

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO Y DE REMOCIÓN DE IONES Pb^{2+} EN HIDROGELES POLIMÉRICOS DE ÁCIDO ACRÍLICO/LIGNINA MODIFICADA

Zarem García-Rodríguez¹, Saira Lizette Hernández-Olmos¹, Jorge Flores-Mejía¹, Diana Rico-García¹, L.G. Guerrero-Ramírez^{1*}

1) Departamento de Química, Universidad de Guadalajara, CP 44300 Guadalajara Jalisco México. Correo electrónico: lguillermo.guerrero@academicos.udg.mx.

Recibido: Septiembre de 2021; Aceptado: Octubre de 2021

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron hidrogeles basados en ácido acrílico (AA) y Lignina tipo *Kraft* químicamente modificada (LKM), entrecruzados con pequeñas cantidades de N, N'-metilenbisacrilamida (NMBA). La lignina *Kraft* fue modificada por medio de una reacción de sustitución nucleofílica en el acilo, utilizando cloruro de acrilóilo. Para verificar la obtención de la LKM se utilizó *Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier* (FTIR). Para comprobar la capacidad de hinchamiento en agua por parte de los hidrogeles poliméricos se siguió una técnica gravimétrica obteniendo valores promedio de 4.000%. Por otra parte, para evaluar la capacidad de captación de metales pesados se utilizaron una serie de disoluciones de ion Pb^{2+} , donde para todas las muestras se observó una adsorción superior al 80% de los iones Pb^{2+} disponibles en la disolución a pH de 5,5.

Palabras clave: Hidrogeles, lignina modificada, adsorción

ABSTRACT

In this work, hydrogels based on acrylic acid (AA) and chemically modified *Kraft* lignin (MKL) were synthesized cross-linked with small amounts of N,N'-methylenebisacrylamide (NMBA). *Kraft* Lignin was modified by a nucleophilic acyl substitution reaction, using acryloyl chloride. To verify the modification of the MKL was used *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). To determine the swelling capacity in water of the polymeric hydrogels, a gravimetric technique was followed, obtaining average values of 4.000%. On the other hand, to evaluate the capacity for removing heavy metals ions, a series of Pb^{2+} ion solutions were used, where an adsorption of more than 80% of the Pb^{2+} ions available in the solution at pH 5.5 was observed for all the samples.

Keywords: Hydrogels, modified lignin, Sorption capacity

INTRODUCCIÓN

En los tiempos actuales la contaminación de efluentes acuosos es un problema cada vez más severo y con un impacto sumamente sensible dada la importancia del agua como recurso natural de vital importancia para el ser humano y que es fundamental para la realización de diversas actividades (domésticas o industriales), siendo además ésta, el principal vehículo para la eliminación de desechos en el cuerpo [1, 2]. En este sentido, la escasez de agua se ha convertido en un problema mundial, debido al desarrollo humano exponencial, así como al uso inapropiado que se le da a este líquido en el quehacer cotidiano. El uso descontrolado de este recurso genera miles de toneladas de sustancias que provienen de desechos industriales, hospitalarios, agrícolas, entre otros, los cuales no se tratan adecuadamente, ocasionando daños y contaminación en los efluentes acuosos [3].

Entre estas sustancias contaminantes se encuentran los metales pesados como el plomo,

mercurio, cinc, cadmio etc.; que se consideran “tóxicos” ya que repercuten negativamente en la calidad del agua y en el cuerpo humano cuando son consumidos sin previo tratamiento. Uno de los principales metales que se genera como desecho de las industrias es el plomo, cuyos daños a la salud son graves por su alto grado de toxicidad afectando de, manera directa a los pulmones, tracto gastrointestinal, riñones, hemoglobina y sistema nervioso provocando la enfermedad de saturnismo, la cual engloba trastornos nerviosos, digestivos y renales [4].

Debido a estos problemas de contaminación del agua, existe la necesidad de proponer nuevos procesos industriales que sean amigables con el medio ambiente y que al mismo tiempo reduzcan la emisión de contaminantes ya existentes, no obstante, también es necesario desarrollar nuevos materiales que nos ayuden a remediar el daño ya ocasionado [5, 6]. Entre los materiales diseñados para la remoción de iones de metales pesados en aguas se encuentran los hidrogeles, siendo también de los más estudiados. Estos materiales presentan la capacidad de absorber diversos iones en disoluciones acuosas. Los hidrogeles se pueden definir como sistemas poliméricos formados por una red tridimensional de origen natural o de origen sintético que se obtienen mediante la polimerización y entrecruzamiento de uno o varios monómeros de características polifuncionales lo que les da la capacidad de absorber una gran cantidad de agua o soluciones acuosas [7–8].

Durante la síntesis de los hidrogeles es posible agregar comonómeros que nos ayuden a mejorar sus propiedades y que, a su vez, la selectividad de iones aumente; siendo actualmente los más estudiados los productos naturales, gracias a que éstos son amigables con el medio ambiente.

Uno de estos productos naturales que se encuentra bajo gran estudio es la lignina, la cual es un polímero natural producido por plantas vasculares terrestres, de donde se extrae químicamente por diferentes procesos y se obtiene, generalmente como un polvo fino de color café oscuro. Se ha demostrado que, gracias a su estructura, tiene la capacidad de favorecer la adsorción de iones metálicos. Siendo también importante mencionar, que es un desecho importante en la industria papelera, lo cual asegura su abundancia y disposición [9–18].

Por este motivo, el presente trabajo de investigación se centra en el empleo de hidrogeles sintetizados en medio acuoso a base de lignina tipo *Kraft* modificada químicamente para evaluar la capacidad de adsorción de iones Pb^{2+} , la cual ha demostrado tener afinidad favorable hacia los iones de metales pesados [11].

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. La Lignina álcali *Kraft* con un peso molecular aproximando de 1.839 g/mol y 95% de pureza, el cloruro de acrilóilo con peso molecular de 90,51 g/mol y pureza de 97%, el THF (Tetrahidrofurano) con una pureza de 99,9%, el ácido acrílico con peso molecular de 72,06 g/mol y

99% de pureza, la N,N'-metilenbisacrilamida con un peso molecular de 154,17 g/mol con una pureza de 99%, el bisulfito de sodio con peso molecular de 104.061 g/mol y pureza de 99,95% y el persulfato de potasio con un peso molecular de 270,32 g/mol y 99% de pureza fueron adquiridos de *Sigma Aldrich*. Para la captación de ion Pb^{2+} se utilizó la sal de nitrato de plomo $[Pb(NO_3)_2]$ con una pureza de 99%, proveniente de *J.T Baker*. Para obtener la curva de calibración se utilizó un estándar de plomo de concentración valorada (1.000 ppm), proveniente de *Espectropure*.

Métodos. La modificación química de la lignina se realizó utilizando el proceso previamente reportado por nuestro grupo de investigación [22], que consistió en disolver 0,5 g de Lignina *Kraft* en agua destilada, con ayuda de agitación magnética. Posteriormente esta solución se transfirió a un tubo de ensaye y se colocó en un baño con hielo para mantener una baja temperatura durante la modificación. En seguida se agregó gota a gota el cloruro de acrilóilo y se mantuvo en agitación constante por un periodo 30 minutos. Posteriormente, el tubo de ensaye fue retirado del baño con hielo y se le adicionó tetrahidrofurano (THF). Se dejó reposar hasta precipitación de la lignina modificada. Por último, se decantó la lignina modificada y se llevó a secar en una estufa a una temperatura de 50°C. Para la síntesis de hidrogeles se empleó el método de polimerización radical en solución, variando las cantidades porcentuales de monómeros y las proporciones porcentuales del agente entrecruzante e iniciadores en relación a la composición monomérica, de acuerdo a la Tabla 1.

Tabla 1. Composición y nomenclatura de los hidrogeles sintetizados

AA / LKM / NMBA Porcentaje	NOMENCLATURA
92,98 / 7 / 0,02	1
92,96 / 7 / 0,04	2
92,94 / 7 / 0,06	3
92,92 / 7 / 0,08	4
92,90 / 7 / 0,1	5

Caracterización de la lignina modificada mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Para confirmar de forma cualitativa, la presencia de los nuevos grupos funcionales presentes en la lignina modificada se obtuvieron espectros antes y después de la funcionalización de esta para lograr identificar los cambios en las bandas características de cada uno de los grupos funcionales empleando un equipo *FTIR Nicolet iS50* donde a cada espectro se obtuvo de un promedio de 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} .

Determinación de las cinéticas de hinchamiento de los hidrogeles. La cinética de hinchamiento de los hidrogeles se realizó por medio de una técnica gravimétrica. Para obtener el

porcentaje de hinchamiento en función del tiempo de contacto, el xerogel fue pesado previamente y sumergido en un recipiente con agua bidestilada a 25°C, posteriormente se retiró el hidrogel a diferentes tiempos, secándolo con un papel adsorbente para retirar el exceso de agua en su superficie. El porcentaje de hinchamiento para cada muestra fue calculado por medio de un balance de masa, el cual se representa en la siguiente ecuación:

$$\frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

donde W es el peso del hidrogel como función del tiempo y W_0 es el peso del xerogel.

Pruebas de remoción de iones Pb^{2+} . Se prepararon varias disoluciones de plomo con concentración de 30 ppm, a partir de $Pb(NO_3)_2$ y ajustando cada una de ellas a pH = 3,5, 4,5 y 5,5, respectivamente, utilizando una disolución acuosa de NaOH al 10% y una disolución acuosa de HNO_3 al 10% en peso, según fuera necesario. Para realizar la determinación, se pesaron cantidades específicas de xerogel y se colocaron individualmente en matraces *Erlenmeyer* de 125 mL donde se les adicionaron 25 mL de solución de plomo (30 ppm). Los matraces se colocaron bajo agitación constante de 120 rpm y a una temperatura de 25°C. Después de 4 horas de agitación, las muestras fueron filtradas utilizando papel filtro *Whatman* con tamaño de poro del número 40 para separar el hidrogel de la disolución.

Cuantificación del ion Pb^{2+} por Absorción atómica. Para la cuantificación de plomo se utilizó un equipo *ContrAA 300 de Analytik Jena* en la longitud de onda primaria (283,3 nm) para plomo. La obtención de las curvas de calibración del equipo se llevó a cabo mediante el uso de estándares certificados de concentraciones conocidas ($1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), los cuales se generaron por medio de diluciones. Los valores de absorbancia obtenidos se graficaron en función de la concentración de la dilución para obtener una curva de calibración; y mediante el uso de la ecuación de calibrado se lograron obtener las concentraciones de Pb^{2+} captado por los hidrogeles sintetizados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dado que la modificación química de la Lignina se realizó mediante un proceso previamente reportado por nuestro grupo de trabajo [22], en la que esta modificación fue caracterizada por otras técnicas, como lo son la *Resonancia Magnética Nuclear de protón (1H)* y de *carbono (^{13}C)*, así como por calorimetría diferencial de barrido (DSC), y se comprobó que la metodología aseguraba la correcta incorporación del grupo vinilo a la estructura de la lignina, la caracterización de ésta en este trabajo se realizó solo de forma cualitativa. Uno de los efectos más visibles después del proceso de modificación de la lignina *Kraft*, es su cambio de coloración producto de la incorporación de los grupos funcionales vinilos provenientes del cloruro de acrilóilo, mismo que puede ser observado en la Figura 1.



Figura 1. Pictograma comparativo de la modificación química de la Lignina Kraft. (A) Lignina Kraft Modificada y (B) Lignina Kraft pura

Por otra parte, el espectro FTIR de la LKM se muestra en la Figura 2, donde podemos observar a partir de los espectros normalizados, una disminución en la banda de los grupos hidroxilos ($-OH$), la cual aparece cercana a los 3.400 cm^{-1} ; lo cual es de esperarse, considerando que el tipo de reacción de modificación fue una sustitución nucleofílica al acilo a través de este grupo funcional. Por otra parte, la señal más importante que confirma la modificación es la aparición de una banda cercana a los 1.700 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de flexión del grupo carbonilo ($-C=O$) incorporado.

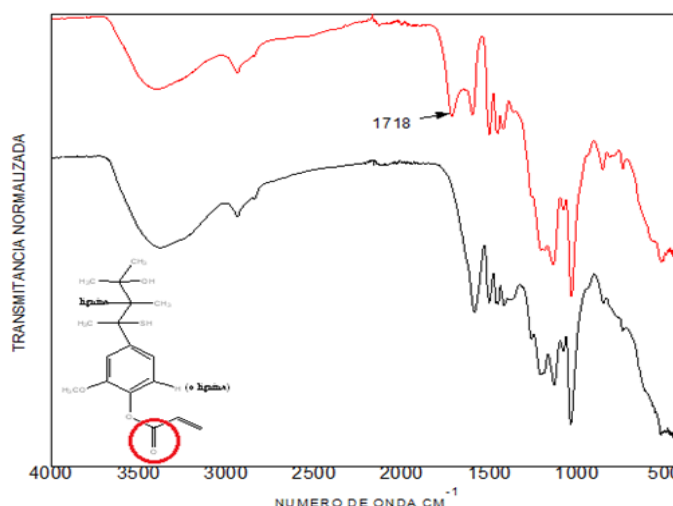


Figura 2. Espectros FTIR de la Lignina pura (negro) y Lignina modificada (rojo).

Hidrogeles sintetizados. Una vez modificada la lignina, se procedieron a sintetizar los hidrogeles de ácido acrílico (AA)–lignina Kraft modificada (LKM) y N,N’–metilenbisacrilamida (NMBA). En la Figura 3, se muestra un pictograma de los hidrogeles

sintetizados, en esta se puede apreciar la consistencia y color de los mismos, en la que se observa el color característico de la lignina incorporada en la matriz polimérica de forma exitosa.



Figura 3. Pictograma ilustrativo de los hidrogeles sintetizados a partir de AA/LKM.

En la Figura 4, se puede observar la gráfica que muestra la tendencia de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados. De acuerdo a la teoría, a mayor porcentaje de entrecruzante el hinchamiento del hidrogel será menor y los hidrogeles sintetizados cumplen con este comportamiento tal como se aprecia en esta grafica [31]. El hidrogel menos entrecruzado, identificado con el número 1, presentó la mayor cantidad de agua absorbida, con un hinchamiento de 4,601%; el hidrogel 2, presentó un hinchamiento de 4,423%; el hidrogel 3, muestra un hinchamiento de 4,200%; el hidrogel 4 presentó un hinchamiento de 3,265%, mientras que el hidrogel 5, el cual contiene en su estructura la mayor cantidad de entrecruzante, adsorbió un 3,199% de agua.

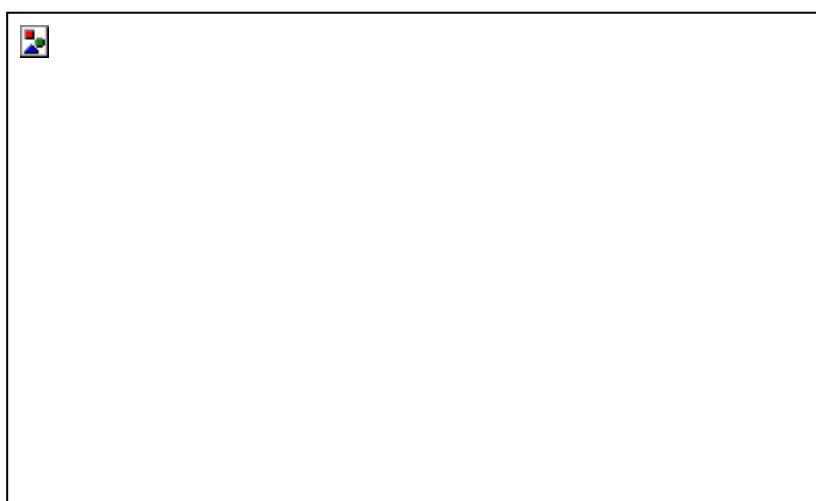


Figura 4. Cinéticas de hinchamiento de los hidrogeles de AA/LKM/NMBA.

Podemos decir que estos materiales presentan un buen porcentaje de hinchamiento, sin embargo, no se encuentran dentro de la categoría de hidrogeles súper absorbentes, los cuales pueden llegar a retener más de un 35,000% de agua dentro de sus cadenas. A pesar de seguir la tendencia en

el hinchamiento con respecto al porcentaje de entrecruzamiento, se puede observar un cambio abrupto en la absorción de agua entre las muestras 3 y 4, el cual no hemos podido explicar con alguna teoría, por lo que podríamos decir que, en este rango de entrecruzamiento, las muestras presentan un comportamiento diferente.

Captación máxima de Pb^{2+} . Las pruebas de captación máxima se realizaron para evaluar la capacidad de los hidrogeles sintetizados para evaluar la capacidad de adsorción de iones de metales pesados de disoluciones acuosas. Para esto, las muestras de hidrogel se pusieron en contacto con disoluciones del ion Pb^{2+} a diferentes pH (3,5, 4,5 y 5,5).

En esta Figura 5A se observa que, en todos los casos, los hidrogeles presentan un hinchamiento máximo mucho menor al que presentaron en agua pura. Esto se puede explicar considerando la interacción del ion Pb^{2+} con los sitios activos presentes a lo largo de la cadena del hidrogel. La esfera de coordinación del ion Pb^{2+} permite la captación del metal, el cual se asocia a los sitios activos de la cadena del hidrogel formando "entrecruzamientos" entre las cadenas, provocando una disminución del hinchamiento, esto es, el ion sirve como un compuesto de atracción que "engancha o ancla" las cadenas, impidiendo su movimiento libre debido a la formación de complejos entre el metal y el hidrogel [6, 8].

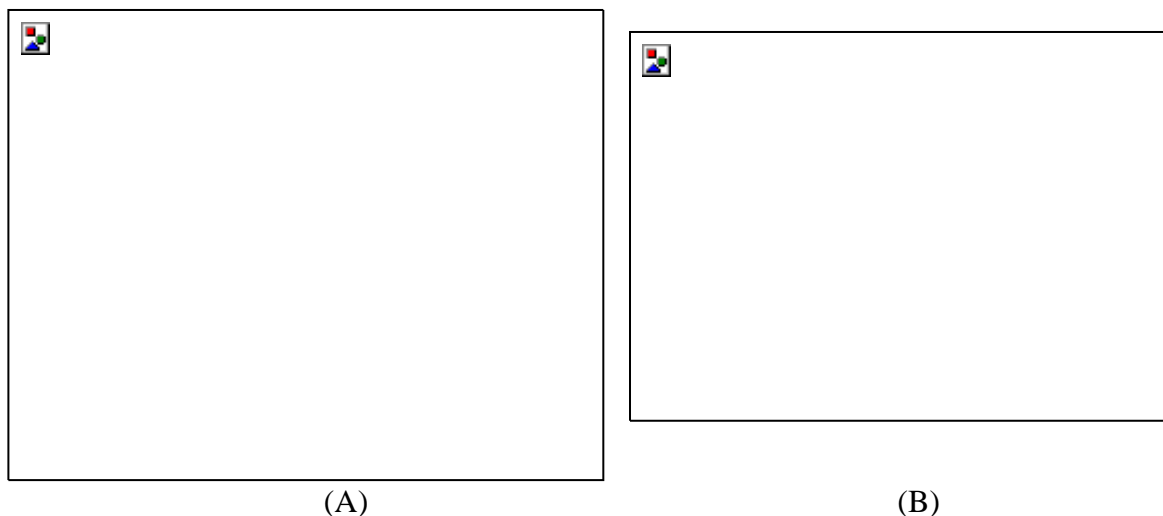


Figura 5. (A) Cinéticas de hinchamiento (en disoluciones de ion Pb^{2+}) de los hidrogeles de AA/LKM/NMBA sintetizados y (B) Porcentajes de captación máxima a diferentes pH para los hidrogeles de AA/LKM/NMBA.

Otro punto importante que se puede observar en este gráfico es que los hidrogeles sintetizados ya no siguen una tendencia en el hinchamiento, como en el caso de hinchamiento en agua. Es decir, todas las muestras presentan un hinchamiento máximo, el cual comienza a disminuir una vez que el ion Pb^{2+} comienza a quelarse con los sitios activos de la cadena polimérica, desplazando a las moléculas de agua, fenómeno que sucede aleatoriamente en cada muestra. Los resultados obtenidos para la captación máxima de iones Pb^{2+} se muestran en la Figura 5B, donde se puede observar que hay una tendencia de mayor captación cuando se aumenta el pH. Es decir, de

los tres pH estudiados en este trabajo, el pH óptimo para llevar a cabo la captación fue el de 5,5.

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron 5 muestras de hidrogeles de AA/LKM/NMBA, en donde se variaron las composiciones iniciales del monómero, comonómero y agente entrecruzante. Los hidrogeles sintetizados mostraron una buena capacidad de absorción de agua, teniendo un hinchamiento máximo de 4.601% y un hinchamiento mínimo de 3.199%, dado que la lignina empleada como comonómero fue modificada con grupos vinilo, también actúa como un segundo entrecruzante, lo que explica que los porcentajes de hinchamiento no sea extremadamente grandes. La capacidad de hinchamiento en disoluciones acuosas del Pb^{2+} , presentó un decremento considerable en el hinchamiento en comparación los porcentajes obtenidos en agua pura. Esto se puede explicar considerando que el metal al quelarse en los sitios activos de la cadena polimérica, forma “entrecruzamientos físicos” debidos a interacciones tipo dipolo, lo que reduce la capacidad del hidrogel para absorber agua. Asimismo, la captación máxima de iones Pb^{2+} , demuestra la efectividad de estos materiales para procesos de remoción de metales en afluentes acuosos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fujii S, Eguchi K, Gomi M “Analysis and laser probe measurement of swirling and bluff body flames”, *Am. Soc. Mech. Eng.*, 1983: doi: 10.1109/tgrs.2011.2120615.
- [2] Hawkes SJ “¿What is a ‘heavy metal’”, *J. Chem. Educ.*, **74** (11), 1374 (1997)
- [3] Xu X, Cao X, Zhao L “Comparison of rice husk–and dairy manure–derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: role of mineral components in biochars”, *Chemosphere*, **92**(8), 955 (2013)
- [4] Zhang H, Davison W, “In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin–film gels”, *Nature*, **367**, 546 (1994)
- [5] Uslu G, Tanyol M “Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature”, *J. Hazardous Materials*, **135**(1), 87 (2006)
- [6] Loh GLH, Deen GR, Gan YY “Water–sorption and metal–uptake behavior of pH–responsive poly (n–acryloyl–n’–methylpiperazine) gels”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**(2), 268 (2001)
- [7] Iván D et al., “Treatments for removal of heavy metals commonly found in industrial wastewater. A review,” *Revista Ingeniería y Región*, **13**(1), 73 (2015)
- [8] Siyam EIM, Youssef HA, “Adsorption studies of copper sulfate on hydrogels of poly(amido–amines)”, *J. Macromol. Sci. Appl. Chem.*, **34**, 2379 (1997)
- [9] Chávez–Sifontes M, Domine ME “Lignin, structure and applications: depolymerization methods for” *Av. en Ciencias e Ingeniería*, **4**(4), 15 (2013)
- [10] Peñaranda JE, Sabino MA “Effect of the presence of lignin or peat in IPN hydrogels on the sorption of heavy metals.” *Polym. Bull.*, **65**, 495 (2010): <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0264-3>.
- [11] Ji X et al. “Synthesis and Characterization of Alkali Lignin–based Hydrogels from Ionic Liquids.” *BioResources*, **12**, 5395 (2017)
- [12] Namazi H “Polymers in our daily life”, *Med. Sci.*, **7**(2), 73 (2017): doi: 10.15171/bi.2017
- [13] Shibayama M, Tanaka T “Volume phase transition and related phenomena of polymer gels,” *Responsive Gels: Volume Transitions; Advances in Polymer Science*, **109**, 1993
- [14] Roma–Luciow R, Sarraf L, Morcellet M “Complexes of poly(acrylic acid) with some divalent, trivalent and tetravalent metal ions”, *Eur. Polym. J.*, **37**(9), 1741 (2001): doi: 10.1016/S0014–3057(01)00066–0
- [15] Modrogan C, Căprărescu S, Dăncilă AM, Orbuț OD, Vasile E, Purcar V “Mixed Oxide Layered Double Hydroxide Materials: Synthesis, Characterization and Efficient Application for Mn^{2+} Removal from Synthetic Wastewater”, *Materials*, **13**(18), 4089 (2020); <https://doi.org/10.3390/ma13184089>
- [16] Kubo S, Kadla JF, “Lignin–based carbon fibers: Effect of synthetic polymer blending on fiber properties,” *J. Polym. Environ.*, **13**(2), 97 (2005): doi: 10.1007/s10924-005-2941-0.

- [17] Shanks SA, Kong I “General purpose elastomers: structure, chemistry”, *physics and performance*, 2013
- [18] Sasaki M, Goto M “Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water,” *Chem. Eng. Process.*, **47**, 1609 (2008)
- [19] Guerrero-Ramírez LG, Nuño-Don Lucas SM, Cesteros LC, Katime I, *Materials Chemistry and Physics*, **112**(3), 1088 (2008)
- [20] Kim S, Silva C, Zille A, Lopez C, Evtuguin DV, Cavaco-Paulo A “Characterisation of enzymatically oxidised lignosulfonates and their application on lignocellulosic fabrics”, *Polym. Int.*, **58**(8), 863 (2009)
- [21] Rico García D et al. “Lignin-based hydrogels: synthesis and applications,” *Polymers*, **12**, 81 (2020)
- [22] Rico García D et al. “Development of kraft lignin chemically modified as a novel crosslinking agent for the synthesis of active hydrogels”, *Appl. Sci.*, **11** (9), 2021
- [23] Owens DE, Jian Y, Fang JE, Slaughter BV, Chen YH, Peppas NA “Thermally responsive swelling properties of polyacrylamide/poly(acrylic acid) interpenetrating polymer network nanoparticles”, *Macromolecules*, **40**(20), 7306 (2007)
- [24] Agüero L, Guerrero Ramírez LG, Katime I, “New Family of Functionalized Monomers Based on Amines: A Novel Synthesis that Exploits the Nucleophilic Substitution Reaction”, *Materials Sciences and Applications*, **1**(3), 103 (2010)
- [25] Katime I, Katime O, Katime D, “Introducción a la ciencia de los materiales polímeros: Síntesis y caracterización” *Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao*, 2010
- [26] Hernández-Olmos SL “Nanopartículas copoliméricas inteligentes (pH y T sensibles) y sus aplicaciones en biomedicina,” *Tesis Doctoral*, 2014
- [27] Vanholme R, Demedts B, Morreel K, Ralph J, Boerjan W “Lignin Biosynthesis and structure,” *Plant Physiol.*, **153**(3), 895 (2010)
- [28] Katime I, Katime O, Katime D “Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones” *Universidad del País Vasco, Bilbao* 2004