

EVALUACIÓN DE LA AFINIDAD PARA LA REMOCIÓN DE IONES  $Mg^{2+}$  Y  $Ni^{2+}$  EN HIDROGELES COPOLÍMEROS DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDOS ORGÁNICOS).

María Zerpa<sup>1</sup>, Arnaldo Ramírez<sup>1,3\*</sup>, Rita Tenía<sup>1,2</sup>, José Prin<sup>1</sup>, Luisa Rojas<sup>1,2</sup>, Henry Astudillo<sup>1</sup>, Blanca Rojas de Gáscue<sup>1\*</sup>

1: Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicinas y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai”. Cumaná, Venezuela

2: Universidad de Oriente, Núcleo Sucre, Departamento de Química. Cumaná, Venezuela

3: Universidad de Oriente, Núcleo Bolívar, Unidad de Cursos Básicos, Ciudad Bolívar, Venezuela

\* e-mail: arnaldoluisramirez@udo.edu.ve, blanca\_gascue@yahoo.com

## RESUMEN

Mediante una reacción de polimerización vía radicales libres se sintetizaron hidrogeles (HG) copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), poli(AAm-co-AI); y poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(AAm-co-AM); con la finalidad de estudiar el efecto que ejerce la estructura química de estos ácidos di-carboxílicos sobre la capacidad absorbente de iones  $Ni^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . La capacidad y cinética de hinchamiento de los hidrogeles se calcularon con el índice de hinchamiento (Hp) y la capacidad de absorción de iones metálicos se midió mediante un análisis por espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los estudios indicaron que ambos hidrogeles tienen mayor afinidad hacia los iones  $Ni^{2+}$ . Igualmente al comparar la efectividad de los monómeros ácidos empleados, para la remoción de los cationes, se obtuvo que el HG de poli(AAm-co-AI) es más efectivo, y es capaz de remover el doble de iones  $Mg^{2+}$ , en comparación con el HG de poli(AAm-co-AM). Los resultados se explican en función de la diferencia estructural de los monómeros ácidos empleados y la configuración electrónica de los iones evaluados, la cual se relaciona con las interacciones polímero-ion que ocurren durante el proceso de absorción de iones.

*Palabras Claves:* Hidrogeles, Ácidos carboxílicos, Absorción, Iones metálicos.

## EVALUATION OF AFFINITY FOR THE REMOVAL $Mg^{2+}$ AND $Ni^{2+}$ IONS BY POLY(ACRYLAMIDE-CO-ORGANIC ACIDS) COPOLYMERS HYDROGELS

### ABSTRACT

By a free radical polymerization reaction poly(acrylamide-co-itaconic acid), poly(AAm-co-AI); and poly(acrylamide-co-maleic acid), poly(AAm-co-AM); copolymers hydrogels were synthesized; with the purpose of studying the effect of the chemical structure of these di-carboxylic acids on the absorbing capacity of  $Ni^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  ions. The swell ability and swelling kinetics of the hydrogels were calculated with the swelling index (Hp) and the metal ion absorption capacity was measured by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) analysis. Studies indicated that both hydrogels have higher affinity for the  $Ni^{2+}$  ions. Also, when comparing the effectiveness of the acid monomers used, for the removal of the cations, it was obtained that the poly(AAm-co-AI) hydrogel is more effective, and is able to remove twice the  $Mg^{2+}$  ions compared to the poly(AAm-co-AM) hydrogel. The results are explained in terms of the structural difference of the acid monomers used and the electron configuration of the ions evaluated, which is related to the polymer-ion interactions that occur during the ion absorption process.

*Keywords:* Hydrogels, Carboxylic acids, Absorption, Metal ions.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles (HG) son polímeros reticulados compuestos por redes de homopolímeros o copolímeros hidrofílicos que se hinchan en presencia de cualquier medio acuoso manteniéndose insolubles [1]. Durante los últimos años se han orientado las investigaciones en desarrollar hidrogeles como potenciales remediadores de

sistemas acuosos contaminados, debido a que las diferentes fuentes de contaminación metálica antropogénicas, tales como, actividades mineras y domésticas, vertido de aguas residuales de industrias, entre otras, son consideradas las principales agentes de contaminación ambiental acuosa del planeta, lo cual tiene efectos nocivos sobre los seres humanos por la tendencia que tienen los iones metálicos a acumularse en los organismos vivos. Los HG copolímeros son estudiados como materiales descontaminantes de medios acuosos, debido a sus propiedades para la remoción de iones metálicos [2], ya que se ha demostrado que los hidrogeles que contienen grupos como el  $-\text{COOH}$  pueden producir iones fijos entre sus cadenas, que mejoran sus propiedades de hinchamiento y de absorción [3]. La necesidad de crear nuevas estrategias remediadoras como los hidrogeles, en especial, los copolimerizados con ácidos carboxílicos, se hace cada vez más necesaria; sin embargo, también es importante evaluar las propiedades de estos materiales en función de la estructura química de los monómeros que los constituyen y la naturaleza química del ion a remover. Por esta razón en el siguiente trabajo se relacionan estos aspectos explorando la afinidad química y la capacidad de absorción de los hidrogeles sintetizados para remover iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y Reactivos

El ácido itacónico (AI), acrilamida (AAM) y N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) fueron provistos por Riedel de Haën, el ácido maleico (AM) fue suministrado por Aldrich Chemical y el iniciador persulfato de amonio (PSA) por Baker. Para todas las síntesis, lavados y medidas se utilizó agua desionizada (17 M $\Omega$ , desionizador Barnstead- Nanopure).

### 2.2 Síntesis de Hidrogeles

Se sintetizaron tres tipos de HG; uno de poli(acrilamida) y dos copolímeros, uno con cada ácido, AI y AM, ambos con porcentajes de alimentación (AAM/ácido) 90/10. Se disolvieron los monómeros con agua desionizada, junto con 1% de NNMBA y 0,5% PSA (0,5%). Luego se llevó a un sistema térmico (60 °C; 6 h). Los geles obtenidos se extrajeron y se cortaron en forma de pastillas, para su posterior purificación [4].

### 2.3 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Los HG se caracterizaron en estado seco en forma pastillas a través de un espectrofotómetro FTIR marca Perkin Elmer, modelo Frontier Optica, empleando un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

### 2.4 Cinética de Hinchamiento

Se sumergió una pastilla xerogel (0,1 g) en un beaker con agua desionizada y se registró su masa, hasta no observar variación de la misma. El porcentaje de hidratación (Hp) se determinó aplicando la ecuación (1):

$$\text{Hp}(\%) = (m - m_0) / m_0 \cdot 100 \quad (1)$$

donde  $m$  es la masa del HG a un tiempo  $t$  y  $m_0$  es la masa del xerogel para un  $t = 0$  [2].

### 2.5 Absorción de Iones Metálicos

Se prepararon soluciones individuales de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  a una concentración de 7 mg/l. Se sumergió en cada solución una pastilla de xerogel y una vez finalizado el proceso de absorción, se extrajeron los hidrogeles y se eluyeron en solución ácida (HCl 0,1 mol/l). Las soluciones ácidas resultantes se analizaron en un equipo de ICP-OES, para determinar las concentraciones de iones metálicos absorbidas [5].

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Los desplazamientos de las bandas del carbonilo hacia menores frecuencias demostraron la incorporación efectiva de unidades de ácidos carboxílicos en el HG de poli(AAm), estos desplazamientos fueron: desde  $1654\text{ cm}^{-1}$  hasta  $1646\text{ cm}^{-1}$  (cuando se incorporó el AI) y desde  $1654\text{ cm}^{-1}$  hasta  $1647\text{ cm}^{-1}$  (cuando se incorporó el AM). También se registraron nuevas bandas en la región de  $1150\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$  características de las especies ácidas utilizadas [6].

#### 3.2 Cinética de Hinchamiento

Los HG copolimerizados con ácidos carboxílicos presentaron mayores índices de hinchamiento (figura 1), debido a la repulsión electrostática que generan las especies carboxilatos en el interior de las redes del polímero (expansión del material) [3]. A pesar de ser ácidos di-carboxílicos, el AM y AI presentan Hp diferentes, debido a que el AI, posee un grupo metileno (hidrófobo), el cual aumenta el volumen libre dentro del hidrogel, facilitando la difusión del disolvente en el interior de la red macromolecular [2].

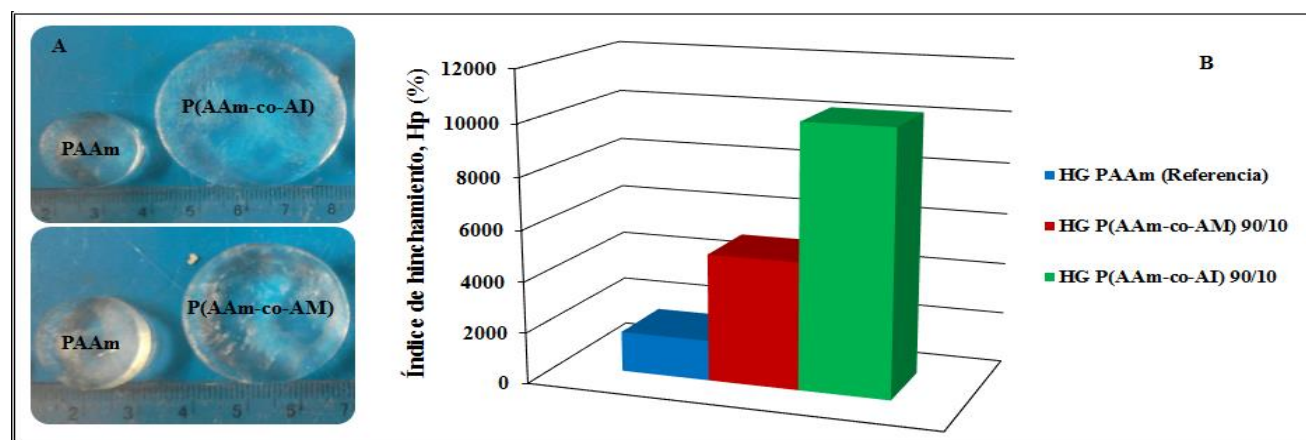


Figura 1. A) Hidrogeles en estado de equilibrio, hinchados en agua desionizada, B) índice de hinchamiento de los HG.

#### 3.3 Absorción de Iones Metálicos

Los resultados se presentan en la figura 2, y muestran que el HG poli(AAm-co-AI) tiene una mayor capacidad de absorción de iones que el HG poli(AAm-co-AM). Esta diferencia entre los ácidos es más notorio en las soluciones de  $\text{Mg}^{2+}$ , lo cual se atribuye, a la disociación parcial del AM. El monoanión *cis*-maleato que se forma en este medio es bastante estable, lo que limita la probabilidad de absorción de iones, ya que el AM tiende a comportarse como una especie mono-carboxílica [7].

Se ha demostrado que los hidrogeles copolimerizados con ácidos carboxílicos son materiales sensibles al pH del medio [1], por tanto, se consideró importante analizar los pH de las soluciones antes y después de estar en contacto con los hidrogeles copolímeros, la información se muestra en la tabla 2, de la cual se infiere que es posible una primera disociación del grupo carboxílico en el ácido maleico, ( $\text{pKa}_1 = 4,25$ ;  $\text{pKa}_2 = 6,23$ ). Sin embargo la segunda disociación del ácido maleico se ve limitada a causa del enlace de hidrógeno intramolecular que puede darse, y que estabiliza al monoanión *cis*-maleato [7] (ver Figura 3). Dicha especie monoaniónica puede generarse dentro de las cadenas del hidrogel limitando la mayor probabilidad de absorción de iones. Evidentemente este caso no se presenta en la cadena polimérica con ácido itacónico ( $\text{pKa}_1 = 3,85$  y  $\text{pKa}_2 = 5,45$ ), donde sus grupos funcionales se encuentran separados entre sí por lo que un enlace puente de hidrógeno intramolecular es casi nulo; permitiendo explicar las diferencias en las capacidades de absorción.

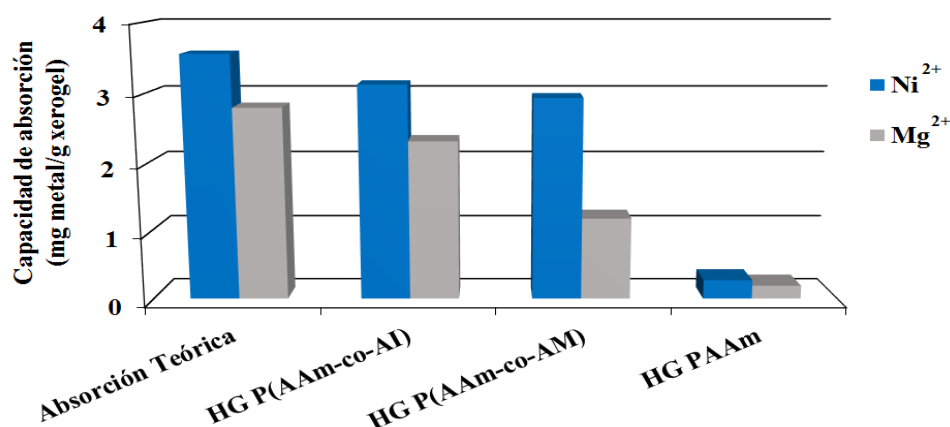


Figura 2. Capacidad de absorción de iones de Ni<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> en los HG sintetizados, (concentración de soluciones 7 mg/l).

De acuerdo con su configuración electrónica, el ion Mg<sup>2+</sup> solo puede interactuar electrostáticamente con los aniones carboxilatos (–COO<sup>–</sup>), mientras que los iones Ni<sup>2+</sup> pueden presentar interacciones electrostáticas o enlaces de coordinación con el grupo C=O. Esta información permite explicar el comportamiento de los hidrogeles al absorber mayor cantidad de iones Ni<sup>2+</sup> sobre los iones Mg<sup>2+</sup>, a pesar que éste último tenga un radio iónico menor.

Tabla 2. Registro del pH de las diferentes soluciones de ion metálico, antes y después de estar en contacto con los hidrogeles copolímeros sintetizados.

Solución	pH inicial	pH poli(AAm-co-AI)	pH poli(AAm-co-AM)
Ni <sup>2+</sup> 7 mg l <sup>-1</sup>	6,72	6,44	4,51
Mg <sup>2+</sup> 7 mg l <sup>-1</sup>	5,71	5,71	4,40

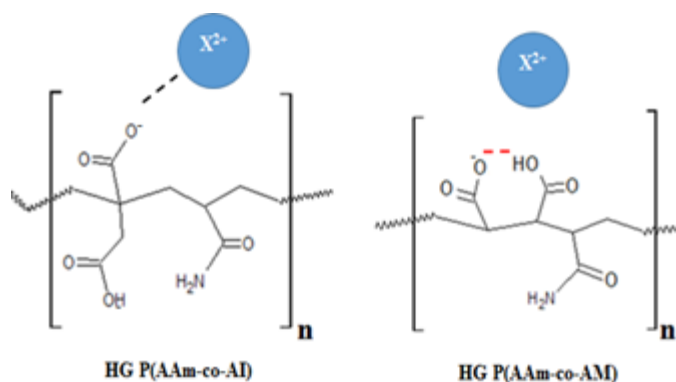


Figura 3. Esquema del enlace de hidrógeno intramolecular cuya formación se propone que ocurre sólo en el monoanión cis-maleato del hidrogel de poli(AAm-co-AM).

#### 4. CONCLUSIONES

La mayor capacidad de absorción en los HG con AI, se favoreció debido a la mayor libertad de movimiento de grupos funcionales. Ambos ácidos presentaron afinidad hacia el ion Ni<sup>2+</sup>, con una eficiencia de remoción del 87,85% y 82,55%, para los copolímeros con AI y AM respectivamente; mientras que el HG con AI, presentó mayor afinidad hacia el ion Mg<sup>2+</sup> (82,80%) con respecto al HG con AM (42,62%).

## 5. AGRADECIMIENTOS

Se le agradece el apoyo de la Fundación Empresas Polar por la donación del equipo FTIR-ATR a través del Proyecto FP-112686/2013 y el apoyo de Fonacit a través del Proyecto F-2013000395

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Bennour S. y Louzri F. *Adv. Chm.* 2014; 2014:1-10.
- [2]. Katime, I., Katime, O. y Katime, D. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. 1ra Ed. Bilbao. Servicio *Editorial de la Universidad del País Vasco*. 2004.
- [3]. Al-qudah Y., et al. *J. Rad. Res. App. Sc.* 2014; 7(2): 135-145.
- [4]. De Souza, M., et al. *Rev. Iber. Pol.* 2014; 15(4): 198-210.
- [5]. Rodríguez y Katime. *J. App. Pol. Sc.* 2003; 90:530-536.
- [6]. Murali, Y., et al. *Int. J. Pol. Mat.* 2006; 55:513-536.
- [7]. Sykes, P. *Mecanismos de reacción en química orgánica*. 1ra Ed. España. Reverté. 2002.