



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

Utilización de polímeros de impresión molecular en la preparación de adsorbentes: ensayos de aplicabilidad utilizando un colorante modelo

Utilización de polímeros de impresión molecular na preparación de adsorbentes: ensaios de aplicabilidade utilizando un colorante modelo

Use of molecularly imprinted polymers in the preparation of adsorbents: applicability tests using a model dye

Inés Piñeles Seijo

Curso: 2021 - 2022.

Convocatoria: (Julio)

*Directores: José Luis Barriada Pereira
José Manuel López Vilariño*

ÍNDICE

RESUMEN	1
RESUMO	2
ABSTRACT	3
CRONOGRAMA	4
1. OBJETIVOS	5
2. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	6
2.1. PROBLEMAS ASOCIADOS A LOS COLORANTES COMO CONTAMINANTES DEL MEDIO AMBIENTE	6
2.2. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN	7
2.2.1. <i>Influencia del pH</i>	7
2.2.2. <i>Estudios cinéticos</i>	7
2.2.3. <i>Isoterma de adsorción</i>	9
2.3. AZUL DE METILENO.....	10
2.4. QUITINA.....	10
2.5. POLÍMEROS DE IMPRESIÓN MOLECULAR.....	11
2.5.1. <i>Proceso de síntesis</i>	12
2.5.2. <i>Interacciones que tienen lugar en la formación de los polímeros impresos</i>	13
2.5.3. <i>Elección de los compuestos que formarán los polímeros impresos</i>	14
3. PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1. REACTIVOS USADOS DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL	16
3.2. DISPOSITIVOS USADOS DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	17
3.3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS IMPRESOS MOLECULARMENTE	17
3.4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN	23
3.4.1. <i>Influencia del pH: NIPs, MIPs y Quitina</i>	25
3.4.2. <i>Estudios cinéticos</i>	27
3.4.3. <i>Isotermas de adsorción</i>	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1. OBTENCIÓN DE LOS MIPs Y NIPs.....	29
4.2. INFLUENCIA DEL PH: NIPs	29
4.3. INFLUENCIA DEL PH: MIPs Y QUITINA	29
4.4. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN	30
4.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	33
5. CONCLUSIONES	36
CONCLUSIONS	37
CONCLUSIONS	38
6. BIBLIOGRAFÍA	39

Resumen

En los últimos años ha ido incrementando la preocupación de la sociedad por la contaminación ambiental. El empleo de colorantes en diversas áreas industriales ocasiona una importante contaminación generada por el vertido de estos a aguas naturales. La mayoría de los colorantes son compuestos orgánicos que resultan muy dañinos para el medio ambiente y los seres vivos. Por ello, crece el interés en la búsqueda de métodos de descontaminación efectivos y sostenibles, dando paso a los procesos de adsorción.

Este proyecto se centra en la eliminación de azul de metileno en disolución mediante procesos de adsorción. Para llevarlo a cabo, se comienza por el diseño y la síntesis de polímeros de impresión molecular para su uso como adsorbentes. Como material adsorbente se propuso también la quitina, que es un biopolímero natural.

Una vez obtenidos los materiales adsorbentes, se estudia la eficacia de la eliminación de dicho colorante realizando ensayos para evaluar el efecto que pH en el proceso de adsorción. En vista de los resultados obtenidos, se escogieron los dos materiales que proporcionaron una mayor eliminación y con estos se continuó con diferentes ensayos para analizar el tiempo requerido para eliminar dicho colorante usando diferentes modelos cinéticos y el estudio del equilibrio de adsorción mediante isothermas de adsorción.

Se obtuvieron buenos resultados para el proceso de adsorción, ya que a pesar de observarse que el proceso de eliminación para ambos materiales es lento, en uno de los casos se consigue eliminar un 95,7% de azul de metileno tras 420 minutos de reacción trabajando a pH 9, y en el otro caso se consigue eliminar un 90,9% de azul de metileno a los 300 minutos trabajando a pH 7, partiendo de disoluciones en las cuales la concentración inicial de azul de metileno era de 34 mg/L.

Palabras clave: Adsorción, adsorbente, adsorbato polímeros de impresión molecular (MIPs), polímeros no impresos molecularmente (NIPs), molécula plantilla, monómero funcional, selectividad, especificidad, quitina, azul de metileno, espectrofotometría UV-visible, pH, cinética, isoterma.

Resumo

Nos últimos anos foi incrementando a preocupación da sociedade pola contaminación ambiental. O emprego de colorante en diversas áreas industriais ocasiona unha importante contaminación xerada pola vertedura destes a augas naturais. A maioría dos colorantes son compostos orgánicos que resultan moi daniños para o medio ambiente e os seres vivos. Por iso, crece o interese na procura de métodos de descontaminación efectivos e sostibles, dando paso aos procesos de adsorción.

Este proxecto céntrase na eliminación de azul de metileno en disolución mediante procesos de adsorción. Para levalo a cabo, comézase polo deseño e a síntese de polímeros de impresión molecular para o seu uso como adsorbentes. Como material adsorbente propúxose tamén a quitina, que é un biopolímero natural.

Unha vez obtidos os materiais adsorbentes, estúdase a eficacia da eliminación de dito colorante realizando ensaios para avaliar o efecto que pH no proceso de adsorción. En vista dos resultados obtidos, escolléronse os dous materiais que proporcionaron unha maior eliminación e con estes continuouse con diferentes ensaios para analizar o tempo requirido para eliminar dito colorante usando diferentes modelos cinéticos e o estudo do equilibrio de adsorción mediante isothermas de adsorción.

Obtivéronse bos resultados para o proceso de adsorción, xa que a pesar de observarse que o proceso de eliminación para ambos os materiais é lento, nun dos casos conséguese eliminar un 95,7% de azul de metileno tras 420 minutos de reacción traballando a pH 9, e no outro caso de consegue eliminar un 90,9% de azul de metileno aos 300 minutos traballando a pH 7, partindo de disolucións nas cales a concentración inicial de azul de metileno era de 34 mg/L.

Palabras clave: Adsorción, adsorbente, adsorbato polímeros de impresión molecular (MIPs), polímeros non impresos molecularmente (NIPs), molécula plantilla, monómero funcional, selectividade, especificidade, quitina, azul de metileno, espectrofotometría UV-visible, pH, cinética, isoterma.

Abstract

In recent years, society has become increasingly concerned about environmental pollution. The use of dyes in various industrial areas causes significant pollution generated by the discharge of these dyes into natural waters. Most dyes are organic compounds that are very harmful to the environment and to living beings. For this reason, interest is growing in the search for effective and sustainable decontamination methods, giving way to adsorption processes.

This project focuses on the elimination of methylene blue in solution by means of adsorption processes. To do so, it starts with the design and synthesis of molecularly imprinted polymers for use as adsorbents. Chitin, which is a natural biopolymer, was also proposed as an adsorbent material.

Once the adsorbent materials were obtained, the efficiency of the removal of the dye was studied by carrying out tests to evaluate the effect of pH on the adsorption process. In view of the results obtained, the two materials that provided the best removal were chosen and with these, different tests were carried out to analyse the time required to remove the dye using different kinetic models and the study of the adsorption equilibrium by means of adsorption isotherms.

Good results were obtained for the adsorption process, since in spite of the fact that the elimination process for both materials is slow, in one of the cases 95,7% of methylene blue was eliminated after 420 minutes of reaction working at pH 9, and in the other case 90,9% of methylene blue was eliminated after 300 minutes working at pH 7, starting from solutions in which the initial concentration of methylene blue was 34 mg/L.

Keywords: Adsorption, adsorbent, adsorbate, molecularly imprinted polymers (MIPs), non-molecularly imprinted polymers (NIPs), template molecule, functional monomer, selectivity, specificity, chitin, methylene blue, UV-visible spectrophotometry, pH, kinetics, isotherm.

Cronograma

Actividades	Semana															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Búsqueda bibliográfica	■	■														
Síntesis de los NIPs			■	■												
Síntesis de los MIPs					■	■	■									
Calibrados						■	■									
Influencia del pH NIPs						■										
Influencia del pH MIPs							■									
Estudios cinéticos del MIP ACG-MAA								■								
Isotermas de adsorción del MIP ACG-MAA									■							
Estudios cinéticos del MIP ACG-ITA									■							
Isotermas de adsorción del MIP ACG-ITA									■	■						
Redacción de la memoria											■	■	■	■	■	■

1. Objetivos

En este proyecto el objetivo principal se basa en la búsqueda y el estudio de un material de bajo coste que sea capaz de eliminar de manera efectiva azul de metileno en disolución mediante procesos de adsorción.

Para conseguir este objetivo principal, se necesitan llevar a cabo los siguientes objetivos secundarios:

- Diseño y síntesis de polímeros no impresos molecularmente (NIPs).
- Estudio del proceso de eliminación de azul de metileno con NIPs para la verificación de que no tiene lugar una adsorción no específica.
- Diseño y síntesis de polímeros impresos molecularmente en forma de polvos (MIPs).
- Estudios de adsorción para la eliminación de azul de metileno de una disolución usando como adsorbentes la quitina y los MIPs sintetizados. Para ello los estudios que se realizan son:
 - Estudio de la influencia del pH.
 - Estudios cinéticos.
 - Isotermas de adsorción.

2. Introducción y antecedentes

2.1. Problemas asociados a los colorantes como contaminantes del medio ambiente

Hoy en día un tema de gran preocupación para la sociedad es la contaminación ambiental, uno de los principales factores a los que se debe es la presencia de colorantes en el medio ambiente.

Desafortunadamente, el vertido de colorantes en aguas naturales ha crecido en los últimos años a causa del desarrollo de industrias como la papelera, la textil, o la de la impresión, donde se le da una gran aplicación a los colorantes como tintes. En estas para el uso y tratamiento de tintes se emplean grandes volúmenes de agua que acaban por dar lugar a las aguas residuales que pasan a formar parte de la naturaleza siendo vertidas a ríos, mares o lagos¹.

La mayor parte de los colorantes son compuestos orgánicos de elevada toxicidad, por lo que, su presencia en las aguas naturales no solo afecta a la calidad del agua por su coloración, sino que también por los efectos adversos que produce en la naturaleza y en los seres vivos.

Durante años se han desarrollado y estudiado métodos físicos, químicos y biológicos para eliminación de colorantes, sin embargo, la gran mayoría no fueron adecuados para recibir un uso a nivel industrial².

Uno de los métodos que resultó ser superior a muchas otras técnicas analizadas fue la adsorción¹. La adsorción es un método usado en el tratamiento de aguas residuales, es sencillo y puede resultar muy eficaz y económico³. Esto hace que crezca un interés en búsqueda de materiales adsorbentes de bajo coste para dar pie a métodos de adsorción sostenibles y eficaces a niveles industriales y a largo plazo.

Por tanto, en este Trabajo de Fin de Grado se ha optado por realizar estudios para tratar de eliminar azul de metileno en disolución, ya que este es un colorante muy usado en diferentes áreas industriales. Para el desarrollo de este trabajo se realizan diferentes tipos de estudios de adsorción usando como adsorbentes diferentes materiales. Por un lado, se usa como adsorbente la quitina, que es un compuesto natural que ha proporcionado buenos resultados en la eliminación de otros colorantes⁴, y por otro se diseñan y se sintetizan polímeros impresos molecularmente, los cuales actúan como materiales adsorbentes presentando unas propiedades de reconocimiento selectivas y específicas hacia el analito de interés⁵.

2.2. Estudios de adsorción

La adsorción es un proceso de separación en equilibrio, está basado en un fenómeno físico en el cual se ponen en contacto un adsorbato con un material adsorbente, el adsorbato mediante interacciones electrostáticas o no electrostáticas se adhiere a la superficie del material adsorbente dando lugar a un proceso de adsorción reversible².

En los procesos de adsorción influyen varios factores a la hora de analizar la capacidad de adsorción de un material. Entre los factores que principalmente afectan a este fenómeno son el pH, el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio, la estabilidad del material adsorbente y el tamaño de las partículas de adsorbente⁶.

Por tanto, para analizar los parámetros que afectan a la adsorción se llevan a cabo diferentes tipos de estudios.

2.2.1. Influencia del pH

En la capacidad de adsorción en un material entran en juego varios factores, entre ellos se encuentra el pH.

El pH de la disolución influye de forma directa en el proceso de adsorción ya que afecta a la carga superficial de los adsorbentes, al grado de ionización, y a la especiación del contaminante.

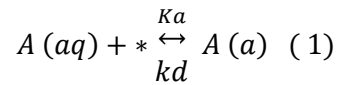
Un cambio en el pH produce la disociación de los grupos funcionales que se encuentran en los sitios de unión del adsorbente, lo que supone una variación en la cinética de la reacción y en el equilibrio de adsorción⁶.

Por lo que, es importante determinar las condiciones de adsorción más favorables respecto al pH, realizando experimentos de adsorción en los que se varía este factor, y tener un control de este parámetro durante el ensayo.

2.2.2. Estudios cinéticos

Los procesos de adsorción dependen del tiempo, por tanto, es importante conocer la cinética del proceso ya que esta proporciona información acerca de los cambios en la concentración de las sustancias que deben de ser adsorbidas, por lo que, los estudios cinéticos sirven para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio durante la adsorción.

Considerando la adsorción y desorción de un soluto A que se encuentra en disolución, como se ve reflejado en la ecuación 1⁷:



Se desarrollan los modelos cinéticos que se presentan a continuación para el estudio de la velocidad de los procesos de adsorción.

Modelos cinéticos de adsorción

- Ecuación de velocidad de pseudo-primer orden:

Para describir el proceso cinético se usa la ecuación de velocidad de primer orden de Lagergren (ecuación 2)⁷.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Donde, q_e y q_t son las capacidades de adsorción en equilibrio y a tiempo t (min) respectivamente, y en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y k_1 es la constante de pseudo-primer orden en (min^{-1}).

Si se integra la ecuación 2, estableciendo como límites de integración que $q_t=0$ a $t=0$, y $q_t=q_t$ a $t=t$, se obtiene la siguiente ecuación 3:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (3)$$

de manera que, reorganizando la ecuación 3, se consigue la siguiente linealización⁷:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

- Ecuación de velocidad de pseudo-segundo orden:

Para deducir la ecuación de velocidad, se parte de la ecuación 5⁷:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Donde, q_e , q_t y t son los parámetros descritos anteriormente, y k_2 es la constante de pseudo-segundo orden en ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

La ecuación 5 se reordena para dar lugar a la ecuación 6:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (6)$$

se integra la ecuación 6, estableciendo como límites de integración, $q_t=0$ a $t=0$, y $q_t=q_t$ a $t=t$:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

la ecuación 7, se puede reordenar para dar lugar a la ecuación 8, de forma linealizada⁷:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2 t} + \frac{1}{q_e} \quad (8)$$

2.2.3. Isotherma de adsorción

Durante el estudio de un proceso de adsorción, es importante conocer que ocurre al alcanzar equilibrio para poder determinar de la capacidad máxima de adsorción que tiene un adsorbente, para ello se emplean las isotermas de adsorción.

Hay múltiples modelos que describen las isotermas de adsorción, sin embargo, el modelo de Langmuir es un modelo que se usa con frecuencia para la determinación de los parámetros de una isoterma⁸.

El modelo de Langmuir se basa en que la adsorción ocurre en los huecos específicos de un adsorbente, una vez que un hueco es ocupado por una molécula de adsorbato, dicho hueco no puede dar lugar a la adsorción de más moléculas de adsorbato. Langmuir supone una adsorción en monocapa que se satura en cuanto cada sitio recibe una molécula de adsorbato. El equilibrio se alcanza tras conseguir eliminar todo el adsorbato presente en una disolución o bien con la saturación, cuando ya no es posible que se produzca más adsorción debido a que todos los huecos se encuentran ocupados por una molécula de adsorbato.

A continuación, se presenta la ecuación que describe el modelo mencionado anteriormente⁹:

$$q_e = \frac{Q_{max} K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e} \quad (9)$$

donde, el parámetro q_e está definido previamente, mientras que C_e es la concentración de adsorbato en equilibrio en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_{max} es la capacidad máxima de adsorción en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y K_{ads} es la constante de Langmuir relacionada con la capacidad de adsorción en ($\text{mg}^{-1}\cdot\text{g}$).

2.3. Azul de metileno

El azul de metileno o cloruro de metiltionina es un colorante orgánico catiónico cuya estructura química se puede observar en la Figura 1. Este tiene un amplio campo de aplicación ya que se emplea en actividades terapéuticas, en el desarrollo de fármacos, para investigaciones de infecciones y en la tinción de papel, algodón y más materiales, entre otras. Cabe destacar una importante función del colorante y es su empleo al tratar la enfermedad de Alzheimer ya que se ha demostrado su capacidad de frenar el deterioro cognitivo que causa esta enfermedad¹⁰.

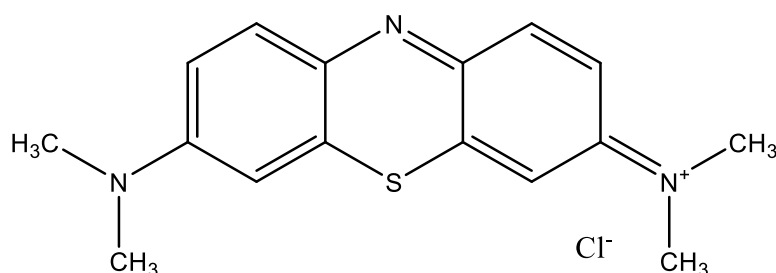


Figura 1. Estructura del azul de metileno. Elaborado en ChemDraw.

Por otro lado, la gran variedad de aplicaciones que presenta el azul de metileno hace que se generen al año gran cantidad de aguas residuales donde este se encuentra presente, por tanto, a su vez se convierte en una de las principales fuentes de contaminación del medio ambiente, causando efectos nocivos en la naturaleza y en los seres vivos².

2.4. Quitina

La quitina es un polímero natural muy abundante que principalmente está presente en los crustáceos, insectos y hongos.

Este polímero, presenta una serie de propiedades como que es biodegradable, tiene capacidad antibacteriana y de cicatrización de heridas o una elevada capacidad de adsorción entre otras, que le hacen tener una gran aplicación en diversas áreas de investigación como la tecnología de los alimentos, microbiología, administración de fármacos, etc.

En el presente trabajo la decisión de probar si la quitina resulta eficaz en la eliminación de azul de metileno en disolución se debe a su elevada capacidad de adsorción ya que

se mostró en investigaciones previas donde resultó actuar de manera correcta en la eliminación de otros colorantes⁴.

En la Figura 2 se observa la estructura de este biopolímero, que consta de monómeros de N-acetilglucosamina.

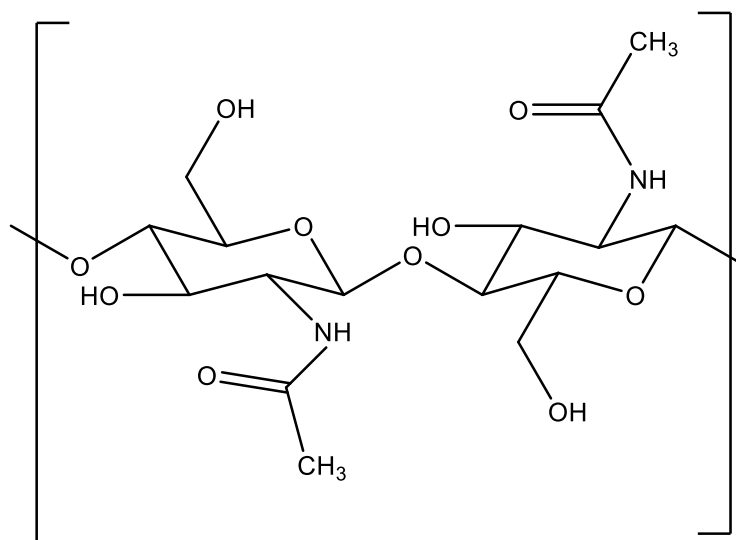


Figura 2. Estructura de la quitina. Elaborada en el ChemDraw.

2.5. Polímeros de Impresión Molecular

La impresión molecular es una técnica que se basa en la obtención de materiales estables con capacidades específicas y selectivas para el reconocimiento de los analitos de interés, estos materiales reciben el nombre de polímeros de impresión molecular.

Los polímeros impresos están diseñados para el reconocimiento específico y la unión selectiva del analito de interés, que se conoce como molécula plantilla. La capacidad de reconocimiento molecular que presentan estos polímeros se debe a que en su estructura se encuentran unas cavidades complementarias en forma, tamaño y funcionalidad con la molécula plantilla y que también sirven para el reconocimiento de moléculas que posean estructuras análogas a esta¹¹.

Hoy en día los polímeros de impresión molecular gracias a sus altas capacidades de reconocimiento molecular presentan gran variedad de aplicaciones, entre ellas cabe destacar su función como sensores, como anticuerpos artificiales o pueden emplearse para la extracción en fase sólida. Esta última aplicación ha ido avanzando ampliamente

en los últimos años, dándole a estos polímeros un potencial uso como adsorbentes selectivos¹¹.

2.5.1. Proceso de síntesis

El proceso de síntesis de los polímeros impresos se puede dividir en tres etapas principales, estas se describen de forma esquematizada en la Figura 3.

La primera etapa de la síntesis recibe el nombre de **pre-polimerización** y consiste en poner en contacto una molécula plantilla con un monómero con grupos funcionales complementarios y estos se disuelven en el disolvente adecuado para dar lugar a la creación de un complejo monómero-plantilla conocido como complejo de pre-polimerización. La siguiente etapa se conoce como **polimerización** y consiste en la adición a la mezcla de reacción anterior un entrecruzador y un iniciador radicalario, el entrecruzador tiene como función formación de la red tridimensional polimérica, mientras que el iniciador radicalario tiene como labor acelerar el comienzo de la reacción de polimerización.

Una vez sintetizado el polímero impreso tiene lugar la etapa de **lavado**, en la cual tiene lugar la formación de las cavidades que le proporcionan al polímero sus habilidades para el reconocimiento molecular. En la etapa de lavado se emplean dos disolventes, el primero tiene como función eliminar los restos de molécula plantilla que no han llegado a polimerizar, y el segundo se utiliza para la eliminación de la plantilla de la red polimérica generando las cavidades que actuarán como puntos de unión selectivos hacia los analitos de interés¹².

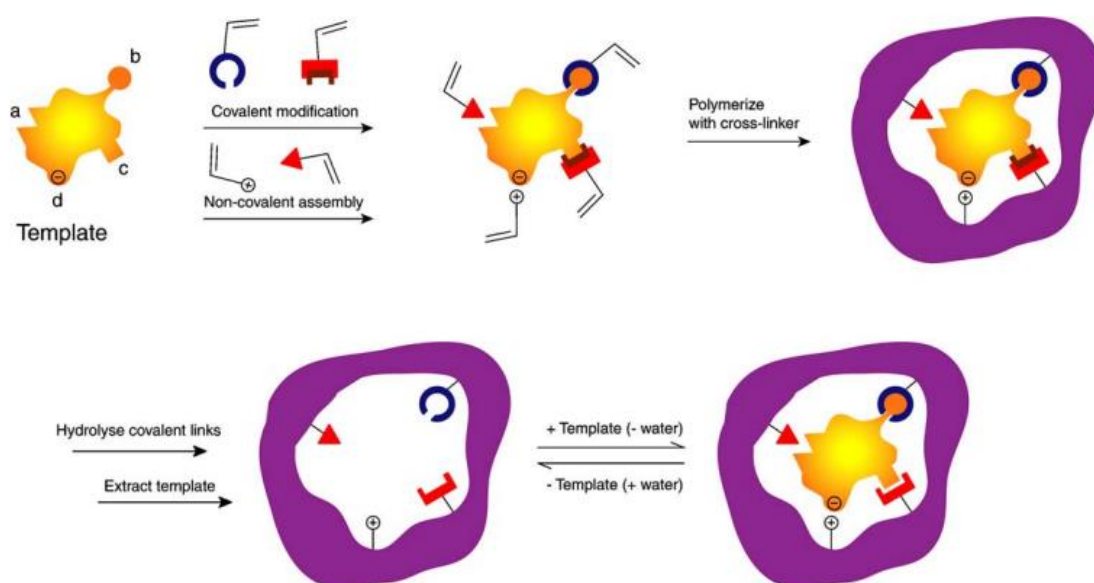


Figura 3. Esquema de la síntesis de polímeros de impresión molecular¹².

La síntesis de estos materiales se puede llevar a cabo mediante dos tipos de polimerización: pulverizado o en pastillas.

En la polimerización en forma de polvos se forman unas partículas esféricas que presentan una gran capacidad y buena distribución de puntos de unión del analito con el polímero. Esta técnica de polimerización es sencilla y da lugar a un elevado rendimiento en la polimerización¹³.

La polimerización en pastillas también es una técnica sencilla en la que se puede adaptar la forma y el tamaño del polímero al tipo de muestra al que será aplicado. Para llevar a cabo esta técnica se diseñan diferentes dispositivos en los cuales se introduce la mezcla de pre-polimerización y esta se introduce en la estufa a una determinada temperatura¹⁴.

Mientras que en la polimerización en forma de polvos es necesario emplear un exceso de disolvente, para la polimerización en pastillas es necesario emplear el mínimo volumen posible y que el complejo de pre-polimerización no sea volátil.

2.5.2. Interacciones que tienen lugar en la formación de los polímeros impresos

A la hora de sintetizar polímeros de impresión molecular, las primeras interacciones establecidas entre los reactivos son entre el monómero funcional y la molécula plantilla para dar lugar a la formación del complejo monómero-plantilla previo a que comience la polimerización.

Las interacciones que forman dicho complejo de pre-polimerización se encuentran relacionadas con la posterior afinidad y selectividad que tendrán las cavidades formadas tras el proceso de polimerización, por tanto, afectan de manera directa a la capacidad de reconocimiento que presenten los polímeros impresos, hacia los materiales de interés a reconocer o para los que se han diseñado.

La unión se puede llevar a cabo mediante enlaces covalentes, enlaces no covalentes o coordinación de iones metálicos.

Los enlaces covalentes le dan al complejo una estabilidad mayor, ya que son enlaces más fuertes. Sin embargo, la formación de enlaces no covalentes es lo más frecuente ya que consta de un autoensamblaje de forma no covalente entre la molécula plantilla y el monómero para dar lugar al complejo, y posteriormente la extracción de la plantilla, la

cual es más sencilla con enlaces no covalentes ya que no tienen tanta fortaleza como los covalentes.

El hecho de que las uniones establecidas entre el monómero y la plantilla sean no covalentes, hace que, una vez formado el complejo, a la hora de reconocer y formar una unión con los analitos, la interacción que tenga lugar sea también no covalente en este caso¹¹.

2.5.3. Elección de los compuestos que formarán los polímeros impresos

Se comienza por la elección de la molécula plantilla, la cual va a actuar como molde para la formación de los sitios de unión, por tanto, su funcionalidad y su estructura van a definir las propiedades de reconocimiento molecular del polímero dándole la capacidad de detectar la propia molécula plantilla o moléculas cuyas estructuras sean parecidas.

Como molécula plantilla se suele usar el analito de interés a ser detectado, sin embargo, cabe la posibilidad de que no sea posible su empleo en la síntesis del polímero, en ese caso como sustituto de la molécula plantilla se utiliza un `mimic template` que es un análogo estructural del analito objetivo.

El monómero se ha de escoger en función de la molécula plantilla, pues tiene que presentar grupos funcionales complementarios a los de la molécula plantilla para que se establezcan interacciones fuertes entre ambos y poder dar lugar a complejos monómero-plantilla altamente estables. Cuanto mayor sea el número de enlaces que se formen en el complejo, la unión será más específica. Cabe destacar que es necesario emplear un exceso de monómero funcional, esto se debe a que las constantes de equilibrio para la formación de los MIPs son bastante bajas, por tanto, con un exceso de monómero se ayuda a desplazar el equilibrio hacia la formación del polímero. Se utiliza en proporciones 1:4 (molécula plantilla:monómero), ya que un exceso abundante puede dar lugar a interacciones no específicas con los analitos¹¹.

El agente entrecruzante tiene como función la formación de la red polimérica, por lo que afecta directamente a la capacidad de reconocimiento y selectividad del polímero, ya que el entrecruzador va a definir la morfología del polímero y con ello el volumen y tamaño de los poros donde tendrán lugar las uniones de los analitos. También es el encargado de dar estabilidad mecánica al material ya que estabiliza los puntos de unión. Para la obtención de un buen polímero impreso, es importante añadir un exceso de entrecruzador sobre la molécula plantilla y el monómero, siendo la relación habitual

1:4:20 (plantilla:monómero:entrecruzador). Sin embargo, un gran exceso daría lugar a un polímero de gran rigidez¹⁵.

El disolvente de la reacción es el que determina la interacción plantilla- monómero, por tanto, la naturaleza de este es importante. Conviene usar disolventes apróticos para que tengan lugar fuertes interacciones polares como son los enlaces de hidrogeno o interacciones electrostáticas¹¹.

Por otro lado, es necesario incorporar un iniciador radicalario, para ayudar a alcanzar una velocidad de formación de radicales adecuada. El iniciador más usado es el AIBN o 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo).

Como se puede apreciar, la elección de la composición de los reactivos para la síntesis de polímeros de impresión molecular no es sencilla, para conseguir la mejor combinación plantilla-monómero, antes de realizar la síntesis de un polímero, en ocasiones se realizan cálculos computacionales donde se optimizan una serie de parámetros para la obtención del polímero adecuado. Entre otros, los parámetros principales a tener en cuenta para optimizar con los cálculos computacionales son la estequiometría plantilla-monómero, y la energía de los enlaces que se forman en el complejo, ya que estos se tendrán que romper cuando se elimine la molécula plantilla, por tanto, se busca una energía de enlace no muy elevada para facilitar la separación¹⁶.

3. Parte experimental

Antes de comenzar a describir el proceso experimental, cabe destacar que se usarán una serie de abreviaturas para hacer referencia a los polímeros impresos o no impresos empleados en este trabajo, estas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Abreviaturas para cada uno de los polímeros.

MIPs		NIPs	
Mimic template - monómero	Abreviatura	Monómero	Abreviatura
Ácido gálico- Ácido metacrílico	ACG-MAA	Ácido metacrílico	MAA
Ácido gálico- Ácido itacónico	ACG-ITA	Ácido itacónico	ITA
Ácido gálico- Metacrilato de hidroxietilo	ACG-HEMA	Metacrilato de hidroxietilo	HEMA

3.1. Reactivos usados durante el proceso experimental

Para llevar a cabo la parte experimental de este proyecto se usan los siguientes reactivos:

- Azul de metileno (Panreac)
- Ácido gálico monohidrato (Scharlau)
- Ácido metacrílico
- Ácido itacónico (Alfa Aesar, 99%)
- Metacrilato de hidroxietilo
- Etilenglicoldimetacrilato
- AIBN (2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo)) (Fluka)
- Acetona (Scharlau)
- Acetonitrilo (Scharlau)
- Metanol (Fisher Chemical, >= 99,9%)
- Amoníaco (Scharlau, 25%)
- Ácido clorhídrico (Panreac, 37%)
- Hidróxido de sodio (Panreac, 97%)

3.2. Dispositivos usados durante el proceso experimental

Para el desarrollo del proceso experimental también se utilizan los aparatos mencionados a continuación:

- Estufa de aire (Mettler)
- Ultrasonidos (Branson 1800)
- Agitador de cabeza (Velp Scientifica Stirrer DLS)
- Agitador orbital (SkyLine Digital Orbital Shaker DOS-20M)
- Placa calefactora y con control de temperatura (IKA RCT basic)
- pHmetro (HANNA HI 8424)
- Espectrofotómetro UV-Visible de haz sencillo (Zuzi Spectrophotometer model 4211/20)
- Espectrofotómetro UV-Visible de doble haz (CARY 100 Bio UV-Visible Spectrophotometer)

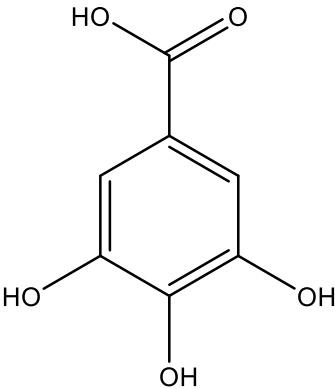
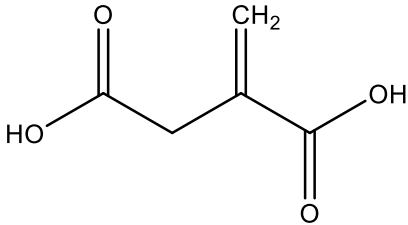
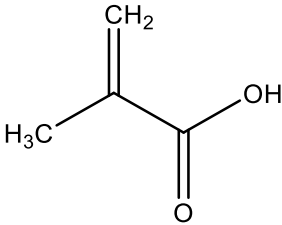
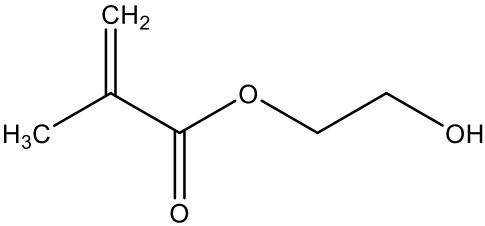
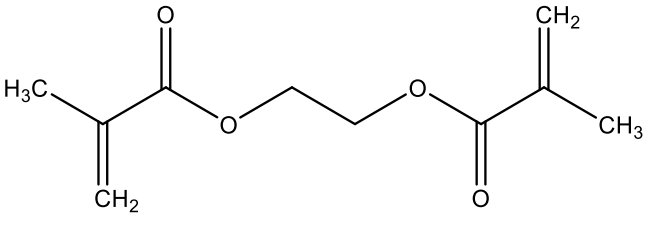
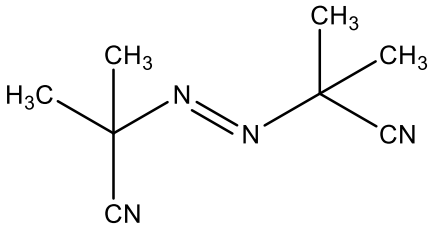
3.3. Síntesis de polímeros impresos molecularmente

Para llevar a cabo la síntesis de los polímeros impresos molecularmente, se seleccionan los componentes que participaran en su síntesis y que se pueden observar en la Tabla 2. Se decide llevar a cabo la síntesis en polvo de estos polímeros.

Cabe destacar que como molécula plantilla no se escoge azul de metileno, se opta por usar un 'mimic template', ya que resulta una opción más económica para la obtención del polímero, y es menos dañino en base a la seguridad de las personas y la contaminación. Como 'mimic template' se emplea el ácido gálico ya que este se suele dar buenos resultados en su empleo como molécula plantilla para la síntesis de polímeros impresos molecularmente según se ha mostrado en estudios anteriores¹¹.

Además, cabe destacar que para el desarrollo de este trabajo no se hace uso de los cálculos computacionales ya que los monómeros funcionales para la síntesis de cada uno de los polímeros fueron proporcionados por personal del laboratorio.

Tabla 2. Identificación de las moléculas a estudiar. Estructuras elaboradas en ChemDraw.

Función	Nombre	Estructura
`Mimic template`	Ácido gálico	
Monómeros	Ácido itacónico	
	MAA (Ácido metacrílico)	
	HEMA (Metacrilato de hidroxietilo)	
Entrecruzador	EGDMA (Etilenglicoldimetacrilato)	
Iniciador radicalario	AIBN (2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo))	

Las cantidades empleadas de cada reactivo para la polimerización, en la síntesis de los diversos polímeros, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3. Reactivos y cantidades usados para la síntesis de los MIPs.

Función	Reactivos	MIP ACG- MAA	MIP ACG- ITA	MIP ACG- HEMA
‘Mimic template’	Ácido gálico	0,1264 g	0,1264 g	0,1264 g
	Ácido metacrílico	285 µL	-	-
Monómeros	Ácido itacónico	-	0,46 g	-
	Metacrilato de hidroxietilo	-	-	285 µL
Disolvente	Acetona/Acetonitrilo (3:1)	50 mL	50 mL	50 mL
Entrecruzador	EGDMA	3 mL	3 mL	3 mL
Iniciador radicalario	AIBN	0,01 g	0,01 g	0,01 g

El proceso de síntesis de un polímero de impresión molecular consta de una serie de pasos a seguir, comenzando por poner en contacto el disolvente y el ‘mimic template’ en un vaso de precipitados, esta mezcla se lleva durante 5 minutos a ultrasonidos. A continuación, se añade a la mezcla anterior el monómero funcional y se vuelve a llevar a ultrasonidos para favorecer la interacción monómero-plantilla. El siguiente paso consta de añadir el entrecruzador y se lleva a sonicación de nuevo durante otros 5 minutos. Por último, se añade al conjunto anterior el iniciador radicalario, para que de pie a que comience la reacción de polimerización, para acelerar este proceso se introduce la mezcla en ultrasonidos durante 2 minutos.

Una vez que se han puesto en contacto todos los componentes necesarios para la síntesis del polímero, se pasa la mezcla de reacción a un balón de fondo redondo y se hace pasar por ella una corriente de nitrógeno durante 5 minutos, que sirve para la desgasificación de la disolución.

A continuación, el balón con la mezcla de reacción se coloca sobre una placa calefactora con control de temperatura y se calienta a 80°C durante toda la reacción. A este montaje se incorporan unas aspás introducidas en un agitador de cabeza como se puede apreciar en la Figura 4, de esta manera se mantiene una agitación constante durante todo el tiempo de reacción.



Figura 4. Montaje realizado para la síntesis de los MIPs.

El tiempo que dura la síntesis de un polímero impreso, puede oscilar entre unas horas o extenderse a días, esto depende del monómero funcional empleado.

En este caso, la reacción de síntesis del MIP ACG-MAA duró 4 horas, la del MIP ACG-ITA 24 horas, y la del MIP ACG-HEMA finalizó a los 4 días.

Una vez finalizada la reacción, se deja secar el polímero en la estufa de aire a 30°C, se pesa, y a continuación se realizan los lavados.

En la siguiente tabla se puede observar la cantidad de cada polímero obtenida antes de realizar los lavados:

Tabla 4. Cantidades obtenidas de cada polímero impreso.

	MIP ACG-MAA	MIP ACG-ITA	MIP ACG-HEMA
Peso (g)	4,04	3,13	3,67

Se hacen tres lavados, los cuales tienen distintos objetivos. Por ello, en cada uno se usan diferentes cantidades de disolvente en función de la cantidad de polímero obtenida y diferentes disolventes en función del objetivo del lavado.

Objetivo de cada lavado:

-Primer lavado: se hace con el propio disolvente de la reacción, Acetona:Acetonitrilo (3:1). Sirve para eliminar la molécula plantilla que quede por la estructura del MIP sin polimerizar.

-Segundo y tercer lavado: se hacen con un disolvente elegido, que en este caso es metanol con un 5% de amoníaco del volumen total. Sirven para eliminar la molécula plantilla dejando libres las cavidades específicas.

Para llevar a cabo los lavados del polímero, se comienza poniendo en contacto el polímero sintetizado con el correspondiente disolvente y se lleva a ultrasonidos durante 30 minutos para acelerar el proceso de lavado. A continuación, se filtra a vacío para separar el polímero y se deja secando este en la estufa de aire a 30°C. Una vez seco, se muele para obtenerlo pulverizado y lo más homogéneo posible. Por último, se pesa y se almacena, obteniendo las cantidades que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Cantidades de cada polímero impreso obtenidas tras los lavados.

	MIP ACG-MAA	MIP ACG-ITA	MIP ACG-HEMA
Peso (g)	3,21	1,60	1,99

Como se puede observar, la variación que hay en el peso antes y después de los lavados es considerable y como se mencionó anteriormente, se debe a la eliminación de restos de compuestos sin polimerizar y a la eliminación de la molécula plantilla.

Además de la síntesis de MIPs se realizan la síntesis de NIPs, estos se definen como polímeros no impresos molecularmente. La diferencia con los MIPs es que durante su síntesis se elimina el paso de adición de la molécula plantilla, manteniendo el resto del procedimiento. Por tanto, el NIP presenta las mismas propiedades químicas que el MIP, pero sin presenta las cavidades de reconocimiento específico¹¹.

Las cantidades obtenidas de cada uno de los polímeros no impresos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6. Cantidades obtenidas de cada polímero no impresos.

	NIP MAA	NIP ITA	NIP HEMA
Peso (g)	3,62	3,81	3,72

Estos materiales se sintetizan como polímeros de control, para comprobar si al ponerlos en contacto con el adsorbato, este queda retenido, ya que en ese caso se produciría una adsorción no específica, pues el proceso de adsorción no se debería a las cavidades de reconocimiento específico generadas (adsorción específica), si no al propio material.

En la *Figura 5* que se presenta a continuación se puede ver el aspecto blanquecino que consiguen los polímeros de impresión molecular tras la polimerización. La figura se corresponde con el paso previo a la molienda de los materiales para conseguirlos su forma pulverizada.



Figura 5. MIPs sintetizados. • ACG-ITA, • ACG-HEMA, • ACG-MAA.

Los reactivos y las cantidades empleadas en la obtención de los NIPs son los mismos que los mencionados en la Tabla 3, exceptuando el empleo de molécula plantilla. Los polímeros no impresos adquieren un color más blanquecino que los polímeros impresos, este se puede apreciar en la Figura 6.

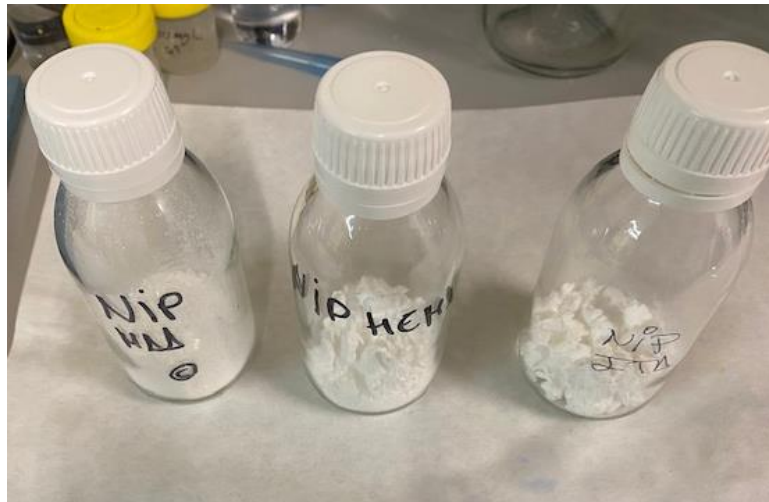


Figura 6. NIPs obtenidos.

3.4. Estudios de adsorción

Para el estudio de la capacidad que tiene un material de eliminar un adsorbato en disolución, es necesario realizar los ensayos apropiados que se mencionaron en el apartado 2.2.

Para proceder con dichos ensayos, es necesario emplear la técnica de espectrofotometría UV-visible para realizar las medidas experimentales. Para ello, el azul de metileno presenta un espectro de adsorción como el que se puede ver en la Figura 7, donde se puede apreciar que el máximo aparece a 664 nm, por tanto, se toma este valor como la longitud de onda de trabajo.

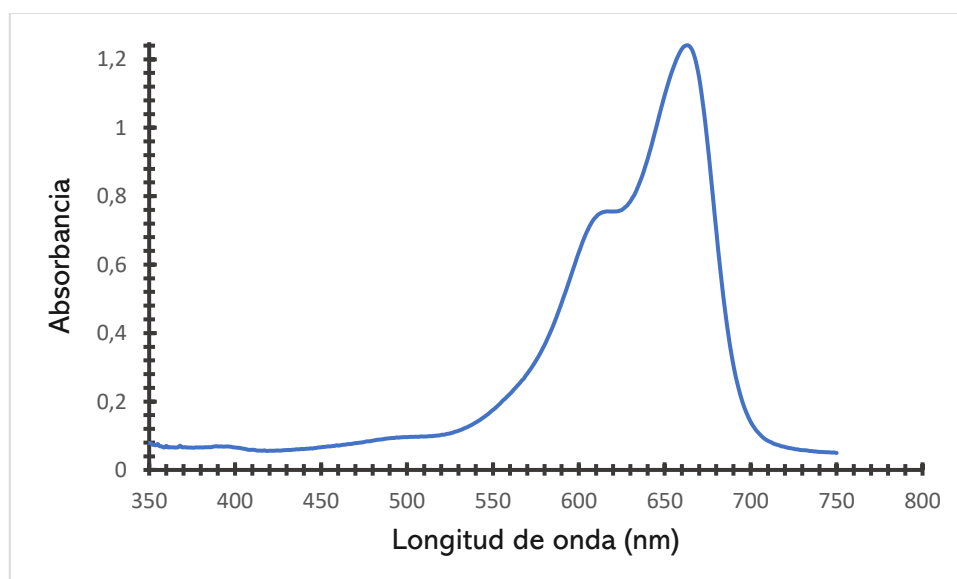


Figura 7. Espectro de absorción del azul de metileno.

Para realizar el espectro de la Figura 7, se usa una disolución de azul de metileno de 4 mg/L. Como el azul de metileno presenta la misma forma estructural a diferentes pH, el espectro se obtuvo usando una disolución neutra de este.

Para la realización de los estudios de adsorción descritos posteriormente se partió de una disolución madre de azul de metileno de 200 mg/L preparada previamente. Por tanto, una vez establecida la longitud de onda de trabajo, 664 nm, se realiza un calibrado a dicha disolución, el cual se presenta en la Figura 8.

Para obtener el ajuste de la recta de calibrado que se puede observar en la Tabla 7, se tiene en cuenta la Ley de Lambert-Beer, que establece que la relación entre la absorbancia de la luz monocromática y la concentración de la disolución de un cromóforo son directamente proporcionales, y cuya expresión se puede apreciar en la ecuación 10.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (10)$$

En la ecuación 10, A es absorbancia de la luz monocromática, ε es el coeficiente de extinción ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), l es el recorrido que atraviesa la luz (cm) y c es la concentración de cromóforo en disolución ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Tabla 7. Ajuste de la recta de calibrado para la disolución de 200 ppm.

Pendiente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}$)	R²
0,1931	0,9992

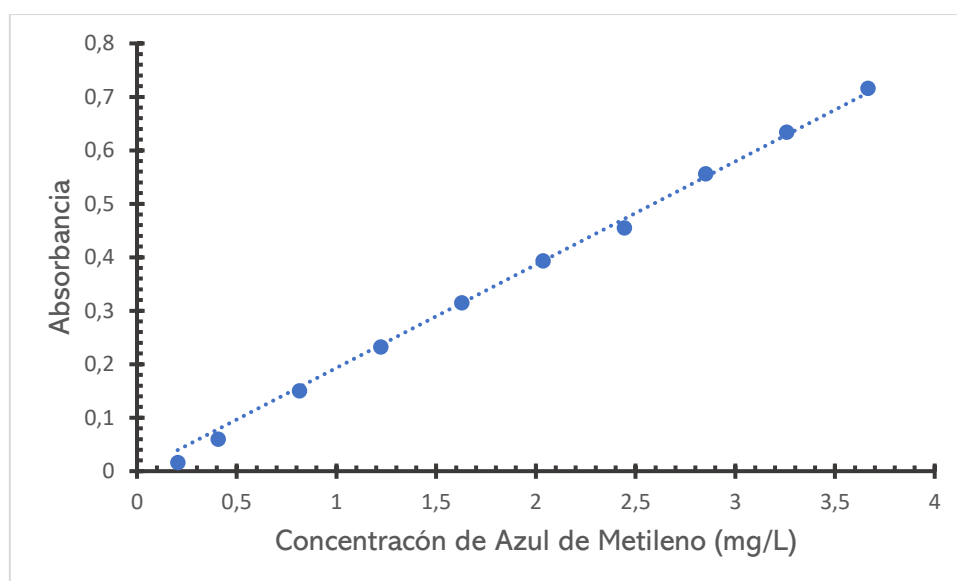


Figura 8. Calibrado de azul de metileno a 200 nm.

3.4.1. Influencia del pH: NIPs, MIPs y Quitina

Para llevar a cabo este estudio se usan como adsorbentes los NIPs y MIPs preparados anteriormente y la quitina y como adsorbato la disolución de azul de metileno diluida de 1 mg/L.

Cada uno de los materiales se pone en contacto con el azul de metileno a diferentes valores de pH. Se realizan medidas a pH 3,5,7 y 9, por lo que los valores de pH fueron ajustados empleando disoluciones de 0,1 M de HCl y 0,1M de NaOH, con ayuda del pH-metro.

Una vez preparadas las disoluciones de adsorbato a su correspondiente pH, se ponen en contacto con 0,1 gramos del material correspondiente y se dejan agitando en el agitador orbital durante 24 horas a 175 rpm.

Durante el tiempo que dure dicha prueba es necesario llevar un control del pH de las disoluciones, ya que este parámetro ha de mantenerse constante, debe de mantenerse el valor ajustado previamente en cada disolución. En este caso se controló el pH y se comprobó que los adsorbentes no acidifican ni basifican la disolución. En caso contrario sería necesario mantener constante el pH mediante la adición las disoluciones empleadas anteriormente de HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M según fuera necesario.

Tras alcanzar el equilibrio a cada uno de los pH, se realizan las medidas de absorbancia en el rango del visible del espectrofotómetro de haz sencillo, ya que la longitud de onda de máxima absorbancia es de 664nm.

Los resultados obtenidos acerca del efecto del pH en la capacidad de adsorción de los NIPs se observan en la Figura 9. A partir de ellos se puede apreciar como los polímeros no impresos no son capaces de eliminar el colorante de la disolución ya que se observan unos valores de q_e extremadamente bajos e incluso llegando a ser negativos, la variación en estos valores no se debe a la retención por parte del polímero no impreso si no que se debe al error experimental que da el espectrofotómetro a la hora de realizar las medidas.

El hecho de no tener adsorción por parte de los NIPs es el resultado esperado por parte de estos materiales ya que como se explicará más adelante en el apartado 4.3, que los polímeros no impresos no sean capaces de adsorber el colorante hace que si el MIP es capaz de eliminar el azul de metileno en disolución sea gracias a un reconocimiento específico y selectivo por parte de los polímeros impresos.

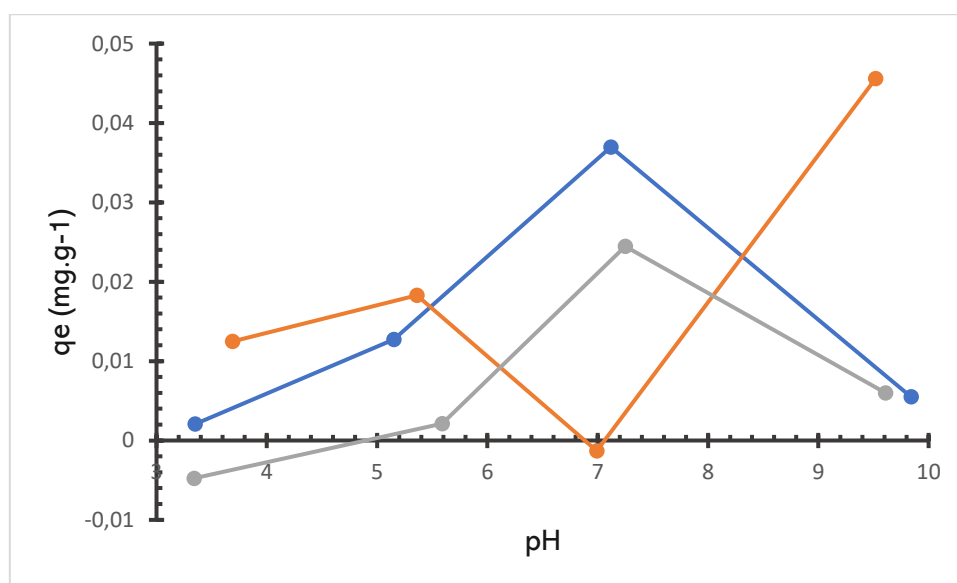


Figura 9. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de los NIPs.

En vista de los resultados obtenidos con los MIPs en la evaluación del efecto del pH que se pueden observar en la Figura 10, se concluye que no existe una influencia del pH muy grande en el proceso de adsorción, también se aprecia como tiende a aumentar la capacidad de adsorción al a pH más elevados.

El MIP ácido gálico-ácido metacrílico a pH 9 y el MIP ácido gálico-ácido itacónico a pH 7 son los materiales que proporcionan una mayor capacidad de adsorción. Por tanto,

los siguientes ensayos se centraron en avanzar en los estudios de los procesos de adsorción de ambos polímeros.

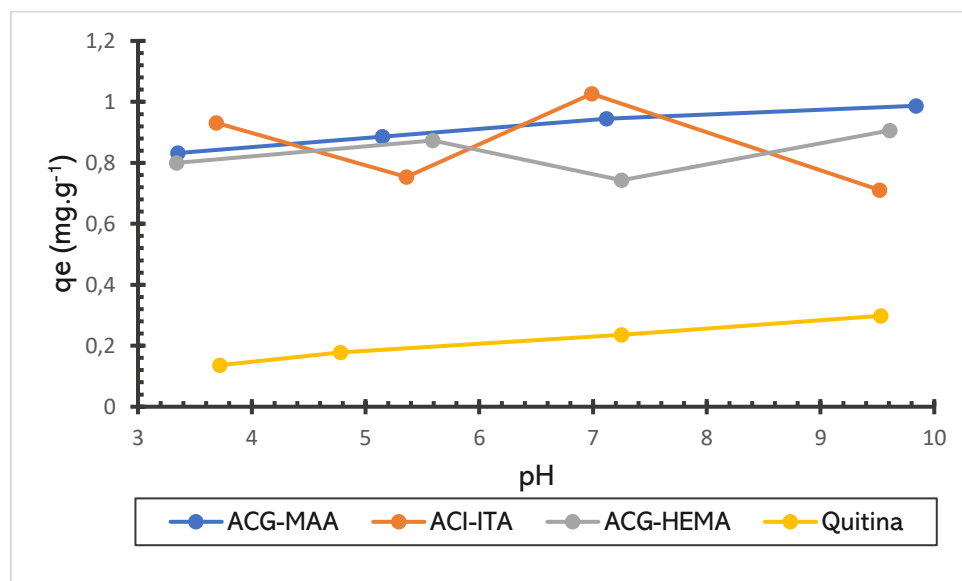


Figura 10. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de los MIPs y la quitina.

Con el MIP de ácido gálico-metacrilato de hidroxietilo a pH aproximadamente 5 y 9 también tiene lugar una adsorción muy efectiva y similar a la de los otros dos polímeros, sin embargo, se decide seguir avanzando con los otros dos materiales debido a que teniendo en cuenta los resultados de la Figura 10, proporcionan adsorciones un poco por encima en cuanto a efectividad que este polímero.

Por otro lado, la cantidad de azul de metileno se adsorbe con la quitina es bastante menor que con los polímeros sintetizados, dando lugar a una efectividad muy baja en el proceso de eliminación del colorante en comparación con la efectividad que proporcionan los MIPs, por tanto, se descarta realizar los posteriores estudios empleando quitina.

3.4.2. Estudios cinéticos

Las cinéticas de adsorción se realizan para el MIP de ácido gálico-ácido metacrílico y el MIP de ácido gálico-ácido itacónico.

En esta prueba se ponen en contacto 100 mL de la disolución de azul de metileno de 34 mg/L, con 0,2 gramos de cada uno de los MIPs.

Para el MIP de ácido gálico-ácido metacrílico el pH de la disolución de azul de metileno se ajusta a un valor en torno a 9 añadiendo NaOH 0,1M, mientras que para el MIP ácido

gálico-ácido itacónico no es necesario un ajuste de pH ya que se necesita un pH neutro, y se comprueba con el pHmetro que es el pH de la disolución madre de azul de metileno.

Una vez puestos en contacto el adsorbente y el adsorbato, se mantienen a agitación constante a 175 rpm, y se fueron tomando alícuotas a diferentes intervalos de tiempo y se mide su absorbancia hasta conseguir que se estabilice la concentración de azul de metileno.

3.4.3. Isotermas de adsorción

Para realizar este estudio, se utiliza la disolución de azul de metileno de 200 ppm. A partir de esta disolución se prepararan muestras de 50 mL con diferentes concentraciones de azul de metileno y se ponen en contacto con 0,1 gramos de cada uno de los MIPs de ácido gálico-ácido metacrílico y ácido gálico-ácido itacónico, ajustando previamente el pH de la disolución de azul de metileno para el MIP de ácido gálico-ácido metacrílico a un valor de 9, mientras que para el otro polímero el pH neutro que presenta la disolución de azul de metileno ya es el adecuado para llevar a cabo el ensayo.

A continuación, se dejan bajo agitación constante a 175 rpm durante 24 horas. Alcanzado este tiempo se toman alícuotas de cada una de las disoluciones y se mide su absorbancia.

4. Resultados y discusión

4.1. Obtención de los MIPs y NIPs

Se obtienen los polímeros impresos y no impresos molecularmente pulverizados ya que este tipo de polimerización permite un mayor contacto entre el polímero y el adsorbato.

Por tanto, se obtienen 3 polímeros impresos molecularmente, y 3 polímeros no impresos formados por diferentes monómeros funcionales.

4.2. Influencia del pH: NIPs

Tras tener en contacto y con agitación las diferentes muestras de azul de metileno y cada uno de los NIPs durante 24 horas, se comprobó haciendo uso de la espectrofotometría que no se había producido adsorción.

Este resultado era el deseado ya que como se explicó anteriormente en el apartado 4.1 los NIPs se sintetizan sin añadir la molécula plantilla, por tanto, carecen de las cavidades específicas para la adsorción que presentan los MIPs. Un resultado desfavorable sería la adsorción de azul de metileno por parte de los NIPs, pues eso significaría que ocurre una adsorción no específica, y en ese caso, un estudio de adsorción del azul de metileno específico y selectivo con los MIPs diseñados en este proyecto no sería válido, ya que no se trataría de una adsorción exclusivamente debida a los huecos de unión selectiva de los MIPs.

4.3. Influencia del pH: MIPs y quitina

Como se ha comentado en el apartado 4.1, esta prueba consiste en evaluar la capacidad de adsorción de los MIPs sintetizados y la quitina a diferentes pH, para la eliminación de azul de metileno en disolución acuosa.

Tras obtener las medidas de absorbancia de cada una de las disoluciones a diferentes valores de pH que se pusieron en contacto con los materiales adsorbentes, se calcula q_e haciendo uso de la ecuación 11.

$$q_e = \frac{V \cdot (C_i - C_e)}{m} \quad (11)$$

Donde C_i y C_e son las concentraciones inicial y en equilibrio de colorante respectivamente en (mg.L^{-1}), V es el volumen de la disolución total en (L) y m es la masa de material adsorbente en (g).

La representación gráfica del pH frente a q_e que se corresponde con la Figura 10, mostrada en el apartado 3.4.1, permite saber que material y a que pH se consiguen los resultados de adsorción más favorables.

En vista de los resultados obtenidos en la Figura 10 acerca del efecto del pH en los procesos de adsorción, se puede concluir que para los tres polímeros impresos la adsorción tiene lugar de manera efectiva, dando los tres una adsorción mejor a un pH concreto cada uno de ellos, el MIP ACG-MAA a pH 9, el MIP ACG-ITA a pH 7 y el MIP ACG-HEMA a pH 5.

En la Figura 10 también se puede apreciar como para el MIP ACG-MAA, la capacidad de adsorción va aumentando según incrementan los valores de pH, mientras que en los otros dos polímeros según aumentan los valores de pH la capacidad de adsorción va fluctuando.

Por otro lado, la quitina no presenta una gran capacidad de adsorción, debido a que la cantidad de colorante que consigue retener es muy baja.

Se trató de usar quitina como adsorbente para la eliminación de azul de metileno debido a que este polímero natural proporcionó buenos resultados en la eliminación de otros colorantes, como se mencionó en el apartado 2.4. Sin embargo, en vista de los resultados obtenidos, para el azul de metileno no proporciona resultados satisfactorios.

Por tanto, para proceder a realizar los estudios que siguen a esta prueba, se escogen los MIPs ACG-MAA y ACG-ITA.

4.4. Cinéticas de adsorción

Tras llevar a cabo estudios acerca del efecto del pH en cada material, se procede a realizar los estudios cinéticos de adsorción. Como se mencionó anteriormente, dichos estudios se llevan a cabo con los MIPs de ACG-MAA y ACG-ITA, ya que fueron los que se escogieron para continuar con los ensayos de adsorción.

Con el MIP ACG-MAA se trabaja a un valor de pH 9, mientras que con el MIP ACG-ITA se trabaja a un pH neutro, ya que, para cada uno de los materiales, son los pH a los que se da una mayor capacidad de adsorción.

Con los datos obtenidos tras el ensayo y haciendo uso de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden mediante un ajuste no lineal se obtienen los parámetros observados en la Tabla 8.

Los ajustes no lineales para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, se ven representados en las ecuaciones 12 y 13 respectivamente.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (12)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (13)$$

Tabla 8. Parámetros obtenidos tras hacer un ajuste no lineal de ambos modelos cinéticos.

	MIP ACG-MAA	MIP ACG-ITA
Pseudo-primer orden		
q_e	4,40	4,43
k₁ (min⁻¹)	0,023	0,032
Pseudo-segundo orden		
q_e	4,58	4,47
k₂ (mg⁻¹.g.min⁻¹)	0,010	0,011

A continuación, se muestran para ambos modelos las representaciones graficas de la capacidad de adsorción frente al tiempo, mediante los ajustes no lineales.

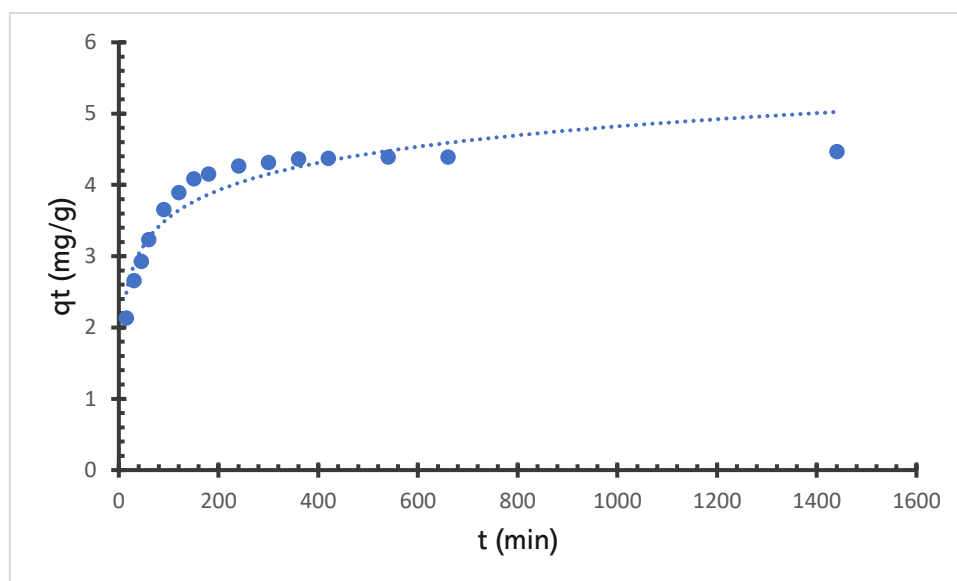


Figura 11. Representación gráfica de q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) frente al tiempo en el estudio cinético del proceso de adsorción de azul de metileno con el MIP ACG-MAA a pH 9. Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

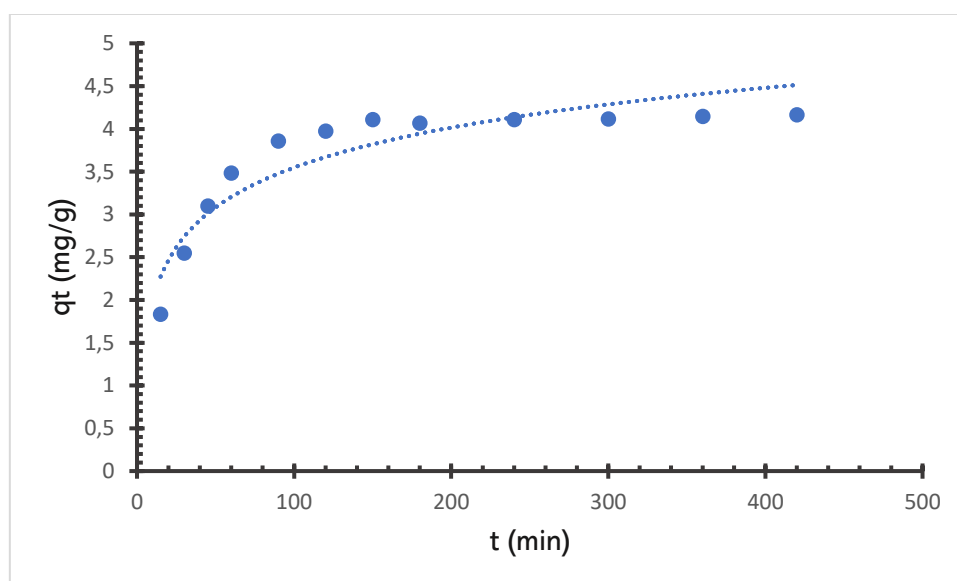


Figura 12. Representación gráfica de q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) frente al tiempo en el estudio cinético del proceso de adsorción de azul de metileno con el MIP ACG-ITA a pH 7. Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Observando la Figura 11 y la Figura 12, la eliminación de azul de metileno se produce de forma bastante rápida en ambos casos, ya que el tiempo de equilibrio se alcanza al cabo de 420 minutos para el MIP ACG-MAA y 300 minutos para el MIP ACG-ITA.

Para ver de forma clara la cantidad de azul de metileno eliminada por cada MIP, se hace uso de la ecuación 14, la cual sirve para la determinación del porcentaje de azul de metileno que es eliminado.

$$\% \text{ Eliminación} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (14)$$

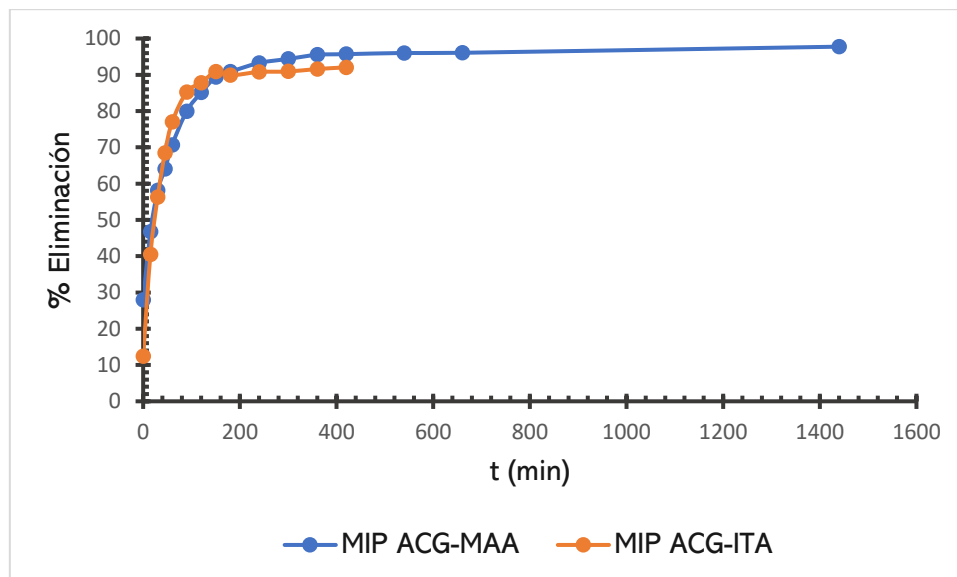


Figura 13. Representación del % eliminación para ambos MIP.

Como se puede observar en la Figura 13, el MIP ACG-MAA consigue eliminar un 95,7% de azul de metileno tras 420 minutos, mientras que tras 300 minutos el MIP ACG-ITA es capaz de eliminar un 90,9% del colorante.

En vista de los resultados obtenidos a la hora de calcular los porcentajes de colorante eliminados por cada material son satisfactorios, consiguiéndose la eliminación casi completa del colorante con el polímero ACG-MAA y eliminando la mayor parte de colorante en disolución el MIP ACG-ITA.

4.5. Isotermas de adsorción

A continuación, se llevan a cabo las isotermas de adsorción. Este tipo de pruebas describen el proceso de adsorción al alcanzar el equilibrio y proporcionan información sobre la capacidad de adsorción del material adsorbente.

En la Figura 14 y la Figura 15 se observa la representación de las isotermas de ambos materiales y el ajuste de los datos obtenidos mediante el modelo de isoterma de Langmuir.

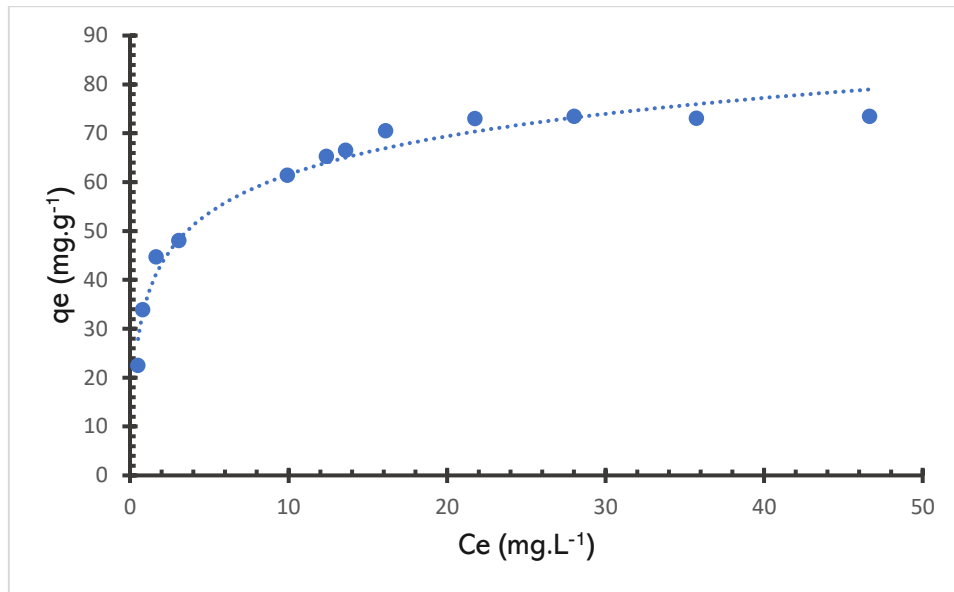


Figura 14. Isoterma de adsorción del MIP ACG-MAA ajustada al modelo de Langmuir.

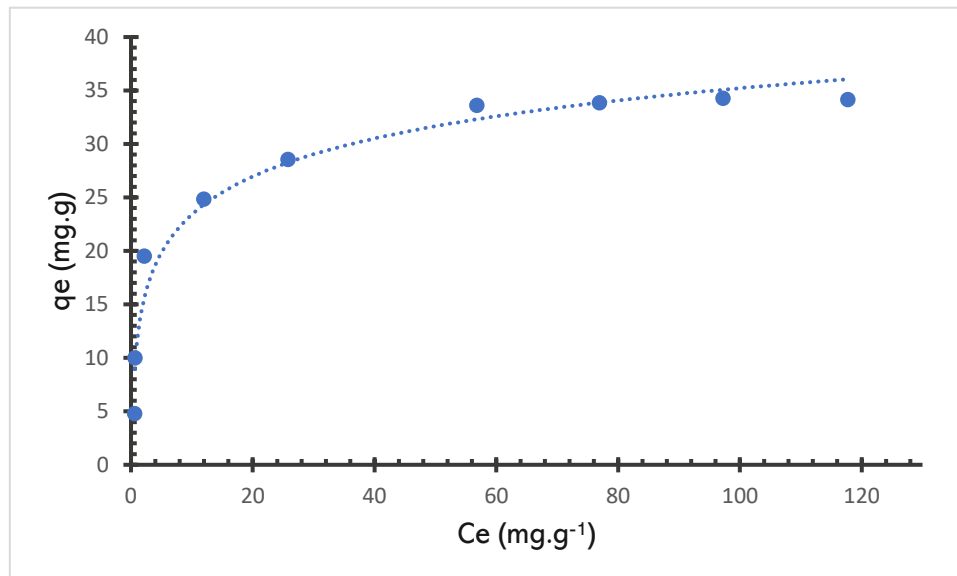


Figura 15. Isoterma de adsorción del MIP ACG-ITA ajustada al modelo de Langmuir.

El modelo de Langmuir es aceptable para el ajuste de los datos experimentales. Además, en las dos figuras anteriores, se puede observar como para ambos casos se consigue alcanzar la saturación del material ya que se aprecia como se estabiliza la cantidad de sustancia adsorbida.

Por lo que, se procede a calcular la Q_{max} , K_{ads} y R^2 , aplicando la ecuación 15 correspondiente al modelo de isoterma de Langmuir y así comparar cuál de los dos materiales tiene mayor eficacia en la eliminación del colorante.

$$q_e = \frac{Q_{max}K_{ads}C_e}{1 + K_{ads}C_e} \quad (15)$$

Tabla 9. Parámetros de la isoterma de Langmuir.

	MIP ACG-MAA	MIP ACG-ITA
Q_{max} (mg.g⁻¹)	73,8	33,7
K_{ads} (mg⁻¹.g)	0,86	0,47
R^2	0,97	0,96

Teniendo en cuenta los parámetros que se presentan en la Tabla 9, obtenidos con el ajuste, las correlaciones (valores de R^2), son valores próximos a la unidad, lo que hace que se considere el método de ajuste no lineal de la isoterma de Langmuir, un modelo aceptable para describir el equilibrio de ambos procesos. Sin embargo, podría encontrarse un modelo más adecuado.

Por tanto, comparando los valores de la capacidad máxima de adsorción de ambos polímeros Q_{max} , el MIP ACG-MAA proporciona mejores resultados en la eliminación de azul de metileno ya que presenta un valor mayor para este parámetro. Aunque, cabe destacar que ambos polímeros son eficaces en la adsorción del colorante siendo capaces de eliminar la mayor parte de este en disolución.

5. Conclusiones

En este Trabajo de Fin de Grado se han llevado a cabo estudios de adsorción utilizando diferentes materiales como adsorbentes para conseguir la eliminación de azul de metileno presente en disolución. Las principales conclusiones del trabajo realizado son:

- Los polímeros impresos sintetizados y empleados para los estudios de adsorción son efectivos en la eliminación de azul de metileno en disolución.
- La quitina no es capaz de eliminar cantidades significativas de dicho colorante.
- La eliminación que tiene lugar con los MIPs se considera específica ya que los polímeros no impresos no dan lugar a la eliminación del colorante.
- Los polímeros impresos tras permanecer en contacto con la disolución periodos de tiempo grandes, 24 horas, no cambian el pH de esta y permanecen estables.
- Las condiciones óptimas para eliminar el azul de metileno con los MIPs ACG-MAA y ACG-ITA son en disoluciones que presenten valores de pH 9 y 7 respectivamente.
- El equilibrio para el MIP ACG-MAA se alcanza a los 420 minutos, mientras que para el ACG-ITA a los 300 minutos, consiguiendo la eliminación de la mayor parte de colorante presente en la disolución y obteniendo unos porcentajes de eliminación de 95,7% para el MIP ACG-MAA y 90,9% para el MIP ACG-ITA.
- El modelo de isoterma de Langmuir es aceptable para describir el proceso de adsorción en el equilibrio. Presenta el mayor valor de Q_{max} con el MIP ACG-MAA, por lo que, comparando los materiales estudiados para el proceso de eliminación de azul de metileno en disolución, este polímero proporciona los resultados más favorables.

Conclusións

Neste Traballo de Fin de Grao leváronse a cabo estudos de adsorción utilizando diferentes materiais como adsorbentes para conseguir a eliminación de azul presente en disolución. As principais conclusións do traballo realizado son:

- Os polímeros impresos sintetizados e empregados para os estudos de adsorción son efectivos na eliminación de azul de metileno en disolución.
- A quitina non é capaz de eliminar cantidades significativas de dito colorante.
- A eliminación que ten lugar cos MIPs considérase específica xa que os polímeros non impresos non dan lugar á eliminación do colorante.
- Os polímeros impresos tras permanecer en contacto coa disolución períodos de tempo grandes, 24 horas, non cambian o pH desta e permanecen estables.
- As condicións óptimas para eliminar o azul de metileno cos MIPs ACG-MAA e ACG-ITA son en disolucións que presenten valores de pH 9 e 7 respectivamente.
- O equilibrio para o MIP ACG-MAA alcázase aos 420 minutos, mentres que para o ACG-ITA aos 300 minutos, conseguindo a eliminación da maior parte de colorante presente na disolución e obtendo unhas porcentaxes de eliminación de 95,7% para o MIP ACG-MAA e 90,9% para o MIP ACG-ITA.
- O modelo de isoterma de Langmuir é aceptable para describir o proceso de adsorción no equilibrio. Presenta o maior valor de Q_{max} co MIP ACG-MAA, polo que, comparando os materiais estudados para o proceso de eliminación de azul de metileno en disolución, este polímero proporciona os resultados máis favorables.

Conclusions

In this Final Degree Project, adsorption studies have been carried out using different materials as adsorbents to achieve the elimination of blue present in solution. The main conclusions of the work carried out are as follows:

- The printed polymers synthesised and used for the adsorption studies are effective in the removal of methylene blue in solution.
- Chitin is not able to remove significant amounts of this dye.
- The removal that takes place with MIPs is considered to be specific as non-imprinted polymers do not result in removal of the dye.
- Imprinted polymers after being in contact with the solution for long periods of time, 24 hours, do not change the pH of the solution and remain stable.
- The optimum conditions for the removal of methylene blue with the MIPs ACG-MAA and ACG-ITA are in solutions with pH values of 9 and 7 respectively.
- Equilibrium for MIP ACG-MAA is reached at 420 minutes, while for ACG-ITA at 300 minutes, achieving the elimination of most of the dye present in the solution and obtaining elimination percentages of 95,7% for MIP ACG-MAA and 90,9% for MIP ACG-ITA.
- The Langmuir isotherm model is acceptable to describe the adsorption process at equilibrium. It presents the highest Q_{\max} value with the MIP ACG-MAA, so, comparing the materials studied for the methylene blue removal process in solution, this polymer provides the most favourable results.

6. Bibliografía

- (1) Zhou, Y.; Lu, J.; Zhou, Y.; Liu, Y. Recent Advances for Dyes Removal Using Novel Adsorbents: A Review. *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd September 1, **2019**, pp 352–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.
- (2) Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Journal of Hazardous Materials*. May **2010**, pp 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.
- (3) Rathi, B. S.; Kumar, P. S.; Show, P. L. A Review on Effective Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Systems: Current Trends and Scope for Further Research. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *409*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>.
- (4) Mohan, K.; Ganesan, A. R.; Ezhilarasi, P. N.; Kondamareddy, K. K.; Rajan, D. K.; Sathishkumar, P.; Rajarajeswaran, J.; Conterno, L. Green and Eco-Friendly Approaches for the Extraction of Chitin and Chitosan: A Review. *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd July 1, **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119349>.
- (5) Sabín López, A.; Paredes Ramos, M.; Herrero, R.; López Vilarinõ, J. M. Synthesis of Magnetic Green Nanoparticle-Molecular Imprinted Polymers with Emerging Contaminants Templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8* (4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103889>.
- (6) Srivastava, V. C.; Swamy, M. M.; Mall, I. D.; Prasad, B.; Mishra, I. M. Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *272* (1–2), 89–104. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.016>.
- (7) Azizian, S. Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *276* (1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
- (8) Kumar, K. V.; Sivanesan, S. Isotherm Parameters for Basic Dyes onto Activated Carbon: Comparison of Linear and Non-Linear Method. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *129* (1–3), 147–150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.022>.

- (9) Fisicoquímica Vol. 1, 5ta Edición - Ira N. Levine.
- (10) Oz, M.; Lorke, D. E.; Petroianu, G. A. Methylene Blue and Alzheimer's Disease. *Biochemical Pharmacology*. Elsevier Inc. October 15, **2009**, pp 927–932. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2009.04.034>.
- (11) Pichon, V.; Chapuis-Hugon, F. Role of Molecularly Imprinted Polymers for Selective Determination of Environmental Pollutants-A Review. *Analytica Chimica Acta*. August 1, **2008**, pp 48–61. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.05.057>.
- (12) Mayes, A. G.; Whitcombe, M. J. Synthetic Strategies for the Generation of Molecularly Imprinted Organic Polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*. December 6, **2005**, pp 1742–1778. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2005.07.011>.
- (13) Poliwoda, A.; Mościpan, M.; Wieczorek, P. P. Application of Molecular Imprinted Polymers for Selective Solid Phase Extraction of Bisphenol A. *Ecological Chemistry and Engineering S* **2016**, 23 (4), 651–664. <https://doi.org/10.1515/eces-2016-0046>.
- (14) Kubo, T.; Hosoya, K.; Watabe, Y.; Ikegami, T.; Tanaka, N.; Sano, T.; Kaya, K. Polymer-Based Adsorption Medium Prepared Using a Fragment Imprinting Technique for Homologues of Chlorinated Bisphenol A Produced in the Environment. *Journal of Chromatography A* **2004**, 1029 (1–2), 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.12.050>.
- (15) Bompart, M.; Goto, A.; Waittraint, O.; Sarazin, C.; Tsujii, Y.; Gonzato, C.; Haupt, K. Molecularly Imprinted Polymers by Reversible Chain Transfer Catalysed Polymerization. *Polymer (Guildf)* **2015**, 78, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.060>.
- (16) López, A. S.; Ramos, M. P.; Herrero, R.; Vilariño, J. M. L. Design, Synthesis and HR – MAS NMR Characterization of Molecular Imprinted Polymers with Emerging Contaminants Templates. *Separation and Purification Technology* **2021**, 257. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117860>.