



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE POLÍMEROS HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE
ACRILAMIDA, QUITOSANO Y DIFERENTES ÁCIDOS
(Modalidad: Investigación)

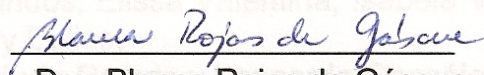
RAFAEL JOSÉ RODRÍGUEZ SALAZAR

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

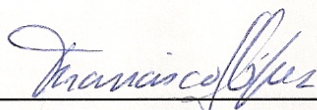
CUMANÁ, 2010

**ESTUDIO DE POLÍMEROS HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE
ACRILAMIDA, QUITOSANO Y DIFERENTES ÁCIDOS**

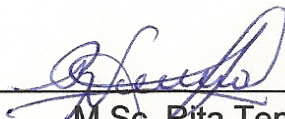
APROBADO POR:



Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora Académica



Dr. Francisco López
Jurado



M.Sc. Rita Tenia
Jurado

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	v
RESUMEN.....	xi
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	9
Reactivos.....	9
Síntesis y purificación de los hidrogeles.....	10
Estudio de la capacidad de absorción máxima de agua (grado de hinchamiento) de los hidrogeles	12
Determinación de los parámetros cinéticos.....	12
Caracterización por espectroscopia infrarroja.....	13
Absorción de iones metálicos, caracterizados por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	14
Estudio morfológico de los hidrogeles.....	17
Absorción de iones metálicos, caracterizados por microscopia electrónica de barrido analítico (MEB-EDX).....	18
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
Caracterización de los materiales utilizados, por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	19
Caracterización por FTIR de hidrogeles	23
Reproducibilidad de las medidas de hidratación de los hidrogeles.....	32
Estudio de la capacidad de absorción de agua de los diferentes polímeros hidrogeles	36

Parámetros cinéticos: contenido de agua del hidrogel en el equilibrio (m_{∞}) y constante de rapidez de absorción (k)	41
Absorción de iones metálicos, caracterizados por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....	44
Absorción de iones metálicos por parte de los hidrogeles a partir de las aguas residuales extraídas de la empresa automotriz Toyota.....	58
Caracterización de iones metálicos a través del equipo de dispersión de energía de rayos-X acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDX).....	62
Morfología de los hidrogeles caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB)	69
CONCLUSIONES	77
ABREVIATURAS.....	79
BIBLIOGRAFÍA	80
HOJA DE METADATOS	92

DEDICATORIA

A Dios Jehová, por llenarme de paciencia ante tantos obstáculos y dificultades, así como por su gran aporte en sabiduría, protección y esperanza.

A mi madre Zulay Salazar, que a pesar de sus dificultades me ha brindado su gran apoyo incondicional, sin ti madre esto no se hubiera logrado. Al igual que a mi padre Garci Rodríguez por apoyarme día a día para llevar a cabo esta realidad.

A mis hermanas Elizabeth y Zulybel, que las quiero mucho, al igual que a mi hermano Carlos, por sus grandes consejos y apoyo incondicional.

A mi esposa Francis Nohemí, por ser paciente y por el gran apoyo que me ha brindado para culminar este gran paso en mi vida.

A mis niños queridos, Elissa Valentina, Isabella Valentina, Fabiola Isabel, Carlos Augusto y Henry Eulice.

A mis abuelas María Ramos y Leonarda González, al igual que a mis tíos y tías, por insistirme siempre que estudiara.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecerle a la profesora Blanca Rojas de Gáscue, por el asesoramiento y la confianza que mantuvo en mí para llevar a cabo este trabajo de investigación. Al Instituto de Investigación en Biomedicinas y Ciencias Aplicadas (IIBCA), por permitirme ejecutar esta investigación en sus diferentes espacios y laboratorios. A la Universidad de Oriente, en especial al Departamento de Química, por la calidad de los profesores y profesoras que fueron parte de mi formación académica y personal. Al TSU José Luis Prin por toda su colaboración y conocimientos que sin ningún pretexto me ofreció. A la profesora Luisa Rojas y al profesor Miguel Murillo por sus aportes en la elaboración de esta investigación. A la Empresa Automotriz Toyota de Venezuela, en especial al Ing. Miguel Cababe y a la TSU Roselis Figuera, por permitirnos obtener muestras de la planta de tratamiento de la empresa. A mis suegros Florvidia Bonillo y Francisco Moreno, por brindarme su apoyo incondicional cuando más lo he necesitado. A mis compañeros de laboratorio y de estudio: Lic. Alexander García, Lic. José Bucarito, Lic. Haidetty Villarroel, Lic. Neudys González, Lic. Jonhny Ramos, Lic. Daniel Yañez, Daniel Contreras, Pablo Guzmán, Aníbal Moisés, Jesús Rivero, Juan García, Lic. Zenaida Barroyeta, Jean Paul González, Lic. María Rincones, Lic. Víctor Rangel, Lic. Héctor Granado, Lic. Celiana Turbay, Lic. Octavio Sanguinetti, Johanny Antón, Ing. Carlos Sánchez, Ing. Oscar Pino, Lic. José Lobaton, Luis Díaz, Jesús Vallera. Agradezco a todas aquellas personas que de alguna u otra forma, ayudaron a la culminación de esta tesis.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos utilizados durante la investigación.	9
Tabla 2. Proporción en masa de los monómeros, alimentados para la síntesis de los hidrogeles durante 3 horas con 1,0% de agente entrecruzante y 0,5% de iniciador. ..	10
Tabla 3. Proporciones de acrilamida, quitosano y ácido acético utilizados para la síntesis de los hidrogeles semi-IPN durante 3 horas con 1,0% de agente entrecruzante y 0,5% de iniciador.	11
Tabla 4. Bandas de absorción correspondientes a los enlaces de los diferentes grupos funcionales presentes en los hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(acrilamida-co-ácido acrílico) y en el hidrogel semi-IPN poli(acrilamida)/quitosano.	32
Tabla 5. Parámetros cinéticos k y m_{∞} de hidrogeles de poli(AAm-co-AM).....	42
Tabla 6. Parámetros cinéticos k y m_{∞} de hidrogeles de poli(AAm-co-AAc).	43
Tabla 7. Parámetros cinéticos k y m_{∞} de hidrogeles semi-IPN poli(AAm)/Q.....	43
Tabla 8. Absorciones de iones metálicos Cu^{2+} y Ni^{2+} por parte de un hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q y un hidrogel convencional de poli(AAm-co-AAc) a temperatura ambiente, ambos sintetizados con una proporción de alimentación de la AAm de 80% m/m	50
Tabla 9. Valores de pH obtenidos durante la absorción de iones Ni^{2+} por parte de polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) sintetizados en proporciones de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100% m/m , durante 24 horas.....	53
Tabla 10. Desplazamientos de la banda del enlace $\text{C}=\text{O}$, en hidrogeles antes y después de absorber iones cobre, níquel y magnesio.....	57
Tabla 11. Concentraciones de los iones metálicos presentes en las aguas residuales de la empresa “Toyota”, antes y después de ser tratadas con los hidrogeles estudiados.	59

Tabla 12. Concentraciones de los iones metálicos presentes en las aguas residuales de la empresa “Toyota”, antes y después de ser tratadas con los hidrogeles estudiados.....	62
Tabla 13. Cantidad de cobre medida por MEB-EDX en diferentes hidrogeles.....	65
Tabla 14. Cantidades de níquel y magnesio medidas por MEB-EDX en diferentes hidrogeles.....	66
Tabla 15. Concentraciones medidas por MEB-EDX de elementos presentes en hidrogeles de poli(AAm-co-AM) 100/0, 80/20 y 70/30, después de ser sumergidos en aguas residuales.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Capacidad de absorción y propiedades de selectividad del hidrogel poli(acrilamida-co-ácido maleico) respecto a los metales Cu(II) y Pb(II) (Kaşgöz <i>et al.</i> , 2006).	3
Figura 2. Hidrogel de redes semi-IPN (Kayaman <i>et al.</i> , 1999).....	3
Figura 3. Desacetilación de la quitina (Lárez, 2006).	4
Figura 4. Efecto del tiempo de contacto en la absorción de Cu(II) por el compuesto. 7	
Figura 5. Montaje general del sistema para la síntesis de los hidrogeles.....	11
Figura 6. Determinación de grado de hinchamiento.	12
Figura 7. Caracterización de los polímeros por FTIR.....	14
Figura 8. Caracterización de cationes en sales metálicas por ICP-OES.	15
Figura 9. Caracterización de cationes en aguas residuales por ICP-OES.	16
Figura 10. Tratamiento fisicoquímico llevado a cabo en la planta de tratamiento de la empresa automotriz “Toyota”.	16
Figura 11. Estudio morfológico de los hidrogeles.	17
Figura 12. Caracterización porcentual de iones metálicos presentes en los hidrogeles.	18
Figura 13. Espectro FTIR experimental de la acrilamida (AAm).....	19
Figura 14. Espectro FTIR experimental del ácido maleico (AM).	20
Figura 15. Espectro FTIR experimental del ácido acrílico (AAc).	20
Figura 16. Estructura del quitosano (Q).....	21
Figura 17. Espectro FTIR experimental del quitosano.	22
Figura 18. Espectro FTIR experimental del N,N-metilenbisacrilamida (NNMBA)...	22
Figura 19. Espectro FTIR del hidrogel de poli(AAm).....	23
Figura 20. Espectros FTIR del hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación de 90/10 y 70/30.	24

Figura 21. Esquema de una posible red entrecruzada de hidrogeles formados a partir de acrilamida, ácido maleico y N,N-metilenbisacrilamida.	25
Figura 22. Espectros FTIR de hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados a diferentes proporciones de alimentación.....	25
Figura 23. Espectros FTIR del hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) sintetizados en proporciones de alimentación 90/10 y 70/30.....	26
Figura 24. Espectros FTIR de hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) sintetizados a diferentes proporciones de alimentación.....	28
Figura 25. Espectro FTIR del hidrogel poli(AAm)/Q sintetizado en proporción de alimentación 90/10.....	29
Figura 26. Espectro FTIR del hidrogel poli(AAm)/Q sintetizado en proporción de alimentación 80/20.....	30
Figura 27. Esquema de una posible red entrecruzada de hidrogeles semi-IPN formados a partir de acrilamida, quitosano y N,N-metilenbisacrilamida.	31
Figura 28. Reproducibilidad en las medidas de grado de hinchamiento (m) para hidrogeles de poli(acrilamida).	33
Figura 29. Reproducibilidad de las medidas de grado de hinchamiento (m) para hidrogeles de poli(AAm)/Q con proporción de alimentación de la AAm de 90% m/m.	33
Figura 30. Reproducibilidad de las medidas de grado de hidratación para hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AM) en proporción de alimentación de la AAm de 60% m/m.	34
Figura 31. Reproducibilidad de las medidas de grado de hinchamiento (m) para hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AAc) en proporción de alimentación de AAm de 60% m/m.....	34
Figura 32. Representación esquemática de las interacciones de tipo puente de hidrogeno presentes en el interior de un hidrogel de poli(AAm-co-AM).....	35

Figura 33. Isotermas de absorción de agua de hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AM) en proporciones de alimentación de la acrilamida desde 100 hasta 60% m/m	36
Figura 34. Máximo grado de hinchamiento de hidrogeles de poli(AAm-co-AM) con proporciones de alimentación de la AAm desde 60 a 40% m/m	37
Figura 35. Isotermas de absorción en agua de hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AAc) con proporciones de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100% m/m	38
Figura 36. Máximo grado de hinchamiento en agua de hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AAc) con proporciones de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100% m/m	39
Figura 37. Isotermas de absorción en agua de hidrogeles semi-IPN poli(AAm)/Q con proporciones de alimentación de la AAm entre 80 y 100% m/m	39
Figura 38. Máximo grado de absorción de agua de hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q en proporciones de alimentación de la AAm entre 80 y 100% m/m	40
Figura 39. Comparación del máximo nivel de absorción de agua, expresado en gramos entre un hidrogel de poli(AAm-co-AM) y un hidrogel semi-IPN de poli(AAm)/Q sintetizados con una alimentación de AAm de 80% m/m	41
Figura 40. Cinética de absorción de agua de hidrogeles de poli(AAm-co-AM) en proporciones de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100% m/m	42
Figura 41. Concentración de iones cobre (Cu^{2+}) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación desde 30 hasta 100% m/m de AAm.	45
Figura 42. Concentración de iones níquel (Ni^{2+}) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación desde 60 hasta 100% m/m de AAm.	46
Figura 43. Concentración de iones magnesio (Mg^{2+}) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación desde 60 hasta 100% m/m de AAm.	46

Figura 44. Concentración de iones cobre (Cu^{2+}) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) sintetizados en proporciones de alimentación desde 60 hasta 100% m/m de AAm.....	47
Figura 45. Concentración de iones níquel (Ni^{2+}) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) en proporciones de alimentación desde 60 hasta 100% m/m de AAm.	48
Figura 46. Concentración de iones cobre (Cu^{2+}) en solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q sintetizados en proporciones de alimentación desde 80 hasta 100% m/m de AAm.....	49
Figura 47. Concentración de iones níquel (Ni^{2+}) en solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q sintetizados en proporciones de alimentación desde 80 hasta 100% m/m de AAm.....	49
Figura 48. Concentración de iones magnesio (Mg^{2+}) en solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q sintetizados en proporciones de alimentación desde 80 hasta 100% m/m de AAm.....	50
Figura 49. Reducción en la absorción de iones metálicos Cu^{2+} y Ni^{2+} por parte de un hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q y un hidrogel convencional de poli(AAm-co-AAc) a temperatura ambiente, sintetizados ambos con una proporción de alimentación de la AAm de 80% m/m	51
Figura 50. Esquema teórico de los complejos que se favorecen durante la captación de iones Ni^{2+} por parte del hidrogel de poli(AAm-co-AAc).....	52
Figura 51. Esquema teórico de los complejos que se favorecen durante la captación de iones Cu^{2+} por parte de hidrogel semi-IPN de poli(AAm)/Q.	52
Figura 52. Coloración obtenida por parte de polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) y poli(AAm)/Q, después de estar en la solución de cobre por 24 horas.	54
Figura 53. Coloración obtenida por parte de polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) sintetizados a diferentes proporciones de alimentación de AAm/AAc, después de estar en la solución de cobre por 24 horas.....	54

Figura 54. Comparación en los rangos de absorción del grupo carbonilo de los hidrogeles cargados con iones cobre con respecto al hidrogel original.....	55
Figura 55. Comparación en los rangos de absorción del grupo carbonilo de los hidrogeles cargados con iones níquel con respecto al hidrogel original.....	56
Figura 56. Comparación en los rangos de absorción del grupo carbonilo de los hidrogeles cargados con iones magnesio con respecto al hidrogel original.....	57
Figura 57. Concentración de los iones metálicos presentes en el agua residual antes y después de ser procesada en la planta de tratamiento de la empresa “Toyota”.	58
Figura 58. Concentraciones de Mg^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} en las aguas procedentes de la planta de producción antes y después de ser tratadas con los hidrogeles.	59
Figura 59. Concentraciones de Mg^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} en las aguas procedentes de la planta de producción antes y después de ser tratadas con el hidrogel semi-IPN de poli(AAm)/Q 90/10.....	60
Figura 60. Concentraciones de Fe^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} en las aguas procedentes de la planta de producción antes y después de ser tratada con los diferentes polímeros hidrogeles.	61
Figura 61. Análisis MEB-EDX del poli(acrilamida) que estuvo sumergido en la solución de sulfato de cobre.....	63
Figura 62. Análisis MEB-EDX del poli(AAm-co-AM) 70/30 que estuvo sumergido en la solución de sulfato de cobre.	64
Figura 63. Análisis MEB-EDX del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 90/10 que estuvo sumergido en la solución de sulfato de cobre.	64
Figura 64. Análisis MEB-EDX del hidrogel de poliacrilamida que estuvo sumergido en el agua residual de producción de Toyota.....	67
Figura 65. Análisis MEB-EDX del hidrogel poli(AAm-co-AM) 80/20 que estuvo sumergido en el agua residual de producción de Toyota.	67
Figura 66. Micrografías MEB del hidrogel de poli(acrilamida).	69
Figura 67. Histograma de tamaños de poros del hidrogel de poli(acrilamida).	70
Figura 68. Micrografías del hidrogel poli(AAm-co-AM) 90/10.....	71

Figura 69. Micrografías del hidrogel poli(AAm-co-AAc) 90/10.....	71
Figura 70. Histograma de tamaños de poros del hidrogel de poli(AAm-co-AM) 90/10.	72
Figura 71. Tamaños de poros aproximados que presenta el hidrogel de poli(AAm-co-AAc) 90/10.....	73
Figura 72. Micrografías MEB del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 90/10.....	73
Figura 73. Micrografías MEB del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 80/20.....	74
Figura 74. Histograma de tamaños de poros del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 90/10.....	75
Figura 75. Histograma de tamaños de poros del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 80/20.....	75

RESUMEN

Se evaluó el desempeño de los hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida (AAm), quitosano (Q), ácido acrílico (AAc) y ácido maleico (AM). Los resultados obtenidos a través de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permitieron comprobar las bandas de absorción características de los distintos grupos funcionales presentes en los polímeros que formaron parte de los distintos hidrogeles. De acuerdo al estudio cinético y de hinchamiento, la disminución del contenido de AAm en cada tipo de hidrogel, favoreció el aumento del grado de hinchamiento, por lo tanto presentaron mayor contenido de agua en el equilibrio (m_{∞}). A partir de la espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se encontró una alta afinidad electrónica en iones de Cu^{2+} y Ni^{2+} hacia los hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AM) y poli(AAm-co-AAc) con alto contenido de ácido. Adicionalmente, los análisis de dispersión de rayos X acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDX) mostraron la absorción efectiva de cobre, níquel y magnesio en hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q (90/10). Finalmente la morfología analizada por MEB en los hidrogeles de poli(AAm) arrojó tamaños de poros promedio de 0,6 μm en alto porcentaje, además los copolímeros de poli(AAm-co-AM) (90/10) y poli(AAm-co-AAc) (90/10), presentaron mayores tamaños de poro (1,4 μm y 2,5 μm respectivamente). El poli(AAm-co-AM) alcanzó tamaños de 7 μm pero en bajo porcentaje. Los hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q presentaron tamaños de poros entre 2 y 7 μm .

Palabras o Frases Claves: hidrogel, semi-IPN, quitosano

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son polímeros entrecruzados, pero poseen una alta capacidad de hidratación que se manifiesta en un apreciable cambio de volumen; de allí que un parámetro característico sea su grado de hinchamiento. Los grupos hidrófilos presentes a lo largo de las cadenas del polímero, permiten la interacción de éste con las moléculas de agua del medio, formando así gran cantidad de enlaces de tipo puente de hidrógeno en toda la estructura (Martínez-Ruvalcaba *et al.*, 2009).

El grado de hinchamiento (m) del hidrogel puede ser caracterizado gravimétricamente utilizando la siguiente ecuación:

$$m = \frac{m_t - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

donde m_t es la masa del hidrogel en un tiempo t , y m_0 es la masa del hidrogel seco o xerogel (García *et al.*, 2005; Rojas de Gáscue *et al.*, 2007).

En nuestros días, estos materiales poliméricos son estudiados y utilizados en un sin fin de aplicaciones; entre ellas, se pueden mencionar: los pañales desechables, lentes de contacto, liberadores de fármacos y floculantes de aguas residuales, entre otras.

La síntesis de los hidrogeles ocurre a través de la polimerización por adición de compuestos insaturados (monómeros), que son activados a través de un iniciador (formador de radicales libres) y reticulado por medio de un agente entrecruzante.

En la presente década, los hidrogeles derivados de acrilamida han sido muy útiles por sus propiedades físicas y químicas, y en consecuencia han sido investigados en aplicaciones donde su cambio de volumen responde a diferentes estímulos, de lo cual se ha derivado su denominación como polímeros inteligentes. Estas aplicaciones incluyen dispositivos biomiméticos, biocatalizadores, sistemas de dosificación controlada de medicamentos y bioseparadores (Hoffman, 2002).

También, los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) han presentado aplicaciones considerables, siendo utilizados en experimentos de hinchamiento, difusión y absorción de algunos colorantes catiónicos como Safranina-O (SO) y Magenta (M). Los resultados obtenidos (Şolpan *et al.*, 2008) en cuanto a los moles absorbidos para el SO y M por unidad repetitiva en el hidrogel, demostraron que el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) puede ser utilizado como absorbente de contaminantes catiónicos de aguas residuales.

Kaşgöz *et al.* (2006) estudiaron hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico), sintetizados con diferentes concentraciones de ácido maleico (AM) (10%, 25% y 50%) en soluciones acuosas de Cu(II) y Pb(II). Los experimentos arrojaron la selectividad de los hidrogeles hacia los iones Pb(II) y esta preferencia se incrementó con el contenido de grupos carboxílicos en el polímero, como muestra de manera muy resumida la figura 1.

La investigación de estos materiales en el presente, ha conllevado a la formación de polímeros hidrogeles con mejores propiedades mecánicas pero más complejos, como son los polímeros llamados de redes semi-interpenetradas (semi-IPN). En los semi-IPN es incorporado un polímero durante la síntesis del hidrogel, de manera que durante la polimerización por adición, el polímero queda ocluido dentro de la red polimérica tridimensional, como muestra la figura 2.

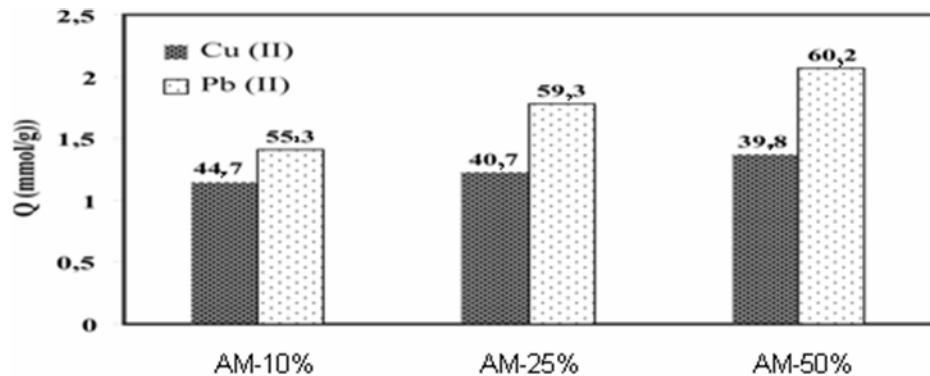


Figura 1. Capacidad de absorción y propiedades de selectividad del hidrogel poli(acrilamida-co-ácido maleico) respecto a los metales Cu(II) y Pb(II) (Kaşgöz *et al.*, 2006).

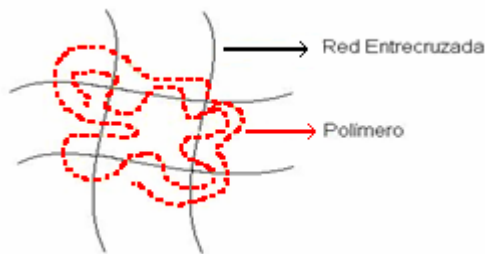


Figura 2. Hidrogel de redes semi-IPN (Kayaman *et al.*, 1999).

El poli(β -N-acetilglucosamina-co- β -glucosamina) más conocido como quitosano, se presenta como uno de los polímeros naturales más prometedores para la elaboración de hidrogeles semi-IPN. Es biocompatible, no tóxico, estable, esterilizable y biodegradable. Sus propiedades más valiosas están ligadas a su versatilidad en los campos biomédicos y biotecnológicos, como immunoestimulación, activación de los macrófagos, mucoadhesión y actividad antimicrobiana (Muzzarelli *et al.*, 2009).

El desarrollo de esta nueva alternativa genera una aplicación importante para este polímero natural, ya que pasaría a formar parte de los materiales poliméricos biocompatibles de amplio potencial. Ciertas empresas nacionales como las

procesadoras de mariscos, desechan conchas de crustáceos a gran escala, y es a partir de estas conchas de donde se deriva la quitina, el segundo polímero natural de mayor abundancia.

A partir de la quitina se obtiene el quitosano (Q), por medio de reacciones de desacetilación, eliminando por lo menos el 50% de los grupos acetilos (Lárez, 2006).

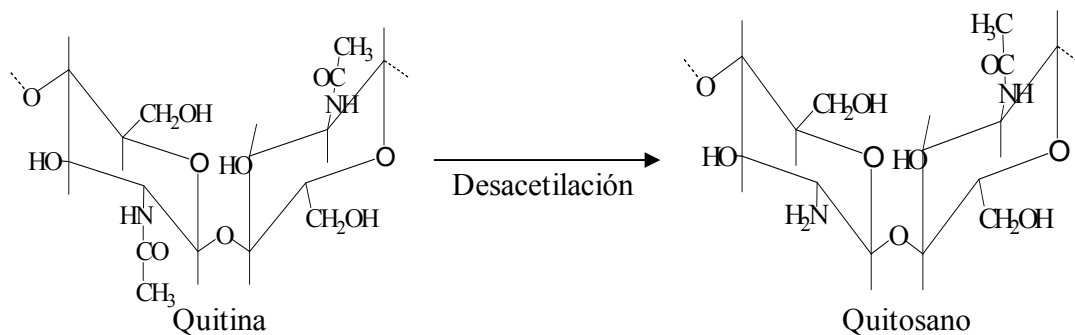


Figura 3. Desacetilación de la quitina (Lárez, 2006).

Los hidrogeles basados en quitosano, muestran buena compatibilidad, baja degradación y fácil procesamiento. La habilidad de estos hidrogeles a hidratarse y deshidratarse depende de la composición y del medio ambiente, y ha sido empleado para facilitar una serie de aplicaciones ligadas a su biocompatibilidad (Rohindra *et al.*, 2005).

La mezcla de quitosano, reticulado con otros polímeros mediante métodos eficaces para mejorar las propiedades físico-mecánicas del quitosano es conveniente en prácticas aplicaciones. Estudios de inmunización utilizando glutaraldehído reticulado con quitosano mostraron prometedoras tolerancias en tejidos vivos musculares (Rohindra *et al.*, 2005).

En cuanto a la propiedad que presentan los polímeros hidrogeles semi-IPN bioambientales a base de quitosano, como nuevos materiales prometedores para la captación y eliminación de diferentes iones metálicos en las aguas residuales industriales, Navarro *et al.* (2006) presentaron estudios de absorción, a diferentes pH, de Cd^{2+} . Utilizando biopolímeros naturales como: quitosano natural y reticulado con glutaraldehído, alga *Lessonia trabeculata* natural y reticulada con cloruro de sodio, y por último cascarilla de arroz. Se reporta que todos los absorbentes presentaron su mayor capacidad de absorción a pH menores de 6, así mismo, se observó que la capacidad de absorción se redujo drásticamente a pH bajos. Ellos explican que si bien el ion Cadmio está bajo su forma Cd^{2+} a $\text{pH} > 6$, también es cierto que a pH bajos, la concentración de iones hidronio (H_3O^+) aumenta y compite con el catión metálico por los sitios activos. En particular el comportamiento del alga *Lessonia trabeculata* presenta su máxima capacidad de absorción a pH 4, explicado por la presencia de grupos funcionales ácidos como fucanoides y alginatos. La reticulación del alga *Lessonia trabeculata* generó una previa desprotonación de los grupos ácidos de la superficie del absorbente (ácidos polialgínicos y fucanoides) mediante el entrecruzamiento de las cadenas polialgínicas con iones calcio. Luego, mediante un mecanismo de intercambio iónico, se desplazan los iones calcio absorbidos, por el catión metálico ensayado.

En cuanto al quitosano, éste es soluble en medio ácido, por lo cual debe ser modificado por reticulación con glutaraldehído para hacerlo resistente a bajos pH. La desventaja del método es la formación de iminas a partir de los grupos amino del quitosano para llevar a cabo el entrecruzamiento. Justamente, son los grupos aminos, los responsables de la capacidad de absorción del quitosano. Finalmente, los autores expresan que la cascarilla de arroz reporta la menor capacidad de absorción entre los bioabsorbentes estudiados, reflejada por la pobreza de grupos aptos para la absorción. Demostrando estos investigadores que la reticulación de quitosano con glutaraldehído mejora las propiedades físicas y mecánicas del absorbente, pero disminuye el número

de centros activos, en cambio la reticulacion del alga con cloruro de calcio, incrementa la capacidad de absorción mediante el desplazamiento de iones hidronio de los centros activos por el calcio y el posterior intercambio por el ion cadmio (Navarro *et al.*, 2006).

Muchos problemas tecnológicos relacionados con la aceleración y aumento en la eficacia de los procesos de separación en sistema sólido – líquido exige la utilización de productos sintéticos de naturaleza polimérica que presentan entre otras, dos propiedades fundamentales para proporcionar un buen rendimiento: elevada masa molar y carga iónica (aniónica o catiónica) en sus moléculas, conocidos como productos polielectrólitos (Sasia, 2004).

Estos procesos de separación adquieren gran importancia como en la depuración de aguas (como floculantes en los tratamientos fisicoquímicos), minería y petroquímica (como coadyudantes en procesos de separación de sólidos), entre otros (Sasia, 2004).

En los últimos años, se determinó que los hidrogeles que tengan grupos funcionales, tales como ácido carboxílico, amina, hidroxilo y grupos ácido sulfónico, pueden utilizarse como agentes acomplejantes para la eliminación de iones metálicos en soluciones acuosas. Por lo tanto, se ha observado un gran interés en relación a la aplicabilidad de hidrogeles como absorbentes para la eliminación de metales pesados en aguas contaminadas.

Muy recientemente, Chen y Wang (2009) llevaron a cabo experimentos para la eliminación de iones de Cu(II) en soluciones acuosas mediante un compuesto poli(acrilamida)/arcilla. La arcilla es un silicato de magnesio hidratado cristalino, con una morfología fibrosa, gran superficie específica y moderada capacidad de intercambio catiónico.

La capacidad de absorción del absorbente (compuesto), la calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

donde q_e es la capacidad de absorción de Cu(II) ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 es la concentración inicial de Cu(II) ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e es la concentración de Cu(II) en el equilibrio ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), m es la masa (g) de absorbente utilizado y V (l) es el volumen de la solución de Cu(II). Los autores explican que el tiempo de contacto es un parámetro importante, debido, a que este factor puede modificar la cinética de absorción del absorbente, para una determinada concentración inicial del absorbido (Cu(II)).

La figura 4 muestra el efecto del tiempo de contacto en la absorción de Cu(II) por el compuesto, q_e aumenta rápidamente en la primera etapa de absorción y, a continuación sigue aumentando a una velocidad relativamente lenta con el tiempo de contacto y alcanza el punto de equilibrio después de 90 minutos.

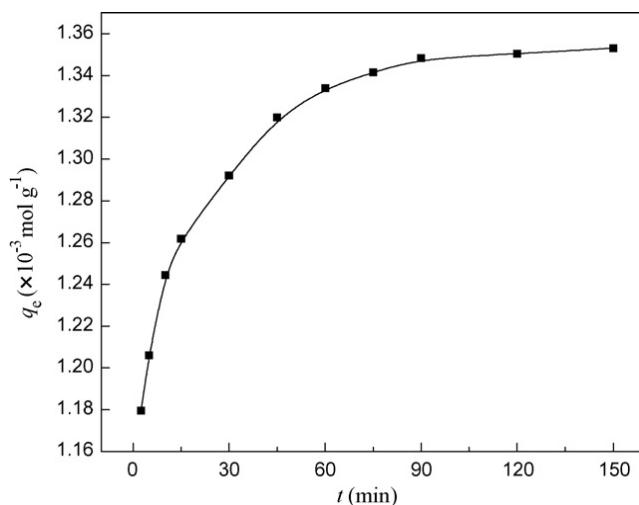


Figura 4. Efecto del tiempo de contacto en la absorción de Cu(II) por el compuesto.

Los autores constataron que el Cu(II) absorbido por el compuesto es un proceso rápido, donde más del 90% de la absorción se llevó a cabo dentro de los primeros 10 minutos. De acuerdo con la capacidad de absorción de Cu(II), estos investigadores concluyeron que el compuesto de poli(acrilamida)/arcilla, puede ser utilizado como un eficaz absorbente para la eliminación de Cu(II) en soluciones acuosas.

Motivados por estos antecedentes, en éste trabajo de investigación se evaluaron diferentes polímeros hidrogeles con capacidad de absorber iones metálicos, que son desechados por las grandes industrias y contribuyen a la contaminación ambiental. Así como también ofrecerle a la industria en general, la posibilidad de usar polímeros sintetizados a partir de una fuente natural, y accesible como lo es el quitosano.

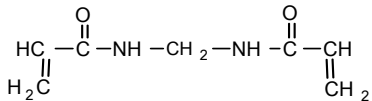
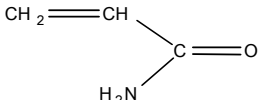
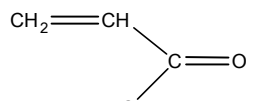
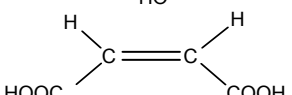
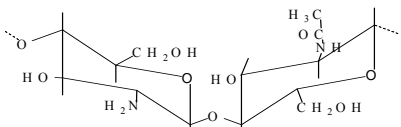
Los diferentes tipos de hidrogeles sintetizados, fueron estudiados en cuanto al máximo grado de hidratación, reproducibilidad y comportamiento cinético. Además para los respectivos estudios y análisis de absorción de metales, se emplearon aguas residuales extraídas de la empresa automotriz local “Toyota”, antes y después de ser tratadas en su respectiva planta de tratamiento. Con la finalidad de comparar la efectividad de los polímeros hidrogeles sintetizados en el laboratorio, con el polímero floculante de la planta de tratamiento de dicha empresa, se realizaron análisis de las absorciones metálicas que fueron caracterizados por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y por microscopia electrónica de barrido analítica (MEB-EDX).

METODOLOGÍA

Reactivos

La tabla 1 permite identificar estructuralmente los reactivos utilizados durante la investigación, así como también muestra la masa molar y la densidad de estos.

Tabla 1. Reactivos utilizados durante la investigación.

Nombre	Fórmula	Masa molecular (g·mol ⁻¹)	Densidad (g·ml ⁻¹)
Persulfato de amonio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,20	1,90
N,N-metilenbisacrilamida		152,14	-
Acrilamida		71,08	1,04
Ácido acrílico		72,07	1,05
Ácido maleico		116,07	1,59
Quitosano		-	-
Ácido acético	CH ₃ COOH	60,05	1,05
Sulfato de cobre pentahidratado	CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,68	-
Sulfato de níquel hexahidratado	NiSO ₄ ·6H ₂ O	262,93	-
Sulfato de magnesio hexahidratado	MgSO ₄ ·6H ₂ O	228,31	-

Nota: la fuente del quitosano es concha de cangrejo, 85% desacetilado, viscosidad Brookfield en solución al 1% de ácido acético superior a 200 cps

Síntesis y purificación de los hidrogeles

Se sintetizaron dos (2) tipos de hidrogeles: copolímeros a partir de monómeros insaturados y redes semi-interpenetradas (semi-IPN) a partir de monómeros y el biopolímero quitosano. Para ello se pesaron las masas necesarias de acrilamida (AAm), ácido maleico (AM), ácido acrílico (AAc), y para formar los copolímeros se incrementó la proporción del ácido (AAc ó AM) desde 10 hasta 40% m/m , como muestra la tabla 2. Los monómeros se disolvieron con agua destilada en un tubo de síntesis con 1% de agente entrecruzante (0,02 g de N,N-metilenbisacrilamida) y un 0,5% de iniciador (0,01 g de persulfato de amonio). Los tubos se colocaron en un baño a 60°C, los cuales se purgaron con flujo de nitrógeno durante 20 min (figura 5).

Tabla 2. Proporción en masa de los monómeros, alimentados para la síntesis de los hidrogeles durante 3 horas con 1,0% de agente entrecruzante y 0,5% de iniciador.

HG	AAm (g)	AM (g)	AAc (g)
PAAm	2,0000	-	-
AAm/AM 90/10	1,8000	0,2000	-
AAm/AM 80/20	1,6000	0,4000	-
AAm/AM 70/30	1,4000	0,6000	-
AAm/AM 60/40	1,2000	0,8000	-
AAm/AAc 90/10	1,8000	-	0,2000
AAm/AAc 80/20	1,6000	-	0,4000
AAm/AAc 70/30	1,4000	-	0,6000
AAm/AAc 60/40	1,2000	-	0,8000

Para la obtención de los hidrogeles semi-IPN con acrilamida (AAm) y quitosano (Q) (tabla 3), este último se disolvió previamente con ácido acético en un baño de María a una temperatura de 75°C \pm 5°C. Una vez disuelto el quitosano se agregó a la solución acuosa de acrilamida y N,N-metilenbisacrilamida agitando la mezcla continuamente. Posteriormente, se colocó la mezcla a 60°C con la adición del

iniciador previamente disuelto en 1 ml de agua. El tiempo de síntesis en ambos procedimientos fue de 3 horas.

Tabla 3. Proporciones de acrilamida, quitosano y ácido acético utilizados para la síntesis de los hidrogeles semi-IPN durante 3 horas con 1,0% de agente entrecruzante y 0,5% de iniciador.

HG	AAm (g)	Q (g)	CH ₃ COOH (ml)
AAm/Q 90/10	1,8000	0,2000	10
AAm/Q 90/10	1,6000	0,4000	20

Nota: la proporción AAm/Q 70/30 no se logró sintetizar porque durante el tiempo de reacción no gelificó.

Para ambos tipos de hidrogeles, una vez cumplidas las 3 horas de reacción, los tubos de síntesis fueron retirados del baño y posteriormente los geles fueron cortados en finas pastillas. Las pastillas fueron purificadas con 1000 ml de agua destilada, renovándola cada 48 horas hasta obtener un pH neutro, esto con la finalidad de eliminar los reactivos residuales.

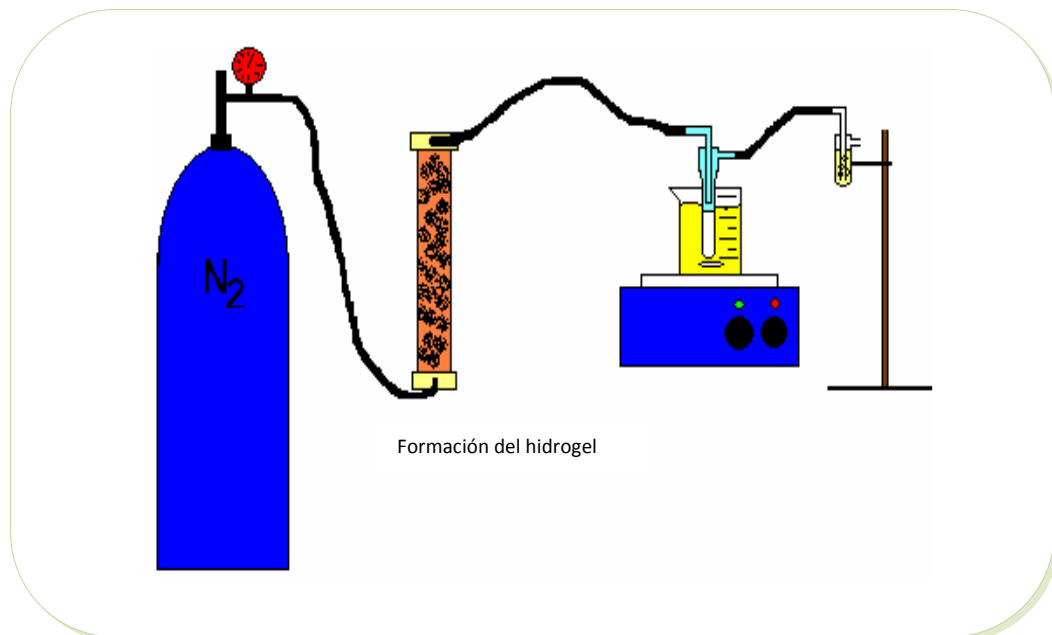


Figura 5. Montaje general del sistema para la síntesis de los hidrogeles.

Estudio de la capacidad de absorción máxima de agua (grado de hinchamiento) de los hidrogeles

Las pastillas secas (xerogeles) fueron desbastadas con lijado manual (lija n° 180 y, luego, lija n° 240) hasta llegar a una masa constante de 0,1 g. Posteriormente la pastilla fue introducida en un beaker con 70 ml de agua desionizada a temperatura ambiente, a diferentes intervalos de tiempo, se registró la masa de agua absorbida por la pastilla, secándola superficialmente de manera cuidadosa con papel de filtro. Este procedimiento se realizó de manera secuencial hasta que el cambio de masa en la pastilla con respecto al tiempo llegó a ser insignificante (figura 6).

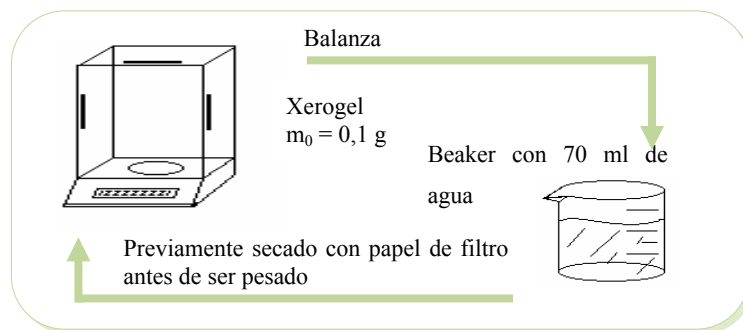


Figura 6. Determinación de grado de hinchamiento.

Determinación de los parámetros cinéticos

A partir de las masas registradas para medir el grado de hinchamiento de los hidrogeles, se determinaron los parámetros cinéticos aplicando la ecuación 3.

$$m = \frac{m_t - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

donde m_t es la masa del hidrogel en un tiempo t y m_0 es la masa del hidrogel seco o xerogel. La masa de agua total absorbida por el hidrogel hasta alcanzar el equilibrio o máxima hidratación (m_∞), se alcanza cuando la presión de hidratación iguala la

tensión de recuperación elástica de la red hinchada; y el parámetro k que mide la velocidad de absorción de los hidrogeles, se determinó a partir de los resultados obtenidos mediante la ecuación 3, aplicando la ecuación propuesta por Schott, que se ajusta a tiempos largos de absorción:

$$\frac{t}{m} = A + Bt \quad , \quad (4)$$

$$B = \frac{1}{m_{\infty}} \quad y \quad A = \frac{1}{km_{\infty}} \quad , \quad (5)$$

donde A y B son dos coeficientes con sentido físico. La pendiente B para tiempos largos $Bt \gg A$, será el recíproco de hidratación en el equilibrio ($B=1/m_{\infty}$), sin embargo para tiempos muy cortos $A \gg Bt$, se puede despreciar Bt , y A quedaría proporcional al inverso de la rapidez de absorción ($A=1/km_{\infty}$) (Schott, 1992).

Caracterización por espectroscopia infrarroja

Se pesan 0,0150 g de cada xerogel (hidrogel en estado seco) y 0,4500 g de bromuro de potasio (KBr), y ambos se colocaron una semana en la estufa para asegurar que se evaporara completamente la humedad. Posteriormente se mezcló el KBr con la muestra, y por compresión se realizó la pastilla y se analizó con el espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Perkin Elmer, modelo 1000PC (figura 7).

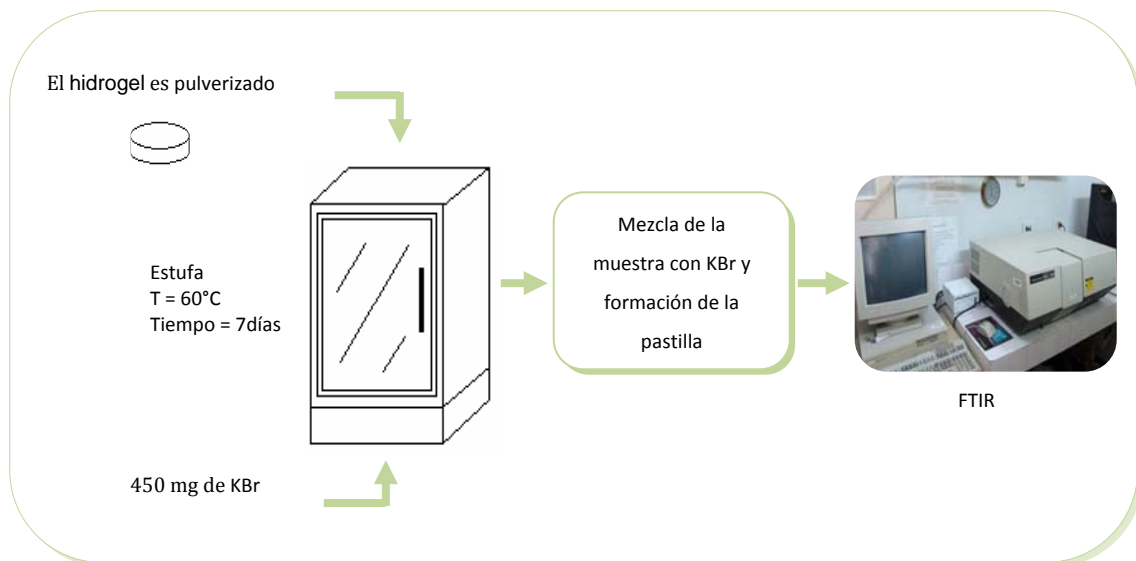


Figura 7. Caracterización de los polímeros por FTIR.

Absorción de iones metálicos, caracterizados por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Para la determinación de la absorción de iones metálicos, se desbastaron por duplicado las pastillas de xerogel hasta 0,1 g, luego se sumergieron en 70 ml de soluciones de diferentes sales metálicas (sulfato de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+}) a una concentración de $70 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ en agitación continua durante 24 horas (figura 8). Cada 3 horas se realizaron extracciones continuas de alícuotas de 5 ml para monitorear el pH de la solución. Una vez cumplidas las 24 horas 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.

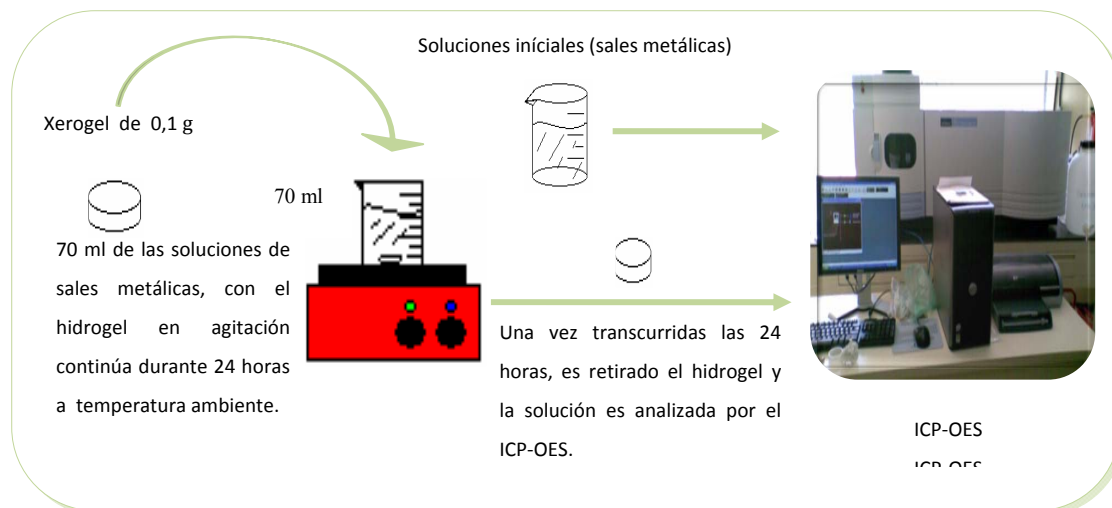


Figura 8. Caracterización de cationes en sales metálicas por ICP-OES.

Se aplicó el mismo procedimiento, para comprobar la eficacia de los hidrogeles sintetizados en el laboratorio con respecto a la absorción de iones metálicos de las aguas residuales de una empresa de la zona (figura 9).

El tratamiento fisicoquímico que se realiza a los afluentes industriales en la planta de tratamiento de “Toyota” es el siguiente: primero se realiza un proceso de coagulación con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para neutralizar las cargas eléctricas de la suspensión coloidal, como segundo proceso, le adicionan al efluente un estabilizante (H_2SO_4) para bajar el pH, posteriormente en un tercer proceso, le agregan CaO para neutralizar el pH y por último se hace pasar el efluente por el tanque de floculación al cual se agrega el polímero aniónico (a un caudal de $3,43 \text{ l}\cdot\text{hora}^{-1}$) que favorece la sedimentación de los iones por gravedad (esquema de la figura 10). La concentración polímero/afluente es de 0,3%.

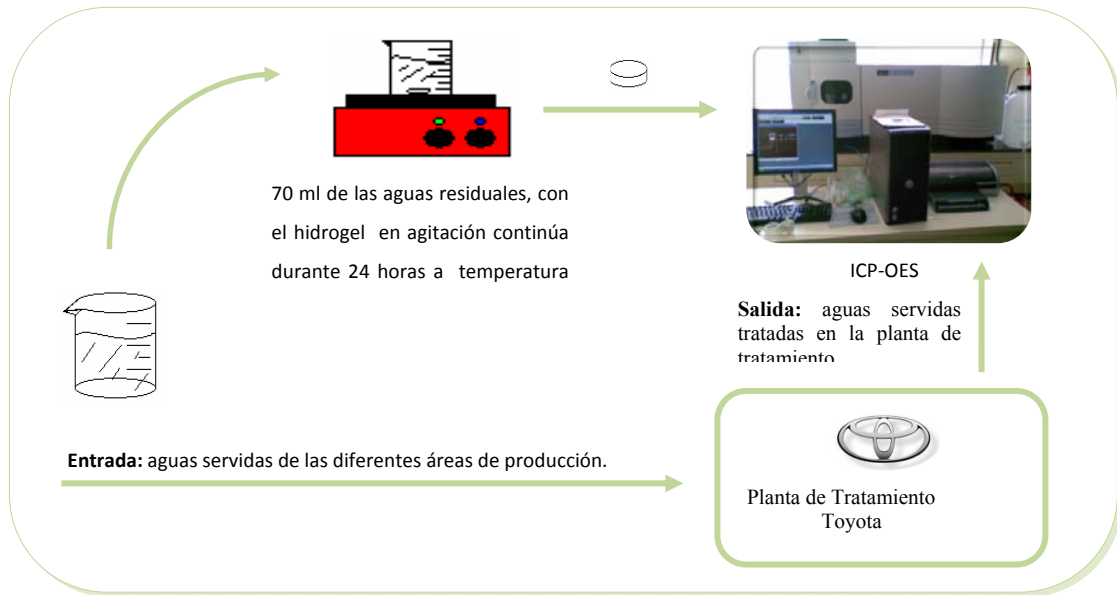


Figura 9. Caracterización de cationes en aguas residuales por ICP-OES.

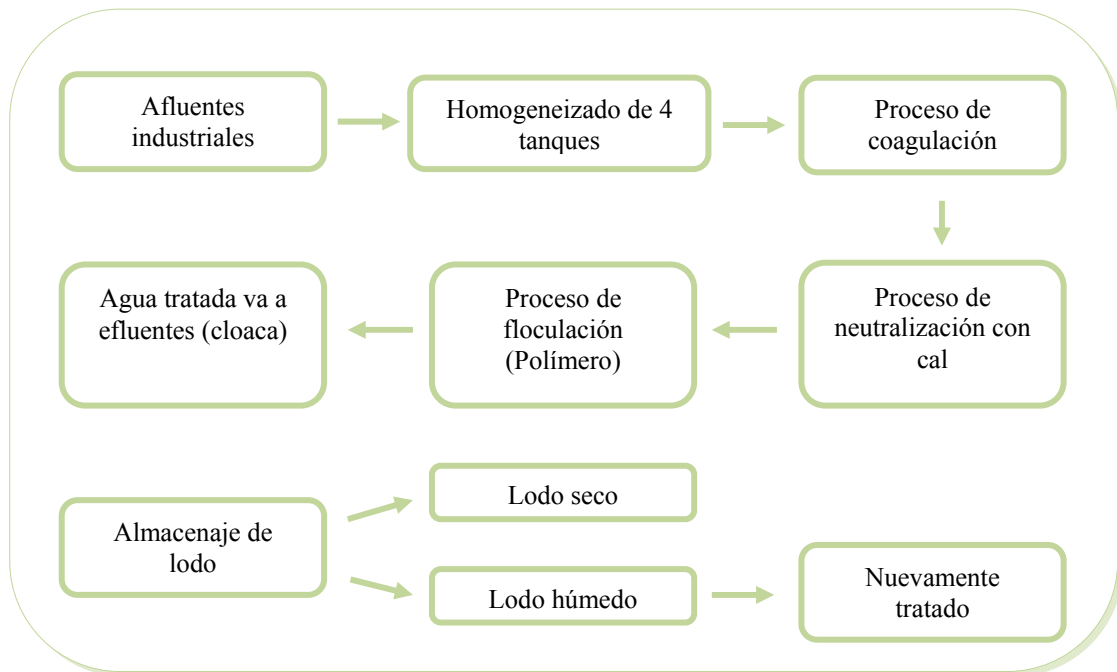


Figura 10. Tratamiento fisicoquímico llevado a cabo en la planta de tratamiento de la empresa automotriz “Toyota”.

Estudio morfológico de los hidrogeles

Se caracterizó la porosidad de algunos hidrogeles mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (MEB), Hitachi, modelo S-800 FC, con voltaje de aceleración de 8 y 15 kV. Una mínima parte (0,001 g aproximadamente) del hidrogel triturado fue colocado en agua hasta que se hinchara y alcanzara su máximo grado de hidratación, posteriormente fue colocado en el secador de punto crítico, Hitachi, modelo HCP-2, por un tiempo aproximado de 2 horas para desplazar el agua de su interior con dióxido de carbono (CO_2), pero manteniendo el volumen del hidrogel hinchado. Una vez realizado, se colocó en un porta muestra de aluminio con cinta de carbono de doble adhesión y en los bordes pintura de plata y se introdujo en el evaporador de alto vacío, Hitachi, modelo HUS-5GB, por un tiempo aproximado de 30 min para lograr la conductividad de la muestra, evaporando cromo (Cr). Luego fue caracterizado en el microscopio electrónico de barrido.

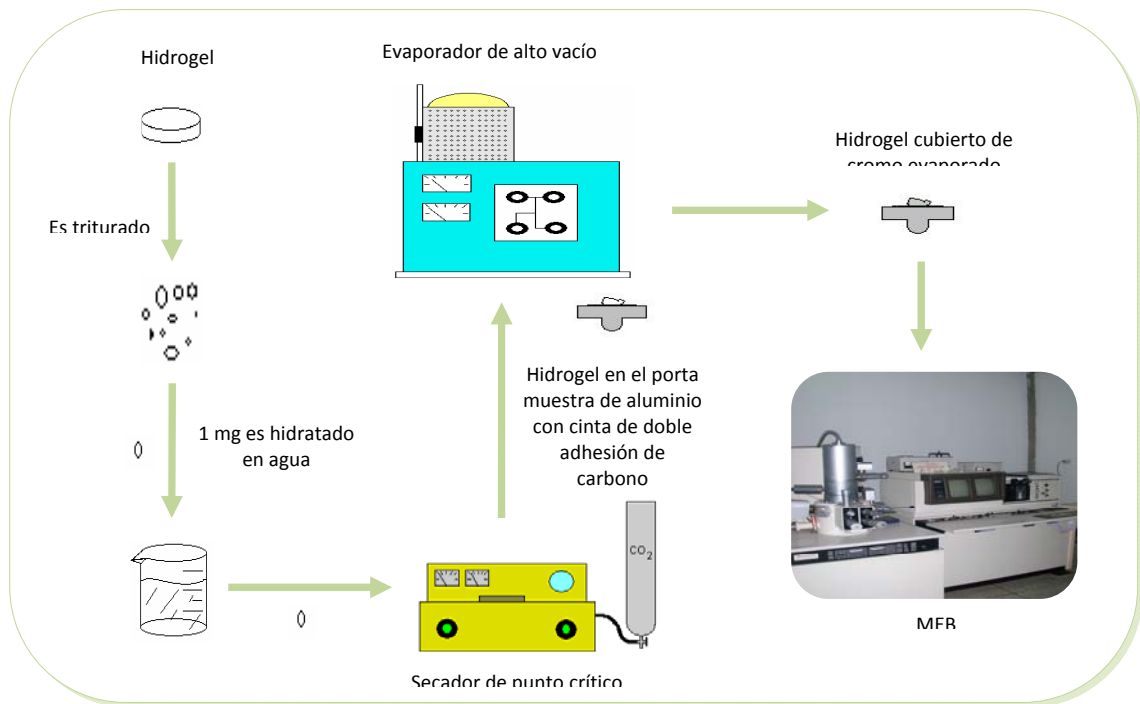


Figura 11. Estudio morfológico de los hidrogeles.

Absorción de iones metálicos, caracterizados por microscopia electrónica de barrido analítico (MEB-EDX)

El hidrogel que estuvo sumergido en las sales metálicas y en las aguas residuales fue retirado y secado a temperatura ambiente. Una vez completamente seco el hidrogel, se fracturó y se colocó en un porta muestra de aluminio a través de una cinta de doble adhesión de carbón.

Antes de ser analizado en el equipo de dispersión de energía de Rayos-X acoplado a un microscopio electrónico de barrido, el xerogel fue cubierto con una capa fina de carbón en un evaporador de alto vacío marca Hitachi, modelo HUS-5GB.

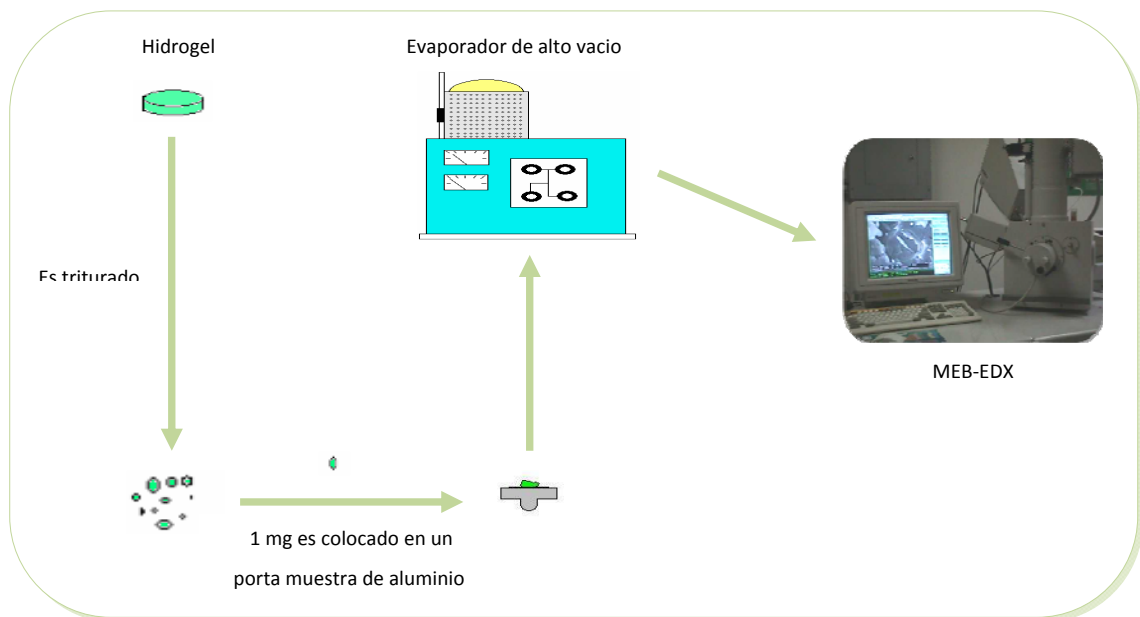


Figura 12. Caracterización porcentual de iones metálicos presentes en los hidrogel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales utilizados, por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

A través de esta técnica espectroscópica se someten a prueba los diferentes materiales utilizados para la formación de los hidrogeles, con el objetivo de verificar su estado, localizando las absorciones características de los diferentes grupos funcionales. En la figura 13 se muestran las absorciones características de cada enlace de la acrilamida (monómero utilizado en todas las síntesis de los hidrogeles realizados).

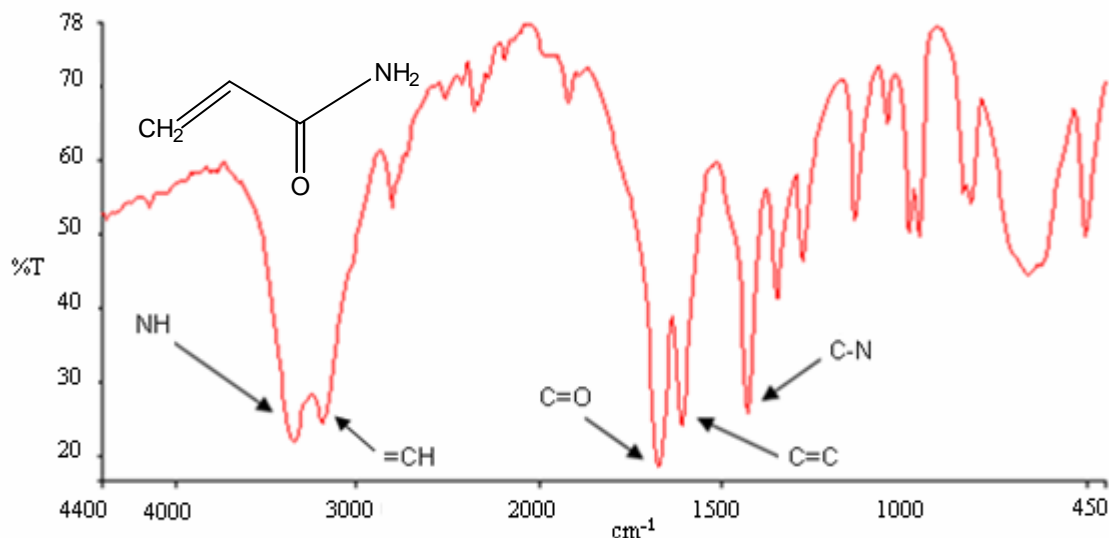


Figura 13. Espectro FTIR experimental de la acrilamida (AAM).

El espectro FTIR experimental de la acrilamida arrojó diferentes bandas de absorción correspondientes a los diferentes enlaces que conforman este reactivo como son: el enlace N-H de alargamiento (stretching) en la zona de $3500-3300\text{ cm}^{-1}$, la banda de absorción del enlace C-H de vibraciones de alargamiento en la región de

3100-3000 cm^{-1} , así como también las bandas de absorción correspondientes a vibraciones de estiramiento del grupo C=O y C=C entre 1675-1600 cm^{-1} y por último una banda de deformación del enlace C-N fue observada entre 1475-1300 cm^{-1} .

Seguidamente, se analizó el espectro del segundo monómero, el ácido maleico. El cual presenta en su estructura, dos (2) grupos ácidos carboxílicos unidos a un C=C, fundamentales para los diferentes estudios a realizar. El espectro FTIR obtenido (figura 14), permitió observar vibraciones de los enlaces: OH del grupo COOH entre 3000-2500 cm^{-1} , así como también se observan vibraciones de estiramiento de los grupos C=O y C=C entre 1725-1700 cm^{-1} y 1680-1620 cm^{-1} respectivamente.

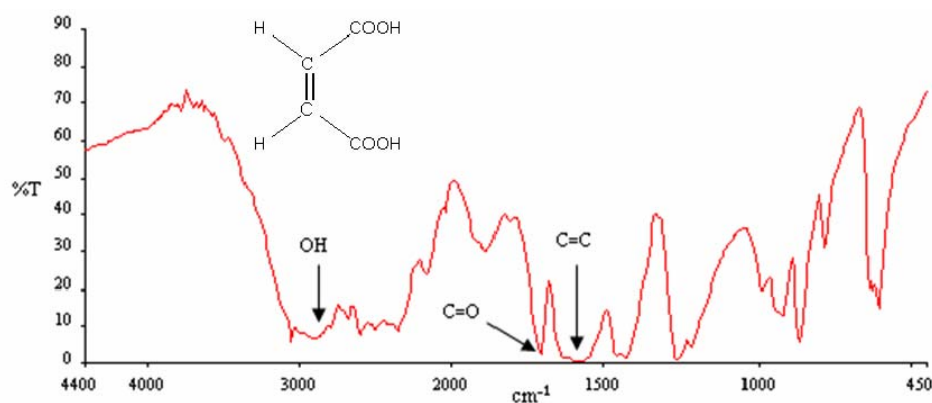


Figura 14. Espectro FTIR experimental del ácido maleico (AM).

El tercer monómero utilizado fue el ácido acrílico con un aspecto incoloro y un poco viscoso, su espectro FTIR se presenta en la figura 15.

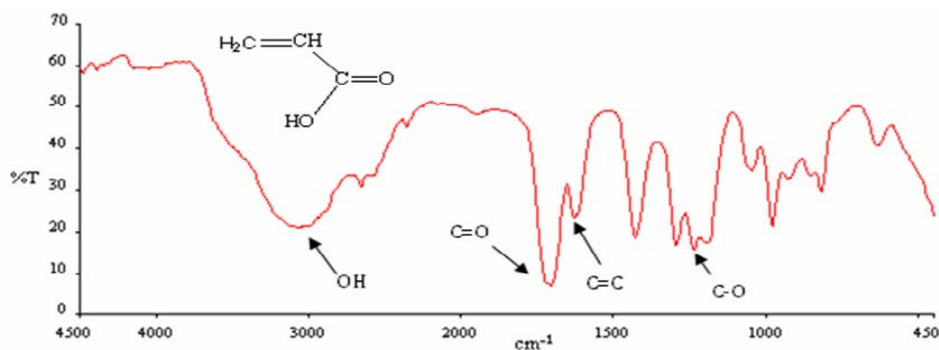


Figura 15. Espectro FTIR experimental del ácido acrílico (AAc).

Este monómero caracterizado principalmente por el grupo ácido carboxílico –COOH, arrojó un espectro FTIR que permite visualizar vibraciones de estiramiento del grupo C=O entre 1725-1700 cm^{-1} , así como el estiramiento del enlace C=C entre 1680-1620 cm^{-1} , además, se encuentran vibraciones de estiramiento del enlace OH para ácido carboxílicos entre 3100-2500 cm^{-1} , y una banda de deformación del enlace C-O entre 1300-1000 cm^{-1} .

Posteriormente, se analizó el primer reactivo que permite la formación de los hidrogeles semi-IPN, éste es el polímero natural conocido como quitosano. Su obtención proviene de una fuente natural como lo son las conchas de cangrejo. Su estructura se muestra en la figura 16.

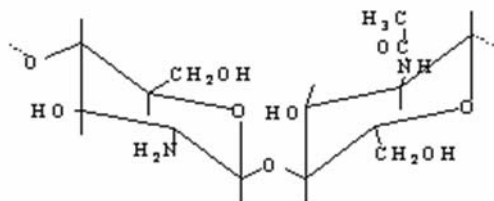


Figura 16. Estructura del quitosano (Q).

El espectro FTIR del quitosano, muestra bandas de intensidad media correspondiente a vibraciones de estiramiento del enlace OH y NH ubicadas en la región de 3700-3500 y 3500-3400 cm^{-1} , respectivamente, y la banda de absorción relativa a vibraciones de deformación del enlace NH entre 1650-1580 cm^{-1} . Además, se muestra una banda de absorción para el enlace C-N en la región de 1360-1080 cm^{-1} y del enlace CO en la región de 1150-1050 cm^{-1} .

Una vez analizados los monómeros y el quitosano, se procedió a caracterizar, el material empleado como agente entrecruzante de los hidrogeles, siendo este la N,N-metilenbisacrilamida (NNMBA). La NNMBA posee una estructura formada por dos (2) grupos funcionales amidas unidos a través de un CH₂. Su espectro FTIR (figura

18) muestra vibraciones de estiramiento del enlace NH de intensidad fuerte a 3300-3500 cm^{-1} , así como la vibración del enlace C-H en la región de 3100-3000 cm^{-1} , seguidamente se observa vibraciones del grupo carbonilo C=O de intensidad fuerte y del enlace C=C en la región de 1700-1630 cm^{-1} y 1680-1620 cm^{-1} respectivamente, finalmente en la región de 1000-700 cm^{-1} , una banda de deformación del enlace C-H.

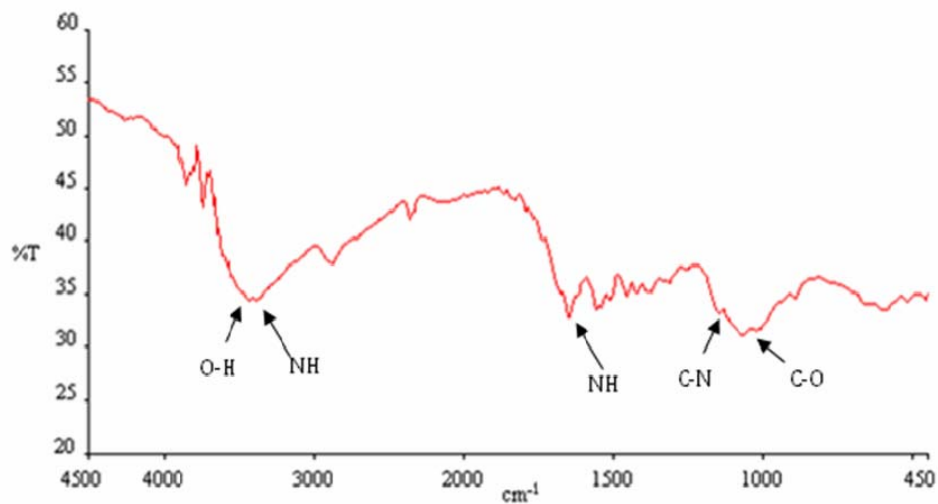


Figura 17. Espectro FTIR experimental del quitosano.

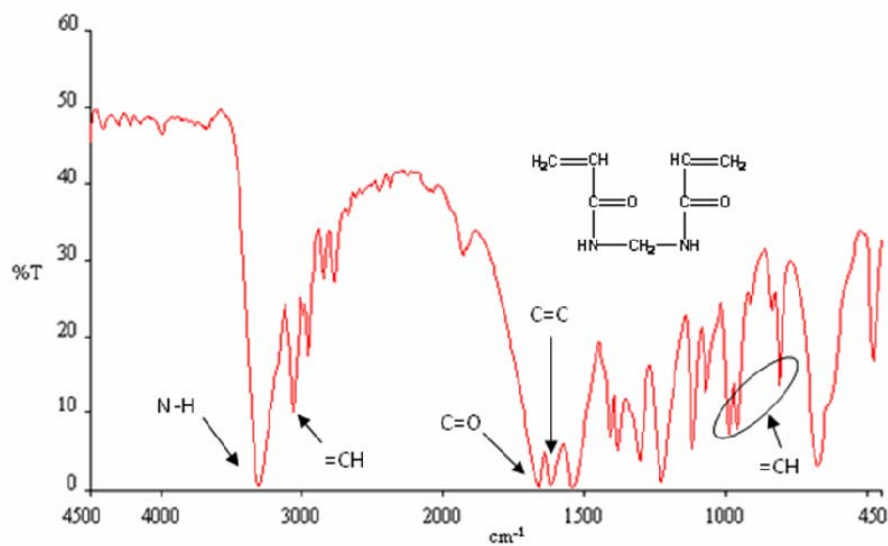


Figura 18. Espectro FTIR experimental del N,N-metilenbisacrilamida (NNMBA).

Caracterización por FTIR de hidrogeles

Con la identificación de cada uno de los materiales de partida para la elaboración de los diferentes tipos de hidrogeles a estudiar, a continuación se presentan los espectros FTIR de los hidrogeles de poli(acrilamida) (figura 19) y poli(acrilamida-co-ácido maleico) (AAm-co-AM), este último sintetizado en proporciones de alimentación de AAm/AM 90/10 y 70/30 (figura 20).

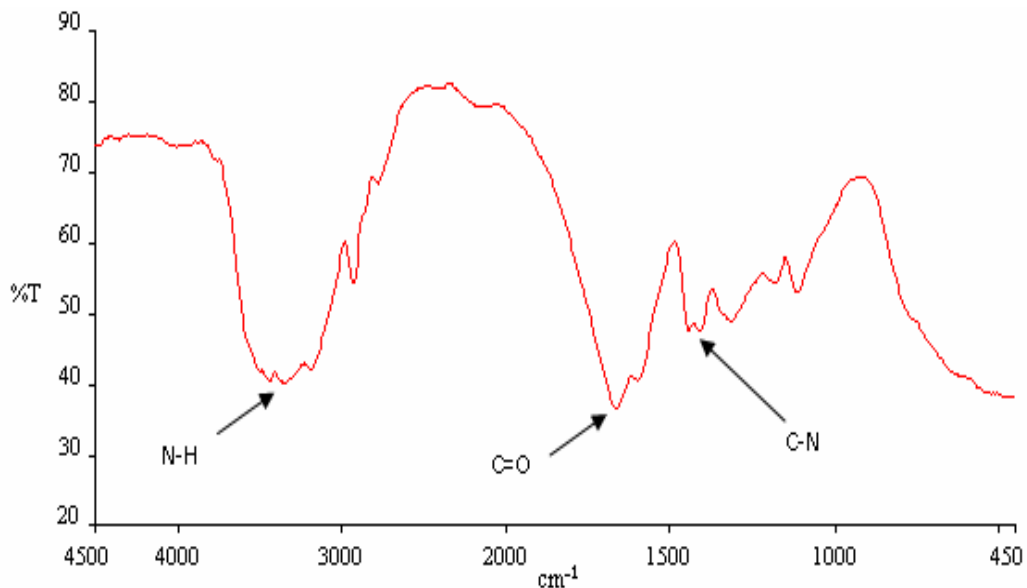


Figura 19. Espectro FTIR del hidrogel de poli(AAm).

En la figura 20, se puede apreciar el solapamiento que forman las absorciones de los grupos C=O provenientes tanto de la acrilamida como del ácido maleico (-COOH), así como también la incorporación de la banda de absorción del enlace OH proveniente del ácido maleico en la región de 3100-3000 cm^{-1} cercano a las vibraciones de estiramiento del enlace NH de la acrilamida, demostrando así la formación efectiva de los hidrogeles AAm 100/0 y AAm/AM 90/10.

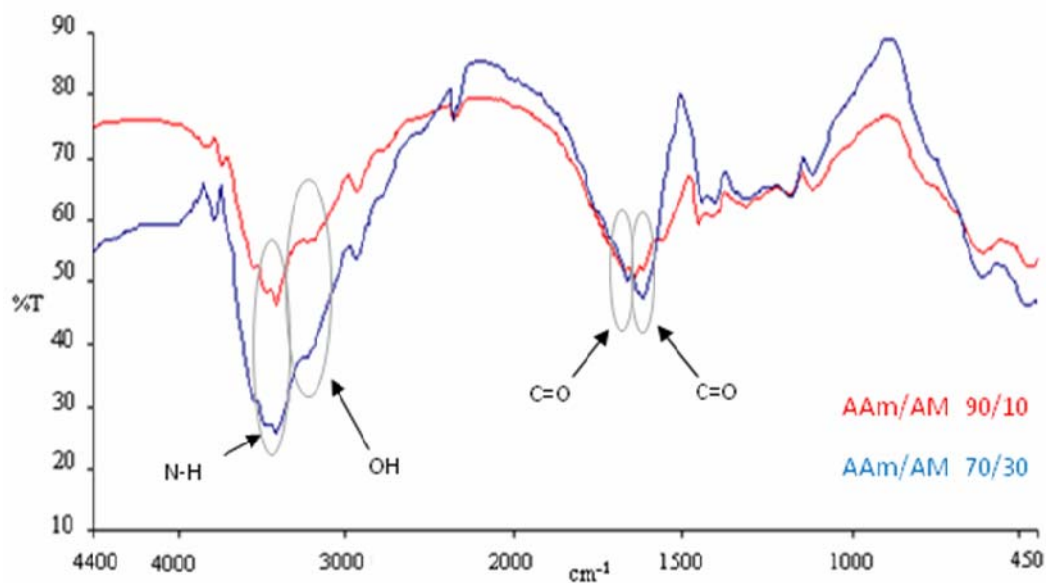


Figura 20. Espectros FTIR del hidrogel de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación de 90/10 y 70/30.

La síntesis de ambos hidrogel se realizó mediante reacciones de copolimerización vía adición, y aunque realmente participan 3 monómeros, considerando el agente entrecruzante que también se adiciona, no se habla de un terpolímero debido a la baja proporción del mismo. La polimerización se inicia con la formación de especies activas en los monómeros catalizados por la acción de los iones persulfato. El agente entrecruzante (N,N-metilenbisacrilamida), que es el responsable de generar enlaces covalentes entre las macromoléculas que se forman durante la etapa de propagación, también se adiciona aleatoriamente, como ya ha sido reportado en sistemas análogos (Rojas de Gáscue *et al.*, 2007), generando así una red entrecruzada (figura 21). La efectiva formación de los entrecruzamientos se evidenció porque se obtiene un producto insoluble en agua, a pesar de que los monómeros de partida sí fueron disueltos en ella.

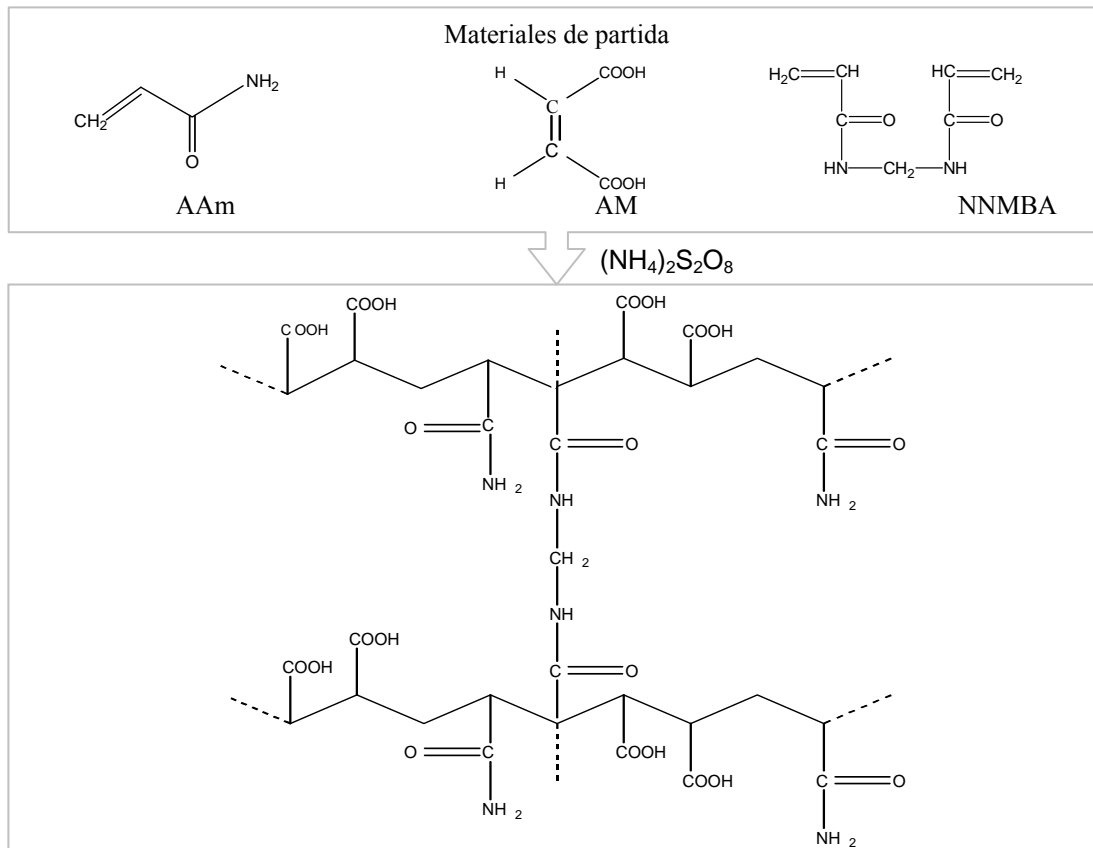


Figura 21. Esquema de una posible red entrecruzada de hidrogeles formados a partir de acrilamida, ácido maleico y N,N-metilenbisacrilamida.

En la figura 22, se muestran los espectros FTIR de los hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados, en dos proporciones de alimentación 90/10 y 70/30.

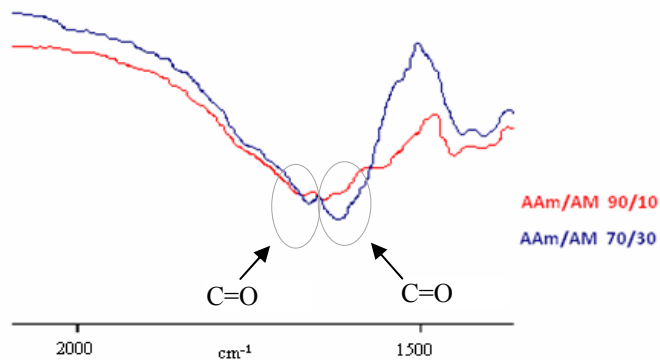


Figura 22. Espectros FTIR de hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados a diferentes proporciones de alimentación.

En las bandas de absorción correspondientes al grupo carbonilo (C=O) se observó que, a medida que es incrementada la proporción de ácido en el hidrogel, se produce un leve desplazamiento de las bandas de absorción características. Reflejando la absorción correspondiente a vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo proveniente del ácido maleico y de la acrilamida, alrededor de 1700 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} respectivamente en la proporción 70/30.

Hasine Kaşgöz *et al.* (2006), estudiaron polímero hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico), caracterizando los hidrogeles por medio de FTIR identificando las absorciones correspondientes de los grupos funcionales y obteniendo bandas de absorción características análogas a las reportadas en este trabajo: de la poliacrilamida en la región de $1650\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$, 1603 cm^{-1} y $1338\text{-}1303\text{ cm}^{-1}$ del grupo C=O, del enlace N-H de deformación y del enlace de estiramiento C-N respectivamente, y de parte del ácido maleico en la región de 1725 cm^{-1} proveniente del grupo C=O y 1449 cm^{-1} de parte del enlace C-O de estiramiento.

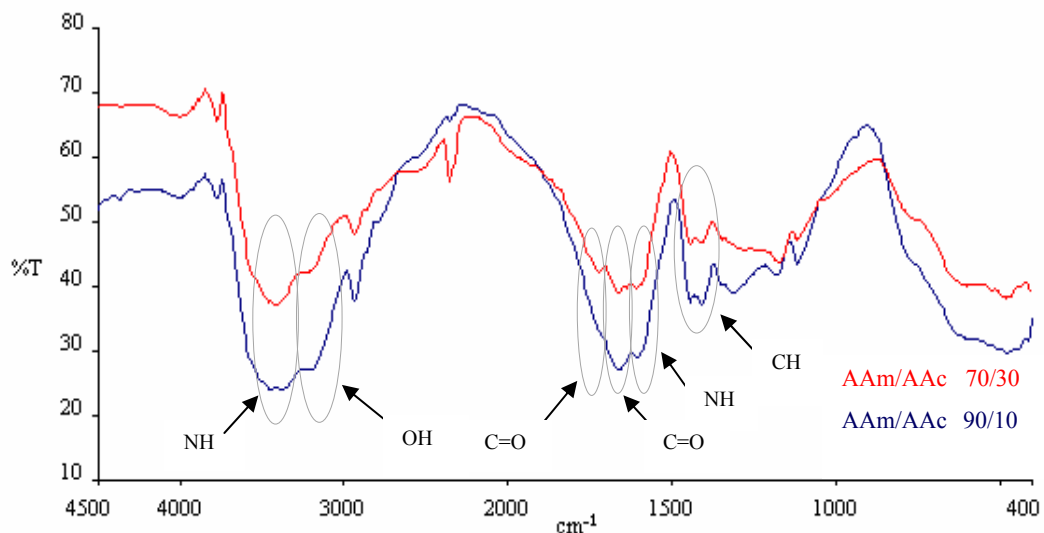


Figura 23. Espectros FTIR del hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) sintetizados en proporciones de alimentación 90/10 y 70/30.

En la figura 23, se presentan los espectros FTIR de hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y ácido acrílico.

El ácido acrílico al igual que el ácido maleico posee grupos carboxílicos (-COOH), reflejando vibraciones de estiramiento del enlace OH en la región de 3100-2500 cm^{-1} , así como también absorción correspondiente a vibraciones de estiramiento del enlace NH proveniente de la acrilamida en la región de 3500-3300 cm^{-1} , la absorción correspondiente a vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo proveniente del ácido se encontró en la región de 1700 cm^{-1} a 1640 cm^{-1} el correspondiente a la acrilamida. Por último se reflejan dos (2) bandas de deformación del enlace NH en la región de 1640-1550 cm^{-1} y del enlace CH en la región de 1480-1350 cm^{-1} .

La reacción de polimerización de este hidrogel ocurre de manera análoga a la descrita para los hidrogeles de poli(AAm-co-AM) (figura 21).

Nabila Maziad (2004), realizó análisis FTIR de hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida, ácido acrílico y acrilato sódico, obteniendo absorciones características en el mismo orden a las reportadas en este trabajo: bandas de absorción en 1730 y 1670 cm^{-1} de los grupos carbonilos, absorciones en 1295 y 1250 cm^{-1} característicos de grupos amidas y en 3400 cm^{-1} bandas de estiramiento del enlace NH.

La figura 24 muestra algunas diferencias en los espectros FTIR de hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) sintetizados en el laboratorio, en dos proporciones de alimentación, 90/10 y 70/30.

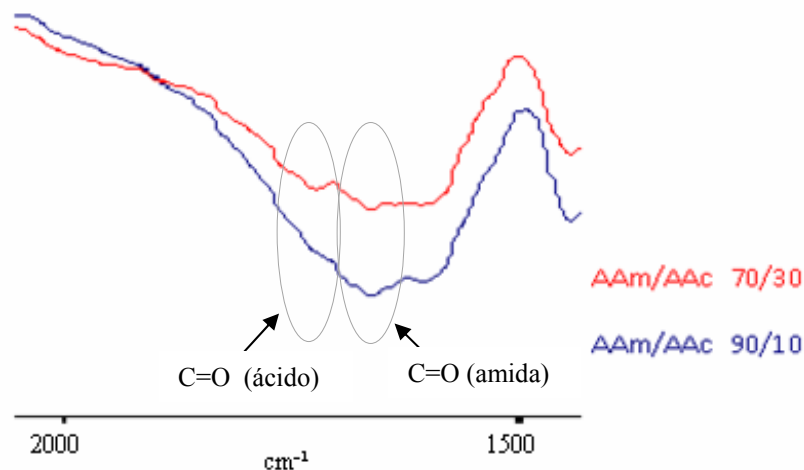


Figura 24. Espectros FTIR de hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) sintetizados a diferentes proporciones de alimentación.

En la figura 24, se aprecia en el hidrogel de AAm/AAc 90/10 (línea azul) un solapamiento en la absorción del grupo C=O proveniente del ácido, con el grupo C=O proveniente de la acrilamida, debido a que este último se encuentra en mayor proporción. Sin embargo el hidrogel de proporción AAm/AAc 70/30 refleja intensidades menores en la absorción del grupo carbonilo proveniente del ácido y de la amida, alrededor de 1700 cm^{-1} .

A continuación, se muestra la caracterización por FTIR de los grupos funcionales, de los hidrogeles de redes semi-interpenetradas (semi-IPN). Este tipo de hidrogel, incorpora a su estructura un material polimérico bien sea sintético o de origen natural, debido a la necesidad de obtener mayor números de grupos hidrófilos, dentro de la red polimérica tridimensional, los cuales son responsables de la hidratación al estar en contacto con el agua. Esta investigación plantea la incorporación de un polímero de origen natural, conocido como quitosano, proveniente de la quitina por desacetilación, para obtener un hidrogel del tipo semi-IPN amigable con el medio ambiente. Los espectros FTIR de estos hidrogeles obtenidos en el laboratorio están representados por las figuras 25 y 26, en este

hidrogel el quitosano se localiza encerrado en el interior de toda la red tridimensional formada por el monómero acrilamida (figura 2).

Santoni *et al.* (2008), caracterizaron hidrogeles de quitosano entrecruzados covalentemente con genipina. Determinaron en el espectro FTIR la aparición y desaparición de grupos funcionales, especialmente reportan la disminución de la intensidad de la banda del grupo carbonilo (C=O) de la genipina, lo cual implica que reacciona con las aminas primarias del quitosano para dar origen a una estructura tipo amida, resaltado en el crecimiento de la banda ubicada a 1630 cm^{-1} y la disminución significativa en la banda ancha de 3500 cm^{-1} proveniente de los grupos aminos del quitosano.

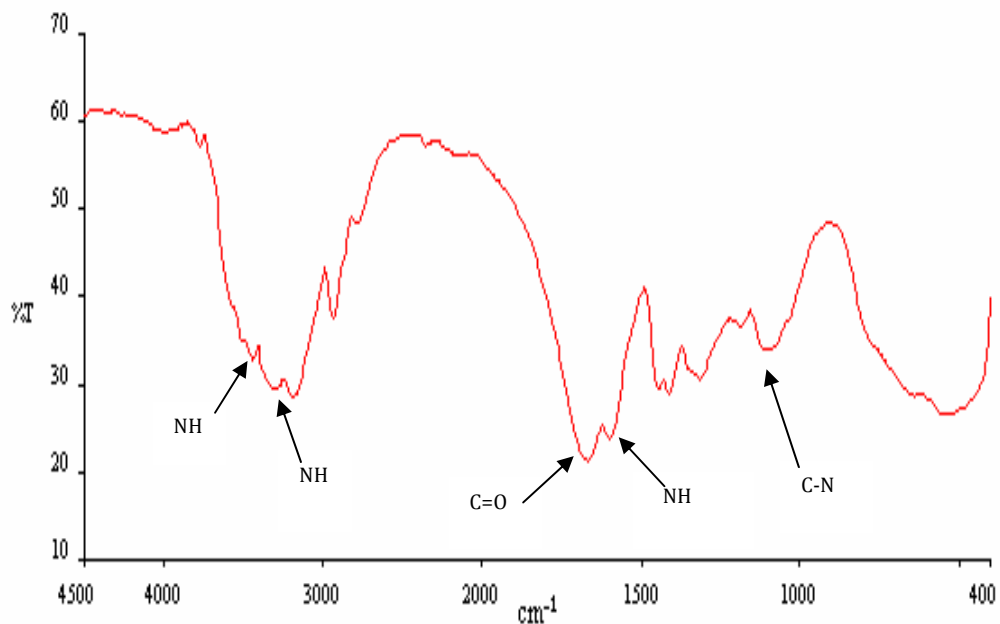


Figura 25. Espectro FTIR del hidrogel poli(AAm)/Q sintetizado en proporción de alimentación 90/10.

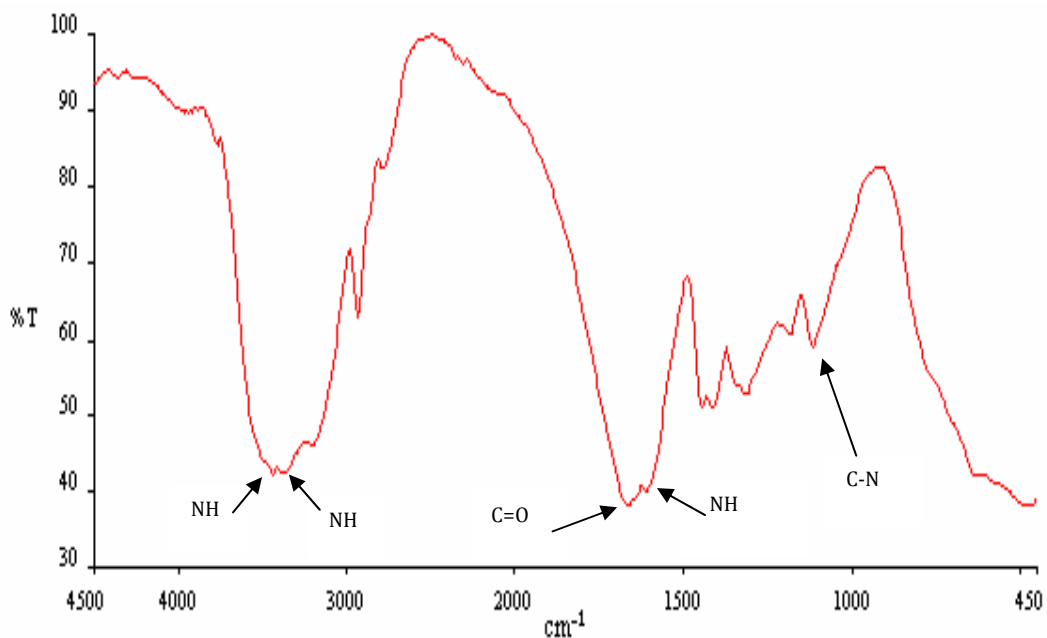


Figura 26. Espectro FTIR del hidrogel poli(AAm)/Q sintetizado en proporción de alimentación 80/20.

Ambos espectros muestran absorciones representativas de los enlaces provenientes tanto de la acrilamida como del quitosano. En la región de 3500-3400 cm^{-1} , se aprecia la absorción de estiramiento del enlace NH proveniente de grupos amina del quitosano así como también del grupo amida de la acrilamida en la región de 3400-3300 cm^{-1} , seguidamente se observa una banda de estiramiento del grupo C=O en la región de 1700-1630 cm^{-1} y una banda de deformación del enlaces NH alrededor de 1630-1580 cm^{-1} , notándose aún más la banda del grupo amino a medida que es incrementada la proporción de quitosano en el hidrogel. Por último se nota en la región de 1250-1020 cm^{-1} bandas de absorción de intensidad media a débil para el enlace C-N de las aminas alifáticas primarias.

La figura 27 muestra una posible red entrecruzada formada por el quitosano ocluido y la acrilamida.

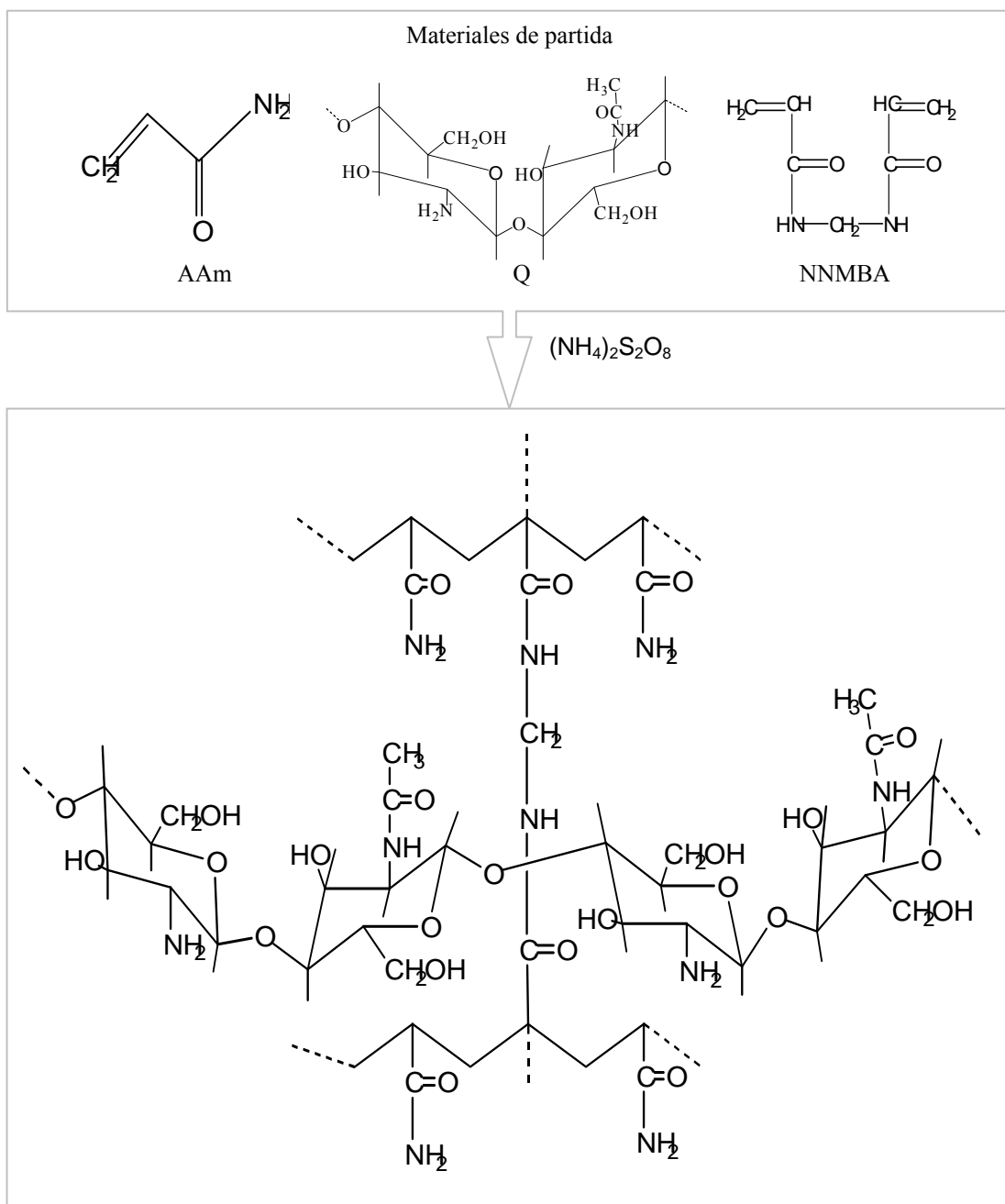


Figura 27. Esquema de una posible red entrecruzada de hidrogeles semi-IPN formados a partir de acrilamida, quitosano y N,N-metilenbisacrilamida.

Las diferentes bandas de absorción correspondientes a los 3 tipos de hidrogel se resumen en la tabla 4.

Tabla 4. Bandas de absorción correspondientes a los enlaces de los diferentes grupos funcionales presentes en los hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(acrilamida-co-ácido acrílico) y en el hidrogel semi-IPN poli(acrilamida)/quitosano.

HG	Enlace	Región de absorción (cm ⁻¹)
Poli(AAm-co-AM)	N-H de estiramiento	3350
	O-H proveniente del ácido	3100
	C=O del ácido	1700
	C=O de la acrilamida	1630
	N-H de deformación	1550
Poli(AAm-co-AAc)	N-H de estiramiento	3400
	O-H proveniente del ácido	3100
	C=O del ácido	1700
	C=O de la acrilamida	1660
	N-H de deformación	1600
Poli(AAm)/Q	C-H de deformación	1480-1350
	N-H de amino	3450
	N-H de amida	3360
	C=O	1670
	N-H de amino	1600
	C-N aminas alifáticas primarias	1250-1020

Reproducibilidad de las medidas de hidratación de los hidrogeles

Con el objetivo de comprobar si la reticulación de los hidrogeles era homogénea a lo largo de toda su masa, se construyeron isoterms de absorción del extremo superior, inferior o medio del gel formado. A través de los resultados obtenidos se comprobó la reproducibilidad de la síntesis, y la homogénea distribución de los entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas en toda la red tridimensional. Las respuestas dadas en un margen de error del 5% (figura 28 hasta la 31),

demuestran la reproducibilidad en los diferentes hidrogeles sintetizados con distintas proporciones de alimentación.

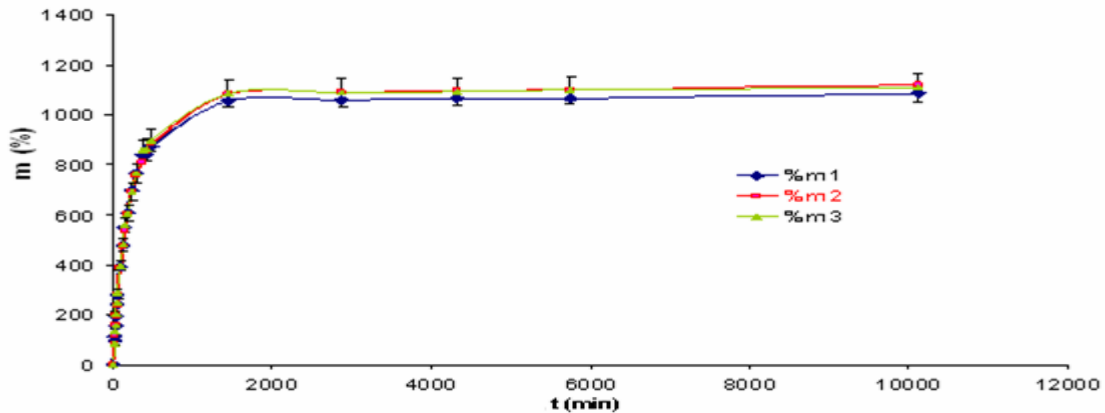


Figura 28. Reproducibilidad en las medidas de grado de hinchamiento (m) para hidrogeles de poli(acrilamida).

La figura 28 representa un estudio de reproducibilidad del grado de hidratación en función del tiempo para tres (3) hidrogeles de poli(acrilamida), resultando los valores del grado de hinchamiento dentro de un rango de error de $\pm 5\%$. Estos resultados demuestran la eficacia de la síntesis y confirman que las reacciones previamente planteadas (figura 21) se produjeron. Comportamientos similares a los descritos en la figura 28 se obtuvieron para los otros hidrogeles copolimerizados con AAc, AM y mezclados con Q (figura 29, 30 y 31).

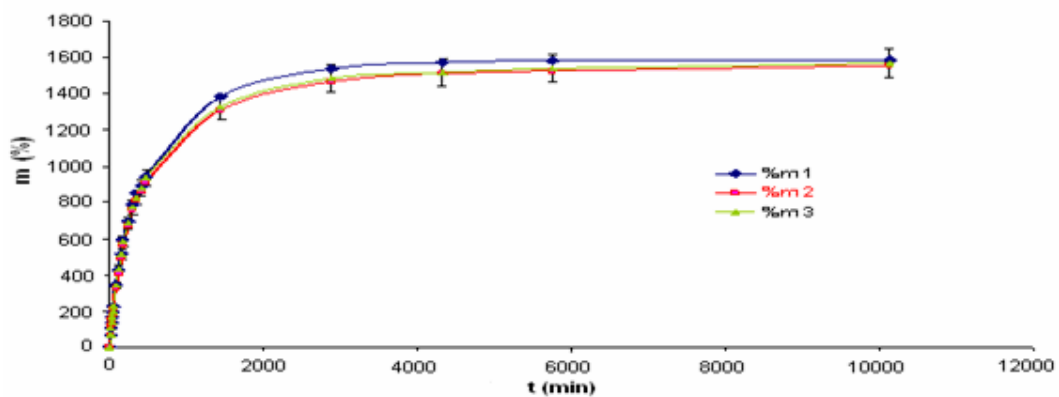


Figura 29. Reproducibilidad de las medidas de grado de hinchamiento (m) para hidrogeles de poli(AAm)/Q con proporción de alimentación de la AAm de $90\% \frac{m}{m}$.

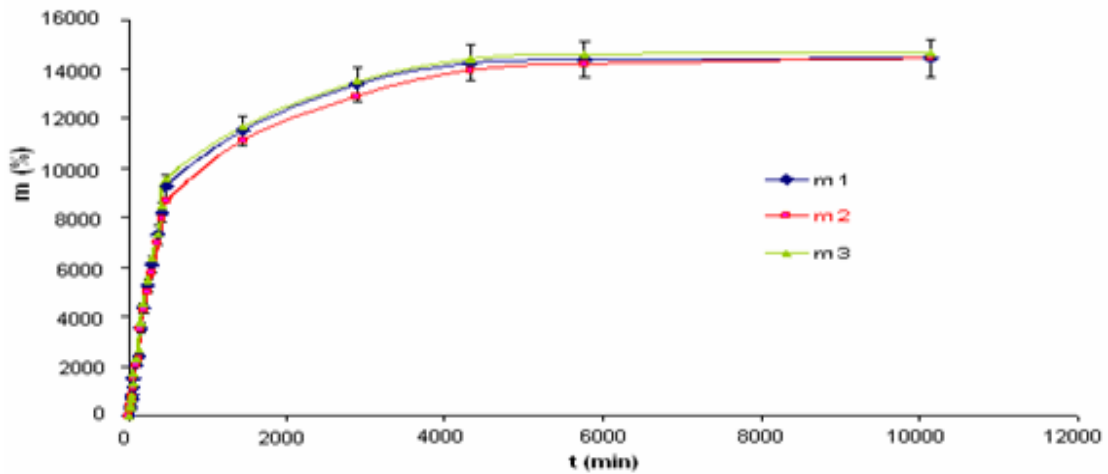


Figura 30. Reproducibilidad de las medidas de grado de hidratación para hidrogel copolímeros de poli(AAm-co-AM) en proporción de alimentación de la AAm de 60% m/m.

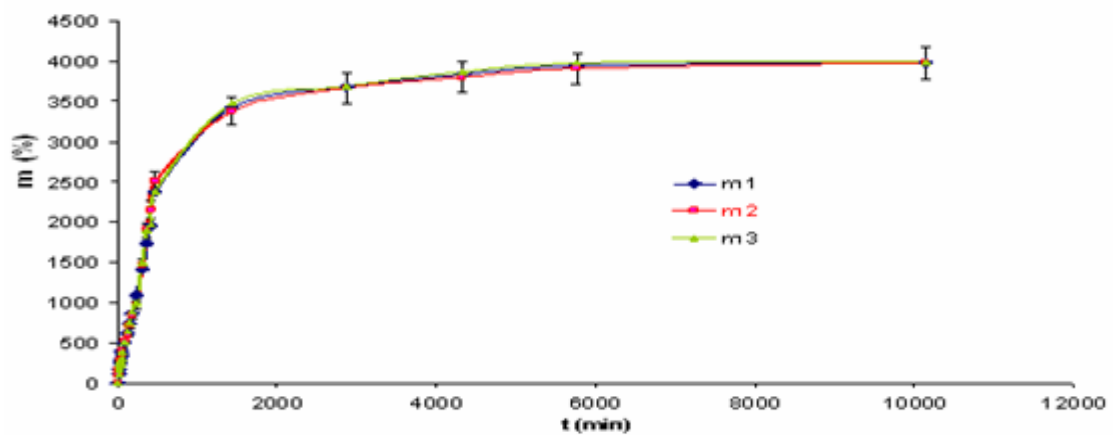


Figura 31. Reproducibilidad de las medidas de grado de hinchamiento (m) para hidrogel copolímeros de poli(AAm-co-AAc) en proporción de alimentación de AAm de 60% m/m.

Los resultados observados para los copolímeros, análogos al de los hidrogel del homopolímero poliacrilamida, indican que los monómeros en las cadenas poliméricas parecen estar distribuidos aleatoriamente. Un ejemplo esquemático de

cómo estarían enlazados los monómeros en la red final se presenta en la figura 32 para los copolímeros de poli(AAm-co-AAc) y poli(AAm-co-AM).

Esquemáticamente la interacción puente de hidrógeno entre el agua y los grupos hidrófilos dentro del hidrogel se presentan en la figura 32.

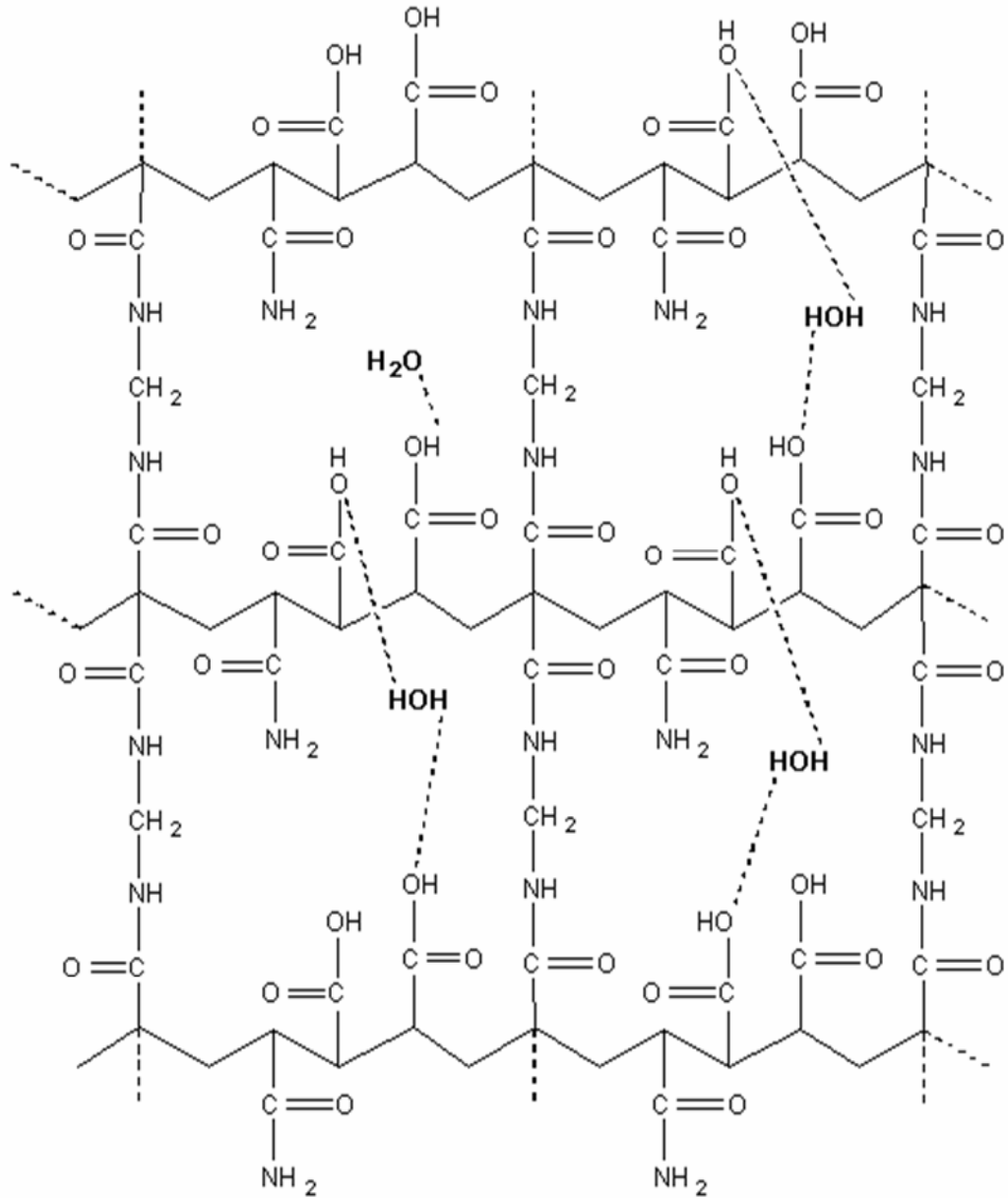


Figura 32. Representación esquemática de las interacciones de tipo puente de hidrógeno presentes en el interior de un hidrogel de poli(AAm-co-AM).

Estudio de la capacidad de absorción de agua de los diferentes polímeros hidrogeles

Los hidrogeles se caracterizan principalmente por su capacidad de absorción de agua, por lo tanto es muy importante estudiar esta propiedad, ya que a través de ella se obtienen parámetros estructurales y cinéticos que sirven de guía comparativa ante diferentes potenciales aplicaciones. La figura 33 muestra isotermas del grado de hinchamiento de los hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AM) alimentados en proporciones de acrilamida desde 60 hasta 100% m/m .

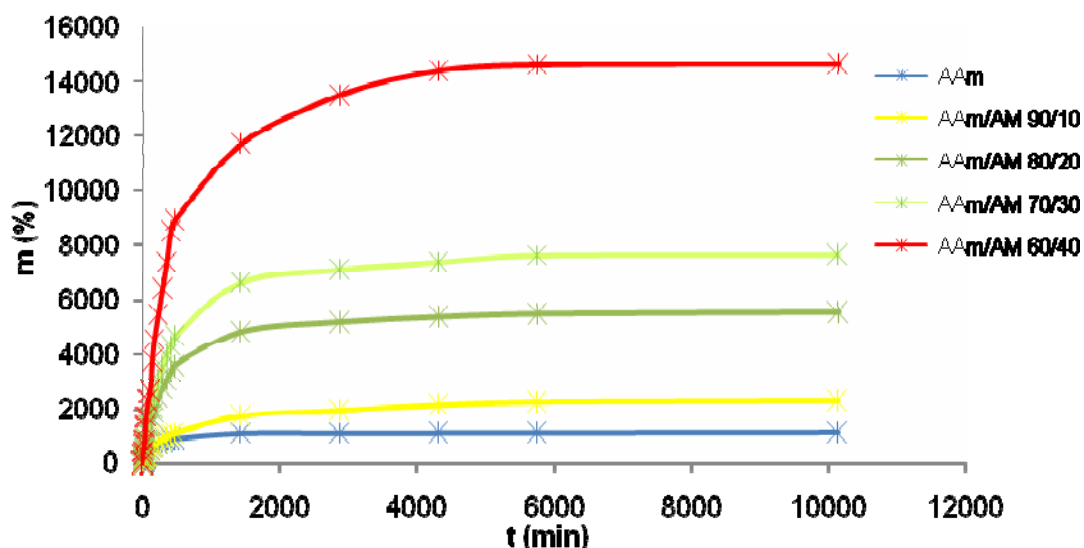


Figura 33. Isotermas de absorción de agua de hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AM) en proporciones de alimentación de la acrilamida desde 100 hasta 60% m/m .

Las isotermas muestran un mayor grado de hidratación para los hidrogeles con mayor contenido de ácido maleico (AM), reflejando así la incorporación en la estructura de las unidades ácidas.

El ácido maleico contiene dos (2) grupos carboxilos (COOH), los cuales son responsables de generar una mayor repulsión electrostática en las cadenas del

polímero y por ende una mayor expansión en la red tridimensional. Además los grupos COOH forman una gran cantidad de enlaces de tipo puente de hidrógeno con las moléculas de agua, los cuales son más numerosos a medida que se incrementa la proporción del ácido. De manera más clara y resumida, la figura 34 refleja los máximos grados de absorción de agua alcanzados por cada uno de los polímeros hidrogeles descritos anteriormente.

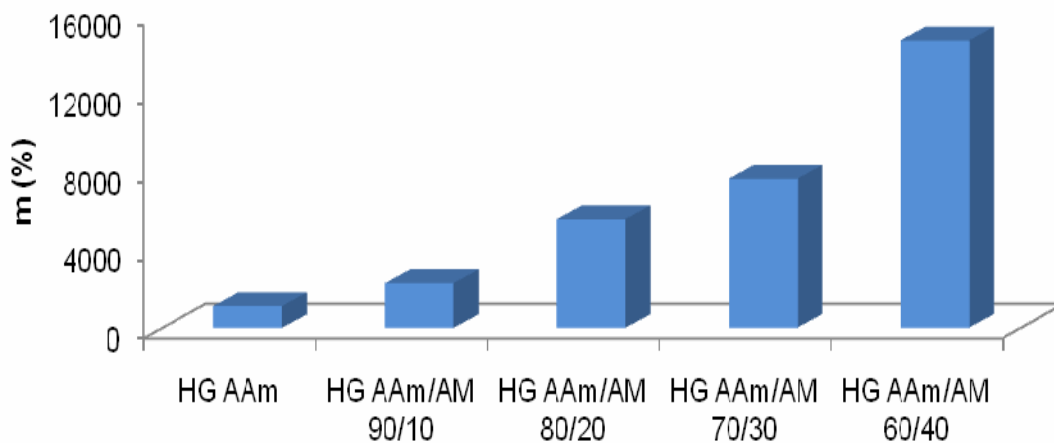


Figura 34. Máximo grado de hinchamiento de hidrogeles de poli(AAm-co-AM) con proporciones de alimentación de la AAm desde 60 a 40% m/m .

A través de la figura 34, se puede corresponder el aumento que ocurre en el grado de hidratación a medida que es incrementado el contenido de ácido maleico alimentado, demostrando la mayor formación de enlaces de puentes de hidrogeno, y por ende un mayor contenido de agua dentro del mismo.

La figura 35 muestra isotermas de absorción de agua de hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AAc) en proporciones de alimentación de la AAm que oscilan entre 60 y 100% m/m .

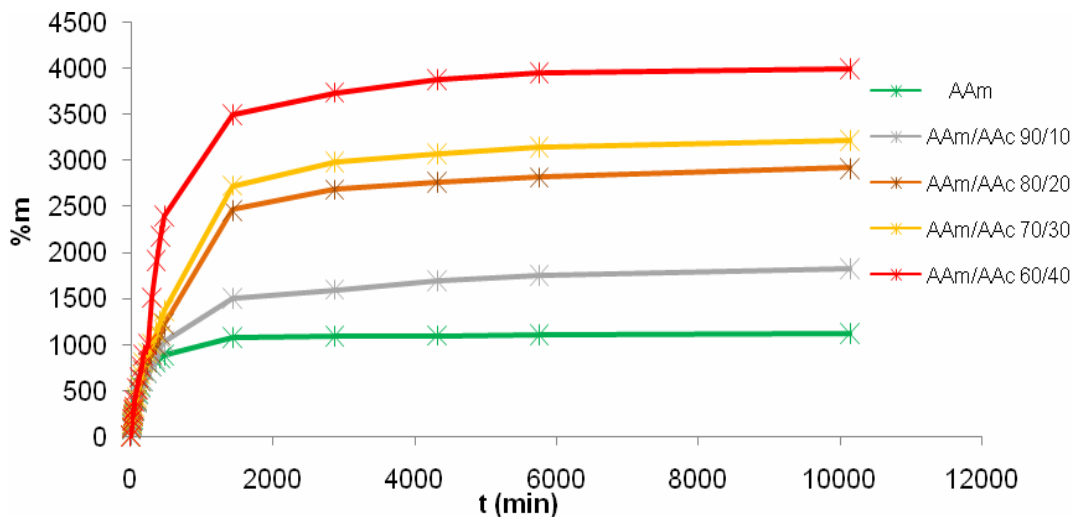


Figura 35. Isotermas de absorción en agua de hidogeles copolímeros de poli(AAm-co-AAc) con proporciones de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100% m/m .

Se observa un comportamiento similar al descrito para los copolímeros de poli(AAm-co-AM), ya que a medida que es incorporada una mayor cantidad de ácido al hidrogel este arroja un resultado de absorción mayor, por lo tanto hay más capacidad de formación de puentes de hidrógeno con el agua dentro de la estructura, responsables del hinchamiento de la red. También se muestra en la figura 36 los máximos grados de hidratación alcanzados por cada uno de estos hidogeles. La tendencia es similar tanto en los copolímeros de poli(AAm-co-AM) como en los de poli(AAm-co-AAc), no obstante la capacidad de absorber agua para hidogeles análogos en contenido de AAm y del monómero ácido, son más altos cuando se copolimeriza con ácido maleico que con ácido acrílico. Esto se debe a que el ácido maleico posee el doble de grupos carboxílicos por cada unidad monomérica, lo cual además de incrementar la capacidad de las interacciones de la red con el agua, expande la red por los efectos de repulsión electrostática, ya mencionada, e impedimento estérico, lo que facilita la entrada de agua en la red.

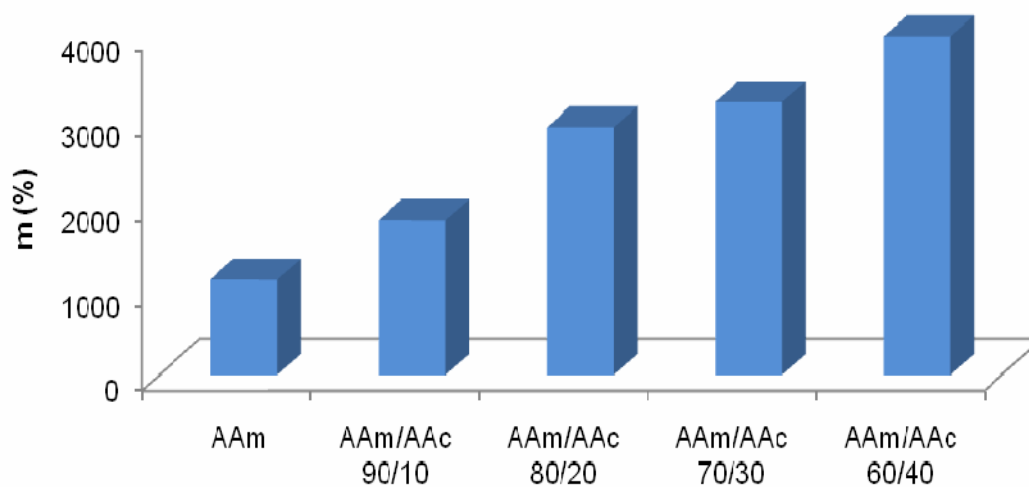


Figura 36. Máximo grado de hinchamiento en agua de hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AAc) con proporciones de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100% m/m .

A través de la figura 37, se muestran isotermas que describen la absorción de agua de hidrogeles de redes semi-interpenetradas (semi-IPN) formadas por poli(acrilamida y quitosano poli(AAm)/Q en proporciones de alimentación de la AAm entre 80 y 100% m/m .

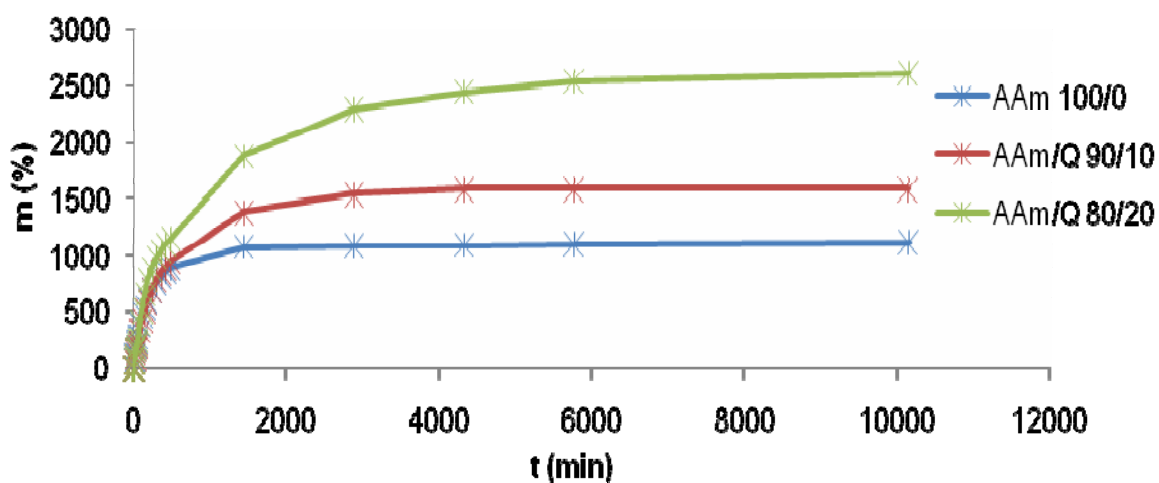
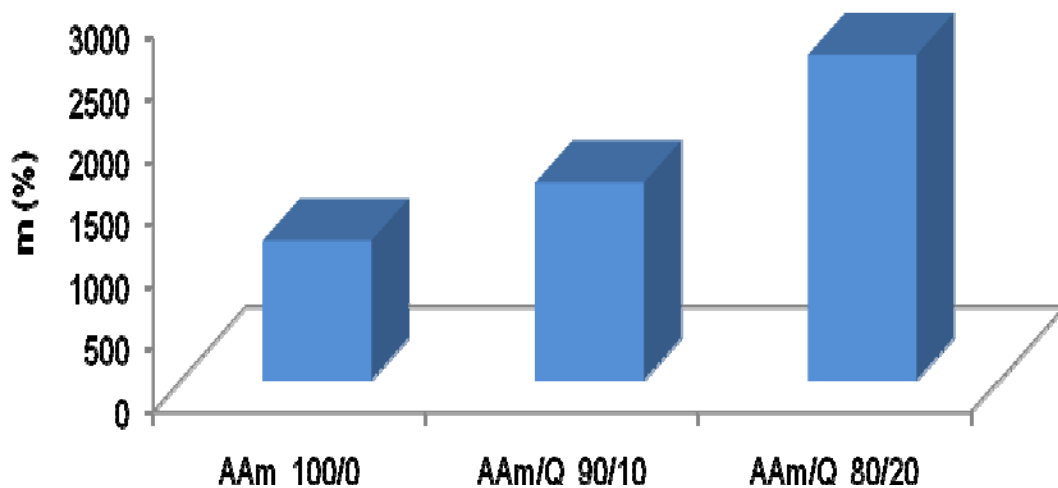


Figura 37. Isotermas de absorción en agua de hidrogeles semi-IPN poli(AAm)/Q con proporciones de alimentación de la AAm entre 80 y 100% m/m .

Indudablemente el entrecruzamiento de la acrilamida en presencia de un polímero natural como el quitosano, generó incremento en el grado de hidratación, ya que como puede apreciarse en la estructura del Q (figura 16) hay numerosos átomos de oxígeno con electrones desapareados, lo cual favorece la mayor formación de enlaces puente de hidrogeno con las moléculas de agua del medio. Se presenta en la figura 38 los máximos grados de hidratación alcanzados por cada uno de los polímeros semi-IPN, puede notarse la comparación de los mismos con el hidrogel de poliacrilamida. La presencia del Q ocluido en la red ayuda a la expansión de la misma lo que también explica los grados de hinchamiento más altos (25% mayor con solo 10% de Q y más del 50% con 20% de Q).



Nota: La proporción 70/30 no gelificó, la viscosidad es muy baja

Figura 38. Máximo grado de absorción de agua de hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q en proporciones de alimentación de la AAm entre 80 y 100% m/m .

La figura 39 expresa el aumento de la masa del xerogel, que era inicialmente de 0,1 g y que alcanza los 3 g en los hidrogeles de poli(AAm)/Q de proporción 80/20. Esta gráfica pretende ilustrar que los 3 g que se pesaron del hidrogel hinchado, 2,9 g son de agua lo que permite entender que estos copolímeros tienen un enorme potencial de uso como biomateriales súper absorbentes.

En la figura 39, también, se presenta la comparación del máximo nivel de absorción de agua alcanzado en gramos por un hidrogel convencional de copolímero de poli(AAm-co-AM) en proporciones de alimentación 80/20, puede notarse que su capacidad de absorción es el doble de la del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q.

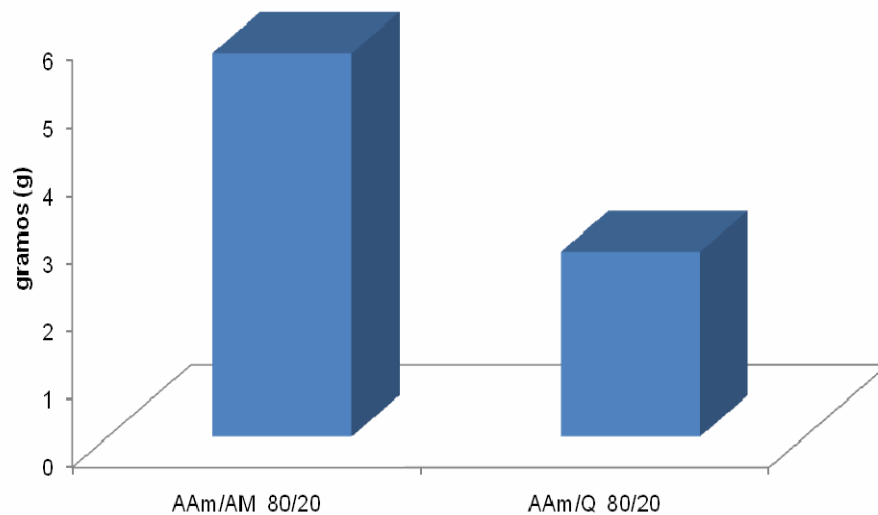


Figura 39. Comparación del máximo nivel de absorción de agua, expresado en gramos entre un hidrogel de poli(AAm-co-AM) y un hidrogel semi-IPN de poli(AAm)/Q sintetizados con una alimentación de AAm de 80% m/m .

Parámetros cinéticos: contenido de agua del hidrogel en el equilibrio (m_{∞}) y constante de rapidez de absorción (k)

El estudio cinético de los hidrogeles fue realizado de acuerdo con la ecuación propuesta por Schott *et al.* (1992) para tiempos largos de hidratación.

En la figura 40, se muestran los resultados obtenidos para los hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AM), en los cuales se varió la proporción de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100% m/m .

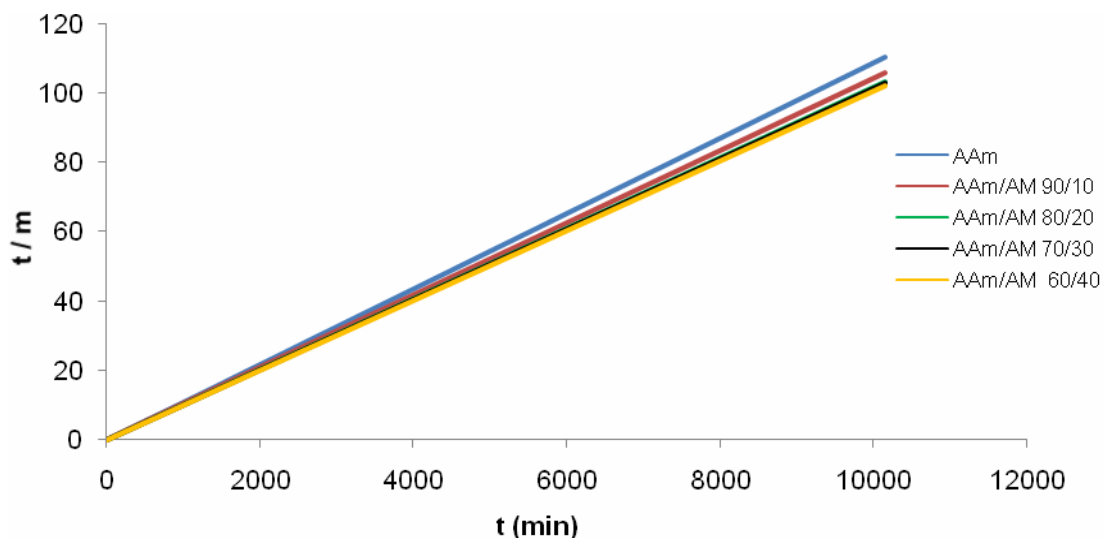


Figura 40. Cinética de absorción de agua de hidrogeles de poli(AAm-co-AM) en proporciones de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100% m/m .

La figura 40 revela claramente como disminuye la pendiente de la recta, a medida que se aumentó la alimentación del ácido en la síntesis del hidrogel, como la pendiente es inversamente proporcional a la cantidad de agua en el equilibrio (m_{∞}), los resultados obtenidos se pueden apreciar en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros cinéticos k y m_{∞} de hidrogeles de poli(AAm-co-AM).

HG	m_{∞}	k (g xerogel/g hidrogel·min)
AAm 100/0	91,74	9×10^{-4}
AAm/AM 90/10	96,15	6×10^{-4}
AAm/AM 80/20	98,04	17×10^{-4}
AAm/AM 70/30	99,01	20×10^{-4}
AAm/AM 60/40	99,01	34×10^{-4}

La tabla 5 además de los máximos grados de hidratación presenta también la constante de rapidez de absorción de agua de los hidrogeles. Valores ligeramente

mayores en la constante de rapidez de absorción arrojaron los hidrogeles con mayor contenido de ácido en su composición. Los parámetros cinéticos concuerdan con la discusión previa sobre los grados de hinchamiento medidos.

De forma análoga los resultados obtenidos para los parámetros cinéticos de hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AAc) se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros cinéticos k y m_{∞} de hidrogeles de poli(AAm-co-AAc).

HG	m_{∞}	k (g xerogel/g hidrogel·min)
AAm 100/0	91,74	9×10^{-4}
AAm/AAc 90/10	95,23	5×10^{-4}
AAm/AAc 80/20	97,08	6×10^{-4}
AAm/AAc 70/30	97,08	7×10^{-4}
AAm/AAc 60/40	98,03	9×10^{-4}

El mayor valor de m_{∞} se obtuvo para el polímero con mayor contenido alimentado de ácido acrílico (60%). Por el contrario la rapidez de absorción no arrojó variaciones significativas con las diferentes proporciones de ácido utilizado.

Finalmente, el estudio de los parámetros cinéticos de los hidrogeles semi-IPN poli(AAm)/Q se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Parámetros cinéticos k y m_{∞} de hidrogeles semi-IPN poli(AAm)/Q.

HG	m_{∞}	k (g xerogel/g hidrogel·min)
AAm 100/0	91,74	9×10^{-4}
AAm/Q 90/10	94,34	6×10^{-4}
AAm/Q 80/20	96,15	6×10^{-4}

De forma análoga a los sistemas antes mencionados, se alcanzan valores mayores de m_{∞} para los hidrogeles con mayor contenido de quitosano, llegando a un valor máximo de 96,15 cuando se alimenta una proporción de 20% de Q. Sin embargo la velocidad con que los semi-IPN absorben el agua es ligeramente más lenta en comparación al hidrogel convencional de acuerdo a los valores de k mostrados en la tabla 7, lo cual se ha atribuido al impedimento estérico del polímero ocluido (Aguilera, 2004).

Absorción de iones metálicos, caracterizados por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La capacidad que presentan los hidrogeles de absorber iones metálicos, de acuerdo a los grupos ionizables que mantiene a lo largo de su estructura, es considerada una de las propiedades más importante de gran aplicación a nivel ambiental para el tratamiento de aguas residuales o contaminadas.

La figura 41 muestra el nivel de absorción de iones cobre en una solución después de haber estado en contacto con los polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación desde 70 hasta 100% m/m de AAm. El gráfico muestra que la concentración del ión metálico cobre parece incrementarse ligeramente en la solución de cobre después de haber estado en contacto con el hidrogel de poliacrilamida, esto puede explicarse debido a que en el interior de la red tridimensional de este hidrogel hay una competencia entre las interacciones de puente de hidrógeno con las moléculas de agua y la formación de complejos con los iones metálicos. Los resultados obtenidos indican que el hidrogel de poliacrilamida absorbe mayor cantidad de agua que de iones metálicos.

En el caso de los hidrogeles donde se incrementó la proporción de ácido maleico, el hidrogel de poli(AAm-co-AM) 80/20 disminuyó alrededor de 2 ppm la concentración del ión cobre y cerca de 6 ppm cuando la proporción de AM se elevó a

30% m/m . La incorporación efectiva de los grupos carboxílicos $-COOH$ a las cadenas generan además mayor repulsión electrostática y por ende mayor volumen libre para la formación de complejos con los iones cobre de la solución.

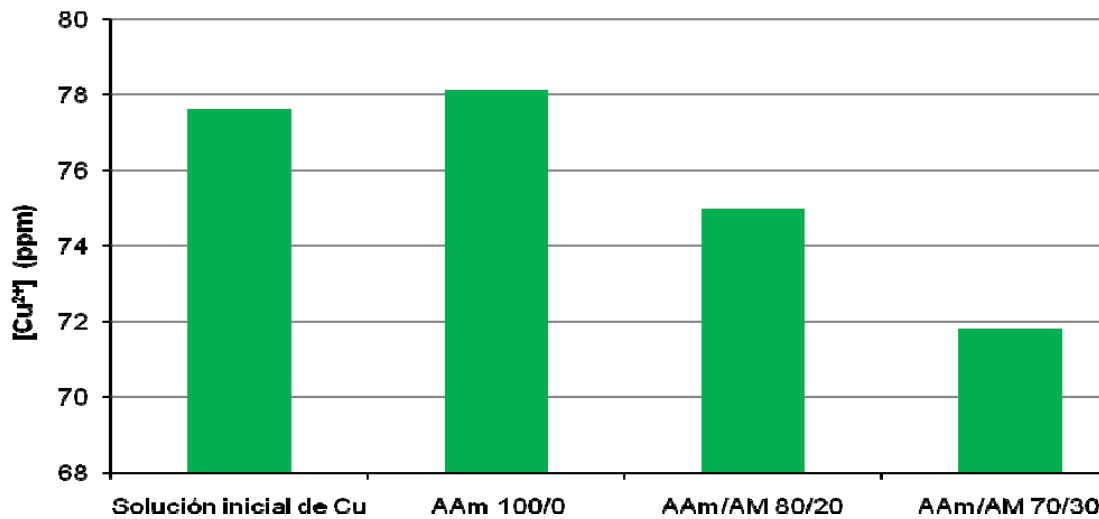


Figura 41. Concentración de iones cobre (Cu^{2+}) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación desde 30 hasta 100% m/m de AAm.

En las figuras 42 y 43, se presentan las absorciones de iones níquel y magnesio de los hidrogeles de poli(AAm-co-AM) en proporciones de alimentación desde 40% de AAm hasta 100% m/m . La tendencia de absorción mostrada por los hidrogeles de poliacrilamida es la misma a la observada en la figura 41, estos resultados son similares a los reportados por Karadağ *et al.* (2002) para hidrogeles de PAAm. De igual manera ocurre para el caso en que es aumentada la proporción de alimentación de ácido maleico al hidrogel. En la solución donde estuvo sumergido el hidrogel con mayor contenido de ácido maleico (40% m/m), disminuyó la concentración de iones Ni^{2+} alrededor de 13 ppm. En el caso de los iones Mg^{2+} la eficiencia fue menor reduciéndole la concentración en la solución de magnesio solo en 2,46 ppm con respecto a la concentración inicial. Corroborándose de esta forma que a medida que se incorporó un mayor número de grupos carboxílicos $-COOH$ en las cadenas de los hidrogeles, se generaron mayores interacciones con las cadenas cercanas y con el

medio, ocasionando mayor posibilidad de disociación de estos grupos y facilidad de formación de complejos.

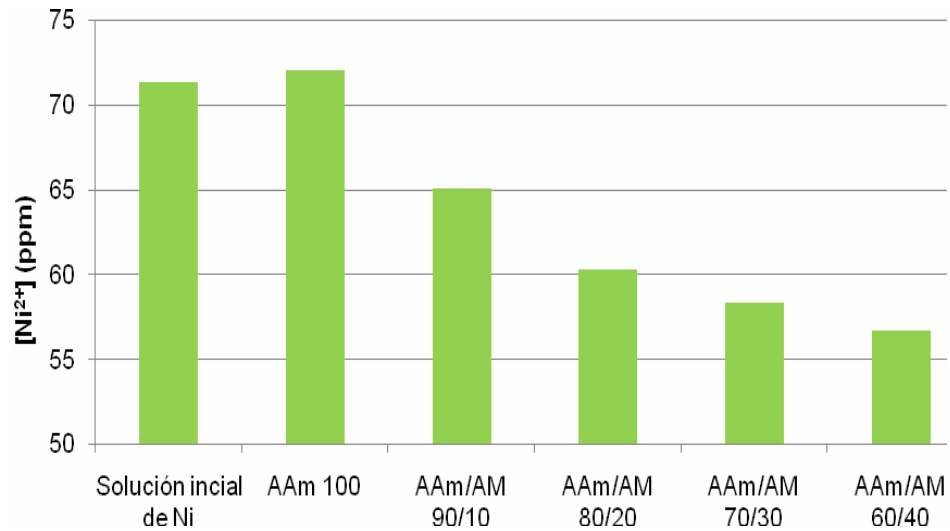


Figura 42. Concentración de iones níquel (Ni²⁺) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación desde 60 hasta 100% m/m de AAm.

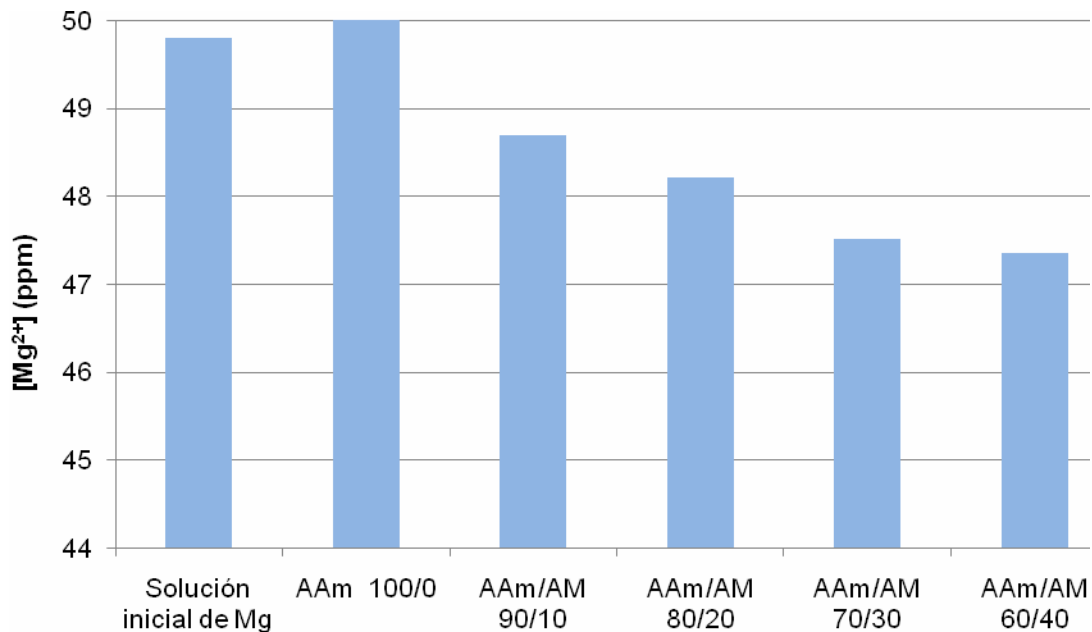


Figura 43. Concentración de iones magnesio (Mg²⁺) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación desde 60 hasta 100% m/m de AAm.

De manera análoga, a continuación las figuras 44 y 45 muestran las concentraciones absorbidas de los iones metálicos Ni^{2+} y Cu^{2+} por los hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) los cuales fueron sintetizados en proporciones de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100%. La tendencia representada en ambas gráficas, indica una considerable reducción de la concentración inicial de ambos metales, logrando una disminución en la concentración de los iones cobre en 20 ppm y en la concentración de los iones níquel en 12 ppm. Estos hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) representan los más eficientes del conjunto evaluado ya que logran reducir en un 23,48% la concentración inicial de iones cobre y en 16,37% la concentración inicial de los iones níquel cuando el hidrogel se sintetiza con un contenido de 40% de ácido acrílico.

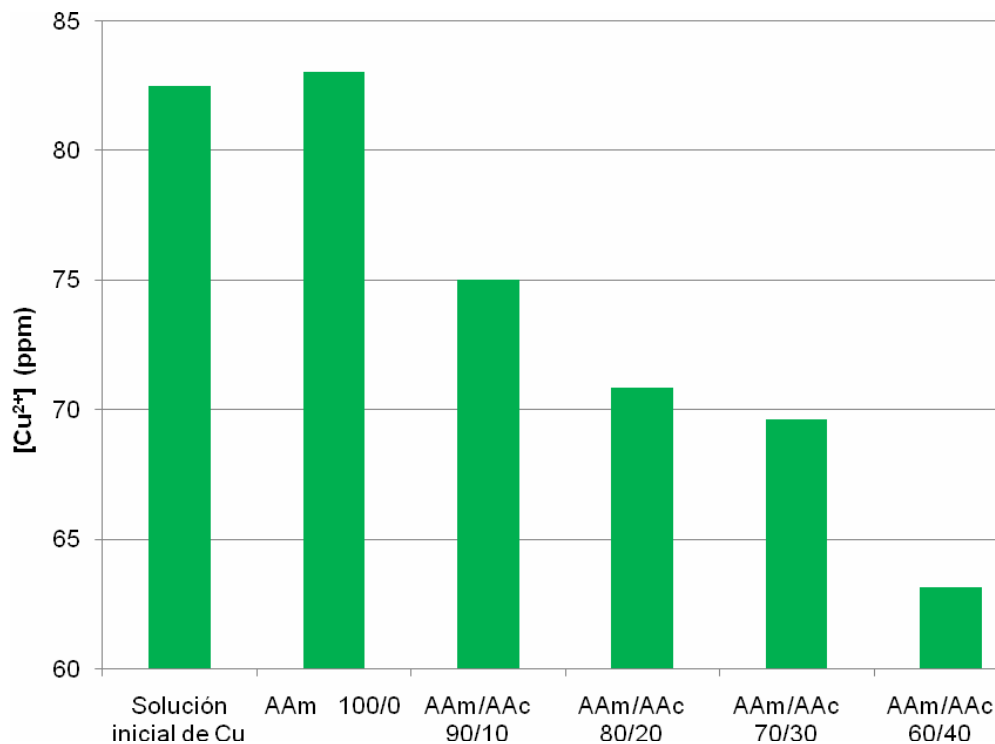


Figura 44. Concentración de iones cobre (Cu^{2+}) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) sintetizados en proporciones de alimentación desde 60 hasta 100% m/m de AAm.

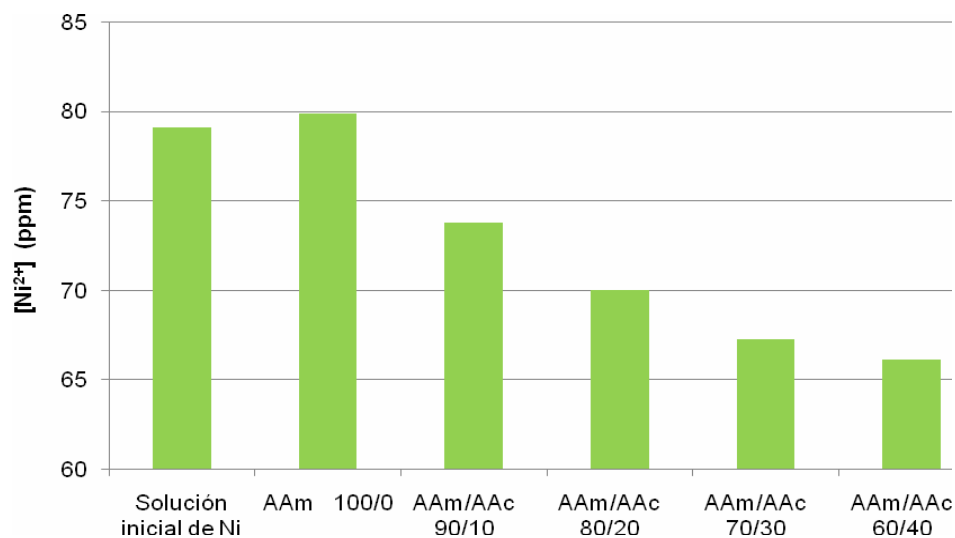


Figura 45. Concentración de iones níquel (Ni^{2+}) en una solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) en proporciones de alimentación desde 60 hasta 100% m/m de AAm.

De forma análoga, a continuación se presentan los resultados obtenidos para la absorción de iones metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+} de polímeros hidrogeles de redes semi-Interpenetradas (semi-IPN) formados por acrilamida y quitosano (Q) en diferentes proporciones. Estas redes poliméricas semi-IPN como se ha descrito antes, posee mejores propiedades mecánicas respecto a los hidrogeles convencionales, debido que al sintetizarlos en presencia de un polímero, éste queda ocluido dentro de la red polimérica (figura 2).

Las figuras 46, 47 y 48 representan los niveles de absorción de los metales ya mencionados al ser tratados con los polímeros hidrogeles semi-IPN a base de quitosano, sintetizados en el laboratorio. Los niveles de absorción de los diferentes iones metálicos por parte del hidrogel de poliacrilamida sintetizado con 10% m/m de Q 90/10, tiende a ser la misma a la del hidrogel de poliacrilamida, de manera que esta proporción no parece generar ningún efecto en la capacidad de absorción de los iones metálicos. No obstante, cuando la proporción de quitosano fue aumentada en el hidrogel a 20%, se obtuvieron reducciones en la concentración inicial de cada metal,

aunque las mismas fueron muy pequeñas entre 1 y 3 ppm. Estos resultados parecen reflejar que por parte del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 90/10, los electrones desapareados del quitosano en el hidrogel solo establecen débiles y pocas interacciones con los iones metálicos del medio.

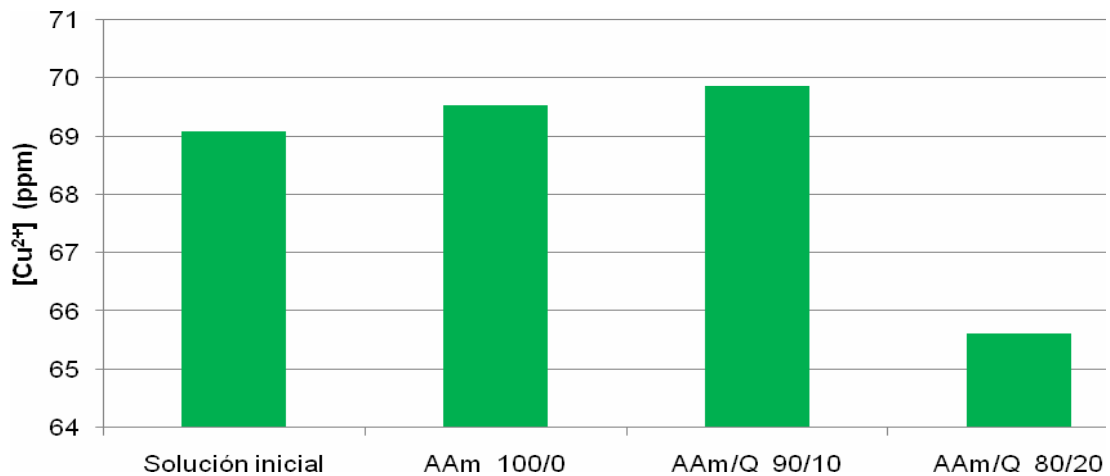


Figura 46. Concentración de iones cobre (Cu^{2+}) en solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q sintetizados en proporciones de alimentación desde 80 hasta 100% m/m de AAm.

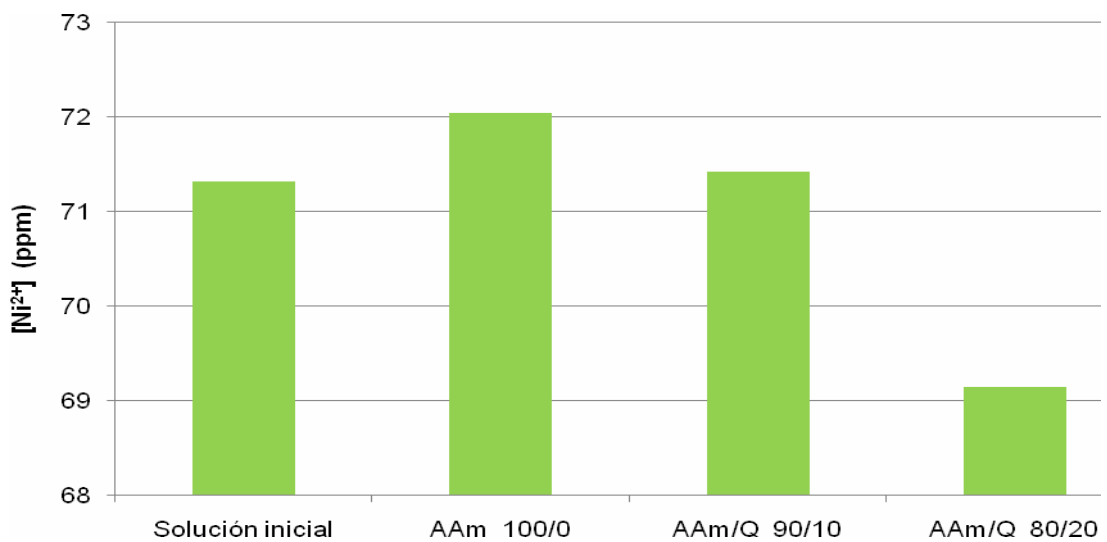


Figura 47. Concentración de iones níquel (Ni^{2+}) en solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q sintetizados en proporciones de alimentación desde 80 hasta 100% m/m de AAm.

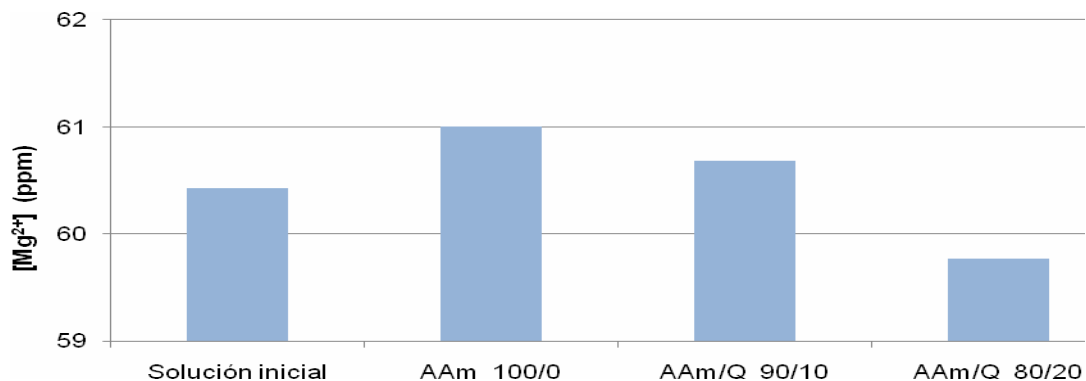


Figura 48. Concentración de iones magnesio (Mg^{2+}) en solución, antes y después de estar en contacto con hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q sintetizados en proporciones de alimentación desde 80 hasta 100% m/m de AAm.

Al comparar la absorción del polímero hidrogel semi-IPN de poli(AAm)/Q con un polímero convencional, en la misma proporción, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 8.

Tabla 8. Absorciones de iones metálicos Cu^{2+} y Ni^{2+} por parte de un hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q y un hidrogel convencional de poli(AAm-co-AAc) a temperatura ambiente, ambos sintetizados con una proporción de alimentación de la AAm de 80% m/m .

Ion metálico	HG	AAm/AAc 80/20	AAm/Q 80/20
		ΔC (ppm)	ΔC (ppm)
Cu^{2+}	$C_0 = 82,47$	11,66	$C_0 = 82,47$
	$C_f = 70,81$		$C_f = 78,34$
Ni^{2+}	$C_0 = 79,07$	9,07	$C_0 = 79,07$
	$C_f = 69,97$		$C_f = 76,66$

C_0 : concentración inicial, C_f : concentración final

Los grupos carboxílicos (-COOH) presentes en las cadenas de los copolímeros de poli(AAm-co-AAc) que son los que forman enlaces iónicos con los metales, no

existen en el Q y eso explica esta gran diferencia en la efectividad, además de la naturaleza catiónica de las cadenas del Q.

Es importante destacar, que estos resultados están expresados en concentraciones (ppm) (figura 49), por lo tanto están afectadas por el volumen de agua donde se encuentran dichos iones metálicos, y hay que tomar en cuenta la absorción tanto de agua como de iones metálicos por parte de ambos polímeros hidrogeles. Al no existir en el Q grupos ionizables dentro del hidrogel se favorece es la formación de enlaces de hidrogeno con los electrones desapareados del O y del N presentes en la estructura.

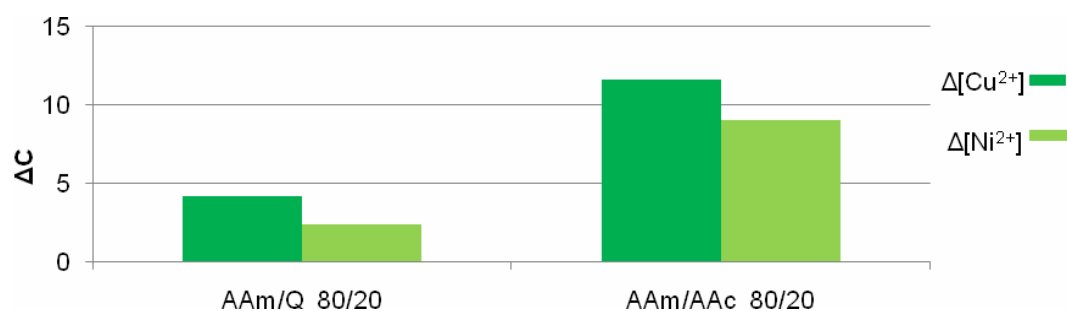


Figura 49. Reducción en la absorción de iones metálicos Cu^{2+} y Ni^{2+} por parte de un hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q y un hidrogel convencional de poli(AAm-co-AAc) a temperatura ambiente, sintetizados ambos con una proporción de alimentación de la AAm de 80% m/m .

También se puede observar en la figura 49, que la absorción de cobre de ambos hidrogeles fue mayor que la absorción de níquel, esto parece guardar relación, con la posibilidad que presentan los iones metálicos de atraer electrones de grupos hidrofílicos ($C=O$, NH_2) para la formación de complejos estables o dicho de otra forma la mayor afinidad electrónica por parte del cobre. También, los grupos $-OH$ provenientes del ácido y los grupos $-NH_2$ de la acrilamida y del quitosano, pueden formar parte de los complejos con los iones metálicos. Teóricamente estas interacciones pueden ser esquematizadas como muestran las figuras 50 y 51.

La interacción del ion níquel en el interior del hidrogel de poli(AAm-co-AAc), específicamente con los grupos -NH_2 y -OH desprotonados, esta basada en los resultados obtenidos durante el monitoreo del pH, el cual fue llevado a cabo a lo largo de 24 horas de contacto del hidrogel con la sal de este ion metálico. En la tabla 9 se muestran de forma resumida las medidas realizadas.

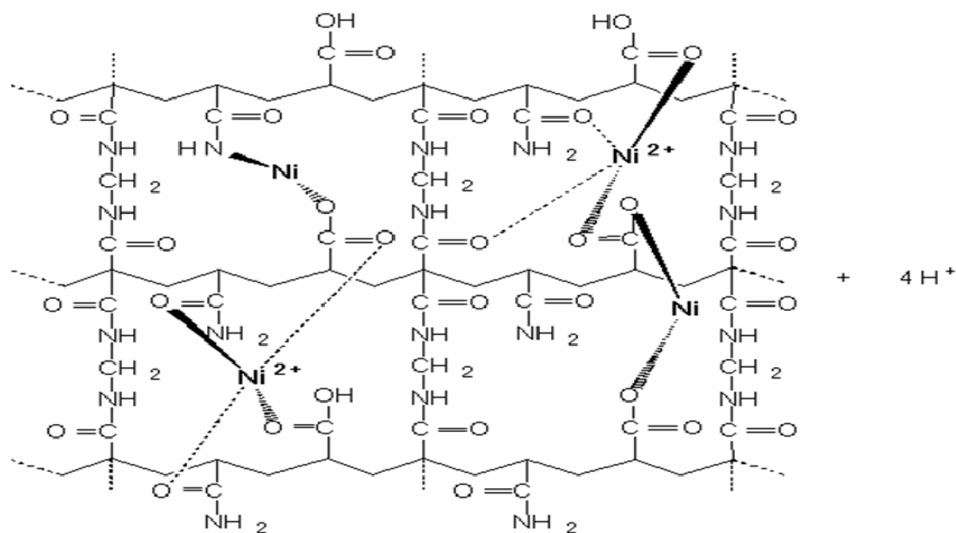


Figura 50. Esquema teórico de los complejos que se favorecen durante la captación de iones Ni^{2+} por parte del hidrogel de poli(AAm-co-AAc).

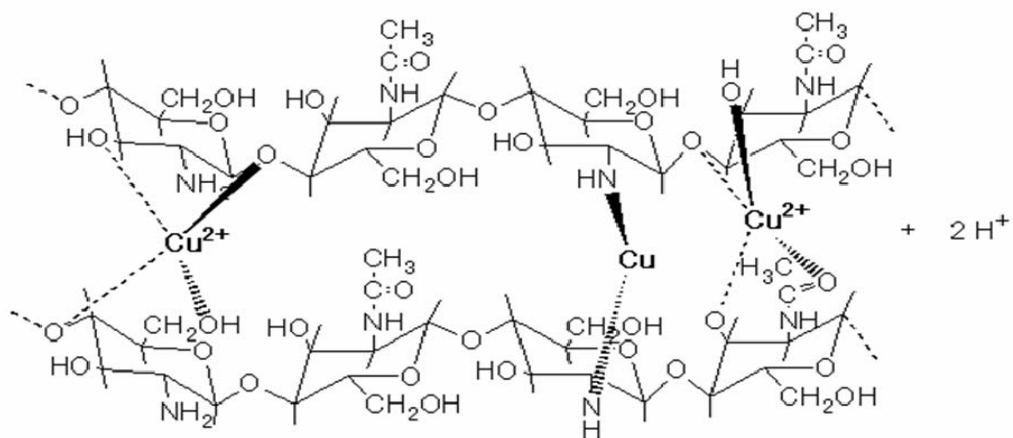


Figura 51. Esquema teórico de los complejos que se favorecen durante la captación de iones Cu^{2+} por parte de hidrogel semi-IPN de poli(AAm)/Q.

Tabla 9. Valores de pH obtenidos durante la absorción de iones Ni^{2+} por parte de polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) sintetizados en proporciones de alimentación de la AAm desde 60 hasta 100% m/m , durante 24 horas.

HG	Tiempo de absorción (h)	pH _{inicial} = 6,65 pH
AAm 100/0	3	6,13
	6	6,08
	9	6,06
	24	5,81
AAm/AAc 90/10	3	5,97
	6	5,75
	9	5,61
	24	5,43
AAm/AAc 80/20	3	5,85
	6	5,44
	9	5,28
	24	5,11
AAm/AAc 70/30	3	5,74
	6	5,12
	9	4,96
	24	4,75
AAm/AAc 60/40	3	5,68
	6	4,92
	9	4,73
	24	4,57

Los resultados de pH mostrados en la tabla 9 demuestran que, al menos parcialmente, la absorción de níquel llevada a cabo por parte de los hidrogeles de poli(AAm-co-AAc), ocurre con un intercambio ion-protón entre los iones metálicos

(Ni²⁺) proveniente de la solución externa y los protones (H⁺) de los grupos hidrofílicos de la cadena del polímero, ocasionando el decrecimiento del pH a medida que transcurre el tiempo de absorción.

Las figuras 52 y 53 muestran visualmente la coloración obtenida por parte de ambos tipos de hidrogeles después de estar 24 horas en la solución de cobre.



Figura 52. Coloración obtenida por parte de polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AAC) y poli(AAm)/Q, después de estar en la solución de cobre por 24 horas.

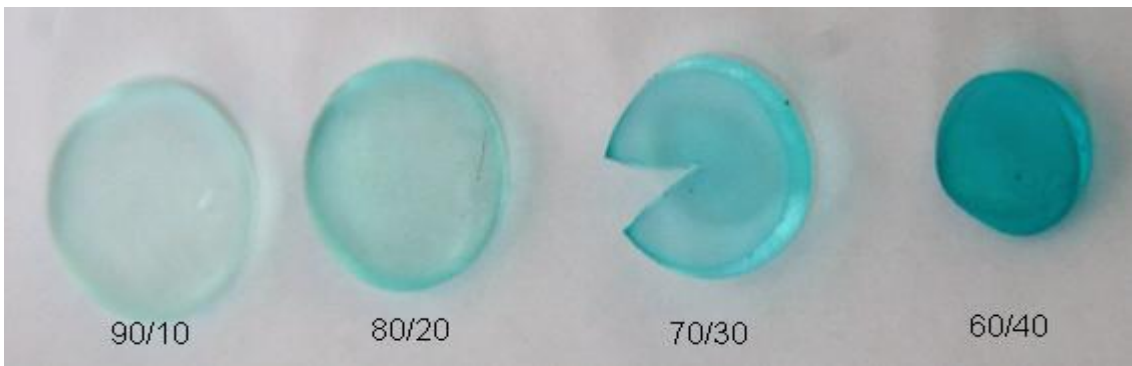


Figura 53. Coloración obtenida por parte de polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AAC) sintetizados a diferentes proporciones de alimentación de AAm/AAC, después de estar en la solución de cobre por 24 horas.

La figura 52 muestra un color un poco más intenso para el hidrogel de poli(AAm-co-AAC) y concuerda con los resultados revelados a través de la figura 48, revelando mayor absorción de iones Cu²⁺ para este hidrogel. No obstante el hidrogel

poli(AAm)/Q aunque también denota la coloración obtenida, al cabo de las 24 horas es un hidrogel un poco más hidratado que el análogo de poli(AAm-co-AAc), demostrando alta absorción tanto de agua como de iones metálicos. Para el hidrogel de poli(AAm-co-AAc), la matriz del hidrogel se notó un poco más comprimida, demostrando menor absorción de agua.

La figura 53 detalla con claridad la coloración obtenida producto de la absorción de cobre a medida que se aumentó la proporción de ácido acrílico en la composición del hidrogel. A medida que aumentó la proporción de ácido, se incrementó la intensidad de la coloración y la matriz fue cada vez más seca, casi en estado de xerogel, evidenciando que la absorción de Cu^{2+} y la de agua eran inversamente proporcionales.

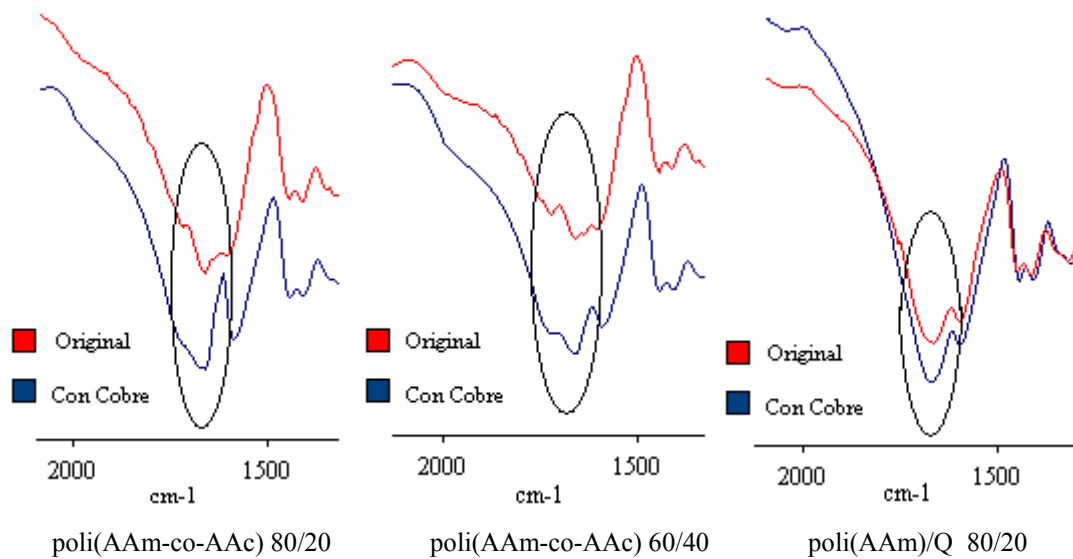


Figura 54. Comparación en los rangos de absorción del grupo carbonilo de los hidrogeles cargados con iones cobre con respecto al hidrogel original.

Mediante el uso de la técnica FTIR, se detectó que adicionalmente, al cambio de color observado en el hidrogel durante cada absorción, también se reflejó un leve

desplazamiento en el rango de absorción del grupo carbonilo de los hidrogeles copolímeros con iones metálicos en su interior en comparación con el hidrogel original (figura 54).

En las tres (3) comparaciones de la figura 54, la línea roja define el hidrogel original y la línea azul el hidrogel cargado de iones cobre, resaltando la absorción del grupo carbonilo, solo en los hidrogeles copolímeros de poli(AAm-co-AAc) con absorción de cobre se detectaron desplazamientos y cambios en la forma de la banda de vibración de C=O en comparación al hidrogel original. Por el contrario, estas diferencias no fueron detectadas en los hidrogeles semi-IPN poli(AAm)/Q. Estos resultados FTIR demuestran que solo en los copolímeros se producen los complejos con los grupos descritos en la figura 50.

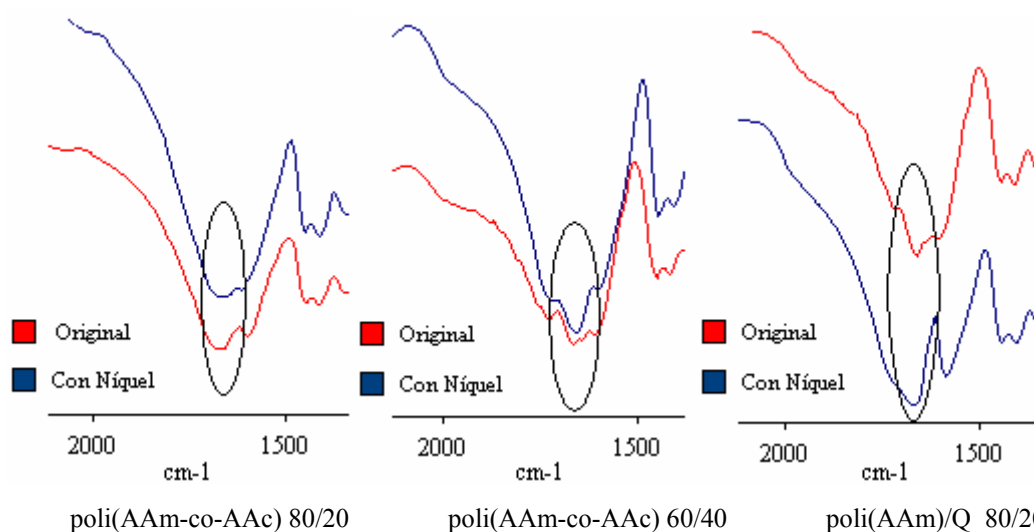


Figura 55. Comparación en los rangos de absorción del grupo carbonilo de los hidrogeles cargados con iones níquel con respecto al hidrogel original.

De forma análoga a la absorción de iones cobre, también se observaron estos desplazamientos en el grupo carbonilo para los hidrogeles cargados con níquel y magnesio, los cuales se muestran en las figuras 55 y 56. Al igual que las cargadas con

cobre las mayores diferencias se observan cuando la proporción de ácido es más alta (40%). Los resultados FTIR obtenidos para los hidrogeles de poli(AAm)/Q indican que la absorción de iones metálicos en estos hidrogeles no ocurre en estos polímeros a través de los grupos C=O, es posible que ocurra a través de los electrones desapareados de los grupos –OH ó NH₂ del Q y de la AAm. Estos resultados también evidencian que el Q no modifica su estructura durante la síntesis de los hidrogeles semi-IPN.

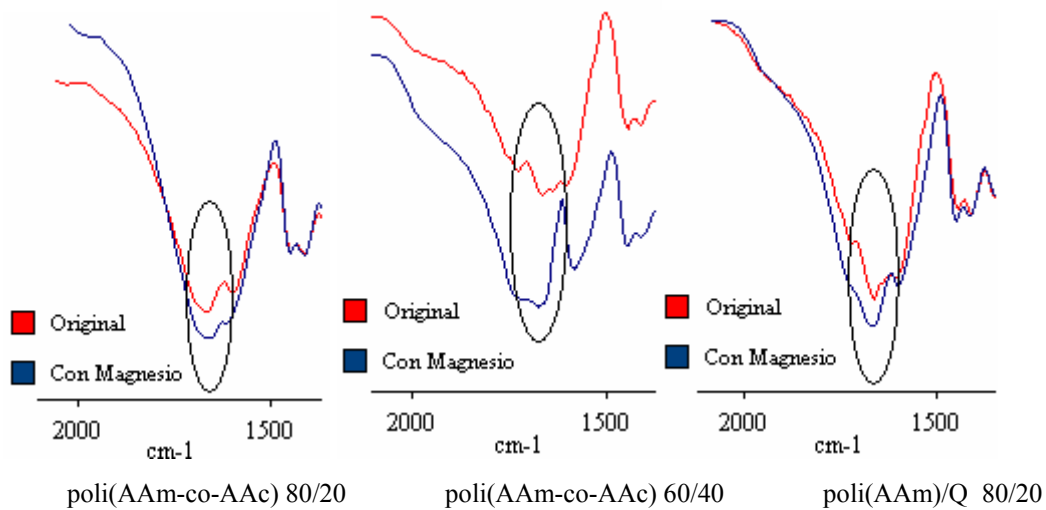


Figura 56. Comparación en los rangos de absorción del grupo carbonilo de los hidrogeles cargados con iones magnesio con respecto al hidrogel original.

Estos desplazamientos del grupo carbonilo para los hidrogeles antes y después de la absorción de iones cobre, níquel y magnesio, se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Desplazamientos de la banda del enlace C=O, en hidrogeles antes y después de absorber iones cobre, níquel y magnesio.

Hidrogel	poli(AAm-co-AAc) 80/20 número de onda (cm ⁻¹)	Poli(AAm-co-AAc) 60/40 número de onda (cm ⁻¹)	Poli(AAm)/Q 80/20 número de onda (cm ⁻¹)
Original	1665	1665	1667
Cobre	1666	1664	1667
Con Níquel	1667	1659	1667
Con Magnesio	1668	1677	1667

Absorción de iones metálicos por parte de los hidrogeles a partir de las aguas residuales extraídas de la empresa automotriz Toyota.

Una vez realizada la caracterización de los diferentes polímeros hidrogeles en cuanto a la absorción de los cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+} , estos polímeros fueron sometidos a pruebas de absorción en aguas residuales extraídas de la empresa automotriz “Toyota”, con el fin de estudiar su capacidad de absorción respecto a los diferentes iones metálicos generados durante los procesos de producción llevados a cabo en dicha empresa. Para efectos comparativos se caracterizó también el agua procesada en la planta de tratamiento de dicha empresa (figura 57).

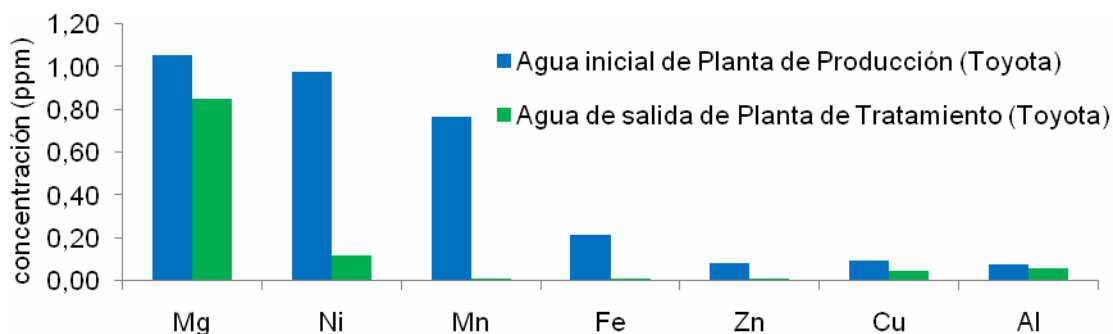


Figura 57. Concentración de los iones metálicos presentes en el agua residual antes y después de ser procesada en la planta de tratamiento de la empresa “Toyota”.

Vale destacar, que en la figura 57 se pudo apreciar que el agua de producción tratada con el polímero floculante de la planta de tratamiento de la empresa “Toyota”, arrojó concentraciones del mismo orden para los iones Mg^{2+} , Al^{3+} y Cu^{2+} después de ser tratada.

La tabla 11 arroja los resultados obtenidos en cuanto a la cantidad de cationes detectados y su respectiva concentración en el agua residual antes y después de ser tratadas con polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AM). En la tabla 11 se puede apreciar que solamente las concentraciones de los iones Mg^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} del agua

residual reducen su concentración de forma considerable después de estar en contacto con los hidrogeles (figura 58).

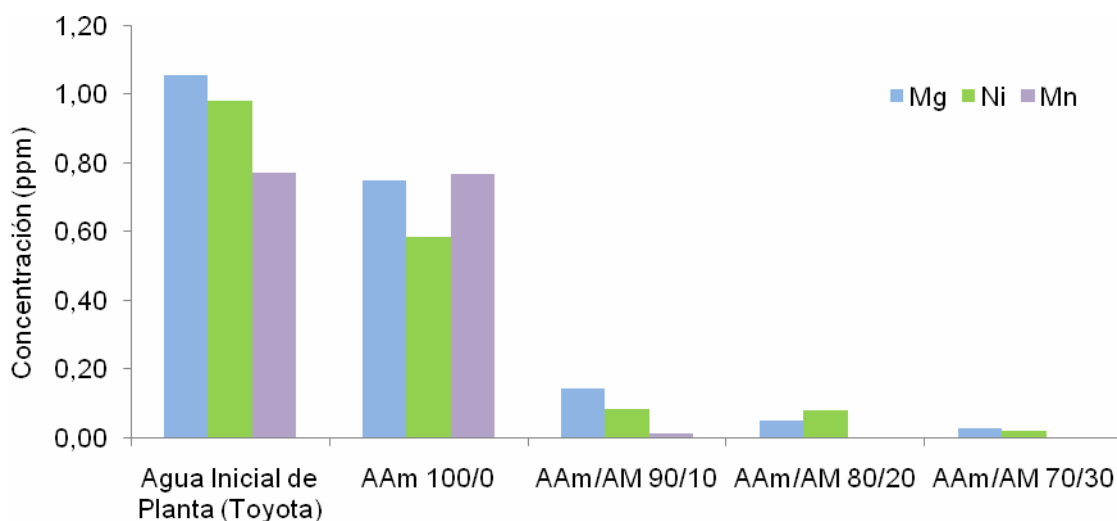


Figura 58. Concentraciones de Mg²⁺, Ni²⁺ y Mn²⁺ en las aguas procedentes de la planta de producción antes y después de ser tratadas con los hidrogeles.

Tabla 11. Concentraciones de los iones metálicos presentes en las aguas residuales de la empresa “Toyota”, antes y después de ser tratadas con los hidrogeles estudiados.

		Concentración (ppm)						
HG	Cationes	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺
Agua de planta de producción (Toyota)		0,218	0,086	0,097	0,077	1,056	0,980	0,771
Poli(AAm)		0,337	0,113	0,046	0,088	0,748	0,582	0,767
poli(AAm-co-AM) 90/10		0,564	0,136	0,207	0,107	0,142	0,083	0,012
poli(AAm-co-AM) 80/20		0,518	0,323	0,052	0,105	0,048	0,077	ND
poli(AAm-co-AM) 70/30		0,497	0,145	0,062	0,109	0,025	0,019	ND
poli(AAm)/Q 90/10		0,402	0,162	0,031	0,095	0,755	0,457	0,804
Agua procesada en la planta de tratamiento (Toyota)		ND	ND	0,051	0,059	0,850	0,123	ND

ND: no detectado.

A medida que el ácido maleico es incrementado en el hidrogel, se llega a bajar la concentración de los iones Mn^{2+} a una concentración por debajo del límite de detección del equipo. De manera que los hidrogeles obtenidos a partir de poli(AAm-co-AM) se presentan como eficientes captadores de iones Mg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} y Cu^{2+} en comparación al polímero floculante de dicha empresa.

Las aguas residuales también se estudiaron con hidrogeles semi-IPN a base de 10% de quitosano (figura 59) para observar la eficiencia del biopolímero en cuanto a la absorción de iones y los resultados se reflejan en la tabla 11.

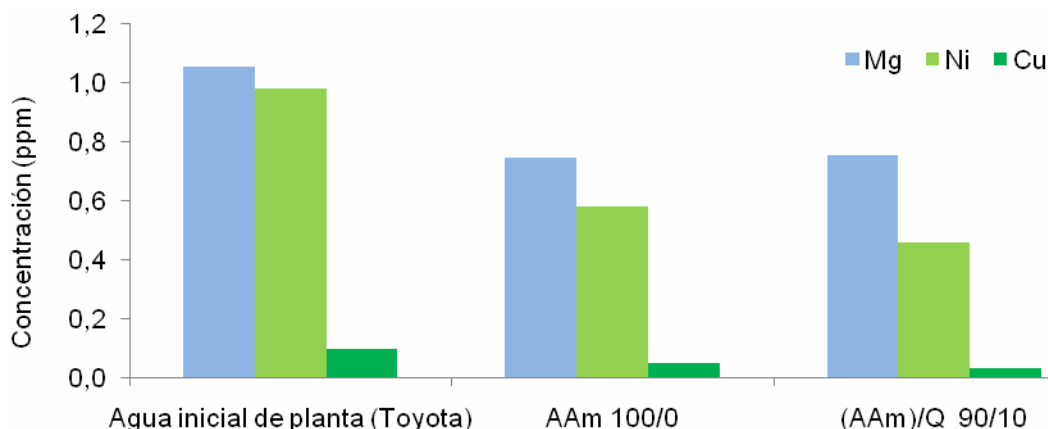


Figura 59. Concentraciones de Mg^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} en las aguas procedentes de la planta de producción antes y después de ser tratadas con el hidrogel semi-IPN de poli(AAm)/Q 90/10.

Al igual que los copolímeros de poli(AAm-co-AM) este hidrogel semi-IPN presentó mayor afinidad electrónica hacia los iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+} , los cuales disminuyeron sus concentraciones al ser tratadas con este biopolímero a base de quitosano (figura 59). Resultados análogos han sido reportados en hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc (Rojas de Gáscue *et al.*, 2010).

La tabla 11 resume de forma cuantitativa los estudios realizados. En trabajos anteriores (Bejarano, 2007) se ha explicado el aumento de la concentración de iones detectados (como en el caso del Fe^{2+}) en base a que el hidrogel presenta mayor

afinidad para enlazar el agua que a los iones, de manera que al absorber el agua origina una mayor concentración de iones en la solución restante.

En vista que se detectó la presencia de sedimento en el agua residual, como producto de los desechos efectuados en la empresa, se modificó el tratamiento previo de las aguas: antes de colocarla en contacto con los diferentes hidrogeles se le agregó HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, para tratar de disociar iones metálicos que pudieran estar presentes. El resultado fue una mayor concentración de los iones presentes de Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} en el agua residual. Estos iones guardan relación con las actividades realizadas en la empresa durante el ensamblaje de los vehículos, como, por ejemplo la electrodeposición que libera altas cantidades de iones metálicos en las aguas residuales. La tabla 12 resume los resultados obtenidos al analizar los copolímeros de poli(AAm-co-AAc) y los hidrogeles semi-IPN poli(AAm)/Q.

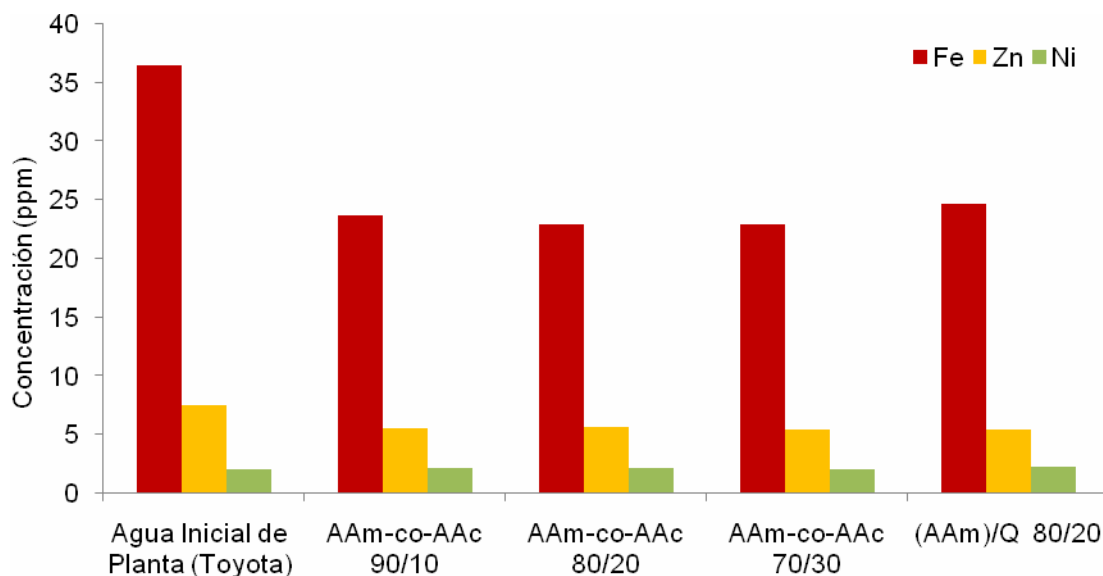


Figura 60. Concentraciones de Fe^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+} en las aguas procedentes de la planta de producción antes y después de ser tratada con los diferentes polímeros hidrogeles.

La figura 60 refleja mejor la disminución considerable (del 37%) que se detectó en la concentración de iones Fe^{2+} , y una reducción menos pronunciada en la

concentración de iones Zn^{2+} , después de haber estado en contacto con polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AAc) sintetizados en la proporción de alimentación 90/10 hasta 70/30; así como también por el hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 80/20. Para el caso de los iones metálicos como Ni^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} las concentraciones no se vieron afectadas durante el estudio realizado.

Tabla 12. Concentraciones de los iones metálicos presentes en las aguas residuales de la empresa “Toyota”, antes y después de ser tratadas con los hidrogeles estudiados.

HG	Cationes	Concentración (ppm)				
		Fe^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
Agua Inicial de Planta de Producción (Toyota)		36,540	7,501	2,109	1,113	0,274
poli(AAm-co-AAc) 90/10		23,670	5,620	2,164	1,212	0,378
poli(AAm-co-AAc) 80/20		23,000	5,642	2,180	1,212	0,290
poli(AAm-co-AAc) 70/30		22,940	5,426	2,100	1,168	0,289
poli(AAm)/Q 80/20		24,730	5,504	2,275	1,221	0,335
Agua Procesada en la Planta de Tratamiento (Toyota)		ND	ND	ND	0,704	0,457

ND: no detectado, Aguas tratadas con HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Caracterización de iones metálicos a través del equipo de dispersión de energía de rayos-X acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDX).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos por el estudio de

superficies. A partir de él se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. En el analizador por dispersión de energía de rayos X (EDX) la radiación utilizada son los rayos X característicos que emite la muestra como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de esta radiación proporciona una información analítica sobre la composición de ciertas zonas de la muestra, dando como resultado un análisis semicuantitativo unido a las diferentes imágenes en la micrografía obtenida por el MEB.

Este tipo de caracterización semicuantitativa permite determinar cantidades relativas de elementos metálicos presentes en los polímeros hidrogeles analizados. Estos estudios se realizaron para complementar los resultados obtenidos a partir de la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

La absorción efectiva de cobre por parte de los hidrogeles de poli(acrilamida) y de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación AAm/AM 80/20 y 70/30, se comprobó a través de los análisis MEB-EDX (figura 61, 62 y 63).

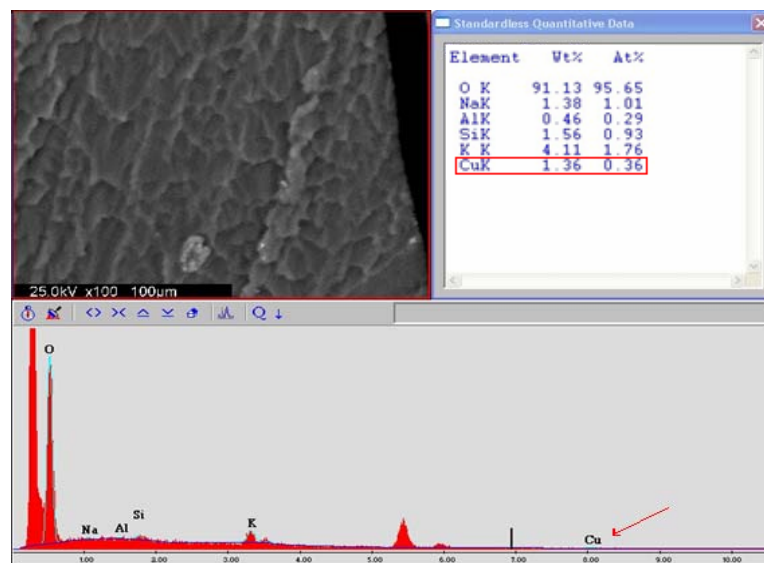


Figura 61. Análisis MEB-EDX del poli(acrilamida) que estuvo sumergido en la solución de sulfato de cobre.

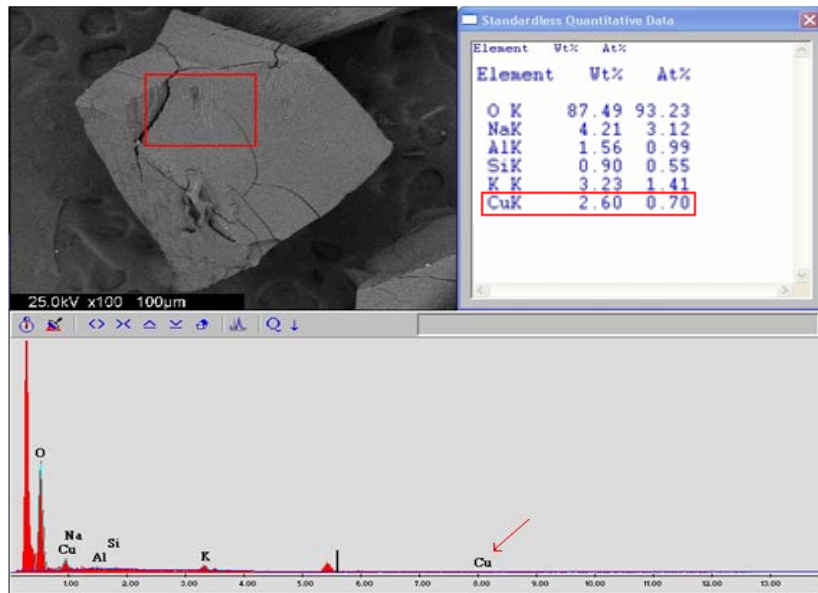


Figura 62. Análisis MEB-EDX del poli(AAm-co-AM) 70/30 que estuvo sumergido en la solución de sulfato de cobre.

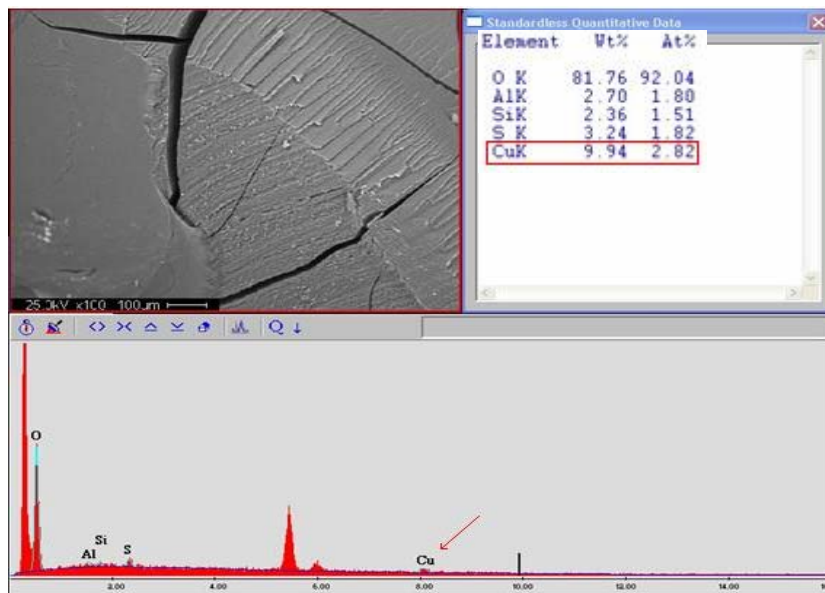


Figura 63. Análisis MEB-EDX del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 90/10 que estuvo sumergido en la solución de sulfato de cobre.

Las figuras 61, 62 y 63, además de los análisis MEB-EDX, muestran la micrografía de la superficie donde se aplica el haz de electrones. Los porcentajes de

cobre captados por los hidrogeles oscilaron entre un 1,36% y 9,94% (tabla 13). El porcentaje más alto corresponde a la absorción que presentó el hidrogel semi-IPN sintetizado con 10% de quitosano. Por el contrario el valor más bajo corresponde al hidrogel de poli(AAm) puro.

Se observó que el porcentaje de este metal determinado por este método aumentó a medida que se incrementó la proporción de ácido maleico en el hidrogel. El alto porcentaje de cobre absorbido por el hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 90/10, ratifica indudablemente, la alta propiedad que presenta el quitosano para la captación de iones metálicos, en este caso el cobre, ya que arrojó un incremento del 630% en absorción al agregar solamente un 10% de quitosano (tabla 13).

La tabla 13 muestra de forma resumida los porcentajes del metal cobre presentado en cada uno de los hidrogeles estudiados.

Tabla 13. Cantidad de cobre medida por MEB-EDX en diferentes hidrogeles.

Cu^{2+}	
HG	% masa
poli(AAm)	1,36
poli(AAm-co-AM) 80/20	1,62
poli(AAm-co-AM) 70/30	2,60
poli(AAm)/Q 90/10	9,94

AAm: acrilamida, AM: ácido maleico, Q: quitosano

Respecto a los análisis MEB-EDX para los hidrogeles sometidos a la absorción de iones metálicos níquel (Ni^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), los resultados se resumen en la tabla 14.

Tabla 14. Cantidades de níquel y magnesio medidas por MEB-EDX en diferentes hidrogeles.

HG	Elemento	% masa
poli(AAm)	Ni	2,77
poli(AAm)/Q 90/10		6,03
poli(AAm)	Mg	4,68
poli(AAm)/Q 90/10		4,19

AAm: acrilamida, Q: quitosano

Como demuestran los resultados de la tabla 14, se evidencio la absorción de los iones metálicos de Ni^{2+} y Mg^{2+} por parte de los polímeros hidrogeles. Aunque los resultados obtenidos por ICP-OES indicaron un leve aumento en la concentración inicial de las soluciones después de haber estado en contacto con estos polímeros, estos resultados indican la absorción efectiva de estos iones metálicos, que está acompañada con la competencia que ejercen las moléculas de agua de la solución por formar puentes de hidrógeno con los diferentes grupos hidrofílicos presentes en el interior del hidrogel (Bejarano *et al.*, 2007).

Los análisis MEB-EDX no solo se limitaron a hidrogeles que fueron sumergidos en soluciones de sulfato de cobre, de níquel y magnesio, sino también en el agua residual de producción extraída de la empresa Toyota.

Se evaluaron mediante los análisis MEB-EDX hidrogeles de poli(AAm-co-AM) sintetizados en proporciones de alimentación AAm/AM de 100/0, 80/20 y 70/30, que estuvieron sumergidos en las aguas residuales de producción (figura 64 y 65).

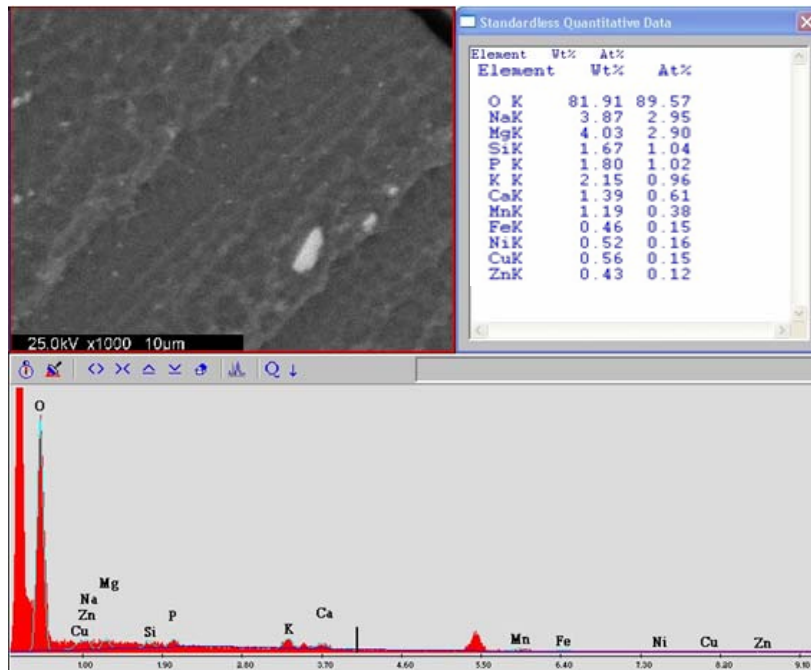


Figura 64. Análisis MEB-EDX del hidrogel de poli(acrilamida) que estuvo sumergido en el agua residual de producción de Toyota.

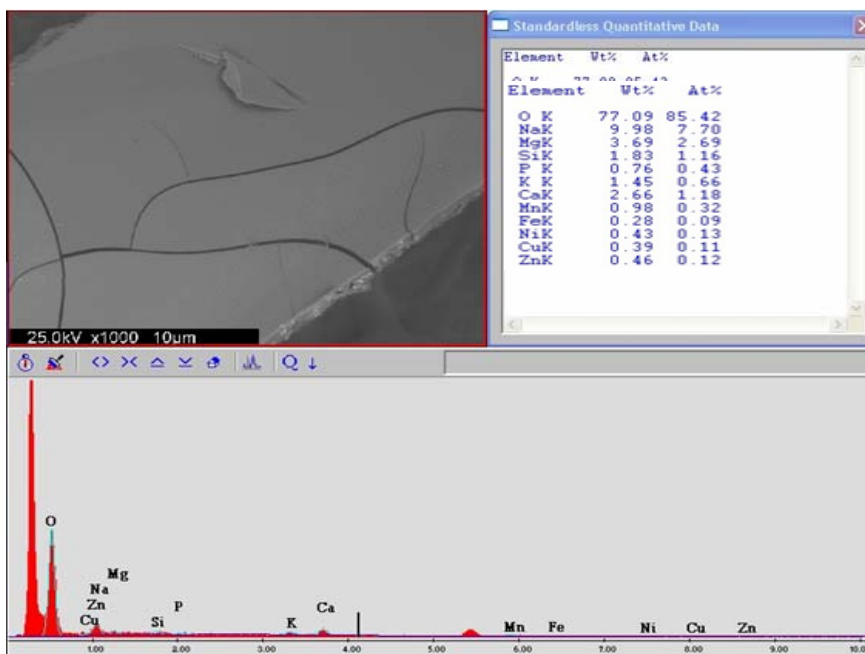


Figura 65. Análisis MEB-EDX del hidrogel poli(AAm-co-AM) 80/20 que estuvo sumergido en el agua residual de producción de Toyota.

Los análisis MEB-EDX de estos hidrogeles arrojaron una gama de elementos, expresada en porcentajes en masa y porcentaje atómico. El hidrogel de poli(acrilamida) a pesar de no disminuir la concentración de iones Fe^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} en el agua residual de acuerdo a los resultados obtenidos por ICP-OES, presentó en el área analizada la presencia de estos elementos, ratificando una vez más la teoría de la competencia que existe en el interior del hidrogel entre los iones metálicos y las moléculas de agua, por formar enlaces de hidrógeno con los grupos hidrófilos.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 15. De estas medidas se desprende una alta afinidad del hidrogel de poli(AAm-co-AM) por el sodio (Na) y el magnesio (Mg), incrementándose la absorción de calcio (Ca) con el contenido de ácido maleico (AM) en el hidrogel.

Tabla 15. Concentraciones medidas por MEB-EDX de elementos presentes en hidrogeles de poli(AAm-co-AM) 100/0, 80/20 y 70/30, después de ser sumergidos en aguas residuales.

	poli(AAm)	poli(AAm-co-AM) 80/20	Poli(AAm-co-AM) 70/30
Cationes	% masa	% masa	% masa
Na^{2+}	3,87	9,98	4,28
Mg^{2+}	4,03	3,69	3,03
K^{+}	2,15	1,45	2,26
Ca^{2+}	1,39	2,66	4,53
Mn^{2+}	1,19	0,98	0,98
Fe^{2+}	0,46	0,28	ND
Ni^{2+}	0,52	0,43	0,18
Cu^{2+}	0,56	0,39	ND
Zn^{2+}	0,43	0,46	0,51

ND:no detectado

Morfología de los hidrogeles caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Este estudio permite determinar y observar los detalles de la estructura interna que forma la red entrecruzada en especial poder medir los tamaños de poro que alcanzan los hidrogeles en el estado hidratado. El análisis morfológico es importante porque permite predecir el proceso de hidratación y absorción de estos materiales y todas las propiedades que dependen de las dimensiones de los poros.

La figura 66, muestra micrografías del hidrogel de poli(acrilamida). La exposición de las zonas internas de estos polímeros hidrogeles refleja una estructura tridimensional bien definida. Para este hidrogel el tamaño de poro, parámetro importante para facilitar o dificultar la difusión tanto de líquidos como de iones metálicos al interior de la estructura, muestra un tamaño promedio de $0,6 \mu\text{m}$, no obstante la figura 67 presenta el histograma de tamaños obtenidos a partir de 200 medidas realizadas a las micrografías MEB de la figura 66.

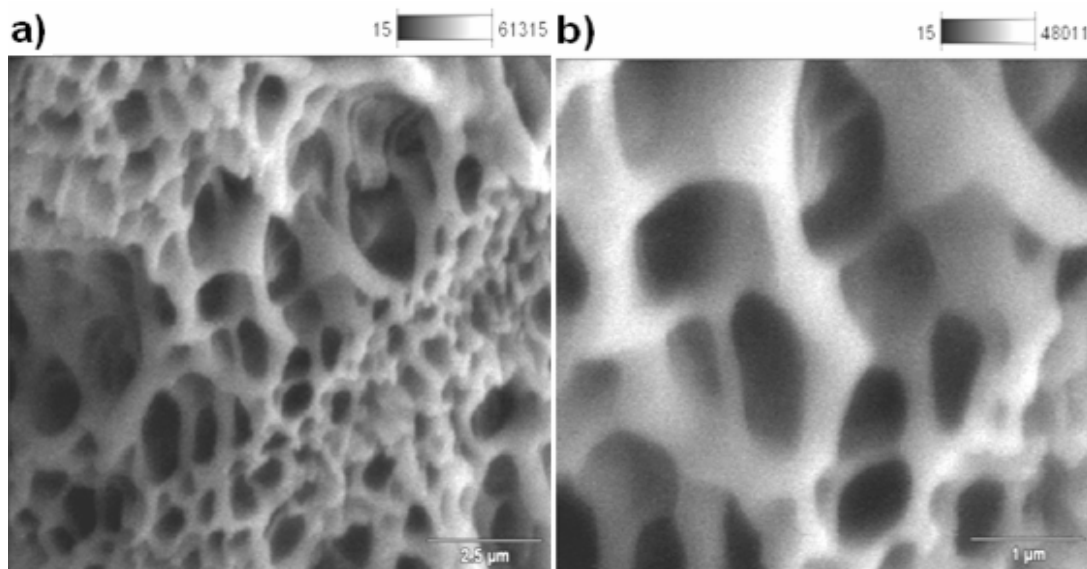


Figura 66. Micrografías MEB del hidrogel de poli(acrilamida).

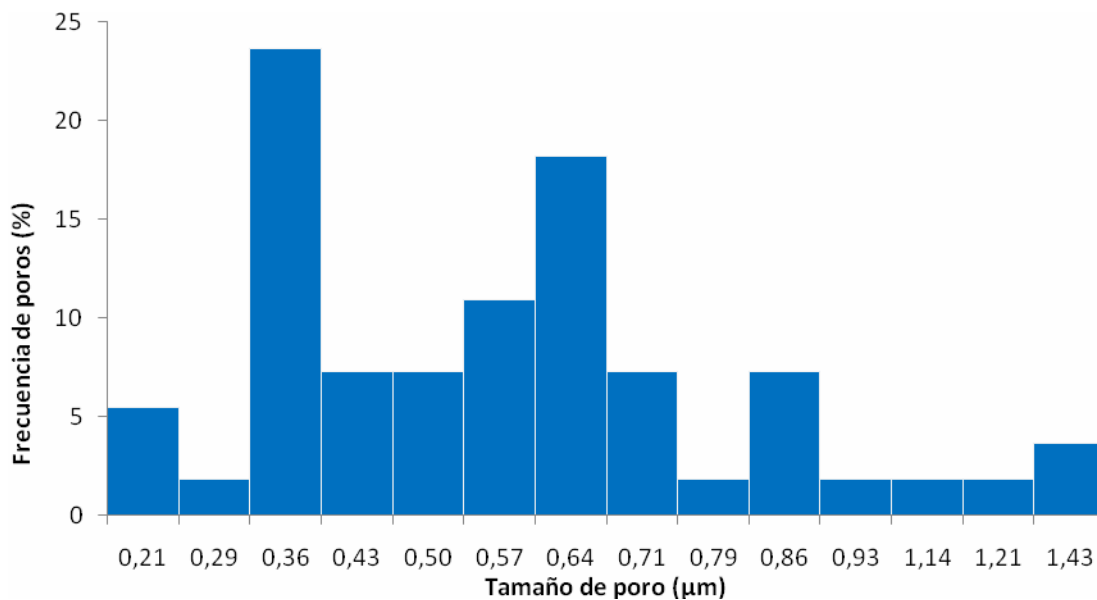


Figura 67. Histograma de tamaños de poros del hidrogel de poli(acrilamida).

De acuerdo a la figura 67, el hidrogel de poli(acrilamida) muestra una alta frecuencia de poros entre 0,36 y 0,64 μm (alrededor de un 23,64% y un 18,18% respectivamente). En la micrografía de la figura 66b se puede apreciar la presencia de tamaños homogéneos, no obstante se detectaron zonas con poros más grandes pero inferiores a 2 μm (figura 66a).

El hidrogel de poli(acrilamida) se tomó como un patrón comparativo para observar, los cambios, cuando se copolimeriza ó se agrega un nuevo polímero durante la síntesis de los hidrogeles copolímeros y de redes semi-interpenetradas con la acrilamida.

En este sentido las figuras 68 y 69 muestran algunas de las micrografías MEB obtenidas para polímeros hidrogeles de poli(AAm-co-AM) y poli(AAm-co-AAc) ambas en proporción de alimentación AAm/ácido de 90/10.

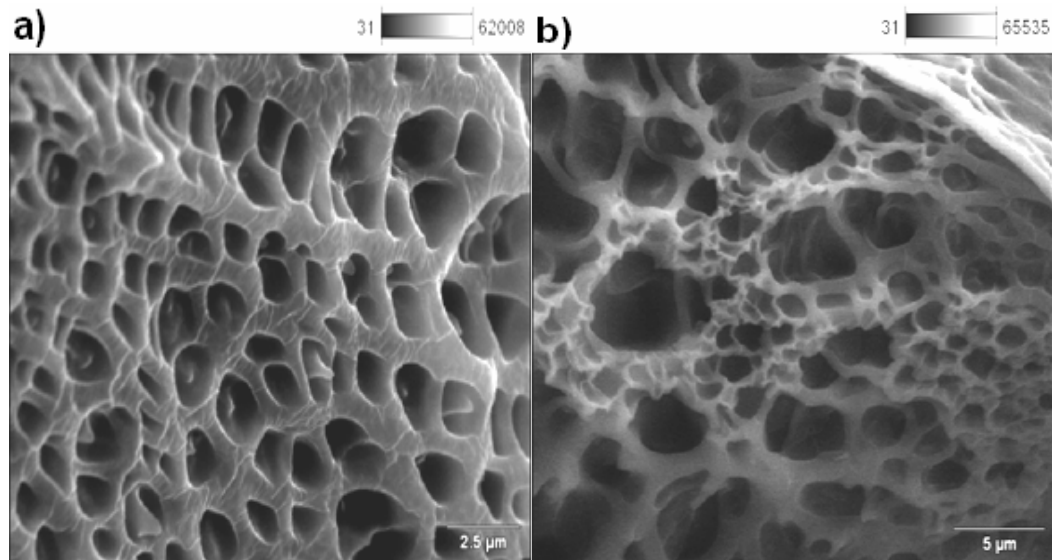


Figura 68. Micrografías del hidrogel poli(AAm-co-AM) 90/10.

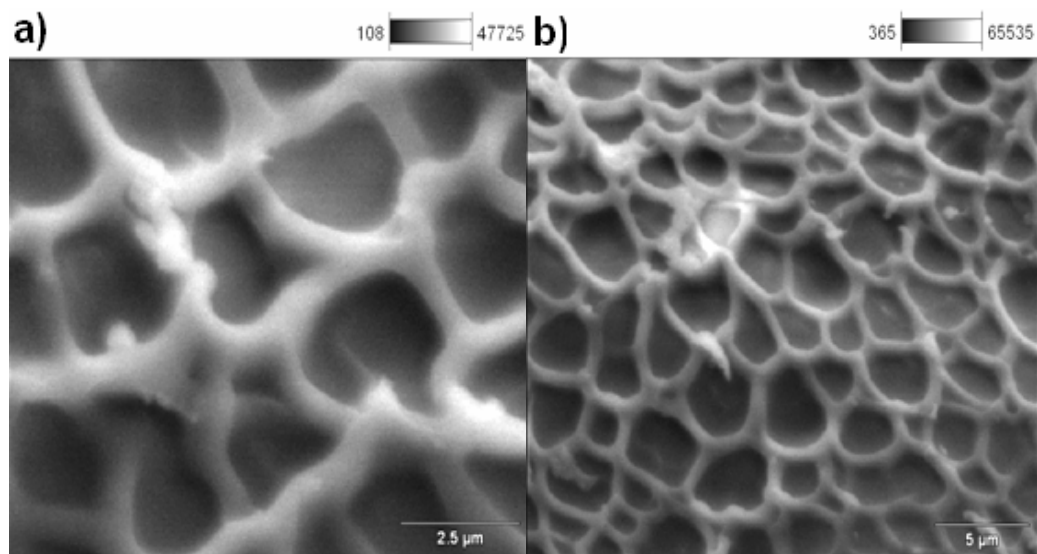


Figura 69. Micrografías del hidrogel poli(AAm-co-AAc) 90/10.

Al observar las micrografías de ambos polímeros hidrogeles (figura 68 y 69), se aprecia que las dimensiones de los poros son superiores a las del hidrogel de poli(acrilamida) como resultado de la incorporación de un nuevo monómero en las cadenas del copolímero resultante.

Entre los copolímeros hidrogeles también se observan ciertas diferencias, en la estructura formada y el tamaño de poro encontrado: el hidrogel de poli(AAm-co-AAc) 90/10 presentó un tamaño de poro superior al hidrogel de poli(AAm-co-AM) 90/10. Además, se puede apreciar que los tamaños de poro tienen una distribución más homogénea para el hidrogel de poli(AAm-co-AAc), en comparación con el hidrogel de poli(AAm-co-AM). Este último hidrogel presenta una distribución en el tamaño de poro muy amplia y heterogénea, observándose tamaños de poro superior a los 5 μm . Estas diferencias podrían explicarse en base a que el ácido maleico (AM) presenta en su estructura dos (2) grupos ácidos carboxílicos (-COOH) que pueden originar impedimento estérico y ocasionar cambios geométricos en la macroestructura.

Los histogramas para ambos copolímeros reflejan las diferentes frecuencias en los tamaños de poros medidos (figura 70 y 71). En ellos se nota claramente que el hidrogel de poli(AAm-co-AAc) presentó una alta frecuencia de tamaños de poro de 2,5 μm (23%), seguido de tamaños entre 1,67 μm y 3,33 μm (con un 16% y 15% respectivamente). Sin embargo el poli(AAm-co-AM) llega a alcanzar tamaños de poros de 7 μm , manteniendo alta frecuencia de tamaños de poros entre 1 y 1,4 μm (alrededor de 34,5%).

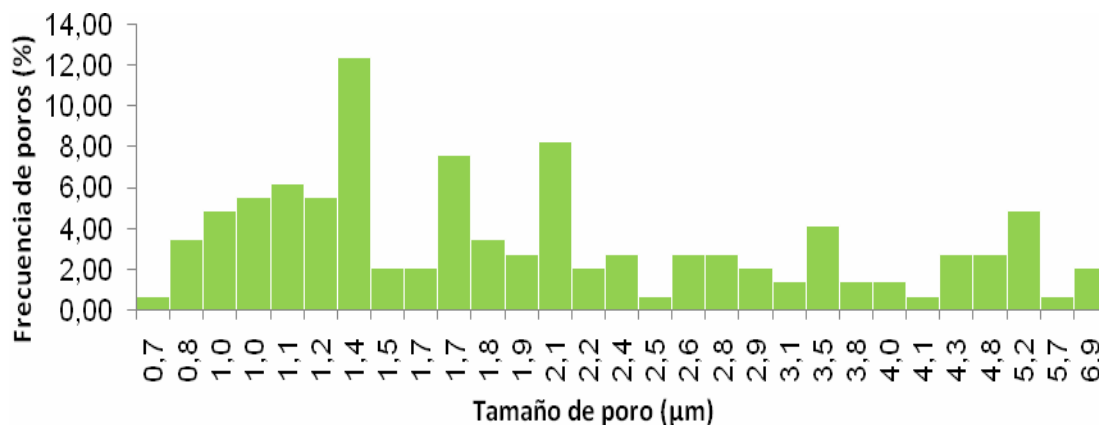


Figura 70. Histograma de tamaños de poros del hidrogel de poli(AAm-co-AM) 90/10.

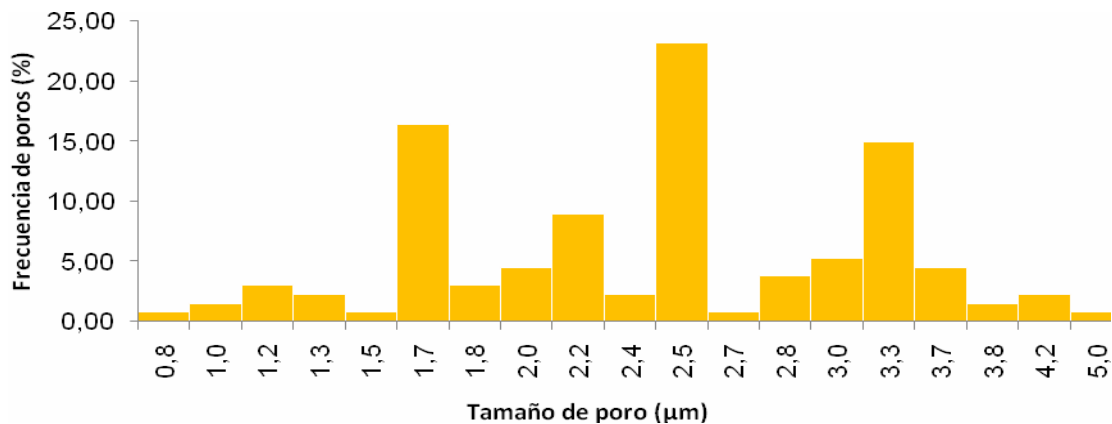


Figura 71. Tamaños de poros aproximados que presenta el hidrogel de poli(AAm-co-AAc) 90/10.

Siguiendo con los estudios morfológicos de los hidrogeles, a continuación se presentan los hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/Q con 10% y 20% de uno de los polímeros naturales más prometedores en la actualidad, por su biocompatibilidad en estudios biomédicos y bioambientales.

Las figuras 72 y 73 presentan micrografías de poli(AAm)/Q en proporción 90/10 y 80/20.

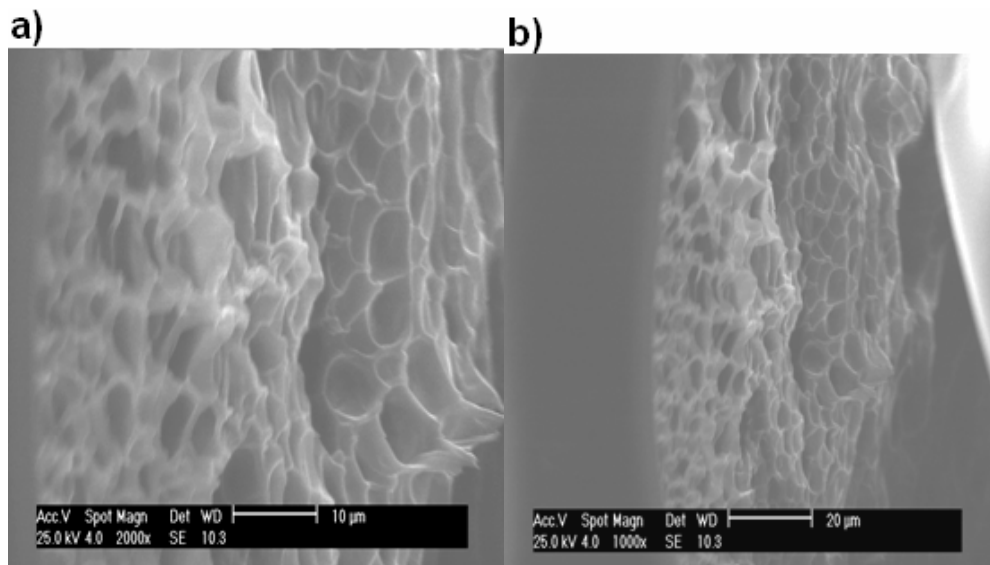


Figura 72. Micrografías MEB del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 90/10.

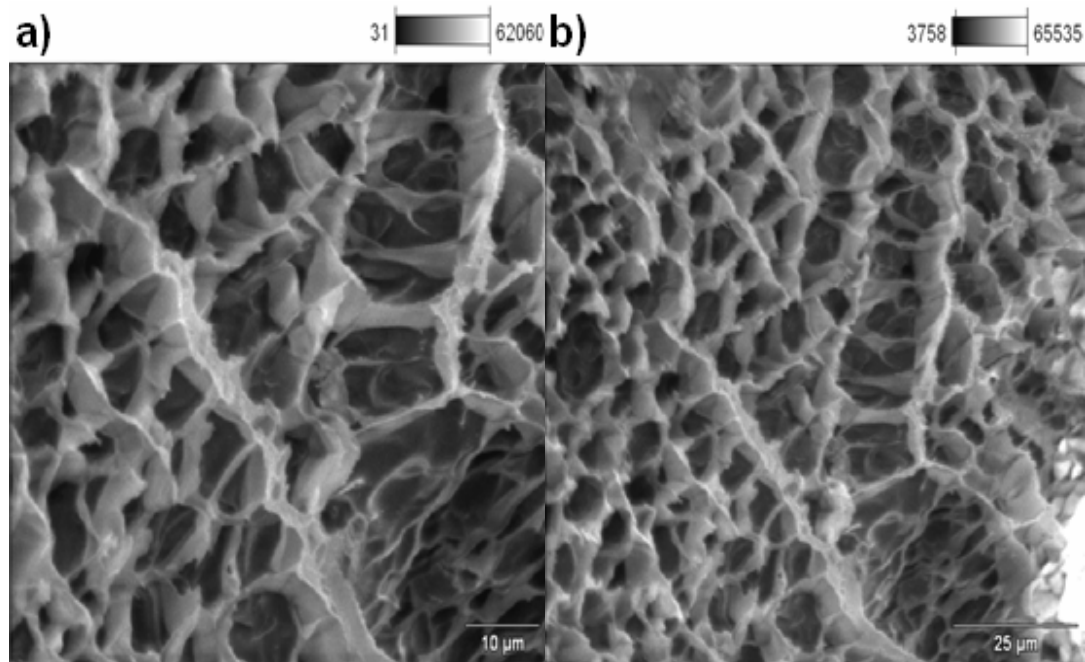


Figura 73. Micrografías MEB del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 80/20.

Ambas figuras (72 y 73), muestran una macroestructura tridimensional producto de los entrecruzamientos, muy similar a los polímeros convencionales descritos anteriormente. No obstante, los polímeros semi-IPN muestran una característica muy exclusiva, la cual es el tamaño de poro encontrado y el recubrimiento observado alrededor de toda la red tridimensional. Se postula que este recubrimiento observado es ocasionado por el polímero natural quitosano, que puede mezclarse con la red tridimensional entrecruzada de poli(AAm), tal como se esquematizó en la figura 2. Estos hidrogeles muestran también una alta frecuencia de poros pequeños en el interior de los poros grandes principales, por ejemplo, el hidrogel semi-IPN AAm/Q 80/20 arrojó tamaños de poros superiores a los 10 µm con una alta cantidad de poros más pequeños en su interior.

La distribución porcentual de los diferentes tamaños de poros encontrados en las micrografías, se representó por medio de histogramas (figura 74 y 75).

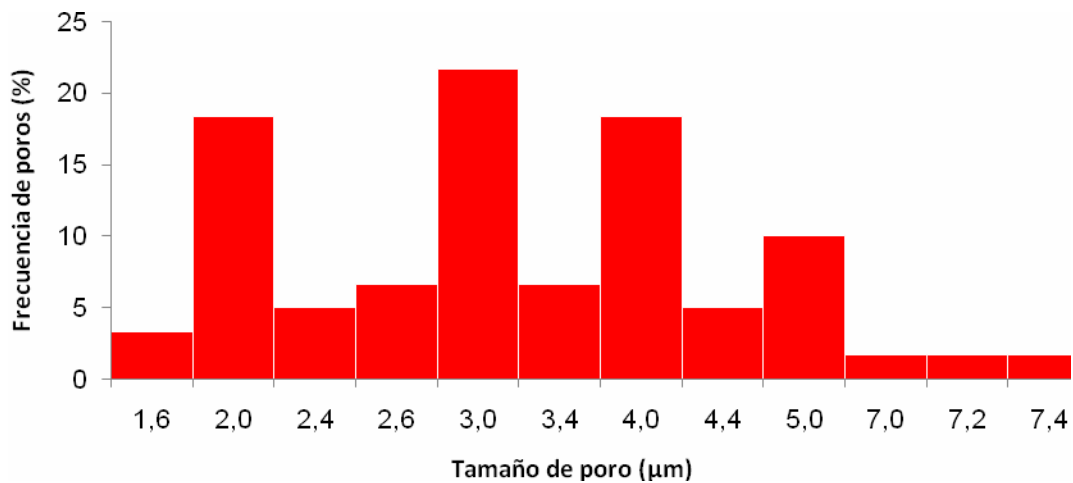


Figura 74. Histograma de tamaños de poros del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 90/10.

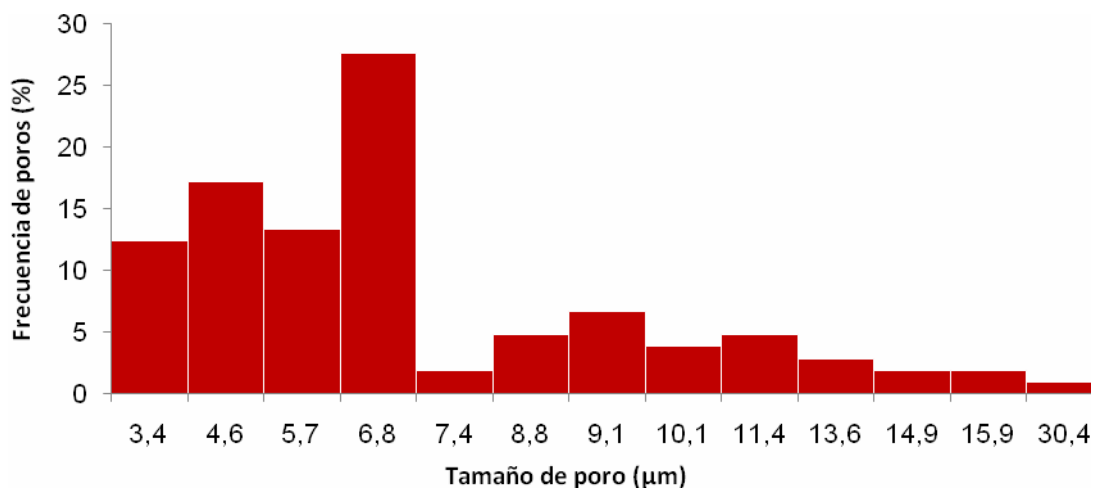


Figura 75. Histograma de tamaños de poros del hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 80/20.

Según la figura 74, el polímero hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 90/10, alcanza tamaños de poros hasta de 7,4 μm, sin embargo su alta población porcentual en poros se ubica entre 2 y 4 μm.

De forma similar, este fenómeno es observado en el estudio realizado al hidrogel semi-IPN poli(AAm)/Q 80/20, mostrado en la figura 75, donde alcanzan

tamaños de poros superiores a los 10 μm , la mayor cantidad de poros para este tipo de hidrogel se midió entre 3,4 y 6,8 μm , cuya relación porcentual suma alrededor del 70%. Es importante resaltar que la mayoría de estos poros, se ubican en el interior de los poros más grandes en toda la red tridimensional.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron vía adición hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido maleico) y poli(acrilamida-co-ácido acrílico), con variación de acrilamida desde 60 hasta 100% m/m , así como también hidrogeles semi-IPN de poli(acrilamida)/quitosano con bajos contenidos de quitosano.

Todos los hidrogeles estudiados mostraron buena reproducibilidad en las medidas de la capacidad de absorción. Manteniéndose los valores dentro de un rango de error del 5%, lo que indica confiabilidad en la síntesis.

De igual manera, todos los hidrogeles sintetizados reflejaron a través de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, bandas de absorción características de los enlaces presentes en los polímeros que se formaron en cada uno de los hidrogeles.

La capacidad de absorción máxima de agua o grado de hinchamiento (m) para cada uno de los hidrogeles estudiados, reflejó un aumento a medida que contenido de acrilamida fue disminuido, registrándose el mayor resultado por el copolímero de poli(acrilamida-co-ácido maleico) (60/40) con una masa total de 14,8245 g a partir de una masa inicial en estado xerogel de 0,1004 g.

De acuerdo al estudio cinético, los copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido maleico) mantuvieron un crecimiento en la rapidez de absorción (k) a medida que el contenido de acrilamida fue disminuido, sin embargo los hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida)/quitosano mostraron lo contrario cuando disminuyó el contenido de acrilamida en el hidrogel, se refleja menor rapidez en alcanzar el equilibrio de absorción.

Todos los copolímeros estudiados en proporción 60/40, al igual que el semi-IPN a base de quitosano en proporción 80/20, demostraron buena captación de iones Cu^{2+} y Ni^{2+} y con menor absorción los iones Mg^{2+} , en sales de sulfato.

Los resultados de ICP-OES y MEB-EDX demostraron buena absorción de cobre, níquel y magnesio en aguas residuales industriales por parte del biopolímero poli(acrilamida)/quitosano. Por su parte, los copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido maleico) lograron bajar la concentración de iones Mg^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} en las aguas residuales, mientras que los copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) disminuyeron considerablemente la concentración de iones Fe^{2+} en aguas residuales tratadas con HNO_3 y con absorción más baja hacia iones Zn^{2+} .

Los tamaños de poros de mayores dimensiones se encontraron en los hidrogeles semi-IPN de poli(acrilamida)/quitosano 80/20 y 90/10, así como también en copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido maleico) 90/10. Por su parte, los copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) 90/10 presentaron tamaños de poros muy homogéneos dentro de un rango de 1,7 a 3,7 μm .

ABREVIATURAS

HG: Hidrogel.

AAm: Acrilamida.

AM: Ácido maleico

AAc: Ácido acrílico.

Q: Quitosano

NNMBA: N,N-metienbisacrilamida.

Semi-IPN: Redes semi-interpenetradas.

Poli(AAm): Poli(acrilamida).

Poli(AAm-co-AM): Poli(acrilamida-co-ácido maleico).

Poli(AAm-co-AAc): Poli(acrilamida-co-ácido acrílico).

Poli(AAm)/Q: Poli(acrilamida)/quitosano.

BIBLIOGRAFÍA

Aguilera, R. 2004. *Caracterización físico-química de la capacidad absorbente de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maléico y ácido acrílico*. Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

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.

Chen, H. y Wang, A. 2009. Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgitite composite. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 223-231.

Díaz, E.; Villarán, M.; Río, F.; Ramírez, A. y Ibarreta, L. 2007. Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} y Co^{2+} . *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8 (1): 20-37.

Escobar, J.; García, D.; Valerino, A.; Zaldivar, D. y Katime, I. 2001. Influencia de la temperatura y la composición en el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli (N-isopropilacrilamida-co-N,N-dimetilacrilamida). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3 (1).

García, D.; Escobar, J.; Bada, N. y Casquero, J. 2005. Estudio de la transición crítica a temperaturas bajas en hidrogeles termosensibles. *Ingeniería Electrónica, Automática y Comunicaciones*, XXVI (1): 42-45.

Hoffman, A. 2002. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43: 3-12.

Katime, I. y Rodríguez, E. 2001. Absorption of metal ions and swelling properties of poly (acrylic acid-co-itaconic acid) hydrogels. *Journal Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry*, A38 (5&6), 543 – 558.

Kayaman, N.; Hamurcu, E.; Uyanik, N. y Baysal, B. 1999. Interpenetrating hydrogel networks based on polyacrylamide and poly(itaconic acid): synthesis and characterization. *Macromol Chemistry Physics*, 200: 231-238.

Kaşgöz, A.; Kaşgöz, H.; Şahin, Ü.; Temelli, T. y Bayat, C. 2006. Hydrogels with acid groups for removal of copper (II) and lead (II) ions. *Polymer- Plastics Technology and Engineering*, 45: 117-124.

Kaşgöz, H.; Özgümüş, S. y Orbay, M. 2005. Investigation of metal ion removal selectivity properties of the modified polyacrylamide hydrogels prepared by transamidation and Hofmann reactions. *Journal Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry*, 42: 1287–1298.

Karadağ, E.; Üzüm, Ö. y Saraydin, D. 2002. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *European Polymer Journal*, 38: 2133-2141.

Lárez, C. 2006. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*, 1 (2): 15-21.

Lárez, C.; Urbina, C.; López, P.; Perdomo, G.; Pérez, M.; Ledezma, J.; Martínez, Y. e Hidalgo, B. 2004. *Polímeros y otros materiales: conceptos básicos y aplicaciones*. Escuela Internacional de Polímeros. Mérida, Venezuela.

Maziad, N. 2004. Radiation polymerization of hydrophilic monomers for producing hydrogel used in waste treatment processes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43: 1157–1176.

Martínez-Ruvacalba, A.; Sánchez, J.; Becerra, F.; Cruz, L. y González, A. 2009. Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels. *eXPRESS Polymer Letters*, 3: 25-32.

Mármol, Z.; Gutiérrez, E.; Páez, G.; Ferrer, J. y Rincón, M. 2006. Desacetilación termoalcalina de quitina de conchas de camarón. *Multiciencias*, 4 (2).

Muzzarelli, R. 2009. Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids. *Carbohydrate Polymers*, 77: 1-9.

Navarro, A.; Ramos, K.; Campos, K. y Maldonado, H. 2006. Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7 (2).

Rojas de Gáscue, B.; Aguilera, R.; Prin, J.; Cequea, H.; Cumana, J.; Rosales, E. y Ramírez, M. 2004. Estudio de la germinación de semillas de tomate en suelos áridos extraídos de la Península de Araya (Venezuela) al utilizar polímeros de tipo hidrogeles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5 (1): 17-27.

Rojas de Gáscue, B.; Ramírez, M.; Aguilera, R.; García, A.; Prin, J.; Lias, J.; Torres, C. y Katime, I. 2007. Hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico y

monoitaconato de octilo: síntesis, capacidad absorbente y variaciones de pH en soluciones de sulfato de cobre. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia*, 30: 74-84.

Rojas de Gáscue, B.; Ramírez, M.; Aguilera, R.; Prin, J. y Torres, C. 2006. Los hidrogeles poliméricos como potenciales reservorios de agua y su aplicación en la germinación de semillas de tomate en diferentes tipos de suelos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7 (3): 199-210.

Rojas de Gáscue, B.; Prin, J.; Ramírez, M.; García, A.; Arenas, F.; Bejarano, L.; Aguilera, R. y Katime, I. 2008. Síntesis y caracterización de hidrogeles copoliméricos obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico y ácido acrílico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9 (3): 158-163.

Rojas de Gáscue, B.; Ramírez, M.; Prin, J.; Torres, C.; Bejarano, L.; Villarroel, H.; Rojas, L.; Murillo, M. y Katime, I. 2010. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30 (1): 28-39.

Rohindra, D.; Nand, A. y Khurma, J. 2005. Swelling properties of chitosan hydrogels. *Department of Chemistry, the University of the South Pacific*. Suva, Fiji.

Santoni, N.; Matos, M.; Müller-Karger, C.; Nicola, H.; Sabino, M. y Müller, A. 2008. Caracterización de hidrogeles de quitosano entrecruzados covalentemente con genipina. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9 (3): 326-330.

Sasia, P.; Vásquez, J.; Parada, L.; Rosales, C.; López, F.; Lárez, C.; Katime, I.; Urbina, C.; Prin, J. y Hernández, G. 2004. *Polímeros: características, propiedades y nuevas aplicaciones*. Escuela internacional de polímeros. Mérida, Venezuela.

Sánchez, A.; Sibaja, M.; Vega, J. y Madrigal, S. 2007. Síntesis y caracterización de hidrogeles de quitosano obtenido a partir del camarón langostino (*pleuroncodes planipes*) con potenciales aplicaciones biomédicas. *Revista Internacional de Polímeros*, 8 (4): 241-267.

Schott, H. 1992. Kinetics of swelling of polymers and their gels. *Journal Pharmaceutical Science*, 81 (5): 467-470.

Şolpan, D.; Duran, S. y Torun, M. 2008. Removal of cationic dyes by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels in aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry*, 77: 447-452.

APENDICES

APÉNDICE A

El estudio de absorción en agua realizado al hidrogel de poli(AAm), generó los siguientes datos:

t (min)	m (g)
0	0,1002
10	0,1830
20	0,2215
30	0,2582
40	0,2982
50	0,3369
60	0,3835
90	0,4890
120	0,5766
150	0,6405
180	0,7052
240	0,7944
300	0,8631
360	0,9120
420	0,9573
480	0,9860
1440	1,1862
2880	1,1922
4320	1,2001
5760	1,2044
10140	1,2227

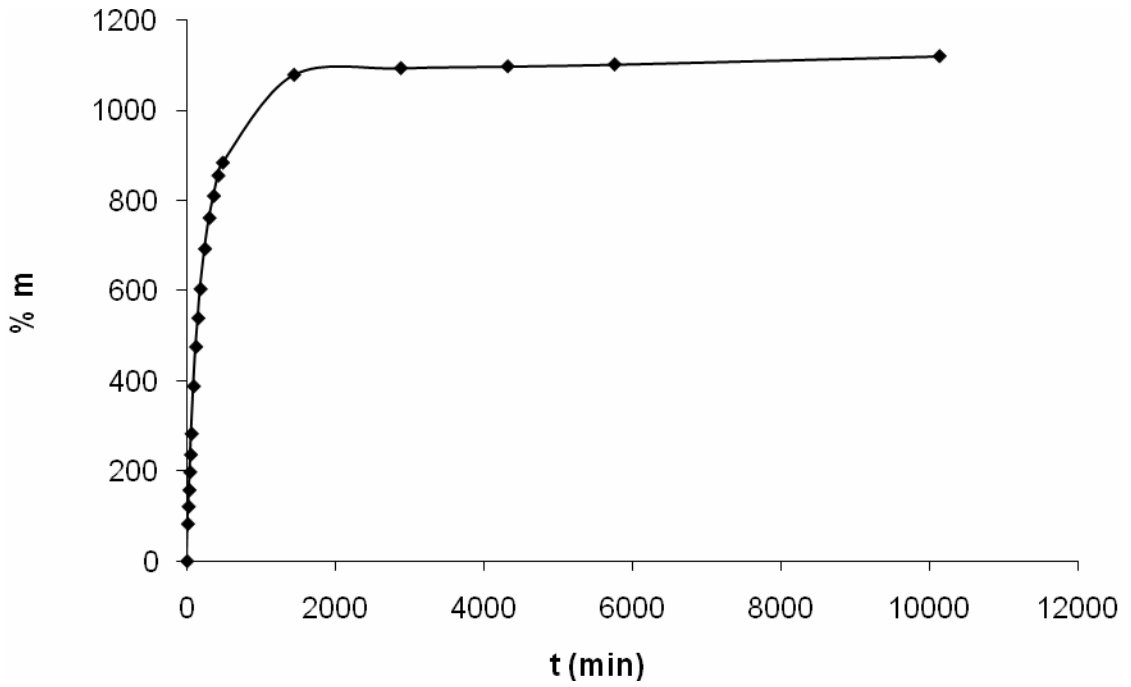
Luego al aplicar la siguiente ecuación de grado de hinchamiento:

$$\%m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad ,$$

donde m_t es la masa del hidrogel en un tiempo t , y m_0 es la masa del hidrogel seco o xerogel, se obtuvieron los siguientes resultados:

t (min)	%m
0	0,000
10	82,635
20	121,058
30	157,685
40	197,605
50	236,228
60	282,735
90	388,024
120	475,449
150	539,222
180	603,792
240	692,814
300	761,377
360	810,180
420	855,389
480	884,032
1440	1083,832
2880	1089,820
4320	1097,705
5760	1101,996
10140	1120,259

Al graficar los valores de grado de hinchamiento respecto al tiempo se obtuvo la siguiente isoterma para el hidrogel de poli(AAm):



De manera análoga se realizó para todos los hidrogeles en estudio.

APÉNDICE B

Para determinar los parámetros cinéticos, se empleó la siguiente ecuación de grado de hinchamiento, a las masas obtenidas respecto al tiempo de los hidrogeles, ya que favorece el estudio cinético de segundo orden:

$$\%m = \frac{m_t - m_0}{m_t} \times 100 ,$$

Seguidamente, se dividió el tiempo (t) entre el grado de hinchamiento (%m) para graficar la siguiente ecuación lineal propuesta por Schott que se ajusta para tiempos largos de absorción.

$$\frac{t}{\%m} = A + Bt ,$$

- Para tiempos largos $Bt \gg A$, será el recíproco de hidratación en el equilibrio y $B = 1/m_\infty$.
- Para tiempos muy cortos $A \gg Bt$ y A quedará proporcional al inverso de la rapidez de absorción, por lo tanto $A = 1/km_\infty^2$.

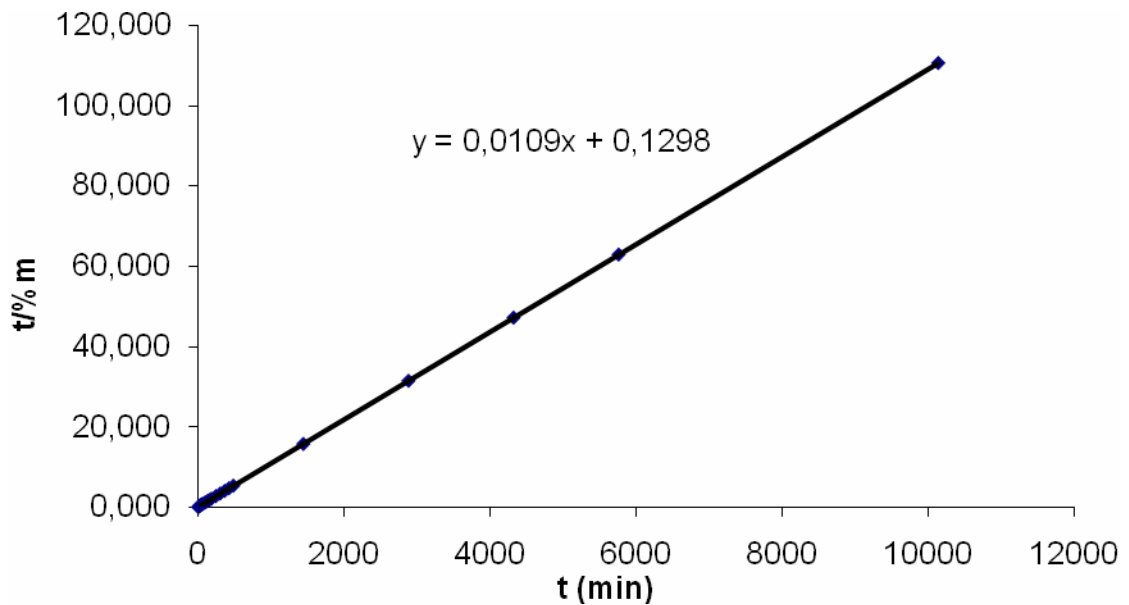
Sustituyendo A y B en la ecuación lineal se obtiene:

$$\frac{t}{\%m} = \frac{1}{km_\infty^2} + \frac{t}{m_\infty} ,$$

El estudio cinético de la poli(AAm) arrojó los siguientes resultados:

Tiempo (min)	%m	t/%m
0	0,000	0,000
10	45,246	0,221
20	54,763	0,365
30	61,193	0,490
40	66,398	0,602
50	70,258	0,712
60	73,872	0,812
90	79,509	1,132
120	82,622	1,452
150	84,356	1,778
180	85,791	2,098
240	87,387	2,746
300	88,391	3,394
360	89,013	4,044
420	89,533	4,691
480	89,838	5,343
1440	91,517	15,735
2880	91,623	31,433
4320	91,651	47,135
5760	91,681	62,827
10140	91,805	110,451

Al graficar $t/\%m$ versus el tiempo (t) se obtuvo el siguiente estudio cinético para la poli(AAm).



Como la pendiente $B = 0,0109$, entonces, se obtiene:

$$B = \frac{1}{m_{\text{xx}}} \Rightarrow m_{\text{xx}} = \frac{1}{B} = \frac{1}{0,0109} = 91,7431$$

Luego, como $A = 0,1298$ $m_{\text{xx}} = 91,7431$, se obtiene:

$$A = \frac{1}{k m_{\text{xx}}^2} \rightarrow k = \frac{1}{A m_{\text{xx}}^2} = \frac{1}{(0,1298)(91,7431)^2} = 0,0009$$

Como las unidades de A son: g hidrogel·min/g xerogel, entonces:

$$k = 0,0009 \frac{\text{g xerogel}}{\text{g hidrogel} \cdot \text{min}}$$

Para los demás hidrogel se realizó este estudio de manera análoga.

APÉNDICE C

Cálculos para la preparación de las sales metálicas.

Para preparar un volumen de 500 ml de sulfato de níquel a concentración de 70 mg·l, se cálculo de la siguiente manera:

$$\frac{70\text{mg de Ni}^{2+}}{1000\text{ml}} \times 500\text{ml} = 0,035\text{g Ni}^{2+}$$

Posteriormente, para el cálculo de los gramos de sal que se deben pesar para esta cantidad de g Ni²⁺ en el volumen deseado, se procedió de la siguiente manera:

$$M \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 280,77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M \text{Ni}^{2+} = 58,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{gNiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \frac{280,775\text{g NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \times 0,0035\text{g Ni}^{2+}}{58,71\text{g Ni}^{2+}}$$

$$\text{gNiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0,1674\text{g}$$

Se necesitan 0,1674g de sulfato de níquel heptahidratado para preparar un volumen de 500 ml a concentración de 70 mg·l⁻¹.

De igual manera se prepararon las demás sales metálicas.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	ESTUDIO DE POLÍMEROS HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE ACRILAMIDA, QUITOSANO Y DIFERENTES ÁCIDOS
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
RAFAEL JOSÉ RODRÍGUEZ SALAZAR	CVLAC	17.538.912
	e-mail	hidrorafagel@yahoo.es
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Hidrogel
Semi-IPN
Quitosano

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química de Coordinación

Resumen (abstract):

Se evaluó el desempeño de los hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida (AAM), quitosano (Q), ácido acrílico (AAc) y ácido maleico (AM). Los resultados obtenidos a través de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permitieron comprobar las bandas de absorción características de los distintos grupos funcionales presentes en los polímeros que formaron parte de los distintos hidrogeles. De acuerdo al estudio cinético y de hinchamiento, la disminución del contenido de AAM en cada tipo de hidrogel, favoreció el aumento del grado de hinchamiento, por lo tanto presentaron mayor contenido de agua en el equilibrio (m_{∞}). A partir de la espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se encontró una alta afinidad electrónica en iones de Cu^{2+} y Ni^{2+} hacia los hidrogeles copolímeros de poli(AAM-co-AM) y poli(AAM-co-AAc) con alto contenido de ácido. Adicionalmente, los análisis de dispersión de rayos X acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB-EDX) mostraron la absorción efectiva de cobre, níquel y magnesio en hidrogeles semi-IPN de poli(AAM)/Q (90/10). Finalmente la morfología analizada por MEB en los hidrogeles de poli(AAM) arrojó tamaños de poros promedio de 0,6 μm en alto porcentaje, además los copolímeros de poli(AAM-co-AM) (90/10) y poli(AAM-co-AAc) (90/10), presentaron mayores tamaños de poro (1,4 μm y 2,5 μm respectivamente). El poli(AAM-co-AM) alcanzó tamaños de 7 μm pero en bajo porcentaje. Los hidrogeles semi-IPN de poli(AAM)/Q presentaron tamaños de poros entre 2 y 7 μm .

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Rojas de Gáscue, Blanca	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	6.524.681
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2010	08	09
------	----	----

Lenguaje: Spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis – rodriguezr.doc	Application/Word

Alcance:

Espacial: Internacional (Opcional)

Temporal: Temporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio:

Química

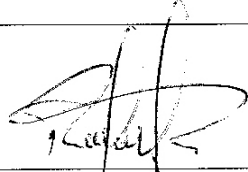
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

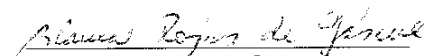
UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

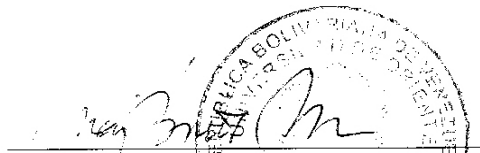
Los resultados de este trabajo se encuentran publicados, solo se otorga el derecho de ver el resumen.


Rafael Rodríguez


Blanca Rojas de Gáscue


Francisco López


Rita Tenía


**POR LA SUBCOMISION
DE TESIS**
