

## ESTUDIOS DE ABSORCIÓN DE METALES Y SU RECUPERACIÓN EN HIDROGELES OBTENIDOS A PARTIR DE POLIACRILAMIDA Y BIOPOLÍMEROS (QUITOSANO Y POLIHIDROXIALCANOATOS)

Blanca Rojas de Gascue<sup>1</sup>, Rafael Rodríguez<sup>1</sup>, Haidetty Villarroel<sup>1</sup>, Luisa Rojas de Astudillo<sup>1</sup>, José Luis Prin<sup>1</sup>, Daniel Contreras<sup>1</sup>, Arnaldo Ramírez<sup>1</sup>, Nain González<sup>2</sup> y Jesús Contreras<sup>2</sup>

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai", IBCA-UDO, Laboratorio de Polímeros, Departamento de Ciencia de los Materiales. Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

2: Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A, Venezuela

\* e-mail: blanca\_gascue@yahoo.com

## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en polímeros hidrogeles (HG) de tipo semi-Interpenetrados (semi-IPNs) de poli(acrilamida)/quitosano y poli(acrilamida)/poli(hidroxicanoatos). Los máximos grados de hidratación alcanzados por los HG semi-IPN poli(acrilamida)/quitosano, en comparación con el hidrogel de poli(acrilamida) arrojó que la presencia del quitosano (Q) ocluido en la red favoreció su expansión generando grados de hinchamiento más altos. Resultados similares se obtuvieron cuando se sintetizó con el biopolímero PHB, poli(hidroxicbutirato) en los hidrogeles poli(acrilamida)/PHB. Sin embargo, cuando se sintetizaron los HG alimentando 10 y 20% de P(HB-co-HV), poli(hidroxicbutirato-co-hidroxicvalerato) se generaron geles de poli(acrilamida)/P(HB-co-HV) con menor grado de hinchamiento. Se compararon sus propiedades de absorción con hidrogeles semi-IPN de poli(acrilamida)/poli(ácido acrílico), PAAm/PAAc y de tipo copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico), AAm-co-AAc. Los resultados obtenidos apuntan que, al menos cuando se alimentan bajas proporciones de biopolímero Q o PHB se favorece la expansión de la red en los semi-IPN al adicionar el biopolímero. No obstante, los análisis realizados mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) demostraron que la interacción de estos HG con los iones metálicos fue débil, en comparación a los hidrogeles copolímeros de AAm-co-AAc y los semi-IPN de PAAm/PAAc. Pero se demostró que la recuperación posterior de los elementos en una solución de HNO<sub>3</sub> es efectiva.

**Palabras Claves:** Hidrogeles, Quitosano, Biopolímeros, semi-IPN.

## ABSTRACT

In this paper we present the results of semi-interpenetrating (semi-IPNs) hydrogels (HG) of poly (acrylamide)/chitosan and poly(acrylamide)/poly (hydroxyalkanoates). The maximum hydration degree reached by the semi-IPN poly(acrylamide)/chitosan HG as compared with polyacrylamide hydrogel showed that the presence of chitosan (Q) occluded in its network expansion favored greater swelling degrees. Similar results were obtained when the synthesis was made with the biopolymer PHB, poly (hydroxybutyrate) in poly(acrylamide)/PHB hydrogels. However, when in the HG synthesis were feed 10 and 20% of P(HB-co-HV), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), were generated gels of poly (acrylamide)/P (HB-co-HV) with minor swelling degree. We compared their absorptive properties with semi-IPN poly(acrylamide)/poly (acrylic acid), PAAm/PAAc and poly (acrylamide-co-acrylic acid) AAm-co-Aac hydrogels. The results suggest that, at least when low proportions of biopolymer Q or PHB was feed, increases the expansion of the network in the semi-IPN by adding the biopolymer. However, analyzes performed by optical emission spectrometry and inductively coupled plasma (ICP-OES) demonstrated that the interaction of these HG with metal ions was weak as compared to copolymers of hydrogels AAm-co-AAc and the semi-IPN PAAm/PAAc. But it was shown that subsequent recovery of the elements in a solution of HNO<sub>3</sub> is effective.

**Keywords:** Hydrogels, Chitosan, Biopolymers, Semi-IPNs

## 1. INTRODUCCIÓN

Las redes de polímeros interpenetradas (IPN) son una combinación de dos o más redes poliméricas que son sintetizadas simultáneamente. Mientras que en los hidrogeles semi-IPN lo que se tiene es una mezcla de dos polímeros, donde sólo uno está reticulado [1,2]. Se ha reportado que no hay enlaces covalentes entre los dos componentes del semi-IPN, aunque el polímero lineal ocluido físicamente en la red se espera que mejore las

pobres propiedades mecánicas que tienen, en general, los hidrogeles (HG) al hidratarse. En trabajos previos reportados por nuestro grupo [3], se sintetizaron HG semi-IPN de poli(acrilamida)/poli(ácido acrílico), PAAm/PAAc y, los mismos fueron comparados con los HG de tipo copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico), AAm-co-AAc, encontrándose el efecto producido por las largas cadenas con grupos hidrófilos, provenientes del poli(ácido acrílico) en el IPN ya que el grado de hinchamiento del semi-IPN estuvo por encima de la del copolímero. Por otra parte, se ha reportado por varios autores que los hidrogeles con grupos ácidos (acrílico, itacónico, maleico, aspartico) [2-5], son eficientes interaccionando con los elementos (Cu, Mg, Na, Ni entre otros) comprobando su efecto descontaminante incluso en aguas residuales de una empresa automotriz [3] o en soluciones de acetato de uranilo [2]. En este sentido, este trabajo explora la capacidad de absorción y de interaccionar con iones metálicos de hidrogeles semi-IPN potencialmente biodegradable, para ello se partió de poli(acrilamida) y diferentes biopolímeros lineales.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los hidrogeles semi-IPN se realizó de igual manera a la síntesis de los copolímeros [3], sin embargo, el biopolímero se disolvió en ácido acético glacial, para ello se colocó en un baño entre 80 y 100°C (dependiendo de cual fuera el biopolímero). Posteriormente, se mezcló en un tubo de ensayo con la acrilamida (AAm) y el agente entrecruzante, agitando hasta que la mezcla fuese homogénea. Posteriormente, se colocó la mezcla a 60°C con la adición del iniciador previamente disuelto en 1 ml de agua. El tiempo de síntesis fue de 3 horas. Al iniciarse la reacción, el tubo se purgó con nitrógeno para mantener una atmósfera inerte por un espacio de 20 minutos, al cabo de este tiempo el tubo se selló.

Para la determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua desionizada, la pastilla de xerogel se llevó a una masa de 0,1 g y se sumergió en agua desionizada. Luego, a intervalos de tiempos constantes se extraía la pastilla, se secaba cuidadosamente con un papel de filtro y se pesaba, posteriormente se colocaba nuevamente en la solución. Este procedimiento se realizó cada 10 minutos durante la primera hora, luego cada 30 minutos hasta las 180 minutos, posteriormente cada hora hasta los 480 minutos y finalmente cada 24 horas. A los 7 días se registró la masa final (hidratación máxima en el equilibrio) [6].

Como biopolímero fue usado Quitosano (Q), obtenido a partir de conchas de cangrejo (85% desacetilado con viscosidad Brookfield en solución al 1% de ácido acético superior a 200 cps). También se sintetizaron HG Semi-IPN a partir de los poli(hidroxialcanoatos) suministrados por la empresa Copersucar: Poli(hidroxibutirato) PHB y Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), P(HB-co-HV).

Para la determinación de la absorción de iones metálicos, las pastillas de xerogel se sumergieron en soluciones de diferentes sales metálicas (sulfato de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) en agitación continua durante 24 h, realizando extracciones continuas de alícuotas de 5 ml para monitorear el pH de la solución. Una vez cumplidas las 24 h, se extrajeron las pastillas cuidadosamente para posteriormente caracterizarlas y las soluciones tanto finales como iniciales fueron analizadas en un espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), Perkin Elmer, modelo Optima 5300DV. Los parámetros de medida utilizados fueron los siguientes: flujo de gas en plasma de  $15 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , en auxiliar de  $0,2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , en nebulizador de  $0,80 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  a radiofrecuencia (RF Power) de 1300 W.

Se realizó el proceso de recuperación o desorción de los iones absorbidos por las pastillas. Para ello el hidrogel se extrajo de la solución (de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ) y se sumergió en una solución de ácido nítrico  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  donde había permanecido por 24 h [4]. Posteriormente, se extrajo el hidrogel y la solución ácida resultante (con los iones extraídos del hidrogel) fue analizada en el ICP-OES.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

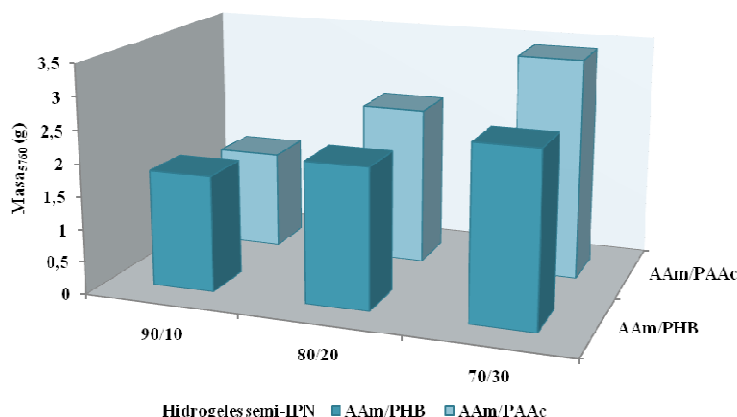
El grupo de los HG semi-IPN obtenidos a partir de AAm y PHB, aún siendo este último un biopolímero, arrojaron resultados de absorción de agua que reflejaron que el hidrogel poli(AAm)/PHB 70/30 era capaz de retener mayor cantidad de agua en el hidrogel (2,65 g) que el hidrogel de poli(acrilamida) (que solo absorbió 0,97 g). Los resultados obtenidos indicaron que a medida que se aumentó la proporción de alimentación del biopolímero en el hidrogel, este se incorporó a la red de poli (AAm) de una forma efectiva generando una

mayor capacidad de absorción de agua, facilitada posiblemente más bien por efectos estéricos que expanden la red.

En la Figura 1 se puede apreciar la máxima capacidad de los hidrogeles, a través de las masas alcanzadas en agua a los 5760 minutos ( $masa_{5760}$ ), a partir de una masa seca de 0,1 g en todos los casos. No obstante, también se puede apreciar que los hidrogeles de poli (AAm)/PAAc absorbieron mayor cantidad de agua con respecto a los hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/PHB sintetizados con la misma proporción de AAm. Estos resultados indican que el polímero PAAc en el hidrogel semi-IPN de AAm/PAAc además de la influencia estérica genera una mayor cantidad de puentes de hidrogeno con el agua que el hidrogel semi-IPN AAm/PHB.

Por el contrario, cuando se sintetizaron los HG alimentando 10 y 20% de P(HB-co-HV), se generaron geles de poli(AAm)/P(HB-co-HV) con menor grado de hinchamiento que los de poli (AAm). Estas diferencias se están analizando actualmente variando otros parámetros de la síntesis, como el solvente y el pH [7].

Resultados similares al PHB se obtuvieron con los HG de poli(AAm)/quitosano, que en comparación con el hidrogel de poli (AAm) resultó que la presencia del quitosano (Q) ocluido en la red favoreció su expansión generando grados de hinchamiento más altos (25% mayor con solo 10% de Q y un incremento superior al 50% con una alimentación del 20% de Q) [8].



**Figura 1.** Masa hidratada los 5760 min alcanzada para los hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/PAAc y poli(AAm)/PHB sintetizados en diferentes proporciones.

Los niveles de absorción de los diferentes iones metálicos por parte del hidrogel de poliAAm sintetizado con 10% m/m de Q, fueron similares a los del hidrogel de poli (AAm). Cuando la proporción de Q fue incrementada en la alimentación a 20%, se obtuvieron reducciones en la concentración inicial de cada metal, aunque las mismas fueron muy pequeñas (aprox.  $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Estos resultados reflejan que en los hidrogeles semi-IPN poli(AAm)/Q, los electrones desapareados del Q en el hidrogel solo establecen débiles y pocas interacciones con los iones metálicos del medio [9].

Por su parte, se pudo apreciar que la absorción de los hidrogeles IPN obtenidos a partir de poli (AAm)/PHB arrojó absorciones bajas con respecto a los IPN de poli (AAm)/PAAc. En la Tabla 1 se pueden apreciar la absorción con respecto a  $\text{Cu}^{2+}$  ( $9,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) que fue la más alta y la del  $\text{Ni}^{2+}$ , que fue solo de  $3,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . La baja capacidad del grupo ester del PHB para ionizarse a temperatura ambiente a un pH relativamente neutro ( $6\pm 0,1$ ), dificultó su capacidad de interactuar con los iones evaluados.

Los resultados de la tabla 1 confirman que los grupos ionizables sobre los polímeros, como los grupos carboxílicos que provienen del AAc, son los que pueden incrementar la interacción electroestática entre los iones de metal catiónico y los grupos aniónicos del ácido en los hidrogeles [10,11].

En la figura 2 se presenta la recuperación de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  por parte del  $\text{HNO}_3$  a partir del hidrogel de poli(AAm-co-AAc). Varios investigadores como Katime y Rodríguez [4], han utilizado este método de desorción para confirmar la efectividad de la absorción por parte de los hidrogeles y han reportado que los

hidrogeles después de haber estado en contacto en una solución ácida pueden seguir siendo reutilizados en la recuperación de metales.

**Tabla 1.** Concentraciones de los metales  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  medidas en la solución de  $\text{HNO}_3$  después de haber estado en contacto con los diferentes hidrogeles cargados.

| Hidrogeles           | $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) | $\text{Ni}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) |
|----------------------|--|--|
| Poli(AAm)/PHB 70/30  | 9,02   | 3,02   |
| Poli(AAm)/PAAc 60/40 | 16,59  | 9,21   |
| Poli(AAm)/AAc 60/40  | 51,85  | 34,32  |



**Figura 2.** Desorción del hidrogel de poli (AAm-co-AAc), 60/40 después de haber estado sumergido en la sal de  $\text{Cu}^{2+}$ , en una solución de  $\text{HNO}_3$  [11].

#### 4. REFERENCIAS

- [1]. Frisch KC, Klempner D, Frisch HL. *Polym. Eng. Sci.* 1985; 25 (8): 488-493
- [2]. Akkas P, Güven O. *J Appl Polym Sci.* 2000; 78: 284-289
- [3]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2010; 30 (1): 28-39
- [4]. Katime, I., Rodríguez, E. J. *Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 2001. A38 (5&6): 543-558.
- [5]. Zhao Y, Kang J, Tan T. *Polymer.* 2006; 47: 7702-7710.
- [6]. Rojas de Gascue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, y Katime I. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia.* 2007; 30 (1): 74-84.
- [7]. González N, Contreras J, López - Carrasquero F, El-Halah A, Torres C, Prin JL, Benítez JL, Rojas de Gáscue B. resultados no publicados.
- [8]. Rojas de Gáscue B, Rodríguez R, Prin JL, Ramírez A, Astudillo H, Contreras D, Rojas L, Figueroa Y, Ramírez M, Katime I. *Rev. Iberoam. Polim.* 2011; 12(6): 342-351
- [9]. Rodríguez R. 2010. "Estudio de Polímeros Hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida, quitosano y diferentes ácidos" Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- [10]. Villarroel H, Prin JL, Ramírez M, Bolívar G, Rojas de Astudillo L, Katime I, Laredo E, Rojas de Gáscue B. *Rev. Iberoam. Polím.* 2010; 11(7): 625-631
- [11]. Villarroel H. 2009. "Estudio de los Polímeros Hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida con el Biopolímero poli(3-hidroxibutirato) y el ácido acrílico". Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.