



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Título del Trabajo**

**Desarrollo de nuevos materiales para el tratamiento de aguas  
contaminadas con colorantes y otros compuestos tóxicos.**

*Autor: Lorena Vázquez Corrales*

*Tutor/es: Dra Suset Barroso y Dr Javier Pinto*

# Contenido

---

Resumen .....	1
Abstract.....	1
Introducción.....	2
Objetivo.....	10
Marco Teórico.....	11
Las espumas y el proceso de espumado.....	11
Espumas de poliuretano (PU).....	12
Espectroscopía Ultravioleta-Visible .....	15
Materiales y técnicas de caracterización .....	17
Materiales empleados.....	17
Fabricación de las espumas nanocompuestas de poliuretano y sepiolita.....	17
Técnicas de caracterización .....	18
Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	18
Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	18
Determinación del punto de carga cero (PZC) de la sepiolita SESA.....	19
Procedimiento experimental de adsorción.....	19
Isotermas de adsorción.....	21
Modelo de Langmuir .....	21
Modelo de Freundlich.....	21
Resultados.....	23
Caracterización de los materiales.....	23
Caracterización de las espumas.....	23
Caracterización de la sepiolita .....	26
Experimento de adsorción.....	28
Adsorción del colorante Acid Red .....	28
Emisión del colorante.....	31
Adsorción de Nitratos.....	33
Reutilización del material usado con nitratos para adsorber el colorante Acid Red.....	34
Isotermas de adsorción .....	38
Conclusiones.....	40
Conclusiones personales.....	41
Bibliografía.....	42
Anexo I Técnicas de caracterización .....	47
Anexo II Experimento de adsorción.....	48

## Resumen

---

La preservación y descontaminación de los recursos hídricos es una prioridad en el contexto global de progresiva escasez de este recurso. En este trabajo se afronta la contaminación del agua con el colorante Acid Red (A2166,0025 Fuchsin Acidic Disodium Salt) y nitratos, por ser estos unos componentes muy tóxicos para el medio acuático y la salud pública. Para ello, la sepiolita modificada con sales de amonio (SESA), será el material clave utilizado en este trabajo con el objetivo de adsorber estos contaminantes. Como este material viene en forma de polvo, se utilizará fijado a una matriz polimérica, en particular, en espuma de poliuretano (PU). Ambos materiales se estudian por separado, caracterizándolos en detalle mediante técnicas de microscopía electrónica y punto de carga cero (PCZ), para finalmente comprobar por separado y formando una espuma nanocompuesta, su capacidad de adsorción de dichas sustancias tóxicas. Los resultados obtenidos muestran una elevada capacidad de retención para ambos contaminantes, destacando que es posible reutilizar el material que previamente ha adsorbido nitratos, para adsorber Acid Red, obteniendo una capacidad de adsorción máxima de 21.62 mg/g para la sepiolita SESA en polvo y 58.54 mg/g para un 5 wt.% de sepiolita SESA en la espuma de poliuretano (PU).

Palabras clave: Adsorción, tóxicos, sepiolita SESA, espumas de poliuretano.

## Abstract

---

The preservation and decontamination of water resources are a global priority due the progressive shortage of this natural resource. In this work, we face the contamination of water with the dye Acid Red (Acid Fuchsin) and nitrates, because they are toxic compounds for the aquatic medium and the public health. For that aim, modified sepiolite with quaternary ammonium salts will be the main material used in this work to remove these pollutants. As this material is available in powder form, it will be fixed to a polymeric matrix polyurethane foams (PU). Both materials will be studied separately, characterizing them in detail with electron microscopy techniques and determining their Point zero charge (PZC), and finally determining the adsorption capacity of that toxic substances by the different materials and nanocomposite foams. The results obtained show a high adsorption capacity for both pollutants, highlighting the possibility of reusing the material that previously had adsorbed nitrates to adsorb Acid Red, achieving a maximum adsorption capacity of 21.62 mg/g for the powder sepiolite SESA and 58.54 mg/g for the polyurethane foam (PU) with 5 wt.% of sepiolite SESA.

Keywords: Adsorption, toxics, sepiolite SESA, polyurethane foam.

# Introducción

En la actualidad, la sociedad es cada vez más consciente de la necesidad de cuidar el Medio Ambiente. Sin embargo, todavía nos queda bastante por mejorar, y uno de los factores en los que tenemos que aplicar medidas es en la contaminación del medio acuático.

Los medios acuáticos como ríos, lagos y embalses suelen ser principalmente contaminados por agentes microbiológicos y compuestos químicos, tanto inorgánicos como orgánicos, que pueden llegar a afectar de manera muy grave el ecosistema.

Uno de los compuestos químicos que puede afectar al agua son los colorantes, usados principalmente en las industrias textiles que se encuentran distribuidas por todo el mundo.

Este tipo de industrias son muy deficientes a nivel medioambiental, ya que para producir de media un kilogramo de ropa, se necesitan aproximadamente unos doscientos litros de agua, con lo que en general, la industria textil usa unos 500.000 millones de litros de agua al día [1]. Además, el problema no solo reside en la gran huella hidráulica que conlleva la producción de ropa, sino también en las aguas residuales provenientes de estas industrias, debido a que con el objetivo de tener un buen acabado en el teñido, las industrias utilizan colorante en exceso, lo que implica que en las aguas residuales de este proceso se encuentren los colorantes que no han sido impregnados en las prendas y que, junto con otros compuestos químicos producidos en otras etapas de producción, son los responsables de la contaminación acuática y consecuentemente, del déficit de salud de las personas si esta no es bien tratada.

Si nos fijamos por ejemplo en una de las grandes industrias textiles en España, como es Inditex, podemos observar en la Figura 1, los países donde desarrolla sus productos [2]:

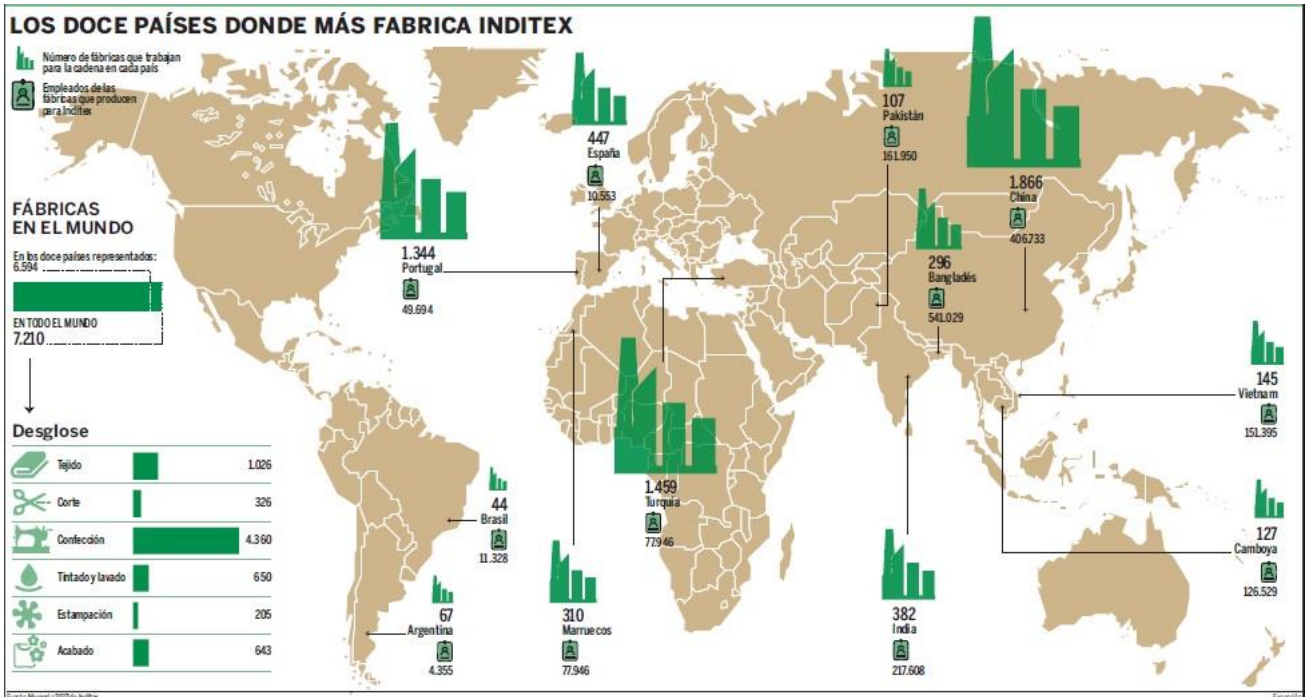


Figura 1: Representación de los doce países donde más fabrica Inditex, una de las más famosas industrias textiles en España [2].

En 650 fábricas localizadas alrededor del mundo se realizó el tintado y lavado de las prendas, España incluida [2].

Para poder evitar estos posibles daños al medio acuático, existen en España algunas leyes como es el BOE: Ley 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento, de la Comunidad Autónoma del Principado de Asturias, en donde se exige que el color de estas aguas debe de ser incoloras en una disolución 1/40 [3]. Además, en Europa existe la Directiva sobre Responsabilidad Medioambiental, que se encarga de proteger de daños o amenazas que afecten de forma considerativa los ecosistemas en general, entre ellos el acuático [4]. Sin embargo, aún con estas leyes, estos vertidos son imposibles de evitar, debido a los vertidos ilegales que siempre se producen, principalmente en aquellos países donde mayor producción de ropa hay, como es el caso de China, Bangladesh o India [5]. A pesar de ello, gracias a la gran preocupación medioambiental que está empezando a emerger en la sociedad, poco a poco se van implementando medidas cada vez más rigurosas.

La mayoría de los colorantes que se utilizan en este tipo de industrias son mayoritariamente cancerígenos, tóxicos y mutagénicos, además de que debido a su estructura y composición son imposibles de biodegradar en la naturaleza [6].

Los daños en la salud son provocados principalmente por los metales pesados que poseen dichos colorantes. En la Tabla 1 se indica los tipos de colorantes con los respectivos metales pesados que los componen y los daños generales que producen en altas cantidades:

**Tabla 1 : Representación de los tipos de colorantes que existen, con los principales metales que los componen y los daños que pueden generar en la salud cuando se almacenan en altas cantidades en el organismo.**

<b>Tipo de Colorante [7]</b>	<b>Metales [7]</b>	<b>Daños [6]</b>
Fiber reactive	Cobre y Níquel	Daño hepático Disminución capacidad reproductiva Alteración de la función renal Cáncer de vejiga y piel Muerte
Premetallized	Cobre, Cromo y Cobalto	
Mordant	Cromo	
Direct	Cobre	
Acid	Cobre, Cromo y Cobalto	
Zero	Zinc	

Por ello, desde hace años y en la actualidad, muchas personas del ámbito científico se han centrado en estudiar diferentes métodos para la eliminación de los colorantes del agua.

El método de tratamiento de agua más usado para la eliminación de colorantes es el basado en la adsorción, por el cual las moléculas que componen los colorantes se quedan adheridas a la superficie del material adsorbente, separándose el tóxico de la disolución.

La diferencia entre absorción y adsorción es que en el primer procedimiento la muestra se disuelve dentro del material, llegando a aumentar el volumen de este, sin embargo, en la adsorción la muestra se adhiere a la superficie del material, actuando este como una barrera [8]. En la Figura 2 se muestra un esquema donde se observa la diferencia entre los dos procedimientos.

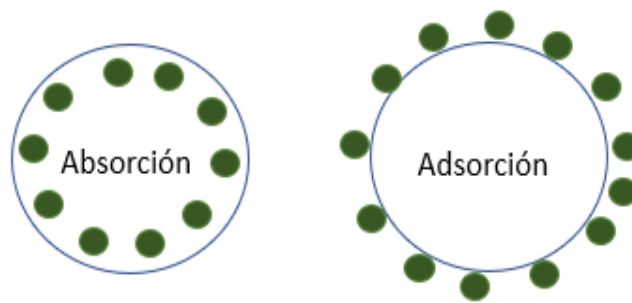


Figura 2: Representación gráfica de la absorción y la adsorción.

En la actualidad, existen publicaciones en las cuales se proponen posibles soluciones para poder resolver este problema mediante el proceso de adsorción. Se pueden encontrar materiales muy novedosos, como nanoplacas y nanorices  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados hidrotermalmente [9], o también el uso de carbón activado cargado con nanopartículas de Ni-Co-S [10], que pueden adsorber el colorante Congo Red o modelados de alginato con nanopartículas de ferrita de cobalto [11], que pueden adsorber una combinación binaria de los colorantes Reactive Red 195 y Reactive Yellow 145. También un trabajo interesante fue el realizado por Beili Lu et al. [12], en el que se midió la adsorción del colorante Acid Blue en dos disoluciones diferentes, una mezclada con el colorante Sunset Yellow y otra con el colorante Methyl Orange. El material que se usó fue una bioespuma a base de nanofibras de celulosa que consiguió separar el colorante Acid Blue de manera selectiva de ambas mezclas.

Pero no es únicamente necesario el uso de materiales complejos para poder adsorber colorantes, ya que también se han realizado experimentos con materiales naturales modificados, como es la soja modificada químicamente, que se ha comprobado que puede adsorber los colorantes Methyl Blue y Neutral Red [13], el uso de residuos sólidos agrícolas para tratar aguas con diferentes tipos de colorantes aniónicos y catiónicos [14], o el quitosano, material que se puede obtener de las pieles de los crustáceos, como reportaron Xialon Zhao et al. [15] para la adsorción de los colorantes AB-172 y Methylene Blue, Malika Khnifira et al. [16] para el Eriochrome Black T, Muhammad Usman et al. [17] para el Methylene Blue y Methyl Orange y L. Sivarama Krishna et al. [18] para el colorante Acid Blue 25. También nos podemos encontrar espumas de poliuretano con quitosano, como en los trabajos de X.X. Li et al. [19] para la adsorción del colorante Malachite Green y el trabajo de Ho Cheon Lee et al. [20] para el caso del Acid Violet 48. Finalmente, también se ha reportado el uso de arcilla natural, modificada y activada, como es el caso del trabajo de Ageetha Vanaamudan et al. [21].

En la realización de estos experimentos de adsorción, se tienen en cuenta varias variables, como son la concentración inicial y final de colorante en la disolución, lo que se traduce en la capacidad de adsorción del material empleado, el tiempo de contacto y el punto de carga cero (PZC) del material. Considerando estas variables, en la literatura se puede encontrar como material adsorbente con altas prestaciones la sepiolita.

La sepiolita se trata de un mineral arcilloso no expansivo, bastante poroso y de muy baja densidad que se caracteriza por su gran capacidad de absorción, ya sea de sustancias en forma de líquido o gas [22], debido a que cristaliza en el sistema ortorrómbico 2/m [23].

Este mineral se particulariza por sus infinitos usos, ya sea como arena para los animales, diferentes usos en jardinería e incluso puede ser utilizado en la fabricación de vehículos, maquinaria agrícola y mantenimiento de carreteras, entre otros [24].

Debido a que uno de sus principales usos es como absorbente y teniendo en cuenta cómo funciona el proceso de absorción, muchas investigaciones se han centrado en estudiar y demostrar la

capacidad de este material de separar el colorante del agua mediante la absorción de este y la adsorción del tóxico.

En la bibliografía, se puede resaltar como uno de los trabajos más notorios el realizado por Silvia C. R. Santos et al. [25] donde se consiguió una capacidad máxima de adsorción de 112 mg/g para el colorante Astrazon Red ajustando el pH a 8, aunque el tiempo de adsorción se eleva a 15 horas.

En contraposición, en el trabajo de Maisa. A. Moreira et al. [26], al modificar la sepiolita con APTES, se consiguió, con un pH de 10, una capacidad máxima de adsorción para los colorantes Methyl Blue y Methyl Yellow de 60 mg/g y 59.78 mg/g respectivamente, que aun siendo esta capacidad casi la mitad comparado con el anterior trabajo, el tiempo de adsorción fue de unos 30 minutos, reduciendo considerablemente el tiempo de actuación de la sepiolita.

En la actualidad, uno de los trabajos que mejores resultados ha obtenido es el realizado por Hui Yu et al. [27], donde se utiliza como material adsorbente unas espumas acuosas estabilizadas con sepiolita modificada. En dicho trabajo, los colorantes usados fueron el Methyl Blue ajustando el pH a 5 y el Methyl Green con un pH de 6, ambos con un tiempo de adsorción de dos horas. Tras el experimento, se obtuvieron unas capacidades máximas de 1421.18 mg/g y 638.81 mg/g respectivamente. Sin embargo, el experimento realizado por Jian Yu et al. [28], en el que también utilizó sepiolita modificada, obtuvo para el mismo tiempo una concentración máxima de 110.05 mg/g para el colorante Acid Orange II ajustando el pH entre 0 y 1.

En general, observando la bibliografía ([29], [30], [31] y [32]), la sepiolita pura es capaz de adsorber colorantes, pero varía mucho la capacidad máxima de adsorción en función del tipo del colorante y del tipo de sepiolita que es utilizada en el experimento, como se comprueba en los trabajos previamente mencionados. Sin embargo, modificar la sepiolita permite mejorar su capacidad de adsorción, como se observa en trabajos donde utilizan sepiolita recubierta con Óxido de magnesio [33] u otros más complejos como el Bromuro de Cetrimonio [28]. Como ejemplos, existen los estudios de Adnan Özcan et al. [34] por un lado y A. Safa Özcan et al. [35] por otro en donde utilizan como colorante el Acid Red 57. En el primer trabajo la sepiolita estaba activada con surfactante y en el segundo caso la sepiolita estaba sin modificar. En dichos experimentos se obtienen una capacidad máxima de 425 mg/g y 134.6 mg/g respectivamente, teniendo la sepiolita en contacto con la disolución de colorante durante una hora, observando que la capacidad es mayor cuando el material está modificado.

Además de considerar el uso de sepiolitas para la adsorción de colorantes, se ha decidido estudiar también su eficiencia en la adsorción de nitratos, ya que, los nitratos son otro tipo de compuesto tóxico que ha contaminado y sigue contaminando gravemente las aguas e imposibilitando el acceso al agua dulce que las poblaciones necesitan. Los nitratos llegan al medio acuático a través del uso de fertilizantes nitrogenados, los excrementos de los animales de ganado o la mala gestión de los desechos de los municipios e industrias, entre otras fuentes [36].

En concreto, el componente más tóxico es el Nitrito, producto de la conversión del Nitrato [37]. Este componente en determinadas cantidades se ha demostrado que produce enfermedades como la metahemoglobinemia, también conocida como el Síndrome del bebé azul, ya que en los niños produce que su piel pueda tender a un color azulado, debido a que los nitritos en la sangre oxidan el hierro, indispensable para la formación de la hemoglobina. Aunque esta enfermedad es más usual en niños menores de 3 años, también se producen casos en la sociedad adulta [38]. Además de esta enfermedad, la presencia de altas cantidades de Nitritos en el cuerpo humano están siendo estudiadas como posibles orígenes de cáncer, malformaciones congénitas y problemas en las funciones de las tiroides, entre otras enfermedades [38].

La contaminación del medio acuático producido por este tóxico afecta tanto a nivel europeo como a nivel mundial. Gracias a los datos y figuras aportadas por la Agencia Europea de Medioambiente (EEA), se ha verificado la gran contaminación de aguas subterráneas y fluviales que hay a nivel europeo por dicho tóxico, como se puede observar en la Figura 3 [39] y en la Figura 4 [40], en donde se representa la cantidad de nitratos que hay en dichos medios acuáticos en los países europeos, con una leyenda de colores. En dichas figuras se comprueba que prácticamente ningún país está exento de sufrir una notoria contaminación por nitratos, ya sean aguas subterráneas o fluviales.

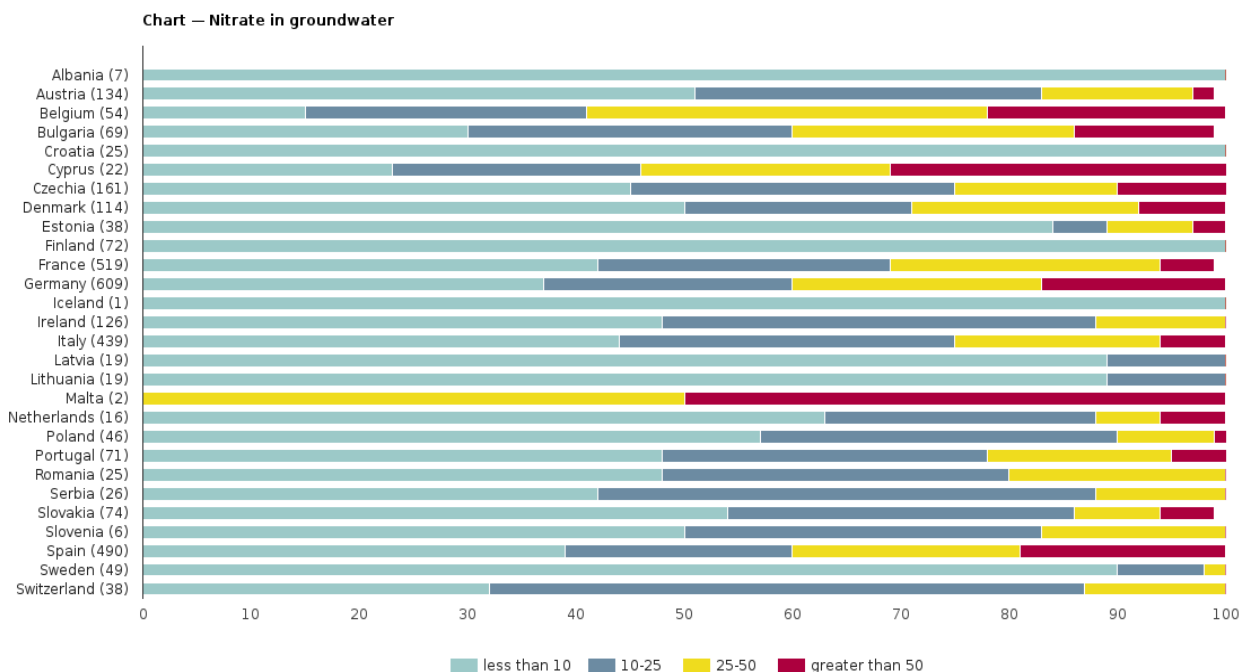


Figura 3: Gráfico en donde se representan las cantidades de Nitratos en las aguas subterráneas de los países europeos entre 2016 y 2018. Los valores están dados en miligramo de Nitrato por litro [39].

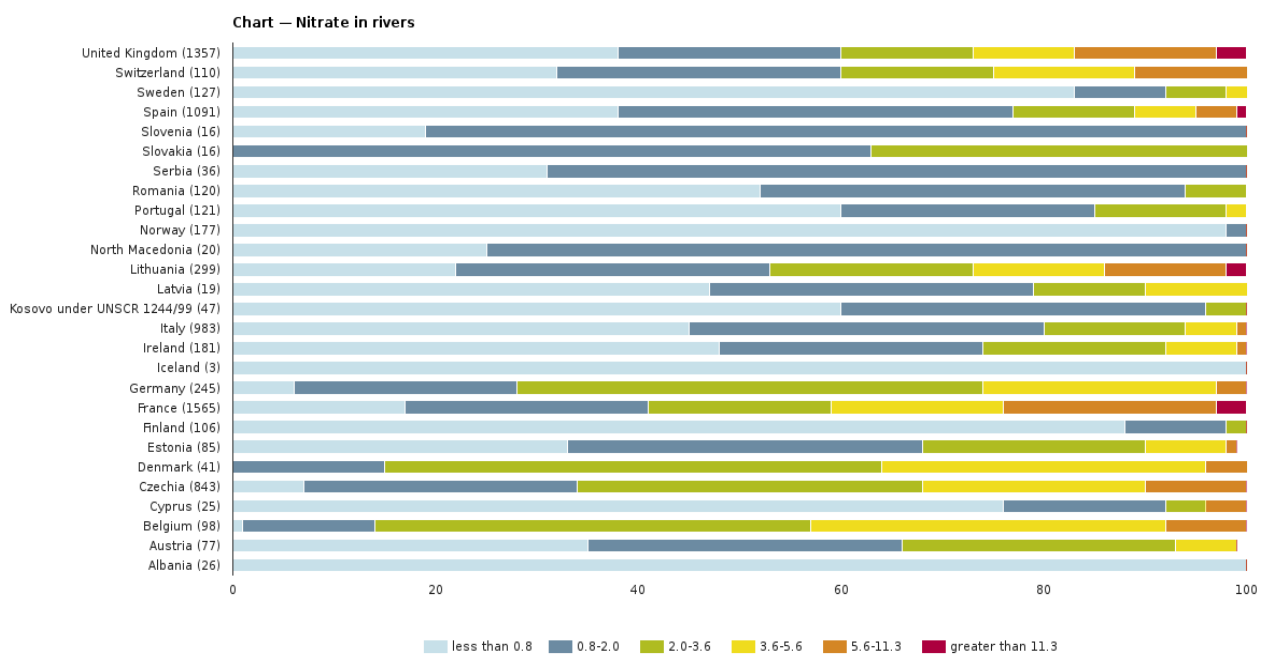


Figura 4: Gráfico en donde se representan las cantidades de Nitratos en los ríos de los países europeos entre 2016 y 2018. Los valores están dados en miligramo de Nitrato por Litro [40].



En especial si nos centramos en España, la mayoría de los medios acuáticos contaminados por Nitratos son las aguas subterráneas, donde las principales concentraciones se encuentran en las comunidades de Cataluña, Islas Baleares, Castilla y León, Aragón y Andalucía [41]. Pero como se puede observar en la Figura 5 [41], la contaminación en general se distribuye a lo largo de todo el país.

Con respecto a la concentración en las aguas superficiales [41], la cantidad de Nitratos son considerablemente menores, posiblemente debido al *Real Decreto 817/2015* [42] del 11 de Septiembre, “por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental”, ya que para las aguas subterráneas el último Real Decreto fue redactado el 2 de Octubre de 2009 según el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, siendo por tanto este Real Decreto más anticuado y menos eficaz que el anteriormente mencionado, debido posiblemente a la mayor complejidad asociada a la localización, cuidado y tratamiento de dichas aguas subterráneas.

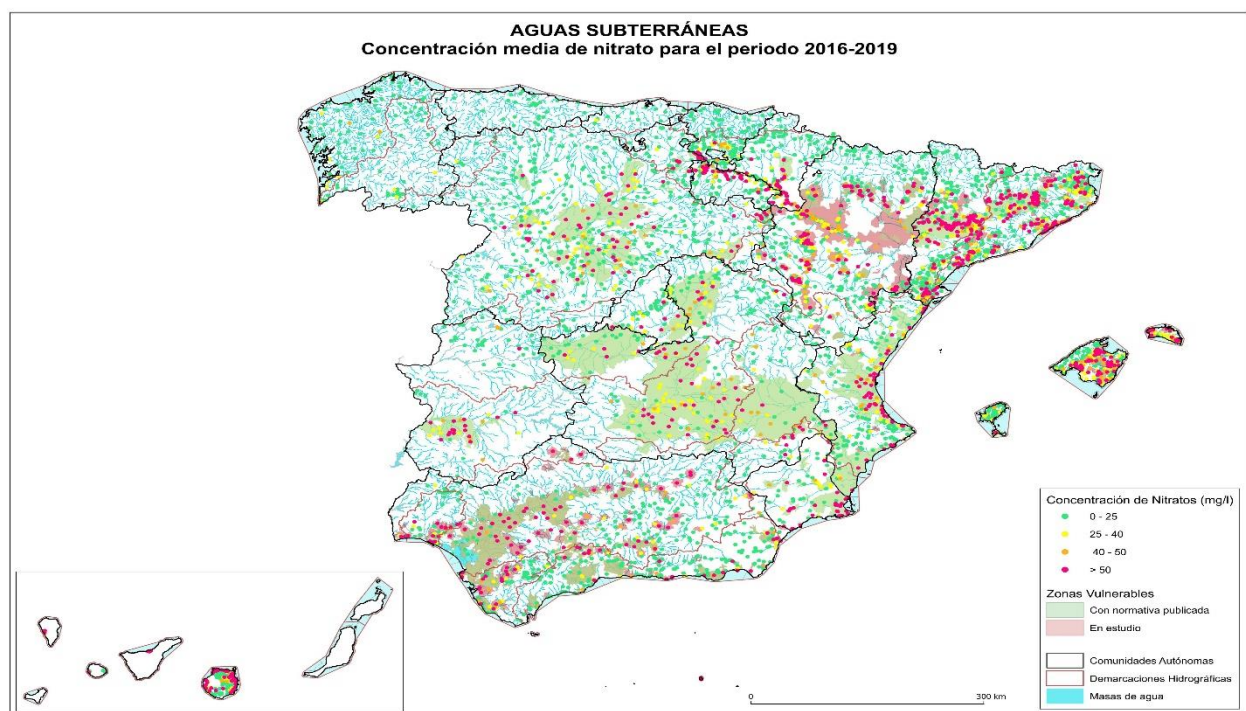
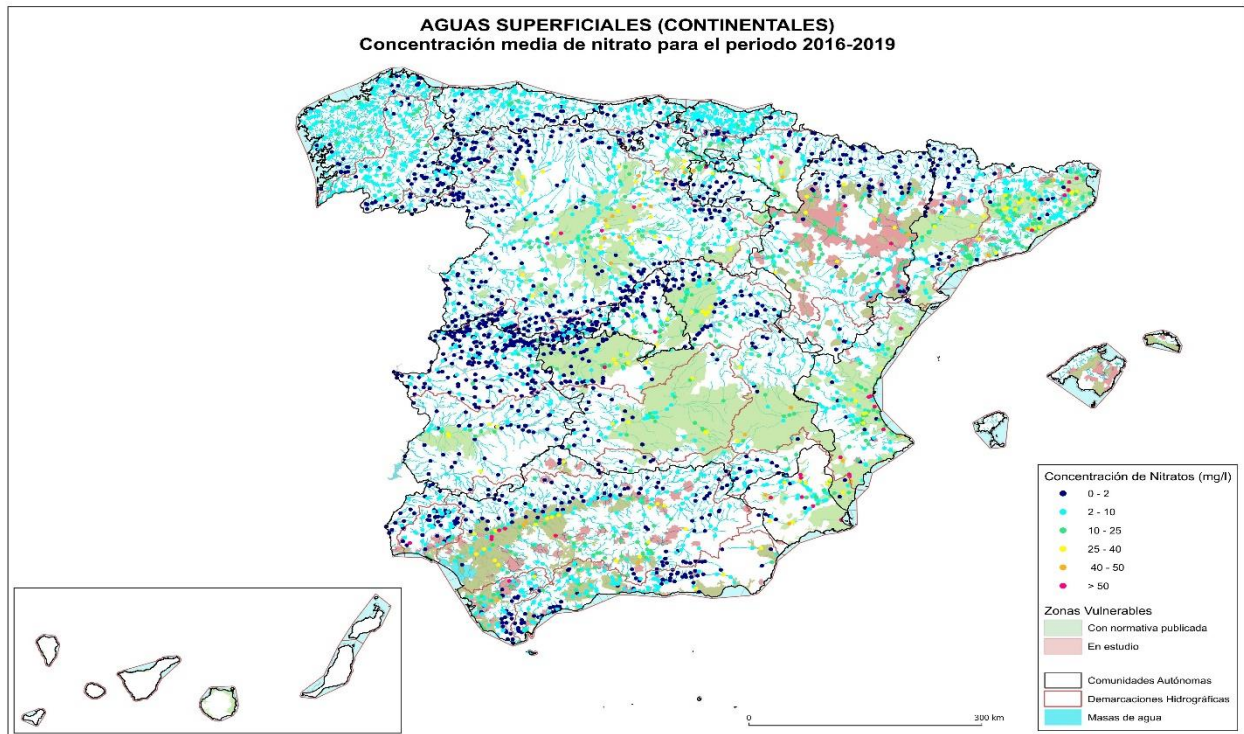


Figura 5: Mapa de España en donde se caracterizan por puntos las diferentes concentraciones de Nitratos en las aguas subterráneas en unidades de mg/L [41].



**Figura 6:** Mapa de España en donde se caracterizan por puntos las diferentes concentraciones de Nitratos en las aguas superficiales en unidades de mg/L [41].

Sin embargo, podemos encontrarnos con un caso muy grave de contaminación por nitratos en aguas superficiales. Se trata del Mar Menor, una albufera del Mar Mediterráneo que se encuentra en la Región de Murcia, España.

En la actualidad se calcula que unas 300.000 toneladas de nitratos están acumuladas en el acuífero del campo de Cartagena [43], el cual posee un acuífero cuaternario, cuyo flujo subterráneo llega al Mar Menor [44], provocando que dichos nitratos lleguen a él. Los orígenes concretos de estos nitratos son principalmente debidos a la mala gestión agraria, que ocupan un 60% de los tres primeros kilómetros de la franja litoral [43].

Tan elevada cantidad de nitratos en el Mar Menor provoca que se origine la eutrofización, un proceso de contaminación acuática que afecta a gran cantidad de lagos, ríos y embalses y que se inicia por un exceso de nutrientes, provocando un crecimiento excesivo de vegetales y otros organismos, lo que conlleva una gran disminución de la cantidad de oxígeno disuelto y un aumento del conocido como fango [45]. Las consecuencias de esta contaminación son desde la disminución de la fauna afectada por dicha disminución de oxígeno, hasta la intoxicación letal de pájaros y mamíferos que viven alrededor debido a las toxinas generadas por unas bacterias que aumentan su población debido al carácter anóxico del fondo acuático [45].

Debido a que los nitratos también conllevan un gran problema medioambiental, la comunidad científica se ha volcado en encontrar posibles soluciones para eliminar de las aguas este contaminante. Numerosos estudios se pueden encontrar en la literatura como por ejemplo los realizados por Xu Xing et al. [46], en cuyo trabajo utilizan resina de paja de trigo estratificada, Mohsenipour Morteza et al. [47] que utiliza la conocida como arcilla de China o Caolín, o el trabajo realizado por Quili Hu et al. [48], en donde utilizan como material adsorbente una combinación de quitosano y Hierro (III). Además hay estudios que indican que una buena técnica que puede ser útil para mejorar la adsorción de nitratos por los materiales adsorbentes es la modificación de su superficie [49].

En la bibliografía, se ha encontrado que la sepiolita también puede ser un adsorbente de nitratos del agua, como se observa en el trabajo de Ozcan et al. [50], sin embargo, su capacidad puede mejorar si modificamos el material, destacando el trabajo realizado por Öztuk Neşe et al. [51] en donde se realizan dos experimentos de comparación entre la capacidad de adsorción de la sepiolita pura y la sepiolita modificada con HCl. En este trabajo se obtuvo que, para un tiempo de contacto de 30 minutos, la cantidad adsorbida de nitratos por parte de la sepiolita pura fue de 3.46 mg/g en contraposición con la capacidad de la sepiolita modificada con HCl, que fue de 9.8 mg/g para un tiempo de contacto de únicamente 5 minutos. Ambas concentraciones iniciales de nitratos para dichos procesos fueron de 100 mg/L.

Otro trabajo en donde se estudia la posible mejora de rendimiento de la sepiolita al ser modificada, es el realizado por Ozcan et al. [50], en donde se lleva a cabo una comparación entre la sepiolita pura y la sepiolita modificada por DEDMA, cuyos resultados dieron una capacidad de adsorción de 25.0 mg/g para la sepiolita pura y 28.8 mg/g para la sepiolita modificada, observando de nuevo una mejora en la capacidad del material tras su tratamiento.

Los trabajos anteriormente mencionados utilizan la sepiolita en forma de polvo, apareciendo la desventaja de que tras el experimento hay que usar un método de recolección para extraerla del agua. Sin embargo, este proceso puede ser bastante complicado (Chavan, Asmita A. et al. [52]). Por ello, una solución para evitar este problema es usar una matriz para la sepiolita, con el objetivo de que pueda ser completamente extraída del agua después del experimento. Dicha matriz debe de ser hidrofílica, porosa y de celda abierta para que la disolución entre en contacto con el material y se produzca la adsorción.

Un material que podría funcionar como matriz de la sepiolita es la espuma de poliuretano. Este material es muy usado debido a su gran abanico de propiedades y por ende es usada para muchas aplicaciones. Entre sus propiedades físicas, se encuentran por ejemplo su capacidad de aislamiento térmico [53], por lo que se usa principalmente en las viviendas para evitar la pérdida de calor, también posee una capacidad ignífuga [53], de manera que estas espumas son utilizadas primordialmente en salidas de emergencias o entre dos edificios diferentes para evitar que el fuego se propague. Además, también posee una alta capacidad de carga y flexibilidad [54], siendo capaz por tanto de volver a su forma original tras ser sometido a un cierto esfuerzo y por ello estas espumas también se usan en los asientos de los coches y cojines por ejemplo. Asimismo, estas espumas no pierden sus propiedades al sumergirse en agua [54], por lo que son también bastante utilizadas en aplicaciones submarinas. Adicionalmente, existen algunos trabajos como el realizado por Jesús da Silveira Neta et al. [55] en donde se comprueba la capacidad de adsorción de dichas espumas de los colorantes en específico Direct Red 80 y Reactive Blue 21 o el realizado por Eliene E. Baldez et al. [56] donde se utilizaron para la adsorción del colorante Methylene Blue, por lo que se consideró una buena idea la combinación de dichos materiales. Como materiales de partida se utilizó espumas de poliuretano como matriz polimérica de la sepiolita siguiendo el método de fabricación previamente reportado en un reciente trabajo de S. Barroso-Solares et al. [57].

## Objetivo

---

Teniendo en cuenta los problemas medioambientales que producen los colorantes y los nitratos, el objetivo principal de este trabajo es desarrollar un material capaz de adsorber como componentes tóxicos el colorante Acid Red y los nitratos, centrándonos principalmente en el colorante. Para ello se utilizarán como materiales iniciales la sepiolita pura y la sepiolita modificada con sales de amonio (SESA), de los cuales se analizará su capacidad de adsorción utilizando un espectrofotómetro Ultravioleta - Visible. Debido a la complejidad de utilizar este material al encontrarse en forma de polvo, se utilizará una matriz de poliuretano, generando una espuma nanocompuesta de poliuretano y sepiolita, de la cual también se estudiará la capacidad para la adsorción de dichos contaminantes. Para entender mejor este proceso, se realizará el estudio de las isothermas de adsorción para el caso del colorante Acid Red por las sepiolitas SESA con nitratos, ajustando los resultados obtenidos a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Para llegar a tal objetivo, principalmente se estudiará la estructura, el comportamiento y la fabricación de dichos materiales, mediante el uso de técnicas de caracterización y resultados experimentales.

Además, se investigará la posibilidad de reutilizar espumas utilizadas anteriormente para la adsorción de nitratos como posible material adsorbente del Acid Red, aportándole una segunda vida al material, para finalmente estudiar la posible emisión del colorante al agua por parte de dichas espumas con sepiolita, comparando con una espuma de poliuretano pura, con el objetivo de averiguar si este material expulsa o no de nuevo el contaminante a la disolución.

# Marco Teórico

---

En este apartado se explica el concepto de espumado y las bases científicas para la formación de espumas de poliuretano. A continuación, se introducirá el concepto de espectroscopía, en concreto la espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) ya que se trata de la técnica clave para este trabajo.

## Las espumas y el proceso de espumado

Los materiales celulares poliméricos, mayormente conocidos como espumas, son aquellos materiales cuya base esquelética es un sólido polimérico que posee una estructura porosa [58]. Estas espumas se caracterizan debido a que dependiendo del polímero utilizado pueden tener una gran cantidad de propiedades, como por ejemplo las espumas de polietileno, que se emplean principalmente como un material de empaquetamiento debido a que se trata de un material indeformable y reusable [59].

Las espumas se producen mediante el proceso de espumado, que conlleva la expansión de la matriz sólida o líquida por medio de la introducción de una fase gaseosa dispersa. El requisito indispensable para que se produzca dicho proceso es la existencia del gas en la mezcla, ya que sin moléculas gaseosas este proceso sería imposible de iniciar, debido a que la expansión del gas dentro de la mezcla provoca la generación de la espuma. Este gas puede ser generado por un procedimiento físico y/o químico, que puede realizarse mediante la agitación, la aireación del producto base o por el inicio de las reacciones químicas de los propios componentes de la matriz inicial [60].

A mayores, a la mezcla inicial se le puede incluir surfactante, un compuesto químico que se encarga de disminuir la tensión superficial, fomentando así la formación de las celdas además de ayudar en la obtención de una estructura estable [61]. El añadir el surfactante va relacionado con diferentes mecanismos de degeneración que pueden suceder en el espumado. Estos mecanismos degenerativos son el engrosamiento, el drenaje y la coalescencia, los cuales se explican a continuación:

### 1) Engrosamiento

Durante el crecimiento de la espuma pueden existir celdas de diferentes tamaños que coexistan unas al lado de otras. En este caso, el gas se difunde desde las celdas más pequeñas a las celdas de mayor tamaño. Esto es debido principalmente al coeficiente de difusión del gas, a la permeabilidad del polímero que forma la espuma y al gradiente de presión existente entre dos celdas de tamaños considerablemente diferentes, caracterizado por los correspondientes radios de las celdas,  $R_1$  y  $R_2$ , y la tensión superficial  $\sigma$  y cuya ecuación 1 es [62]:

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

En la Figura 7 se esquematiza visualmente el mecanismo de engrosamiento:

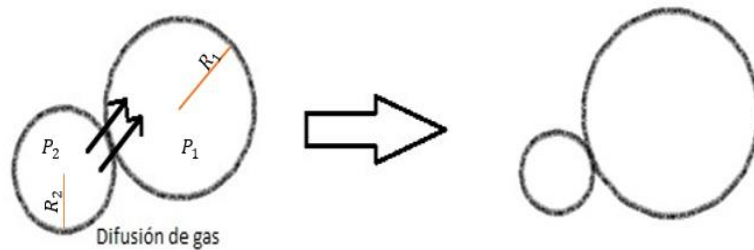


Figura 7: Esquema del mecanismo de engrosamiento.

## 2) Drenaje

Proceso que ocurre principalmente después de haber terminado el espumado. Debido a la gravedad y a los diferentes gradientes de presión, el líquido drena a través de las paredes celulares, hasta depositarse debajo de la espuma. Este proceso provoca que el engrosamiento y la coalescencia puedan ocurrir con mayor intensidad [62].

## 3) Coalescencia

Es el fenómeno debido al cual dos celdas se unen formando una única. Este fenómeno se basa en la viscosidad, si las espumas son poliméricas, y en la tensión superficial, si las espumas son líquidas. Estas características determinan la resistencia de las celdas y cuando esta es baja, la pared que separa a dos celdas se rompe generando una única celda más grande [62], como se puede ver esquematizado en la Figura 8.

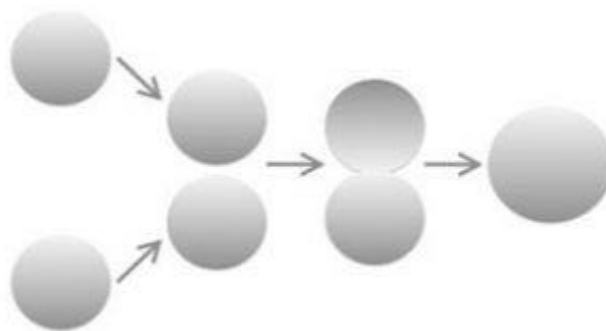


Figura 8: Esquema del método de Coalescencia en donde se observa la ruptura de la membrana de las dos celdas generando una celda única y más grande [63].

## Espumas de poliuretano (PU)

Las espumas son unos materiales bastante útiles en el día a día. En concreto, las espumas de poliuretano poseen una gran cantidad de aplicaciones, desde relleno principal para asientos de automóviles [64], hasta aislante acústico [65] y resistencia al fuego [66], entre otros muchos usos [67].

En el caso de las espumas de poliuretano, el origen del gas es producido por las reacciones químicas involucradas en su síntesis. La principal reacción involucrada ocurre en la formación del poliuretano, que se produce al reaccionar entre sí un diisocianato, que son compuestos químicos con dos grupos

funcionales isocianato y un diol, formado por dos grupos hidroxilos [68]. En la Figura 9 se esquematiza dicho proceso.

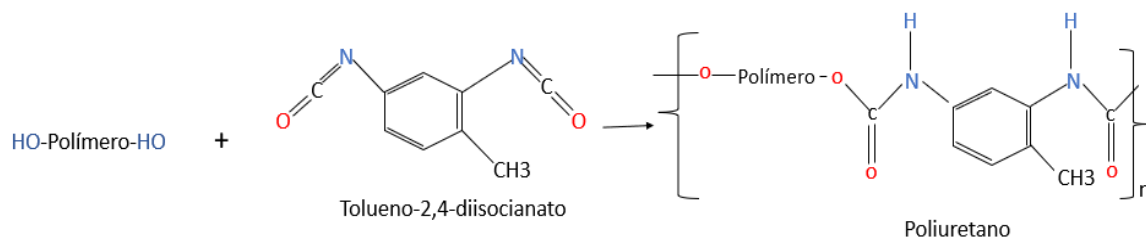


Figura 9: Esquema de la reacción de polimerización cuyo producto final es el poliuretano.

A mayores, se necesitan los catalizadores, que ayudan a acelerar las reacciones y a mantener un equilibrio, y los agentes espumantes, los cuales juegan un papel importante en la generación de una segunda reacción química principal, además de determinar la densidad e influir en la microestructura de la espuma resultante.

Esta segunda reacción química es la que provoca el espumado. Dicha reacción se debe de producir al mismo tiempo que la polimerización, ya que, en caso contrario, la espuma resultante no sería uniforme y presentaría deformaciones que afectarían a sus características.

Un buen ejemplo de agente espumante es el agua, el cual, al unirse con un Isocianato, que tiene una gran afinidad por él, reaccionan químicamente generando un ácido carbónico inestable, el cual se trata de un compuesto inorgánico que se descompone rápidamente generando una amina y Dióxido de carbono, como se puede ver esquematizado en la Figura 10. Es este gas formado en la reacción el que se expande y da paso al espumado, iniciando la generación de las celdas que compondrán la espuma [69].

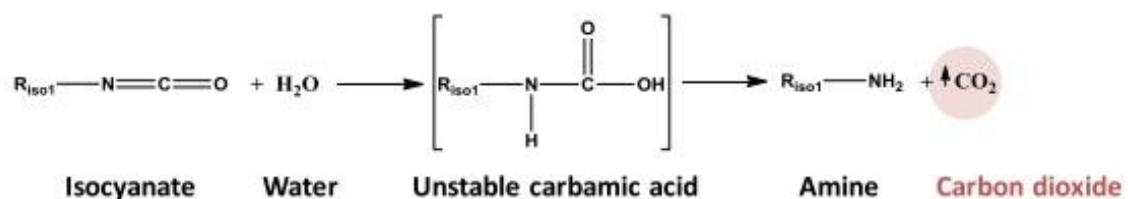


Figura 10: Esquema de la reacción química entre el Isocianato y el agua que genera el Dióxido de carbono, clave para el inicio de la espumado [69].

Por lo tanto, teniendo en cuenta estas dos reacciones principales, el proceso de creación de las espumas de poliuretano está compuesto por cinco fases:

#### 1) Fase de cremación

Es la fase en la que se empiezan a generar los núcleos de las celdas que componen la espuma debido a la aparición del Dióxido de carbono proveniente de la reacción química anteriormente mencionada. A mayor producción de este gas, se aumentará la probabilidad de que aumente la densidad de nucleación. Esta reacción da a la mezcla una apariencia cremosa, por ello el nombre de esta fase. Como ambas reacciones químicas deben iniciarse a la vez y a la misma velocidad, en esta fase la reacción de polimerización también ha comenzado [69].

## 2) Fase de crecimiento

En esta fase, el espumado ha dado comienzo y el gas empieza a difundirse de zonas de mayor a menor presión. Empiezan a formarse una mayor cantidad de celdas y surgen los fenómenos de estrechamiento, drenaje y coalescencia [69].

## 3) Fase de empaquetamiento

En esta etapa el crecimiento de las espumas ha llegado a su máxima capacidad y las celdas tienen una gran presión en su interior debido a que están llenas del gas caliente procedente de la reacción exotérmica producida, que a medida que este se va enfriando, provoca la disminución de la presión sobre sus paredes y las celdas disminuyen su tamaño hasta estabilizarse. Además, la polimerización se sigue produciendo, aumentando en consecuencia la viscosidad hasta que llega a un equilibrio con las fuerzas de expansión generadas por el gas [69].

## 4) Fase de gelificación

Llegados a esta fase se logra el tamaño definitivo de las celdas y los procesos de engrosamiento y degeneración finalizan. Obtenemos la espuma con su estructura final [69].

## 5) Fase de solidificación

Esta es la última etapa de la creación de la espuma, en donde la masa de los polímeros se gelifica en la estructura final. Comienza el proceso de curado, por el que las celdas se solidifican por completo. Una vez terminado este proceso, ya obtenemos la espuma final [69].

En la Figura 11 se ha resumido esquemáticamente las diferentes fases que han sido explicadas y que ocurren en el proceso de fabricación de la espuma.

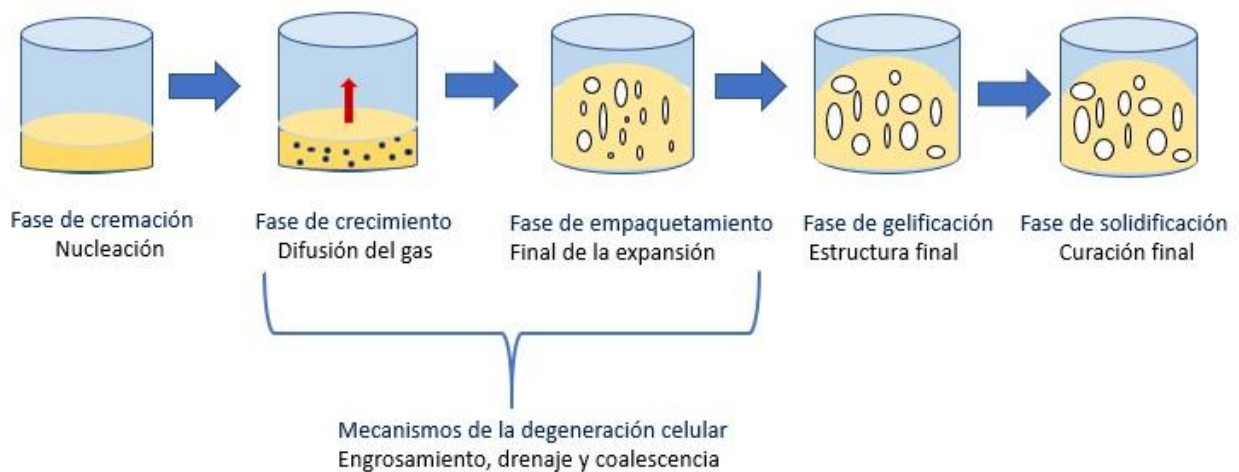


Figura 11: Esquemática de los cinco procesos que se producen en el espumado de las espumas de poliuretano.



## Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La espectroscopía es una técnica que se basa en el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia mediante la medición de la energía emitida o absorbida por la sustancia a estudiar [70].

Hay diferentes tipos de espectroscopía dependiendo de la región del espectro electromagnético con el que se trabaje, desde la región de los Rayos X que poseen longitudes de onda menores de 100 nm hasta la Radiofrecuencia con longitudes de onda de metros, como puede observarse en la Figura 12. Entre este rango se encuentran la espectroscopía Ultravioleta (UV) y la espectroscopía Visible. La Ultravioleta posee longitudes de onda comprendidas entre 100 y 400 nm mientras que la Visible posee longitudes entre los 400 y 800 nm. Por lo que la espectroscopía UV-Visible combina las características de los dos tipos con unas longitudes de onda entre los 100 y los 800 nm.

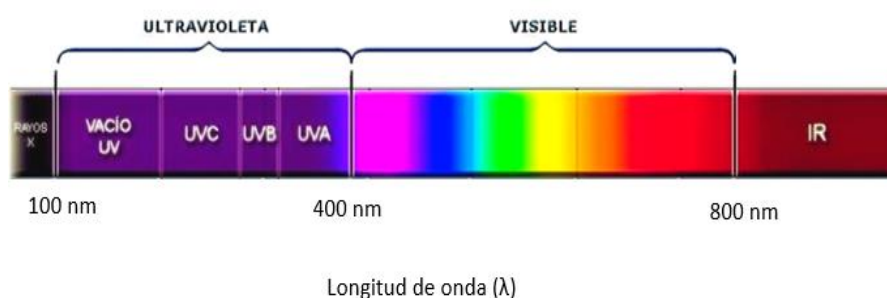


Figura 12: Representación del espectro electromagnético en la región Ultravioleta y Visible con sus respectivos límites de longitud de onda.

Ambos tipos de espectroscopía son de tipo electrónica, es decir, al interactuar la radiación electromagnética con el material, se provoca la excitación de los electrones de enlace de dicho material, cambiando de un estado fundamental  $E_0$  hasta un estado excitado  $E_1$  o  $E_2$ , que dependerá de la intensidad de dicha radiación.

La absorción que se produce para este caso se rige por dos procesos. Primero hay un proceso de absorción de la energía del fotón que interacciona ( $h\nu$ ) por parte del electrón. Dicha energía es exactamente igual a la diferencia energética entre el estado inicial y el estado excitado, como se puede observar esquemáticamente en la Figura 13. El tiempo en el que el electrón se encuentra en dicho estado es menor ya que el sistema tiende a la mínima energía, por lo que rápidamente la energía radiante absorbida se disipa, provocando que el electrón retorne al estado inicial emitiendo energía en forma de calor, energía cinética o fluorescencia.

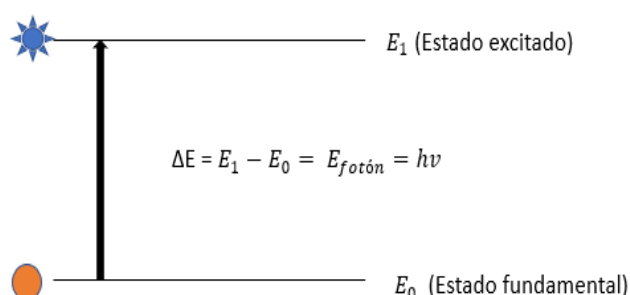


Figura 13: Esquemática del proceso físico ocurrido al usar el espectrofotómetro UV-Vis.

Los espectros de absorción de cada elemento son únicos, ya que cada compuesto posee unos máximos de energía a diferentes intensidades y en longitudes de onda determinadas. Por ello, este método permite identificar sustancias químicas como también determinar su concentración en una disolución.

En la Figura 14 se esquematiza de manera básica el funcionamiento de un espectrofotómetro, en el cual mediante un sistema de espejos se consigue que la radiación pase tanto por la cubeta de referencia como por la cubeta con la muestra a estudiar, obteniendo así las diferentes intensidades necesarias.

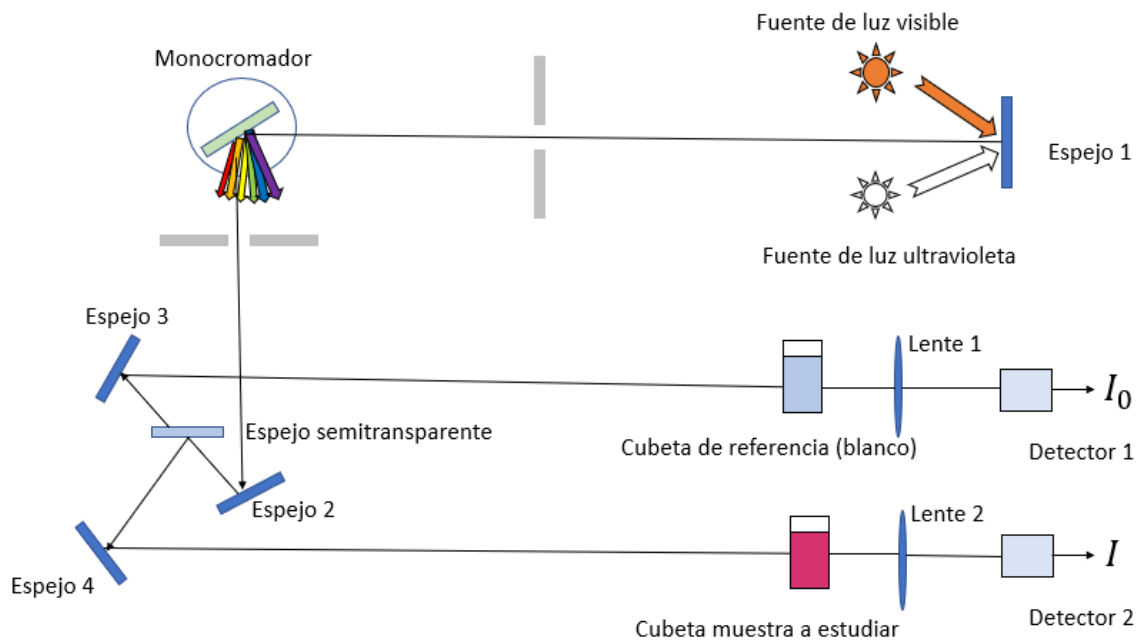


Figura 14: Esquematización del funcionamiento general de un espectrofotómetro.

# Materiales y técnicas de caracterización

---

En este apartado se describen los materiales principales utilizados en este trabajo, para explicar a continuación cómo es el proceso de fabricación seguido para la obtención de las espumas nanocompuestas de poliuretano y sepiolita SESA. A continuación, se explican detalladamente las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales involucrados y entender el proceso de adsorción.

## Materiales empleados

Las espumas de poliuretano se realizaron con un prepolímero de poliuretano con una densidad de  $120 \text{ g/cm}^3$  y una viscosidad entre 16 y 18 Pa·s a una temperatura de 25 °C. Además, se utilizó junto con agua destilada y el surfactante TEGOSTAB B 8522, aportado por Evonik Industries, para que las espumas fueran flexibles y de celda abierta.

La Sepiolita ( $Mg_4Si_8O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ ) en forma de polvo sin tratar (SE) y tratadas con sales de amonio (SESA) fueron proporcionadas por TOLSA S.A. (España). Estas últimas poseen un 20.54% de sales de amonio cuaternario [71]. Previamente a su uso, ambas sepiolitas se mantuvieron en un horno a 50 °C para eliminar cualquier humedad posible.

Los contaminantes utilizados fueron el colorante Acid Red (A2166,0025 Fuchsin Acidic Disodium Salt  $M = 585.54 \text{ g/mol}$ , Sigma Aldrich) y el Nitrato de Sodio ( $NaNO_3$ ,  $M = 84.99 \text{ g/mol}$ , proporcionado por Quimipur, España). Dichos contaminantes fueron mezclados con agua destilada para preparar las diferentes concentraciones.

## Fabricación de las espumas nanocompuestas de poliuretano y sepiolita

La fabricación de las espumas nanocompuestas de poliuretano y sepiolitas se realizó siguiendo los pasos previamente reportados por S. Barroso-Solares et al. [57] y que a continuación se describen brevemente:

### **1) Realización de la premezcla**

Primero se realiza una premezcla entre el surfactante TEGOSTAB B 8522 y el prepolímero (1 wt.%, (porcentaje en peso)) durante 2 minutos a 1000 rpm.

### **2) Incorporación de la sepiolita**

Se introduce a la premezcla la cantidad de sepiolita necesaria para obtener un porcentaje de 3, 5 y 8 wt.% y se mezcla durante 2 minutos a 250 rpm.

### **3) Incorporación del agua y obtención de la espuma**

A continuación, se incorpora agua destilada (1:1 wt.% con respecto al prepolímero) y se mezcla finalmente durante 12 segundos y a 2000 rpm para dar inicio al espumado. Una vez iniciado este proceso, la formulación final se mete en un horno a 70 °C durante 24 horas para que la espuma crezca y cure correctamente.

#### 4) Ciclos de lavado

Una vez obtenida la espuma y con el fin de eliminar todo el material no adherido que podría falsear los datos, se realizan tres ciclos de lavado sumergiéndolas en agua destilada unos treinta minutos a 300 rpm.

### Técnicas de caracterización

Para poder entender mejor la estructura y las características más importantes de los materiales utilizados en este trabajo, se utilizaron diferentes técnicas de caracterización que se explican a continuación.

#### Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Para examinar la morfología de las espumas, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (Hitachi, flexSEM1000). Antes de utilizar el SEM, las espumas se cortaron para exponer su estructura celular y se recubrieron con una delgada lámina de oro (10 nm) mediante un recubridor por pulverización (Balzers, scd2004). Una vez obtenidas las imágenes, se calcularon la altura y la anchura de las celdas de cada tipo de espuma, con un promedio de medida de unas 100 celdas, mediante la utilización del Software ImageJ/FIJI [72].

#### Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Para saber la concentración de colorante Acid Red o nitratos que se encuentra en el agua contaminada, se hizo uso de la espectroscopia UV-Vis antes y después de poner en contacto el material de estudio con las disoluciones. Para los diferentes contaminantes se utilizaron diferentes rangos de longitud de onda. En el caso del Acid Red el rango es desde 800 a 190 nm y para los nitratos desde 400 a 190 nm. Cada componente tóxico tiene un pico del espectro característico diferente, por lo que para determinar la cantidad de tóxico que hay en el agua, se mide las intensidades de dichos picos utilizando el UV-Vis. Para concretar su concentración, se realiza una calibración inicial con las concentraciones para dichos tóxicos de 12.5, 25, 50, 75 y 100 mg/L para ambos por igual. Esta calibración nos permite obtener una recta de calibración, que se obtiene midiendo cada día de trabajo dichas calibraciones. Como línea base para las medidas se utiliza agua destilada, ya que es la sustancia utilizada para diluir tanto los nitratos como el Acid Red. Al hacer dicha línea base, el espectro que se obtiene es únicamente el característico de dichas sustancias tóxicas.

A continuación, se representan en las Figuras 15a y 15b los espectros característicos del Acid Red y de los nitratos a diferentes concentraciones, las cuales se utilizaron para realizar la línea de calibración que nos permite determinar la cantidad de contaminante que se encuentra en el agua.

En el caso del Acid Red se obtuvo que el pico de interés se encuentra en una longitud de onda de 292 nm y para los nitratos el pico característico se encuentra en 202 nm tal y como se muestran en Figura 15a y 15b respectivamente.

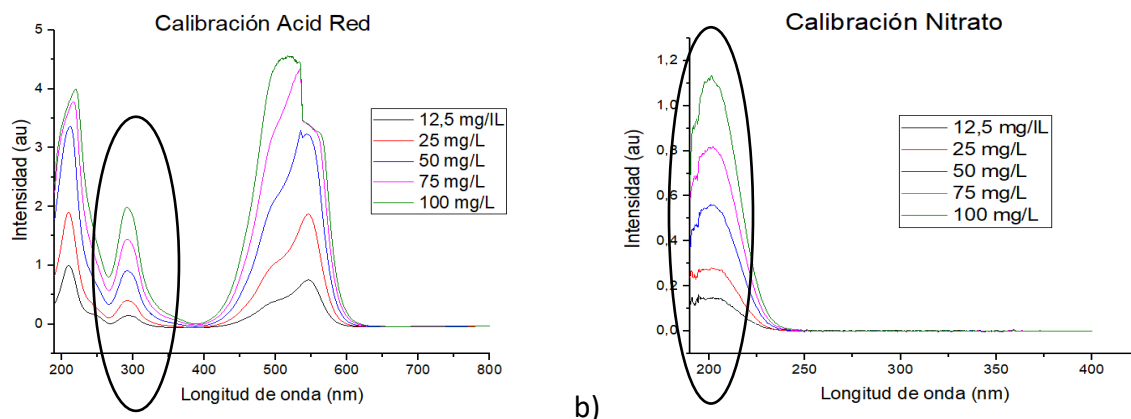


Figura 15: Representación gráfica del espectro del (a) colorante Acid Red y (b) del nitrato en diferentes concentraciones.

### Determinación del punto de carga cero (PZC) de la sepiolita SESA

El valor del punto de carga cero (PZC), nos indica en qué momento las cargas de las partículas superficiales que componen al material se neutralizan y con ello nos informa del rango a partir del cual el material es capaz de adsorber con mayor eficacia sustancias aniónicas o catiónicas [73].

Para este experimento se usaron viales con 5 ml de agua destilada. A continuación, los pH de estos viales se ajustaron en un rango entre 2.5 y 11, añadiendo diferentes cantidades de concentraciones de 0.01M de NaOH o HCl. Para obtener las medidas se utilizó un pHímetro METTLER TOLEDO.

Una vez obtenidos los diferentes pH iniciales ( $pH_o$ ), se introdujeron los sobres conteniendo las sepiolitas tratadas con sales de amonio (SESA) dentro de los viales. Se analizaron tanto el comportamiento de aquellas expuestas a nitratos como el de aquellas expuestas a nitratos y después a Acid Red para comparar los resultados. Ambos tipos fueron sometidas a los mismos pH iniciales. Tras ser depositadas en los viales, se mantuvieron en agitación durante tres días. Pasado este tiempo se sacaron los sobres y se volvió a medir el pH de los diferentes viales ( $pH_f$ ). A continuación, se representó gráficamente una línea recta  $pH_o = pH_f$  como línea guía y después se representaron los  $pH_f$  frente a los  $pH_o$ . Mediante estas representaciones, se obtiene un punto en donde ambas rectas se cortan. Dicho punto nos aporta el valor del punto de carga cero del material.

### Procedimiento experimental de adsorción

Los materiales se introdujeron durante diferentes incrementos de tiempo en una disolución inicial de 100 mg/L y a una agitación de 250 rpm. En el caso del colorante Acid Red se utilizó una cantidad de 10 ml de la concentración inicial, mientras que para los nitratos se utilizaron 40 ml de disolución. Los tiempos en los que nuestro material ha estado en contacto con los compuestos tóxicos han sido en general de 5, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos (min). Tras cada uno de esos tiempos de contacto, se extrae el material y se mide en el UV-Vis el espectro de la disolución, para a continuación volver a introducir el material en la disolución hasta el siguiente incremento de tiempo.

Apoyándonos entonces en la recta de calibración, hecha a partir de valores conocidos de concentración de los diferentes contaminantes, podemos determinar con exactitud la cantidad de contaminante que existe en la disolución luego de estar en contacto con el material.

En la Figura 16 podemos ver una representación de la recta de calibración para el Acid Red. Con los valores máximos de los picos de las diferentes concentraciones usadas representadas en el eje de abscisas y en el eje de coordenadas su correspondiente concentración, se obtiene así una recta de calibración con su respectiva ecuación. El  $R^2$  nos permite establecer cuánto de preciso es nuestra recta de calibración, tomando el valor de la unidad para un ajuste perfecto.

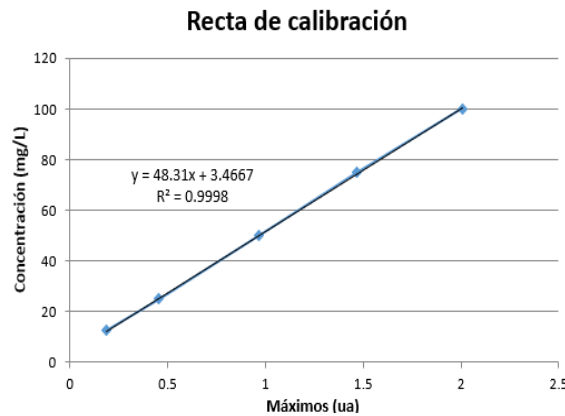


Figura 16: Ejemplo de recta de una recta de calibración para el colorante Acid Red.

Tras obtener la representación, se hace uso de los valores de la recta obtenidos para los cálculos posteriores. Con el valor de la pendiente ( $m$ ) y de la ordenada en el origen ( $n$ ) de la recta de calibración y el valor máximo del pico, se calcula la concentración en mg/L de la sustancia tóxica correspondiente en un cierto tiempo, ecuación 2:

$$C_t = (m * \text{valor max pico}) + n \quad (2)$$

Con el valor de la concentración a un cierto tiempo obtenida  $C_t$ , se obtiene el porcentaje removido ecuación 3 y la capacidad general de adsorción, ecuación 4:

$$\% \text{ removido} = \frac{(100 - C_t)}{100} * 100 \quad (3)$$

$$q = 100 - C_t \quad (4)$$

Utilizando el porcentaje removido, ecuación 3, se calcula la masa total del material adsorbido, ecuación 5, en miligramos, teniendo en cuenta el volumen ( $V$ ) y la concentración inicial ( $C_0$ ):

$$\text{masa mat. adsorb} = \frac{V * C_0}{100} * \frac{\% \text{ rem}}{100} \quad (5)$$

Finalmente, la ecuación 6, para obtener la capacidad real del material ( $q_{mat}$ ), es la siguiente [74]:

$$q_{mat} = \left[ \frac{(C_0 - C_t)}{m.mat} \right] * V \quad (6)$$

Para todos los materiales, se hace el experimento con un número mínimo de dos muestras con masas parecidas para poder hacer un promedio y confirmar el resultado.

## Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción representa la relación entre la capacidad de la espuma ( $q_{mat}$ , mg/g) y la concentración final de la sustancia a adsorber en la disolución final ( $C_f$ , mg/L), a una temperatura constante [75]. En un sistema de adsorción sólido-líquido, el modelo de isotermas de adsorción nos es importante a la hora de entender y describir el comportamiento de la adsorción producida [76], ya que, cuando la adsorción llega a un estado de equilibrio, este método nos puede indicar la distribución de las moléculas del tóxico entre las dos fases del sistema [77]. Por ello, es importante conocer a qué modelo de isotermas de adsorción se acerca más nuestro material para comprender mejor dicho proceso. En este caso, los modelos utilizados son el de Langmuir y Freundlich para caracterizar la sepiolita SESA con nitratos y su interacción para adsorber el colorante Acid Red.

Para preparar el material, se crearon varios sobres con papel de filtro con una cantidad de sepiolita SESA de aproximadamente 20 mg. A continuación, se metieron en viales con 40 ml de una disolución acuosa de nitratos con una concentración de 100 mg/L durante 180 minutos. Tras este paso se dejó secar la sepiolita SESA, ahora con nitratos, para proceder a la adsorción del Acid Red. Para ello, se crearon diferentes concentraciones de Acid Red, (28.04, 57.86, 108.29 y 158.73 mg/L). Con cada disolución se rellenaron dos viales con 10 ml cada uno, de manera que tenemos dos viales para cada concentración diferente. A continuación, se metieron los sobres con sepiolita SESA y nitratos en dichos viales durante 180 min en agitación. Pasado este tiempo, se midieron las concentraciones finales de los viales y la capacidad del material utilizando las medidas realizadas con el espectrofotómetro Ultravioleta-Visible.

## Modelo de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir se basa en asumir que la adsorción se produce en lugares específicos y homogéneos de la superficie del material, de tal manera que se forma una monocapa con el material adsorbido [75].

La ecuación asociada a este método, ecuación 7, depende de la capacidad de equilibrio ( $q_e$ , mg/g), la concentración de equilibrio ( $C_e$ , mg/L), la capacidad máxima de adsorción ( $q_m$ , mg/g) y la constante de Langmuir (KL, L/mg), perteneciente a la energía de adsorción:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m * KL * C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

Los valores de  $q_m$  y KL se calculan al representar  $1/q_e$  frente a  $1/C_e$ , con el valor de la pendiente y la ordenada en el origen.

## Modelo de Freundlich

En este caso, el modelo de Freundlich se basa en suponer que la adsorción se produce de manera heterogénea [75], obteniendo una ecuación lineal, ecuación 8, que depende de la capacidad de equilibrio ( $q_e$ , mg/g), la concentración de equilibrio ( $C_e$ , mg/L), la constante de Freundlich (KF, mg/g) y del factor de heterogeneidad (n):

$$\log q_e = \log KF + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

Los valores  $KF$  y  $n$  se obtuvieron de manera similar al método de Langmuir, con el uso de la pendiente y la ordenada en el origen, representando en este caso el  $\log q_e$  frente a  $\log C_e$ .



# Resultados

---

En este apartado se muestran los resultados obtenidos. Inicialmente se muestran la caracterización de los materiales utilizados y a continuación se exponen los datos obtenidos en los experimentos de adsorción realizados con los diferentes materiales, para finalmente representar el ajuste realizado a los modelos de adsorción isotérmica para el experimento de adsorción del colorante Acid Red por la sepiolita SESA con nitratos.

## Caracterización de los materiales

Teniendo en cuenta que los materiales con los que se trabajan son muy diferentes entre sí, cada material necesita una técnica de caracterización distinta, por ello, se llevan a cabo diferentes técnicas específicas para cada material. Para el caso de las espumas, se hace uso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), con el objetivo de observar y caracterizar las celdas que componen la espuma. Además, también se tuvo en cuenta las velocidades de mezcla en su fabricación, ya que son claves en el resultado final de la espuma. Finalmente, en el caso de la sepiolita SESA, se decidió estudiar su punto de carga cero, con el objetivo de estudiar el rango de pH en el cual el material es capaz de adsorber de manera más eficaz un tipo de sustancia u otra.

## Caracterización de las espumas

### *Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)*

Para poder estudiar la estructura interna de las espumas, se hace uso del microscopio electrónico de barrido (SEM), por el cual se obtienen imágenes de las celdas que componen la espuma, como se puede observar en la Figura 17 (espuma de poliuretano 8 wt.% de sepiolita SESA). Esta técnica se ha realizado con la espuma de poliuretano pura y las espumas de poliuretano y sepiolita SESA al 5 y al 8 wt.% ,como las utilizadas en el trabajo de S. Barroso-Solares et al. [57], con el objetivo de calcular el tamaño de celda de las espumas utilizadas en este trabajo. Para ello se hizo uso del Software ImageJ/FIJI. Los tamaños obtenidos se recogen en la Tabla 2:

Tabla 2: Tamaño de celda de las espumas de poliuretano (PU) puras y con un 5 y 8 wt.% de sepiolita modificada con sales de amonio (SESA)

Tipo de muestra	Tamaño de celda ( $\mu\text{m}$ )
PU	$146 \pm 93$
PU + 5 wt.% SESA	$131 \pm 68$
PU + 8 wt.% SESA	$132 \pm 77$

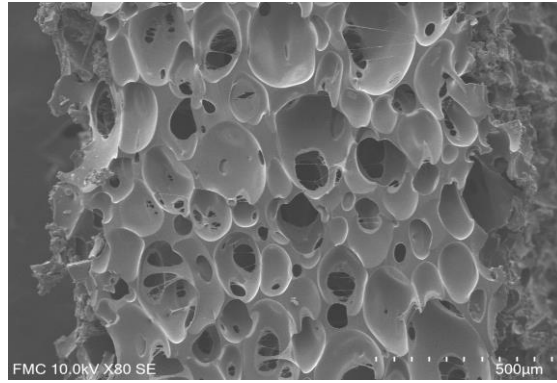


Figura 17: Imagen del SEM para espuma de poliuretano 8 wt.% de sepiolita SESA.

Los valores obtenidos de las espumas que se utilizaran en este trabajo se corresponden con los previamente reportados en el trabajo de S. Barroso-Solares et al. [57], por lo que se puede concluir que la estructura de la espuma no ha sufrido modificación probando así la estabilidad de la estructura al paso del tiempo.

Además, esta técnica se puede utilizar para comprobar como el proceso de fabricación influye en el tamaño de las celdas, pudiendo jugar con las dimensiones de estas y comprobando en qué situaciones la espuma puede colapsar, como se puede comprobar en la Figuras 18a en donde se representa una espuma de 8 wt.% que posee unas celdas más grandes que las obtenidas previamente o en la Figura 18b donde se aprecia el colapso de la estructura.

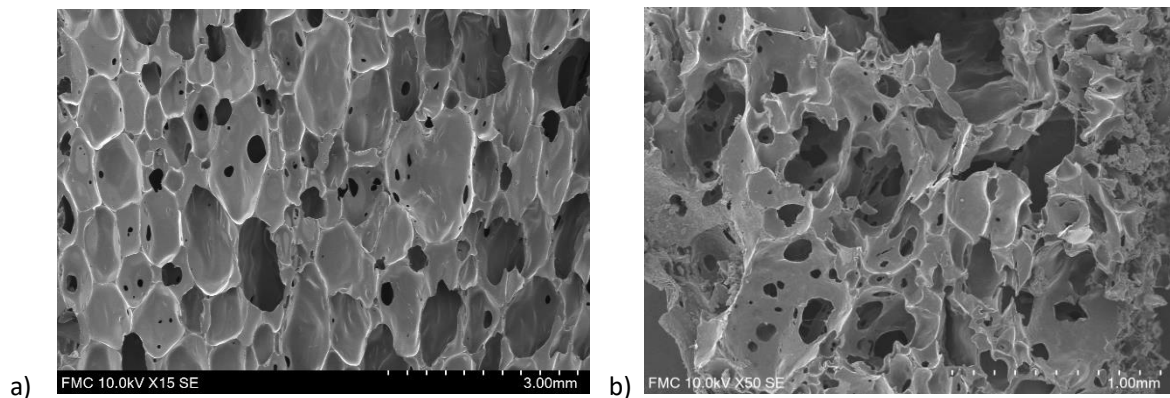


Figura 18: Imágenes del SEM para una espuma PU+SESA 8% (a) celdas de mayor tamaño y (b) espuma colapsada, debido a un cambio en la velocidad de agitación durante la fabricación.

### *Velocidad de agitación en el espumado y color*

Un procedimiento que puede afectar en el espumado es la velocidad a la que se incluyen los ingredientes que conformarán la espuma. En el proceso de fabricación de la espuma de poliuretano con sepiolita SESA, se ha experimentado que la velocidad con la que mezclamos la sepiolita con la premezcla influye en el resultado de la espuma final, ya que como podemos observar en la Figura 19, la espuma, una vez curada, obtiene una estructura final diferente dependiendo de dicha velocidad de mezcla, en vez de lograr la misma forma de la espuma, como se podría desear.

Previamente se ha reportado una velocidad de agitación de 1000 rpm a la hora de incorporar las sepiolitas [57], sin embargo tal y como se aprecia en Figura 19 en la fabricación de las espumas usadas

en este trabajo se observó que la velocidad de incorporación óptima de las sepiolitas sería mucho menor.

Se observa entonces que, si mezclamos la sepiolita con la premezcla a una velocidad de 250 rpm, obtenemos una espuma con la estructura estable, sin embargo, a medida que vamos aumentando la velocidad, esta estructura se pierde, obteniendo un material final deformado.

El origen de estos resultados puede ser debido a la distribución de la sepiolita dentro del material, de modo que, cuando mezclamos a grandes velocidades, la sepiolita se mezcle de tal manera que al iniciarse después el espumado, afecte en el proceso de empaquetamiento y gelificación, provocando que se obtenga una espuma deformada, de forma que, al realizar la mezcla con una velocidad más suave no afecte a dichos procesos y se obtenga una estructura deseada de la espuma.

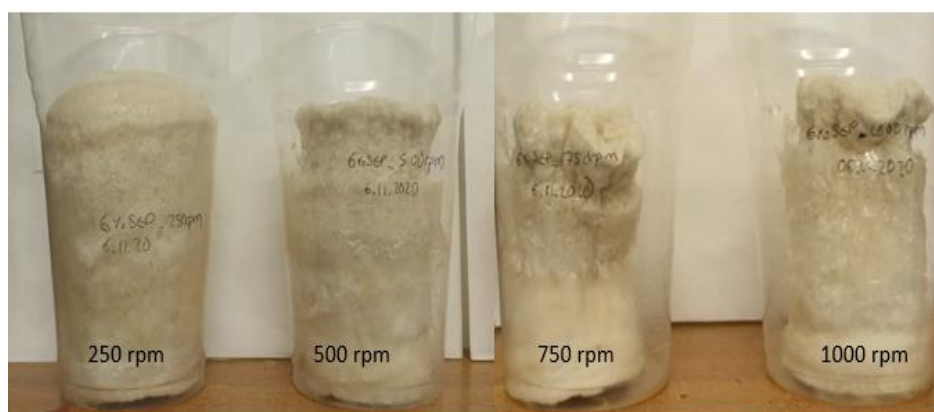


Figura 19: Espumas finales dependiendo de la velocidad de agitación. De derecha a izquierda las velocidades son 250,500,750 y 1000 rpm, comprobando que la velocidad más adecuada es la de 250 rpm.

Finalmente, otra característica notoria que se ha obtenido en la fabricación de las espumas es el cambio en el color del material final. En la Figura 20 se representan las espumas con diferentes concentraciones de sepiolita SESA. A la izquierda del todo vemos una espuma blanca que corresponde a la espuma de poliuretano sin sepiolita usada como referencia. A continuación en el centro vemos una espuma que corresponde al 5 wt.% de sepiolita SESA y a la derecha una espuma con un 8 wt.% de sepiolita SESA. En estas se nota la presencia de sepiolita en el color de las espumas, ya que tienen un color marrón más intenso dependiente de la cantidad de estas incorporadas en la espuma. También podemos observar que en la parte inferior de las espumas con sepiolitas el color es menos homogéneo y por ello se procedió a cortar esta parte al igual que la superior para quedarnos con la parte central.



Figura 20: Espumas fabricadas en donde se observa la diferencia de color debido a la cantidad de sepiolita.

## Caracterización de la sepiolita

### *Punto de Carga Cero (PZC)*

Esta es una técnica utilizada para caracterizar a la sepiolita SESA, con la que, como se ha explicado anteriormente, se estudia el momento de neutralización del material y por ende el rango de pH a partir del cual es más eficaz a la hora de adsorber una sustancia aniónica o catiónica.

En este caso se ha caracterizado la sepiolita SESA con nitratos como referencia y la sepiolita SESA con nitratos y colorante para observar si dicho valor se ve modificado al reutilizar el material.

En las Figuras 21 y 22, se representan gráficamente los datos obtenidos:

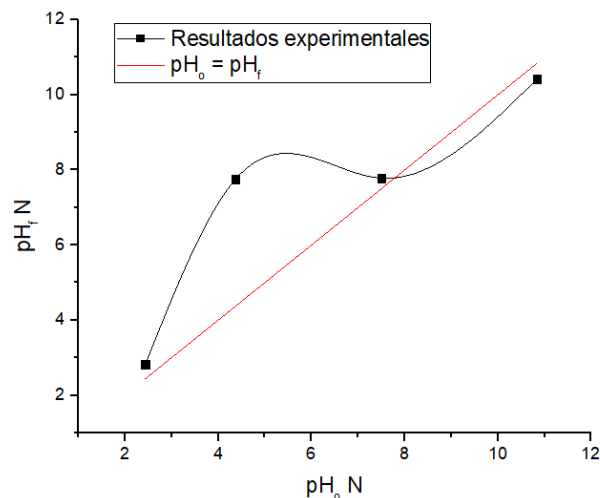


Figura 21: Determinación del punto de carga cero (PZC) de la sepiolita SESA con nitratos.

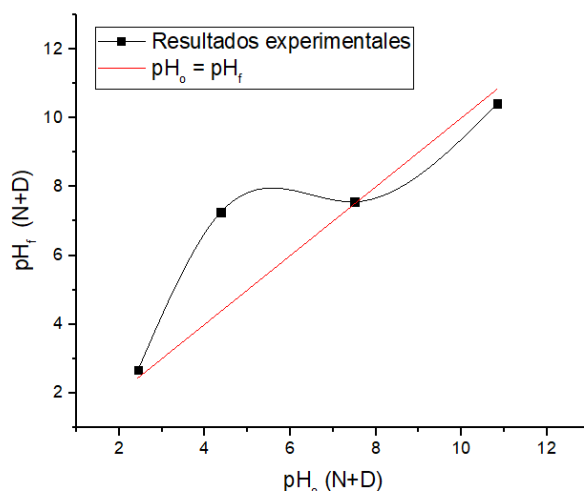


Figura 22: Determinación del punto de carga cero (PZC) de la sepiolita SESA reutilizada con Acid Red.

Una vez representados, se obtiene el valor del punto de carga cero (PZC) del material adsorbente mediante el valor del punto de corte entre las dos líneas. En el caso de la sepiolita SESA con nitratos, se obtuvo un punto de carga cero de 7.70 y para el caso de la sepiolita SESA con nitratos reutilizada para la adsorción de Acid Red, se obtuvo un valor de 7.54.

Con estos valores obtenidos se prevé que la sepiolita SESA con nitratos será más eficaz de adsorber sustancias aniónicas con un pH inferior a 7.70 y sustancias catiónicas con un pH superior a dicho valor. Para el caso de la sepiolita SESA con nitratos reutilizada en Acid Red, se observa que el valor del PZC no cambia bastante, por lo que nos encontramos con un material con unas características similares. Como información reseñable, al final de este experimento se observó que la sepiolita SESA con nitratos y Acid Red que se encontraba en el vial cuyo pH inicial fue 2.44, había emitido el colorante Acid Red, como se puede observar en la Figura 23. Esto sugiere que la sepiolita libera el Acid Red adsorbido cuando se sumerge a valores de pH bastante ácidos, ya que para valores superiores no se ha observado dicha emisión. Esta emisión además podría contener parte de nitratos. Asimismo, este resultado podría utilizarse como inicio de una posible futura técnica de limpieza y reutilización del material mediante su sumergión en pH, siendo por tanto esta información obtenida bastante beneficiosa.

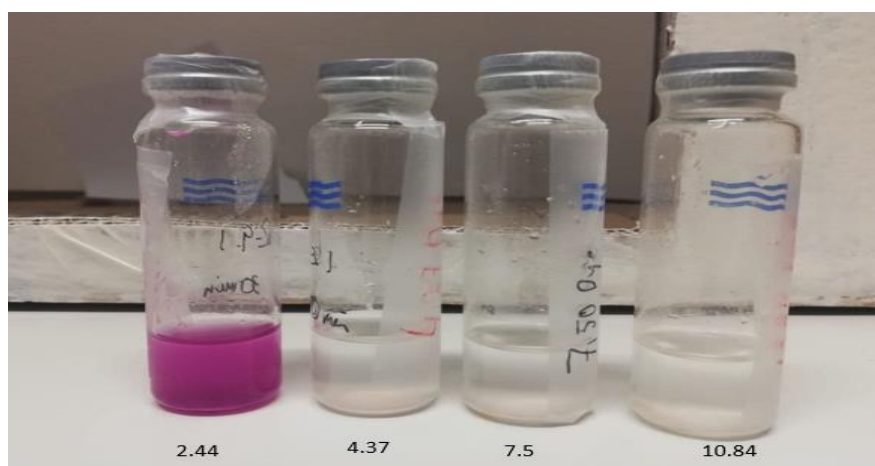


Figura 23: Resultado de los viales obtenidos tras realizar la caracterización del punto de carga cero (PZC), donde se observa que la sepiolita SESA con Acid Red, ha emitido dicho colorante para un pH inicial de 2.

Si se desea comprobar los valores de los pH inicial y final obtenidos para ambas sepiolitas SESA, estos datos se encuentran en el Anexo I, Técnicas de caracterización, Tablas 11 y 12.

## Experimento de adsorción

A continuación, se exponen los resultados obtenidos de las capacidades de los diferentes materiales con el objetivo de encontrar un material que tenga una buena capacidad para adsorber los contaminantes de este trabajo. A la hora de trabajar con la sepiolita en polvo, se hizo uso de unos sobres de papel filtro como contenedor del material. Este papel también es adsorbente, por lo que se tuvo en cuenta realizando el mismo experimento solamente con el papel. También se realizó el mismo procedimiento con respecto a las espumas puras, para verificar si estas por sí solas también adsorben y tenerlo en cuenta.

En este apartado sólo se representa la capacidad del material. Para ver todos los datos obtenidos tales como la concentración final del tóxico en la disolución y la cantidad de tóxico eliminada, se pueden ver en el Anexo II Experimento de adsorción.

## Adsorción del colorante Acid Red

### *Adsorción Sepiolita Pura*

Como una primera prueba de este experimento y con la finalidad de tener un material como referencia, se decide utilizar como material inicial la sepiolita pura como posible material adsorbente del colorante Acid Red. Tras realizar el experimento, los resultados obtenidos fueron los reflejados en la Tabla 3:

**Tabla 3: Representación de los datos obtenidos en el experimento de adsorción del colorante Acid Red por parte de la Sepiolita Pura.**

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error
5	0.00	± 0.00
15	0.01	± 0.06
30	0.25	± 0.05
60	0.35	± 0.04
120	0.30	± 0.00
180	0.13	± 0.00

Como se puede observar, la capacidad máxima del material es de 0.35 mg/g cuando han transcurrido 60 minutos del experimento. Sin embargo, a partir de ese tiempo el material va disminuyendo dicha capacidad. Además, podemos comprobar que este material tarda unos minutos en adsorber ya que hasta los 30 minutos de adsorción no se obtienen valores de la capacidad reseñables.

Comparando con la bibliografía, el trabajo de Özcan, A et al. [35] en donde se estudia la adsorción de la sepiolita pura de los colorantes Acid Red 57 y Acid Blue 294 con unas capacidades máximas de 134.6 mg/g y 112.3 mg/g respectivamente y el realizado por Karagozoglu, B. et al. [30] con el

colorante Astrazon Blue FGRL, donde se obtiene una capacidad máxima de 209 mg/g, la capacidad de adsorción obtenida para este colorante Acid Red es muy baja. Esto puede ser seguramente por las diferencias en la composición química entre los colorantes y las sepiolitas empleadas.

### *Adsorción sepiolita modificada con Sales de Amonio (SESA)*

Con los datos de referencia obtenidos para la sepiolita pura y teniendo en cuenta que según la bibliografía ([28] [33],[34]), la capacidad de la sepiolita puede mejorar si esta es funcionalizada, se decidió realizar este experimento con sepiolita modificada con sales de amonio (SESA), como material principal de este trabajo. Tras realizar el experimento de adsorción, los datos obtenidos para la sepiolita SESA con el colorante Acid Red son los siguientes:

**Tabla 4: Representación de los datos obtenidos en el experimento de adsorción de Acid Red por parte de la Sepiolita tratada (SESA).**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Capacidad (mg/g)</b>	<b>Error</b>
5	4.89	± 1.55
15	9.98	± 2.43
30	13.85	± 3.00
60	17.63	± 4.12
180	25.70	± 4.94

En este caso, la capacidad máxima obtenida es de 25.70 mg/g, una capacidad notablemente mayor que la obtenida con la sepiolita pura de referencia. Dicha capacidad máxima se obtiene a los 180 minutos.

De entre toda la bibliografía, el único experimento que se ha encontrado y con el que se pueden comparar los datos obtenidos es el realizado por Özcan Adnan et al. [34], donde el colorante utilizado es el Acid Red 57. En este caso, el material utilizado es sepiolita modificada por un surfactante, obteniendo una capacidad máxima de 425 mg/g en un tiempo de 180 minutos.

Comparando con el resultado obtenido en este trabajo, la capacidad del experimento [34] es mucho mayor, debido posiblemente a la diferente modificación de la sepiolita, por lo que, en este caso la sepiolita SESA tiene una capacidad menor que este tipo de sepiolitas modificadas, sin embargo los resultados obtenidos no son malos debido a que ha mejorado considerablemente la capacidad con respecto a la sepiolita sin modificar, además de que la capacidad de este material tiende a crecer progresivamente hasta llegar a su máximo valor, a diferencia de los datos obtenidos para la sepiolita pura. Por lo tanto, según los datos conseguidos, este material puede ser una posible buena opción como adsorbente del colorante Acid Red.

### *Adsorción espuma de poliuretano pura*

Debido a que, como se ha mencionado anteriormente, la sepiolita en forma de polvo es bastante complicada de manejar, se decidió utilizar como matriz las espumas de poliuretano. Sin embargo, como estas espumas también tienen la capacidad de adsorber, se procedió a realizar el experimento de adsorción con la espuma de poliuretano pura, para así, según los resultados obtenidos, tener en

cuenta o no su capacidad de adsorción a la hora de realizar el mismo experimento con la espuma de poliuretano con sepiolita SESA.

Por tanto, las capacidades obtenidas por parte de la espuma de poliuretano a la hora de adsorber el colorante Acid Red se resumen en Tabla 5:

**Tabla 5: Representación de los datos obtenidos para la adsorción del colorante Acid Red por la espuma de poliuretano pura**

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error
5	1.16	± 0.00
15	1.55	± 0.03
30	1.55	± 0.03
60	2.01	± 0.05
180	1.75	± 0.06

En este caso, se comprueba que la capacidad de la espuma de poliuretano de adsorber el colorante Acid Red es bastante escasa, debido a que como máximo solo conseguimos una capacidad de 2.01 mg/g en los 60 minutos de experimentación y según se puede intuir por los resultados, dicha capacidad tiende a disminuir como en el caso de la sepiolita pura. Sin embargo, aunque la capacidad de adsorción no sea muy alta, este material sí que consigue adsorber algo del colorante, lo que se puede comprobar visualmente con el cambio de tonalidad de la espuma de blanco a rosado. Por ello se va a tener en cuenta estos valores en los cálculos posteriores al combinar esta espuma con las sepiolitas SESA.

### *Adsorción espuma de poliuretano SESA*

Tras comprobar por tanto que la sepiolita SESA es capaz de adsorber con una buena capacidad el colorante Acid Red y teniendo en cuenta que aún de manera escasa, la espuma de poliuretano por si sola también adsorbe el colorante, se realizó el experimento con las espumas nanocompuestas de poliuretano y sepiolita SESA. En este caso, las concentraciones de sepiolita en la espuma fueron de 5 y un 8 wt.%. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6: Representación de los datos obtenidos por la espuma de poliuretano con un 5 y 8 wt.% de sepiolita SESA tras adsorber el colorante Acid Red.**

Tiempo (min)	Capacidad de absorción (mg/g)			
	5 wt.%	Error	8 wt.%	Error
5	51.13	± 3.62	29.09	± 1.44
15	70.50	± 2.96	38.73	± 1.57
30	73.87	± 1.58	40.02	± 1.48
60	76.19	± 2.74	40.56	± 0.99
120	75.73	± 3.02	39.91	± 0.78
180	73.17	± 1.76	39.33	± 0.53

Como se pueden observar en los resultados, la capacidad aumenta al combinar las espumas de poliuretano con las sepiolitas SESA, llegando a un máximo de capacidad de 76.19 mg/g a los 60 minutos de experimento en el caso de la espuma con 5 wt.% y a un máximo de 40.56 mg/g en el caso



de la espuma con 8 wt.% en el mismo tiempo. Sin embargo, se observa que superando dicho tiempo la capacidad tiende a disminuir, con mayor grado en el caso de 5 wt.%.

Si representamos gráficamente los resultados obtenidos hasta ahora con la sepiolita SESA, tanto como material único, como siendo parte de la espuma de poliuretano, podemos observar en la Figura 24, que, en los minutos iniciales de contacto con la disolución contaminada, las espumas reaccionan más rápidamente en comparación con la sepiolita SESA por si sola, aumentando de manera casi vertical su capacidad en los cinco primeros minutos. Sin embargo, con la sepiolita SESA, el aumento de la capacidad es más lento, sin llegar a los altos niveles de capacidad que se obtienen con los materiales compuestos a las dos horas del experimento. Además, se observa que, en el caso de las espumas, aun superando los 60 minutos en donde la capacidad disminuye ligeramente, esta disminución no es muy elevada, llegando a ser una capacidad casi estable para ambas espumas.

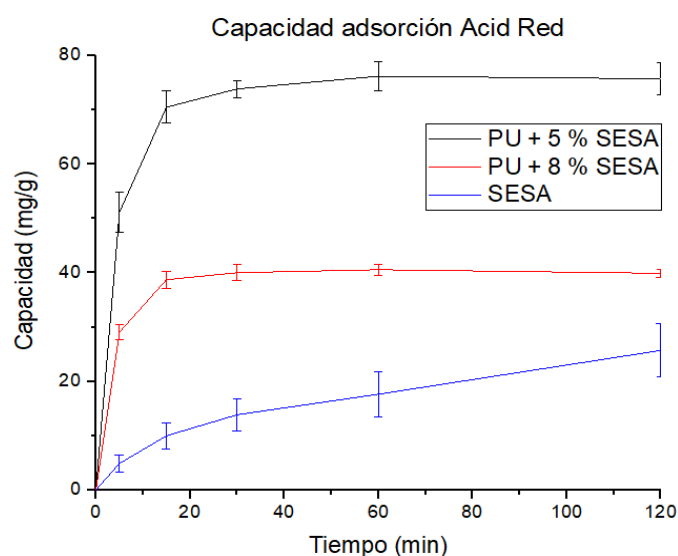


Figura 24: Representación de las capacidades de adsorción del colorante Acid Red de las espumas de poliuretano con 5 y 8 wt.% de sepiolita SESA y sepiolita SESA.

### Emisión del colorante

Una característica importante de comprobar del material es saber si tras haber absorbido el colorante Acid Red, este se queda en el material o se libera al volver a ponerse en contacto con el agua. Por ello, se decidió realizar este experimento con las espumas de poliuretano y sepiolita SESA reutilizadas para la adsorción del colorante Acid Red.

Para ello se metieron durante tres ciclos de 30 minutos de duración en 40 ml de agua destilada dichas espumas y analizamos el agua para saber la cantidad de colorante Acid Red que hubiesen podido emitir. Se realizó también el experimento con una espuma de poliuretano pura con Acid Red como comparación.

Los resultados obtenidos se representan gráficamente a continuación en Figura 25:

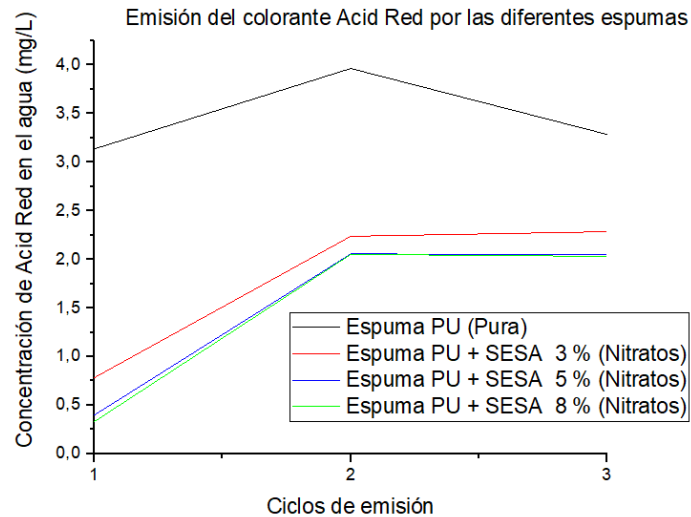


Figura 25: Representación de la emisión de las espumas de poliuretano puras y con 3, 5 y 8 wt.% de sepiolita SESA.

Tras los ciclos de emisión, se puede comprobar visualmente que las espumas con sepiolita SESA apenas emiten el colorante en comparación con la espuma pura, como se observa en la Figura 26, llegando a obtener una concentración de colorante prácticamente incolora para las espumas con 5 y 8 wt.%.

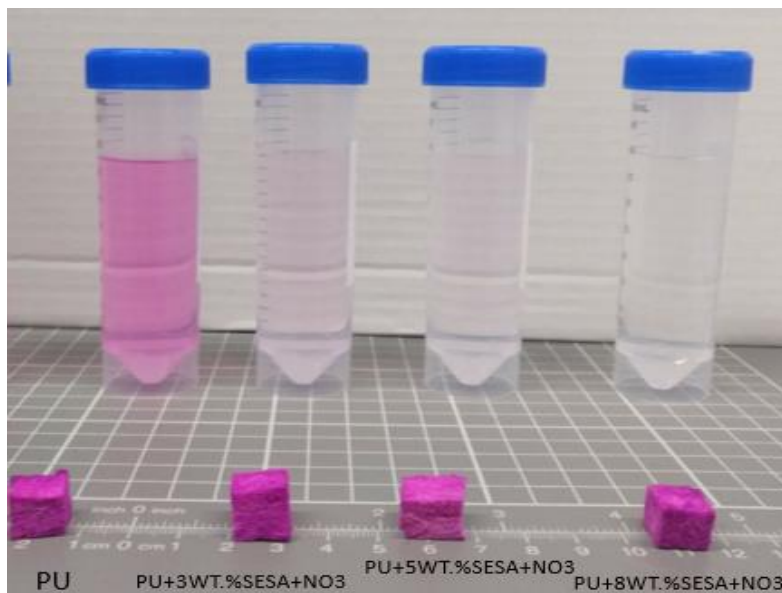


Figura 26: Resultado de los viales tras finalizar la prueba de emisión, donde se observa que la espuma que más ha emitido es la que no posee ninguna cantidad de sepiolita.

Con estos resultados, podemos comprobar que las espumas con un 5 y un 8 wt.% de sepiolita SESA son las que menos emiten. Por lo que, según los datos obtenidos, la sepiolita ayuda a retener el colorante Acid Red en la espuma, ya que, observando los datos de la espuma pura, esta emite el

doble del tóxico en los ciclos de emisión. Además, en comparación a la concentración de Acid Red emitida, las espumas adsorben más cantidad, por lo que el material sigue siendo eficiente. Asimismo, se recuerda que en la realización del experimento para la obtención del PZC, se obtuvo la emisión del colorante Acid Red de la sepiolita SESA con nitratos y colorante, observando que el pH de la disolución influye en la emisión del Acid Red por parte de la sepiolita SESA.

### Adsorción de Nitratos

#### Adsorción de la sepiolita pura

Siguiendo el mismo procedimiento que con en el Acid Red, se realizó el experimento de adsorción, esta vez con nitratos, comenzando por la sepiolita pura.

Los valores de capacidad obtenidos fueron nulos para este proceso tras dos y tres horas del experimento, por lo que la sepiolita pura utilizada es este trabajo no es capaz de adsorber ninguna cantidad de nitratos en este caso, en correspondencia con lo previamente reportado por S. Barroso-Solares et.al. [57].

#### Adsorción sepiolita modificada con Sales de Amonio (SESA)

A continuación, se realizó el mismo experimento con la sepiolita SESA para comprobar si, al igual que sucedía con la adsorción del colorante Acid Red, el material es capaz de adsorber los nitratos.

En este caso, a diferencia de la sepiolita pura en donde la capacidad de adsorción de nitratos es nula, se obtienen una capacidad máxima de 16.59 mg/g en 60 minutos de contacto.

En un trabajo similar realizado por S. Barroso-Solares et al. [57], se obtiene una capacidad máxima de 19.96 mg/g, siendo este un valor un poco más elevado que el alcanzado, pero tampoco con una gran diferencia, por lo que se consideran como válidos estos resultados.

Comparando además este trabajo con el realizado por Öztürk, N et al. [51], en donde a diferencia de modificar la sepiolita con sales de amonio, utilizan sepiolita modificada con ácido clorhídrico, obtienen para este caso una capacidad máxima de 9.8 mg/g, bastante menos que la obtenida con este material, por lo que este dato nos indica que el tratamiento de las sepiolitas con sales de amonio podría ser más eficiente para adsorber nitratos que si este material estuviese modificado con ácido clorhídrico en este caso.

#### Adsorción espuma de poliuretano pura

Se comprobó que los resultados obtenidos para la capacidad de adsorción de nitratos de la espuma de poliuretano pura en correspondencia con lo reportado previamente por S. Barroso-Solares et al. [57], son nulos.

## Adsorción espumas de poliuretano con sepiolita SESA

Teniendo en cuenta los resultados expuestos hasta ahora, se obtiene que la sepiolita pura y la espuma de poliuretano pura no son capaces de adsorber nitratos, pero sin embargo la sepiolita SESA sí es capaz de adsorber estos contaminantes y obtener una capacidad máxima en este caso de 16.59 mg/g a los 60 minutos del experimento. A continuación, se estudió la adsorción con espumas de poliuretano con sepiolita SESA.

Las espumas con 8 wt.% de sepiolita SESA son capaces de adsorber nitratos, llegando a un máximo de capacidad de 16.36 mg/g a los 60 minutos de experimento. Comparando este resultado con lo obtenido con la sepiolita SESA en forma de polvo, se obtiene que las capacidades son muy parecidas. Además, a diferencia de la sepiolita SESA en forma de polvo, la cual presenta una capacidad estable a mayores tiempos, al encontrarse esta en una matriz polimérica se logra una capacidad de 22.29 mg/g a 180 min. Asimismo, se observa que, en los primeros minutos del experimento, la espuma tiene una capacidad mayor que la sepiolita SESA, en cambio, a medida que va pasando el tiempo, la capacidad de la sepiolita SESA empieza a aumentar más que la capacidad de la espuma, llegando a superarla. Sin embargo, a partir de los 60 minutos, la capacidad de la espuma vuelve a aumentar considerablemente, a diferencia de la sepiolita SESA cuya capacidad se estabiliza, por lo que observando estos resultados, según la tendencia de ambos materiales, la espuma con un 8 wt.% de SESA, sería en general un mejor material adsorbente de nitratos, ya que, aunque en ciertos minutos del experimento la capacidad de la espuma es menor que la de la sepiolita SESA, dicha espuma consigue una capacidad máxima final mayor.

### Reutilización del material usado con nitratos para adsorber el colorante Acid Red.

Tras realizar un análisis completo de las capacidades de los materiales para adsorber los contaminantes de manera separada, se procede a continuación a estudiar la posible reutilización de los materiales que habían sido utilizados previamente para adsorber nitratos, como adsorbentes del colorante Acid Red. Los materiales para su posible reutilización se dejaron secar completamente antes de realizar los experimentos con el colorante.

Llegados a este punto, los únicos materiales que han adsorbido nitratos han sido la sepiolita SESA y las espumas con sepiolita SESA, ya que los demás materiales no dieron buenos resultados. Por ello, en este apartado se representan los datos obtenidos en la reutilización de dichos materiales.

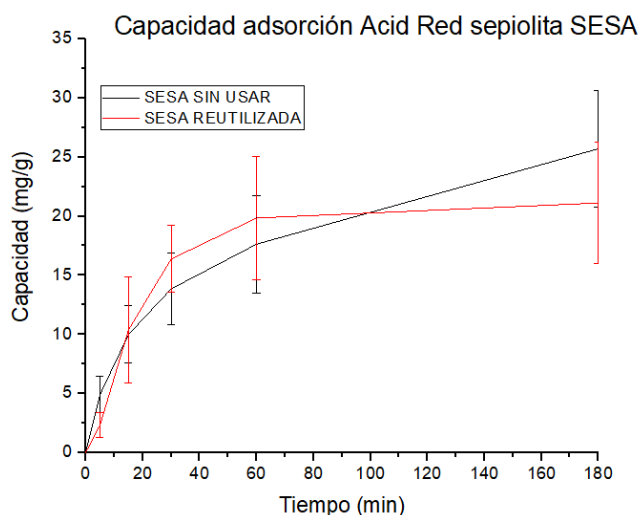
#### Reutilización sepiolita SESA con nitratos en Acid Red

Antes de comprobar si directamente la espuma de poliuretano y sepiolita SESA es capaz de ser reutilizada, se decide realizar primero este experimento para comprobar con la sepiolita SESA directamente si es capaz de adsorber o no el colorante Acid Red. Los datos obtenidos por tanto para este experimento se representan en la Tabla 7:

**Tabla 7: Representación de los datos obtenidos en el experimento de adsorción primero de nitratos y finalmente de Acid Red, midiéndose este tóxico, por parte de la Sepiolita (SESA)**

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error
5	2.31	± 1.04
15	10.38	± 4.47
30	16.37	± 2.82
60	19.85	± 5.20
120	21.11	± 5.13
180	21.62	± 6.09

Como se puede observar, este material es capaz de adsorber el colorante Acid Red aun habiendo sido utilizado previamente para la adsorción de nitratos. En este caso, la capacidad máxima es de 21.62 mg/g a los 180 minutos del experimento, en comparación con la sepiolita SESA sin usar, donde se obtuvo una capacidad máxima de 25.70 mg/g en el mismo tiempo. Sin embargo, aunque su capacidad sea ligeramente inferior, este material podría reutilizarse de manera eficiente ya que la diferencia no es muy elevada. Además, si observamos la gráfica de la Figura 27, hay momentos en los cuales la capacidad de la sepiolita SESA reutilizada es mayor, sin embargo, en el minuto 60 del experimento, la espuma llega a un posible momento de estabilidad en la que su capacidad deja de crecer tan rápidamente, obteniendo finalmente una capacidad máxima menor que la sepiolita SESA sin usar previamente.



**Figura 27: Representación de la capacidad de adsorción del colorante Acid Red en función del tiempo de la sepiolita SESA sin usar y la SESA reutilizada.**

## Reutilización espuma poliuretano con sepiolita SESA y nitratos en Acid Red

En este caso se reutilizaron las espumas con sepiolita SESA utilizadas previamente para adsorber nitratos. Las espumas usadas tenían una concentración de 3, 5 y 8 wt.% de sepiolita SESA y los resultados obtenidos tras el experimento se resumen en las Tablas 8, 9 y 10 respectivamente:

### Reutilización espuma de poliuretano con 3 wt.% sepiolita SESA y nitratos

**Tabla 8: Representación de los datos obtenidos para la adsorción de Acid Red con espuma de poliuretano con sepiolita SESA con un 3 wt.% de sepiolita SESA y nitratos.**

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error
5	25.49	± 3.11
15	46.75	± 6.30
30	58.46	± 3.33
60	57.19	± 3.25
180	57.19	± 3.25

Para el caso de la espuma con un 3 wt.% de sepiolita SESA, se observa una buena capacidad de adsorción del colorante ya desde el inicio, llegando finalmente a obtener el valor máximo de 58.46 mg/g de capacidad a los 30 minutos, tiempo en el cual la capacidad de adsorción del material se estabiliza.

### Reutilización espuma de poliuretano con 5 wt.% de sepiolita SESA y nitratos

**Tabla 9: Representación de los datos obtenidos para la adsorción de Acid Red por la espuma de poliuretano con 5 wt.% de sepiolita SESA y nitratos.**

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error
5	13.99	± 3.21
15	32.77	± 3.12
30	43.22	± 6.55
60	53.40	± 9.48
180	58.54	± 7.51

Observamos que la capacidad a los 5 min en este caso es bastante menor en comparación con la del 3 wt.%. Además, la capacidad máxima, teniendo en cuenta el error experimental se obtiene a los 60 min, manteniendo una tendencia de aumento más progresivo hasta llegar a su máxima capacidad.

## Reutilización espuma de poliuretano con 8 wt.% de sepiolita SESA y nitratos

**Tabla 10:** Representación de los datos obtenidos para la adsorción de Acid Red por la espuma de poliuretano con un 8 wt.% de sepiolita SESA y nitratos.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Capacidad (mg/g)</b>	<b>Error</b>
5	16.30	± 1.68
15	33.75	± 1.50
30	42.65	± 4.43
60	46.04	± 4.34
180	48.69	± 4.94

A diferencia de lo que cabría esperar al aumentar la concentración de sepiolita SESA en la matriz polimérica, se ha observado una disminución en la capacidad máxima de adsorción; la cual se alcanza en torno a los 60 min. Se aprecia una tendencia de aumento progresivo, como en el caso anterior, teniendo en los momentos iniciales unos valores de la capacidad entre los obtenidos para las espumas de 5 y 3 wt.% de SESA.

Como podemos comprobar, las tres espumas son reutilizables, ya que son capaces de adsorber el colorante Acid Red de la disolución. Estudiando los resultados se observa que finalmente la espuma con una mayor capacidad es la de 5 wt.% de sepiolita SESA, debido a que, aunque en los primeros minutos del experimento es la espuma de 3 wt.% la que más capacidad posee, al pasar los 30 minutos, su capacidad empieza a disminuir, a diferencia de la espuma de 5 wt.% que sigue aumentando progresivamente. Es reseñable que, comparando las espumas de mayor porcentaje en peso de sepiolita, sus capacidades aumentan de manera casi paralela, hasta que llegan al minuto 30 del experimento, al partir del cual, la espuma con un 8 wt.% de sepiolita SESA aumenta a menor velocidad su capacidad, haciendo diferentes los dos tipos de espumas, comprobando por tanto que existe un límite en la cantidad de sepiolita SESA que hay que añadir a la espuma para obtener la mayor capacidad posible.

Si comparamos gráficamente dichas espumas con aquellas que no habían sido utilizadas previamente, Figura 28, se observa que la mayor capacidad de adsorción del colorante Acid Red se obtiene con la espuma no reutilizada que posee un 5 wt.% de sepiolita SESA, seguida por la capacidad de la espuma de 5 wt.% SESA reutilizada. Por lo tanto, observando los datos obtenidos, se puede considerar que en un principio el mejor porcentaje de sepiolita SESA en la espuma de poliuretano es del 5 wt.%. Cabe reseñar que, en el caso de las espumas de 8 wt.% de sepiolita SESA, se obtiene que la capacidad de la espuma reutilizada es mayor que la espuma sin usar previamente, por lo que se logra una mejoría en este caso con respecto a nuestro material anterior, además de darle una segunda vida al material.

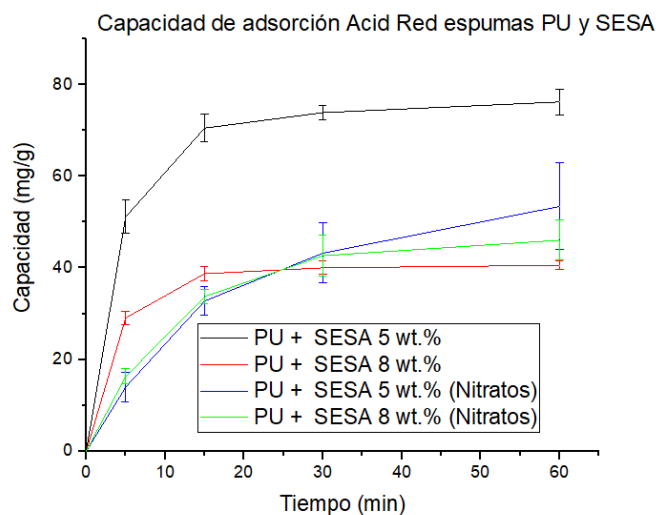


Figura 28: Representación de la capacidad con respecto al tiempo de la adsorción del colorante Acid Red por parte de las espumas de poliuretano y sepiolita SESA sin utilizar previamente en ningún experimento y aquellas utilizadas previamente para adsorber nitratos.

## Isotermas de adsorción

Como se ha explicado anteriormente, el conocer a qué modelo de isoterma de adsorción se aproxima más nuestro material, nos permite comprender de manera más certera como se produce la adsorción del compuesto. Por ello, se ha decidido realizar este método con la sepiolita SESA con nitratos para la adsorción del colorante Acid Red, para entender de manera más completa la adsorción de este tóxico. Los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. La Figura 29 ilustra la correspondencia entre los resultados experimentales y el ajuste a dichos modelos:

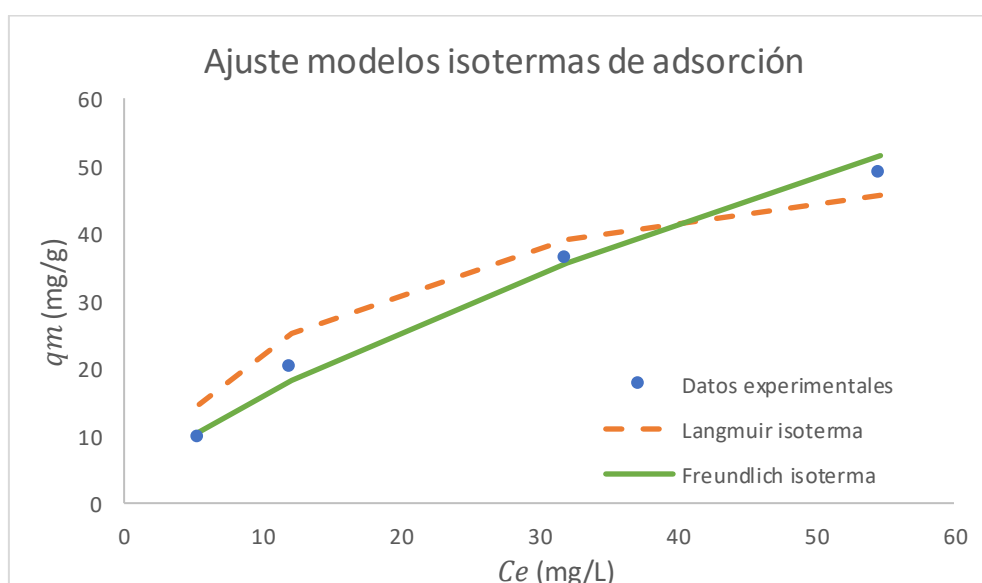


Figura 29: Representación de la adsorción del colorante Acid Red por la sepiolita SESA con nitratos, en donde se compara el ajuste de los datos experimentales con el modelo de Langmuir (naranja) y Freundlich (verde).



Los resultados obtenidos para el estudio de estos modelos se pueden encontrar en la tabla 22 del Anexo II: Experimento de adsorción.

Mediante esta representación gráfica podemos observar que los datos experimentales no varían demasiado, siendo el modelo de Freundlich el que mejor se ajusta al proceso de adsorción del colorante Acid Red, ya que se obtiene un valor para  $R^2$  de 0.989 frente al  $R^2$  de 0.807 para el modelo de Langmuir. Por lo que, según el análisis realizado, el proceso de adsorción de la sepiolita SESA con nitratos del colorante Acid Red se produce posiblemente mediante una adsorción heterogénea.

## Conclusiones

---

En este Trabajo Fin de Grado, se ha llevado a cabo el estudio de la sepiolita como adsorbente de colorante Acid Red y de los nitratos como contaminantes, realizando comparaciones entre la sepiolita pura y la sepiolita modificada con sales de amonio (SESA). Debido al mal manejo de este material cuando se utiliza en forma de polvo, se decidió embeber la sepiolita en una matriz de poliuretano, obteniendo una espuma nanocompuesta, de la cual también se analizó su capacidad de adsorción.

Para comprender la estructura y el funcionamiento de estos materiales, se lleva a cabo la fabricación de las espumas y la realización de técnicas de caracterización mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y el cálculo del punto de carga cero (PZC), que sirvieron además para aprender de manera práctica los conceptos y procedimientos que hay tras ellas.

Realizando la fabricación de las espumas, se ha podido entender y observar las diferentes etapas que suceden en el espumado, además de comprender la importancia de las condiciones con las que estas se fabrican.

Gracias al SEM se ha observado como es la estructura interna de las espumas, pudiéndose medir mediante la utilización del Software ImageJ el tamaño de las celdas que las componen, logrando comprender mejor la configuración de este material.

Además, con el cálculo del PZC se ha permitido caracterizar la sepiolita SESA habiendo adsorbido uno de los tóxicos o ambos, comprobando que, aun siendo materiales diferentes, el PZC casi no cambia y ambas sepiolitas SESA actuarían de manera similar para la adsorción de sustancias aniónicas y catiónicas, como son los colorantes y los nitratos.

A lo largo del trabajo también se ha ido estudiando las capacidades de adsorción de los materiales caracterizados, mediante el uso del espectrofotómetro Ultravioleta-Visible, consiguiendo las siguientes conclusiones más importantes:

- 1) Se comprobó que la sepiolita SESA es mejor opción como material para adsorber los nitratos y el colorante Acid Red con respecto a la sepiolita pura, siguiendo por tanto la línea de los resultados obtenidos por la bibliografía.
- 2) La combinación de la sepiolita SESA con la espuma de poliuretano, aparte de aportar un apoyo a la hora de trabajar con el material, mejora la capacidad de adsorción tras dicha combinación en forma de espuma nanocompuesta.
- 3) La posibilidad de reutilizar el material utilizado previamente como adsorbente de nitratos, pudiendo dar una segunda vida al material es un resultado bastante reseñable y acorde con los objetivos de este trabajo. Comprobando además la dependencia del pH para la emisión del colorante por parte de la sepiolita SESA, aportando una posible capacidad de reutilización prolongada.
- 4) El ajuste a los modelos de isotermas de adsorción ha permitido conocer a mayor profundidad como se produce dicho proceso para el Acid Red cuando el material adsorbente es la sepiolita SESA con nitratos. Comprendiendo finalmente que el método más apropiado para este caso es la adsorción heterogénea asociada al modelo de Freundlich.

Con toda esta información, se comprueba la importante y necesaria conexión entre la Física de los materiales y la Química, que nos permite, fusionando ambas ramas, llegar a obtener y comprender mejor los materiales que, como en este caso, nos permiten adsorber determinados tóxicos del agua, ayudando de esta manera en el mantenimiento y conservación del Medio Ambiente.

## Conclusiones personales

---

Este Trabajo de Fin de Grado me ha permitido conocer la parte más experimental de la Física, en donde he aprendido a aplicar muchos de los conocimientos teóricos aprendidos a lo largo de esta carrera, además de conocer otros nuevos. Asimismo, este trabajo me ha permitido comprender y vivir en primera persona el esfuerzo y la complejidad que hay detrás de este tipo de trabajos. Finalmente, me gustaría destacar que, con este trabajo, he descubierto la cara más ecológica de la Física y gracias a ello, me gustaría continuar mis estudios por este camino.

## Bibliografía

---

- [1] Impact of the Textile Industry on the Environment | greenofchange, (n.d.). <https://www.greenofchange.com/textile-pollution> (accessed May 10, 2021).
- [2] Inditex: ¿ dónde fabrica el gigante textil? | EXPANSION, (n.d.). <https://www.expansion.com/empresas/distribucion/2018/09/29/5baf99b0e2704e3a9e8b457d.html> (accessed August 18, 2021).
- [3] C. Autónoma, E.L. Presidente, D.E.L. Principado, Ley 5 / 2002 , de 3 de junio , sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento ., Boletín Of. Del Estado. (2002) 1–15.
- [4] L. Drm, L. Drm, Directiva sobre responsabilidad medioambiental, (2004).
- [5] JESS COLE, El teñido de tejidos: el mayor problema de contaminación de la industria de la moda | Vogue España, (2019). <https://www.vogue.es/moda/articulos/tintes-toxicos-ropa-problemas-contaminacion-industria-moda> (accessed August 18, 2021).
- [6] M. Ismail, K. Akhtar, M.I. Khan, T. Kamal, M.A. Khan, A. M. Asiri, J. Seo, S.B. Khan, Pollution, Toxicity and Carcinogenicity of Organic Dyes and their Catalytic Bio-Remediation, *Curr. Pharm. Des.* 25 (2019) 3645–3663. <https://doi.org/10.2174/1381612825666191021142026>.
- [7] J.S. Bae, H.S. Freeman, Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*, *Dye. Pigment.* 73 (2007) 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.019>.
- [8] Diferencia entre Adsorción y Absorción | Física y Química, (n.d.). <https://www.diferenciasentre.info/adsorcion-absorcion/> (accessed August 29, 2021).
- [9] P.K. Ngoc, T.K. Mac, H.T. Nguyen, D.T. Viet, T.D. Thanh, P. Van Vinh, B.T. Phan, A.T. Duong, R. Das, Excellent organic dye adsorption capacity and recyclability of hydrothermally synthesized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoplates and nanorices, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.02.006>.
- [10] A. Chowdhury, S. Kumari, A.A. Khan, M.R. Chandra, S. Hussain, Activated carbon loaded with Ni-Co-S nanoparticle for superior adsorption capacity of antibiotics and dye from wastewater: Kinetics and isotherms, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 611 (2021) 125868. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125868>.
- [11] R. Jayalakshmi, J. Jeyanthi, Dynamic modelling of Alginate - Cobalt ferrite nanocomposite for removal of binary dyes from textile effluent, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104924. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104924>.
- [12] B. Lu, Q. Lin, Z. Yin, F. Lin, X. Chen, B. Huang, Robust and lightweight biofoam based on cellulose nanofibrils for high-efficient methylene blue adsorption, *Cellulose.* 28 (2021) 273–288. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03553-4>.
- [13] A. Batool, S. Valiyaveetil, Chemical transformation of soya waste into stable adsorbent for enhanced removal of methylene blue and neutral red from water, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104902. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104902>.
- [14] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination.* 280 (2011) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.
- [15] X. Zhao, X. Wang, T. Lou, Preparation of fibrous chitosan/sodium alginate composite foams for the adsorption of cationic and anionic dyes, *J. Hazard. Mater.* 403 (2021) 124054. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124054>.
- [16] M. Khnifira, W. Boumya, M. Abdennouri, M. Sadiq, M. Achak, G. Serdaroğlu, S. Kaya, S. Şimşek, N. Barka, A combined molecular dynamic simulation, DFT calculations, and experimental study of the

- eriochrome black T dye adsorption onto chitosan in aqueous solutions, *Int. J. Biol. Macromol.* 166 (2021) 707–721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.228>.
- [17] M. Usman, A. Ahmed, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, H. Cong, Simultaneous adsorption of heavy metals and organic dyes by  $\beta$ -Cyclodextrin-Chitosan based cross-linked adsorbent, *Carbohydr. Polym.* 255 (2021) 117486. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117486>.
- [18] S.K. Lakkaboyana, K. Soontarapa, Vinaykumar, R.K. Marella, K. Kannan, Preparation of novel chitosan polymeric nanocomposite as an efficient material for the removal of Acid Blue 25 from aqueous environment, *Int. J. Biol. Macromol.* 168 (2021) 760–768. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.133>.
- [19] X.X. Li, J. Li, X.J. Sun, L.Y. Cai, Y.C. Li, X. Tian, J.R. Li, Preparation and malachite green adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foam, *J. Cell. Plast.* 51 (2015) 373–386. <https://doi.org/10.1177/0021955X14542538>.
- [20] H.C. Lee, Y.G. Jeong, B.G. Min, W.S. Lyoo, S.C. Lee, Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams, *Fibers Polym.* 10 (2009) 636–642. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0636-1>.
- [21] A. Vanaamudan, N. Pathan, P. Pamidimukkala, Adsorption of Reactive Blue 21 from aqueous solutions onto clay, activated clay, and modified clay, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 1589–1599. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.789405>.
- [22] Sepiolita, Atapulgita y Bentonita - MYTA, (n.d.). <https://myta.es/nuestros-minerales/> (accessed August 23, 2021).
- [23] Sepiolita: Información mineral, datos y localidades., (n.d.). <https://www.mindat.org/min-3621.html> (accessed August 18, 2021).
- [24] Sepiolita ¿Que es la sepiolita? propiedades y para que se utiliza, (n.d.). <http://lasepiolita.com/sepiolita/> (accessed August 23, 2021).
- [25] S.C.R. Santos, R.A.R. Boaventura, Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.01.002>.
- [26] M.A. Moreira, K.J. Ciuffi, V. Rives, M.A. Vicente, R. Trujillano, A. Gil, S.A. Korili, E.H. de Faria, Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 394–404. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.022>.
- [27] H. Yu, Y. Zhu, J. Xu, A. Wang, Fabrication porous adsorbents templated from modified sepiolite-stabilized aqueous foams for high-efficient removal of cationic dyes, *Chemosphere.* 259 (2020) 126949. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126949>.
- [28] J. Yu, W. He, B. Liu, Adsorption of acid orange II with two step modified sepiolite: Optimization, adsorption performance, kinetics, thermodynamics and regeneration, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 17 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijerph17051732>.
- [29] M. Alkan, M. Doğan, Y. Turhan, Ö. Demirbaş, P. Turan, Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.080>.
- [30] B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.003>.
- [31] A. Özcan, E.M. Öncü, A.S. Özcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*

- 277 (2006) 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.017>.
- [32] Y. Özdemir, M. Doğan, M. Alkan, Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 419–427. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.07.026>.
- [33] E. Eren, O. Cubuk, H. Ciftci, B. Eren, B. Caglar, Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Desalination.* 252 (2010) 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.10.020>.
- [34] A. Özcan, A.S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 252–259. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.039>.
- [35] A.S. Özcan, Ş. Tetik, A. Özcan, Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Sepiolite, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2005) 301–320. <https://doi.org/10.1081/ss-120027560>.
- [36] A. Lilia, Nitritis Y Nitratos Cast, *Soc. Mex. Toxicol. Xalapa, Ver.* (n.d.) 18. <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-03a17.pdf>.
- [37] ¿Qué son los nitritos en el agua y cómo afectan a la alimentación? - Probelte, (2019). <https://www.probelte.es/noticia/es/-que-son-los-nitritos-en-el-agua-y-como-afectan-a-la-alimentacion/46> (accessed August 18, 2021).
- [38] G. Eisenbrand, B. Spiegelhalder, R. Preussmann, Nitrate and nitrite in saliva, *Oncology.* 37 (1980) 227–231. <https://doi.org/10.1159/000225441>.
- [39] Nitratos en las aguas subterráneas — Agencia Europea de Medio Ambiente, (n.d.). [https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/nitrate-in-groundwater-2#tab-chart\\_1](https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/nitrate-in-groundwater-2#tab-chart_1) (accessed August 18, 2021).
- [40] Nitratos en los ríos — Agencia Europea de Medio Ambiente, (n.d.). [https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/nitrate-in-rivers-2#tab-chart\\_1](https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/nitrate-in-rivers-2#tab-chart_1) (accessed August 18, 2021).
- [41] Estado de los nitratos y pesticidas en España, (n.d.). <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/proteccion-nitratos-pesticidas/estado-nitratos-pesticidas/default.aspx> (accessed August 18, 2021).
- [42] E. Blasco Hedo, Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental, *Actual. Jurídica Ambient.* (2015) 38–40.
- [43] ILP Mar Menor - Personalidad Jurídica para el Mar, (n.d.). <https://ilpmarmenor.org/> (accessed August 23, 2021).
- [44] J.L.G. Aróstegui, *Funcionamiento de los acuíferos y relación con el Mar Menor*, (2018).
- [45] Eutrofización: Causas, consecuencias y soluciones | iAgua, (n.d.). <https://www.iagua.es/noticias/sewervac-iberica/eutrofizacion-causas-consecuencias-y-soluciones> (accessed August 23, 2021).
- [46] X. Xu, B. Gao, X. Tan, X. Zhang, Q. Yue, Y. Wang, Q. Li, Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.033>.
- [47] M. Mohsenipour, S. Shahid, K. Ebrahimi, Nitrate adsorption on clay kaolin: Batch tests, *J. Chem.* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/397069>.
- [48] M. Uurlu, M.H. Karaolu, M. Ugurlu, M.H. Karaolu, M. Uurlu, M.H. Karaolu, Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *Microporous Mesoporous Mater.* 139 (2011) 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.039>.

- [49] P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents - A review, *J. Environ. Manage.* 131 (2013) 363–374. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.034>.
- [50] M.S. and A.S.Ö.D. Adnan Özcan\*, Adsorption of nitrate ions onto sepiolite and surfactant-modified sepiolite, *Adsorpt. Sci. Technol.* 23 (2005) 323–333. <https://doi.org/10.1260/0263617054769987>.
- [51] N. Öztürk, T.E. Bektaş, Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.001>.
- [52] A.A. Chavan, J. Pinto, I. Liakos, I.S. Bayer, S. Lauciello, A. Athanassiou, D. Fragouli, Spent Coffee Bioelastomeric Composite Foams for the Removal of Pb<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> from Water, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 5495–5502. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01098>.
- [53] Espuma de poliuretano, ¿un buen aislante térmico?, (n.d.). <https://ecogreenhome.es/como-aplicar-correctamente-espuma-de-poliuretano/> (accessed September 4, 2021).
- [54] Las propiedades físicas de la espuma de poliuretano, (n.d.). <http://termiserprotecciones.com/propiedades-fisicas-de-la-espuma-de-poliuretano/> (accessed September 4, 2021).
- [55] J. De Jesus da Silveira Neta, G. Costa Moreira, C.J. da Silva, C. Reis, E.L. Reis, Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium, *Desalination*. 281 (2011) 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.041>.
- [56] E.E. Baldez, N.F. Robaina, R.J. Cassella, Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous medium, *J. Hazard. Mater.* 159 (2008) 580–586. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.055>.
- [57] S. Barroso-Solares, B. Merillas, P. Cimavilla-Román, M.A. Rodriguez-Perez, J. Pinto, Enhanced nitrates-polluted water remediation by polyurethane/sepiolite cellular nanocomposites, *J. Clean. Prod.* 254 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120038>.
- [58] CellMat Technologies – Materiales celulares, (n.d.). <http://www.cellmattechnologies.com/inicio/materiales-celulares/> (accessed September 4, 2021).
- [59] Conozca las características principales de la espuma del polietileno | QuimiNet.com, (n.d.). <https://www.quiminet.com/articulos/conozca-las-caracteristicas-principales-de-la-espuma-del-polietileno-3380569.htm> (accessed September 4, 2021).
- [60] Procesos de Conformado para plásticos: PROCESAMIENTO Y FORMADO DE ESPUMA DE POLÍMERO, (n.d.). <https://procesosparaplasticos.blogspot.com/2013/05/procesamiento-y-formado-de-espuma-de.html> (accessed August 29, 2021).
- [61] J.-L. Salager, J.M. Andérez, A. Forgiarini, Influencia de la formulación sobre las espumas, *Cuad. FIRP* 263. (2005) 14. [http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S263\\_Espumas.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S263_Espumas.pdf).
- [62] L.O. Salmazo, Tesis Doctoral : Cinéticas De Espumación Y Control De La, (n.d.).
- [63] ¿Qué es la Coalescencia? - Aireación, (n.d.). <https://aireacion.es/coalescencia/> (accessed August 24, 2021).
- [64] Departamento de Ingeniería mecánica, (2015).
- [65] El poliuretano en nuestra vida: el aislamiento acústico, (n.d.). <https://aislaconpoliuretano.com/el-poliuretano-en-nuestra-vida-el-aislamiento-acustico/> (accessed September 15, 2021).
- [66] La reacción al fuego de la espuma de poliuretano, (n.d.). <https://blog.synthesia.com/es/la-resistencia-al-fuego-de-la-espuma-de-poliuretano> (accessed September 15, 2021).
- [67] Poliuretano, ¿qué es y para qué sirve? - COOL-R, (n.d.). <https://cool-r.es/poliuretano/> (accessed

August 25, 2021).

- [68] K.Z. Benitez, Activación de espuma de Poliuretano con nanopartículas de Ag y evaluación de sus propiedades catalíticas, Univ. Autónoma Barcelona. (2013) 1–65.
- [69] M. Santiago-Calvo, Synthesis , Foaming Kinetics and Physical Properties of Cellular Nanocomposites Based on Rigid Polyurethane, (2019) 362.
- [70] Espectroscopia, (n.d.). <http://labvirtual.iciq.es/es/espectroscopia/> (accessed August 24, 2021).
- [71] D. García-López, J.F. Fernández, J.C. Merino, J. Santarén, J.M. Pastor, Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites, Compos. Sci. Technol. 70 (2010) 1429–1436. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.05.020>.
- [72] J. Pinto, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Perez, J.A. De Saja, Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures, J. Cell. Plast. 49 (2013) 555–575. <https://doi.org/10.1177/0021955X13503847>.
- [73] F.A. Amaringo Villa, Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes, Rev. Investig. Agrar. y Ambient. 4 (2013) 27. <https://doi.org/10.22490/21456453.982>.
- [74] M. Doğan, Y. Turhan, M. Alkan, H. Namli, P. Turan, Ö. Demirbaş, Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption, Desalination. 230 (2008) 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.029>.
- [75] A. Mohammadi, M.M. Lakouraj, M. Barikani, Preparation and characterization of p-tert-butyl thiocalix[4]arene imbedded flexible polyurethane foam: An efficient novel cationic dye adsorbent, React. Funct. Polym. 83 (2014) 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.07.003>.
- [76] X. Han, W. Wang, X. Ma, Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, Chem. Eng. J. 171 (2011) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.067>.
- [77] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.031>.



## Anexo I Técnicas de caracterización

---

Tabla 11: pH medidos para el cálculo del punto de carga cero (PZC) para la sepiolita SESA con nitratos.

$pH_i$	$pH_f$
2.44	2.83
4.37	7.75
7.50	7.78
10.84	10.42

Tabla 12: pH medidos para el cálculo del punto de carga cero (PZC) para la Sepiolita SESA reutilizada para Acid Red.

$pH_i$	$pH_f$
2.44	2.67
4.37	7.25
7.50	7.56
10.84	10.42

## Anexo II Experimento de adsorción

Tabla 13: Adsorción Acid Red por sepiolita pura.

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error	Concentración Disolución Final (mg/L)	Error	q removal	Error
5	0.00	± 0.00	90.35	± 1.40	9.65	± 1.40
15	0.01	± 0.06	75.98	± 1.96	24.01	± 1.96
30	0.25	± 0.05	71.03	± 1.74	28.97	± 1.74
60	0.35	± 0.04	69.02	± 1.72	30.98	± 1.72
120	0.30	± 0.00	70.02	± 0.81	29.97	± 0.81
180	0.30	± 0.00	70.02	± 0.72	29.97	± 0.72

Tabla 14: Adsorción Acid Red por Sepiolita tratada (SESA).

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error	Concentración Disolución Final (mg/L)	Error	q removal	Error
5	4.89	± 1.55	87.08	± 4.08	12.92	± 4.08
15	9.98	± 2.43	76.30	± 6.36	23.7	± 6.36
30	13.85	± 3.00	68.03	± 8.42	31.97	± 8.42
60	17.63	± 4.12	60.00	± 11.14	40.00	± 11.14
180	25.70	± 4.94	43.07	± 12.21	56.93	± 12.21

Tabla 15: Adsorción Acid Red por espuma de poliuretano pura.

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error	Concentración Disolución Final (mg/L)	Error	q removal	Error
5	1.16	± 0.00	80.84	± 0.47	19.16	± 0.47
15	1.55	± 0.03	74.28	± 0.06	25.72	± 0.06
30	1.55	± 0.03	74.39	± 0.16	25.61	± 0.16
60	2.01	± 0.05	66.67	± 0.00	33.33	± 0.00
180	1.75	± 0.06	71.07	± 0.33	28.92	± 0.33

Tabla 16: Adsorción Acid Red espuma poliuretano con 5 wt.% de sepiolita SESA.

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error	Concentración Disolución Final (mg/L)	Error	q removal	Error
5	51.13	± 3.62	52.94	± 9.78	47.06	± 9.78
15	70.50	± 2.96	35.29	± 12.60	64.71	± 12.59
30	73.87	± 1.58	32.15	± 13.72	67.85	± 13.72
60	76.19	± 2.74	30.05	± 12.59	69.95	± 12.59
120	75.73	± 3.02	30.62	± 11.93	69.38	± 11.93
180	73.17	± 1.76	32.81	± 12.97	67.19	± 12.97

Tabla 17: Adsorción Acid Red espuma poliuretano con 8 wt.% de sepiolita SESA.

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error	Concentración Disolución Final (mg/L)	Error	q removal	Error
5	29.09	± 1.44	42.03	± 8.28	57.96	± 8.28
15	38.73	± 1.57	22.86	± 10.45	77.13	± 10.45
30	40.02	± 1.48	20.38	± 10.90	79.62	± 10.90
60	40.56	± 0.99	18.25	± 12.21	81.75	± 12.22
120	39.91	± 0.78	19.88	± 12.61	80.11	± 12.61
180	39.33	± 0.53	20.93	± 12.78	79.07	± 12.78

Tabla 18: Reutilización sepiolita SESA con nitratos adsorción Acid Red.

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error	Concentración Disolución Final (mg/L)	Error	q removal	Error
5	2.31	± 1.04	93.00	± 1.45	7.00	± 1.45
15	10.38	± 4.47	76.95	± 7.02	23.05	± 7.02
30	16.37	± 2.82	64.39	± 2.64	35.61	± 2.64
60	19.85	± 5.20	57.64	± 6.80	42.35	± 6.80
120	21.11	± 5.13	55.11	± 6.24	44.89	± 6.24
180	21.62	± 6.09	54.07	± 8.42	45.92	± 8.42

Tabla 19: Reutilización adsorción Acid Red espuma poliuretano con 3 wt.% sepiolita SESA y nitratos.

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error	Concentración Disolución Final (mg/L)	Error	q removal	Error
5	25.49	± 3.11	81.43	± 1.86	18.57	± 1.86
15	46.75	± 6.30	66.04	± 5.03	33.96	± 5.03
30	58.46	± 3.33	57.82	± 3.15	42.18	± 3.15
60	57.19	± 3.25	58.79	± 4.95	41.20	± 4.95
180	57.19	± 3.25	58.79	± 4.95	41.20	± 4.95

Tabla 20: Reutilización adsorción Acid Red espuma poliuretano con 5 wt.% sepiolita SESA y nitratos.

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error	Concentración Disolución Final (mg/L)	Error	q removal	Error
5	13.99	± 3.21	82.33	± 3.11	17.66	± 3.11
15	32.77	± 3.12	59.04	± 5.77	40.96	± 5.77
30	43.22	± 6.55	47.04	± 3.09	52.96	± 3.09
60	53.40	± 9.48	35.49	± 3.13	64.51	± 3.13
180	58.54	± 7.51	28.77	± 1.78	71.23	± 1.78

Tabla 21: Reutilización adsorción Acid Red espuma poliuretano con 8 wt.% sepiolita SESA y nitratos.

Tiempo (min)	Capacidad (mg/g)	Error	Concentración Disolución Final (mg/L)	Error	q removal	Error
5	16.30	± 1.68	71.24	± 1.53	28.76	± 1.53
15	33.75	± 1.50	35.75	± 6.67	59.03	± 6.67
30	42.65	± 4.43	24.04	± 3.11	73.57	± 3.11
60	46.04	± 4.34	19.41	± 4.30	78.82	± 4.30
180	48.69	± 4.94	15.58	± 2.89	83.59	± 2.89

Tabla 22: Valores obtenidos para los correspondientes modelos de Isotermas de adsorción.

Modelo	Langmuir	Freundlich
Constantes	$qm = 59.52 \text{ mg/g}$ $KL = 0.06 \text{ L/mg}$ $R^2 = 0.807$	$KF = 3.30 \text{ mg/g}$ $n = 1.457$ $R^2 = 0.989$