgado a:

Fiorela Ccoyo Ore

*Por su participación en calidad de Asistente al **XXX CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA-XXX CONGRESO ITALO-LATINOAMERICANO DE ETNOMEDICINA "OLGA LOCK DE UGAZ"**, realizado del 16 al 20 de octubre de 2023, organizado en el marco del 90° Aniversario de la Sociedad Química del Perú, con una duración de 40 horas lectivas.*

Lima, 20 de octubre del 2023

Dra. Ana C. Valderrama Negrón

Presidente

*XXX Congreso Peruano de Química
XXX Congreso Italo-Latinoamericano de Etnomedicina
"Dra. Olga Lock de Ugaz"*



Prof. Dr. Luca Rastrelli

Secretario General Fundación SILAE



CONSTANCIA

Los abajo firmantes dejan constancia que el trabajo de investigación:

Síntesis de nanopartículas Fe_3O_4 funcionalizadas con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propil

Cuyo autor es:

Fiorela Ccoyo Ore

fue presentado en MODALIDAD POSTER durante el XXX Congreso Peruano de Química - XXX Congreso Italo Latinoamericano de Etnomedicina “Dra Olga Lock de Ugaz” del 16 al 20 de octubre de 2023 en Lima-Perú.

Se expide la presente CONSTANCIA a solicitud del interesado para los fines que considere pertinentes.

Lima, 20 de octubre de 2023

Dra. Ana C. Valderrama Negrón
Presidente
XXX Congreso Peruano de Química
XXX Congreso Italo-Latinoamericano de
Etnomedicina
“Dra. Olga Lock de Ugaz”



Prof. Dr. Luca Rastelli
Secretario General Fundación
SILAE

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA



FACULTY OF SCIENCES
Academic Department of Chemistry



CERTIFICATE OF RECOGNITION

FIGRELA CCOYO ORE

Ana María Lechuga Chacón, Michael Azael Ludeña Huaman

For having presented the **Poster** titled:

"Preparation and characterization of Fe_3O_4 functionalized with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate"

At the **2nd INTERNATIONAL CONGRESS ON NANO AND BIOTECHNOLOGY** that was held virtually from August 24th to 26th 2023, organized by Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Universidad Nacional Agraria La Molina, Peru.

RESOLUTION N°: FC-103-2022/FC-UNALM

RECORD N°: 02219-2023-UEUPS-FC

La Molina, 26th August, 2023



Dr. Ernesto Ever Menacho Casimiro
Dean of the Faculty of Sciences



Mg. Sc. Wilfredo Baldeón Quispe
Director of the UEUPS-FC



Mtro. Víctor Caro Sánchez Benites
Director of the Academic Department of Chemistry



CERTIFICADO

El Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco
certifica a:

FIGRELA CCOYO ORE

Por su participación en calidad de **ASISTENTE** en el **Simposio Especializado Descentralizado** de la Escuela Profesional de Química de la Facultad de Ciencias Químicas, Físicas y Matemáticas, en el marco del II Mes de la Ciencia, el Arte y la Cultura, evento desarrollado el 12 de septiembre de 2023, con 13 horas académicas.

Cusco, diciembre de 2023



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABADEL CUSCO
VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN

DR. L. ROBERTO ACURIO CANAL
Vicerrector de Investigación