



Síntesis y caracterización de hidrogeles compuestos de polivinil alcohol, alginato de sodio y bentonita natural para la remediación de aguas contaminadas

Katherina Milagros Carrazco Suji¹, Mario Daniel Ninago^{1,2}

1. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Universidad Nacional de Cuyo (FCAI-UNCuyo), Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael, 5600, Mendoza, Argentina.
2. Instituto de Ingeniería y Ciencias Aplicadas a la Industria (ICAI-UNCuyo-CONICET), Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael, 5600, Mendoza, Argentina.

*E-mail: mninago@fcai.uncu.edu.ar

PALABRAS CLAVES

PVA
Hidrogeles
Compuesto
Biorremediadores

RESUMEN

El uso de arcillas naturales se presenta como una opción económica y eficaz para eliminar colorantes de aguas residuales industriales, gracias a sus características microestructurales y de carga superficial. No obstante, debido al tamaño de sus partículas, estas forman suspensiones coloidales muy estables que causan arrastre y grandes pérdidas de carga en sistemas de filtración, dificultando su separación y recuperación del flujo líquido. Por ello, inmovilizar la mismas en estructuras de mayor tamaño es una alternativa efectiva para minimizar estos problemas. Entre los hidrogeles más utilizados se encuentran el poli (vinil alcohol) y el alginato de sodio, biopolímeros capaces de formar geles por gelación iónica. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo consistió en sintetizar perlas mixtas de PVA-ALG con bentonita, caracterizar su desempeño mecánico y determinar la capacidad de adsorción cuando están en contacto con muestras de agua contaminadas con un colorante modelo. Los resultados preliminares obtenidos mostraron que la combinación de diferentes etapas de gelación iónica mejoró el desempeño mecánico de la matriz de alginato. Asimismo, el uso de rellenos minerales permitió la remoción del 99 % del colorante inicial luego de 32 horas de contacto. Finalmente, se determinó que los biorremediadores obtenidos se ajustaron a un modelo de adsorción de pseudo-segundo orden, confirmando que la etapa controlante del proceso es la adsorción química, siendo despreciables los fenómenos de transferencia de masa en la solución.

Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol, sodium alginate, and natural bentonite composite hydrogels for contaminated water remediation

KEYWORDS

PVA
Hydrogels
Compound
Bioremediators

ABSTRACT

The use of natural clays is presented as a cost-effective and efficient option for removing dyes from industrial wastewater thanks to their microstructural and surface charge characteristics. However, due to their particle size, they form very stable colloidal suspensions that cause drag and significant head losses in filtration systems, making their separation and recovery from the liquid stream difficult. Therefore, immobilizing them in larger structures is an effective alternative to minimize these problems. Among the most commonly used hydrogels are poly(vinyl alcohol) and sodium alginate, biopolymers capable of forming gels by ionic gelation. Therefore, the objective of the present work was to synthesize PVA-ALG mixed pearls with bentonite, characterize their mechanical performance, and determine the adsorption capacity when in contact with samples of water contaminated with a model dye. The preliminary results obtained showed that the combination of different stages of ionic gelation improved the mechanical performance of the alginate matrix. Likewise, the use of mineral fillers allowed the removal of 99% of the initial dye after 32 hours of contact. Finally, it was determined that the obtained bioremediators fit a pseudo-second-order adsorption model, confirming that the controlling stage of the process is chemical adsorption, with mass transfer phenomena in the solution being negligible.

1. Introducción

El progreso tecnológico como consecuencia de la revolución industrial y la urbanización son probablemente las principales causas que promueven la exploración y explotación de los recursos naturales. Así, el desecho de aguas residuales, efluentes industriales y el uso indiscriminado de colorantes, fertilizantes, pesticidas y derrames de petróleo, representan las principales causas del detrimento de los recursos hídricos (Das et al., 2015). Debido a esto, en las últimas décadas se ha incrementado el uso de biomateriales en el área de remediación ambiental, convirtiéndose en un tema de interés no sólo desde el punto de vista científico sino también tecnológico e industrial (Gupta et al., 2017). Por otra parte, el agua subterránea es un recurso esencial para el desarrollo socioeconómico de zonas rurales áridas de Argentina. Particularmente en la provincia de Mendoza, la actividad minera ha generado grandes volúmenes de efluentes que han contaminado fuentes de agua subterráneas (Documentación Remediación Sierra Pintada). Así, el uso de partículas minerales o materiales compuestos se presenta como una alternativa prometedora para la remoción de este tipo de contaminantes (Molina et al., 2023). Particularmente, el uso de arcillas representa una alternativa promisorias para ser empleada en procesos de remediación de efluentes líquidos debido a su inocuidad y amplia disponibilidad, siendo atractivas tanto desde el punto de vista económico como ambiental. Sin embargo, su principal desventaja se fundamenta en la formación de suspensiones extremadamente estables, que al entrar en contacto con agua dificultan su posterior separación. Para evitar este fenómeno, una de las metodologías más usadas consiste en soportar las arcillas sobre matrices poliméricas que faciliten su separación de la corriente acuosa. Así, materiales de origen renovable como el alginato de sodio, gelatina, quitosano o polivinil alcohol, podrían ser empleados para tal fin, debido a que presentan la capacidad de formar geles en presencia de ciertos agentes de entrecruzamiento (Lin et al., 2013). En este contexto, los hidrogeles son polímeros con alta capacidad de adsorción de diferentes tipos de iones, y pueden obtenerse en forma de films o perlas. Además, cuando son combinados con partículas adsorbentes durante su fabricación, se obtienen mejoras en la remoción de contaminantes y en las propiedades mecánicas finales (Aslam et al., 2018). Entre los materiales más destacados para la formulación de

hidrogeles se encuentran el polivinil alcohol (PVA), conocido por su versatilidad y bajo costo, y el alginato de sodio (ALG), un biopolímero aniónico que forma hidrogeles reversibles en agua en presencia de iones divalentes. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo consistió en sintetizar perlas mixtas de PVA-ALG con bentonita, caracterizar su microestructura y desempeño mecánico, así como evaluar la capacidad de adsorción de las perlas cuando están en contacto con muestras de agua contaminadas.

2. Materiales y métodos

Como matrices poliméricas se emplearon poli(vinil alcohol) PVA, comercial (Ballester S.A.) y Alginato de sodio, Alg (Tetrahedron). Además, se empleó cloruro de calcio CaCl_2 (Tetrahedron), y borato de sodio (Biopak) como agentes de reticulación iónica, respectivamente. Como relleno mineral se empleó una bentonita natural proveniente de la localidad "Los jilgueros" del Departamento de San Rafael, Mendoza. La misma fue sometida a trituración primaria para reducir el tamaño inicial de la roca de cantera. A continuación, se procedió a tamizar la muestra molida utilizando un tren de tamices (Stack Zonytest) y tamiz malla N°40. Este método permitió la eliminación del material no arcilloso, obteniéndose partículas con tamaños menores a $420\mu\text{m}$. Asimismo, se utilizó azul de metileno y agua destilada (ósmosis inversa) para la preparación de las soluciones, suspensiones y curvas de calibrado.

Obtención de los compuestos biorremediadores

A partir de una solución acuosa de PVA (10% m/v), combinada con soluciones de Alg (1% m/v) y Bentonita (5% m/m, respecto a la masa de biopolímero), se obtuvieron perlas por gelación iónica goteando las mismas sobre una solución de CaCl_2 al 2% (m/v), empleando una bomba difusora de jeringa (Apema), a una velocidad de dosificación de $90\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ para asegurar la repetitividad en la técnica de fabricación de los hidrogeles. Las perlas recién formadas se mantuvieron en la solución de CaCl_2 bajo agitación magnética durante 4 horas para asegurar la reticulación completa de la red y pasado este tiempo, se lavaron con agua destilada. Luego, se realizó la inmersión de los hidrogeles en una solución de Borato de Sodio (4% m/v) durante 24 horas siguiendo el procedimiento experimental propuesto por Zain y col (2011). Los hidrogeles obtenidos se denominaron: Alg y PVA-Alg a los hidrogeles

entrecruzados con CaCl_2 y PVA-Alg_# a los hidrogeles entrecruzados con CaCl_2 y Borato de sodio.

Caracterización de los compuestos biorremediadores (PVA-Alg y PVA-Alg_#)

Para cada formulación propuesta se determinó la fracción gel (FG %) a partir de ensayos gravimétricos (ecuación 1).

$$FG (\%) = \frac{m_{sf}}{m_{si}} \times 100 \quad (1)$$

donde, m_{si} y m_{sf} son las masas de las perlas secas antes y después de su inmersión en agua destilada por 4 días. Las propiedades mecánicas primarias de los compuestos se determinaron mediante ensayos de compresión y análisis de perfil de textura (TPA). Para los ensayos de TPA, se colocaron 1,5 g de perlas sobre una base acrílica de 25 mm de diámetro y 6 mm de profundidad, a la cual se le adicionaron 1 ml de agua destilada a fin de evitar el fenómeno de sinéresis, es decir la contracción de las perlas debido a la pérdida de agua durante el proceso de compresión (Voo et al., 2016). Los ensayos se realizaron en un texturómetro TA-XT2i Texture Analyzer (Stable Micro Systems, Reino Unido) equipado con una celda de carga de 25 kg. El programa consistió en dos ciclos de compresión hasta un 30 % de deformación, empleando una sonda de aluminio de 25 mm de diámetro (P25R). Las condiciones de medida del ensayo fueron las siguientes: velocidad de pre y post-ensayo 5 mm s^{-1} , velocidad de ensayo $0,5 \text{ mm s}^{-1}$, fuerza de contacto 0,5N. Previamente el texturómetro se calibró con una pesa de 5 kg. Las determinaciones se realizaron por triplicado para cada una de las formulaciones. Los datos obtenidos se procesaron mediante el uso del software Texture Expert® para determinar las propiedades físicas primarias de los biorremediadores tales como: dureza y elasticidad.

Ensayos de adsorción de los compuestos biorremediadores (PVA-Alg y PVA-Alg_#)

La eficiencia en la remoción de azul de metileno (AM) se determinó por espectrofotometría UV-visible (DR 6000 UV-VIS) siguiendo la metodología de trabajo publicada en trabajos previos del grupo (Morant et al., 2022). Inicialmente se realizó un barrido espectral entre 200 y 800 nm a partir de soluciones testigo de azul de metileno, para determinar el valor de absorbancia máximo, a partir de la cual se realizó una curva de calibrado para diferentes concentraciones de colorante (soluciones testigo).

Por otra parte, para calcular el porcentaje de remoción de colorante, se colocaron 2 g de hidrogel compuesto con 20 mL de solución testigo (3 mg.L^{-1}) bajo agitación magnética. La capacidad de remoción se determinó para diferentes tiempos de contacto (1, 2, 4, 8, 16 y 32 horas) siguiendo los procedimientos reportados en la literatura (Sánchez et al., 2019; González et al., 2016), empleando como blanco, biorremediadores sin bentonita.

La concentración de AM en el sobrenadante se cuantificó a $\lambda = 624 \text{ nm}$ y cada prueba se realizó por triplicado. La cantidad de colorante adsorbido por gramo de biorremediador (q_t) se calculó utilizando la ecuación (2).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (2)$$

Además, el porcentaje de remoción de colorante (R%) se obtuvo a partir de la ecuación (3).

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

donde C_0 y C_t son las cantidades (mg) de AM presentes en la solución antes y después del proceso de adsorción, V el volumen (L) de solución estándar de AM extraída, y W la masa (g) de biorremediador usada en cada ensayo.

Asimismo, para los estudios cinéticos, se tomaron alícuotas del medio de adsorción a diferentes tiempos de contacto, hasta un tiempo máximo de contacto de 32 h. Los datos experimentales se ajustaron a modelos cinéticos de pseudo-primer orden (Ecuación 4) y pseudo-segundo orden (Ecuación 5) para predecir cuál es el proceso de adsorción que presentaron los materiales obtenidos.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad (4)$$

donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de orden pseudo-primer (min^{-1}), q_e y q_t las cantidades de analito adsorbido en equilibrio y en el tiempo t (min), respectivamente. Por otra parte, para el modelo de adsorción de pseudo-segundo orden se empleó la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (5)$$

donde k_2 era la constante de velocidad de adsorción de orden pseudo-segundo ($\text{g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y el resto de los parámetros son los mismos de la Ecuación (4).

3. Resultados y Discusión

Caracterización de los compuestos biorremediadores

En la Tabla 1, se resumen las condiciones de gelación iónica usadas en cada formulación. Los valores de fracción gel calculados mostraron que las perlas sometidas a inmersión en soluciones de cloruro de calcio y borato de sodio, evidenciaron mayores valores de fracción gel respecto a las perlas

obtenidas sólo en presencia de CaCl_2 (~30% mayor para ambas formulaciones). En este sentido, Zain y col. (2011) reportaron que la combinación de CaCl_2 seguido de inmersiones en borato de sodio podrían ayudar a reticular los grupos alcohol presentes en las cadenas adyacentes del PVA con el alginato, proporcionando interacciones covalentes lábiles que podrían conducir a la formación de un copolímero.

Tabla 1. Biorremediadores obtenidos por gelación iónica (etapas de inmersión).

Muestra	CaCl_2 (4 horas)	Bórax (24 horas)	Forma Gel	Fracción Gel (%)
PVA	—	✓	✓	ND*
Alg	✓	—	✓	84.16
PVA-Alg	✓	—	✓	48.45
PVA-Alg#	✓	✓	✓	76.70
PVA-Alg _{5B} #	✓	✓	✓	78.20

*(ND): No pudo determinarse su valor debido a que el hidrogel se disolvió luego de 4 hs en contacto con agua.

A partir de ensayos de compresión y análisis de perfil de textura (TPA), se evaluó la resistencia mecánica de los biorremediadores al proceso de compresión. Los perfiles obtenidos mostraron una curva de tensión-deformación que tiende a elevarse progresivamente hasta alcanzar el porcentaje de

deformación predeterminado en el ensayo. Al liberar la carga aplicada, se observó que la descompresión no presenta el mismo recorrido, dando lugar a un ciclo de histéresis lo cual reveló el comportamiento visco-elástico que presentan los hidrogeles obtenidos (Figura 1).

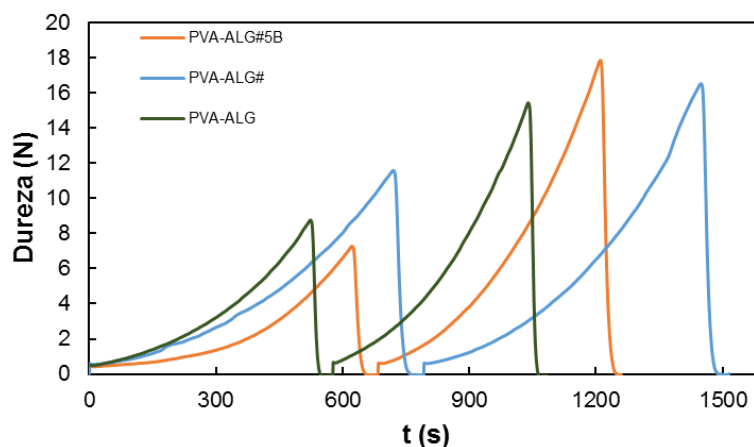


Figura 1. Ensayo de TPA para PVA-Alg, PVA-Alg# y PVA-Alg_{5B}

En la Tabla 2 se resumen los parámetros de TPA obtenidos para las formulaciones propuestas. Con respecto a los valores de dureza calculados, se observó que los hidrogeles de Alg, presentaron pobres propiedades mecánicas, esto podría estar asociado a la baja concentración de biopolímero en la formulación. Por otra parte, para PVA-Alg_# incrementaron su valor en ~40%, respecto a la matriz de PVA-Alg. Este incremento en el valor de fuerza máxima podría estar asociados a la formación de

nuevos enlaces entre las cadenas de PVA y Alg. Sin embargo, para los biorremediadores con 5 % de bentonita (PVA-Alg_{5B}) no se observaron cambios significativos en esta propiedad (respecto a la matriz de PVA-Alg), efecto que debe estudiarse con mayor profundidad. Por último, todos los hidrogeles presentaron valores de elasticidad cercanos a la unidad, demostrando que pueden recuperar su forma original luego de ser sometidos a dos ciclos de compresión.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los biorremediadores obtenidos.

Muestra	Dureza (N)	Elasticidad
Alg	3,4 ± 0,31	0,91 ± 0,01
PVA-Alg	8,6 ± 0,61	0,95 ± 0,01
PVA-Alg _#	11,95 ± 2,05	0,93 ± 0,01
PVA-Alg _{#5B}	7,45 ± 0,64	0,88 ± 0,02

Ensayos de adsorción de los compuestos biorremediadores

En la Tabla 3 se resumen los valores máximos de colorante removido por gramo de muestra

($\text{mg}_{\text{AM}}/\text{g}_{\text{perla}}$), y el porcentaje de remoción luego de 4, 8 y 32 h de tiempo de contacto. Como puede observarse, las formulaciones entrecruzadas con cloruro de calcio y borato de sodio lograron remover casi la totalidad del colorante inicial.

Tabla 3. Azul de metileno adsorbido y porcentaje de remoción

Muestra	mg AM ads . g ⁻¹ perlas			Remoción AM (%)		
	4 h	8 h	32 h	4 h	8 h	32 h
Alg	1,63	1,71	1,78	54,47	57,13	59,35
PVA-Alg _#	2,78	2,81	2,96	92,55	93,66	98,68
PVA-Alg _{#5B}	2,86	2,86	2,87	95,63	95,63	99,00

Asimismo, las muestras con bentonita removieron mayores porcentajes de colorante durante las primeras horas de contacto. Además, las perlas de Alg sólo pudieron eliminar 59,3% del colorante inicial, demostrando la importancia de incorporar rellenos minerales para alcanzar la completa remoción de contaminantes en muestras de agua dulce. La Figura 4 muestra la cantidad de colorante adsorbido por gramo de biorremediador para

diferentes tiempos de contacto su ajuste cinético. Como se muestra en la Figura 4a, todas las formulaciones presentaron una rápida adsorción inicial del colorante durante los primeros 100 min, alcanzando el tiempo de equilibrio alrededor de 300 min (5 h de tiempo de contacto). En este sentido, para las perlas entrecruzadas con borato y en presencia de bentonita este efecto fue mayor. Por otra parte, los datos experimentales se ajustaron con

éxito al modelo cinético de pseudo-segundo orden, obteniéndose valores de R^2 mayores a 0,99 (Figura 4b). En este modelo, la adsorción química es la etapa

controlante del proceso de adsorción e indica que los fenómenos de transferencia de masa en la solución son despreciables.

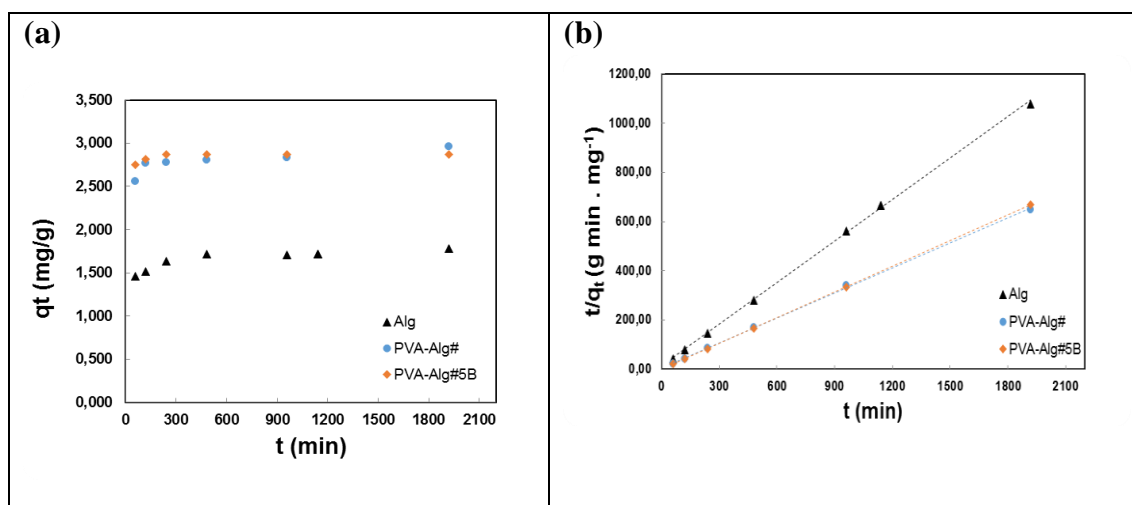


Figura 4. (a) Colorante adsorbido por gramo de biorremediador y (b) cantidad de azul de metileno adsorbido para diferentes tiempos de contacto.

Tabla 4. Modelos cinéticos de adsorción de azul de metileno

Muestra	R^2 pseudo primer orden	R^2 pseudo segundo orden
Alg	0,92	0,99
PVA-Alg#	0,87	0,99
PVA-Alg#5B	0,96	1,00

4. Conclusiones

Los resultados preliminares obtenidos mostraron que la combinación de diversas etapas de gelación iónica mejora significativamente el rendimiento mecánico de la matriz de alginato. Además, la incorporación de rellenos minerales permitió eliminar el 99% del colorante inicial luego de 32 horas de contacto. Finalmente, se determinó que los biorremediadores obtenidos se ajustaron a un modelo de adsorción de pseudo-segundo orden, confirmando que la etapa controlante del proceso es la adsorción química, siendo despreciables los fenómenos de transferencia de masa en la solución.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Cuyo (SIIP 06/L006-T1) y al Consejo Nacional de

Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo.

6. Referencias

- Aslam Muhammad, Kalyar Mazhar Ali, Raza Zulfiqar Ali (2018). Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* 58, 2119– 2132. <https://doi.org/10.1002/pen.24855>
- Das Sumistha, Sen Biswarup, Debnath Nitai (2015). Recent trends in nanomaterials applications in environmental monitoring and remediation. *Environmental Science and Pollution Research* 22 18333– 18344. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5491->

- 6
- Documentación Remediación Sierra Pintada - Gobierno de Mendoza. <https://www.mendoza.gov.ar/dpa/documentacion-remediacion-sierra-pintada/>.
- Gonzalez Jimena S., Ponce Alejandra, Alvarez Vera A. (2016). Preparation and characterization of poly (vinylalcohol) / bentonite hydrogels for potential wound dressings. *Advanced Materials Letters* 7(12):979-985. <https://doi.org/10.5185/amlett.2016.6888>
- Gupta Pratima, Diwan Batul (2017). Bacterial Exopolysaccharide mediated heavy metal removal: A Review on biosynthesis, mechanism and remediation strategies. *Biotechnology Reports* 13 58–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.btre.2016.12.006>
- Lin Shihong, Huang Rixiang, Cheng Yingwen, Liu Jie, Lau Boris L.T., Wiesner Mark R. Silver (2013) Nanoparticle-alginate composite beads for point-of-use drinking water disinfection. *Water Research* 47 3959–3965. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.005>
- Momina, Ahmad Kafeel (2023). Feasibility of the adsorption as a process for its large scale adoption across industries for the treatment of wastewater: Research gaps and economic assessment. *Journal of Cleaner Production*, 388, 136014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136014>
- Morant Mónica Alejandra, Horst María Fernanda, Giaroli Maria Carolina, Rodríguez Mario Humberto, Ninago Mario Daniel (2022). Synthesis and Characterization of Alginate/Bentonite Hydrogels. *Macromolecular Symposia* 406, 2100514. <https://doi.org/10.1002/masy.202100514>
- Sanchez Laura M., Alvarez Vera A., Ollier Romina P. (2019) Acid-treated Bentonite as filler in the development of novel composite PVA hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science* 136, 47663. <https://doi.org/10.1002/app.47663>
- Voo Wan-Ping, Ooi Chien-Wei, Islam Aminul, Tey Beng-Ti (2016). Calcium alginate hydrogel beads with high stiffness and extended dissolution behavior. *European Polymer Journal* 75, 343-353. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.12.029>
- Zain Nor Azimah Mohd, Suhaimi Mohd Suardi, Idris Ani (2011). Development and modification of PVA–alginate as a suitable immobilization matrix. *Process Biochemistry*, 46, 2122-212. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.08.010>