

OBTENCIÓN DE RESINAS MICROPOROSAS Y SU USO COMO POLÍMEROS QUELATANTES PARA ELIMINAR METALES PESADOS

Judith Cardoso Martínez* y Jesús Ortiz Palacios

Departamento de Física, CBI, UAM-I, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340, México-
jcam@xanum.uam.mx.

Abstract. Los polímeros quelatantes son interesantes debido a su alta selectividad para iones específicos. La técnica de suspensión permite generar estructuras microporosas empleando disolventes orgánicos o mezclas de ellos, conocidos como porógenos, produciendo resinas con diferente tipo de morfologías y con mayores áreas superficiales. El objetivo de este trabajo fue sintetizar resinas microporosas con altas áreas superficiales empleando diferentes proporciones de porógenos y su evaluación como polímeros quelatantes para la eliminación del Cr^{+6} . Se empleó como comonómeros a la 4-vinilpiridina y al divinilbenceno, el poli(alcoholvinílico) como agente de suspensión y una mezcla tolueno-hexano. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por FTIR, Análisis Elemental, Termogravimetría, Absorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica de Barrido. La temperatura de descomposición fue de casi 300 °C, La resina microporosa con mayor área superficial (130 m²/g) tenía estructura de gránulos esféricos, diámetro promedio de 68 micras con porosidad uniforme, indicando un área superficial alta, con lo cual se esperaba que su capacidad de absorción se incrementara. En la evaluación de la resinas se utilizó soluciones de 4ppm de K_2CrO_4 y cuantificando el Cr^{+6} por la técnica espectroscópica UV-Vis. La absorción del Cr^{+6} fue de 94% en 130 h. La regeneración de la resina está en proceso de estudio.

Introducción

Los polímeros quelatantes han sido ampliamente estudiados debido a su alta selectividad para iones específicos. Pueden ser introducidos en el polímero una gran variedad de grupos funcionales para realizar reacciones altamente versátiles de complejación de cationes o aniones, a través de una unión electrostática en la matriz polimérica. El uso de la técnica de suspensión ha permitido generar estructuras microporosas empleando disolventes orgánico o mezclas de ellos, conocidos como porógenos, produciendo resinas con diferente tipo de morfologías y con mayores áreas superficiales. Las resinas macroporosas se forman mediante la adición de altos niveles entrecruzante y la presencia de un agente porógeno, generalmente disolventes orgánicos. El papel que desempeñan en conjunto estos dos componentes es primordial en la morfología de la resina, dependiendo de la cantidad, tipo de porógeno y entrecruzante se pueden generar resinas con áreas superficiales entre 50 a 1000 m²/g. Experimentalmente este parámetro es medido por adsorción de nitrógeno y/o desorción, por medio de isoterma BET. Otros estudios experimentales proporcionar información sobre la porosidad del material, como porosimetría de mercurio y técnicas del microscopio electrónico. Otras propiedades como concentración y tipo de iniciador, temperatura y tiempo polimerización afectan la cinética de polimerización, que influyen en las propiedades del material poroso [1-2].

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, el objetivo de este trabajo fue sintetizar resinas microporosas con altas áreas superficiales empleando diferentes proporciones de porógenos y su evaluación como polímeros quelatantes para la eliminación del Cr^{+6} .

Sección Experimental

Síntesis de los materiales. La síntesis de las resinas se llevo a cabo por la técnica polimerización en suspensión, empleándose como comonómeros a la 4-vinilpiridina (4VP, Aldrich, 98 % de pureza y purificada previamente a su uso por destilación a presión

reducida) y al divinilbenceno como entrecruzante (DVB, Aldrich 55% mezcla isomérica). La purificación de éste último se realizó lavándolo varias veces con una solución al 5% de NaOH, hasta que se eliminó el color rojo, posteriormente fue enjuagado con agua destilada. La proporción de DVB fue del 10 a 40%. Como agente de suspensión se empleó el alcohol polivinílico (Aldrich, 80-87% hidrolizado, Mw 8500-12400 Da) y como porógeno una mezcla tolueno/hexano (en proporciones de 100:0, 60:40, 40:60 y 20:80). Las condiciones de reacción se resumen en la Tabla I.

Tabla I. Condiciones de la síntesis de los materiales

Polímero	% de monómero		% porógeno	% AIBN monómero	Velocidad. Agitación rpm	% alcohol polivinílico
	% 4VP	% DVB				
PM40	60	40	100% Tolueno	1.3	470	2
PM20	80	20	100% Tolueno	1.3	470	2
PM10	90	10	40%/60%Tolueno /hexano	1.3	200	2

La relación entre la fase orgánica/fase acuosa fue de 1/1. El 33% de la fase orgánica estuvo compuesta por la mezcla de los monómeros y 66% compuesta por el agente porógeno.

La polimerización se llevó de la siguiente forma: el alcohol poli(alcoholvinílico), fue adicionado al reactor con agua destilada, después se colocó en un sistema de calentamiento hasta la temperatura de 70 °C, en atmósfera de nitrógeno, por 3 horas y manteniéndolo con agitación continua. Una vez alcanzada la temperatura, fue adicionado la fase orgánica, compuesta por la mezcla de los dos monómeros, iniciador (AIBN) y el agente porógeno. Terminada la adición de la fase orgánica, la mezcla fue calentada a la temperatura de 80 °C por 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción, se lavó el polímero con mezcla de metanol/agua, para eliminar el monómero residual, haciendo lavados sucesivos, hasta que la mezcla metanol/agua ya no se observara turbia. Posteriormente se filtró con una malla y el material obtenido fue secado en un horno a vacío a 50 °C por 24 h. Los polímeros sintetizados fueron caracterizados por las técnicas de FTIR (Pekín Elmer Spectrum GX), Análisis Elemental (Perkin Elmer), Termogravimetría (Perkin Elmer Pyris TGA), Absorción de nitrógeno empleando isoterma de BET y Microscopía Electrónica de Barrido (Zess DSM 940).

Evaluación como polímeros quelatantes. Las pruebas fueron realizadas en batch, utilizando soluciones de 4ppm de $K_2Cr_2O_4$ y cuantificando el Cr^{+6} por la técnica espectroscópica UV-VIS. Se empleó 0.5 g de resina con diferente grado de entrecruzamiento y 100 ml de solución de dicromato de potasio. Las mediciones fueron tomadas en períodos de 2-5 horas. La preparación de la curva de calibración se realizó con soluciones estándares entre concentraciones 1-4 ppm. De cada una se tomó alícuotas de 5 ml, se adicionó 12 gotas de ácido sulfúrico con una concentración de 0.18M, se adicionó difenilcarbazida, dejándolo por 10 minutos, hasta desarrollar el color rosa-violeta típico, la medición de absorbancia de cada muestra fue a 540 nm [3].

Resultados y discusión

Los resultados de Análisis Elemental, se resumen en la Tabla II, corregidos por el porcentaje de agua, que fueron obtenidos con los resultados de TGA.

En la Tabla II se observa que en los 3 polímeros el contenido de nitrógeno experimental presenta una diferencia del 2% con respecto al porcentaje teórico, lo que hace suponer que la 4-vinílpíridina no se incorporó completamente en la cadena polimérica. Esta observación

también ha sido reportada por Neague y Untea [4]. Teniendo los resultados de análisis elemental se puede calcular el porcentaje real de piridina incorporada en la matriz polimérica. En la Tabla II (última columna) se presenta los datos teóricos (Cal) con respecto a los datos experimentales del N incorporados (INC) a la cadena polimérica.

Tabla II. Análisis Elemental de los Polímeros Sintetizados

Polímero	Análisis Elemental %							
	C %		H %		N %		N % incorporado	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	INC.	Cal.
PM10	77.0	77.7	7.4	8.3	9.7	11.2	81.6	90
PM20	81.5	81.3	7.4	8.5	8.0	10	67.2	80
PM40	85.7	81.9	8.1	8.4	4.7	6.7	41.2	60

INC=% de nitrógeno incorporado en la cadena; Cal= % de nitrógeno calculado en la estequiometría

El análisis espectroscópico de infrarrojo (FT-IR) se presentan en la Figura 1, aquí solo se presenta el espectros de las resinas, con el 10-20-40% de entrecruzado, los otros espectros con diferente entrecruzado tienen rasgos similares. Las bandas principales para la resina se identifican como del grupo C-H insaturado y saturado, CH del anillo aromático 3023 cm^{-1} , el grupo etilénico se localiza en 2926 cm^{-1} . La banda a 1597 cm^{-1} corresponde al enlace C=N del anillo. Por otra parte, también se observa una banda ancha en la región 3434 cm^{-1} que corresponde a la presencia de agua, en concordancia con los datos de TGA.

En la tabla III se resume los datos termogravimétricos obtenidos de los polímeros sintetizados. Se observa que las resinas presentan alta estabilidad térmica y que es función de la cantidad de entrecruzante presente. Los materiales son poco higroscópicos (<5% de agua). A temperaturas elevadas, los polímeros quelatantes se descomponen en una sola etapa entre el intervalo de 273 a 420 °C.

En la Figura 2 se presentan las micrografías de las resinas precursoras con 100% de tolueno como agente porógeno. La resina microporosa con un contenido del 40% del entrecruzante y con tolueno puro como porógeno, mostró la mayor área superficial de $130\text{ m}^2/\text{g}$ y con formación de gránulos esféricos de tamaño uniforme (ver figura 2). El diámetro promedio de los gránulos es de aproximadamente 68 micras. De acuerdo a estas microfotografías, la porosidad del gránulo esférico es uniforme, indicando un área superficial alta, con lo cual se espera que su capacidad de absorción se incremente. Con otras proporciones se obtuvo las morfologías de microgel o microporosa y tipo gel cuando la proporción de porógeno fue 40:60 y 100:0 (tolueno-hexano), respectivamente.

En la tabla IV se resume las áreas BET de los copolímeros sintetizados con diferentes mezclas de porógeno y con diferente contenido de DVB. En la tabla se observa que al variar el porcentaje de DVB, el área superficial generada también es modificada, recordemos que la morfología de los copolímeros es diferente en cada caso.-De acuerdo a la literatura, si hay menor porcentaje de DVB, sus área superficial son pequeñas, en cambio si hay alto contenido de DVB hay grandes áreas, es decir, si está presente el 100% de entrecruzante se generan áreas de aproximadamente $800\text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, al cambiar el tipo de porógeno, y si se mantiene constante en porcentaje de DVB, el área superficial también es afectada. Cuando se tiene el porógeno hexano se tiene un área de $15\text{ m}^2/\text{g}$ y con

n-dodecano el área disminuye a 5.3 m²/g. Este efecto también se observó en los microgramas obtenidas para estas muestras.

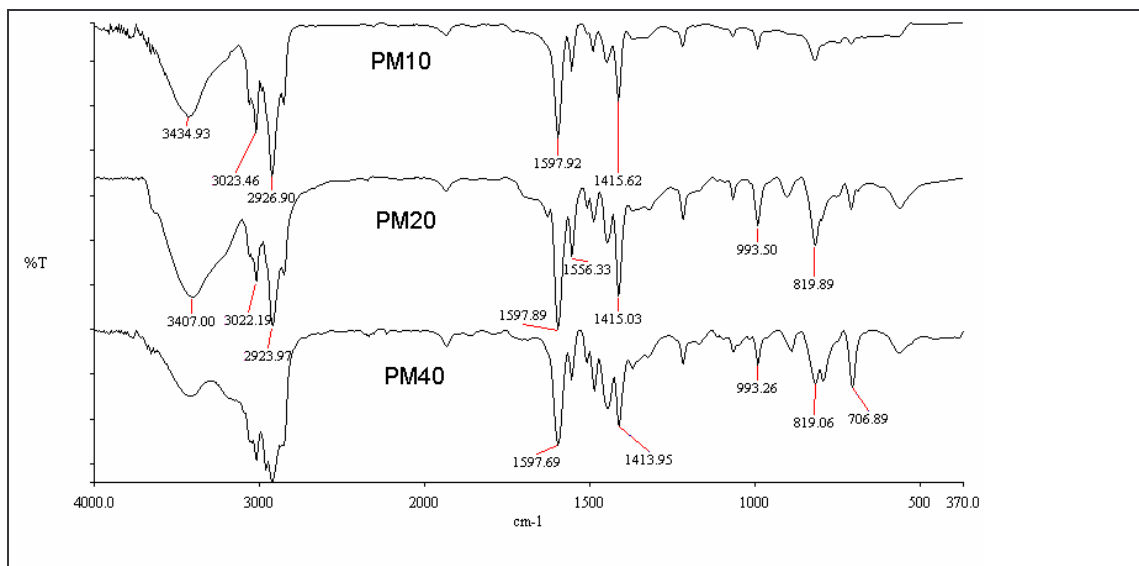


Fig. 1. Espectros de FT-IR de los copolímeros quelatantes

Tabla III. Estabilidad Térmica de los materiales sintetizados.

Polímero	% agua	T desc. Inicial °C	% pérdida de masa	T desc. Final °C	% pérdida de masa (final)
PM10	5	273	6	412	7
PM20	2	283	4	419	19
PM40	5	290	8	426	17

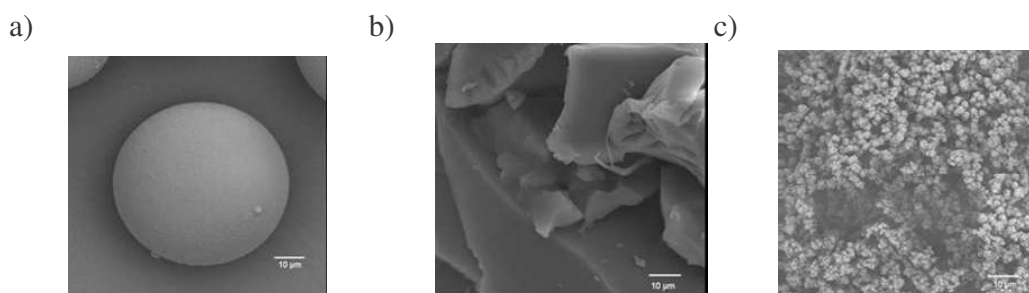


Fig. 2: Microfotografías de las resinas con a) 40% y 100% de tolueno, b) 20% y 100% de tolueno y c) 10% de entrecruzante y 40 % de tolueno.

Tabla IV. Áreas BET con diferente porógeno y tipo de estructura generada

Polímero	% DVB	Agente porógeno	Área BET m ² /g	Estructura
PM10	10	40% Tolueno 60% hexano	15	Microgeles
PM20	20	100% Tolueno	4.81	Tipo gel
PM40	40	100% Tolueno	130	Esférica
M10	10	50% Tolueno -50% n-dodecano	5.3	indefinida
M20	10	50% Tolueno - 50% hexano	4.81	indefinida

En la Figura 3 se presenta la grafica de las resinas quelatantes. En el eje de las ordenadas corresponde a la capacidad de retención (q) de la resina, que es definida como miligramos de cromo por gramo de resina.

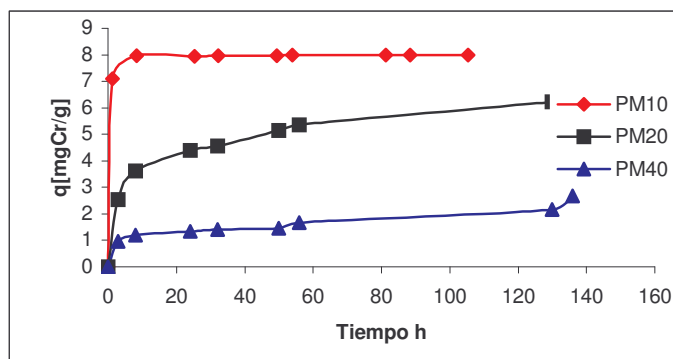


Fig. 3. Capacidad de adsorción de los copolímeros quelatantes

Como se puede ver en la figura 3, en las dos primeras horas de contacto la capacidad de retención de polímero PM10 es mayor que los polímeros PM20 y PM40, después de 15 horas se mantiene constante. Pero, las resinas PM20 y PM40 su capacidad de retención se va incrementando conforme aumenta el tiempo de contacto. De este resultado se puede ver que la capacidad de retención aumenta conforme al contenido de grupos nitrógenos presente en el polímero. Es claro que el polímero PM10 tiene mayor contenido de grupos piridínicos, presentando una mayor capacidad de retención. Por otra parte, la morfología de los polímeros influye en el tiempo de absorción, es decir, que el PM40 no presenta porosidad, pero tiene mayor área superficial de contacto, a pesar de esta área no presenta mayor velocidad de absorción, tal vez porque en su superficie existe menos sitios activos o grupos nitrógenos presentes. En cambio, el polímero PM20, a pesar de que es un material tipo gel, tampoco presenta una velocidad de absorción rápida, pero su capacidad de retención es mayor que la del PM40. Mientras que, el polímero PM10 al ser una estructura porosa, su capacidad de adsorción es más rápida, es decir, que la difusión de los iones hacia el interior de la estructura porosa es rápida.

Conclusiones

Se sintetizaron polímeros quelatantes con diferente contenido de DVB, morfología y área superficial, que interaccionaron eficientemente con el Cr VI. Dependiendo del tipo de porógeno se generaron diferentes tipos de morfologías. El factor más importante en la absorción del cromo fue la cantidad de grupos piridínicos, que funcionaron como grupos quelatantes. Sin embargo, la morfología influyó en la velocidad de absorción.

Referencias

- [1] N. Fontanals, R.M. Marcé, M. Galia, F. Borrull. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, 2003, **41**, 1927
- [2] F. Svec, F., J.M.J Fréchet. *Macromolecules* 1995, **28**, 7580
- [3] M. S. Hermann. *J Chem. Ed.*, 1994, **71**, 323-324
- [4] V. Neagu, I. Untea, E. Tudorach, C. Orbeci. *J.Appl. Polym Sci.* 2004, **93**, 1957-1963.