

HIDROGELES DE ACRILAMIDA/ÁCIDO ACRILICO Y DE ACRILAMIDA/POLI(ÁCIDO ACRILICO): ESTUDIO DE SU CAPACIDAD DE REMEDIACIÓN EN EFLUENTES INDUSTRIALES

Blanca Rojas de Gáscue^{1*}, Marvelis Ramírez², José Luis Prin¹, Carlos Torres², Luis Bejarano¹, Haidetty Villarroel¹, Luisa Rojas¹, Miguel Murillo³ e Issa Katime⁴

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

2: Universidad de los Andes. Departamento de Química, Grupo de Polímeros, Estado Mérida, Venezuela

3: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Centro de Química Analítica, Caracas.

4: Universidad del País Vasco, Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopía Supramolecular, Facultad de Ciencia y Tecnología, Campus de Leioa, España

*E-mail: blanca_gascue@yahoo.com

Recibido: 05-Ene-2009; Revisado: 16-Ago-2009; Aceptado: 16-Dic-2010

Publicado On-Line el 14-Jun-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumen

Se sintetizaron hidrogeles a partir de persulfato de amonio, N,N'-metileno-bisacrilamida (MBAAm), acrilamida y poli(ácido acrílico), (AAm/PAAc), variando la relación de alimentación de la acrilamida. Se comprobó la incorporación efectiva de la AAm y del PAAc en la red a partir de la caracterización de los geles por FT-IR. Además, se sintetizaron y caracterizaron hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (AAm/AAc) a fin de compararlos con las redes semi-interpenetradas (semi-IPNs). Se realizaron estudios de absorción de agua pura y en soluciones acuosas de sales metálicas, observándose un mayor grado de hidratación (hinchamiento) al aumentar la concentración de PAAc y disminuir el porcentaje de MBAAm. Los hidrogeles sintetizados en proporción 60/40, AAm/PAAc, presentaron las mejores propiedades de absorción, tanto en agua como en soluciones metálicas (Mg^{2+} , Cu^{2+}). Los parámetros cinéticos arrojaron que la acrilamida favorece la rapidez de absorción (k), mientras que la presencia del PAAc en el hidrogel, incrementa el contenido de agua en el equilibrio (w_{∞}). Los hidrogeles de AAm/PAAc se sumergieron en muestras de aguas tomadas de una empresa automotriz, ubicada en la ciudad de Cumaná (estado Sucre, Venezuela). Los resultados obtenidos arrojaron evidencias de una eficiente captación de iones metálicos por parte de los polímeros, en especial de Mg^{2+} .

Palabras claves: *Hidrogeles, Hidratación o hinchamiento, Absorción de iones metálicos*

Abstract

Hydrogels were synthesized from ammonium persulphate (PSA), N, N'-methylenebisacrylamide (MBAAm), acrylamide and poly(acrylic acid), (AAm / PAAc) varying the acrylamide feeding ratio. The incorporation of AAm and PAAc in the networks was demonstrated by the characterization of the obtained gels with Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR). Additionally, poly (acrylamide-co-acrylic acid) (AAm/AAc) hydrogels were synthesized and characterized to compare with the interpenetrated networks (IPNs). Absorption studies of pure water and metallic salts aqueous solutions were carried out, observing a larger hydration degree (swelling) when the concentration of PAAc was increased and the percentage of MBAAm decreased. The synthesized hydrogels in a 60/40 ratio, AAm / PAAc showed the best absorption properties, both in water as in metallic (Mg^{2+} , Cu^{2+}) solutions. The kinetic parameters showed that the acrylamide favors the absorption speed (k), while the presence of PAAc in the hydrogel increases the maximum swelling constant (w_{∞}). The hydrogels of AAm / PAAc were used in samples of waste waters collected from an automotive industry, located in the city of Cumaná (Sucre state, Venezuela). The results obtained yielded evidences of an efficient reception of metallic ions by the polymers, especially Mg^{2+} .

Keywords: *hydrogel, swelling, removal of metals ions*

1. INTRODUCCIÓN

Los geles son redes poliméricas tridimensionales entrecruzadas e hinchadas con un fluido. El término hidrogel se utiliza para denominar a los geles que se caracterizan específicamente por su extraordinaria capacidad para absorber agua, de allí que en la literatura también se les clasifique dentro de los polímeros de redes expandibles. Las características de los monómeros que lo forman y el grado de entrecruzamiento determinan las propiedades de hinchamiento del hidrogel seco (xerogel) y, por tanto, su campo de aplicación [1].

En este sentido, Saraydin *et al.*, Karadag *et al.*, Akkas y Güven, Peke y Güven [2-7], desde el año 1995, han estado trabajando en la síntesis de hidrogeles, orientados a la absorción de iones metálicos (UO_2^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}). Tales hidrogeles fueron preparados por radiación gamma y utilizando monómeros tales como acrilamida, ácido maleico y N-vinil imidazol.

Más recientemente, Katime *et al.* [8-9], han liderado estudios en este campo sintetizando hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos (derivados de acrilamida y ácido acrílico) y poli(ácido acrílico-co-ácido itacónico), entre otros. Ellos han investigado la captura de distintos cationes metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}). Así mismo, han estudiado las condiciones necesarias para la desorción selectiva de los cationes capturados. Díaz De Apodaca *et al.* [10] por su parte, han sintetizado distintos adsorbentes basados en polímeros de origen natural como el alginato sódico y el quitosano, determinando también la capacidad de adsorción de diferentes iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , reportando que la absorción de los iones es selectiva, optimizándose un polímero específico en cada caso.

El efecto de la temperatura (a 25 y a 37°C) en las propiedades de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y ácido maleico ha sido reportado por Rojas de Gáscue *et al.* [11], encontrándose un comportamiento termohinchable.

Todos estos estudios apuntan al hecho de que dependiendo de factores, tales como la composición, el tipo de monómero utilizado, el pH, la temperatura, entre otros, los hidrogeles pueden ser selectivos para un metal específico

Por otra parte, convencionalmente, los hidrogeles se han venido obteniendo a partir de copolímeros que

tienen estructuras predecibles (aleatorio, alternado o en bloque) en función de la concentración y del tipo de monómero [12]. Generalmente, estos copolímeros poseen una gran elasticidad al entrar en contacto con el agua y una alta capacidad de hidratarse (lo que se evidencia por el hinchamiento que se genera en el polímero al ser solvatado por el líquido). No obstante, esta elasticidad altera sus propiedades mecánicas, por lo tanto, suelen ser más frágiles a altos grados de hinchamiento que los hidrogeles obtenidos a partir de las denominadas redes interpenetradas (IPNs, interpenetrating polymer networks).

Aunque el área de los IPNs, ha sido muy controversial desde sus orígenes [13, 14], ellos han sido definidos como la combinación de dos o más polímeros reticulados que son sintetizados simultáneamente en el mismo medio. También han sido descritos como redes poliméricas que se mantienen unidas por los enredos permanentes que poseen [15]. No obstante, la forma en que son sintetizados tiene muchas variantes, entre las que se encuentran, los semi-IPN constituidos por una mezcla de polímeros donde uno de ellos es entrecruzado en la presencia de un polímero lineal. Se ha reportado entonces que la estructura de los IPN y de los semi-IPN suministra resistencia adicional a los geles y nuevas propiedades de absorción [16].

Desde hace algunos años los polímeros hidrogeles están siendo muy utilizados en el campo de la biomedicina, especialmente, en la fabricación de implantes como cartílagos; también son aprovechados como materiales óptimos en la liberación controlada de fármacos, debido a que su porosidad puede ser controlada [17]. Sin embargo, su potencial aplicación como herramienta en la descontaminación de aguas residuales, esta siendo activamente investigada en la actualidad [18-23].

En vista del creciente problema de la contaminación de los reservorios de agua dulce, es necesario proteger los pocos sistemas aún vírgenes y tratar, en la medida de lo posible, de recuperar aquellos que se encuentren contaminados. Uno de los trabajos más recientes es el reportado por Solpan *et al.* [22], quienes sintetizaron hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con la finalidad de absorber cationes contaminantes desechados por la industria de teñidos. Poder utilizar los hidrogeles como materiales que actúen como esponjas y puedan recoger selectivamente los metales presentes en

aguas residuales ayudaría a contribuir a la recuperación paulatina de las grandes masas de aguas servidas, esperando que éstas puedan ser otra vez aptas para el consumo humano [24].

Por la importancia de lo antes expuesto, en el presente trabajo, se sintetizaron y estudiaron polímeros hidrogeles a partir de copolímeros de acrilamida (AAM) y ácido acrílico (AAc) y de AAM y poli(ácido acrílico (PAAc), como potenciales remediadores de aguas residuales contaminadas con diferentes cationes metálicos provenientes de una industria automotriz ubicada en la ciudad de Cumaná (Estado Sucre).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

La acrilamida (99% de pureza) fue suplida por Promega, el ácido acrílico (AAc) (99%) por Fluka, y el Poli (ácido acrílico) (Mv: 250.000 g/mol) por Aldrich Chemical. El iniciador persulfato de amonio (PSA) fue suministrado por Baker y el agente entrecruzante, N,N'-metilenbisacrilamida (NMBA) por Riedel de Haën. Las sales para los estudios de absorción se obtuvieron de la empresa Merck. El solvente en todas las reacciones fue agua desionizada.

2.2. Síntesis de los copolímeros hidrogeles

Se pesaron y disolvieron en agua destilada, las cantidades necesarias de acrilamida (AAM) y poli(ácido acrílico) (PAAc) para formar cada uno de los hidrogeles IPNs. Los reactivos fueron mezclados en las siguientes proporciones: 100/0; 90/10; 80/20; 70/30 y 60/40 (AAM/PAAc). Seguidamente se pesaron 0,0200 g del agente entrecruzante para reticular los hidrogeles al 1% (Tabla 1) y 0,5% del iniciador (PSA), en todos los casos.

La mezcla fue realizada en tubos de ensayo esmerilados que se purgaron con nitrógeno por espacio de una hora; transcurrido este tiempo se sellaron. Luego fueron colocados en un baño de aceite, previamente calentado a 60°C, por espacio de 6 horas. El mismo mecanismo se siguió en la síntesis del hidrogel convencional (AAM/AAc).

Tabla 1. Relación de alimentación para los hidrogeles sintetizados con 1,0% de agente entrecruzante NMBA durante 6 horas de reacción.

<i>Relación en masa de los monómeros</i>	<i>AAM (g)</i>	<i>PAAc (g)</i>	<i>AAc (g)</i>	<i>PSA (g)</i>
100/0	2,00	0,00	-	0,01
90/10	1,80	0,20	-	0,01
80/20	1,60	0,40	-	0,01
70/30	1,40	0,60	-	0,01
60/40	1,20	0,80	-	0,01
90/10	1,80	0,20	-	(*),0,01
60/40	1,20	0,80	-	(*),0,01
90/10	1,80	-	0,20	0,01
80/20	1,60	-	0,40	0,01
70/30	1,40	-	0,60	0,01
60/40	1,20	-	0,80	0,01

AAM: Acrilamida, PAAc: poli(ácido acrílico), AAc: ácido acrílico, NMBA: N,N'-metilenbisacrilamida, PSA: Persulfato de amonio, (*)V-50 [2,2'-azobis (2-amidinopropano dihidroclorídrico)].

Para reticular los hidrogeles al 2% se pesaron 0,0400 g del iniciador, y las demás proporciones se mantuvieron constantes. Para efectos comparativos se sintetizaron adicionalmente dos (2) condiciones con otro iniciador (el 2,2'-azobis (2-amidinopropano dihidroclorídrico), conocido comercialmente como V-50).

2.3. Purificación del producto

Los hidrogeles obtenidos se cortaron en forma de discos, los cuales se colocaron en agua desionizada durante siete días cambiándola periódicamente para remover posibles restos de monómero y homopolímero, y verificando el pH del agua hasta obtener un valor de 7. Posteriormente, se dejaron secar y cada muestra fue pesada, diariamente, hasta que no se observó cambio en el peso.

2.4. Espectroscopia infrarroja de los hidrogeles

Para la caracterización con espectroscopia infrarroja de los hidrogeles se utilizó un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer 16PC FT-IR (IIBCA-UDO) y un Perkin Elmer System 2000 FT-IR (Grupo de Polímeros-ULA), con el fin de elucidar las posibles

estructuras formadas durante la síntesis de cada hidrogel, y corroborar que los monómeros utilizados se habían incorporado a la estructura de los copolímeros

2.5. Isotermas de absorción y determinación de los parámetros cinéticos en los hidrogeles sintetizados

El grado de hidratación o hinchamiento de los hidrogeles se midió gravimétricamente, pesando la pastilla que se iba hinchando de agua a intervalos regulares de tiempo, hasta que alcanzo el equilibrio físico-químico; es decir, hasta que no se observó variación en la masa con el tiempo (parámetro denominado en la literatura hinchamiento máximo en el equilibrio [1]). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente (25°C). Luego, con estos datos se calcularon los grados de hinchamiento y se graficaron las isotermas de absorción, mediante la siguiente ecuación [11]:

$$\%m = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

En donde m es la masa del hidrogel a un tiempo t y m_0 la masa del xerogel.

A partir de estos datos se determinaron los parámetros cinéticos de los hidrogeles sintetizados.

2.6. Absorción de iones metálicos

Se prepararon soluciones de sales metálicas de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de magnesio hexahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a concentraciones de 63 ppm para cobre y níquel y 103 ppm para el magnesio. Los discos de los diferentes xerogeles, de 0,10 g, fueron colocados dentro de estas soluciones manteniendo agitación magnética constante por espacio de 24 horas. Cada 3 horas se tomaron alícuotas para comprobar cambios en el pH. Las soluciones fueron analizadas en un equipo de absorción atómica marca GBC, modelo Avanta y en un espectrómetro de emisión inductivamente acoplado a un plasma Perkin Elmer 400, en los cuales se midieron las concentraciones reales iniciales y las concentraciones finales, en cada caso. Con estos datos se calculó, indirectamente, la cantidad de metal absorbido por cada hidrogel.

Esta misma metodología se aplicó para caracterizar

muestras de agua, tomadas a la entrada y a la salida de la planta de tratamiento de una empresa automotriz local, ubicada en la ciudad de Cumaná, Estado Sucre.

3. RESULTADOS

3.1. Estudio espectroscópico (FT-IR)

Con la finalidad de verificar las estructuras, se realizó el espectro IR de la poli(acrilamida) para identificar las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales presentes, como el grupo amino (NH_2) y el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y las bandas que representan a las interacciones $\text{C}-\text{N}$ y CH_2 . Así, el espectro IR de la poli(acrilamida) sintetizada en el laboratorio, arrojó bandas: entre 3200 y 3400 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de los grupos NH ; entre 1640 y 1650 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ y a las vibraciones de flexión del enlace NH_2 , y, a 1425 cm^{-1} aparecen las vibraciones de estiramiento del enlace $\text{C}-\text{N}$.

Al igual que para el caso de la poli(acrilamida), se estudiaron las señales características para el espectro del poli(ácido acrílico) (Figura 1). Se detectaron las siguientes absorciones: alrededor de 1260 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace $\text{C}-\text{O}$; a 1450 cm^{-1} , se manifestó la deformación del enlace $\text{C}-\text{H}$; a 1710 cm^{-1} , se presentó el estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$; a 2950 cm^{-1} , se apreció la banda correspondiente al estiramiento CH_2 y a 3300 cm^{-1} , el estiramiento del enlace $\text{O}-\text{H}$.

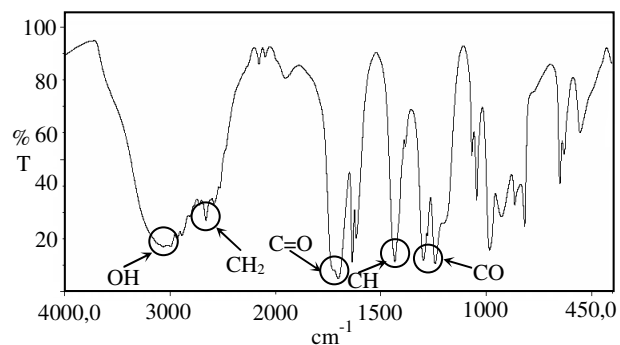


Figura 1. Espectro FT-IR del hidrogel de poli(ácido acrílico).

Al comparar los espectros del hidrogel de poli(acrilamida), con 1% de entrecruzante, con los correspondientes a los hidrogeles de AAm/PAAc

90/10 (Figura 2) y AAm/PAAc 60/40, se pudo apreciar que en estos últimos aparece una banda muy intensa alrededor de los 3300 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los enlaces OH, certificando así la presencia, cada vez mayor, de los grupos hidroxilo, provenientes del PAAc.

Otras señales muy importantes, observados en los espectros de los hidrogeles, fueron las dos bandas características de los grupos carbonilo, provenientes tanto de la amida como del PAAc alrededor de $1615\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$.

También es importante destacar la disminución que se detectó de la señal a 3200 cm^{-1} correspondiente a los grupos NH de la amida, conforme se aumentó la proporción alimentada del PAAc; simultáneamente a esto se notó el incremento de la banda de OH.

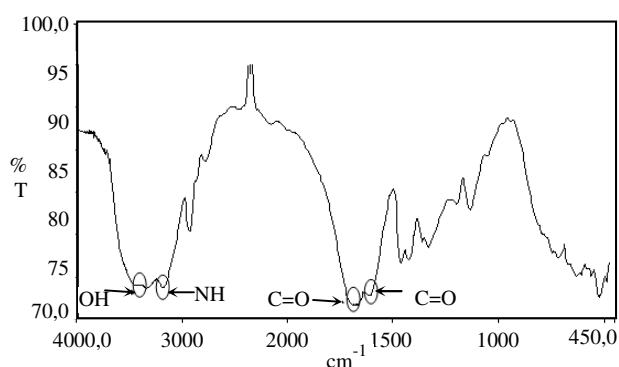


Figura 2. Espectro FT-IR del hidrogel de AAm/PAAc, 90/10, con 1% en entrecruzante.

La polimerización de los hidrogeles ocurre vía radicales libres. En este caso, el persulfato de amonio se disocia y luego activa la formación de los radicales, los cuales inician una reacción en cadena, atacando los sitios más vulnerables, con rompimiento de los dobles enlaces presentes en la acrilamida y en el agente entrecruzante; polimerizándolos y reticulándolos. La síntesis de la red de poli(acrilamida) en presencia del polímero lineal (PAAc) se encuadraría en la denominación de semi-IPN secuencial, si la red de PAAm quedara enlazada a las cadenas del PAAc sólo mediante fuerzas secundarias de tipo van der Waals y enlaces de hidrógeno.

Sin embargo, es muy probable que los radicales también actúen sobre la estructura del poli(ácido acrílico) incorporándolo a la red final por reacciones de injerto con lo cual ya no podría describirse este sistema como uno de redes semi-IPN [13-15].

3.2. Grado de hinchamiento de los hidrogeles

Debido a que estos polímeros tienen una gran capacidad de absorción de agua, lo cual constituye una de sus principales propiedades, se hizo primordial estudiar este comportamiento. En la Figura 3 se presentan los grados de hinchamiento máximos alcanzados por algunos de los hidrogeles. Se observa claramente como el aumento de la concentración de PAAc, en la relación alimentada, produjo un aumento proporcional en la cantidad de agua absorbida; lo cual demuestra que un mayor número de grupos hidrófilos en el hidrogel, provenientes del PAAc, generó un mayor número de interacciones secundarias con el agua, lo que se manifiesta en una cantidad superior de agua dentro del mismo.

En estudios similares realizados recientemente [19], con hidrogeles de goma guar y ácido acrílico, también se han encontrado que los C=O del AAc efectivamente funcionan como agentes hidrófilos favorables al incremento de absorción de agua de estos hidrogeles.

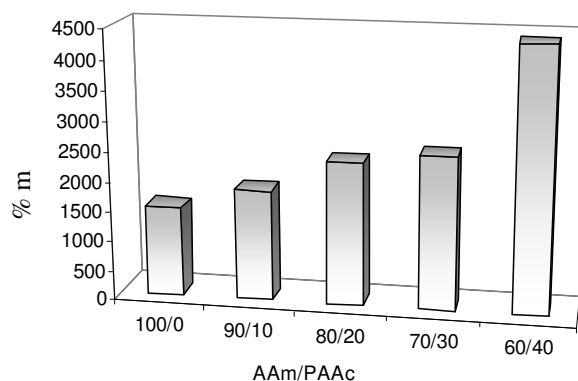


Figura 3. Porcentaje de hinchamiento máximo alcanzado por los hidrogeles de AAm/PAAc sintetizados con 1% de agente entrecruzante.

Cuando se estudió el efecto de variar el porcentaje de alimentación del agente entrecruzante, se observó que al aumentarlo de 1 a 2% (Figura 4), ocurrió una disminución de la cantidad máxima del líquido dentro del hidrogel. Lo cual indicó que el incremento en la alimentación del agente entrecruzante fue efectiva, incorporándose la NMBA como otro comonomero en las cadenas del polímero, generando en consecuencia dos efectos: disminuyendo el número promedio de unidades

repetitivas entre puntos de entrecruzamiento, y restringiendo el volumen libre disponible entre las cadenas del hidrogel por el aumento de la concentración de las cadenas elásticamente activas

Este efecto fue reproducible, independientemente de la proporción de AAm/PAAc, de manera que en los hidrogeles de AAm/PAAc 90/10 se observó una diferencia relativa del 673% en la absorción máxima del hidrogel al 1%, en comparación al sintetizado al 2%. En los sistemas AAm/PAAc con mayor contenido de PAAc (30 o 40%) se evidenció una combinación de ambos efectos: la rigidez que imprime el incremento del agente entrecruzante y el aumento de las interacciones de tipo puente de hidrógeno con el agua que aporta el PAAc alimentado.

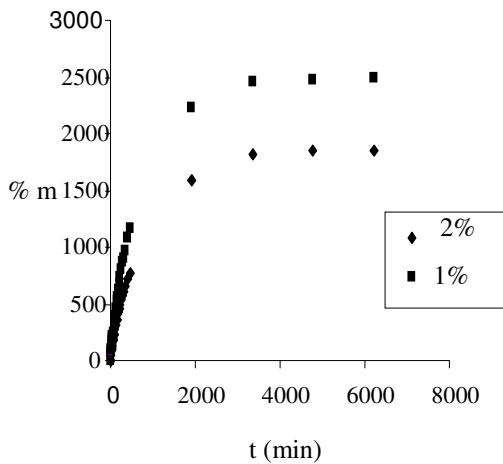


Figura 4. Comparación del porcentaje de agente entrecruzante en hidrogeles de AAm/PAAc 70/30.

3.3. Hidrogeles copolímeros (AAm/AAc) vs IPNs (AAm/PAAc)

Un aspecto importante, fue el estudio comparativo de los copolímeros convencionales formados a partir de acrilamida y ácido acrílico (AAm/AAc) y los hidrogeles IPNs de AAm/PAAc estudiados. En la Figura 5 se muestran las isotermas de absorción en agua de los hidrogeles de AAm/AAc y AAm/PAAc obtenidos con una relación alimentada de monómeros de 70/30 (tanto el copolímero como el IPN), con 1% de agente entrecruzante. En ella se nota el efecto producido por las largas cadenas con grupos hidrófilos, provenientes del poli(ácido acrílico) en el IPN ya que la isoterma de hinchamiento de éste estuvo por encima de la del copolímero desde los 140 minutos hasta el final del

proceso de hidratación, observándose una diferencia relativa en el hinchamiento máximo de 343% (Figura 5).

No obstante, las isotermas de absorción en agua de los demás hidrogeles de AAm/AAc y AAm/PAAc obtenidos con una relación alimentada de AAm de de 90%, 80% y 60% al 1% de agente entrecruzante, arrojaron isotermas de hinchamiento sin diferencias apreciables en el hinchamiento máximo alcanzado, por ambos tipos de hidrogeles. Es posible que a pesar de que el hidrogel AAm/PAAc tiene en su estructura una cantidad superior de unidades de ácido acrílico, que el respectivo copolímero, el gran tamaño de sus cadenas ovilladas interfieran en su capacidad de hinchamiento máximo [16].

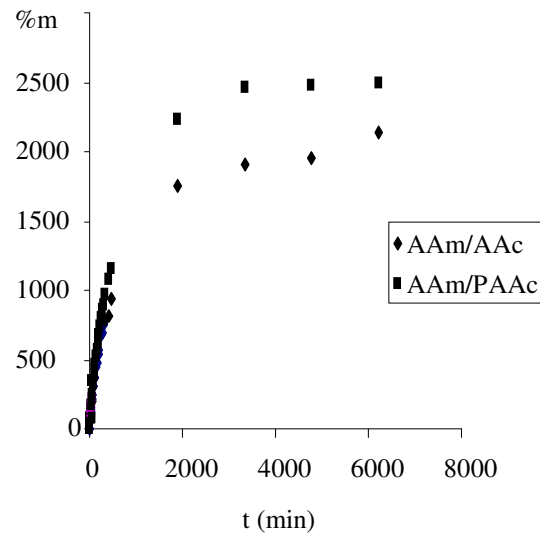


Figura 5. Comparación de las isotermas de absorción de un copolímero de AAm/AAc y un IPN de AAm/PAAc ambos en proporción 70/30.

3.4. Cinética de hinchamiento de los hidrogeles

Siguiendo el tratamiento propuesto por Schott *et al.*[25] para estudios de hinchamiento a largos períodos de tiempo, se graficó t/w en función del tiempo, a partir de:

$$\frac{t}{w} = \frac{1}{kw_{\infty}^2} + \frac{1}{w_{\infty}}t \quad (2)$$

Donde w es:

$$w(t) = \left(\frac{m_{\text{húmeda}}(t) - m_{\text{seca}}}{m_{\text{húmeda}}(t)} \right) \times 100 \quad (3)$$

A partir de dichas rectas se determinaron los parámetros cinéticos k y w_{∞} , los cuales corresponden a la constante de rapidez de hinchamiento y al contenido de agua en el equilibrio, respectivamente.

En todos los casos se obtuvieron excelentes correlaciones lineales, a manera de ejemplo se presenta la Figura 6 para los hidrogeles de AAm/PAAc 90/10 y 60/40.

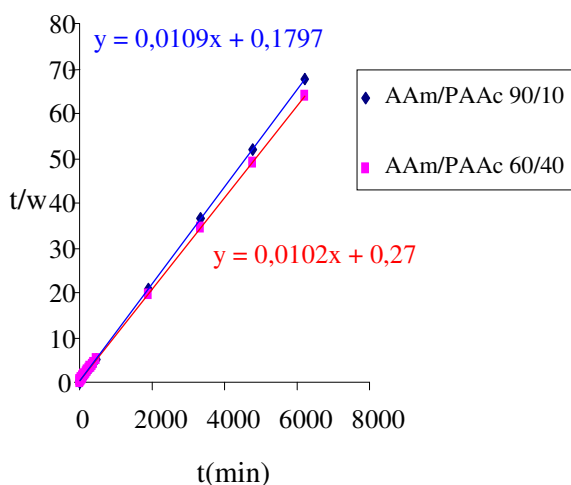


Figura 6. Curvas para la cinética de hinchamiento de los hidrogeles de AAm/PAAc 90/10 y 60/40 con 1% de entrecruzante.

De la Figura 6, es importante destacar que ambos hidrogeles presentan rectas muy similares; no obstante, la absorción de agua del copolímero 90/10 es ligeramente más rápida (su constante cinética k es ligeramente mayor). Por otro, lado presentó un menor hinchamiento a un tiempo infinito, esto se refleja en la Tabla 2, lo que corrobora que al incrementar la concentración de PAAc aumenta la capacidad de absorción de agua del hidrogel.

La influencia del agente entrecruzante en la cinética de absorción para hidrogeles de AAm/PAAc, en proporción 70/30, se presentan también en la Tabla 2, donde se puede apreciar que para este sistema la cantidad alimentada del agente entrecruzante

pareciera no influir en el valor de la constante cinética k . En estudios similares, reportados por García *et al.* [26], se encontró que los geles sintetizados al 0,50% de entrecruzante presentaron una k ligeramente mayor que los hidrogeles sintetizados con 0,25%.

Al comparar el hidrogel de tipo IPN sintetizado a partir de AAm/PAAc con el copolímero obtenido desde AAm/AAc en los hidrogeles alimentados en proporción 60/40 tampoco se observaron variaciones significativas en la cinética de absorción, generándose, a partir de las medidas de hidratación en el tiempo, relaciones lineales totalmente solapadas. En la Tabla 2, se muestran las constantes cinéticas y los hinchamientos máximos a tiempo infinito, reflejándose que, ambos sistemas son análogos con constantes cinéticas muy parecidas y similar capacidad de hinchamiento.

Tabla 2. Constante de rapidez de hinchamiento k y contenido de agua en el equilibrio w_{∞} para los hidrogeles AAm/PAAc y AAm/AAc

<i>Hidrogel</i>	<i>k</i> (g xerogel/g hidrogel.min)	<i>w_∞</i> (%)
Con 1% de entrecruzante		
AAm/PAAc 90/10	$6,6 \times 10^{-4}$	91,70
AAm/PAAc 60/40	$3,8 \times 10^{-4}$	98,00
AAm/PAAc 70/30	$4,1 \times 10^{-4}$	97,10
Con 2% de entrecruzante		
AAm/PAAc 70/30 2%	$4,9 \times 10^{-4}$	96,20
Copolímero AAm/AAc		
AAm/AAc 60/40	$4,4 \times 10^{-4}$	98,0

3.5. Absorción de iones metálicos

En esta sección se presenta la evaluación de las variables asociadas a la captura de iones metálicos en solución. En las Figuras 7 y 8, se muestra la concentración final de iones de cobre y magnesio en la solución, luego de haber estado en contacto con el hidrogel.

En la Figura 7, se puede apreciar cómo disminuyó la concentración inicial de cobre en la solución, luego de haber estado en contacto con los diferentes

hidrogeles. Además se observa que el aumento de la cantidad de PAAc alimentado durante la síntesis favoreció la absorción de ambos iones metálicos.

Sin embargo, al comparar la captación de los iones cobre (Figura 7) con los de magnesio (Figura 8), se evidenció que para el caso específico de los hidrogeles que se encontraban en las soluciones de iones cobre, la cantidad de metal absorbido por el hidrogel sintetizado fue baja, sobre todo cuando la proporción de PAAc era poca, como en el hidrogel AAm/PAAc. 90/10. No obstante, a medida que los hidrogeles poseen una mayor cantidad de PAAc captan una mayor concentración de iones metálicos. Esto se explica porque los grupos carboxilo del PAAc son los que tienden a ionizarse formando complejos con el metal [11].

Cuando el polímero está compuesto mayoritariamente de acrilamida, se genera en el interior del hidrogel una competencia entre la absorción de agua y la formación de los complejos con el metal, por lo tanto, a bajas concentraciones de PAAc domina la absorción de agua y la solución final aumenta su concentración de iones metálicos. No obstante, en todos los casos al finalizar el proceso de captación del metal, las pastillas adquirieron el color característico de la sal de cobre, como se muestra en la Figura 9.

La competencia referida anteriormente, entre la absorción de agua y la captación de iones metálicos, que se produce al sumergir la pastilla del hidrogel en las sales, se evidenció con el cambio de diámetro que se produjo en la pastilla (ver Figura 9) al transcurrir el tiempo dentro de la solución de cobre

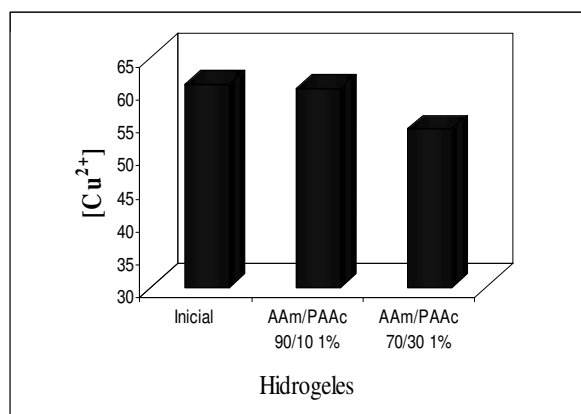


Figura 7. Concentración de iones cobre medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles.

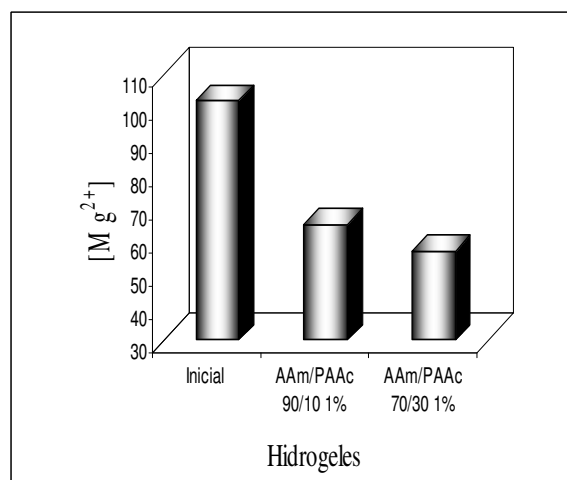


Figura 8. Concentración iones magnesio medidos en la solución después de haber estado en contacto con los hidrogeles

Absorción de iones cobre

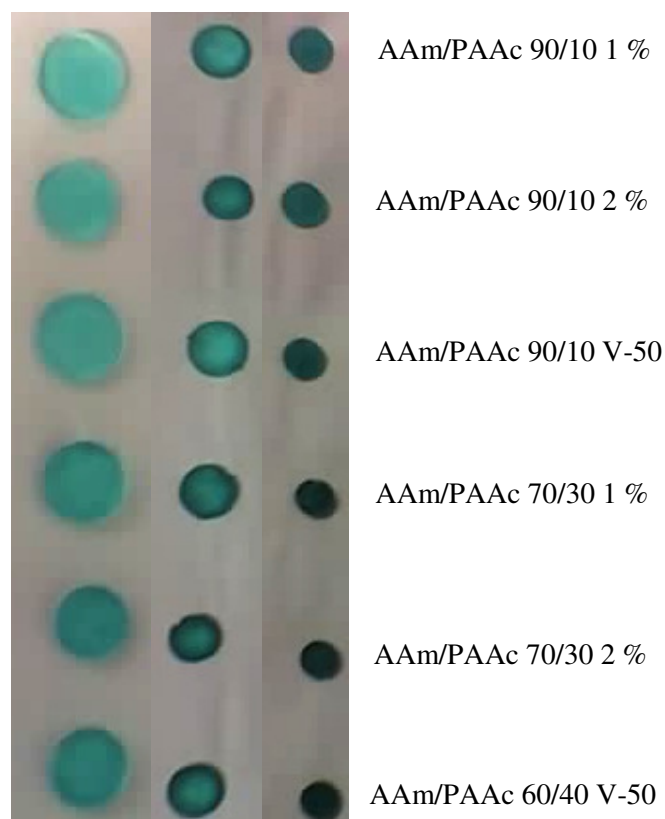


Figura 9. Coloración obtenida por los hidrogeles después de haber estado en contacto con la solución de los iones cobre a los 1, 2 y 3 días posteriores a la absorción.

Cuando se estudió la absorción de iones magnesio, variando la proporción alimentada de monómeros, si

se notaron diferencias significativas entre las concentraciones iniciales y finales, sugiriendo que en la competencia entre la absorción de agua y la del metal, la absorción de magnesio se ve favorecida, aún en los hidrogeles con sólo un 10% de PAAc.

En la Figura 8, se muestra gráficamente como disminuyó la concentración inicial de la solución de sulfato de magnesio al estar en contacto con los diferentes hidrogeles de AAm/PAAc.

En las Figuras 10 y 11 se muestran los gráficos obtenidos al colocar los hidrogeles AAm/PAAc, sintetizados con diferentes porcentajes de entrecruzante, en soluciones de cobre y magnesio, respectivamente. Allí se puede observar que las concentraciones finales de las soluciones metálicas donde se encontraban los hidrogeles sintetizados con 2% de NMBA fueron mucho menores que la concentración en la que se encontraban los hidrogeles sintetizados con 1%. Estos resultados se repitieron independientemente de la relación de monómeros utilizada.

De manera que la absorción de Cu^{2+} y Mg^{2+} se vio favorecida por el aumento del agente entrecruzante, a diferencia de la absorción de agua, pareciendo indicar que la diamida podía estar funcionando como agente químico con afinidad metálica. No obstante, si así fuera, el incremento de la alimentación del monómero de acrilamida (AAm) en los hidrogeles sintetizados hubiera favorecido la absorción. De manera, que lo que se postula para explicar estos resultados, es que el aumento de la densidad de entrecruzamientos, favorece la interacción de los iones con los grupos funcionales necesarios para formar el complejo.

En la Figura 12 se presentan las interacciones de los grupos $\text{C}=\text{O}$ con los cationes. Nótese que son los grupos provenientes del ácido, los que se ionizan, para acomplejar al metal, lo cual ha sido demostrado en medidas del pH reportadas por nosotros [11]. En otros estudios previos [4], se reporta que al aumentar la cantidad de ácido maleico (MA), alimentado en el hidrogel, se incrementa claramente la cantidad de iones uranilos captados, debido que el MA favorece las interacciones electrostáticas entre los cationes y los grupos polares del mismo. Un efecto similar tiene el PAAc (y el AAc) en los hidrogeles estudiados en este trabajo.

3.6. Recuperación de cationes de aguas residuales obtenidas de una empresa automotriz (Cumaná, Estado Sucre)

Finalmente, se evaluaron las propiedades de absorción de los hidrogeles con las aguas residuales de la planta ensambladora de una empresa automotriz local, las cuales contienen gran cantidad de cationes. El agua residual de planta es tratada haciendo pasar las aguas por un tanque en el que se encuentra un polímero floculante del que se desconoce su formulación.

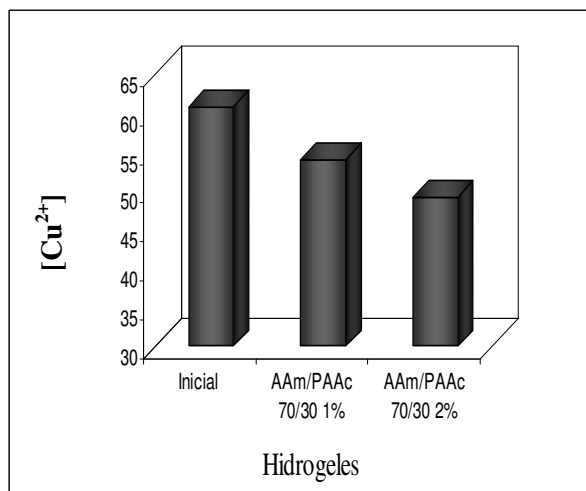


Figura 10. Concentración de iones cobre medidos en la solución después de haber estado en contacto con los hidrogeles AAm/PAAc al 1 y 2% en MBA respectivamente.

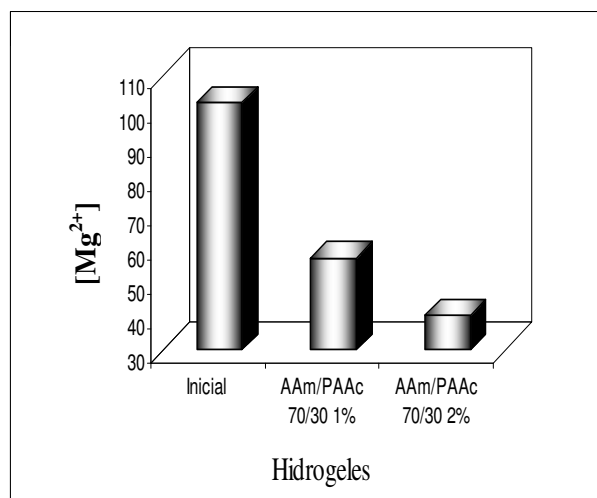


Figura 11. Concentración de iones magnesio medidos en la solución después de haber estado en contacto con los hidrogeles AAm/PAAc al 1 y 2% respectivamente.

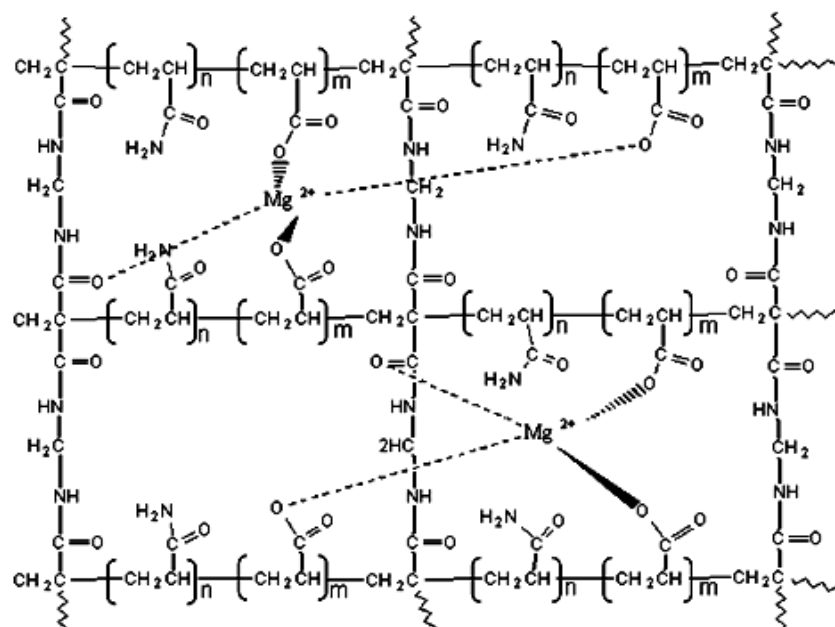


Figura 12. Representación esquemática de una malla idealizada de AAm/AAc captando los iones de Mg^{2+} .

En la Figura 13, se muestran las concentraciones medidas de los metales Mg, Fe y Ni, antes y después de haber pasado por la planta de tratamiento de aguas de la empresa y por diferentes hidrogeles de AAm/PAAc.

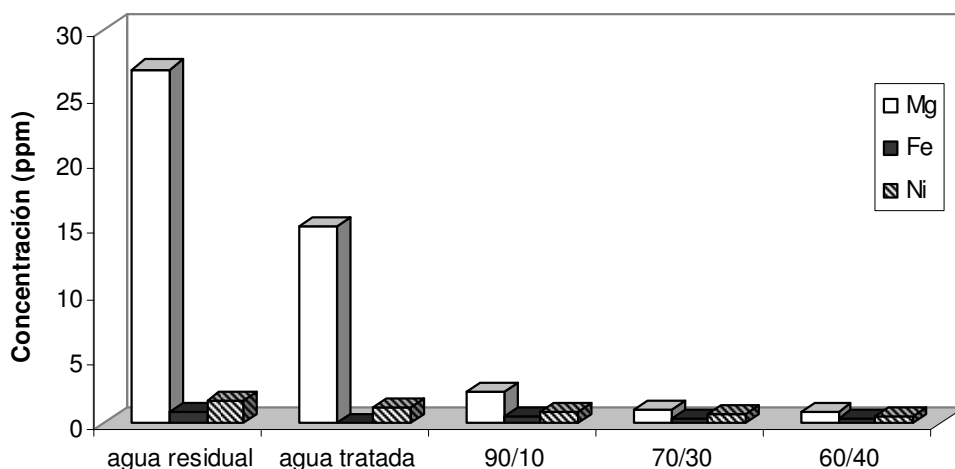


Figura 13. Concentración de iones de Mg, Fe y Ni en el agua residual, antes y después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles de AAm/PAAc. (Se presentan también las concentraciones medidas en el agua residual tratada en la planta de tratamiento de la empresa automotriz).

Experimentalmente, se puede apreciar que la reducción en las concentraciones de iones metálicos presentes en el agua residual inicial, después de que estuvo en contacto con los hidrogeles, fue siempre efectiva; los cuales se muestran en la Figura 13.

En la Tabla 3 se pueden apreciar en detalle, los resultados obtenidos con los metales níquel, hierro y magnesio, respectivamente.

La concentración de iones níquel en el agua residual original, se logró reducir por parte de los hidrogeles

sintetizados en el laboratorio en más del 50% de la concentración inicial, siendo la concentración final menor a la concentración medida a la salida de la planta de tratamiento. Por el contrario, la concentración de iones hierro no se logró reducir en el agua residual con la eficiencia del polímero floculante utilizado en la planta de tratamiento.

Finalmente, la absorción de los iones de magnesio, fue la más eficiente por parte de los hidrogeles, lográndose reducir la concentración inicial en el agua residual de 27 ppm a concentraciones entre 2,4 y 0,9 ppm.

4. CONCLUSIONES

Los hidrogeles de AAm/PAAc en proporción 60/40 (1 ó 2%), demostraron tener las mejores propiedades de absorción en agua, en las soluciones metálicas y en el agua residual. El parámetro cinético de absorción k se modificó ligeramente con la variación en la relación de alimentación de la acrilamida y del agente entrecruzante, mientras que el valor de contenido de agua en el equilibrio w_{∞} si presentó cambios apreciables.

Todos los hidrogeles de AAm/PAAc, en contacto con las aguas residuales, mostraron evidencias de una eficiente captación de metales, notándose una afinidad sobresaliente con el catión de Mg^{2+} . Se puede concluir que en el sistema AAm/PAAc la absorción de los iones metálicos viene determinada por la concentración inicial de alimentación durante la síntesis de PAAc y el tipo de metal, siendo estos hidrogeles altamente selectivos

5. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Investigación de la UDO y al POA-UDO PN 15.1/2008 por el financiamiento de este trabajo. A los técnicos Freddy Angulo (UCV) y Simón Sanoja (UDO-Sucre) por su colaboración. Al Dr. Francisco López-Carrasquero (ULA) por recibir a dos de los autores (B.R.G. y L.B.) en una corta estancia en su laboratorio. Al Ing. Miguel Kababe por su cooperación con esta investigación respecto al muestreo de las aguas residuales en la planta de tratamiento de la empresa automotriz.

Tabla 3. Concentración de iones Ni, Fe y Mg en el agua residual, antes y después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles de AAm/PAAc (Se presentan también las concentraciones medidas en el agua residual después de ser tratada en la planta de tratamiento de la empresa automotriz).

<i>Agua</i>	<i>metal</i>
	<i>Ni (ppm)</i>
Agua residual	1,702
Agua tratada por la empresa	1,164
Agua residual tratada con los hidrogeles:	
AAm/PAAc 90/10	0,845
AAm/PAAc 70/30	0,728
AAm/PAAc 60/40	0,490
	<i>Fe (ppm)</i>
Agua residual	0,816
Agua tratada por la empresa	0,052
Agua residual tratada con los hidrogeles:	
AAm/PAAc 90/10	0,569
AAm/PAAc 70/30	0,403
AAm/PAAc 60/40	0,384
	<i>Mg (ppm)</i>
Agua residual	27,10
Agua tratada por la empresa	15,03
Agua residual tratada con los hidrogeles:	
AAm/PAAc 90/10	2,401
AAm/PAAc 70/30	1,001
AAm/PAAc 60/40	0,875

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Katime I, Katime O. y Katime D. “Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España, 2004.
- [2] Saraydin D, Karadag E. *Spe. Sci. Tech.* 1995; **30** (17): 3287-3293.
- [3] Karadag E, Saraydin D, Güven O. *Spe. Sci. Tech.* 1995; **30**: 3747-3760.
- [4] Caykara T, Ören S, Kantoglu O, Güven O. *J Appl Polym Sci.* 2000; **77**: 1037–1043
- [5] Saraydin D, Karadag E, Güven O. *J. Appl.*

- Polym. Sci.* 2001; **79**: 1809-1815.
- [6] Saraydin D, Karadag E, *Polymer Bulletin*. 2000; **44**: 501–508
- [7] Peke N, Güven O. *Polymer Bulletin*. 2004. **51**: 307-314.
- [8] Katime, I., Rodríguez, E. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 2001. **A38** (5&6): 543-558.
- [9] Rodríguez, E. y Katime, I. *J. Appl. Polymer Sci.* 2003. **90**(2): 530-536.
- [10] Elena Díaz De Apodaca Díaz, M^a Carmen Villarán Velasco, Francisca Río Pérez, Camilo Augusto Ramírez López, Leire Lorenzo Ibarreta. *Rev.Iber.Pol.* 2007, **8**(1):20-37.
- [11] 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.
- [12] Horta A. “Macromoléculas”. Editorial UNED (Universidad Nacional de Educación a distancia). Madrid, España. 1994
- [13] Suthar B, Xiao HX, Klempner D, Frisch KC. *Polym. Adv. Technol.* 1996; **7** (4): 221 – 233
- [14] Frisch KC, Klempner D, Frisch HL. *Polym. Eng. Sci.*1985; **25** (8): 488-493
- [15] Zhao Y, Kang J, Tan T. *Polymer*. 2006; **47**: 7702-7710.
- [16] Kayaman N, Hamurcu E, Uyanik N, Baysal B, *Macromol. Chem. Phys.* 1999; **200**: 231-238.
- [17] Chaterji S, Keun Kwonb I, Park K., *Prog. Polym. Sci.* 2007; **32**: 1083–1122.
- [18] Solpan D, Torun M. *J. Macromol.Sci., Part A: Pure. Appl. Chem.* 2005; **42**:1435–1449.
- [19] Li X, Wu W, Wang J, Duan Y, *Carb. Polym.* 2006; **66**: 473-479.
- [20] Chen H, Wang A. *J. Hazard. Mater.* 2009; **165**: 223–231.
- [21] Barakat MA, Sahiner N. *J. Environmental Management*. 2008 ; **88** : 955–961.
- [22] Solpan D, Duran S, Torun M. *Radiat. Phys. Chem.* 2008; **77**: 447–452.
- [23] Yetimoglu EK, Kahraman MV, Ercan O, Akdemir ZS, Kayaman Apohan N, *Reactive & Functional Polym.* 2007 ; **67**:451–460.
- [24] Bejarano L. 2007. *Síntesis y Estudio de Hidrogeles de Poli (acrilamida-co-ácido acrílico) como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales*. Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- [25] Schott, H. *J. Pharm. Sci.*, 1992. **81**(5): 467-470.
- [26] García, D.; Escobar, J.; Boucourt, M.; Bada, N.; Zaldivar, D. y Katime, I. *Rev. Iber. Pol.*, 2003. **4**(1): 1-13.