



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

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.
(Modalidad: Investigación)

JOSÉ AUGUSTO BUCARITO GAMARDO

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

CUMANÁ, 2009

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

APROBADO POR:

Profa. María Valentina Fuentes
Asesora

Profa. Blanca Rojas
Co-asesora

Profa. Luisa Rojas
Jurado principal

Prof. Ángel Marcano
Jurado principal

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMEN.....	vii
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	5
Área de muestreo	5
Recolección de las muestras.....	5
Extracción del agua de poro (agua intersticial).....	7
Metales en la fase acuosa del sedimento (agua de poro)	7
Síntesis de los hidrogeles	8
Purificación del producto	9
Caracterización de los hidrogeles mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	9
Determinación del grado de hidratación o hinchamiento de los hidrogeles en agua desionizada y en agua de mar sintética	9
Metales biodisponibles en el agua intersticial.....	9
Caracterización de los hidrogeles mediante dispersión de energía de rayos- x y microscopía electrónica de barrido (EDX-MEB)	10
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
Metales trazas.....	11
Hierro	11
Níquel.....	12
Zinc	13
Cadmio	14
Aluminio	15

Cobre	16
Manganeso	18
Plomo	18
Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FT-IR)	20
Grado de hidratación de los hidrogeles en agua desionizada y agua de mar sintética	23
Absorción de iones metálicos del agua intersticial	29
Energía de rayos-x y microscopía electrónica de barrido (EDX-MEB)	38
CONCLUSIONES	42
BIBLIOGRAFÍA	44
APÉNDICE	50

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso, por haberme guiado y ser motivo de inspiración cada día para alcanzar esta meta.

A mi madre, Carmen, por su paciencia, apoyo incondicional y por enseñarme a no rendirme ante los retos, para que hoy pudiera alcanzar este triunfo que sin duda alguna se lo debo a ella.

A mis tías Gloria, Tomasa y Estílita, por confiar en mí.

A mi hermano, Carlos, para que esto le sirva de estímulo y así siga adelante y logre lo que se proponga.

A mi abuela, Rosalia (Q.E.P.D) por brindarme todo su amor y por sus incontables buenos consejos.

A toda mi familia y a todos mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, por haber contribuido en mi formación académica y por ser mi segunda casa. A las profesoras Blanca Rojas de Gáscue y María Valentina Fuentes, por su constante dedicación para culminar con éxito este trabajo de investigación que sin su valiosa ayuda no hubiera sido posible. Al T.S.U. José Luís Prin por toda la colaboración prestada para llevar a buen fin de terminar este proyecto. Al prof. José Guilarte por su apoyo, amistad y buenos consejos en los momentos oportunos. A los profesores que contribuyeron a mi formación durante esta carrera: Maj Britt Mostue, Luisa Rojas, Jesús Noriega, Marcos Loroño, Daniel Loroño, Mohammad Mohsin, Oscar Crescente, Hernando Herrera, Isolanda Salazar, Haydelba D, Armas, Ernesto Bastardo, Francisco López, Félix Bravo, Rita Tenía entre otros.

A mis amigos Alina Velásquez (mi hermana), Alfredo Díaz, José Luís Mata, Alexander García, Zenaida Barroyeta, Joel Monroe, José Rodríguez Lobatón, Enfred Rodríguez, Gabriela Caraballo, Lubnoris Rodríguez, Andreina Maita, Karleidys Vallejo, Alejandra Velásquez, Daniel Contreras, José Salazar, José Luís Sucre, Dámaso Gómez, José Daniel Yañez, Simón Subero, Hilcias Rodríguez, Jhony Acosta, José Gregorio Lanza, Diamela Castillo, Arneida Tarache, Dilia Reyes, Jesús Vallera, Neudys González, Surima Dakdouk, Larenys Romero, Rosanny López, Ángel Millán, Berenice Aguado, Adriana Carolina González, Mary Carmen Bellorín, Leidis Mujica, Adelser Moya, María Fernanda Hernández, Gabriel Ordaz, Margloris Marchán, Johnny Ramos, Juan Hernández, Julineth Guerra, Juneidy Aguilera, Edgar García, Fernando Marín, Wilfredo Gregorio Rodríguez, Wilfredo Jesús Rodríguez, Wilfredo José Rodríguez, Cruz Coronado, y a Mariamelys Alzolar .

A mis amigos del Laboratorio de suelos y del Laboratorio de Polímeros por brindarme apoyo y colaboración.

Ah no se me podía olvidar a la señora Milvia Frontado por haberme ayudado en muchas ocasiones cuando la necesité.

A todos de verdad, muchísimas gracias.

¡Venceremos!

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Localidades de muestreo en el Golfo de Cariaco, Venezuela.....	7
Tabla 2. Parámetros de medida del espectrómetro de emisión atómica inductivamente acoplado a un plasma (ICP-AES) con un generador de frecuencia de 1300 W a 30°C.	7
Tabla 3. Preparación de agua de mar artificial a una salinidad de 35 g kg ⁻¹	8
Tabla 4. Principales bandas de absorción en el IR para el monómero de acrilamida.	21
Tabla 5. Principales bandas de absorción en el IR para la poliacrilamida sintetizada.	22
Tabla 6. Constante de rapidez de hinchamiento (k) e hinchamiento en el equilibrio (m _∞) del hidrogel de poliacrilamida.....	28
Tabla 7. Concentraciones de metales (mg l ⁻¹) del agua intersticial de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela.....	29
Tabla 8. Concentraciones de metales (mg l ⁻¹) del agua intersticial de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela, después de estar en contacto con el hidrogel de poliacrilamida.	29
Tabla 9. Concentraciones de metales (mg l ⁻¹) del agua intersticial de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, después de estar en contacto con el hidrogel de poliacrilamida en la estación 1.....	35
Tabla 10. Concentraciones de metales (mg l ⁻¹) del agua intersticial de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, después de estar en contacto con el hidrogel de poliácidoacrílico en la estación 1.	35
Tabla 11. Concentraciones de metales (µg g ⁻¹) encontradas en el H ₂ SO ₄ después de eluido el hidrogel.	35
Tabla 12. Elementos detectados en los hidrogeles que estuvieron en contacto con el agua intersticial del saco del Golfo de Cariaco.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fotografías de la pastilla de hidrogel (a) en estado seco, (b) hidratada y fracturada, (c) después de haber permanecido en la solución de cobre.	4
Figura 2. Región del saco del Golfo de Cariaco mostrando la ubicación de las estaciones para el presente estudio.	6
Figura 3. Draga Diez Laffont de 0,02 m ² de área.	6
Figura 4. Distribución de Fe en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.	12
Figura 5. Distribución de Ni en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.	13
Figura 6. Distribución de Zn en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.	14
Figura 7. Distribución de Cd en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.	15
Figura 8. Distribución de Al en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.	16
Figura 9. Distribución de Cu en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.	18
Figura 10. Distribución de Mn en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.	18
Figura 11. Distribución de Pb en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.	20
Figura 12. Espectro FT-IR del monómero de acrilamida utilizada.	21
Figura 13. Espectro FT-IR del monómero acrilamida teórico.	22
Figura 14. Espectro FT-IR de la poliacrilamida sintetizada.	23
Figura 15. Reacción de polimerización de la poliacrilamida reticulada.	23
Figura 16. Isotherma de hidratación del polímero de poliacrilamida.	25

Figura 17. Reproducibilidad de las isotermas de hidratación.	26
Figura 18. Isotermas de absorción del polímero de poliacrilamida en agua desionizada y agua de mar sintética.....	27
Figura 19. Regresión lineal de la isoterma de hinchamiento del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada concordante con una cinética de segundo orden.	28
Figura 20. Regresión lineal de la isoterma de hinchamiento del hidrogel de poliacrilamida en agua de mar sintética concordante con una cinética de segundo orden.....	28
Figura 21. Absorción de metales por los hidrogeles de acrilamida (AAM) en el agua intersticial del Golfo de Cariaco, en la estación 1.....	30
Figura 22. Absorción de metales por los hidrogeles de acrilamida (AAM) en el agua intersticial del Golfo de Cariaco, en la estación 12.....	31
Figura 23. Concentraciones de Ni disuelto en el agua intersticial antes y después de estar en contacto con el hidrogel de poliacrilamida.	32
Figura 24. Absorción de metales por los hidrogeles de acrilamida (AAM) en el agua intersticial del golfo de Cariaco, en la estación 7.....	33
Figura 25. Absorción de metales por hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico (AAM/AAC) 90/10 en la estación 1.....	34
Figura 26. Estructura propuesta del hidrogel de poliacrilamida formando complejos con el ión Cu^{2+}	36
Figura 27. Espectro FT-IR de la poliacrilamida después de estar en contacto con el agua intersticial de 7 estaciones del golfo de Cariaco.....	37
Figura 28. Banda correspondiente al grupo carbonilo de la poliacrilamida después de estar en contacto con el agua intersticial de 7 estaciones del golfo de Cariaco.	37
Figura 29. Representación esquemática del proceso de MEB-EDX.....	39
Figura 30. Micrografías MEB y análisis EDX del hidrogel de poli(acrilamida) que había estado sumergido en la estación 1 del sector conocido como el Saco del Golfo de Cariaco.	41

Figura 31. Micrografía MEB del hidrogel de poliacrilamida 41

RESUMEN

En este trabajo se analizó la absorción de metales biodisponibles por polímeros hidrogeles de poliacrilamida 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. Con el fin de evaluar la capacidad de los polímeros de interactuar con los iones presentes en las aguas de los sedimentos superficiales recolectadas en siete (7) estaciones en el mes de julio de 2007. Las concentraciones de los metales disueltos se cuantificaron mediante espectrometría de emisión atómica acoplado inductivamente a un plasma (ICP). Los metales de las aguas intersticiales y retenidos en el hidrogel de poliacrilamida se cuantificaron mediante espectrometría de emisión atómica acoplado inductivamente a un plasma (ICP) y Microscopía Electrónica de Barrido analítica (MEB-EDX). Los resultados obtenidos por el análisis de las muestras de agua intersticial en el equipo de ICP arrojaron la presencia efectiva de diferentes iones metálicos: Fe, Ni, Zn, Al, Cd, Cu, Mn y Pb. De acuerdo a los resultados obtenidos se reflejó una reducción en los iones metálicos presentes en el agua intersticial. El polímero fue capaz de absorber parcialmente los iones presentes en las estaciones 1 y 12 excepto hierro y plomo respectivamente, comportándose de manera selectiva en el resto de las estaciones. En las micrografías MEB y el análisis EDX para la superficie del polímero que estuvo sumergido en el agua intersticial de las 7 estaciones, se pudieron apreciar cristales de sal (NaCl) y la morfología del hidrogel arrojó la presencia de los iones metálicos detectados. Estos resultados corroboran las interacciones que son capaces de establecer los grupos funcionales presentes en los polímeros con el agua intersticial, para extraer los iones presentes en el Golfo de Cariaco.

Palabras o Frases Claves:

INTRODUCCIÓN

Los sedimentos marinos se definen como un conjunto de materiales sólidos no consolidados de diferentes tamaños de partículas que se van depositando en el fondo de los mares y océanos por los diferentes agentes de transporte. Ellos 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 (Che *et al.*, 2003).

La distribución de metales, en los sedimentos de los ecosistemas costeros, está influenciada por las fuentes naturales y antrópicas (Madureira *et al.*, 2003, Prego *et al.*, 2003). Ellos pueden estar en forma oxidada, reducida o complejada, dependiendo del entorno químico, en donde se localicen; así se forman especies con diferente grado de asimilación o de toxicidad por los organismos, e incluso podrían ser, biológicamente, no disponibles. La relativa estabilidad de los sedimentos costeros favorece la evaluación de la presencia de metales, algunos de los cuales no son biodegradables y persisten en los ecosistemas bajo diferentes formas químicas. Su cuantificación permite establecer los niveles característicos en el ambiente y revelar situaciones anómalas de concentraciones que podrían afectar a los organismos de ese ecosistema o convertirse en una amenaza para la salud humana (Gutiérrez *et al.*, 1999; Botello *et al.*, 1996).

El comportamiento de algunos metales pesados constituye uno de los tópicos más estudiados en el medio marino, debido principalmente a su persistencia en el medio, y a que algunos de ellos pueden provocar efectos adversos sobre la biota. En general, estos elementos presentan una elevada capacidad para adsorberse sobre el material particulado, lo que hace que su destino principal sea la incorporación a los sedimentos costeros. Este comportamiento está bien establecido para un gran número de metales, cuyos coeficientes de reparto entre la fase sólida y el agua presentan valores típicos (Ponce *et al.*, 2000).

Una vez que los metales son incorporados al sedimento, el cambio en las condiciones redox del medio provocado por la diagénesis inicial en la materia orgánica afecta al tipo y la intensidad de interacción entre el metal y la fase sólida, lo que origina en muchos casos, una liberación de metales al

agua intersticial en la zona superficial del sedimento. Por esta razón, las concentraciones de numerosos metales en agua intersticial pueden llegar a ser de varios órdenes de magnitud similares a las que existen en la columna de agua (Petersen *et al.*, 1995; Winderlund, 1996).

A medida que aumenta la profundidad, la disminución progresiva del potencial redox provoca que los metales vuelvan a asociarse a la fase sólida del sedimento, principalmente precipitando como sulfuros insolubles y asociándose a óxidos-hidróxidos de Fe y Mn ya existentes. Al aumentar la profundidad, suele producirse también un aumento de pH que favorece la adsorción sobre el sedimento. Dada la composición del agua intersticial, la adsorción es un proceso competitivo entre los diferentes iones presentes por los centros activos del sedimento, y por lo tanto, esta fuertemente influenciada por la naturaleza de la matriz mineral y por las condiciones del medio. Los procesos de redistribución de los metales en las distintas fases del sedimento afectan su biodisponibilidad y, por lo tanto, a la calidad ambiental del sistema. Esta cuestión es de especial importancia en los ecosistemas litorales, debido tanto a su fragilidad como a los elevados aportes de metales que generalmente reciben (Ponce *et al.*, 2000).

La importancia que tiene el estudio de contaminantes, como metales pesados, en aguas intersticiales de los sedimentos marinos se debe a que estas juegan un papel importante en muchos aspectos de la química ambiental, debido a que son sitios muy activos química y microbiológicamente, y presentan resaltantes cambios en sus propiedades físicas, químicas y biológicas (Fones *et al.*, 2001). Además, es la ruta de ingestión de alimentos más expedita, por lo tanto, puede permitir una fácil bioaccesibilidad de los contaminantes (Carr *et al.*, 2001).

Los polímeros hidrogeles de poliacrilamida han tenido una amplia aplicación en la ciencia de separación y recientemente en la técnica de especiación de metales (Yesek y Va Leeuwan, 2004). Uno de sus usos ha sido en el estudio de la distribución de metales en las aguas intersticiales de los sedimentos. De hecho, 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 (Man *et al.*, 2004).

Los geles, en general, 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. 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 (Gásque *et al.*, 2004).

Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales e hidrofílicas, capaces de absorber grandes cantidades de agua o fluidos biológicos sin disolverse. Los hidrogeles se forman entrecruzando las cadenas poliméricas iónica, covalentemente o mediante enlaces débiles como los puentes de hidrógeno, esto confiere estabilidad estructural a las cadenas poliméricas. La estructura química de los hidrogeles es el factor más importante que afecta a su grado de hidratación o hinchamiento. Por otra parte, los hidrogeles que presentan un elevado grado de entrecruzamiento tienen una estructura más dura, por lo que disminuye la movilidad de las cadenas poliméricas y por tanto su grado de hinchamiento. Los hidrogeles que contienen grupos o moléculas hidrófilas se hinchan en mayor grado que los que contienen grupos hidrófobos. Estas redes son insolubles debido a la presencia de entrecruzamientos químicos o físicos. El carácter hidrófilo de estos geles es debido a la presencia en su estructura de grupos como: -OH, -COOH, -NH₂, -CONH₂, y -SO₃H, mientras que el carácter hidrófobo depende de grupos como: -CH₂-R, -CH=R y -CH₅. Esta propiedad de absorber líquidos les convierte en materiales de enorme interés investigativo y comercial. (Escobar *et al.*, 2002).

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. La propiedad más importante de los hidrogeles es el grado de hidratación o hinchamiento que estos presentan ya que las otras propiedades están directamente influenciadas por ésta (Escobar *et al.*, 2002).

Los polímeros se obtienen mediante polimerización y entrecruzamiento simultáneo de uno o varios monómeros mono o polifuncionales. Las características de los monómeros que lo forman y el grado de entrecruzamiento determinan las propiedades de hinchamiento del hidrogel seco (xerogel) y, por tanto, su aplicabilidad. En la mayoría de los casos, un solo monómero no proporciona al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas y gran retención de agua, por ello es necesario recurrir a la copolimerización, para poder obtener un mejor compromiso de estas dos propiedades (Escobar *et al.*, 2002).

Una aplicación importante de los hidrogeles es el de la eliminación de trazas metálicas presentes en soluciones acuosas, para ello se puede emplear hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos que permitan la interacción entre estos grupos y los iones que se encuentran en el medio acuoso (Gáscue *et al.*, 2007).

En la Figura 1 (c) se muestra un hidrogel formado a partir de un copolímero de acrilamida (AAm)/ácido maleico (AM) después de estar en contacto durante 20 horas con una solución de sulfato de cobre, donde se observa que el hidrogel al final de las 20 horas, exhibió una coloración azul intensa, evidenciando que la captación de iones por parte del hidrogel se había realizado. Este hecho corrobora una de las aplicaciones de los hidrogeles, la especiación de trazas metálicas presentes en soluciones.



Figura 1. Fotografías de la pastilla de hidrogel (a) en estado seco, (b) hidratada y fracturada, (c) después de haber permanecido en la solución de cobre.

La poliacrilamida es un polímero reticulado que 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 (Ortíz *et al.*, 2006).

En el presente trabajo de investigación, se realizó la síntesis, caracterización y el estudio analítico de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, con el fin de evaluar la capacidad de estos hidrogeles poliméricos de absorber metales disueltos en el agua intersticial extraída de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela.

METODOLOGÍA

Área de muestreo

El Golfo de Cariaco se encuentra situado en la región nororiental de Venezuela, al este de la Fosa de Cariaco entre $10^{\circ} 25'$ y $10^{\circ} 35'$ de latitud norte y $63^{\circ} 13' 40''$ y $63^{\circ} 39' 50''$ de longitud oeste. El mismo tiene aproximadamente 62 km de longitud en sentido este-oeste y un máximo de 15 km en su parte más ancha. El Golfo cubre un área de 642 km^2 , su volumen se estima en $31,5 \times 10^6 \text{ km}^3$, aproximadamente, y está separado de la depresión oriental por un umbral submarino entre 60 y 70 m de profundidad. Su entrada se ubica en el Oeste, con un ancho aproximado de 5,5 km y su característica topográfica principal es la presencia de una cuenca anóxica sedimentaria ubicada en la parte sur de la región central, con una profundidad cercana a los 93 m (Martínez, 2002).

El área de estudio se ubicó en el sector oriental del Golfo, también conocido como saco del Golfo de Cariaco, el cual se recibe descargas del río Carinicuao o Cariaco y efluentes domésticos desde Cariaco y otros centros poblados establecidos en sus márgenes. En esta zona predomina la suspensión como mecanismo de transporte de las partículas de sedimento, porque allí las aguas son someras, las corrientes débiles y hay poco oleaje. Además, la topografía no permite un mayor desarrollo de estos elementos hidrodinámicos. Por otra parte, los bosques de manglar, que recubre buena parte de ribera de la zona, absorben energía aportada por el río Carinicuao (el principal de la zona). El caudal de este río es pobre, ya que se encuentra en su etapa de madurez y buena parte de él es desviado a labores agrícola (Márquez *et al.*, 2005).

Recolección de las muestras

La recolección de muestras se llevó a cabo en 7 estaciones del sector oriental del Golfo de Cariaco en el estado Sucre, específicamente en el sector conocido como el Saco. Para la realización de esta investigación se recolectaron muestras de sedimentos superficiales, en el mes de junio de 2007 en 7 estaciones (Figura 2 y Tabla 1). Dicho muestreo se efectuó con una draga Diez Laffont de $0,02 \text{ m}^2$ de área (Figura 3). Las muestras de sedimentos fueron colocadas en bolsas de polietileno y conservadas a 4°C hasta su procesamiento.

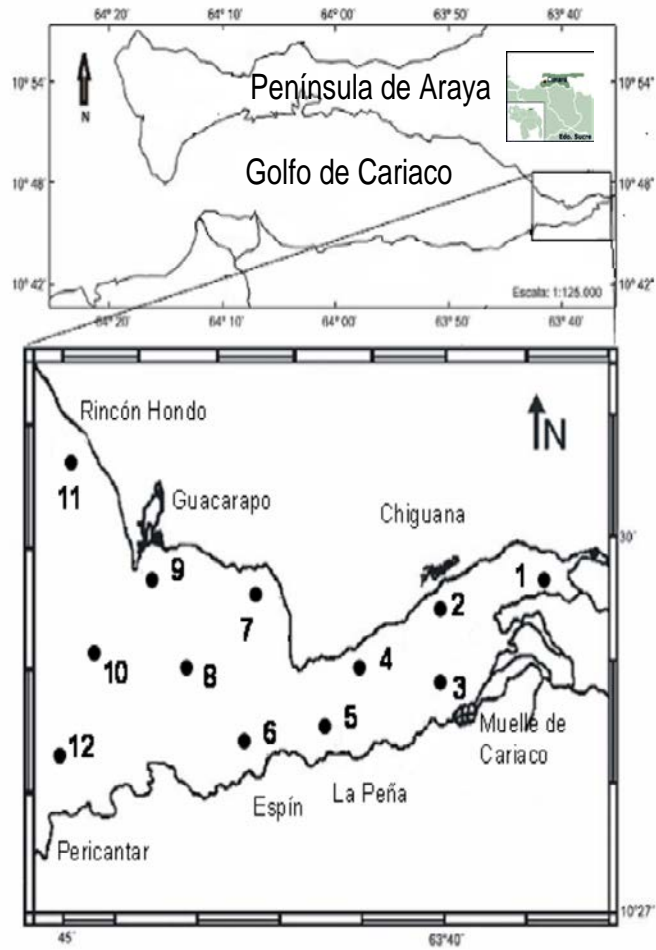


Figura 2. Región del saco del Golfo de Cariaco mostrando la ubicación de las estaciones para el presente estudio.

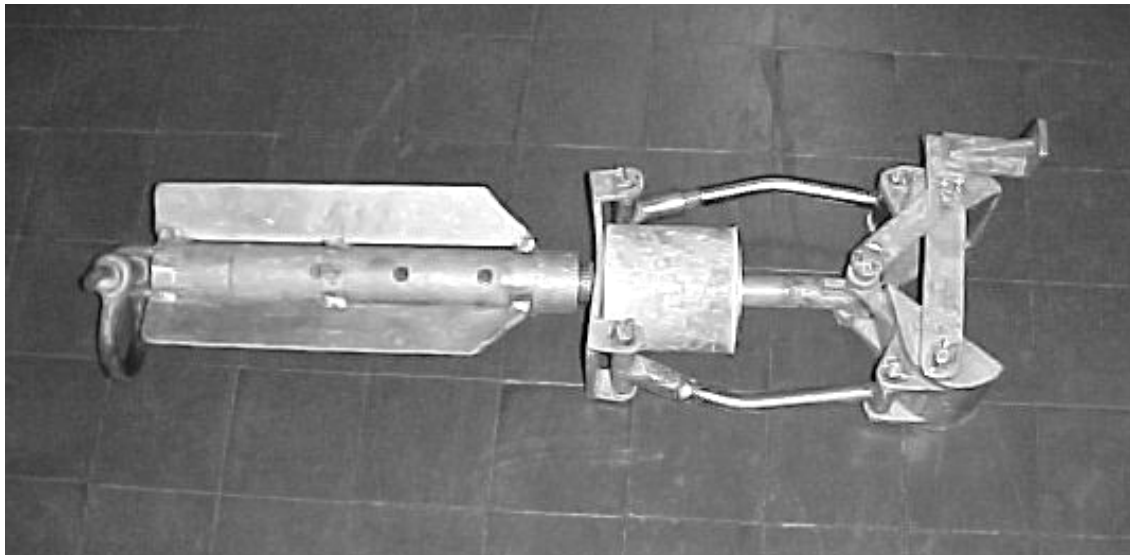


Figura 3. Draga Diez Laffont de 0,02 m² de área.

Extracción del agua de poro (agua intersticial)

Las muestras de sedimentos (conservadas a 4°C) se colocaron en una centrífuga marca eppendorf, modelo 5702 R, a una temperatura de 20°C por espacio de 20 minutos a 2300 rpm, posteriormente las muestras de agua de poro fueron filtradas a través de un filtro de membrana de 42 µm.

Metales en la fase acuosa del sedimento (agua de poro)

La concentración de los metales disueltos se cuantificó directamente en el agua de poro filtrada (42 µm). La técnica de medición empleada fue la espectrometría de emisión atómica, acoplada inductivamente a un plasma (ICP-AES) marca Perkin Elmer, modelo optima 5300 DV. En la Tabla 2 se muestran los parámetros de medida del ICP-AES.

Para la realización de las mediciones con el (ICP-AES), previamente se preparó una solución patrón de agua de mar sintética mezclando la solución B con la solución A presentado en la tabla 3, la mezcla se agitó constantemente hasta que se logró una solución homogénea. Después de 24 horas, se filtró la solución a través de un filtro de membrana de 45 µm.

Tabla 1. Localidades de muestreo en el Golfo de Cariaco, Venezuela.

Estación (*)	Longitud Oeste	Latitud Norte
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"

(*) Los números no son correlativos porque corresponde a un macroproyecto del Instituto Oceanográfico de Venezuela (IOV).

Tabla 2. Parámetros de medida del espectrómetro de emisión atómica inductivamente acoplado a un plasma (ICP-AES) con un generador de frecuencia de 1300 W a 30°C.

Flujo de argón al plasma (l.min ⁻¹)	Flujo de argón auxiliar (l.min ⁻¹)	Flujo de argón al nebulizador (l.min ⁻¹)	Caudal de flujo a la bomba peristáltica (ml.min ⁻¹)
15	0,2	0,8	1,5

Para certificar la validez de los resultados obtenidos por el método de medición utilizado se obtuvieron los límites de detección de los metales medidos (Apéndice A).

Tabla 3. Preparación de agua de mar artificial a una salinidad de 35 g kg⁻¹

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

Síntesis de los hidrogeles

El hidrogel utilizado para extraer los metales biodisponibles se preparó de la siguiente manera: se pesaron 2,000 g de acrilamida (AAm) y se disolvieron en 2 ml de agua destilada a temperatura ambiente (25°C). Luego, se pesaron 0,0400 g de N,N-metilenbisacrilamida para preparar los hidrogeles con 2% de agente entrecruzante y 0,0100 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.

Purificación del producto

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 del lavado 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.

Caracterización de los hidrogeles mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

0,0150 g de pastilla (xerogel) pulverizada, se colocó en una estufa a 30°C durante una semana. Transcurrido este tiempo, el polímero se mezcló con 0,4500 g de bromuro de potasio (KBr). La mezcla obtenida fue comprimida para formar una pastilla, la cual fue colocada en un porta muestra para luego ser introducida en un espectrofotómetro IR-FT, marca Perkin Elmer. Los espectros fueron obtenidos después de 24 barridos con una resolución de 2 cm.⁻¹.

Determinación del grado de hidratación o hinchamiento de los hidrogeles en agua desionizada y en agua de mar sintética

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 0,1 g, en un beaker que contenía 10 ml de agua desionizada, 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 agua desionizada. Este procedimiento se repitió hasta que no se observaron variaciones de la masa con el tiempo. El grado de hidratación se realizó de la misma forma para el agua de mar sintética.

Metales biodisponibles en el agua intersticial

El método utilizado para extraer los metales biodisponibles fue una adaptación del método descrito por Man *et al.* (2004). Una pastilla de poliacrilamida (xerogel) de 0,1 g fue colocada en 10 ml de agua

de poro por espacio de 24 horas con agitación, la concentración de los metales disueltos en la solución final se midió en el espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente a un plasma (ICP-AES).

Este proceso de extracción se repitió, pero en la réplica al cabo de 24 horas el hidrogel se acidificó con ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ para extraer los metales y en la solución resultante se procedió a la medición con el espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente a un plasma (ICP-AES), este procedimiento se realizó para el hidrogel que estuvo en contacto con el agua de poro de las 7 estaciones muestreadas.

Caracterización de los hidrogeles mediante dispersión de energía de rayos- x y microscopía electrónica de barrido (EDX-MEB)

La pastilla de hidrogel impregnada de agua intersticial, se dejó secar hasta alcanzar el estado seco de xerogel. Una vez seca, se fracturó, luego fue adherida a un porta muestra de aluminio mediante una cinta conductora. Finalmente, fue cubierta al vacío con una capa fina de carbón activado en un evaporador de alto vacío HUS-5GB (Hitachi). La muestra preparada fue analizada en un equipo de dispersión de energía de rayos-x (EDX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca Phillips, modelo XL 30 (MEB).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Metales trazas

En las últimas décadas, conocer el origen, la distribución, la concentración y la forma de deposición de ciertas sustancias antrópicas, tanto orgánicas e inorgánicas, se ha convertido en un asunto de gran importancia, debido a que ellas pueden modificar los procesos hidroquímicos, bioquímicos y geoquímicos naturales del ecosistema costero (Bonilla *et al.*, 1995).

Entre las sustancias que producen estos efectos se encuentran algunos metales pesados, dado que los organismos pueden bioacumularlos, transferirlos a través de la cadena trófica y producir, en algunos casos, un efecto de biomagnificación en niveles más altos (Ahumada, 1994; Velásquez, 2005).

A continuación se presentan las concentraciones de los metales disueltos en el agua intersticial de los sedimentos del saco del Golfo de Cariaco, cuantificados con el espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente a un plasma (ICP-AES).

Hierro

La distribución de la concentración de hierro fue bastante homogénea, concentraciones bajas y similares en las estaciones 1, 3, 5, 7 y 8, sin embargo en las estaciones 9 y 12 fueron más altas (Figura 4). Los valores de hierro variaron desde 0,152 mg l⁻¹ (estación 8) hasta 1,299 mg l⁻¹ (estación 9). Estas concentraciones parecen estar relacionadas con la calidad de rocas de las costas del golfo, respecto a ello, muchos autores señalan que el Golfo de Cariaco es muy rico en hierro (Márquez, 2003).

Estas concentraciones, también pueden relacionarse, con la influencia de los procesos biogénicos y con los procesos de corrosión que se efectúan en los diferentes ambientes naturales, y producen óxidos de hierro y manganeso, los cuales pueden ser incorporados a los sedimentos marinos y/o al agua intersticial. Así los metales pesados, pueden adsorberse en la superficie de estos óxidos y/o coprecipitan con ellos. En este ecosistema, los aportes pueden acumularse en la parte central del saco del Golfo dada la circulación de las corrientes (Martínez, 2002).

El hierro (Fe) es el más abundante de todos los metales de la corteza terrestre.

Geoquímicamente, está controlado por las condiciones oxido-reductoras del medio ambiente, presentándose con mayor frecuencia como sulfatos, bisulfuros y como hidrato de hierro (III). El hierro puede estar asociado a los minerales arcillosos (caolinita, clorita, geotita), como un constituyente esencial de la red cristalina de las macromoléculas de aluminio – silicatos, originadas del metamorfismo de las rocas ígneas y metamórficas (Mударra, 2000). De igual forma, la remineralización de la materia orgánica libera metales aumentando la concentración de ellos en el agua intersticial (Espinoza, 2001).

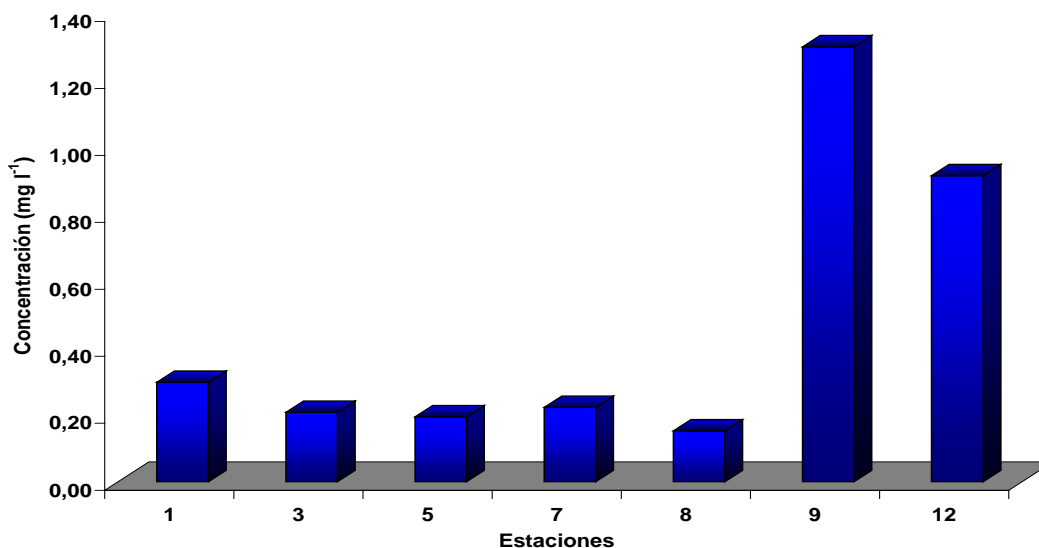


Figura 4. Distribución de Fe en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Níquel

En la Figura 5, se muestra la distribución de níquel en el agua intersticial de los sedimentos del saco del Golfo de Cariaco, cuyas concentraciones oscilaron entre 0,093 mg l⁻¹ (estación 5) y 0,266 mg l⁻¹ (estación 1). Hay que resaltar que en las estaciones 3, 5, 7, 8, 9 y 12 los valores obtenidos resultaron menores que (0,145 mg l⁻¹) establecido por los criterios de la EPA para la vida acuática y normas clases VI del Perú (1998) y solo en la estación 1 resultó mayor, por lo cual podría decirse que su origen es natural, por lo tanto no existe contaminación por Ni. Su distribución puede estar influenciada por la hidrogeodinámica de la zona.

Entre las actividades humanas que más contribuyen a la incorporación de níquel al medio son la minería, la fabricación de aleaciones, la industria petrolera, petroquímica y del chapado. Se puede encontrar Ni en aguas residuales de industrias relacionadas con tintes, bebidas no alcohólicas y helados. También, contienen níquel las descargas de aguas urbanas, estas últimas son las únicas fuentes de Ni antropogénico en el ecosistema, pero su influencia es poca, considerando los resultados obtenidos (Yeast *et al.*, 1995).

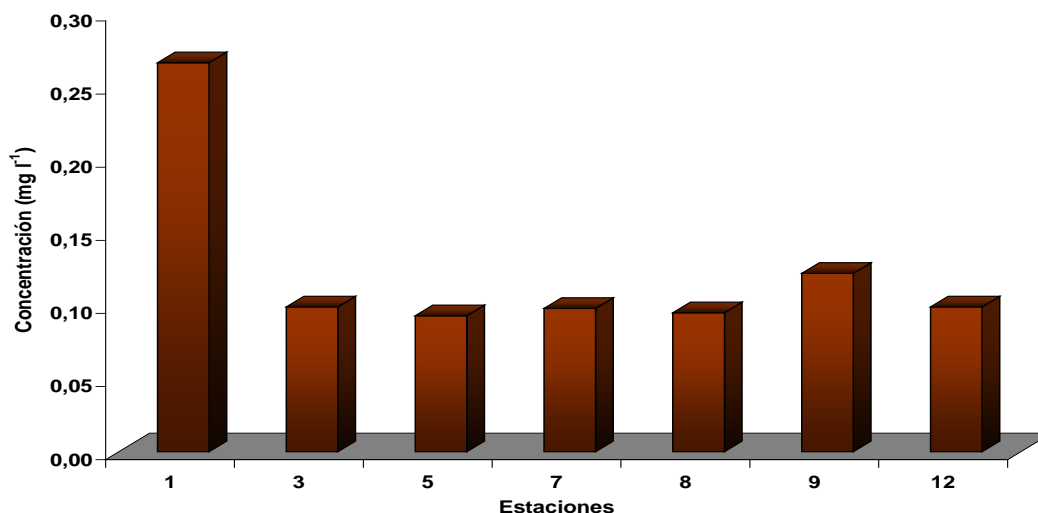


Figura 5. Distribución de Ni en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Zinc

En la Figura 6, se muestra la distribución de zinc total en el agua intersticial del Golfo de Cariaco, los cuales variaron entre 0,090 mg l⁻¹ (estación 12) y 0,258 mg l⁻¹ (estación 1). Cabe destacar que en todas las estaciones la concentración obtenida resultó ser mayor que (0,036 mg l⁻¹) establecido por los criterios de la EPA para la vida acuática y normas clases VI del Perú (1998), también es importante mencionar que la concentración estos valores resultaron menores que las concentraciones reportadas por el estudio realizado por Man *et al* 2004, en el agua intersticial de un humedal en Hong Kong.

El Zn adsorbido en las partículas de sedimento puede ser transferido a la columna de agua por procesos físicos y químicos, tales como la resuspensión provocada por las mareas y corrientes, y por los cambios de los potenciales de oxidación-reducción (Martínez, 2002). Este mismo autor señala que a un pH menor de 5, pueden ser liberados de los carbonatos que se encuentran en la superficie del sedimento

y son transportados al agua intersticial. Los resultados obtenidos señalan que los aportes de las poblaciones cercanas, no alcanzan concentraciones alarmantes.

El zinc generalmente se encuentra en la naturaleza formando sulfuros, carbonatos, silicatos y óxidos. Es un micronutriente para los organismos acuáticos y necesario para las síntesis de proteínas y procesos hormonales (Duel y Holladay, 1997).

La forma de penetración del metal zinc antropogénico a los ecosistemas acuáticos es a través de las emisiones atmosféricas y las descargas domésticas e industriales (Bonilla, 1995).

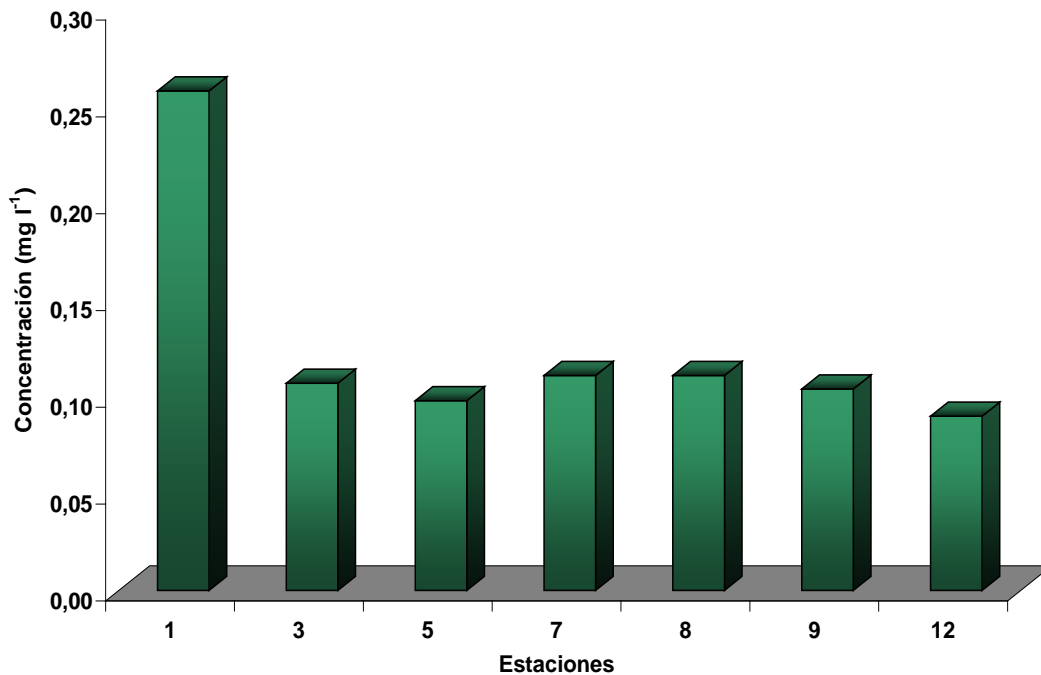


Figura 6. Distribución de Zn en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Cadmio

El metal traza cadmio (Cd) se encuentra distribuido en la corteza terrestre en una concentración que oscila entre 0,15-0,2 mg kg⁻¹ químicamente es sulfofílico (afinidad con el azufre) y se encuentra ligeramente concentrado en minerales de azufre, principalmente en asociación con el zinc.

Este metal sólo fue detectado en la estación 1, cuyo valor fue de $0,206 \text{ mg l}^{-1}$ (Figura 7), este valor es mayor al valor ($0,121 \text{ mg l}^{-1}$) reportado por Man *et al* 2004, y mayor ($0,001 \text{ mg l}^{-1}$) reportado según los criterios de la EPA para conservar la vida acuática (1998), la presencia de cadmio en esta zona puede ser causada por fuentes domésticas y posiblemente agrícolas que son arrastradas al Golfo de Cariaco, ya que en algunos casos estas actividades se realizan sin control en algunas zonas.

En los sedimentos marinos, la adsorción de cadmio es fuertemente influenciada por el contenido de materia orgánica y carbonatos de origen antrópico, que a su vez son controlados por la hidrodinámica y la geodinámica de cada ecosistema (Bonilla *et al.*, 1995).

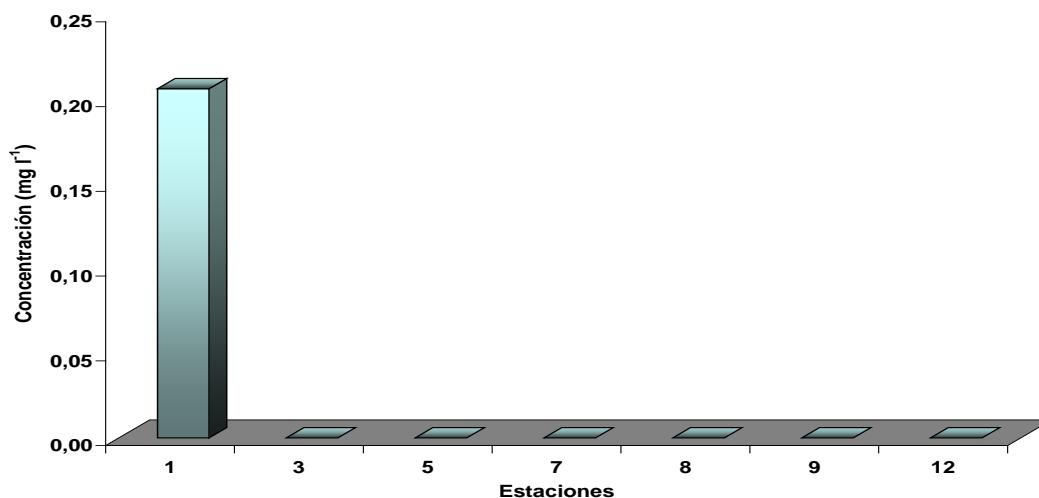


Figura 7. Distribución de Cd en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Aluminio

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, donde se encuentra combinado con oxígeno, flúor, sílice, etc., pero nunca en estado metálico. La principal fuente de aluminio es la bauxita, constituida por una mezcla de minerales formados por la acción de la intemperie sobre las rocas que contienen aluminio. Las bauxitas constituyen la forma más rica de estos depósitos y contienen hasta un 55% de alúmina. Algunos yacimientos lateríticos (que contienen porcentajes de hierro más elevados) poseen hasta un 35% de Al_2O_3 (Norman y Berlin, 1996).

El mínimo de aluminio fue de $0,173 \text{ mg l}^{-1}$ (estación 8), y el valor máximo de $0,530 \text{ mg l}^{-1}$ (estación 9) como puede observarse en la Figura 8. Estos valores obtenidos para el aluminio en el agua

intersticial de los sedimentos del Golfo de Cariaco pueden estar asociados a fracciones arcillosas, ya que las arcillas están compuestas en su mayoría por aluminosilicatos y gran parte del aluminio que los constituyen es posible que pasen del sedimento al agua intersticial. Sus concentraciones mas altas se presentan en la estaciones donde los metales Fe, Ni y Zn también son elevadas.

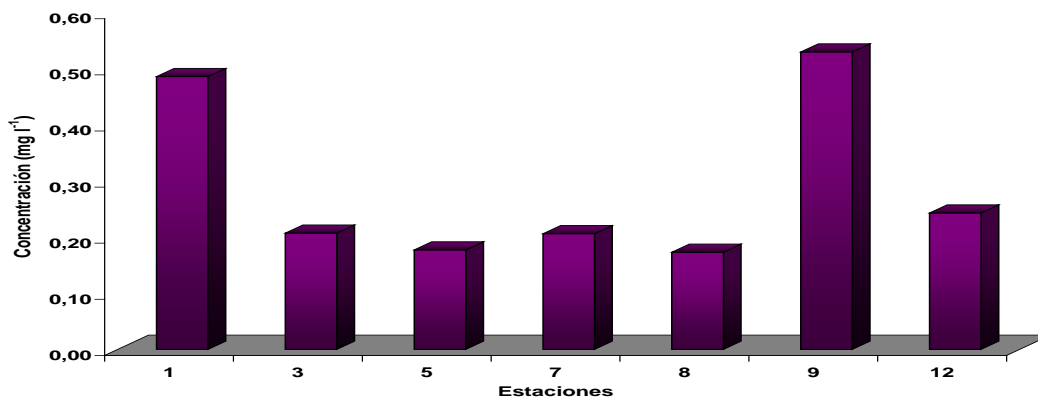


Figura 8. Distribución de Al en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Cobre

El cobre (Cu) es uno de los contaminantes más comunes de los ambientes marinos, y es considerado como el elemento esencial para la vida de los organismos y su bioacumulación depende de la forma química en la cual está presente en el agua de mar. Por otra parte, su toxicidad en organismos acuáticos ha sido reconocida por muchos investigadores, porque es bioacumulado directamente desde el agua y en los sedimentos (David y Phillips, 1995).

El cobre puede entrar al litoral marino costero, desde los efluentes domésticos e industriales, descargas atmosféricas, drenajes, límnicos y embarcaciones. Luego es biodepositado y acumulado en los sedimentos, mediante los procesos biogeoquímicos (Bonilla *et al.*, 1995). Otras fuentes son las sales de cobre utilizadas en sistemas de las granjas, camaroneras, piscinas de abastecimiento de agua para controlar el crecimiento bacteriano y para catalizar la oxidación de manganeso. También es introducido en cantidades considerables en las aguas por la corrosión de tuberías que los contienen (Salinas *et al.*, 1996).

El mínimo de cobre total (Figura 9) fue de 0,102 mg l⁻¹ (estación 9), y el valor máximo fue 0,387 mg l⁻¹ (estación 1). Los valores de las concentraciones de las estaciones 1, 3, 5, 7, 8, 9 y 12 son más elevados que el valor (0,0036 mg l⁻¹) reportado para concentración máxima permitidas según los criterios de la EPA para conservar la vida acuática y normas clase VI del Perú (1998).

Cabe resaltar que su distribución coincide con la observada para Ni, Zn y Al, probablemente señalando que su origen fundamentalmente litológico.

Es probable que la acumulación de cobre en la estación 1, este influenciada por la cantidad de partículas finas existentes en el sedimento, ya que ellos son sitios donde existen fuerte intercambio de iones. También, es probable que el contenido de cobre pueda provenir de descargas de aguas residuales municipales, manejo de hidrocarburos y la reparación de barcos y botes (Leoni y Satori, 1996; Shriadah, 1998), en tanto Gibas y Guerra (1997) relacionan el Cu con la pintura utilizadas en las embarcaciones.

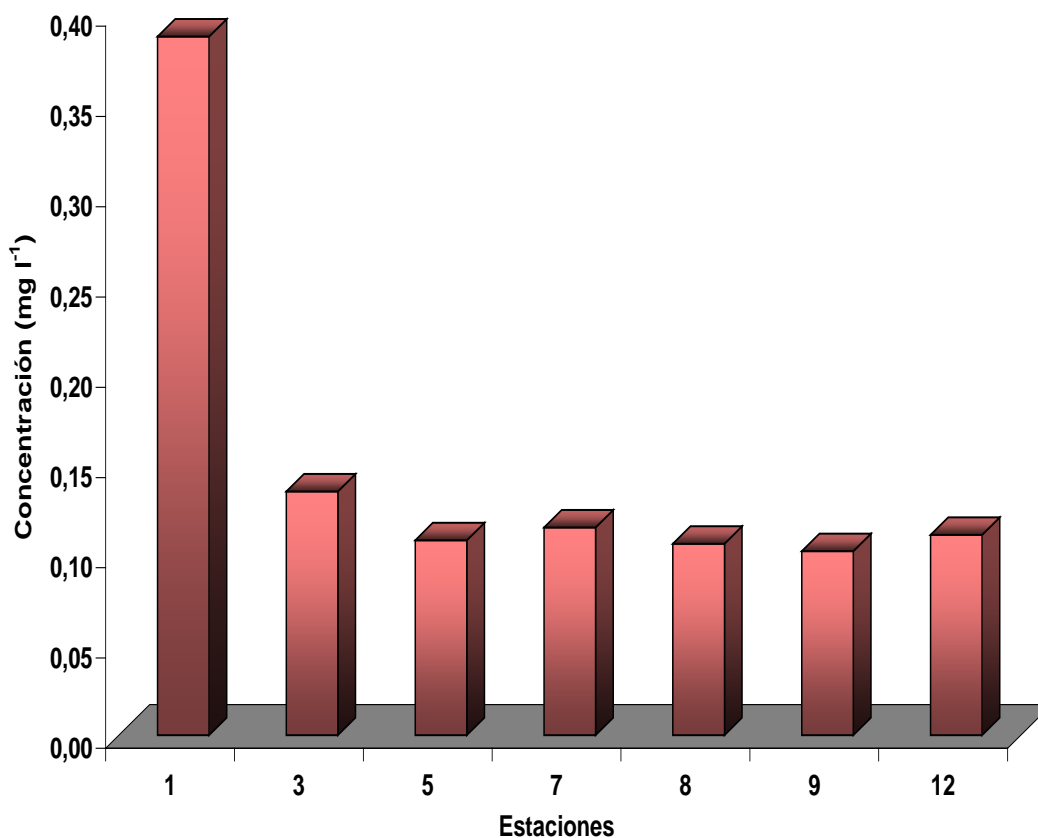


Figura 9. Distribución de Cu en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Manganeso

El mínimo de manganeso (Figura 10) fue de 0,033 mg l⁻¹ (estación 3), y el valor máximo fue 0,520 mg l⁻¹ (estación 7). Con concentraciones bajas en las estaciones 3, 5, 8, 9 y 12, elevándose significativamente en las estaciones 1 y 7. Este comportamiento es similar al observado para los otros metales, El contenido de este metal en el agua intersticial en los sedimentos del saco del Golfo de Cariaco parece ser de origen natural, debido al proceso de lavado y remoción de la arena fina, aunado a los procesos de solubilización del metal que puede estar ocurriendo en los sedimentos.

La similitud de las distribuciones de Mn y los demás metales estudiados señalan la afinidad, ya informada previamente, de los metales para absorberse sobre manganeso, así como su origen geológico.

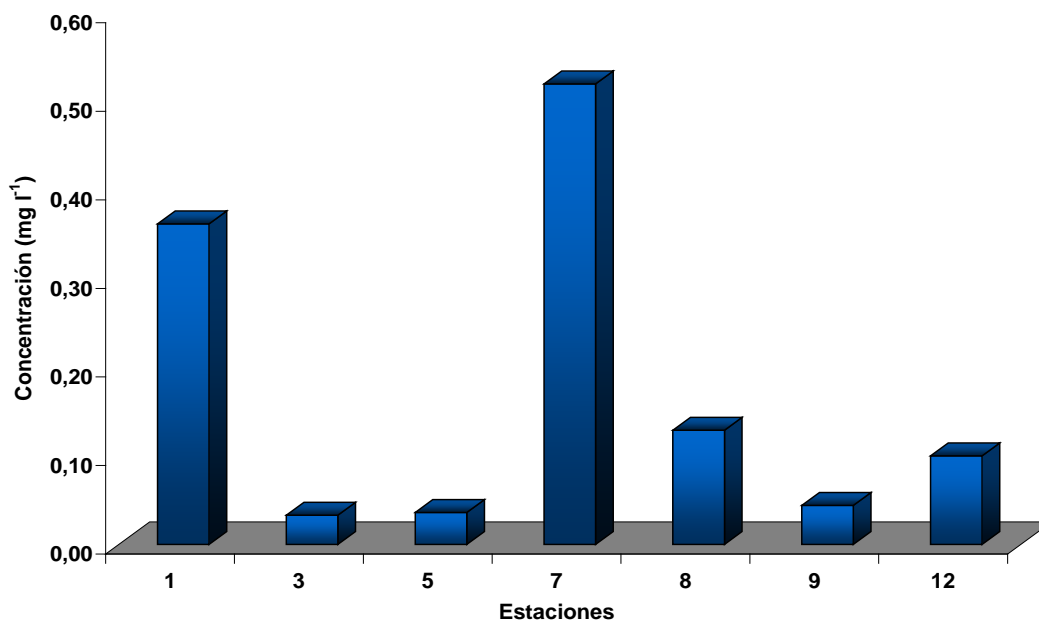


Figura 10. Distribución de Mn en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Plomo

Las concentraciones de plomo de diversas especies químicas en el medio ambiente, se encuentran principalmente asociadas con el material detrítico particulado, así como también a su deposición y acumulación en los sedimentos mediante los procesos geoquímicas de solubilización y precipitación, sin embargo predomina, la forma inorgánica, que es muy tóxica y contaminante (Fuentes, 1998).

Las concentraciones de plomo (Figura 11) detectadas en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco variaron desde 0,066 mg l⁻¹ (estación 9), hasta 0,238 mg l⁻¹ (estación 1). La distribución en el área coincide con la distribución de las concentraciones de Mn, Zn, Ni y Cu, indicando que estos metales, fundamentalmente son originarios. Las concentraciones de Pb en todas las estaciones resultaron mayores al valor (0,014 mg l⁻¹) de los criterios de la EPA para conservar la vida acuática y normas clase VI del Perú (1998), 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 mayor que la concentración máxima (0,106 mg l⁻¹) reportada por el estudio realizado por Man *et al* 2004, en el agua intersticial de un humedal en Hong Kong.

Sin embargo, Martínez (2002) encontró en los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco valores superiores al valor establecido para sedimentos no contaminados; sus resultados reflejaron una fuerte influencia antropogénica en este ecosistema, y señaló como principales fuentes de tráfico de embarcaciones, mayormente con motores fuera de borda, los pescadores de la zona utilizan plomo como lastre en sus aparejos y redes para pescar, y gran cantidad de estos pedazos van a parar a lo sedimentos en el fondo.

Las actividades humanas son la fuente principal de la contaminación por plomo, la combustión del petróleo y la gasolina constituye un 5% de todas las emisiones antropogénicas y es el principal componente del ciclo global de plomo (Fermín, 2002).

En general, los resultados obtenidos por el análisis de las muestras de agua intersticial en el equipo de ICP-AES arrojaron la presencia efectiva de diferentes iones metálicos (Fe, Ni, Zn, Al, Cd, Cu, Mn y Pb), en concentraciones bajas, característicos de la zona, pero existen aportes de las poblaciones circundante. La estación 1 está protegida morfológicamente y se deposita sedimento fino responsable que esta estación presente el mayor contenido de metales en el agua intersticial, debido a que los metales

suelen tener una fuerte atracción a los lugares de intercambio de iones donde la superficie externa de las partículas de sedimento es muy pequeña. La textura de los sedimentos en las zonas arenosas provoca una reducción de la superficie específica y puede que estas estaciones presenten un menor contenido de metales.

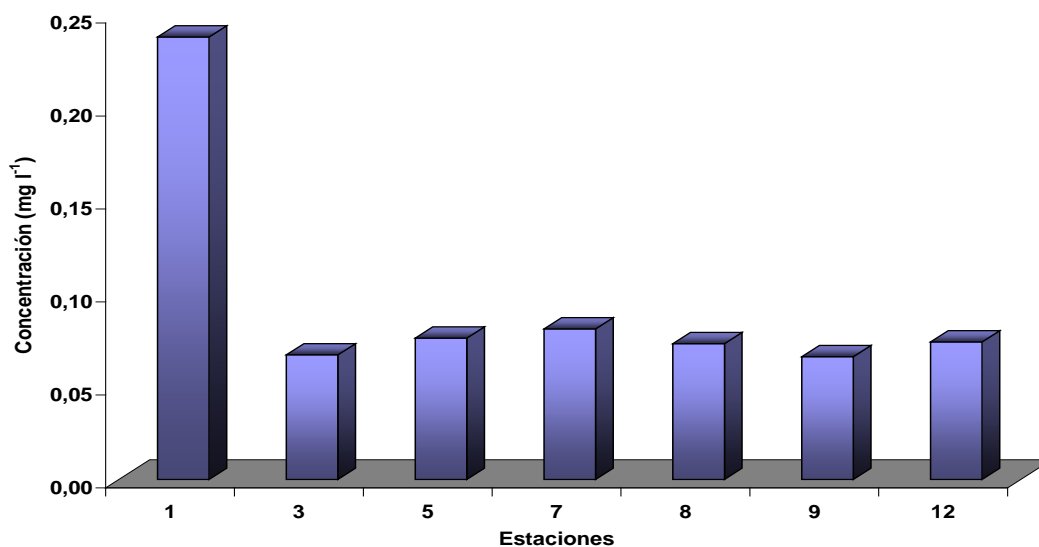


Figura 11. Distribución de Pb en el agua intersticial de los sedimentos superficiales del saco del Golfo de Cariaco.

Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FT-IR)

En la Tabla 4 y Figura 12, se presenta el espectro correspondiente al análisis FT-IR, realizado al monómero de acrilamida utilizado para la síntesis. Al comparar la figura 12 con el espectro teórico de la acrilamida (Figura 13), se observan bandas a 3350 cm^{-1} pertenecientes a las vibraciones de los grupos N-H asimétrico y a 3170 cm^{-1} del N-H simétrico característicos del alargamiento acoplado de las amidas primarias, mientras que las bandas que aparecen a 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} son características de los modos vibracionales de los enlaces C-H alifático. En cuanto a las bandas que aparecen a 1640 cm^{-1} , estas se atribuyen a vibraciones del grupo C=O en amidas primarias, además, se observan picos entre 1620 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} correspondientes al alargamiento C=C, y una banda a 1425 cm^{-1} atribuida a los modos vibracionales del alargamiento N-H. Por último se puede notar una banda entre 600 cm^{-1} y 700 cm^{-1} que corresponde a la flexión amplia fuera del plano del N-H. Al analizar el espectro obtenido, se puede dilucidar que el monómero presenta una alta pureza.

Tabla 4. Principales bandas de absorción en el IR para el monómero de acrilamida.

Acrilamida	Frecuencias de las bandas (cm^{-1})						
	3350	3170	2800	1640	1620	1425	600
			300		1680		700
Asignación	N-H asimétrico	N-H simétrico	C-H alifático	C=O	C=C	N-H	N-H amplia

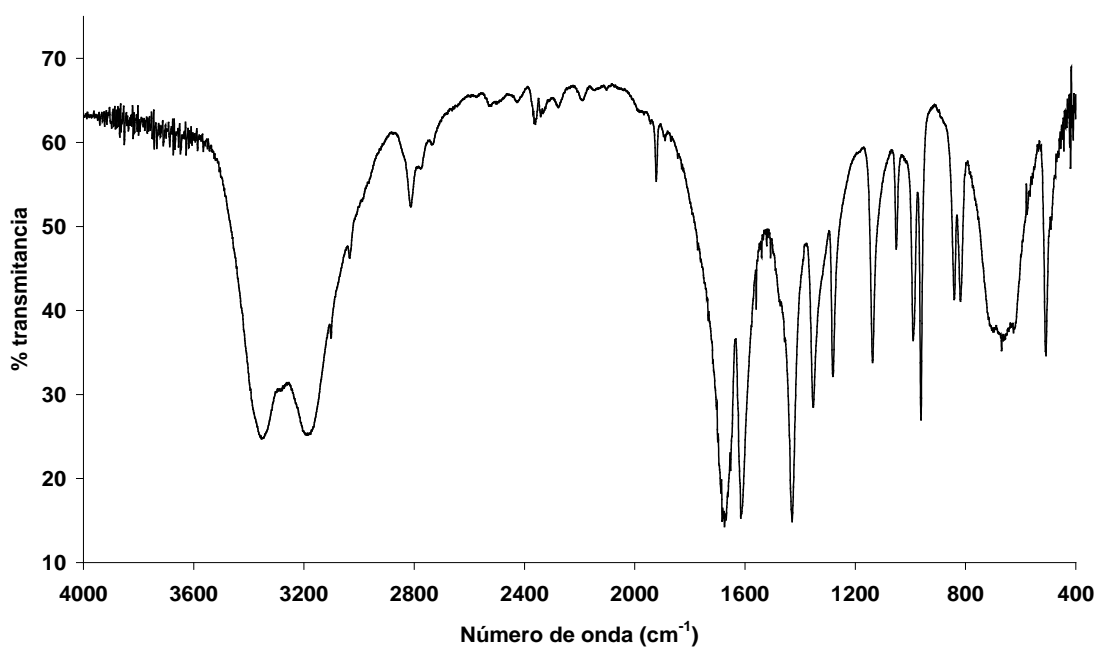


Figura 12. Espectro FT-IR del monómero de acrilamida utilizada.

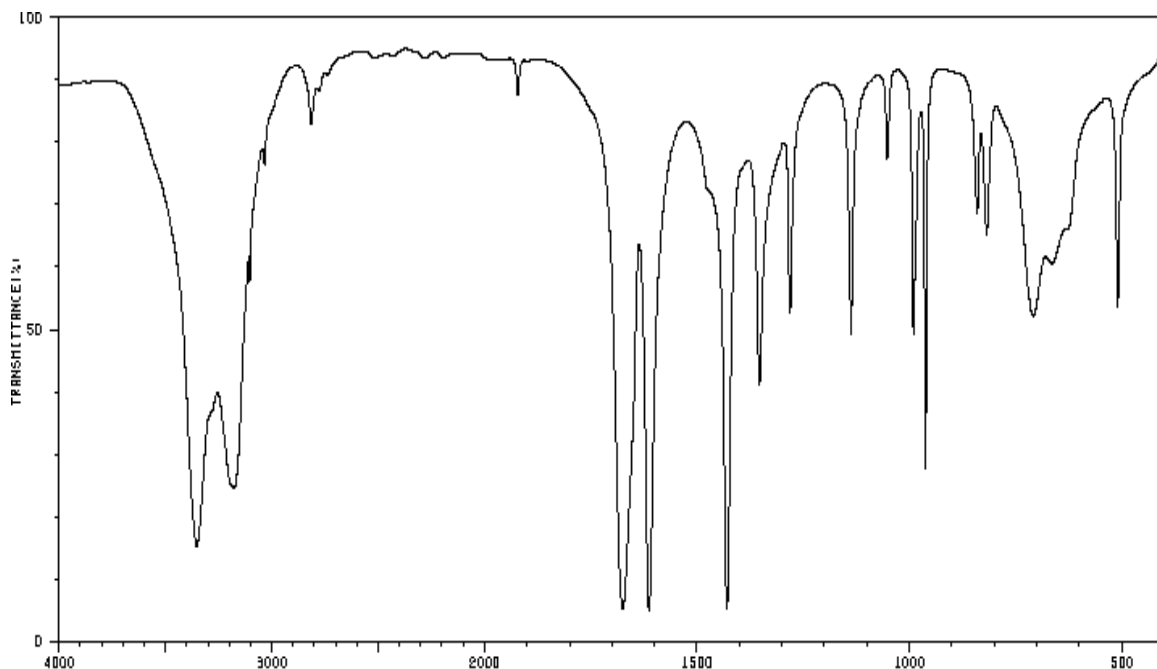


Figura 13. Espectro FT-IR del monómero acrilamida teórico.

En la Tabla 5 Figura 14, se presenta el espectro correspondiente al análisis FT-IR, realizado al hidrogel de poliacrilamida sintetizado, se observan bandas similares a las obtenidas para el FT-IR del monómero mostrado en la Figura 12, pero ligeramente desplazadas y más amplias, debido a que con la formación del polímero aumentó la concentración de los grupos funcionales, indicando que la formación de los polímeros fue realizada de manera efectiva.

Tabla 5. Principales bandas de absorción en el IR para la poliacrilamida sintetizada.

Poliacrilamida	Frecuencias de las bandas (cm^{-1})					
	3350	3170	2800	1640	1425	600
			300			700
Asignación	N-H asimétrico	N-H simétrico	C-H alifático	C=O	N-H	N-H amplia

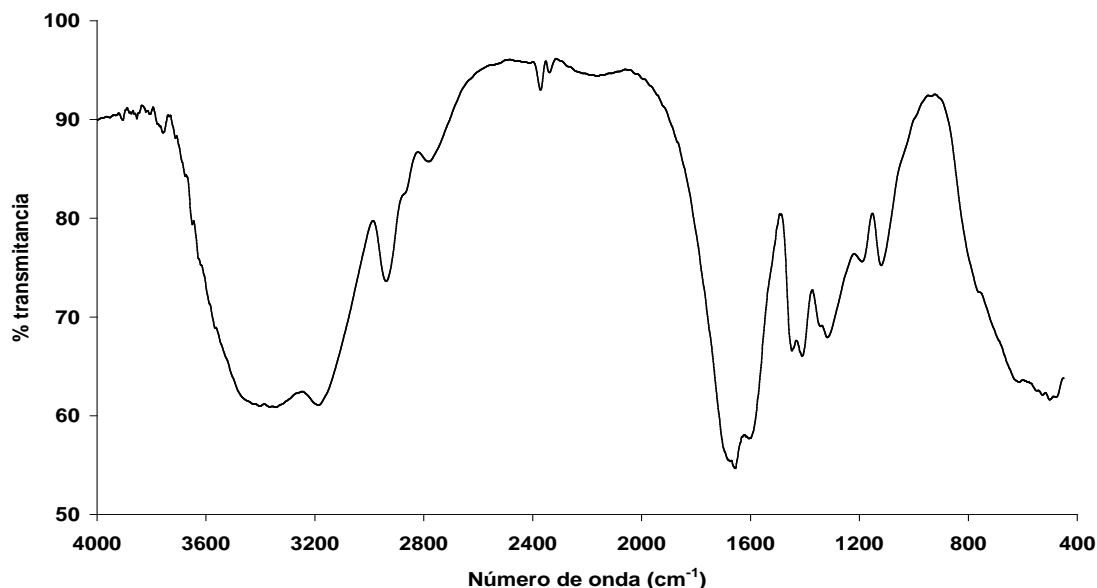


Figura 14. Espectro FT-IR de la poliacrilamida sintetizada.

El espectro obtenido para la poliacrilamida confirma que la polimerización logró la incorporación del monómero acrilamida (AAM) y de la N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) tal como se muestra en la Figura 15, en dicha figura se muestra la reacción mediante polimerización radical de acrilamida y del agente entrecruzante (NNBA), utilizando como iniciador persulfato de amonio (APS).

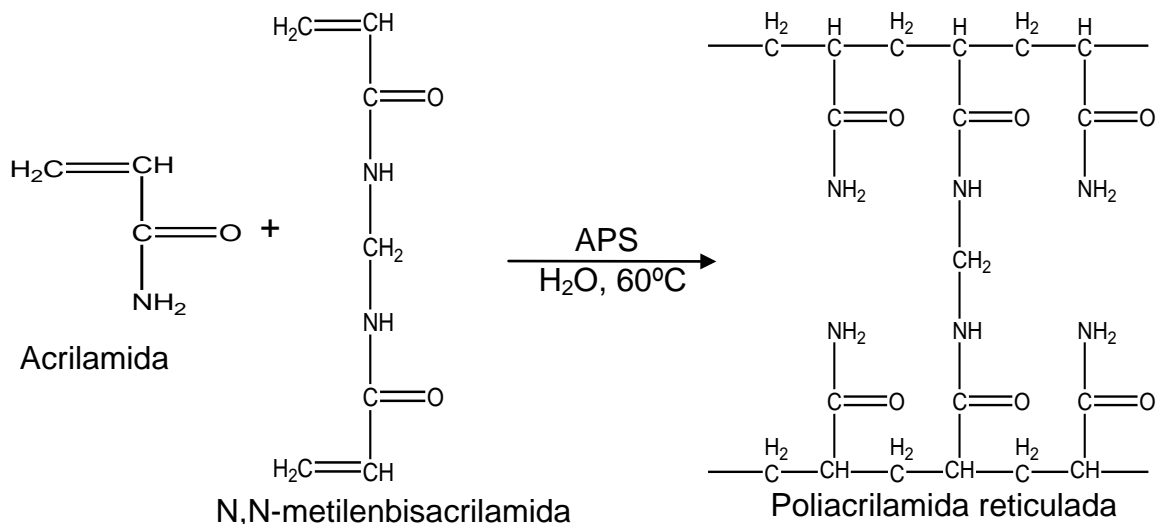


Figura 15. Reacción de polimerización de la poliacrilamida reticulada.

Grado de hidratación de los hidrogeles en agua desionizada y agua de mar sintética

Se midió el grado de hidratación en tres pastillas de los hidrogeles de poliacrilamida, sintetizados con 2% de agente entrecruzante de tal manera que se pudiera determinar la desviación que se genera en las medidas del grado de hidratación o hinchamiento por la aplicación del método gravimétrico.

En la Figura 16, puede observarse la isoterma de hidratación a 25°C obtenida con el hidrogel de poliacrilamida sintetizado con 2% de agente entrecruzante después de haber estado 4320 minutos sumergido en agua desionizada. En esta isoterma se pueden apreciar dos etapas: en la primera etapa (antes de los 480 minutos) la absorción del agua es acelerada, ya que los hidrogeles tienen mayor volumen libre; a continuación una segunda etapa, en la que la absorción se hace más lenta, debido a que el volumen libre disminuye hasta alcanzar el equilibrio termodinámico de hinchamiento.

La cantidad de agua retenida ($\%m_{\text{agua}}$) en el equilibrio, fue calculada por la siguiente ecuación:

$$\%m_{\text{agua}} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

Donde m_0 y m denotan la masa del hidrogel seco (xerogel) y del hidrogel húmedo, respectivamente en función del tiempo. Se puede apreciar que para esta pastilla el $\%m_{\text{agua}}$ alcanzó un valor en el equilibrio de 600% aproximadamente, este valor corresponde a una masa final de 0,7492 g contenidos en 0,1000 g de hidrogel (que fue la masa inicial) lo que indica que el incremento de la masa en un 600% corresponde mayoritariamente a 0,6 ml de agua aproximadamente que es capaz de absorber el hidrogel (apéndice C).

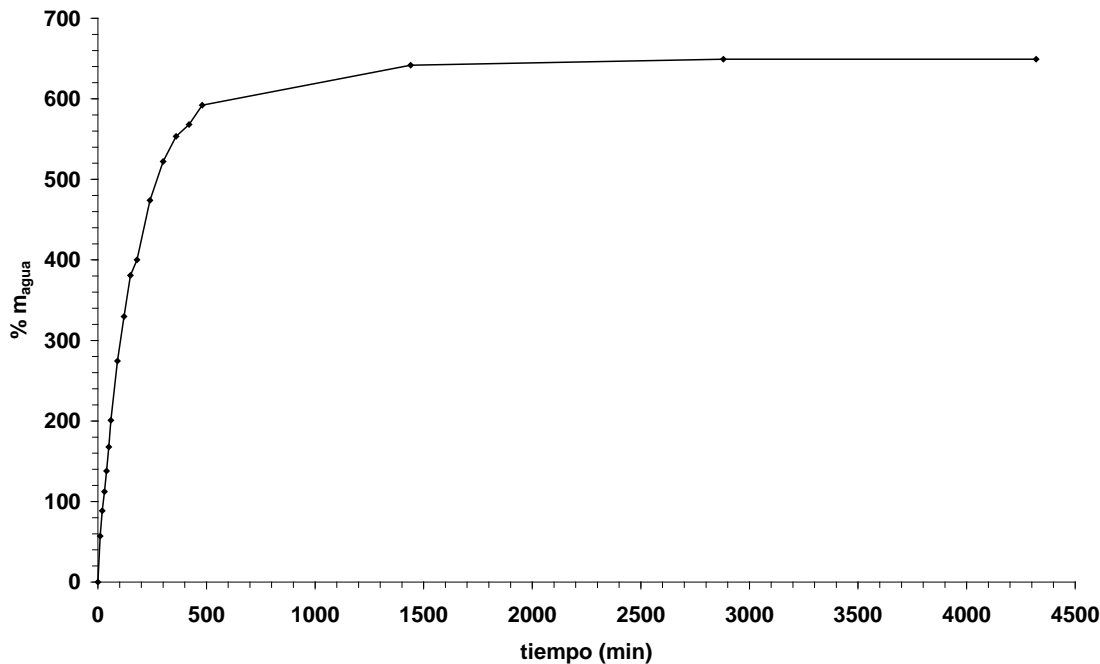


Figura 16. Isotherma de hidratación del polímero de poliacrilamida.

En la Figura 17, se observan las isotermas de hidratación para las pastillas, de manera que se puede apreciar la desviación que se genera. La desviación en las medidas del grado de hidratación resulto ser de 1,45% para la data, lo que indica que la síntesis de los hidrogeles se realizó de forma homogénea y reproducible en el interior de los tubos de ensayo. El valor alcanzado de hidratación, $600 \pm 1,45\%$, corresponde con los grados de hidratación reportados en la literatura para hidrogeles de (AAM/AM), para los cuales se han reportado valores de 1000%, lo cual es superior debido a la presencia del monómero ácido en la estructura del hidrogel (Rojas *et al.*, 2008).

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 que se trate. 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 e iones polivalentes (Katime y Rodríguez, 2001).

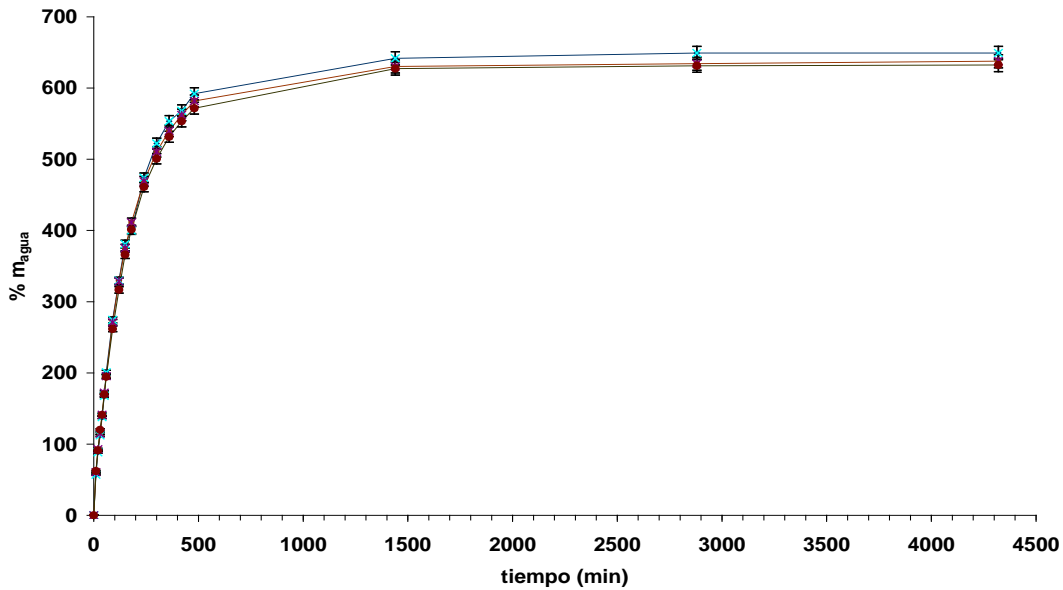


Figura 17. Reproducibilidad de las isotermas de hidratación.

En la Figura 18, se observa la comparación entre el grado de hidratación del hidrogel en agua desionizada y agua de mar sintética donde puede apreciarse una ligera disminución del grado de hidratación en el agua de mar sintética. Sin embargo en el agua de mar sintética no se produjo una diferencia marcada en comparación con el agua desionizada.

Con el fin de analizar los datos de absorción del hidrogel estudiado, se ajustaban a una cinética de segundo orden, según lo propuesto por Schott (1992) ($t/\% m = (1/K m_{\infty}^2) + (1/ m_{\infty})t$), se graficaron los valores de $t/\% m$ en función del tiempo y, en todos los casos, se obtuvieron líneas rectas con excelentes coeficientes de correlación.

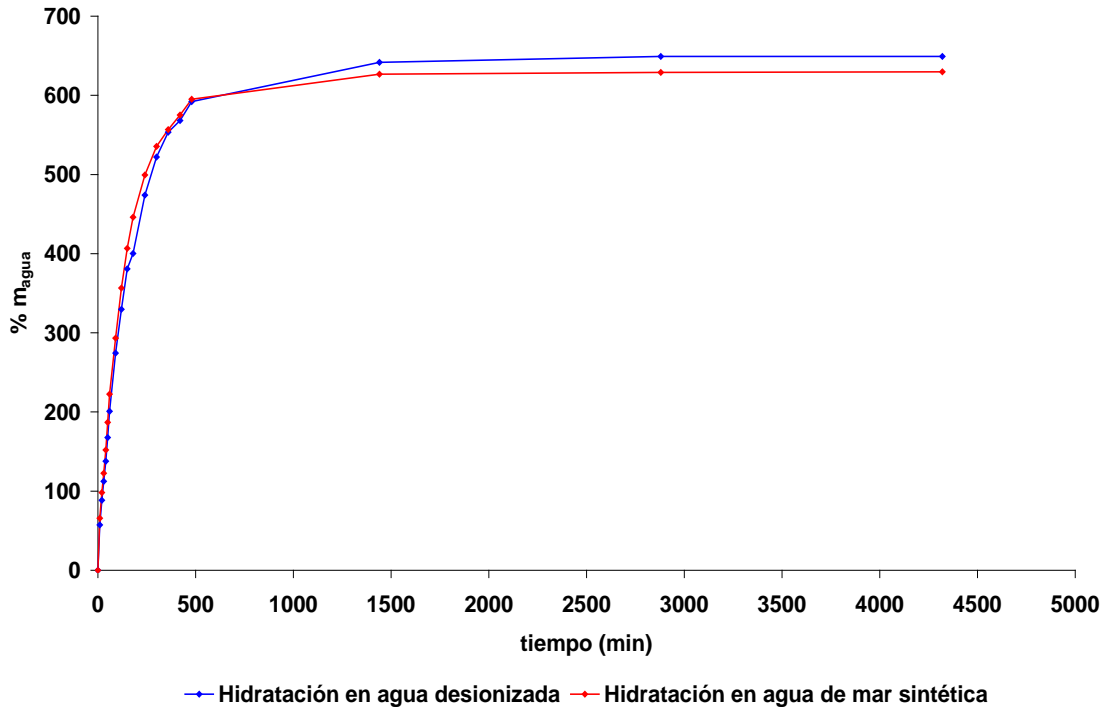


Figura 18. Isotermas de absorción del polímero de poliacrilamida en agua desionizada y agua de mar sintética.

En las Figuras 19 y 20, se presentan las graficas donde se reflejan los valores de $t/\%m$ en función del tiempo para el hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada y agua de mar sintética respectivamente. Así, se obtuvo la ecuación de la recta, pudiendo determinar a través de estas, los parámetros cinéticos k y m_{∞} los cuales corresponden a la rapidez de hinchamiento que posee el hidrogel de poliacrilamida en estudio y en contenido de agua en el equilibrio, respectivamente.

En la Tabla 6, se presentan las constantes de rapidez y los hinchamiento en el equilibrio del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada y agua de mar sintética, pudiéndose observar que la constante de rapidez de hinchamiento es menor para el hidrogel en agua de mar sintética, esto se debe a que el agua de mar sintética esta compuesta de sales lo que hace que disminuya la constante de rapidez de hinchamiento.

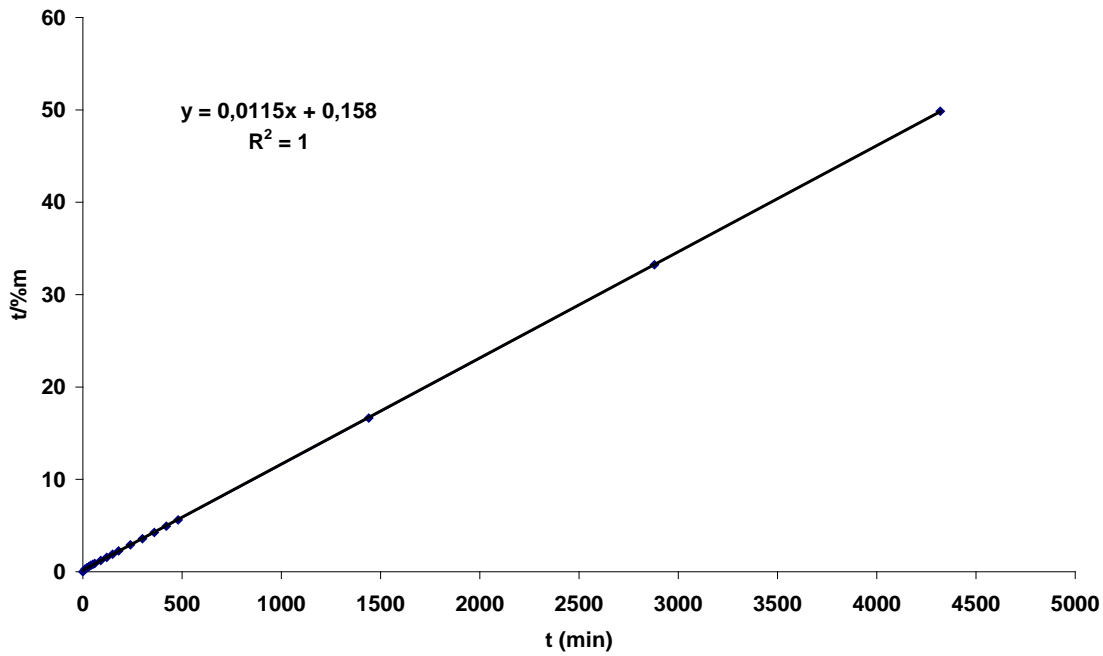


Figura 19. Regresión lineal de la isoterma de hinchamiento del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada concordante con una cinética de segundo orden.

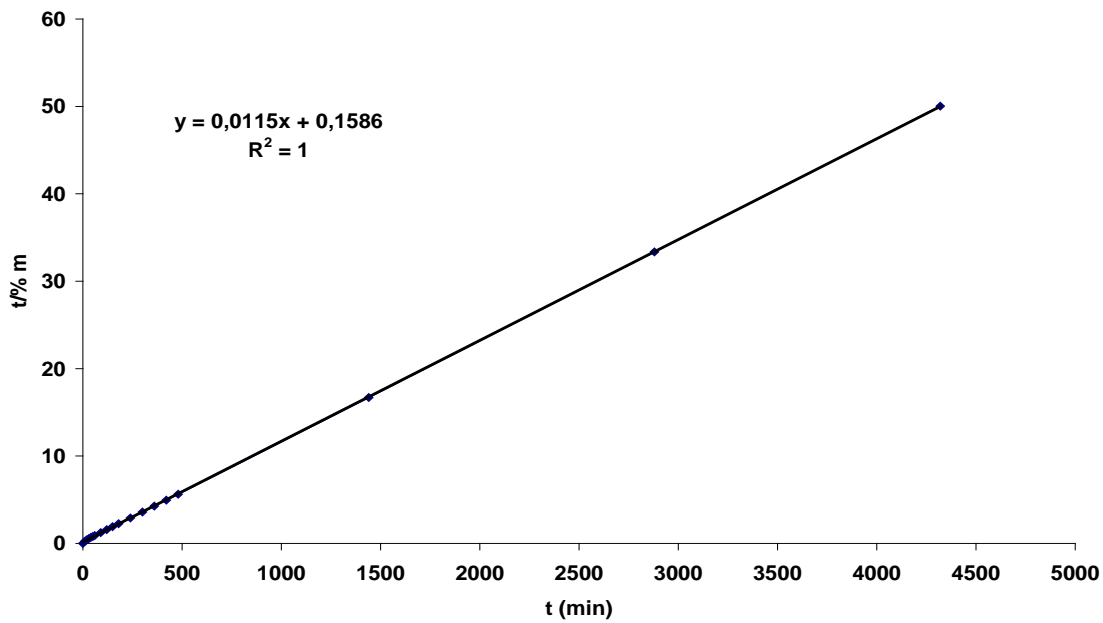


Figura 20. Regresión lineal de la isoterma de hinchamiento del hidrogel de poliacrilamida en agua de mar sintética concordante con una cinética de segundo orden.

Tabla 6. Constante de rapidez de hinchamiento (k) e hinchamiento en el equilibrio (m_{∞}) del hidrogel de poliacrilamida.

$k \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$	m_{∞}
--------------------------------------	--------------

Poliacrilamida en agua desionizada	8,37	86,96
Poliacrilamida en agua de mar sintética	8,34	86,96

Absorción de iones metálicos del agua intersticial

En las Tablas 7 y 8, se muestran los valores de las concentraciones de metales disueltos totales en el agua intersticial antes y después de estar en contacto con el hidrogel de poliacrilamida. De acuerdo a los resultados obtenidos se reflejan variaciones en las concentraciones de los iones metálicos presentes. Estos resultados son muy importantes ya que indican la presencia efectiva de interacciones entre algunos de los iones presentes en el agua intersticial y el hidrogel. En algunos casos es evidente que el polímero fue capaz de absorber parcialmente los iones presentes, así en las estaciones 1 y 12, todas las concentraciones de los iones en el agua intersticial fueron menores después de estar en contacto con el polímero excepto el hierro para la estación 1 (Figura 21) y el plomo para la estación 12 (Figura 22).

Tabla 7. Concentraciones de metales (mg l^{-1}) del agua intersticial de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, estado Sucre, Venezuela.

Estaciones	Fe	Ni	Zn	Cd	Al	Cu	Mn	Pb
1	0,297	0,266	0,258	0,206	0,486	0,387	0,362	0,238
3	0,207	0,099	0,107	ND	0,207	0,135	0,033	0,067
5	0,194	0,093	0,098	ND	0,177	0,108	0,036	0,076
7	0,222	0,098	0,111	ND	0,206	0,115	0,520	0,081
8	0,152	0,095	0,111	ND	0,173	0,106	0,129	0,073
9	1,299	0,112	0,104	ND	0,530	0,102	0,044	0,066
12	0,914	0,099	0,090	ND	0,243	0,111	0,100	0,074
Mínimo	0,152	0,093	0,090	-	0,173	0,102	0,033	0,066
Máximo	1,299	0,266	0,258	0,206	0,530	0,387	0,520	0,238

ND: No detectado

Tabla 8. Concentraciones de metales (mg l^{-1}) del agua intersticial de los sedimentos superficiales 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

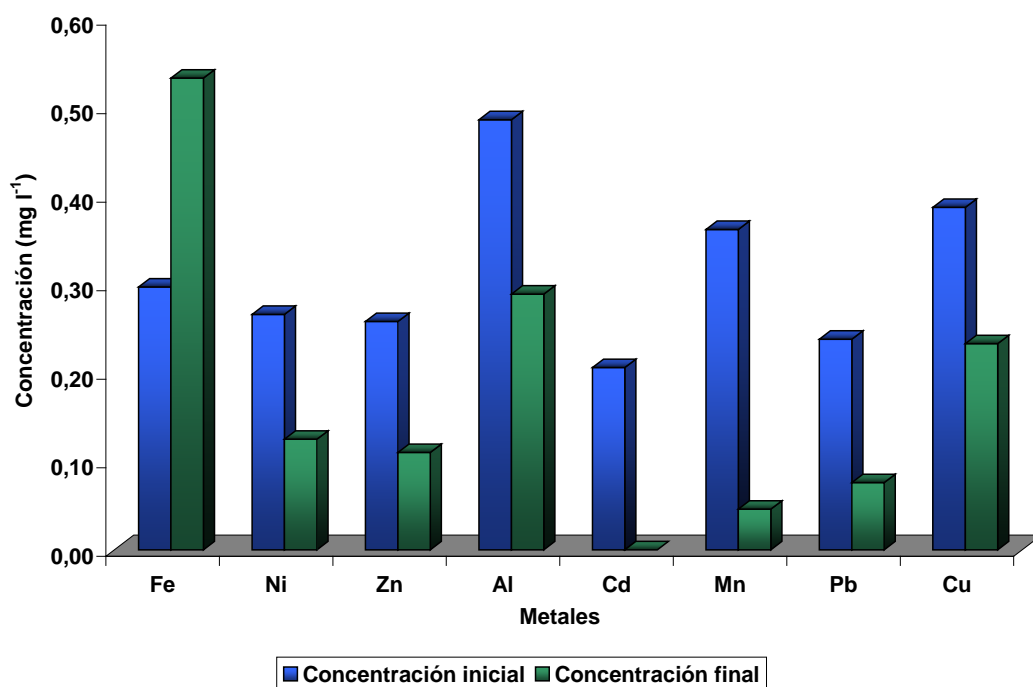


Figura 21. Absorción de metales por los hidrogeles de acrilamida (AAm) en el agua intersticial del Golfo de Cariaco, en la estación 1.

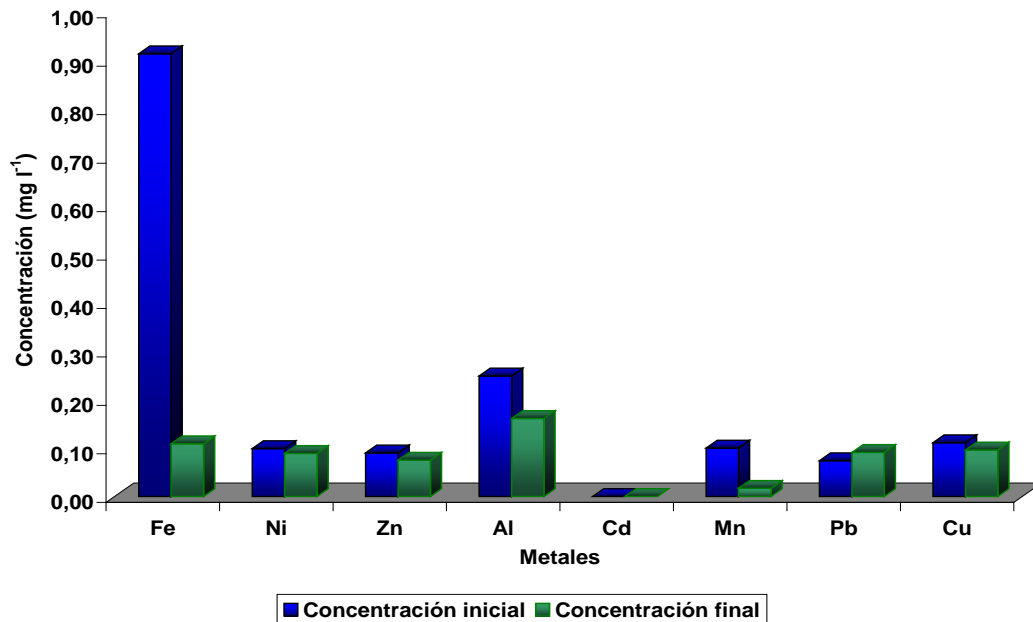


Figura 22. Absorción de metales por los hidrogeles de acrilamida (AAM) en el agua intersticial del Golfo de Cariaco, en la estación 12.

En las estaciones 3, 5 y 9, el hidrogel se comportó de manera selectiva absorbiendo mayor cantidad de agua que iones metálicos ya que la concentración final en el agua intersticial aumentó después de estar sumergido el hidrogel (Figura 23). Esto indica que la interacción ión-polímero se vió afectada por factores tales como: radio del metal en estudio, formación de otras especies químicas (complejos, agregados). Es posible que el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , iones abundantes en el agua intersticial, se absorbieron muy bien y ocuparon los sitios de la red polimérica, dejando pocos disponibles para los metales Fe, Ni, Zn, Cd, Al, Cu, Mn y Pb. Probablemente sean más móviles o se difundan más fácilmente, esto se comprueba, por su presencia en las micrografías.

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, habría que incrementar la frecuencia de muestreo para dilucidar el efecto del gran número de variables involucradas en esos casos. En este sentido, la estación 1 es una zona resguardada geomorfológicamente, es decir en ella la acumulación esta favorecida por poseer más sedimentos finos, así todos los metales presentaron altas concentraciones, lo que explicaría que su tendencia en la reducción de iones sea diferente al resto de las estaciones (Tabla 8).

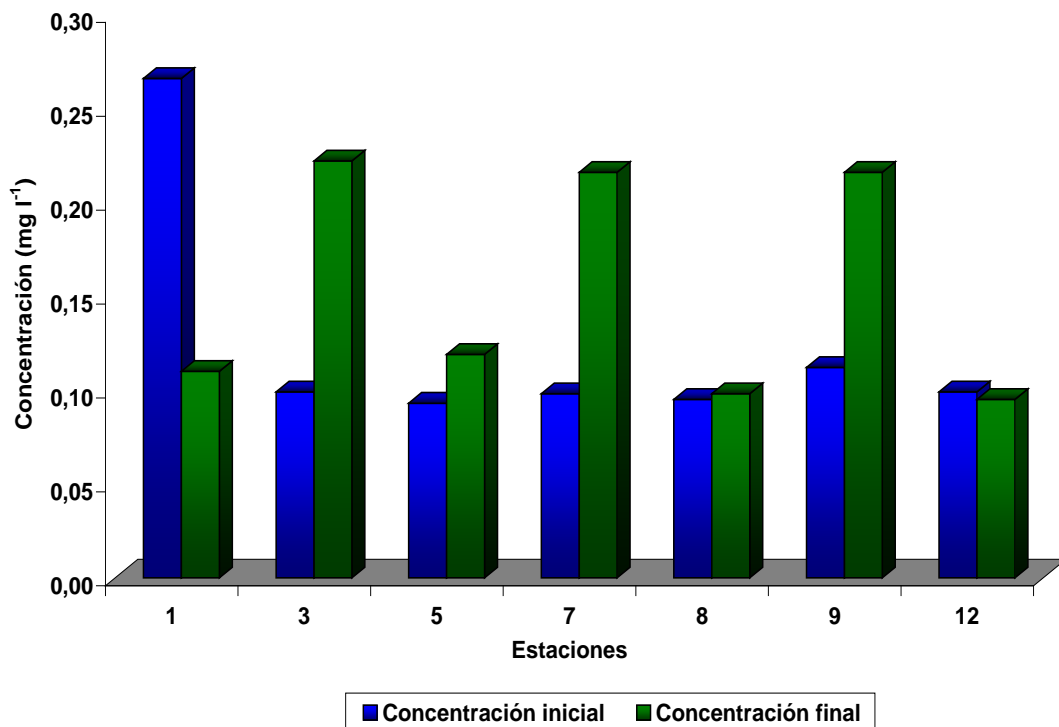


Figura 23. Concentraciones de Ni disuelto en el agua intersticial antes y después de estar en contacto con el hidrogel de poliacrilamida.

Es importante resaltar que las estaciones 7 y 8, la última alejada de la costa se presentaron concentraciones de iones que no variaron (Mn y Pb) por el contacto con el hidrogel (Figura 24). De lo que pudiera inferirse que hay factores costeros que afectan la interacción ión-hidrogel.

Para efectos comparativos el agua intersticial de la estación 1 se sometió a un hidrogel obtenido a partir de acrilamida (AAm) y ácido acrílico (AAc), poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (AAm/AAc, 90/10), en las Tablas 9 y 10, se muestran los valores de las concentraciones iónicas antes y después de estar en contacto con los hidrogeles de poliacrilamida y poli(acrilamida-co-ácido acrílico), en los cuales se observó un comportamiento selectivo en la interacción con el hierro (Figura 25). Se ha reportado (Rojas *et al* 2007) que los hidrogeles copolímeros de acrilamida con ácido absorben más agua que los de poliacrilamida, lo que explica que la concentración de iones Fe sea más alta (Tablas 9 y 10). En este tipo de hidrogeles la interacción con el Zn varió, pero el resto de los elementos mantuvo la misma tendencia. También se aprecia que en algunos casos existe una mayor absorción en los hidrogeles que contenían ácido en su composición, debido a que se puede generar una mayor interacción entre los iones y

posiblemente los grupos carboxílicos provenientes del ácido (Durson y Kararadag, 1995 y 2002), pero que esta interacción es selectiva.

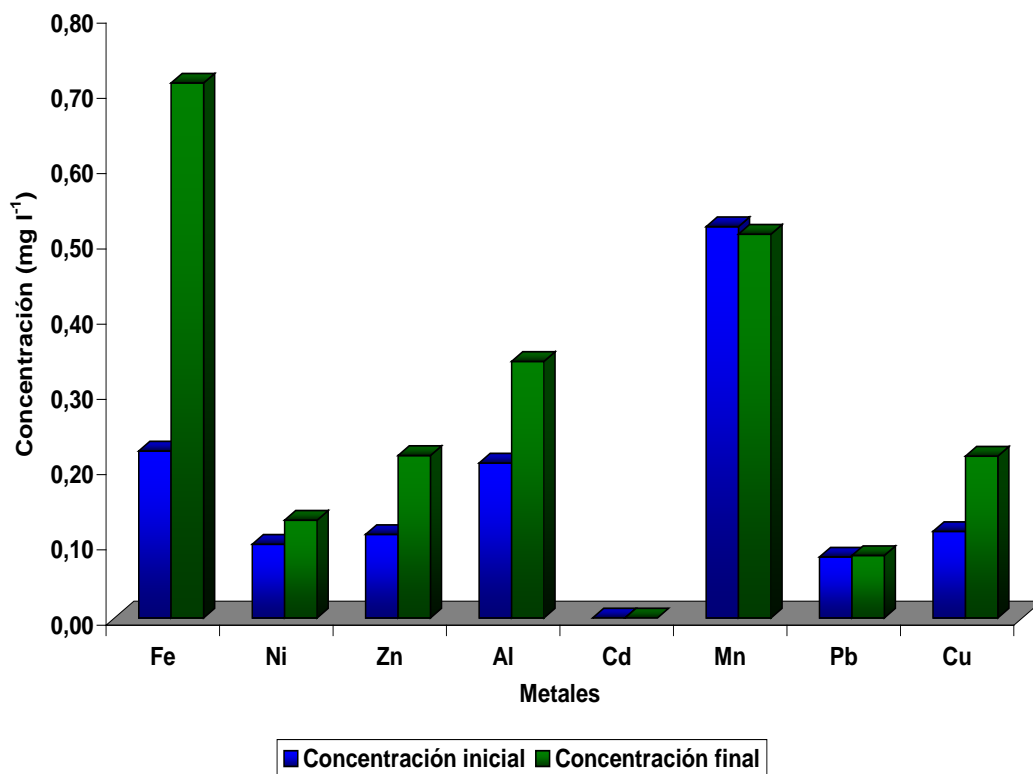


Figura 24. Absorción de metales por los hidrogel de acrilamida (AAm) en el agua intersticial del golfo de Cariaco, en la estación 7.

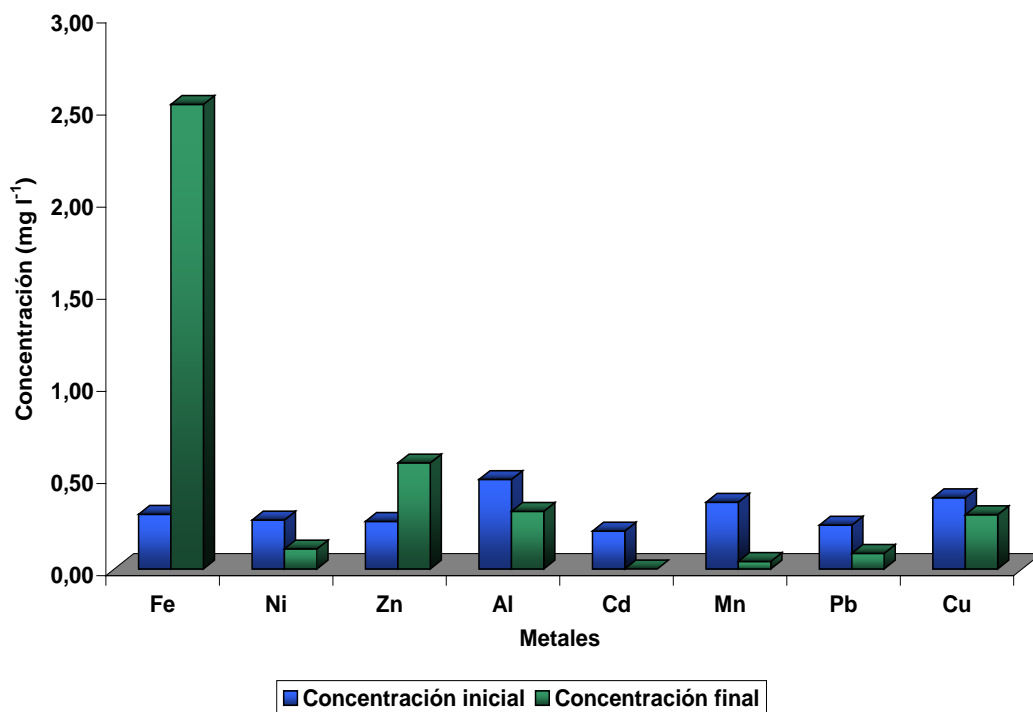


Figura 25. Absorción de metales por hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico (AAM/AAC) 90/10 en la estación 1.

En la Tabla 11, se presentan las concentraciones de los metales en el ácido sulfúrico donde fue eluido el hidrogel de poliacrilamida que estuvo en contacto con el agua intersticial de las 7 estaciones del saco del Golfo de Cariaco, lo que demuestra la capacidad que tienen los hidrogeles de absorber metales presentes en el agua intersticial.

En la literatura (Katime y Rodríguez, 2001), se propone que la absorción de metales está de acuerdo con el intercambio entre el ión metálico en la solución externa y el protón ácido (H^+) de los grupos polares en el polímero, es decir, con el protón ácido del grupo carboxilo del ácido.

Dicho intercambio es generado de las interacciones electrostáticas que se producen con las cargas negativas de los grupos carboxilo ($-COO^-$) y las cargas positivas de los iones en las soluciones, las cuales dan lugar a la posible formación de un complejo con el metal de la forma: $-COOMCOO^-$, donde M es el ión metálico absorbido.

En base a estas condiciones se propone una estructura idealizada del hidrogel (Figura 26), donde se indica la coordinación que podría existir entre estos iones con los grupos aniónicos de la acrilamida (Siyam, 2001).

Tabla 9. Concentraciones de metales (mg l^{-1}) del agua intersticial de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, después de estar en contacto con el hidrogel de poli(acrilamida) en la estación 1.

Concentración (mg l^{-1})	Fe	Ni	Zn	Al	Cd	Mn	Pb	Cu
Inicial	0,297	0,266	0,258	0,486	0,206	0,362	0,238	0,387
Final	0,533	0,125	0,110	0,289	ND	0,046	0,076	0,233

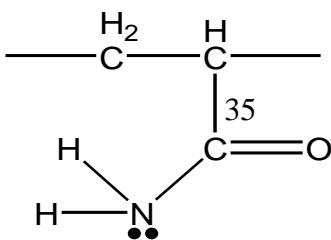
Tabla 10. Concentraciones de metales (mg l^{-1}) del agua intersticial de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, después de estar en contacto con el hidrogel de poli(acidoacrílico) en la estación 1.

Concentración (mg l^{-1})	Fe	Ni	Zn	Al	Cd	Mn	Pb	Cu
Inicial	0,297	0,266	0,258	0,486	0,206	0,362	0,238	0,387
Final	2,522	0,109	0,576	0,313	ND	0,041	0,085	0,295

Tabla 11. Concentraciones de metales ($\mu\text{g g}^{-1}$) encontradas en el H_2SO_4 después de eluido el hidrogel.

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

ND: No detectado



X=H₂O

Figura 26. Estructura propuesta del hidrogel de poliacrilamida formando complejos con el ión Cu²⁺

En la Figura 27, se presenta el análisis FT-IR, realizado al hidrogel de poliacrilamida antes y después de estar en contacto con el agua intersticial de las 7 estaciones del golfo de Cariaco, donde pueden apreciarse las mismas bandas características analizadas previamente en la Figura 14. Hay que resaltar en todos 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 28). Esta diferencia (1640 cm⁻¹ en el hidrogel original y 1648 cm⁻¹ en el hidrogel sumergido) indica que efectivamente las vibraciones del grupo carbonilo se ven afectadas por las posibles interacciones entre los metales presentes en el agua intersticial y los grupos carbonilo del polímero, corroborando así lo dicho anteriormente.

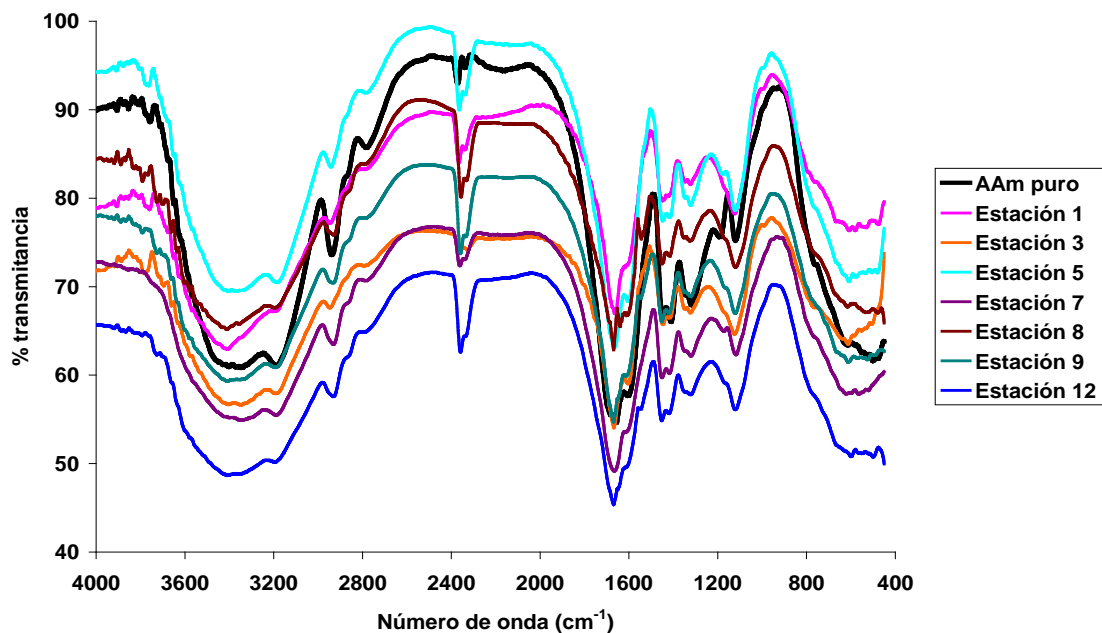


Figura 27. Espectro FT-IR de la poliacrilamida después de estar en contacto con el agua intersticial de 7 estaciones del golfo de Cariaco.

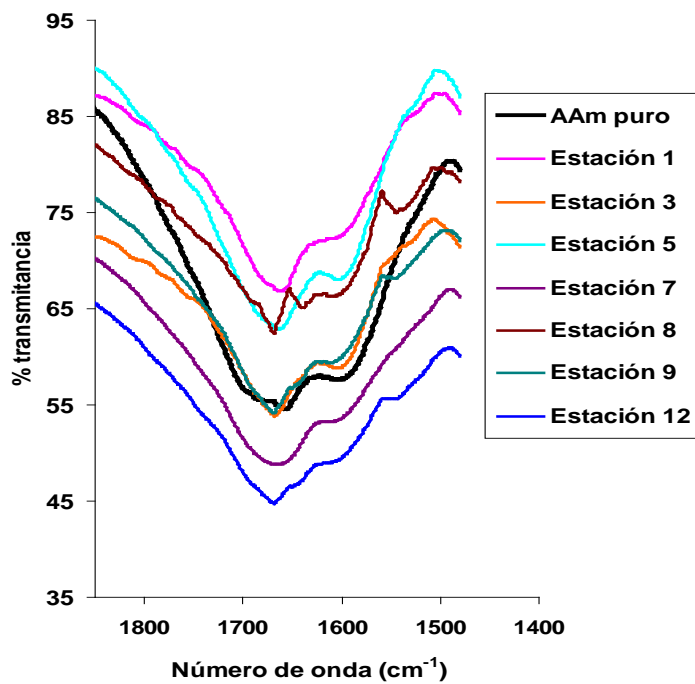


Figura 28. Banda correspondiente al grupo carbonilo de la poliacrilamida después de estar en contacto con el agua intersticial de 7 estaciones del golfo de Cariaco.

Energía de rayos-x y microscopía electrónica de barrido (EDX-MEB)

En la Tabla 12, se presentan los resultados por EDX para los polímeros hidrogeles de poliacrilamida que estuvieron sumergidos en el agua intersticial extraída de las 7 estaciones del Golfo de Cariaco. En dicha Tabla se puede apreciar que el polímero pudo absorber iones mayoritarios del agua (Na, Mg, Si, Ca, K, Cl) y otros minoritarios como: S, Fe, Al y Ni.

Tabla 12. Elementos detectados en los hidrogeles que estuvieron en contacto con el agua intersticial del saco del Golfo de Cariaco.

Elementos	Estaciones (% masa)						
	1	3	5	7	8	9	12
Na	7,10	39,91	-	-	-	-	-
Mg	0,51	-	-	7,79	6,40	0,68	-
Ni	-	0,15	16,05	-	-	-	-
Al	-	-	2,73	4,64	4,04	0,54	-
Si	0,31	-	2,83	4,08	1,62	1,08	-
S	11,46	3,19	5,22	4,25	7,00	15,66	25,09
Cl	4,42	34,90	-	-	0,43	-	-
Ca	10,21	2,34	7,39	4,40	4,34	-	74,91
Fe	0,14	0,17	2,22	2,81	0,94	0,22	-
K	0,13	-	-	0,85	-	0,03	-

Los resultados mostrados son producto de un promedio de tres réplicas

Cabe destacar que MEB-EDX es una técnica semicuantitativa que cubre aproximadamente solo media circunferencia de 5 μm de radio (Figura 29), Por lo que es probable que en algunos análisis la

zona donde interaccionan los electrones no se encuentran todos los metales que el hidrogel haya absorbido, sino en otra área.

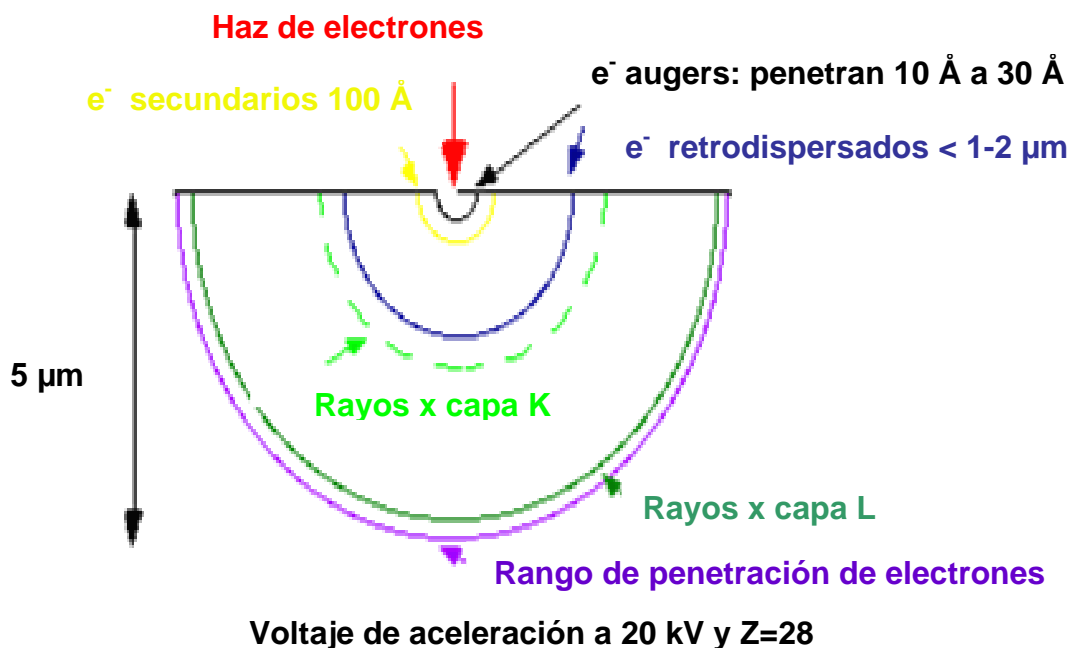


Figura 29. Representación esquemática del proceso de MEB-EDX.

Se puede observar que elementos como Ca y S están presente en todos los hidrogeles que estuvieron en contacto con el agua intersticial, esto puede ser debido a que es posible que el sedimento contenga sulfatos o sulfuros, provenientes de la descomposición de la materia orgánica, debido a que en este ecosistema ella es muy abundante (Velásquez, 2005).

La absorción efectiva por parte de los polímeros de iones sodio, cloro y magnesio, abundantes en el agua intersticial, pueden ser los responsables que el hidrogel absorba en menor proporción el resto de los metales ya que es probable que sean más móviles o difundan más fácilmente a través de las red polimérica, corroborando los análisis obtenidos con el ICP.

La presencia de silicio en las muestras puede ser debido al aluminosilicato presente en la composición del sedimento lo que hace que sea trasladado al agua intersticial y luego absorbido por el hidrogel.

En la Figura 30, se presenta la micrografía MEB y el análisis EDX para la superficie del polímero que estuvo sumergido en el agua intersticial de la estación 1 donde se pueden apreciar los cristales de sal (NaCl) y los demás iones metálicos detectados por esta técnica. Estos resultados corroboran las interacciones que son capaces de establecer los grupos funcionales presentes en los polímeros con el agua intersticial, para extraer los iones presentes en el Golfo de Cariaco.

En la Figura 31, se puede apreciar la morfología del hidrogel de poliacrilamida reticulado al 2%. En esta micrografía se puede observar que el hidrogel presenta una estructura de poros abiertos característico de los hidrogeles que son materiales hidroabsorbentes, conocidos también como “esponjas poliméricas” o materiales superabsorbentes.

Este tipo de morfología permite la capilaridad del agua a través de la estructura del polímero, y es la responsable del alto grado de hinchamiento reportado en secciones anteriores.

A través de los espacios abiertos que presenta este material, los cuales están en el rango de los 20 μm aproximadamente, solamente 0,1 g de xerogel, que es la masa inicial seca. Resultados similares han sido reportadas anteriormente (Chaterji *et al.*, 2007).

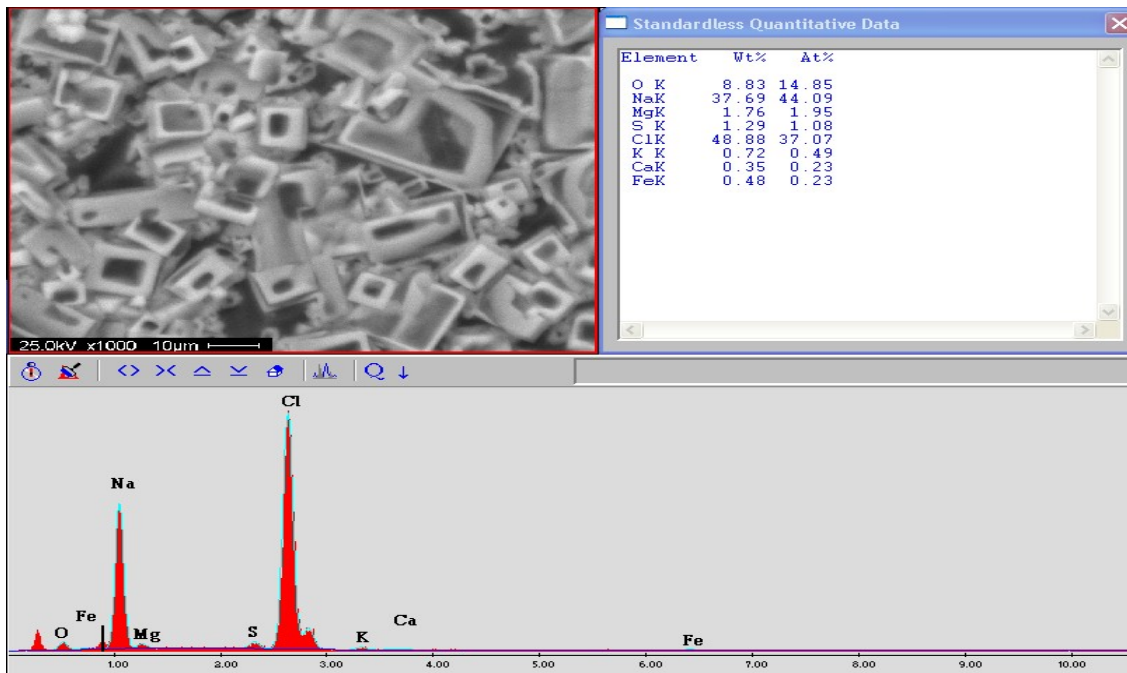


Figura 30. Micrografías MEB y análisis EDX del hidrogel de poli(acrilamida) que había estado sumergido en la estación 1 del sector conocido como el Saco del Golfo de Cariaco.

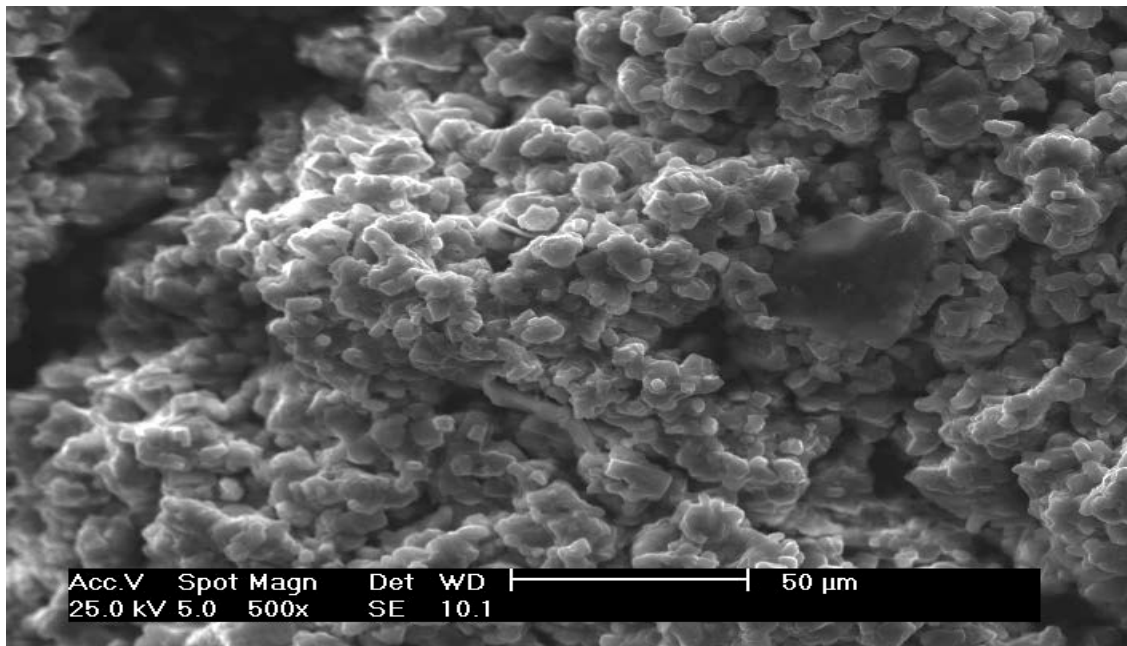


Figura 31. Micrografía MEB del hidrogel de poliacrilamida

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por el análisis de las muestras de agua intersticial del saco del Golfo de Cariaco arrojaron la presencia efectiva de diferentes iones metálicos: Fe, Ni, Zn, Al, Cd, Cu, Mn y Pb.

Los resultados para el análisis del agua intersticial antes y después de estar en contacto con el hidrogel de poliacrilamida, reflejó una reducción de los iones presentes en las estaciones 1 y 12, comportándose de manera selectiva en las estaciones 3, 5, 7, 8 y 9, lo que indica que el polímero fue capaz de absorber parcialmente los iones presentes y, en consecuencia, puede usarse como absorbente de trazas metálicas en aguas intersticiales del saco del Golfo de Cariaco.

Los estudios cinéticos realizados al hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada y agua de mar sintética indicaron que este sistema sigue una cinética de difusión de segundo orden propuesta por Schott, pudiéndose determinar las constantes k y w_{∞} , en donde la constante de rapidez de hinchamiento fue menor para el hidrogel en agua de mar sintética.

Los resultados obtenidos del análisis del H_2SO_4 donde fue eluido el hidrogel que estuvo en contactos con el agua intersticial de las 7 estaciones muestreadas, evidenció la capacidad de los hidrogeles de poliacrilamida de absorber iones metálicos presentes en el agua intersticial.

Los resultados de las micrografías MEB y los análisis EDX reflejaron que el polímero pudo absorber los iones Na, Mg, Si, S, Ca, Fe, K, Ni y Al. Estos resultados son importantes, ya que se logró demostrar el gran potencial de uso de los polímeros para extraer metales disueltos presentes en el Golfo de Cariaco.

La muestra analizada de la tubería API J-55 está en concordancia con las especificaciones de la composición química suministrada por Tenaris.

La caracterización microestructural del acero API J-55 por microscopía electrónica de barrido permitió revelar una microestructura constituida por zonas de bandas ferríticas y perlíticas.

Los resultados de los ensayos electroquímicos corroboraron con los resultados obtenidos en las CMI.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahumada, R. 1994. Nivel de concentración e índice de bioacumulación para metales pesados (Cd, Cr, Hg, Ni, Cu, Pb, y Zn) en tejidos de invertebrados bénticos de Bahía San Vicente, Chile. *Rev. Biol. Mar.*, 29 (1): 77-87.
- Benjamín, M. y Leckey, J. 1980. *Adsorption of metals at oxide interfaces: Effects of the concentration of adsorbate and competing metals*. En: *Contaminants and sediments*. Baker, R.A. (ed). Vol. 2. Ann Arbor Sci., págs. 305-322.
- Bonilla, J.; Fermín, J.; Gamboa, B. y Cabrera, M. 1995. Aspectos geoquímicos de los sedimentos superficiales del ecosistema marino costero de Jose, Edo. Anzoátegui, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanog. de Venezuela*. Univ. de Oriente, 34 (1 y 2): 5-23.
- Bourg, A. 1983. Role of fresh/ sea water mixing on trace metal adsorption phenomena. En: Trace metals in sea water. NATO Conference series, Ser. IV, *Marine sciences*. págs. 195-208.
- Botello, A.; Ponce, G.; Toledo, A.; Díaz, G. y Villanueva, S. 1996. Ecología, recursos costeros y contaminación en el Golfo de México, págs. 25-44. En: *Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico, y Tendencias*. Botello, A.; Rojas, J.; Benítez, J.; Zárate, D. (eds). Univ. Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie científica, Golfo de México. Págs. 56-66.
- Brannon, J.; Rose, J.; Engler, R. y Smith, Y. 1977. The distribution of heavy metals in sediment fractions from Mobile Bay, Alabama. En: *Chemistry Marine Sediments*. Yen, T. (ed), Ann. Arbor. Sci., págs.125-149.
- Bryan, G. 1985. *Bioavailability and effects of heavy metals in the deposits*. En: Ketchum, B.; Cappuzo, J.; Burt, W.; Duedall, U.; Park, P. y Kester, D. (eds), *Wastes in the ocean*. Vol. 6. Nearshore waste Disposal. John Willey, New York, págs. 42-79.

Bryan, G. y Gibbs, P. 1983. Heavy metals in the Fal Estuary, Cornwall: A study of longterm contamination by mining waste and effects on estuarine organisms. *Mar. Biol. Assoc. Uk, Occ. Publ.*, 2: 112.

Bryan, G. y Langston, W. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: A review. *Environ. Pollut.*, 76: 89- 131.

Brzezinska, A.; Trzosinska, A.; Zmijewska, W. y Wódkiewicz, L. 1984. Trace metals in suspended matter and surficial bottom sediment from the soutjern Baltic. *Ocenologia*, 18: 59- 77.

Carr, R. y Nipper, M. 2001. Summary of SETAC technical workshop pore water toxicity testing biological, chemical, and ecological considerations with revie of methods and applications, and recommendations for future areas of research. *SETAC*, pág. 26.

Chaterji, S.; Kwon, I.K. y Park, K. 2007. Smart polymeric gels: redefining the limits of biomedical devices. *Progress in Polymer Science*, 32: 1083-1122

Chapman, P. 1992. Pollution status of North Sea sediments: An international integrative study. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 91: 13-322.

Che, Y.; He, Q. y Lin W. (2003). The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay, China. *Mar. Pollut. Bull.*, 46:123–131.

Ciceri, G.; Maran, S.; Martinoti, W. y Queirazza, G. 1992. Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area: Benthic flux determination from pore water profiles and in situ measurements using benthic chambers. *Hydrobiologia*, 235/236: 501-517.

Dai, M.; Martin, J. y cauwet, G. 1995. The significant role of colloids in the transport an transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone delta (France). *Mar. Chem.*, 51:159- 175.

David, J. y Phillips, H. 1995. The chemistry and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems. *Mar. Poll.* 31(12): 4-12.

De Groot, A.J., Salomons, W. y Allersma, E. 1976. Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. En: *Estuarine Chemistry*. Burton, J. y Liss, P. (eds). Academic Press, págs. 131-157.

Deuel, L. y Holliday, G. 1997. *Soil remediation for the petroleum extraction industry*. Segunda edición. Pennwell editors. Oklahoma.

EPA. 1998. 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). Pág. E-30.

Escobar, J.; García D.; Zaldivar, D. y Katime, I. 2002. Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos. *Rev. Iberoam. Polim.*, 3(3): 1-25.

Escobar, J.; García, D.; Zaldivar, D. y Katime, I. 2002. Influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli-(N-isopropilacrilamida-co-N,N, dimetilacrilamida). *Rev. Iberoam. Polim.*, 4(4): 1-13.

Espinoza, L. 2001. Geoquímica de los sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco y de Río Manzanares. Trabajo de pregrado. Dpto de Química. Univ. de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Fermín, I. 2002. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales de la Laguna de Unare, Edo. Anzoátegui, Venezuela. Trabajo de postgrado (M.Sc Ciencias Marinas mención Oceanografía Química). Dpto de Oceanografía, Universidad de Oriente, Cumaná.

Fones, G. y Davidson, W. 2001. High resolution metal gradients measured by in situ DGT/DET deployment in Black Sea sediments using an autonomous benthic lander. *Limnol. Oceanogr.*, 46(4): 982-988.

Förstner, U. 1984. Effects of salinity on the metal sorption onto organic particulate matter. *Neth. Inst. Sea Res., Publ.Ser., 10:195-209.*

Fuentes, M. 1998. Condiciones geoquímicas de los sedimentos superficiales de la Laguna de Chacopata, Edo, Sucre, Venezuela. Trabajo de ascenso. Dpto de Oceanografía, Univ. de Oriente, Cumaná, Venezuela, pág. 113.

Gaillard, J.; Jeandel, C.; Michard, G.; Nicolas, E. y Renard, D. 1986. Interstitial water chemistry of Villefrance Bay sediments: Trace metals diagenesis. *Mar. Chem., 18: 233- 247.*

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. *Rev. Iberoam. Polim., 5(1): 17-27.*

Gáscue, B.; Ramírez, M.; Aguilera, R.; García, A.; Prin, L.; Lias, J.; Torres, C. y Katime, I. 2007. Hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico, ácido acrílico y monoitaconato de octilo: síntesis, capacidad absorbente y variaciones de pH en soluciones de sulfato de cobre. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. 30(1): 74-84.*

Gáscue, R.; 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. *Rev. Iberoam. Polim., 9(3): 158-163.*

Gutiérrez, E.; Villaescusa, J. y Arreola, A. 1999. Bioacumulación de metales en mejillones de cuatro sitios selectos de la región costera de Baja California. *Cienc. Mar. 25(4): 557- 578.*

Kinniburgh, D. y Miles, D. 1983. Extraction and chemical análisis of interstitial water from soils and rocks. *Environ. Sci. Technol., 17: 362-388.*

Katime, I. 2001. Hidrogeles inteligentes. *Rev. Iberoam. Polim., 2 (3): 1-24.*

Madureira, M., Vale, C. y Fonseca, N. 2003. Distribución de metales traza en sedimentos de zonas de lodo de la plataforma costera norte de Portugal. *Cienc. Mar.*, 29(4): 435-445.

Man, K-W.; Zheng, J.; Leung, A.; Lam, P.; Hon-Wah, M. y Yen, Y-F. 2004. Distribution and behavior of trace metals in the sediment and porewater of a tropical coastal wetland. *Science of the total environment*. 32(7): 295-314.

Márquez, A.; Bonilla, J.; Martínez, G.; Senior, W.; Aguilera, D. y González, A. 2005. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales del litoral nororiental del Golfo de Cariaco, Edo. Sucre, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanog. Univ. de Oriente*. 44(2): 89-103.

Martínez, G. 2002. Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Bol. Inst. Oceanog. Univ. de Oriente*. 41 (1 y 2): 83-96.

Mudarra, O. 2000. Hidrogeoquímica de la Ensenada de Puerto Escondido, Edo. Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Dpto de Química. Univ. de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Nordman, H. y Berlin, M. 1996. Titanium. En *Handbook on the Toxicology of Metals*, Vol. II, dirigido por G. Friberg, GF Nordberg y VB Vouk. Amsterdam: Elsevier.

Ortíz, E.; Cruz, Rocío.; Gómez, J.; Mendoza, A. y Morales, A. 2006. Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Rev. Iberoam. Polim.*, 7(4): 247-253

Petersen, W.; Wallmann, K.; Pinglin, L.; Schoeder, F. y Knauth; H.D. 1995. Exchange of trace elements at the sediment- water interface during early diagenesis processes. *Mar. Freshwater. Res.*, 46: 19-26.

Ponce, R.; Forja, J.M. y Gómez, A. 2000. Influencia de la actividad antropogénica de la distribución vertical de Zn, Cd, Pb y Cu en el agua intersticial y sedimentos marinos costeros (Bahía de Cádiz, SW de España. *Cienc. Mar*. 26(3): 479-502.

Prego, R.; Cobelo, A.; Tubío, C. y Barciela, M. 2003. Presencia, distribución y niveles de contaminación de plomo en sedimentos superficiales de la Ría de Ferrol (NO de España). *Cienc. Mar.*, 29(4): 561-571.

Salomons, W.; de Rooij, N.; Kerdijk, H. y Bril, j. 1987. Sediments as a source for contaminants?. *Hidrobiología*, 149: 13- 30.

Schott, H. 1992. Kinetics of swelling of polymers and their gels. *J. Pharmacy. Sci.* 8(5): 467-470.

Shea, D. 1988. Developing national sediment quality criteria. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1256- 1261.

Siyam, T. 2001. *Designed Monomers and Polymers.* 4(2): 107-168.

Velásquez, L. 2005. Distribución y comportamiento de los metales pesados Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Co, Cr y Pb en sedimentos superficiales del sector oriental del Golfo de Cariaco, Estado Sucre, Venezuela. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Winderlund, A. 1996. Early digenetic remobilization of cooper in near- shore marine sediment: A quantitative pore- water model. *Mar. Chem.*, 54: 41-53.

Yeast, P.; Westerlund, S. y Flegal, A. 1995. Cadmium, cooper and niquel distribution at four stations in the eastern, central and South Athantic. *Mar. Chem.* 42: 283-293.

Yezek, L. y Van Leewen, H. 2004. An electrokinetic characterization of low charge density cross-linked polyacrilamide gels. *J. coll. and Interf. sci.*, 278: 243-250.

APÉNDICE

APÉNDICE A

Tabla A1. Límite de detección (mg l^{-1}) para cada metal del espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente a un plasma (ICP) marca Perkin Elmer, modelo optima 5300 DV.

Metales	Límite de detección (ICP)
Fe	0,005
Ni	0,008
Zn	0,002
Cd	0,009
Al	0,005
Cu	0,004
Mn	0,005
Pb	0,007

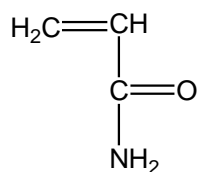
APÉNDICE B

ESTRUCTURA DE LOS COMPONENTES DE LA SÍNTESIS

Monómero

Acrilamida (AAm). Riedel de Haën, 99% de pureza.

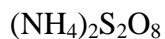
M= 71, 08 g mol⁻¹



Iniciador

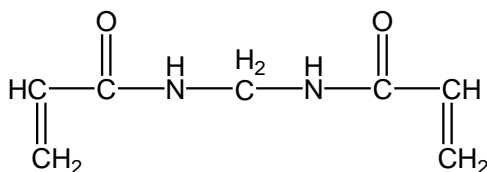
Persulfato de amonio (PSA). Riedel de Haën, 98% de pureza.

M= 228,20 g mol⁻¹



Agente entrecruzante

N,N-metilenbisacrilamida (NNBA). Riedel de Haën, 98% de pureza.



APÉNDICE C

Cálculos del porcentaje de hidratación del hidrogel de poliacrilamida

Para determinar el porcentaje de hidratación se utilizó la siguiente ecuación matemática:

$$\%m_{\text{agua}} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

Donde m_0 y m denotan la masa del hidrogel seco (xerogel) y del hidrogel húmedo.

Para el hidrogel de poliacrilamida con 2% de NNBA se tiene que:

m a 4320 minutos de hidratación = 0,7492 g

$m_0 = 0,1000$ g

$$\%m_{\text{agua}} = \frac{0,7492 \text{ g} - 0,1000 \text{ g}}{0,1000 \text{ g}} \times 100\%$$

$\%m_{\text{agua}} = 649,2\%$ de hidratación

Se procedió de la misma forma para los demás tiempos de hidratación para el hidrogel en agua desionizada y en agua de mar sintética.

Tabla C1. Porcentaje de hidratación ($\%m_{\text{agua}}$) y masa (g) a diferentes tiempos del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada (replica 1).

t (min)	m (g)	$\%m_{\text{agua}}$
0	0,1000	0,0

10	0,1572	57,2
20	0,1885	88,5
30	0,2123	112,3
40	0,2379	137,9
50	0,2678	167,8
60	0,3008	200,8
90	0,3744	274,4
120	0,4297	329,7
150	0,4808	380,8
180	0,5002	400,2
240	0,5739	473,9
300	0,6221	522,1
360	0,6534	553,4
420	0,6682	568,2
480	0,6920	592,0
1440	0,7418	641,8
2880	0,7492	649,2
4320	0,7492	649,2

Tabla C2. Porcentaje de hidratación (% m_{agua}) y masa (g) a diferentes tiempos del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada (replica 2).

Tiempo (min)	m (g)	%m_{agua}
0	0,1002	0,0000
10	0,1608	60,4790
20	0,1931	92,7146
30	0,2154	114,9700
40	0,2418	141,3174

50	0,2728	172,2555
60	0,2962	195,6088
90	0,3718	271,0579
120	0,4294	328,5429
150	0,4761	375,1497
180	0,5124	411,3772
240	0,5703	469,1617
300	0,6117	510,4790
360	0,6412	539,9202
420	0,6636	562,2754
480	0,6636	581,8363
1440	0,7319	630,4391
2880	0,7357	634,2315
4320	0,7392	637,7246

Tabla C3. Porcentaje de hidratación (% m_{agua}) y masa (g) a diferentes tiempos del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada (replica 3).

Tiempo (min)	m (g)	%m_{agua}
0	0,1002	0,0000
10	0,1625	62,1756
20	0,1914	91,0180
30	0,2204	119,9601
40	0,2414	140,9182
50	0,2701	169,5609
60	0,2951	194,5110

90	0,3625	261,7764
120	0,4174	316,5669
150	0,4670	366,0679
180	0,5024	401,3972
240	0,5622	461,0778
300	0,6019	500,6986
360	0,6327	531,4371
420	0,6548	553,4930
480	0,6730	571,6567
1440	0,7287	627,2455
2880	0,7328	631,3373
4320	0,7338	632,3353

Tabla C4. Porcentaje de hidratación (% m_{agua}) y masa (g) a diferentes tiempos del hidrogel de poliacrilamida en agua de mar sintética.

t (min)	m (g)	%m_{agua}
0	0,1000	0,0
10	0,1659	65,9
20	0,1983	98,3
30	0,2227	122,7
40	0,2520	152
50	0,2868	186,8
60	0,3225	222,5
90	0,3932	293,2
120	0,4566	356,6

150	0,5066	406,6
180	0,5461	446,1
240	0,5993	499,3
300	0,6355	535,5
360	0,6567	556,7
420	0,6752	575,2
480	0,6950	595
1440	0,7267	626,7
2880	0,7291	629,1
4320	0,7298	629,8

APÉNDICE D

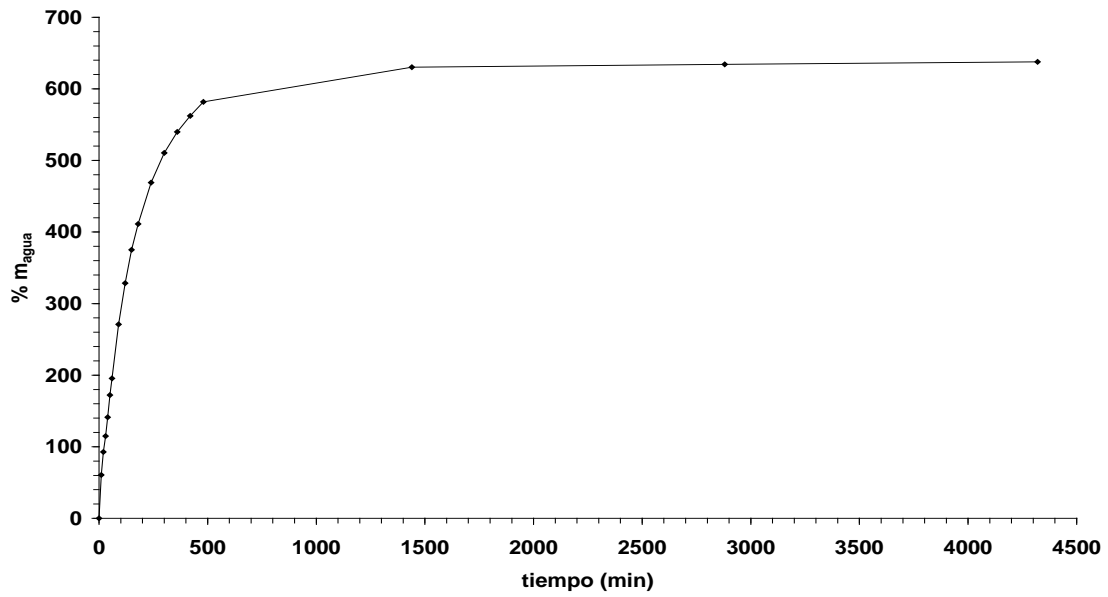


Figura D1.

Isoterma de hidratación del polímero de poliacrilamida (replica 2).

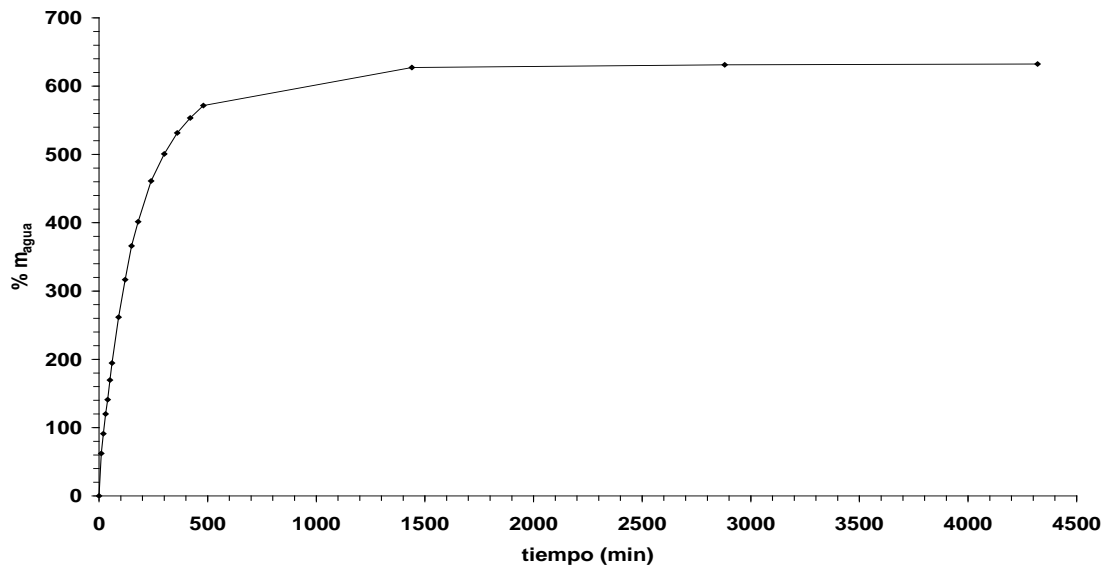


Figura D2.

Isoterma de hidratación del polímero de poliacrilamida (replica 3).

APÉNDICE E

Cálculo de la constante de rapidez de hinchamiento (k) y el contenido de agua en el equilibrio m_{∞} del hidrogel de poliacrilamida.

Después de estudios preliminares para obtener información sobre el orden o cinética de reacción que siguen este tipo de hidrogeles se determinó que los mismos cumplen con una cinética de segundo orden propuesta por Schott, H. en el año 1992, cuya ecuación es la siguiente:

$$\frac{t}{\%m} = k(m_{\infty} - m)^2 \quad (1)$$

Dicha ecuación se integra y se rearregla para dar lugar a:

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

En donde esta puede reescribirse como:

$$\frac{t}{\%m} = A + Bt \quad (3)$$

Siendo: $A = \frac{1}{km_{\infty}^2}$ y $B = \frac{1}{m_{\infty}}$ (4)

Por ejemplo, para el cálculo de la rapidez de hinchamiento k y el contenido de agua en el equilibrio m_{∞} del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada se procedió de la siguiente manera:

$$\frac{t}{\%m} = 0,0115 + 0,158t$$

En donde $A = 0,0115$ y $B = 0,158$ de (4) se sabe que $m_{\infty} = \frac{1}{B}$

$$m_{\infty} = \frac{1}{0,158}$$

$$m_{\infty} = 86,96$$

De igual manera $k = \frac{1}{Am_{\infty}^2}$

$$k = \frac{1}{0,0115 \times (86,96)^2}$$

$$K = 8,37 \times 10^{-4}$$

De la misma forma se realizaron los cálculos de k y m_{∞} para el hidrogel en agua de mar sintética.

Tabla E1. Capacidad de hidratación (%m) a diferentes tiempos y el cociente $\frac{t}{\%m}$ del hidrogel de poliacrilamida en agua desionizada.

t (min)	%m	$\frac{t}{\%m}$
0	0,0000	0,0000
10	36,3867	0,2748
20	46,9496	0,4259

30	52,8968	0,5671
40	57,9655	0,6901
50	62,6587	0,7980
60	66,7553	0,8988
90	73,2905	1,2280
120	76,7279	1,5640
150	79,2013	1,8939
180	80,0079	2,2498
240	82,5753	2,9064
300	83,9254	3,5746
360	84,6954	4,2505
420	85,0344	4,9392
480	85,5491	5,6108
1440	86,5192	16,6437
2880	86,6524	33,2362
4320	86,6524	49,8543

Tabla E2. Capacidad de hidratación (%m) a diferentes tiempos y el cociente $\frac{t}{\%m}$ del hidrogel de poliacrilamida en agua mar sintética.

t (min)	%m	$\frac{t}{\%m}$
0	0,0000	0,0000
10	38,3384	0,2608
20	47,6489	0,4197
30	54,5372	0,5500
40	58,4921	0,6838
50	62,9026	0,7948

60	66,0454	0,9084
90	72,3586	1,2438
120	75,9942	1,5790
150	78,5438	1,9097
180	80,0557	2,2484
240	82,1771	2,9205
300	83,3527	3,5991
360	84,1631	4,2774
420	84,69761	4,9588
480	85,1114	5,6396
1440	86,2494	16,6957
2880	86,3264	33,3617
4320	86,3450	50,0318

APÉNDICE F

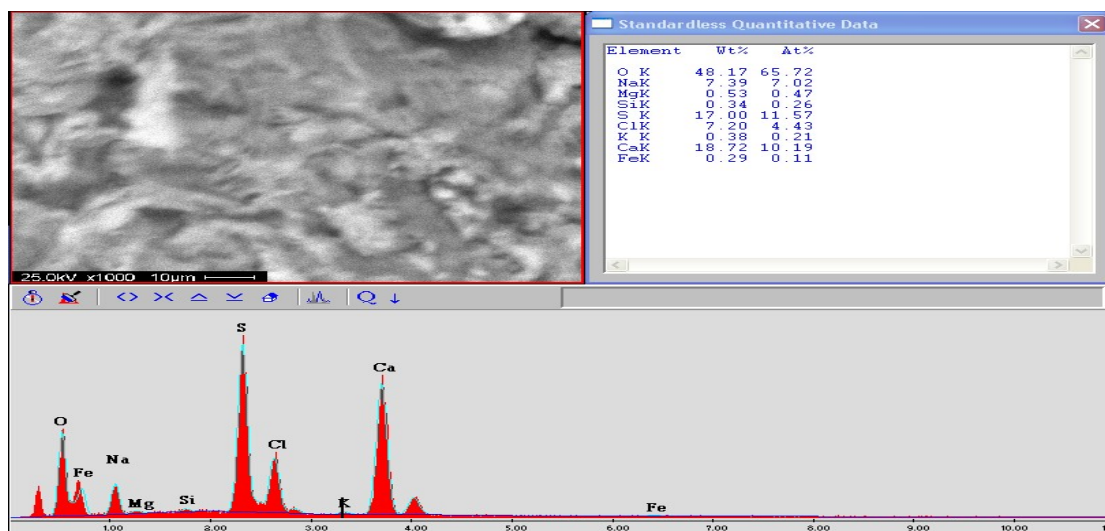


Figura F1. Micrografías MEB y análisis EDX del hidrogel de poli(acrilamida) que estuvo sumergido en la estación 1 del sector conocido como el Saco del Golfo de Cariaco.

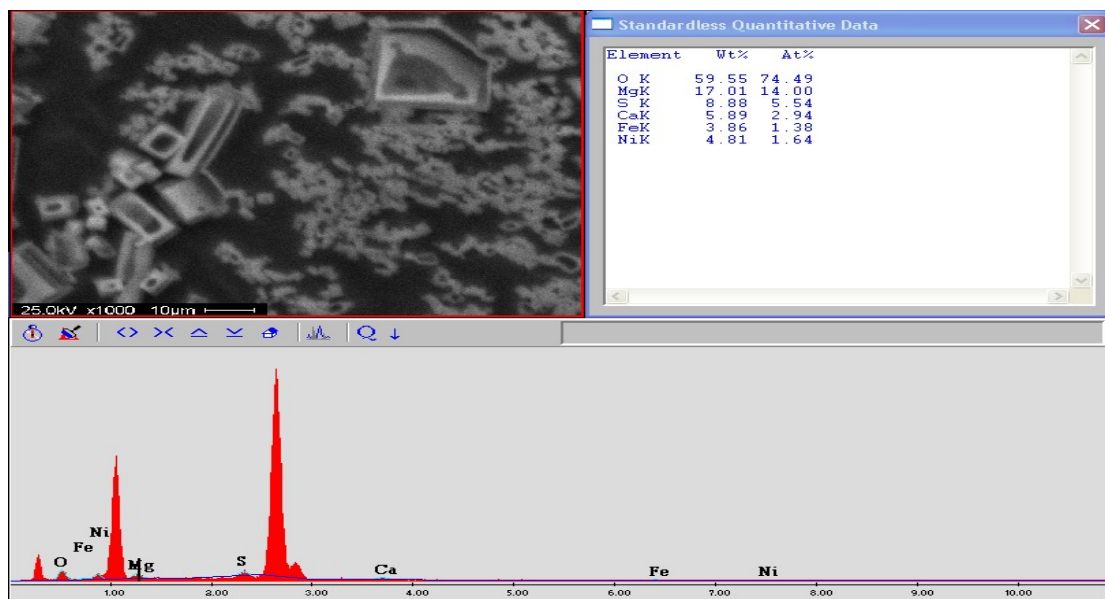


FIGURA F2. Micrografías MEB y análisis EDX del hidrogel de poli(acrilamida) que estuvo sumergido en la estación 3 del sector conocido como el Saco del Golfo de Cariaco.

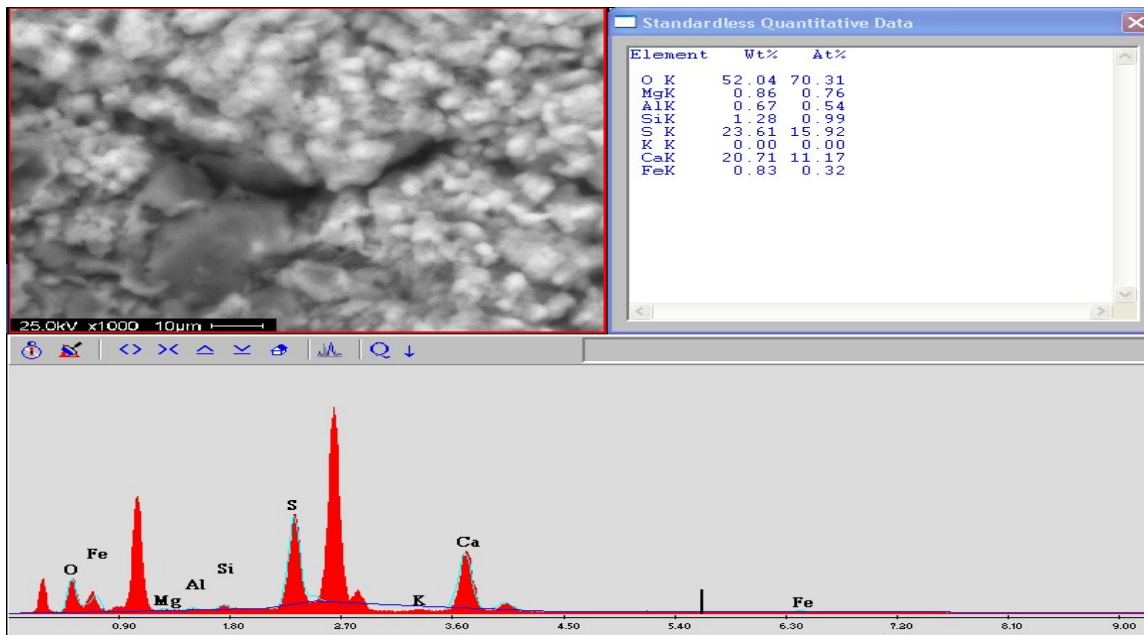


FIGURA F3. Micrografías MEB y análisis EDX del hidrogel de poli(acrilamida) que estuvo sumergido en la estación 9 del sector conocido como el Saco del Golfo de Cariaco.

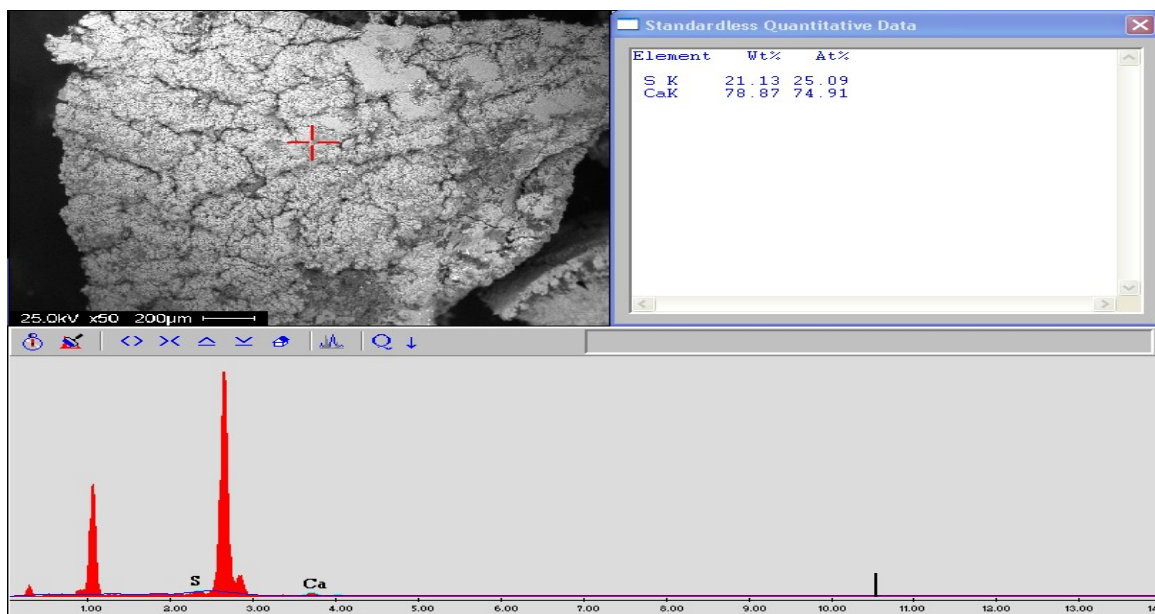


FIGURA F4. Micrografías MEB y análisis EDX del hidrogel de poli(acrilamida) que estuvo sumergido en la estación 12 del sector conocido como el Saco del Golfo de Cariaco.

Hoja de Metadatos

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

Título	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. (Modalidad: Investigación)
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Bucarito Gamardo, José Augusto	CVLAC	V-15743379
	e-mail	bucaroj@gmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Hidrogeles
Biodisponible
Agua intersticial

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

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
QUÍMICA	Suelos
	Polímeros

Resumen (abstract):

En este trabajo se analizó la absorción de metales biodisponibles por polímeros hidrogeles de poliacrilamida 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. Con el fin de evaluar la capacidad de los polímeros de interactuar con los iones presentes en las aguas de los sedimentos superficiales recolectadas en siete (7) estaciones en el mes de julio de 2007. Las concentraciones de los metales disueltos se cuantificaron mediante espectrometría de emisión atómica acoplado inductivamente a un plasma (ICP). Los metales de las aguas intersticiales y retenidos en el hidrogel de poliacrilamida se cuantificaron mediante espectrometría de emisión atómica acoplado inductivamente a un plasma (ICP) y Microscopía Electrónica de Barrido analítica (MEB-EDX). Los resultados obtenidos por el análisis de las muestras de agua intersticial en el equipo de ICP arrojaron la presencia efectiva de diferentes iones metálicos: Fe, Ni, Zn, Al, Cd, Cu, Mn y Pb. De acuerdo a los resultados obtenidos se reflejó una reducción en los iones metálicos presentes en el agua intersticial. El polímero fue capaz de absorber parcialmente los iones presentes en las estaciones 1 y 12 excepto hierro y plomo respectivamente, comportándose de manera selectiva en el resto de las estaciones. En las micrografías MEB y el análisis EDX para la superficie del polímero que estuvo sumergido en el agua intersticial de las 7 estaciones, se pudieron apreciar cristales de sal (NaCl) y la morfología del hidrogel arrojó la presencia de los iones metálicos detectados. Estos resultados corroboran las interacciones que son capaces de establecer los grupos funcionales presentes en los polímeros con el agua intersticial, para extraer los iones presentes en el Golfo de

Cariaco.

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

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail				
MSc. María Valentina Fuentes	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input checked="" type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				
Dra. Blanca Rojas de Gáscue	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input checked="" type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC				
	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				
	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
2009	02	19

Lenguaje: Esp _____

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

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-JABG	Application/Word

Alcance:

Espacial : _____ (Opcional)

Temporal: _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura

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:

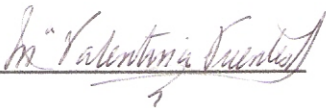
Yo, José A. Bucarito G., portador de la C.I. Nº 15 743 379, autorizo a la biblioteca central de la UDO-Sucre la utilización de mi trabajo de grado, para ser publicada en su totalidad.



AUTOR 1

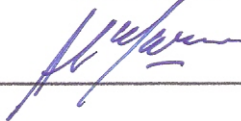
AUTOR 2

AUTOR 3



TUTOR

AUTOR 4



JURADO 1



JURADO 2

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS:

