

EXTRACCIÓN DE Pb(II) Y Cr(III) DE DISOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE EL POLI(ÁCIDO ACRÍLICO-co-N,N'-BIS(ETILENIMINO)-o-ETILENBENZAMIDA)

Mayra Hernández^{1*}, Nancy Pérez¹, Pilar Herrera¹, Perla Elizondo¹, Ernesto Elizalde²,
Bernabé Rivas³

1) Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Pedro de Alba s/n Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Correo electrónico: mayra.hernandezlz@uanl.edu.mx.

2) Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Síntesis, Blvd. Enrique Reyna Hermsillo No.140, Saltillo, Coahuila México

3) Universidad de Concepción, Facultad de Química, Casilla 160-C, Concepción, Chile

Recibido: Marzo 2013; Aceptado: Abril 2013

RESUMEN

Se sintetizó un copolímero entrecruzado a partir de ácido acrílico (AA) y *N,N'*-bis(etilenimino)-*o*-etilenbenzamida (NBO) y se determinó la capacidad de retención frente a los iones Pb(II) y Cr(III) en mezcla binaria e individual, en función del pH (3 y 5) y de la cantidad de agente entrecruzante en la estructura del copolímero. El poli(AA-co-NBO) se caracterizó mediante IR y ¹H RMN, además mediante TGA se encontró que posee estabilidad térmica por debajo de los 300°C. La morfología del producto determinada por SEM muestra características de rugosidad. Las retenciones máximas se lograron a pH 5 con 2% mol de entrecruzante, con 90% para Pb(II) y 73% para Cr(III). La capacidad máxima de retención (CMR) de la resina fue de 0,42 mmol/g y 0,38 mmol/g para Pb(II) y Cr(III) respectivamente. De acuerdo a los resultados obtenidos el copolímero p(AA-co-NBO) presenta potencial aplicación para la extracción de Pb(II) y Cr(III) en efluentes contaminados con estos iones metálicos.

Palabras clave: Polímeros funcionales, iones metálicos, remoción, batch.

ABSTRACT

In this study, a crosslinked copolymer between acrylic acid (AA) and *N,N'*-bis(ethylenimino)-*o*-ethylenbenzamide (NBO) was synthesized in order to determinate its metal ion binding properties of Pb(II) and Cr(III) in binary solution and individually, in function of pH (3 y 5) and the crosslinking agent concentration in the polymer chain. The poly(AA-co-NBO) was characterized by FTIR, ¹H-NMR and its thermal stability and morphology by TGA and SEM. The copolymer presented thermal stability below 300°C and a rugosity morphology. The maximum retention was obtained at pH 5 with 2% crosslinking agent and was 90% to Pb and 73% to Cr(III). The maximum retention capacity was 0.42 mmol/g and 0.38 mmol/g to Pb(II) y Cr(III) respectively. According to the results, the copolymer P(AA-co-NBO) has potential application for the extraction of Pb(II) and Cr(III) in effluents contaminated with these metal ions.

Key Words: Functional polymers, removal metallic ions

INTRODUCCIÓN

El problema de contaminación de cuerpos de agua es uno de los aspectos más preocupantes hoy en día. Se ha comprobado que una de las principales fuentes de contaminación es por actividades antropogénicas, siendo los pesticidas, hidrocarburos y metales pesados los principales agentes contaminantes en el agua [1,2]. Para la remoción de metales pesados existen técnicas como la precipitación, la filtración por membranas, extracción con agentes complejantes, entre otros [3-

7]. En los últimos años, una de las alternativas estudiada para la remoción, es el uso de polímeros que en su estructura posean heteroátomos capaces de interaccionar con los iones metálicos que pudieran estar presentes en disoluciones acuosas [8,9]. Los más comunes son nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre [10], los cuales pueden estar presentes desde la polimerización o bien, funcionalizándolos para que adquieran una mayor cantidad y se favorezca la retención [11].

Los polímeros con grupos amida, amina y ácido carboxílico, a través de mecanismos de intercambio iónico o complejamiento, interaccionan con los iones metálicos, Lo que representa un área de oportunidad para ser utilizados para la purificación y tratamiento de agua contaminada con metales pesados [12]. Las propiedades de interaccionar con los iones metálicos de estos polímeros están determinadas por una gran cantidad de características estructurales, tales como la presencia y naturaleza de agente entrecruzante, tamaño de poro, grado de entrecruzamiento, estructura adecuada para la difusión del ion hacia el sitio de intercambio o coordinación, entre otros [12].

Otro factor muy importante acerca del mecanismo de remoción de los metales pesados es la variación del pH, el cual determina el tipo de interacción entre el metal y el polímero, si el pH es ácido hay mayor competencia entre protones y cationes para coordinarse con el átomo, y si el pH es neutro, la competencia con los protones es mucho menor [8–19]. Algunos de los metales que se han estudiado utilizando distintos polímeros para su extracción son Pb(II), Cr(III), Hg(II), U(VI), Cd(II) y Ni(II) [8–19]. Entre los mas nocivos para la salud se encuentran el Pb(II) y el Cr(III), considerados como agentes cancerígenos, teniendo en cuenta lo anterior se pone de manifiesto la importancia de su remoción.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de N,N'-bis(etilenimino)-o-etilenbenzamida (NBO). Se reduce el 2-nitrobenzaldehído (0,02 mol) a 2-aminobenzaldehído en medio etanólico con hierro metálico (0,2 mol) y ácido clorhídrico (90 μ L). Posteriormente el producto se hizo reaccionar con etilendiamina (0,01 mol) a temperatura ambiente y agitación. La imina obtenida se disuelve en cloroformo y se añade cloruro de acrilóilo (0,02 mol) agitando a temperatura ambiente.

Síntesis de poli(ácido acrílico-co-N,N'-bis(etilenimino)-o-etilenbenzamida) p(AA-co-NBO). La polimerización se lleva a cabo entre el NBO disuelto en ácido acrílico (1:9 masa), se utiliza azoisobutironitrilo (AIBN) como iniciador al 1% mol y se varía la cantidad de agente entrecruzante N,N'-metilendisacrilamida en 0,5, 1 y 2% mol. La reacción se purgó con N₂ y se llevó a cabo a 70°C durante 4 horas. Se eliminó el agua en estufa a 60°C y se disminuyó el tamaño de

partícula entre 180 y 250 μm . La estructura del polímero esperado se presenta en la Figura 1.

Caracterización del p(AA-co-NBO). El producto obtenido se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo (IR) utilizando el equipo *Thermo Scientific IR200*. El espectro de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) se obtuvo mediante el espectrómetro de RMN de protón *Brunker Avance III 500 Plus*. La estabilidad térmica (TGA) del p(AA-co-NBO) se obtuvo mediante el analizador termogravimétrico *T.A. Instruments Q50*.

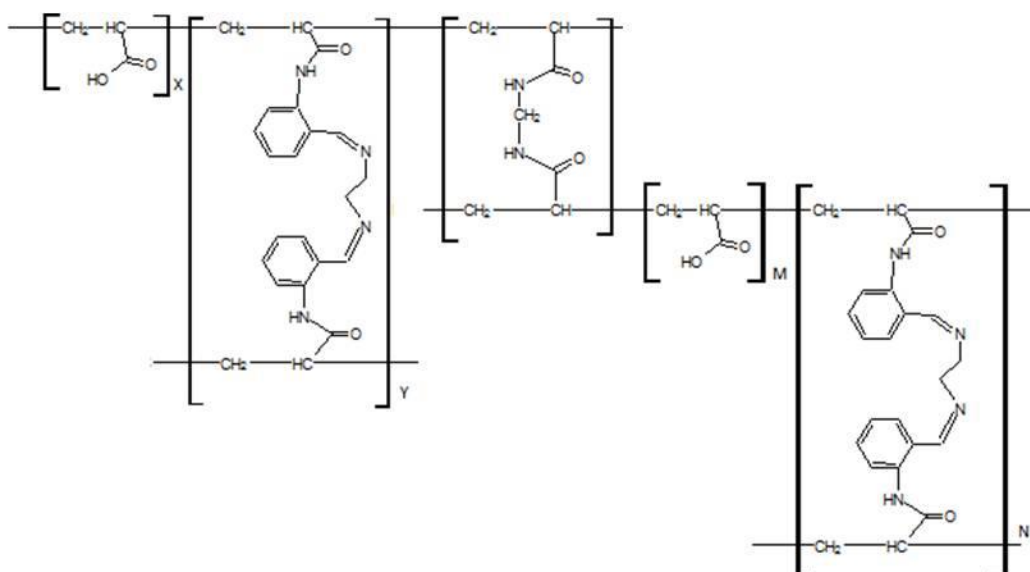


Figura 1. Estructura del p(AA-co-NBO).

Efecto del pH en la retención de Pb(II) y Cr(III) del p(AA-co-NBO). Se prepararon disoluciones de Pb(II) y Cr(III) de 100 mg/L ajustando el pH a 3 y 5 con HNO_3 o NaOH. Se utilizaron 30 mg de copolímero para cada concentración de agente entrecruzante. La relación polímero-metal utilizada fue de 20:1 mol y se pusieron en contacto durante una hora. Posteriormente se filtró y el filtrado se analizó por espectroscopia de absorción atómica (EAA) con el equipo *Thermo Scientific iCE 3000*.

Efecto del pH en la retención de Pb(II) y Cr(III) en disolución binaria por el p(AA-co-NBO). Se utilizaron 30 mg de copolímero para cada concentración de agente entrecruzante. Se prepararon disoluciones de 100 mg/L de Pb(II) y Cr(III) ajustando el pH a 3 y 5 con HNO_3 o NaOH. La relación polímero-metal utilizada fue de 20:1 mol para cada ion metálico y se pusieron en contacto durante una hora. Posteriormente se filtró y el filtrado se analizó por EAA.

Capacidad máxima de retención de Pb(II) y Cr(III) por el p(AA-co-NBO). Se colocan 50 mg de copolímero a cada concentración de agente entrecruzante con 10 mL de una disolución 1.000 mg/L de ion metálico al pH que mayor retención presentó en los estudios de pH. Se filtró y se determinó por EAA la concentración no retenida por el p(AA-co-NBO).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización. Se obtuvo el p(AA-co-NBO) como un sólido cuyo color depende de la concentración de agente entrecruzante añadido. En la Tabla 1 se resumen los porcentajes de rendimiento y las coloraciones obtenidas. A estos productos se les caracterizó mediante IR en donde todos presentan las bandas características de los grupos funcionales presentes; $\nu_{\text{O-H}}$ 3.000 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1.704 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 1.100 cm^{-1} , 1.200 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-N}}$ 1.450 cm^{-1} , como puede observarse en la Figura 1, en donde se aprecia una pequeña diferencia en la intensidad, más no así en el número de onda.

Tabla 1. Rendimientos de reacción y coloraciones obtenidas en la síntesis de p(AA-co-NBO).

<i>Material</i>	<i>% Rendimiento</i>	<i>Color</i>
<i>Poli(AA-co-NBO) con 0,5 % mol MBA</i>	97,10	Anaranjado
<i>Poli(AA-co-NBO) con 1,0 % mol MBA</i>	88,43	Anaranjado claro
<i>Poli(AA-co-NBO) con 2,0 % mol MBA</i>	91,30	Amarillo claro

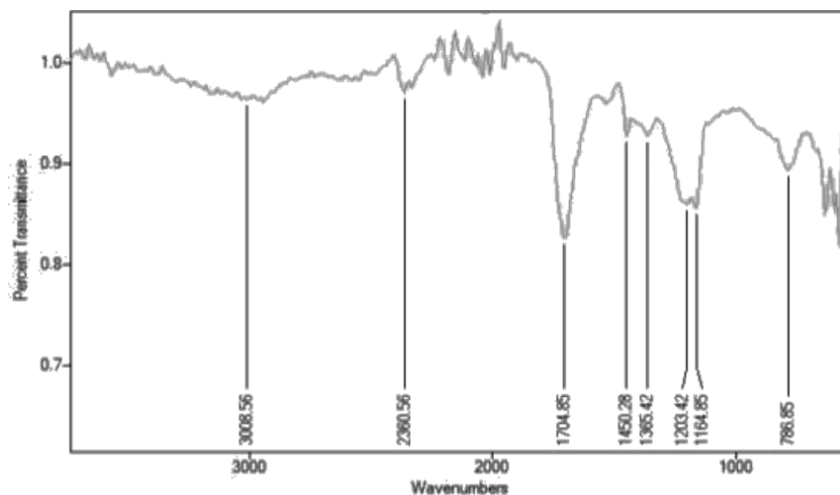


Figura 1. Espectro de IR del p(AA-co-NBO) con 1% MBA.

El espectro de ^1H RMN se obtuvo extrayendo una parte soluble del producto de polimerización con THF, el cual se eliminó y se disolvió en agua deuterada. En el espectro presentado en la Figura 2, pueden observarse en $\delta = 1,6\text{--}2,2$ ppm las señales correspondientes a los protones de la cadena alifática del ácido acrílico, en $\delta = 7,3\text{--}8$ ppm se encuentran los protones del anillo aromático, en $\delta = 9,8$ ppm se aprecian los protones del ácido carboxílico con baja intensidad debido al intercambio con el deuterio del medio ($\delta = 4,6$ ppm).

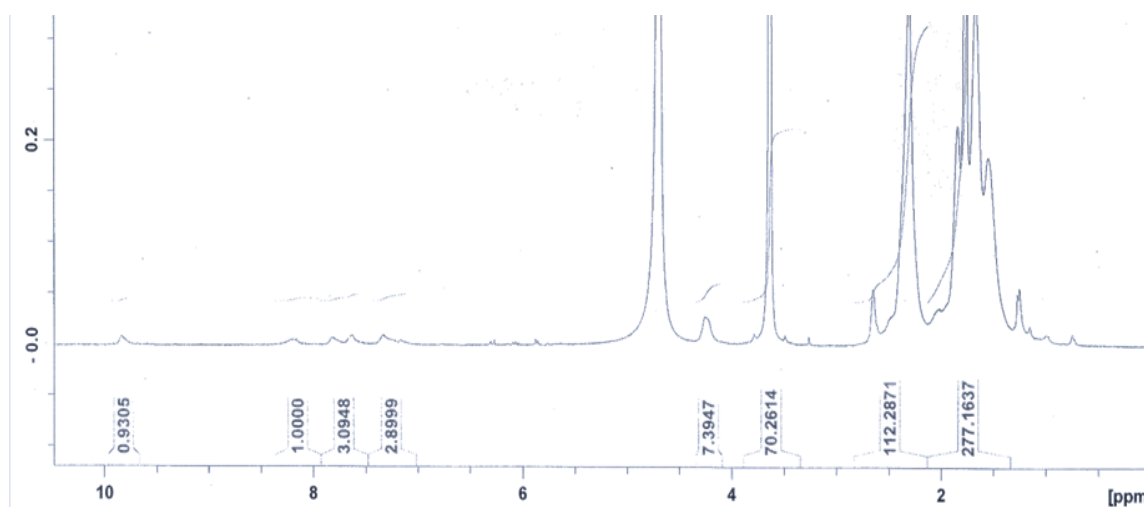


Figura 2. Espectro ^1H RMN del p(AA-co-NBO) con 1% de MBA. 500 MHz, D_2O .

El análisis termogravimétrico muestra que la variación del peso con respecto a la temperatura de estudio no varía significativamente al incrementar el porcentaje de agente entrecruzante de 0,5 a 2%, debido a que las curvas presentan la misma tendencia. Al obtener la derivada del peso respecto a la temperatura se observa que la mayor pérdida de peso se presenta aproximadamente a los 425°C , en donde el p(AA-co-NBO) con 1% de MBA presenta una pérdida mayor para la cual se muestra en la Figura 3.

En la Figura 4 se presentan las micrografías del p(AA-co-NBO), obtenidas mediante Microscopía electrónica de barrido. En estas micrografías se observa que a medida que aumenta el porcentaje de agente entrecruzante, la estructura se hace más lisa y cerrada lo que significa una mayor densidad de entrecruzamiento. Esto sugiere que el copolímero formado es una resina.

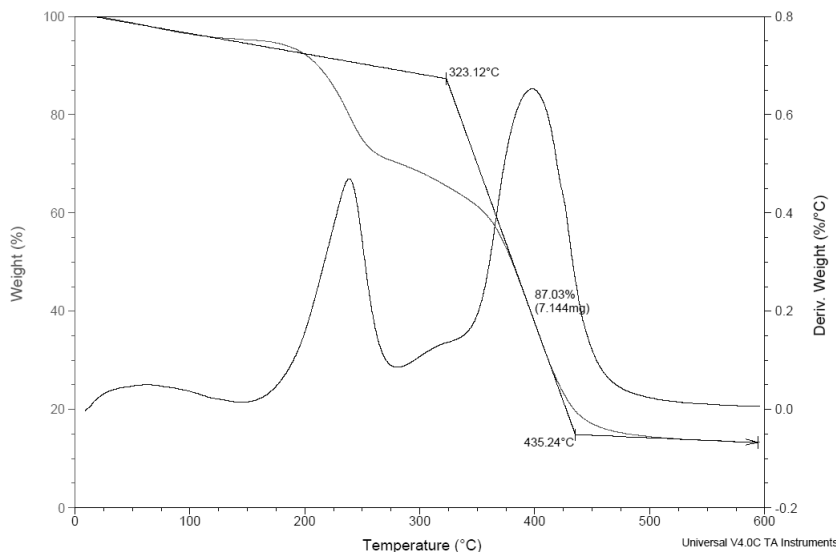


Figura 3. Termogramas del p(AA-co-NBO) con 1 de MBA.

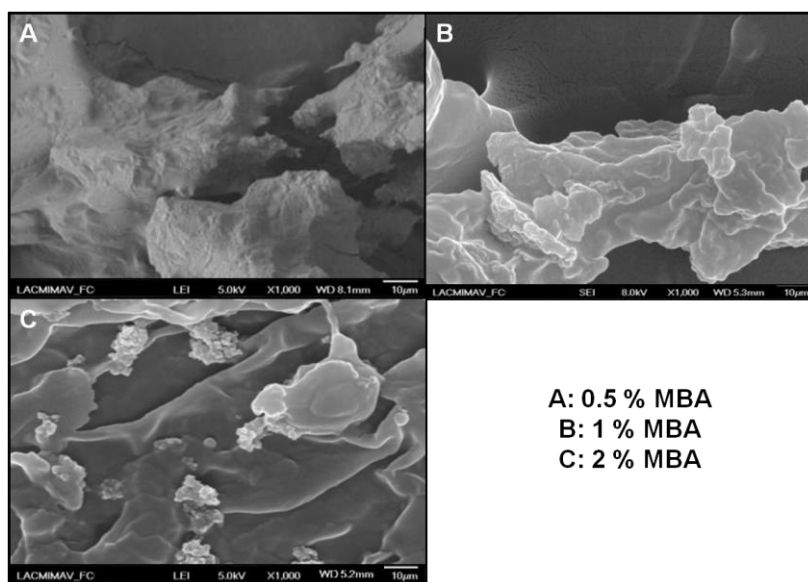


Figura 4. Micrografías por SEM del p(AA-co-NBO) a diferentes concentraciones de MBA. 1000x.

Estudios de remoción. El valor de pH de una disolución influye directamente en la interacción entre los grupos funcionales del polímero y los iones metálicos presentes, por lo tanto favorece o impide la interacción entre ellos, por lo que se determinó la remoción para cada uno de los iones metálicos a pH 3 y 5, ya que se encuentran en su forma iónica ambos metales. En la Tabla 2 se presentan los valores de remoción obtenidos para estos estudios. La remoción resultante de los experimentos realizados, muestra que al aumentar el pH de la disolución aumenta considerablemente para Pb(II) y ligeramente para el Cr(III). Además, la remoción al aumentar la

cantidad de agente entrecruzante en la estructura, se ve incrementada ligeramente para el Cr(III) a pH 3 y significativamente de 0,5 y 1 a 2% para Pb(II). Esto puede explicarse ya que la MBA utilizada como entrecruzante, añade a las cadenas grupos funcionales que pudieran estar interactuando también con los iones metálicos presentes.

En la Tabla 3, se presentan los resultados obtenidos de la remoción para la solución binaria Pb:Cr, a pH 3 y 5. En esta tabla se puede observar que la concentración de Cr(III) removida en presencia de Pb(II), es mayor que cuando está solo en la disolución. En el caso del Pb(II) se remueve menor concentración a pH 5. En ambos casos, la concentración removida de Cr(III) es mayor que la de Pb(II). Esto pudiera deberse a que tiene mayor densidad de carga y radio iónico, por lo que es atraído más fácilmente hacia el polímero, por lo que en esta mezcla el polímero resulta ser selectivo para la remoción de Cr(III).

Tabla 2. Porcentaje de remoción del p(AA-co-NBO).

	pH 3		pH 5	
	% Pb(II)	% Cr(III)	% Pb(II)	% Cr(III)
<i>Poli(AA-co-NBO) 0,5% mol MBA</i>	51	62	80	68
<i>Poli(AA-co-NBO) 1% mol MBA</i>	50	65	79	70
<i>Poli(AA-co-NBO) 2% mol MBA</i>	51	63	90	73

Además se observa en la mayoría de los casos, que cuando se utiliza una concentración menor de MBA la remoción es mayor al 1% pero menor que el 2%. Al aumentar la concentración de agente entrecruzante en la cadena polimérica, la rigidez del polímero aumenta, por lo que el tamaño de la red disminuye y evita que los iones puedan penetrar en ella, sin embargo el aumento en la concentración de grupos funcionales, favorece la remoción en el polímero más reticulado.

Los estudios de capacidad máxima de remoción se realizaron a pH 5, ya que se obtuvo una mayor remoción de los iones en estudio tanto en mezcla como de manera individual. En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos, encontrando mayor remoción para Pb(II) que para Cr(III) a los tres niveles de agente entrecruzante estudiado, lo cual comprueba que de manera individual tiene preferencia a interactuar con mayor cantidad de Pb(II).

Tabla 3. Porcentaje de remoción del p(AA-co-NBO) en disolución binaria de Pb(II) y Cr(III).

	pH 3		pH 5	
	% Pb(II)	% Cr(III)	% Pb(II)	% Cr(III)
<i>Poli(AA-co-NBO) 0,5% mol MBA</i>	61	73	73	84
<i>Poli(AA-co-NBO) 1% mol MBA</i>	54	70	63	80
<i>Poli(AA-co-NBO) 2% mol MBA</i>	53	71	77	87

Tabla 4. CMR del p(AA-co-NBO) para Pb(II) y Cr(III) en mmol de ion metálico por gramo de polímero.

	<i>Pb(II) mmol/g</i>	<i>Cr(III) mmol/g</i>
<i>Poli(AA-co-NBO) 0,5% mol MBA</i>	0,37	0,36
<i>Poli(AA-co-NBO) 1% mol MBA</i>	0,39	0,37
<i>Poli(AA-co-NBO) 2% mol MBA</i>	0,42	0,38

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar un copolímero de ácido acrílico utilizando el ligante *N,N*'bis(etilenimino)-*o*-etilenbenzamida, dando lugar a una resina entrecruzada por la presencia de MBA. Al aumentar de 0,5 a 2% la concentración de entrecruzante se obtiene mayor retención de agua. El copolímero obtenido se caracterizó mediante IR y ¹H RMN, en donde se presentan las señales esperadas de acuerdo a la síntesis planteada. La morfología presentada en las micrografías por SEM, muestran que el p(AA-co-NBO) posee una estructura cerrada y rígida. En la remoción de los iones metálicos Pb(II) y Cr(III) en sistema no competitivo se obtuvo que se favorece a pH 5 y a mayor concentración de entrecruzante, removiendo una mayor concentración de Pb(II). En solución binaria la remoción de Cr(III) es mayor que para Pb(II), debido a que posee una mayor densidad de carga y menor tamaño. La capacidad máxima de remoción resultó ser mayor para Pb(II) siendo de 0,42 mg por gramo de resina.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] UNAM “La contaminación marina y la urgencia de su legislación”. www.posgrado.unam.mx/servicios/productos/omnia/antiores/23/07.pdf (acc. el 29-sept-2012)
[2] Jimenez B “La contaminación ambiental en México”. 2ª edición. México. Editorial Limusa. 2001

- [3] Soto E, Miranda R, Sosa C, *Inf. Tecn.*, **17**, 33 (2006)
- [4] Martínez J, Castellanos J, Rivera M, *Agrofaz*, **6**, 398 (2006)
- [5] Moliner Y “*Aportaciones de la química analítica a la resolución de diversos problemas medioambientales*”. Tesis doctoral. Universidad de Valencia. España, 2005
- [6] Cardona S, *Gest. Amb.* **9**, 89 (2006)
- [7] La Rivière T, *Agua latinoam.* **2**, 44 (2002)
- [8] Nishide H, Deguchi J, Tsuchida E, *Chem. let.* **5**, 169 (1976)
- [9] Geckeler K, Lange G, Eberhardt H, Bayer E.P, *App. Chem.* **52**, 1883 (1980)
- [10] Maturana H, Peric I, Podey S, Rivas B, *Polym. bull.* **45**, 425 (2000)
- [11] Rivas B, *Ciencia ahora*, **10**, 70 (2001)
- [12] Katime I, *Rev. Iberoam. Polím.* **2**, 1 (2003)
- [13] Gáscue B “*Síntesis y Estudio de Hidrogeles de Poli (acrilamida-co-ácido acrílico) como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales*”. Tesis de grado. Universidad de Oriente, Venezuela, (2007)
- [14] Rivas B, Pooley S, Maturana H, Villegas S. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 443 (2008)
- [15] Martins M, Grassi D, Fernández A, D’Accorso N, *Envi. Chem. Lett.* **7**, 271 (2009)
- [16] Rivas B, Pooley A, Leiton L, Muñoz C, *Polym. Bulletin*, **64**, 41 (2010).
- [17] Pooley S, Rivas B, Lillo F, Pizarro G. *J. Chil. Chem. Soc.* **55**, 19 (2010)
- [18] Gáscue B, Ramírez M, Prin J, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I, *Rev. Latinoam. Met. Mat.* **30**, 28 (2010)
- [19] Rivas B, Perie I, Villegas S, *Polym. Bulletin*, **68**, 391 (2012)