

## SÍNTESIS Y USO DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA PARA LA EVALUACION DE METALES BIODISPONIBLES EN AGUAS INTERSTICIALES DE LOS SEDIMENTOS DEL GOLFO DE CARIACO (VENEZUELA)

José Bucarito<sup>1,4</sup>, María Valentina Fuentes<sup>1,3</sup>, José Luis Prin<sup>1</sup>, Alexander García<sup>1,4</sup>, Luisa Rojas de Astudillo<sup>1,2</sup>, Esteban Barrios<sup>5</sup>, Blanca Rojas de Gásque<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>) Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Cumaná, Estado Sucre. Correo electrónico: [blanca\\_gascue@yahoo.com](mailto:blanca_gascue@yahoo.com)

<sup>2</sup>) Universidad de Oriente, Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Cumaná, Estado Sucre.

<sup>3</sup>) Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias, Departamento de Bioanálisis. Cumaná, Estado Sucre

<sup>4</sup>) Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre "Clodosbaldo Russián", Cumaná.

<sup>5</sup>) Laboratorio de Microscopía Electrónica. Departamento de Tecnología de Materiales Instituto Universitario de Tecnología "Dr. Federico Rivero Palacio" (I.U.T. – R.C.), Caracas

*Recibido: Agosto de 2013; Aceptado: Noviembre 2013*

### RESUMEN

En este trabajo se evaluó la absorción de metales biodisponibles mediante el uso de hidrogeles de poli(acrilamida) sumergidos en aguas intersticiales del *Golfo de Cariaco*. Los hidrogeles se sintetizaron mediante polimerización radical de acrilamida (AAM), usando como agente entrecruzante N,N-metilenbisacrilamida y como iniciador persulfato de amonio. En el hidrogel se midió la capacidad de absorción mediante su índice de hinchamiento que fue de 649% en agua de mar artificial. Se comprobó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), que tal comportamiento fue generado por su morfología de tipo "esponja", característica de una estructura superabsorbente. Se analizó la capacidad de los polímeros de interactuar con los iones presentes en las aguas de los sedimentos superficiales recolectadas en siete estaciones. Las concentraciones de los metales totales se cuantificaron mediante espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma (ICPOES), al igual que los metales de las aguas intersticiales retenidas en el hidrogel y las concentraciones de los metales de la fracción disuelta. Del análisis de las muestras en el equipo de ICPOES fueron cuantificados diferentes iones: Fe, Ni, Zn, Al, Cu, Mn y Pb. Las concentraciones de estos iones variaron significativamente, y la fracción de metales presente en el hidrogel demostró su capacidad para absorberlos parcial y selectivamente. Los resultados obtenidos mediante espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), de los polímeros que estuvieron sumergidos en el agua intersticial corroboraron las interacciones entre los grupos amidas de los hidrogeles con los iones metálicos presentes en el agua intersticial extraída del *Golfo de Cariaco*.

**Palabras Claves:** Hidrogeles, polimerización, *Golfo de Cariaco*, acrilamida, agua intersticial.

### ABSTRACT

In this study was evaluated the absorption of bioavailable metals by using polyacrylamide hydrogels immersed in interstitial waters of the *Gulf of Cariaco*. The hydrogels were synthesized by radical polymerization of acrylamide (AAM), using as crosslinking agent N, N-methylenebisacrylamide and ammonium persulfate as initiator. In the hydrogel was measured its ability to absorb by a swelling degree of 649% in artificial sea water. By scanning electron microscopy (SEM), was verified a morphology type "sponge", characteristic of a superabsorbent structure. The ability of polymers to interact with the ions present in the water of surface sediments collected from seven stations was analyzed. The concentrations of total metals were measured by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICPOES), like metals in interstitial water retained in the hydrogel and the metal concentration of the dissolved fraction. From the analysis of the samples in the ICPOES were quantified different ions: Fe, Ni, Zn, Al, Cu, Mn and Pb. The concentrations of these ions vary significantly, and the fraction of metals present in the hydrogel demonstrated its ability to absorb selectively. Spectroscopy results obtained by Fourier transform infrared (FTIR) of the polymers which were submerged in the interstitial water corroborated interactions between amide groups of the hydrogels with ions present in the interstitial water extracted in the *Cariaco's Gulf*.

**Keywords:** Hydrogels, polymerization, *Cariaco's Gulf*, acrylamide, interstitial water.

## INTRODUCCIÓN

Los sedimentos marinos son un conjunto de materiales sólidos no consolidados de diferentes tamaños de partículas depositadas en el fondo de los mares y océanos por los diferentes agentes de transporte. Contienen acumulaciones de minerales detríticos, minerales precipitados químicamente y sustancias de origen orgánico. Sus características geoquímicas y fisicoquímicas ayudan a comprender el sistema de corrientes, el estado de la condición óxido-reductora en el fondo, la densidad de la población de la fauna bentónica, la actividad de los microorganismos y la naturaleza del depósito sedimentario [1]. El agua existente entre sus intersticios es un asunto importante para la química ambiental, debido a que es un sitio muy activo química y microbiológicamente [2,3]. Además, es la ruta de más expedita para la ingestión de alimentos por lo tanto, puede permitir una fácil bioaccesibilidad de los contaminantes [2,4].

Por su parte, los geles son sólidos porosos, con una matriz continua formada por una red esquelética. El espacio entre las redes está lleno de un líquido, generalmente agua, por lo cual se denominan hidrogeles [5]. Son muy activos desde el punto de vista osmótico, por ello, se dice que físicamente son especies intermedias entre el estado sólido y el estado líquido, propiedad que ha incrementado exponencialmente en los últimos 15 años, el número de investigaciones de este tipo de materiales [6]. Dentro de las propiedades que hacen útiles a los hidrogeles se encuentran: capacidad de absorción, cinética de hinchamiento, permeabilidad para disolver solutos, propiedades superficiales (por ejemplo adhesividad), características mecánicas y propiedades ópticas [7–9]. Una de las propiedades más importantes de los hidrogeles es el grado de hidratación o índice de hinchamiento que estos presentan ya que las otras propiedades están directamente influenciadas por ésta [10,11].

La poliacrilamida reticulada conserva su naturaleza hidrófila y puede absorber una gran cantidad de agua y aumentar su volumen. Algunas de las ventajas que presentan los hidrogeles basados en acrilamida son su transparencia y estabilidad en un amplio intervalo de pH, temperatura y fuerza iónica [12].

Para tratar de reproducir los procesos de absorción y difusión de iones metálicos en el sedimento y en los organismos bénticos han sido considerados adecuados los hidrogeles. Por ello, estudios recientes han usado hidrogeles para estudiar iones metálicos lábiles [4, 13,14], Respecto a esto, *Man et al.* [15]. señalan que la difusión de los metales desde el agua intersticial hacia los hidrogeles es un indicativo de que algunas formas químicas de metales pueden ser biodisponibles.

En el presente trabajo de investigación, se evaluó la capacidad de los hidrogeles de poliacrilamida para absorber metales disueltos en el agua intersticial extraída de los sedimentos superficiales del *Golfo de Cariaco*, estado *Sucre (Venezuela)*. A partir de la síntesis, caracterización

y el estudio analítico de hidrogeles de acrilamida, antes y después de sumergirlos en el agua intersticial.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

**Síntesis de los hidrogeles.** El hidrogel utilizado para extraer los metales biodisponibles se preparó de la siguiente manera: se pesaron 2,0 g de acrilamida (AAm) y se disolvieron en 2 ml de agua destilada a temperatura ambiente (25°C). Luego, se pesaron 0,040 g de N,N-metilenbisacrilamida para preparar los hidrogeles con 2% de agente entrecruzante y 0,010 g de persulfato de amonio como iniciador. La mezcla se calentó por espacio de 6 horas, a 60°C, hasta que se garantizó la formación de los polímeros.

El hidrogel obtenido se cortó en forma de pastillas, las cuales se colocaron en agua desionizada durante 8 días, aproximadamente, cambiándose el agua cada 48 horas hasta que el pH del agua fue 7,00, para asegurar la eliminación de cualquier material residual que no hubiera reaccionado durante la síntesis. Posteriormente, las pastillas se dejaron secar hasta llevarlas al estado de xerogel [17].

**Grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua de mar.** El grado de hinchamiento se realizó en agua de mar artificial, la cual se preparó a partir de las soluciones A y B, cuya composición se presenta en la Tabla 1. El agua de mar se obtuvo adicionando lentamente la solución B a la solución A. La mezcla de las dos soluciones se agitó constantemente hasta que se logró una solución homogénea. Después de 24 horas, se filtró la solución, utilizando un filtro de membrana de 45 µm.

La determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles se realizó gravimétricamente por triplicado a temperatura ambiente (25°C) de la siguiente forma: se colocaron pastillas secas (xerogel) de 0,10 g, en un erlenmeyer que contenía 10 mL de agua de mar artificial. A intervalos fijos de tiempo fue extraída la pastilla, se secó cuidadosamente su superficie con papel de filtro, se pesó y se volvió a colocar en el agua de mar artificial. Este procedimiento se repitió hasta que no se observaron variaciones de la masa con el tiempo.

**Metales biodisponibles en el agua intersticial.** Con el fin de evaluar la capacidad de los polímeros de interactuar con los iones presentes en las aguas de los sedimentos superficiales, se recolectaron muestras de las siete estaciones especificadas en la Tabla 2, del sector conocido como el *Saco del Golfo de Cariaco* (Ver figura 1). La concentración de los metales disueltos se cuantificó en el agua de poro filtrada mediante espectrometría de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma (ICPOES).

Tabla 1. Preparación de agua de mar artificial a una salinidad de  $35 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$

<i>Solución A</i>		<i>Solución B</i>	
<i>Sales</i>	<i>Cantidad (g)</i>	<i>Sales</i>	<i>Cantidad (g)</i>
NaCl	23,9000	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	9,0600
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10,8300	NaHCO <sub>3</sub>	0,2000
CaCl <sub>2</sub> anhidro	1,1500	NaF	0,0003
SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,0040	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,0027
KCl	0,6820	Agua destilada	100 mL
KBr	0,0990		
Agua destilada	856 mL		

El método utilizado para extraer los metales biodisponibles fue una adaptación del método descrito por *Man et al.* (2004) [15]: Una pastilla de poliácridamida (xerogel) de 0,10 g fue colocada en 10 ml de agua intersticial por espacio de 24 horas con agitación. La concentración de los metales disueltos que quedaron en el agua fue determinada en el ICPOES, marca *Perkin Elmer* modelo *Optima 5300 DV*. Las condiciones de calibración del instrumento fueron: flujo argón al plasma  $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , flujo argón auxiliar  $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , flujo del nebulizador  $0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , generación de frecuencia  $1.300 \text{ W}$ , caudal de flujo a la bomba peristáltica  $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  y temperatura  $30^\circ\text{C}$ .

A fin de minimizar el efecto matriz, las soluciones estándares fueron preparadas con agua de mar artificial, pasada por un filtro de acetato de celulosa  $0,45 \mu\text{m}$ . Y para validar el método de medición fueron determinados los límites de detección y además, fue ejecutada la técnica de adición de analito.



Figura 1. Mapa de las estaciones estudiadas del Golfo de Cariaco, Estado Sucre (Venezuela).

Al cabo de 24 horas la pastilla del hidrogel, extraída del agua intersticial, se sumergió en 10 ml de ácido sulfúrico  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para extraer los metales, y, en la solución ácida resultante se procedió a la medición con el ICPOES. Este procedimiento se realizó para los hidrogeles que estuvieron en contacto con el agua intersticial de las 7 estaciones muestreadas en el Saco del *Golfo de Cariaco*.

Tabla 2. Localidades de muestreo en el *Golfo de Cariaco* (Venezuela).

<i>Estación</i>	<i>Longitud Oeste</i>	<i>Latitud Norte</i>
1	63° 39' 14"	10° 29' 31"
3	63° 39' 14"	10° 28' 18"
5	63° 41' 57"	10° 28' 11"
7	63° 42' 32"	10° 29' 10"
8	63° 42' 51"	10° 28' 33"
9	63° 44' 6,7"	10° 29' 43"
12	63° 46' 28"	10° 27' 2,8"

**Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).** La pastilla seca (xerogel) fue pulverizada y el polvo obtenido fue colocado en una estufa a  $30^{\circ}\text{C}$  durante una semana. Transcurrido este tiempo, 0,0150 del polímero se mezclaron con 0,4500 g de bromuro de potasio; la mezcla obtenida fue comprimida para formar pastillas, a ser analizadas por triplicado en un espectrofotómetro FTIR, marca *Perkin Elmer*. Los espectros fueron obtenidos después de 24 barridos con una resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . El mismo procedimiento fue seguido para los geles sumergidos en las diferentes estaciones del Saco del *Golfo de Cariaco*.

**Análisis de la morfología del hidrogel.** Complementariamente, se analizaron las pastillas de polímeros mediante microscopio electrónico de barrido. Para ello el hidrogel se dejó secar hasta que alcanzara su estado de xerogel. Al estar seco, el gel fue fracturado y luego adherido a un portamuestra de aluminio mediante una cinta conductora. Finalmente la pastilla, fue cubierta al vacío con una capa fina de carbón en un evaporador de alto vacío marca *Hitachi*, modelo HUS-5 GB. La muestra preparada fue analizada en un microscopio electrónico de barrido marca *Phillips*, modelo XL 30.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Síntesis de los hidrogeles** El espectro FTIR obtenido para la poliacrilamida [13] confirmó que la polimerización logró la incorporación del monómero acrilamida y del agente entrecruzante N,N,-metilenbisacrilamida (NNMBA) tal como se muestra en la Figura 2, en donde se ilustra el producto de la polimerización radical utilizando como iniciador persulfato de amonio (APS) [16].

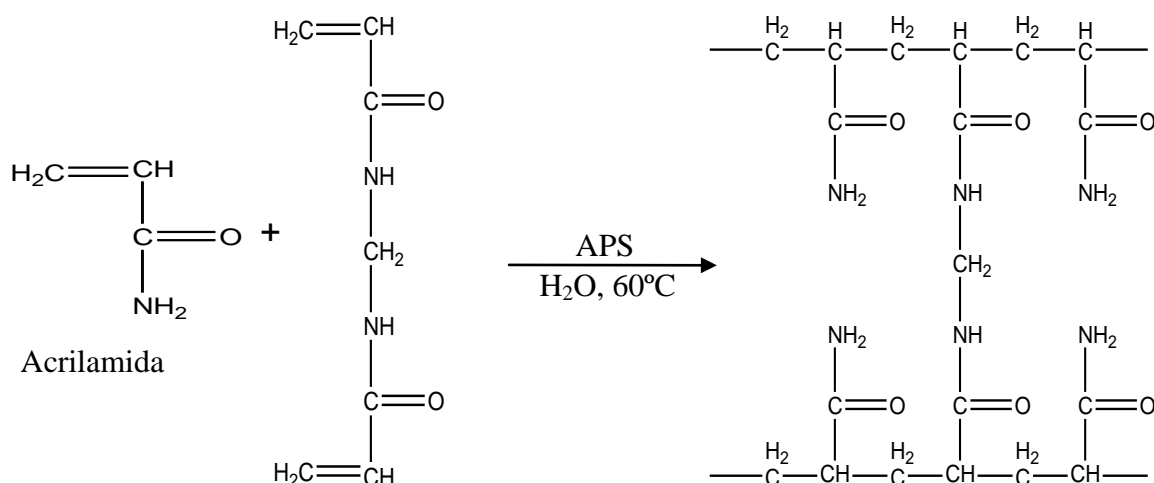


Figura 2. Reacción de polimerización que genera el hidrogel de poliacrilamida.

**Grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua de mar.** En la Figura 3 se observan las isotermas de hinchamiento, de las pastillas de xerogel sumergidas en agua desionizada y en agua de mar artificial, en ellas puede apreciarse la disminución del grado de hinchamiento del hidrogel en el agua de mar. El valor alcanzado de hinchamiento en agua desionizada fue de 649% y se redujo a 600% en el agua de mar [14].

A pesar de la ausencia de grupos ácidos en la estructura del hidrogel esta diferencia (49%) es una reducción marcada y significativa pues superó las desviaciones en las medidas del grado de hinchamiento medidas previamente entre varias pastillas de xerogel en agua desionizada, la cual resultó ser de 1,5%. Esta baja desviación indica una polimerización de los hidrogeles de poliacrilamida homogénea y reproducible en todo el interior de los tubos de ensayo.

Estos valores son similares a los grados de hinchamiento reportados en la literatura para hidrogeles derivados de la poli(acrilamida-co-ácido maleico), en los cuales se han reportado hasta valores de 1.000%, siendo más altos debido a la presencia del monómero ácido en la estructura del hidrogel [17].

Se ha reportado que la presencia de sales en el medio en el que se encuentre un hidrogel influye considerablemente en su hinchamiento o hidratación, dependiendo del tipo de sal. En general se observa que un hidrogel se deshincha cuando: a) la actividad del agua disminuye, b) el hidrogel pierde grupos ionizables, c) los grupos iónicos del hidrogel se apantallan, y d) se forman enlaces iónicos entre el hidrogel y los iones polivalentes [18]. En el agua de mar es altamente factible que los últimos factores sean los responsables de la reducción apreciada en la Figura 3, debido a la presencia de los múltiples elementos presentes en el agua de mar (Tabla 1). Por otro lado, los hidrogeles de poliacrilamida han sido reportados como polímeros aceptores de protones

[19].

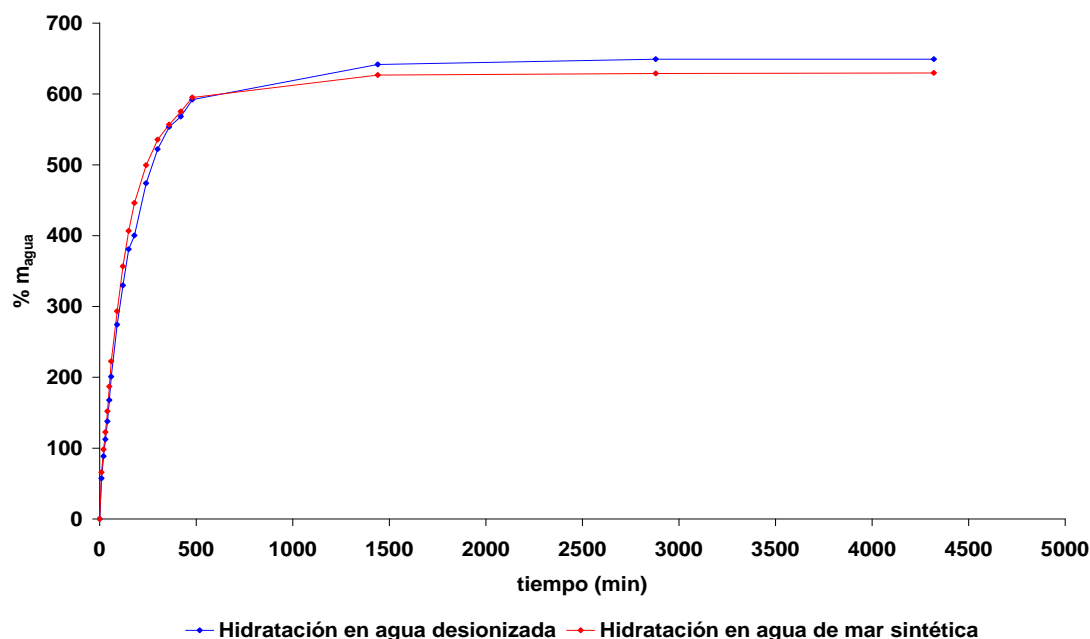


Figura 3. Isotermas de absorción del polímero de poliacrilamida en agua desionizada y agua de mar sintética.

**Metales biodisponibles en el agua intersticial.** Las concentraciones de plomo (Figura 4) detectadas en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del *Golfo de Cariaco* variaron desde  $0,066 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (estación 9), hasta  $0,238 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (estación 1). Las concentraciones de Pb en todas las estaciones resultaron mayores al valor ( $0,014 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de los criterios de la EPA [20] para conservar la vida acuática. También es importante mencionar que la concentración de las estaciones 3, 5, 7, 8, 9 y 12 resultaron menores, mientras que la concentración de la estación 1 resultó similar a los niveles reportados [15] en el agua intersticial de un humedal en *Hong Kong* ( $0,003 - 0,206 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Existen discrepancias entre investigadores respecto a catalogar estos sedimentos como contaminados [21] y no contaminados [4]. Sin embargo, es evidente la influencia del tráfico de automóviles y embarcaciones, reflejando una fuerte influencia antropogénica en este ecosistema.

En general, los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de agua intersticial en el equipo de ICPOES arrojaron la presencia efectiva de diferentes iones metálicos (Fe, Ni, Zn, Al, Cd, Cu, Mn y Pb), en concentraciones bajas. Sin embargo, debido al carácter fino de los sedimentos y la protección morfológica, los sedimentos de la estación 1 parecen acumular más metales en el agua intersticial.

Considerando además que hay factores externos como el pH de la estación, la mayor o menor salinidad y la temperatura, que son características propias de la geografía, se podría explicar la notable diferencia en la absorción de Pb en la estación 1, respecto al resto de las estaciones.

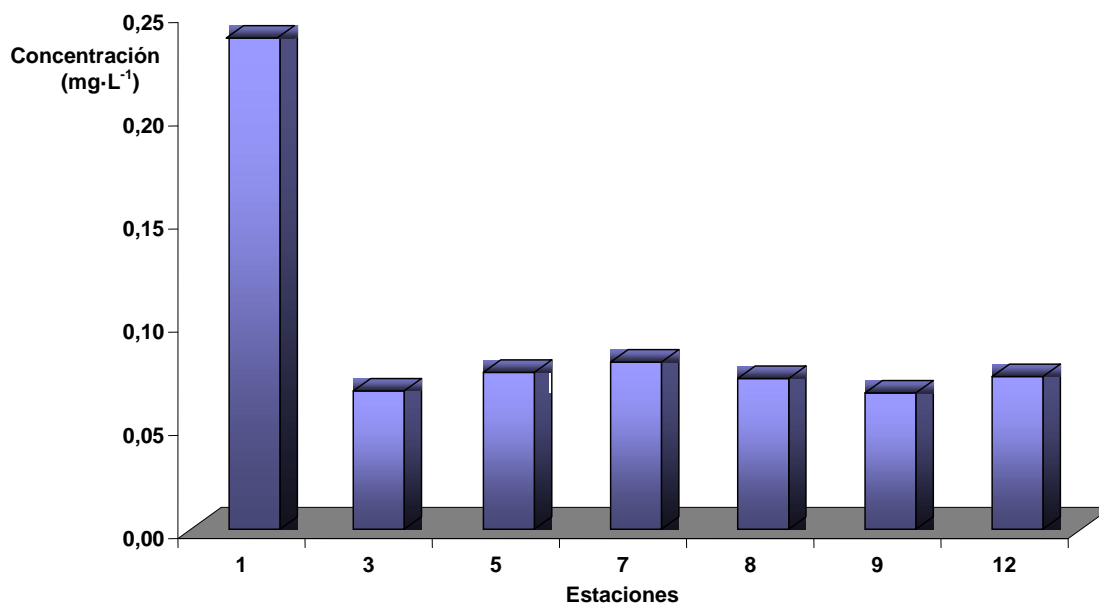


Figura 4. Distribución de Pb en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco (Límite de detección = 0,007 mg·L<sup>-1</sup>).

En la Tabla 3 se muestran los valores de las concentraciones de metales disueltos totales en el agua intersticial medidas después de estar en contacto con el hidrogel. Con respecto al níquel, en las estaciones 3, 5, 7 y 9, el polímero se comportó de manera selectiva ya que la concentración final en el agua intersticial aumentó después de estar sumergido el hidrogel. Lo mismo pasó con los iones de Fe, Cu, Zn y Al en la estación 7 (Figura 5).

Se ha reportado en hidrogeles copolímeros de acrilamida y ácido acrílico sumergidos en sales [22], la competencia entre los enlaces de hidrogeno entre el hidrogel y el agua versus las interacciones hidrogel–iones; resultando que a bajas proporciones del comonomero ácido el hidrogel absorbía preponderantemente el agua, incrementándose la concentración de iones en la solución salina.

Estos resultados indicaron también que la interacción ión–polímero fue afectada por factores tales como el radio del metal en estudio y la formación de otras especies químicas (complejos, agregados). Es posible que el Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, iones abundantes en el agua intersticial, ocuparon los sitios de la red polimérica, ya que probablemente sean más móviles y se difundan más fácilmente, dejando pocos grupos disponibles para los metales Fe, Ni, Zn, Cd, Al y Cu.

Es importante resaltar que en las estaciones 7 y 8, la última alejada de la costa (Figura 1), se presentaron concentraciones de iones que no variaron (Mn y Pb) después del contacto con el hidrogel (Figura 5). De lo que pudiera inferirse que efectivamente hay factores (pH, Temperatura, salinidad), que afectan la interacción ión–hidrogel.



Tabla 3. Concentraciones de metales ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) del agua intersticial de los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, estado Sucre (Venezuela), después de estar en contacto con el hidrogel de poliacrilamida.

Estaciones	Fe	Ni	Zn	Cd	Al	Cu	Mn	Pb
1	0,533	0,125	0,110	ND	0,289	0,233	0,046	0,076
3	0,348	0,112	0,222	ND	0,257	0,195	0,044	0,080
5	2,392	0,098	0,119	ND	0,539	0,133	0,056	0,074
7	0,711	0,130	0,216	ND	0,341	0,215	0,510	0,083
8	0,338	0,112	0,098	ND	0,319	0,250	0,039	0,073
9	1,480	0,365	0,216	ND	ND	0,472	0,055	0,119
12	0,109	0,089	0,075	ND	0,161	0,096	0,017	0,091

ND: No detectado. Límites de detección del ICPOES ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ): Fe (0,005), Ni (0,008), Zn (0,002), Cd (0,009), Al (0,005), Cu (0,005), Mn (0,005), Pb (0,007).

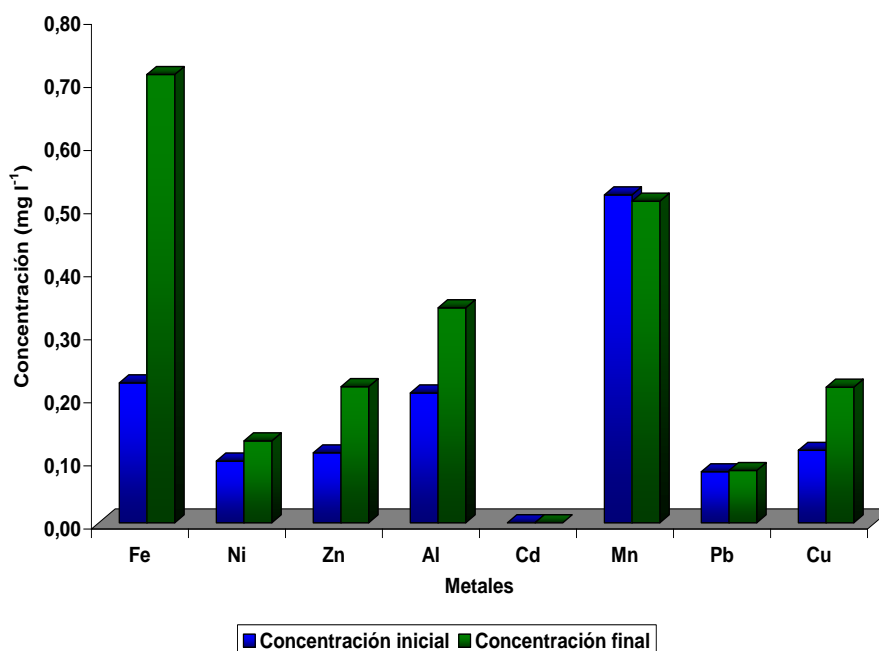


Figura 5. Absorción de metales por los hidrogeles de poliacrilamida en el agua intersticial del golfo de Cariaco, en la estación 7.

En la Tabla 4, se presentan las concentraciones de los metales en la solución de ácido sulfúrico donde fue eluido el hidrogel de poliacrilamida que estuvo previamente en contacto con el agua intersticial del Golfo de Cariaco. Los resultados demuestran la capacidad selectiva que tienen los hidrogeles de poliacrilamida para acomplejar sólo algunos de los elementos presentes en el agua intersticial, como Zn, Al y Cu.

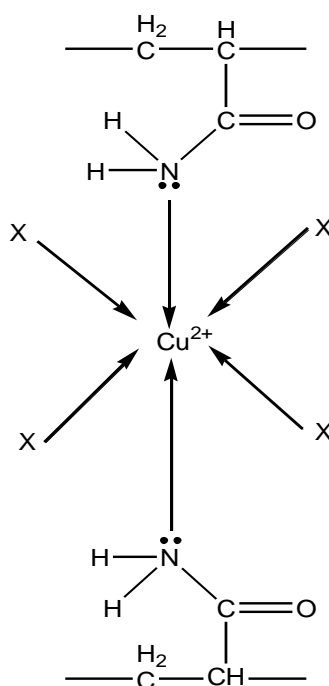
En este sentido, Katime y Rodríguez [18] proponen que la absorción de metales por parte de los hidrogeles se realiza con el intercambio entre el ión metálico en la solución externa y los grupos polares en el polímero. No obstante, en la poliacrilamida [23] no hay grupos ácidos, de tal manera

que dicho intercambio se propone que es generado por las interacciones electrostáticas que se producen entre los electrones desapareados de la amida y las cargas positivas de los iones en las soluciones. En base a estas condiciones se propone una estructura idealizada (Figura 6), donde se formula la coordinación que podría existir entre estos iones y los grupos amida del hidrogel [24].

Tabla 4. Concentraciones de los metales ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) encontradas en la solución de ácido sulfúrico donde fue eluido el hidrogel de poli(acrilamida) que estuvo previamente en contacto con el agua intersticial del *Golfo de Cariaco*.

<i>Estaciones</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>
<b>1</b>	ND	2,647	ND	13,174	8,529	ND
<b>3</b>	ND	6,900	ND	36,900	9,000	ND
<b>5</b>	ND	15,239	ND	35,481	5,976	ND
<b>7</b>	ND	97,904	ND	27,545	8,529	0,330
<b>8</b>	ND	3,600	ND	27,900	7,800	ND
<b>9</b>	30,262	8,375	ND	16,750	7,478	ND
<b>12</b>	ND	3,296	ND	40,460	6,593	ND

ND: No detectado. Límites de detección del ICPOES ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ): Ni (0,008), Zn (0,002), Cd (0,009), Al (0,005), Cu (0,005), y Pb (0,007).



X=H<sub>2</sub>O

Figura 6. Estructura propuesta del hidrogel de poli(acrilamida) formando complejos con el ión Cu<sup>2+</sup> [24].

Por otra parte, *García y Álvarez* [25] han corroborado que hidrogeles que contienen grupos aminos como los de  $n$ -[3-(dimetilamino) propil] metacrilamida, presentan excelente capacidad para adsorber cationes metálicos polivalentes, por la fuerte afinidad entre el átomo de nitrógeno (como coordinante, por la disponibilidad del par electrónico sin compartir) y dichos cationes.

**Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.** En la Figura 7, se presenta el análisis FT-IR, realizado al gel (en forma de xerogel) de poliacrilamida antes y después de estar en contacto con el agua intersticial de las estaciones del *golfo de Cariaco*, donde pueden apreciarse las siguientes bandas características de la poliacrilamida: bandas a  $3.350\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a las vibraciones de los grupos N-H asimétrico y a  $3.170\text{ cm}^{-1}$  del N-H simétrico característicos del alargamiento acoplado de las amidas primarias, mientras que las bandas que aparecen a  $2.800\text{ cm}^{-1}$  y  $3.000\text{ cm}^{-1}$  son características de los modos vibracionales de los enlaces C-H alifático. En cuanto a las bandas que aparecen a  $1.640\text{ cm}^{-1}$ , éstas se atribuyen a vibraciones del grupo C=O en amidas primarias y una banda a  $1.425\text{ cm}^{-1}$  atribuida a los modos vibracionales del alargamiento N-H. Y una banda entre  $600\text{ cm}^{-1}$ , y  $700\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la flexión amplia fuera del plano del N-H.

Por su parte en los espectros FT-IR de los hidrogeles que estuvieron en contacto con el agua intersticial hubo un desplazamiento de la banda correspondiente al grupo carbonilo de la poliacrilamida (ver detalle en la Figura 8). Esta diferencia ( $1.640\text{ cm}^{-1}$  en el hidrogel original y  $1.648\text{ cm}^{-1}$  en el hidrogel sumergido) indica que efectivamente las vibraciones del grupo carbonilo se ven afectadas por las interacciones entre los metales presentes en el agua intersticial y los grupos carbonilo del polímero, corroborando así interacciones análogas a las postuladas en la Figura 6.

Así mismo, se ha reportado que los efectos de resonancia en el grupo carbonilo, como los que se ilustran en la Figura 9 [26], pueden debilitar el enlace y cambiar la frecuencia de absorción en el espectro Infrarrojo. La presencia de estos efectos [27] facilitaría la interacción de los grupos amidas con los diferentes tipos de iones presentes en el agua intersticial.

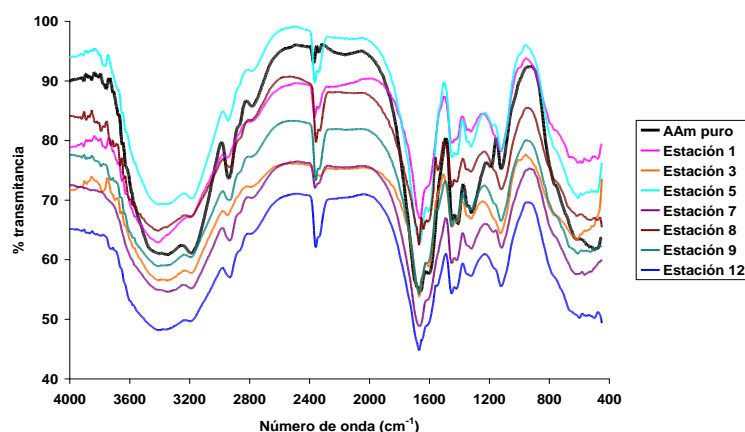


Figura 7. Espectro FT-IR de la poliacrilamida después de estar en contacto con el agua intersticial de 7 estaciones del *golfo de Cariaco*.

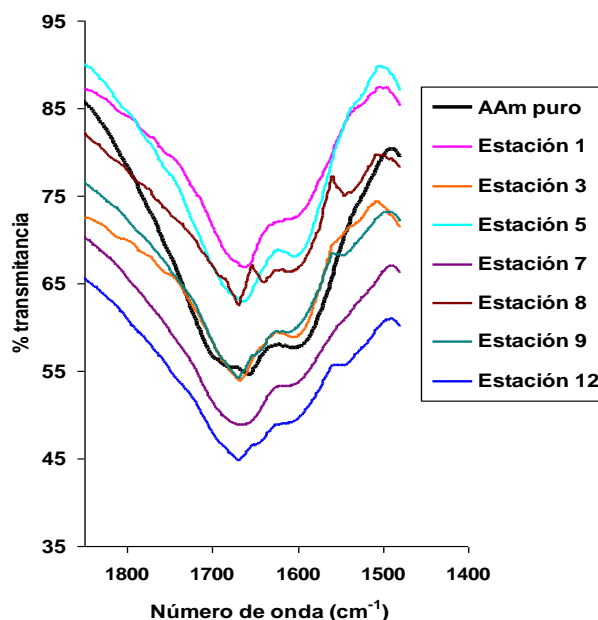


Figura 8. Banda correspondiente al grupo carbonilo de la poliacrilamida después de estar en contacto con el agua intersticial de 7 estaciones del golfo de Cariaco.

**Análisis de la morfología del hidrogel.** En la Figura 10, se puede apreciar la morfología del hidrogel (en estado de xerogel) de poliacrilamida reticulada al 2%. Este tipo de morfología, característica de los geles de poliacrilamida [28], permite la capilaridad del agua a través de la estructura del polímero, y es la responsable del alto grado de hinchamiento reportado en la Figura 3.

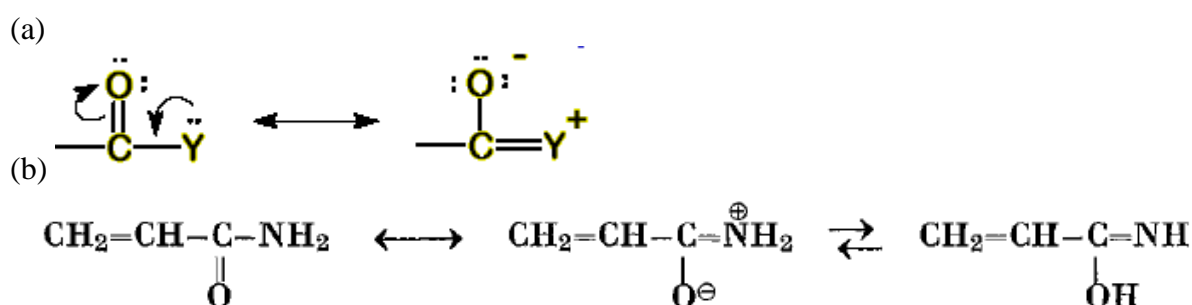


Figura 9. (a) Efectos de resonancia presentes en el grupo carbonilo cuando esta enlazado a un átomo con electrones desapareados, y (b) Equilibrios reportados en la acrilamida [26,27].

La morfología característica de estos hidrogeles, los hace materiales hidroabsorbentes, llamados también “esponjas poliméricas” o materiales superabsorbentes [29]. A través de los espacios abiertos que presenta este material, los cuales están en el intervalo de los 20  $\mu\text{m}$  aproximadamente, es que el hidrogel retiene en el equilibrio casi 1,0 gramo de agua a partir de solamente 0,1 g de xerogel, que es la masa inicial seca. Resultados similares han sido reportadas anteriormente [30–32].

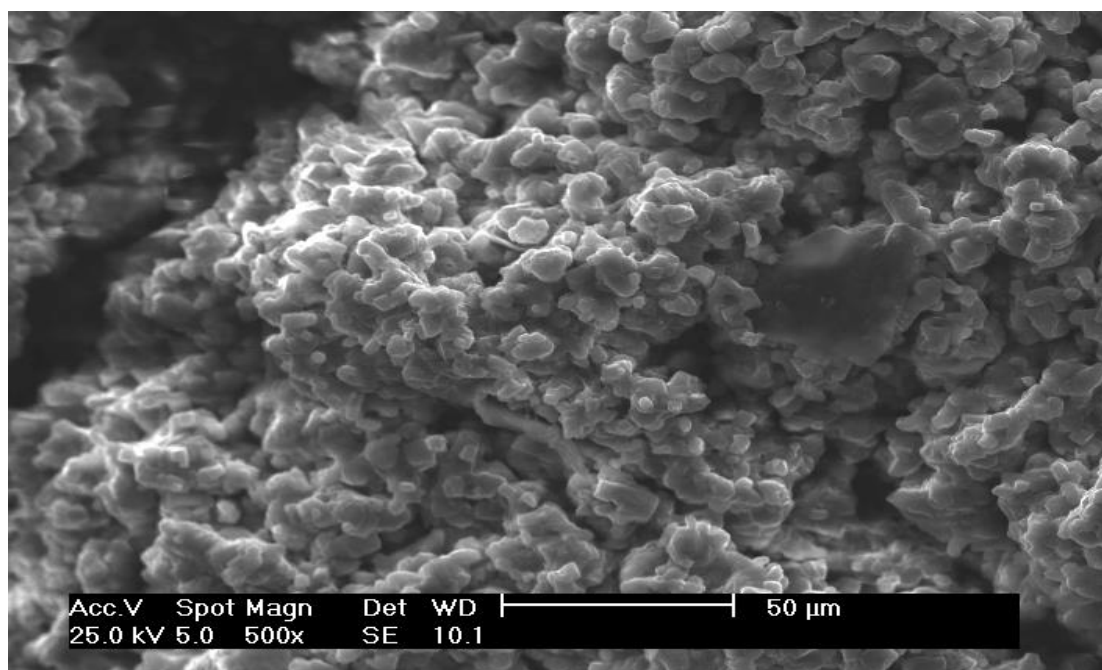


Figura 9. Micrografía MEB del hidrogel de poliacrilamida

## CONCLUSIONES

El análisis del agua intersticial antes y después de estar en contacto con el hidrogel de poliacrilamida, reflejó variaciones en la concentración de los iones presentes, comportándose de manera selectiva en las estaciones, lo que indica que el polímero fue capaz de absorber parcialmente los iones presentes y, en consecuencia, puede usarse como sensor absorbente de trazas metálicas en aguas intersticiales del *Saco del Golfo de Cariaco*. Además, los resultados obtenidos del análisis del  $H_2SO_4$  donde fueron eluidos los iones metálicos del hidrogel que estuvo previamente en contacto con el agua intersticial de las estaciones muestreadas, evidenció la capacidad de la poliacrilamida para absorber selectivamente algunos de los iones metálicos presentes como Zn, Al y Cu. Los resultados ICPOES y FTIR demostraron que el hidrogel de poliacrilamida tenía la capacidad para adsorber en especial estos cationes metálicos polivalentes provenientes del agua intersticial, y que esta propiedad era originada por la fuerte afinidad entre el átomo de nitrógeno y dichos cationes.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen al Proyecto POA UDO y al Consejo de Investigación de la UDO que financian este trabajo y las tesis que lo soportan.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Che Y, He Q, Lin W, *Mar. Pollut. Bull.*, **46**, 123 (2003)
2. Carr R, Nipper M. *SETAC*, **26**. (2001)
3. Fones G, Davidson W. *Limnol. Oceanogr.*, **466(4)**, 982 (2001)
4. Fuentes MV. "Evaluación de la calidad de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela" Tesis de Doctorado. Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente. Cumaná, Venezuela (2010)

5. Katime I, Katime O, Katime D “*Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones*”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao España, 2004
6. Van Vlierberghe S, Dubruel P, Schacht E. *Biomacromolecules*, **12**, 1387 (2011)
7. Rojas de Gásque B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin L, Lias J, Torres C, Katime I, *Rev. Iberoam. Polim.*, **9**(3), 17 (2004)
8. Carrillo M, Vivas M, Jiménez L, Hernández L, Ramírez M, Katime I, *Rev. Iberoam. Polim.*, **10**(4), 188 (2009)
9. Patenaude M, Hoare T, *Biomacromolecules*, **13**, 369 (2012)
10. Escobar J, García D, Zaldivar D, Katime I, *Rev. Iberoam. Polim.*, **3** (3), 1 (2002)
11. Escobar J, García D, Valerino A, Zaldivar D, Katime I, *Rev. Iberoam. Polim.*, **4**(4), 1 (2003)
12. Ortíz E, Cruz R, Gómez J, Mendoza A, Morales A, *Rev. Iberoam. Polim.*, **7**(4), 247 (2006)
13. Fuentes MV, Rojas de Gascue B, Rojas de Astudillo L, Bucarito J, Prin J, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, **27**(1), 5 (2011)
14. Bucarito J “Evaluación de la Capacidad de los Hidrogeles de poliacrilamida para absorber metales del agua intersticial de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela” Tesis de grado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela (2009)
15. Man K–W, Zheng J, Leung A, Lam P, Hon–Wah M, Yen Y–F, *Science of the total environment*, **32**(7), 295 (2004)
16. Rojas de Gascue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, Katime I, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zul.*, **30** (1) 74 (2007)
17. Rojas de Gásque B, Prin J, Ramírez M, García A, Arenas F, Bejarano L, Aguilera R, Katime I. *Rev. Iberoam. Polim.*, **9** (3), 158 (2008)
18. Katime I, Rodríguez E, *J. Macromol. Pure. Appl. Chem.*, **38**, 543 (2001)
19. Bajpai A, Shukla S, Bhanu S, Kankane S, *Prog. Polym. Sci.*, **33**(11), 1088 (2008)
20. EPA. Estimación de las concentraciones más altas de una sustancia en el agua superficial a la cual una comunidad acuática puede exponerse brevemente sin efectos inaceptables (63 registro federal 68634). E, 30 (1998)
21. Martínez G, *Bol. Inst. Oceanog. UDO*. **41** (1 y 2), 83 (2002)
22. Rojas de Gásque B, Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, **30**(1), 28 (2010)
23. Bucarito J, Fuentes V, Prin JL, García A, Rojas L, Barrios E, Rojas de Gásque B, *Acta Microscópica*, **18**, 3 (2009)
24. Siyam, T. *Designed Monomers and Polymers*, **4**, 107 (2001)
25. García M, Alvarez C, *Rev. Iberoam. Polím.*, **11** (7), 428 (2010)
26. María Font “*La Espectroscopia de Infrarrojo*”. Departamento Química Orgánica y Farmacéutica. Universidad de Navarra (2006)
27. Saini G, Leoni A, Franco S, *Makromol. Chem.*, 144 (3569) 235 (1971)
28. Turan E, Demirci S, Caykara T, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 108 (2009)
29. Prin JL, González N, Villarroel H, Ramírez M, Rojas de Gásque B, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **S5**, 20 (2012)
30. Chaterji, S, Kwon IK, Park K, *Progress in Polymer Science*, **32**, 1083 (2007)
31. González N, Prin JL, Benítez JL, Ramírez A, García A, Ramírez M, Sabino M, Rojas de Gásque B, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, **32** (1), 136 (2012)
32. Ramírez A, Contreras D, Prin JL, Rojas de Gásque B, *Acta Microscópica* , **22**(2), 205 (2013)