



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

EVALUACIÓN DE HIDROGELES SINTETIZADOS VÍA TRADICIONAL Y VÍA
MICROONDAS A PARTIR DE ACRILAMIDA, ÁCIDO ITACÓNICO Y EL
BIOPOLÍMERO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) APLICADOS EN SUELOS ÁCIDOS
(Modalidad: Tesis de grado)

PABLO JOSÉ GUZMÁN RENGEL

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

CUMANÁ, 2013

EVALUACIÓN DE HIDROGELES SINTETIZADOS VÍA TRADICIONAL Y VÍA
MICROONDAS A PARTIR DE ACRILAMIDA, ÁCIDO ITACÓNICO Y EL
BIOPOLÍMERO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) APLICADOS EN SUELOS ÁCIDOS

APROBADO POR:


Dra. Blanca Rojas de Gascue
Tutor


Dr. Mohammad Moshin
Co-tutor


Dr. Asdrúbal Cedeño
Jurado principal


Ldo. Wilmer Sánchez
Jurado principal

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
RESUMEN	x
INTRODUCCIÓN.....	1
Síntesis de hidrogeles vía microondas.....	3
Características de los hidrogeles.....	5
Redes semi-IPN.....	7
El ácido itacónico (AI).....	10
Hidrogeles en la agricultura.....	11
METODOLOGÍA	15
Materiales.....	15
Síntesis de los hidrogeles por calentamiento convencional.....	16
Síntesis de hidrogeles vía microondas.....	18
Purificación de los hidrogeles.....	19
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF) de los productos.....	19
Determinación del grado de hidratación de los hidrogeles en agua desionizada y en nitrato de calcio.....	19
Determinación de los parámetros cinéticos del proceso de absorción (hinchamiento).....	20
Determinación de la absorción de iones (Ca^{2+}) por parte de los hidrogeles.....	21
Evaluación por MEB de la morfología de los hidrogeles.....	21
Análisis de los suelos utilizados para la incubación de los hidrogeles.....	22
Medición de pH de los suelos.....	23
Determinación del fósforo disponible en los suelos.....	23
Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los suelos.....	23
Incubación de las pastillas de hidrogeles en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica.....	24
Determinación de la materia seca y verde de las plántulas de tomate.....	26

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
Caracterización de los monómeros y polímeros utilizados para realizar la síntesis de los distintos hidrogeles mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).	27
Caracterización de los hidrogeles mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).	30
Comparación de los espectros IR-TF de los hidrogeles sintetizados convencionalmente con los que fueron sintetizados utilizando la radiación microondas.	36
Grado de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados.	40
Isotermas de absorción de los hidrogeles de P(AAm-co-AI).	42
Hidrogeles Semi-IPN obtenidos a partir de acrilamida y PHB.	45
Cinética de hidratación de los hidrogeles	47
Análisis morfológico de los hidrogeles.	54
Determinación de la absorción de iones calcio por parte de los hidrogeles colocados en solución de nitrato de calcio mediante espectrometría de emisión óptica acoplada inductivamente a un plasma (ICP-OES).	60
Análisis de los suelos utilizados para la incubación de los hidrogeles.	61
Caracterización de los hidrogeles luego de estar en presencia de suelo ácido y roca fosfórica mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).	63
Estudio de crecimiento, materia verde y materia seca en plántulas de tomate utilizando hidrogeles de PAAm, P(AAm-co-AI) y la red semi-IPN PAAm/PHB.	66
Determinación de materia verde y materia seca de las plántulas de tomate.	70
CONCLUSIONES	72
RECOMENDACIONES	74
BIBLIOGRAFÍA	75
APÉNDICE	80
Apéndice A	80
Apéndice B	83
Apéndice C	85
HOJA DE METADATOS	87

DEDICATORIA

A Dios primeramente por estar siempre a mi lado fortaleciéndome en los momentos difíciles, y no solo en los difíciles, también en todos los momentos felices que ha permitido en mi vida.

A mis padres, Pablo R. Guzmán B y Leida J. Rengel de Guzmán, por su apoyo incondicional en todas las facetas de mi vida.

A la memoria de mi esposa Francys Y. Martínez de Guzmán por su apoyo en esta parte de mi vida y su comprensión. Gracias mi amor.

A mis hermanos Inelys, Leidys, Paul y Nilson quienes han estado a mi lado en los momentos buenos y también en los momentos difíciles de mi vida.

A las personas que al ver este trabajo saben que también colocaron su granito de arena para la realización del mismo, a todas esas personas les dedico este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Oriente y al IIBCAUDO por brindarme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente en esta carrera tan importante como lo es la Licenciatura en Química.

En especial a la profesora Blanca Rojas de Gáscue por su guía e instrucción, y por su dedicación y paciencia. Muchas gracias por su cariño y disponibilidad de tiempo, sin eso no habría sido posible la realización de este trabajo.

A mi amigo el T.S.U José Luis Prin, por sus valiosos consejos y su gran apoyo para la realización de este trabajo.

A los licenciados Rita Tenía, Arnaldo Ramírez, José Luis Benítez, Neudys González, por su amistad y valiosos consejos.

A mis amigos Luis Malavé, Surima Dakdouk, Frederys Hernández, Karina Marín, Antonio Alcalá, María Rojas, María Gabriela De Souza, Daniel contreras, Moisés Rivero, Jesús Rivero, Haidetty Villarroel, Zenaida Barroyeta, Henry Astudillo y Aníbal Alveláez por su valioso apoyo, consejos y comprensión.

A todos los profesores que participaron en mi formación académica, así como aquellos que me expresaron su amistad, entre ellos: Blanca Rojas de Gáscue, Daniel Loroño, Ernesto Bastardo, Marcos Loroño, Euclides Velazco, Gustavo Liendo.

Al doctor Mohammad Mohsin por su valiosa colaboración como co-asesor de este trabajo.

Al profesor Wilmer Sánchez por su asesoría y amistad, gracias profesor por su ayuda valiosa para la realización de este trabajo.

A la familia Malavé Oca por brindarme su amistad y apoyo incondicional.

A mi esposa por su apoyo cuando los demás no creyeron en mí y por dar su vida para darme un hijo, muchas gracias mi amor.

A todos muchas gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Componentes para la polimerización de hidrogeles.	15
Tabla 2. Reactivos utilizados.	16
Tabla 3. Proporciones de los reactivos a copolimerizar para los hidrogeles de acrilamida (AAM) y ácido itacónico (AI) por calentamiento convencional a una temperatura de 60°C durante 3 horas.....	17
Tabla 4. Proporciones de los reactivos a polimerizar para los hidrogeles semi-IPN de poli(acrilamida) (PAAm) y poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) a 60°C durante 3 horas.....	17
Tabla 5. Procedimiento de irradiación con microondas para sintetizar los hidrogeles copolímeros.....	18
Tabla 6. Procedimiento de irradiación con microondas para sintetizar hidrogeles Semi-IPN.....	19
Tabla 7. Clasificación del tipo de arena con respecto al número de tamiz.....	22
Tabla 8. Condiciones empleadas en la incubación de hidrogeles en una mezcla de suelo ácido/roca fosfórica procedente de Riecito y de Navay.	25
Tabla 9. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del monómero de acrilamida (AAM).....	28
Tabla 10. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del ácido itacónico (AI).	29
Tabla 11. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del biopolímero poli(3-hidroxi-butirato) (PHB).....	30
Tabla 12. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF de poli(acrilamida) (PAAm) sintetizado convencionalmente con 1% de agente entrecruzante (NNMBA)...	31
Tabla 13. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del hidrogel poli(AAM-co-AI) sintetizado a partir de la relación AAM/AI 90/10 convencional.....	32
Tabla 14. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del hidrogel semi-IPN AAM/PHB convencional.	34
Tabla 15. Parámetros cinéticos de los hidrogeles de Poli(acrilamida) sintetizados	

convencionalmente y por radiación de microondas con 1% de agente entrecruzante a 25°C.....	50
Tabla 16. Parámetros cinéticos de los hidrogeles de (PAAm-co-AI) sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas con 1% de agente entrecruzante a 25°C.....	52
Tabla 17. Parámetros cinéticos de los hidrogeles semi-IPN de (AAm/PHB) sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas con 1% de agente entrecruzante a 25°C.....	54
Tabla 18. Variación de la concentración de iones calcio en soluciones de Nitrato de calcio antes y después de estar en contacto a 25°C con hidrogeles sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas medidas por ICP-OES.....	60
Tabla 19. Análisis granulométricos de los suelos.....	61
Tabla 20. Algunas propiedades fisicoquímicas de los suelos utilizados.....	62
Tabla 21. Espectro IR-TF del hidrogel de P(AAm-co-AI) 90/10 microondas antes y después de estar en contacto con el suelo ácido.....	64
Tabla 22. Espectro IR-TF de la red semi-IPN de PAAm/PHB 90/10 microondas antes y después de estar en contacto con el suelo ácido.....	66
Tabla 23. Altura promedio de las plántulas de tomate que germinaron durante el experimento.....	67
Tabla A1. Porcentaje de hidratación a diferentes tiempos de los hidrogeles de P(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado vía microondas.....	81
Tabla A2. Porcentaje de hidratación a diferentes tiempos de los hidrogeles de PAAm/PHB 90/10 sintetizado vía microondas.....	82
Tabla A3. Porcentaje de hidratación a diferentes tiempos de los hidrogeles de PAAm 100/0 sintetizado vía microondas.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del comportamiento de la molécula de agua frente a la radiación de microondas (Aradilla y cols., 2009).....	3
Figura 2. Esquema de la interacción de radiación de microondas con una disolución acuosa (Aradilla y cols., 2009).	3
Figura 3: Isotermas de absorción de agua en hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) sintetizados convencionalmente (der) y vía microondas (izq) (Zhao y cols., 2007).	4
Figura 4. Cinética de hinchamiento-deshinchamiento de hidrogeles de distintos copolímeros N-isopropil acrilamida con distintos derivados metacrílicos (n-butilo, n-hexilo, laurilo) en el intervalo de temperatura 20-30 °C (Katime., 2004).	7
Figura 5. Representación esquemática del hinchamiento de una red polimérica (Matzelle y cols., 2008).	7
Figura 6. Estructura de los hidrogeles IPN y semi-IPN (Hoare y cols., 2008).	8
Figura 7. Estructura del poli(3-hidroxibutirato) (Lenz y cols., 2005).	9
Figura 8. Estructura del ácido itacónico (AI).	10
Figura 9. Isotermas de hinchamiento en agua desionizada para los hidrogeles sintetizados (Ramírez y cols., 2011).	11
Figura 10. Fotos del montaje experimental de incubación de pastillas (xerogeles) en una mezcla de suelo ácido/roca fosfórica.	24
Figura 11. Espectro IR-TF del monómero acrilamida.	28
Figura 12. Espectro IR-TF del monómero ácido itacónico.	29
Figura 13. Espectro IR-TF del biopolímero poli(3-hidroxibutirato).	29
Figura 15. Espectro IR-TF del hidrogel obtenido a partir del copolímero poli(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado en forma convencional con N,N' metilenbisacrilamida.	32
Figura 16. Espectro IR-TF de los hidrogeles obtenidos a partir de los copolímeros de poli(AAm-co-AI) sintetizados a partir de las relaciones: AAm/AI, 90/10 (de color rojo) y AAm/AI 80/20 (de color negro) convencional.	33

Figura 17. Representación esquemática de la polimerización del hidrogel poli(AAm-co-AI) con PSA y N,N' metilenbisacrilamida.	33
Figura 18. Espectro IR-TF del hidrogel semi-IPN PAAm/PHB 90/10 sintetizado a partir de la reacción AAm/PHB en forma convencional.	34
Figura 19. Espectro IR-TF de los hidrogeles semi-IPN AAm/PHB sintetizados a partir de diferentes relaciones AAm/PHB forma convencional 90/10 (espectro rojo) 80/20 (espectro negro).	35
Figura 20. Hidrólisis del PHB catalizada por ácido acético.	36
Figura 21. Esquema sobre la formación del hidrogel semi-IPN PAAm/ PHB.	36
Figura 22. Espectro IR-TF de hidrogeles de poli(AAm-co-AI) 90/10 sintetizados a partir de la relación AAm/AI en forma convencional (espectro rojo) y vía microondas (espectro negro).	37
Figura 23. Espectro IR-TF de hidrogeles de poli(AAm-co-AI) 80/20 sintetizados a partir de la relación AAm/AI en forma convencional (espectro rojo) y vía microondas (espectro negro).	38
Figura 24. Espectros IR-TF de hidrogeles semi-IPN AAm/PHB sintetizados a partir de la relación 90/10 en forma convencional (espectro rojo) y vía microondas (espectro negro).	39
Figura 25. Espectros IR-TF de hidrogeles semi-IPN PAAm/PHB sintetizados a partir de la relación 80/20 en forma convencional (espectro negro) y vía microondas(espectro rojo).	39
Figura 26. Representación de la banda de absorción del grupo carbonilo de los espectros IR-TF de los hidrogeles de PAAm/PHB sintetizados a partir de la relación 80/20 en forma convencional (negro) y vía microondas (rojo).	40
Figura 27. Isotermas de absorción obtenidas en agua para hidrogeles de poli(acrilamida) sintetizados por calentamiento convencional (línea roja) y por radiación microondas (línea azul).	41
Figura 28. Esquema propuesto para la red polimérica de los hidrogeles que se obtienen (a) vía microondas, (b) vía convencional.	42
Figura 29. Isotermas de absorción obtenidas en agua para hidrogeles de poli(AAm-co-	

AI) 90/10 sintetizados por calentamiento convencional (línea roja) y por radiación microondas (línea azul).....	43
Figura 30. Isotermas de absorción obtenidas en agua para de hidrogeles de poli(AAm-co-AI) 80/20 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por radiación microondas (línea roja).....	44
Figura 31. Masa de agua absorbida a los 4320 min por cada hidrogel de poli(AAm-co-AI) sintetizados en forma convencional (barras azules) y por radiación microondas (barras rojas).....	45
Figura 32. Isotermas de absorción obtenidas en agua para hidrogeles Semi-IPN de PAAm/PHB 90/10 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por radiación microondas (línea roja).....	46
Figura 33. Masa de agua absorbida a los 4320 min por cada hidrogel Semi-IPN de PAAm/PHB sintetizado de forma convencional (barras azules) y por radiación microondas (barras rojas).....	47
Figura 34. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hidratación de los hidrogeles de PAAm sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por vía microondas (línea roja).....	49
Figura 35. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hidratación de los hidrogeles de P(AAm-co-AI) en una proporción 90/10 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por vía microondas (línea roja).....	51
Figura 36. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hidratación de los hidrogeles de P(AAm-co-AI) en una proporción 80/20 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por vía microondas (línea roja).....	51
Figura 37. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hidratación de los hidrogeles de PAAm/PHB en una proporción 90/10 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por vía microondas (línea roja).....	53
Figura 38. Micrografías (MEB) realizadas al hidrogel de poli(acrilamida) sintetizado por radiación microondas.....	1
Figura 39. Histogramas del hidrogel de poli(acrilamida) sintetizado por radiación microondas.....	55

Figura 40. Micrografías (MEB) realizadas al hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB, sintetizado por radiación microondas con 10% de PHB.....	1
Figura 41. Histogramas del hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB sintetizado por radiación microondas con 10% de PHB.	56
Figura 42. Micrografías (MEB) realizadas al hidrogel de poli(AAm-co-AI) sintetizado convencionalmente con 10% de AI.	1
Figura 43. Histogramas del hidrogel poli(AAm-co-AI) sintetizado convencionalmente con 10% de AI.	58
Figura 44. Micrografías (MEB) realizadas al hidrogel de poli(AAm-co-AI) sintetizado por radiación de microondas con 20% de AI.....	1
Figura 45. Histogramas del hidrogel de poli(AAm-co-AI) sintetizado por radiación de microondas con 20% de AI.....	59
Figura 46. Curvas granulométricas de los suelos de la zona de Marigüitar y San Agustín.	62
Figura 47. Esquema propuesto del intercambio catiónico (CIC) producido en los suelos estudiados (Navarro y cols., 2003).	63
Figura 48. Espectro IR-TF del hidrogel de P(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado vía microondas antes y después de estar en contacto con la mezcla de suelo ácido y roca fosfórica.	64
Figura 49. Espectro IR-TF de la red semi-IPN de PAAm/PHB 90/10 sintetizado vía microondas antes y después de estar en contacto con la mezcla de suelo ácido y roca fosfórica.	65
Figura 50. Crecimiento promedio por semana de las plántulas de tomate que germinaron en el suelo de Marigüitar mezclado con roca fosfórica de Riecito e hidrogeles de P(AAm-co-AI) y PAAm/PHB.	67
Figura 51. Fotos del hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB 90/10 sintetizado por microondas luego de haber estado incubado en el suelo durante 30 días.....	68
Figura 52. Determinación de materia verde en las plántulas de tomate que crecieron durante 30 días en contacto con la mezcla de suelo ácido/roca fosfórica/hidrogel.	70
Figura 53. Determinación de materia seca en la raíz de las plántulas de tomate que	

crecieron durante 30 días en contacto con la mezcla de suelo ácido/roca fosfórica/hidrogel.....	71
--	----

RESUMEN

La síntesis de hidrogeles homopolímeros de poliacrilamida y copolímeros poli(acrilamida-co- ácido itacónico), por vía calentamiento convencional y mediante irradiación de microondas, se logró optimizar. El hidrogel de P(AAm-co-AI) obtuvo mayor grado de hinchamiento (9995% para la proporción AAm/AI, 80/20 vía convencional y para la proporción 90/10: 1793% vía convencional y 3093% por microondas). También se logró optimizar la síntesis de hidrogeles de tipo redes interpenetradas de poli(AAm)/PHB, vía tradicional y por irradiación de microondas, que absorbieron menor proporción de agua. Para efectos comparativos en el hidrogel de PAAm se midieron 924% para el sintetizado por microondas y 749% para el sintetizado vía convencional. Vale destacar que a medida que se aumentó la concentración de ácido itacónico para formar el hidrogel copolimero de 10 a 20% el hidrogel se fracturó, de igual forma ocurrió con el hidrogel de PAAm/PHB 80/20 sintetizado por microondas. La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la morfología de estos hidrogeles permitió corroborar la relación absorción-tamaño de poros postulada; Presentando el mayor tamaño promedio (26,6 μm) el hidrogel de P(AAm-co-AI) alimentado con 20% de AI y sintetizado por microondas. El de menor tamaño se obtuvo en el hidrogel de PAAm sintetizado vía microondas, el cual fue de 1,25 μm . El análisis y caracterización de los suelos utilizados en este trabajo reveló que el suelo de la zona de Marigüitar posee una mayor capacidad de intercambio catiónico en comparación con el suelo de la zona de san Agustín, aunque el segundo posee una mayor cantidad de calcio y fósforo disponible. No obstante, el crecimiento de las plántulas solo se produjo en el suelo de Marigüitar, donde el hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB tuvo el mejor desempeño, debido al carácter hidrófobo del PHB que favoreció la elución del agua por parte de éste, y su mayor absorción por parte de la planta. Las mejores condiciones de crecimiento para las plántulas fueron la Condición 4 (que contenía hidrogeles de PAAm/PHB 90/10 sintetizado por microondas) y la Condición 5 (con hidrogeles de P(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado por microondas). En estas condiciones los hidrogeles estaban contenidos en la mezcla de suelo ácido de la zona de Marigüitar y roca fosfórica procedente de Riecito, que formaron en conjunto las condiciones más favorables (granulometría, pH y buena aireación) para el desarrollo de las plántulas.

INTRODUCCIÓN

Un elastómero se define como un polímero amorfo entrecruzado que puede ser deformado de manera reversible. Los polímeros pueden ser entrecruzados a distintos grados, a niveles muy bajos una fracción de los compuestos permanece soluble, y es conocida como la fase soluble, mientras que las moléculas entrecruzadas sólo se solvatan y el volumen del polímero se incrementa al absorber líquido. Todas las cadenas están vinculadas a cadenas múltiples, produciendo una unión covalente gigantesca, la cual se le denomina red polimérica. La etapa de reacción referida como transición sol-gel, se llama punto de gelificación. Existen tres formas diferentes para producir polímeros entrecruzados:

1. Reacciones de polimerización, donde las moléculas pequeñas tales como epóxidos (oxiranos) reaccionan con aminas o isocianatos que reaccionan con polioles con una funcionalidad mayor a dos para formar cadenas cortas ramificadas
2. Polimerización en cadena, con moléculas multifuncionales presentes. Un ejemplo es el estireno polimerizado con divinilbenceno.
3. Reacciones de post-polimerización, donde un polímero lineal o ramificado es entrecruzado después de que la síntesis se ha completado. Un ejemplo es la vulcanización de caucho con azufre.

Los hidrogeles son sustancias poliméricas que pueden ser de origen natural o sintético que, debido a sus entrecruzamientos, tienen la propiedad de hincharse con agua.

El entrecruzamiento en los hidrogeles es debido no solo a uniones covalentes (enlaces sigma), típicas de cualquier material entrecruzado, sino también a fuerzas intermoleculares de Van der Waals y a los enlaces de hidrógeno. Existen varios métodos de preparar hidrogeles entrecruzados como son:

- Entrecruzamiento por radiación: Esta reacción utiliza la emisión de electrones, rayos γ , rayos X o luz ultravioleta para excitar el polímero y producir la estructura entrecruzada.
- Reacción química: Este método comprende un conjunto de reacciones de copolimerización y entrecruzamiento entre uno o más monómeros y un monómero multifuncional el cual está presente en pequeñas cantidades, este último se

denomina agente entrecruzante y presenta una masa molecular pequeña, suele unirse a cadenas que ya han desarrollado una masa molar grande a través de sus grupos multifuncionales (Sáez y cols., 2003).

La densidad de entrecruzamiento es una expresión del número promedio de unidades de monómeros repetidas entre nudos. Una densidad de entrecruzamiento baja permite tener una red más abierta, un valor mayor de este parámetro permite un hinchamiento potencial, pero a su vez el gel es menos deformable (Sáez y cols., 2003).

La elección del agente entrecruzante es fundamental para optimizar las propiedades, estos agentes han de poseer varios grupos reactivos en su estructura, siendo habitual a utilización de compuestos tetrafuncionales y hexafuncionales. Un ejemplo de este tipo de monómeros y uno de los más utilizados es la N,N'-metilenbisacrilamida (Sáez y cols., 2003).

La relación de entrecruzamiento se define como la relación entre los moles de agente entrecruzante y los de las unidades repetidas del monómero. A mayor entrecruzamiento, mayor cantidad de agente entrecruzante es incorporado en la estructura del hidrogel. Los hidrogeles muy entrecruzados tienen una estructura más compacta y se solvatan mucho menos comparándolos con el mismo hidrogel con un entrecruzamiento menor. El entrecruzamiento dificulta la movilidad de las cadenas de polímero, disminuyendo así el hinchamiento (Sáez y cols., 2003).

Su conformación tridimensional ocurre en soluciones acuosas cuando el polímero inicial es capaz de gelificar con la consecuente formación de redes espaciales no covalentes (Arredondo y cols., 2009).

Entre los hidrogeles han cobrado mayor importancia los derivados de ácidos poliacrílicos junto con la poliacrilamida, los cuales han recibido interés especial debido a la alta capacidad de absorción de disolventes (Niyazi y cols., 2004); (Corrales y cols., 2006); (Escobar y cols., 2001).

Convencionalmente, los hidrogeles se han venido obteniendo a partir de copolímeros que tienen estructuras predecibles (aleatorio, alternado o en bloque) en función de la concentración y del tipo de monómero. Generalmente, estos copolímeros poseen una gran elasticidad al entrar en contacto con el agua y una alta capacidad para

hidratarse (lo que se evidencia por el hinchamiento que se genera en el polímero al ser solvatado por el líquido) (Escobar y cols., 2001).

Síntesis de hidrogeles vía microondas.

Se han desarrollado técnicas para la síntesis de hidrogeles que requieran un incremento de la eficiencia energética, dentro de las cuales se encuentra la radiación por microondas. Al incidir la radiación de tipo microondas sobre un cuerpo, se ve afectada la rotación de las moléculas que lo forman, mientras que su estructura molecular se mantiene inalterable (figura 1).

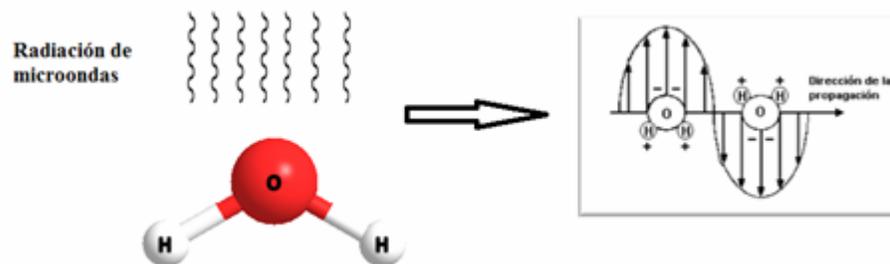


Figura 1. Esquema del comportamiento de la molécula de agua frente a la radiación de microondas (Aradilla y cols., 2009).

El acoplamiento con las moléculas se lleva a cabo directamente en el interior del medio, que puede ser un alimento, una disolución acuosa, o, por extensión, un determinado medio de reacción como se observa en la figura 2.

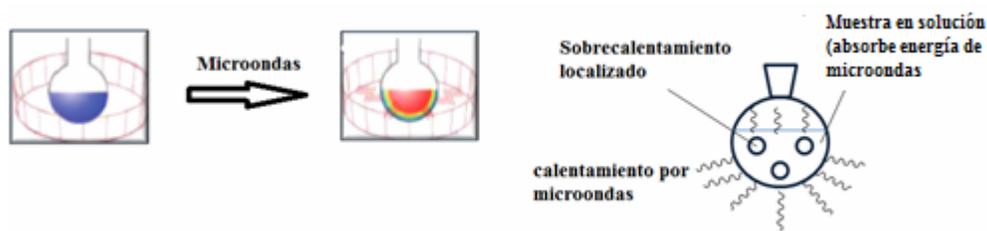


Figura 2. Esquema de la interacción de radiación de microondas con una disolución acuosa (Aradilla y cols., 2009).

Dado que el proceso no es dependiente de la conductividad térmica del material, el resultado es un supercalentamiento localizado de forma instantánea. Los dos mecanismos de transferencia de energía de la radiación microondas para conseguir el calentamiento de la muestra son la rotación dipolar y la conducción iónica. El

calentamiento por microondas representa un gran avance en la química de síntesis, ya que puede ser considerado mucho más eficiente que los métodos convencionales de calentamiento. En la actualidad, el uso de microondas para la realización de síntesis de polímeros ha sido ampliamente investigada y revisada (Marcasuzaa y cols., 2011).

Los materiales absorbentes capturan la energía electromagnética y en consecuencia experimentan un rápido calentamiento. Son diversas las aproximaciones y modelos físicos para estudiar y explicar el calentamiento en materiales absorbentes (González y cols., 2009).

Una importante aplicación de la síntesis de hidrogeles vía microondas fue reportada recientemente (Zhao y cols., 2008), donde los autores compararon los parámetros cinéticos de hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), demostrando una mayor capacidad de absorción de agua en los hidrogeles sintetizados vía microondas a distintas temperaturas (figura 3).

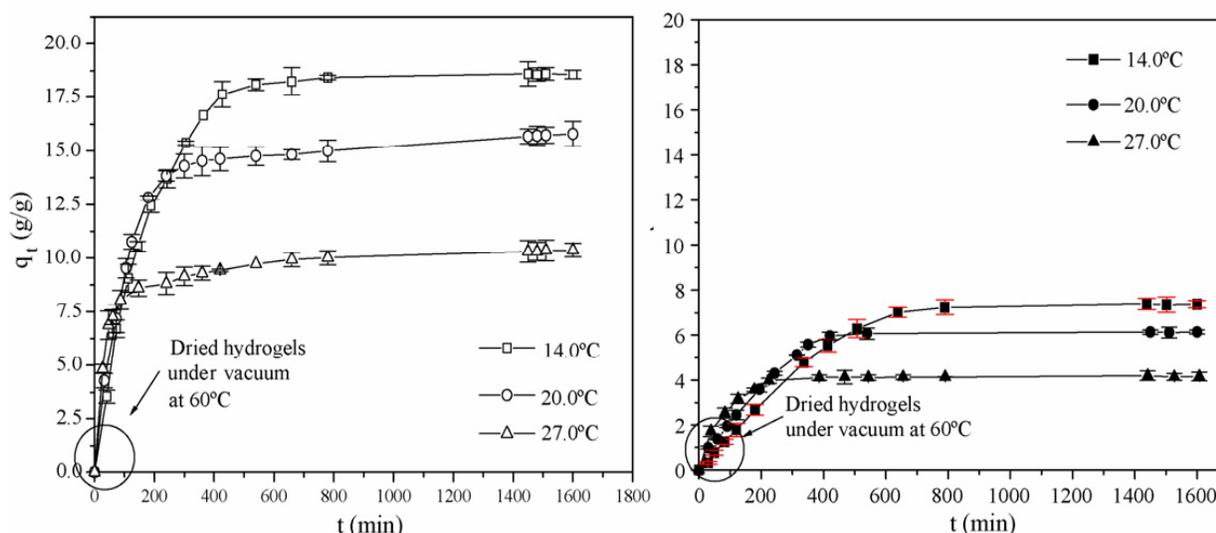


Figura 3: Isothermas de absorción de agua en hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) sintetizados convencionalmente (der) y vía microondas (izq) (Zhao y cols., 2007).

El número de publicaciones y el interés científico en la síntesis asistida por microondas han crecido de una manera dramática y abarca casi todos los campos de las ciencias químicas. Las ventajas del calentamiento por microondas incluyen la posibilidad de alcanzar temperaturas elevadas de manera fácil y segura en tiempos cortos, y a menudo con altos rendimientos de productos. La irradiación con microondas

ofrece un eficiente método de calefacción sin desperdiciar energía o calentar el ambiente; diferente del caso de un horno calentado eléctricamente. Sin embargo la conversión de electricidad en energía de microondas no es un proceso eficiente. El interés de ampliar las ventajas de la química de microondas de la escala del laboratorio a la escala de la producción está aumentando (Cann y cols., 2010).

La radiación por microondas es una herramienta “limpia”, lo cual motiva su uso para activar y acelerar reacciones químicas y procesos físicos. Las microondas reducen las barreras cinéticas al modificar las energías de activación, permitiendo reducir los tiempos de reacción e incrementar el rango reactivo para temperaturas más bajas (González y cols., 2009).

La síntesis y caracterización de hidrogeles utilizando radiación de microondas resulta ser muy práctica, ya que se pueden obtener hidrogeles similares a los sintetizados por calentamiento, pero, en un tiempo mucho más corto (Lidström y cols., 2001).

Características de los hidrogeles

Los hidrogeles son polímeros con características particulares, tales como, elasticidad y capacidad de absorción de fluidos hasta alcanzar su equilibrio fisicoquímico. Estas propiedades son consecuencias de diversos factores: a) su carácter hidrófilo, el cual es debido a la presencia en su estructura de grupos solubles en agua como: -OH, -COOH-, CONH₂, -SO₃H, b) su insolubilidad, que es originada por su estructura en forma de malla o red tridimensional, c) su consistencia elástica determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero (Escobar y cols., 2001).

En general, el grado de entrecruzamiento determina la solubilidad, el grado de hinchamiento, el tamaño del poro del material, el área total superficial y la resistencia mecánica del polímero. Una red polimérica tridimensional puede absorber una gran cantidad de agua o fluido con el que se ponga en contacto, lo que se conoce como el hinchamiento, donde las cadenas que conforman la red asumen una configuración elongada y esta dilatación va acompañada de la aparición de una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, actuando como una presión que las cadenas de la

malla ejercen sobre el disolvente contenido en ella. A medida que la malla se hincha con el disolvente, aumenta la presión elástica y el hinchamiento alcanza su valor máximo o de equilibrio, cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas (Sáez y cols., 2003).

La búsqueda de un modelo teórico que explique la propiedad de hinchamiento de un gel se centra, primordialmente, en dos aspectos: la determinación de la condición de equilibrio y la correlación del fenómeno difusivo (Pinzón y cols., 2002).

El porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento (%H) se puede expresar a partir de la siguiente ecuación:

$$\%H = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde m es la masa del hidrogel a un tiempo t y m_0 es la masa del hidrogel seco (xerogel). El grado de hinchamiento determina el contenido de agua en el equilibrio, y controla un gran número de las propiedades de los hidrogeles, tales como permeabilidad, biocompatibilidad y las propiedades mecánicas; el mismo se ve afectado por la composición química del hidrogel y su densidad de entrecruzamiento (Rojas de Gáscue y cols., 2008).

En la figura 4 se explica mediante una representación esquemática la influencia de la temperatura sobre el hidrogel, resaltando que la respuesta de hinchamiento o deshinchamiento del hidrogel depende del tiempo y del tipo de monómero que se utilice en su síntesis (Katime., 2004).

La estructura molecular del polímero también puede afectar el hinchamiento. Aquellos hidrogeles que contienen grupos hidrófilos en su estructura se hinchan en mayor grado que aquellos que contienen grupos hidrófobos, estos grupos colapsan en presencia de agua, minimizando su interacción con las moléculas de la misma y dando como resultado hidrogeles mucho menos hinchados (Sáez y cols., 2003).

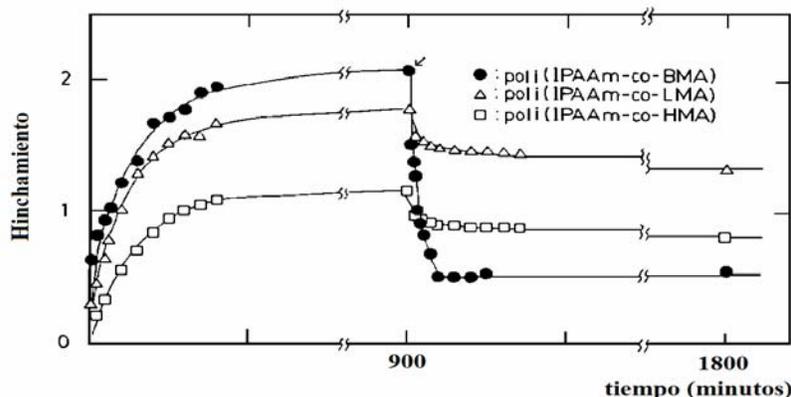


Figura 4. Cinética de hinchamiento-deshinchamiento de hidrogel de distintos copolímeros N-isopropil acrilamida con distintos derivados metacrílicos (n-butilo, n-hexilo, laurilo) en el intervalo de temperatura 20-30 °C (Katime., 2004).

El grado de hinchamiento viene determinado por la naturaleza de las cadenas de polímeros y la densidad de enlaces transversales. Cuando los hidrogel se secan, la red hinchada colapsa, por lo que el gel seco (xerogel) es de tamaño mucho menor al del gel hinchado (Rojas y cols., 2004). Esta respuesta del estado hidratado al estado colapsado del gel se puede diseñar en función del solvente, pH y temperatura entre otros (Figura 5)

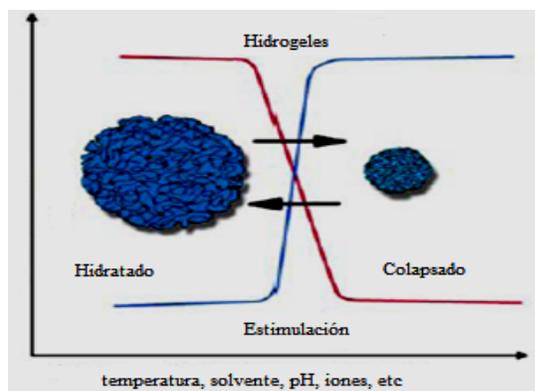


Figura 5. Representación esquemática del hinchamiento de una red polimérica (Matzelle y cols., 2008).

Redes semi-IPN.

Las redes interpenetradas (IPNs) están definidas como la combinación de dos polímeros en forma de red; de las cuales, al menos uno, es sintetizado o entrecruzado en presencia de otro, de manera que un polímero lineal puede quedar atrapado en la red de otro polímero (Escobar y cols., 2001), lo que se ha denominado redes semi-IPN. Cuando

dos polímeros que son incompatibles se entrelazan pueden poseer una fase elastomérica y una fase vítrea, produciendo un efecto de sinergia, lo que trae como consecuencia una mayor resistencia al impacto o reforzamiento, dependiendo de la continuidad de las fases (Gómez y cols., 2007).

Los hidrogeles IPNs poseen matrices relativamente densas que ofrecen características mecánicas más rígidas y más resistentes, por lo que pueden ser más controlables (ver Figura 6).

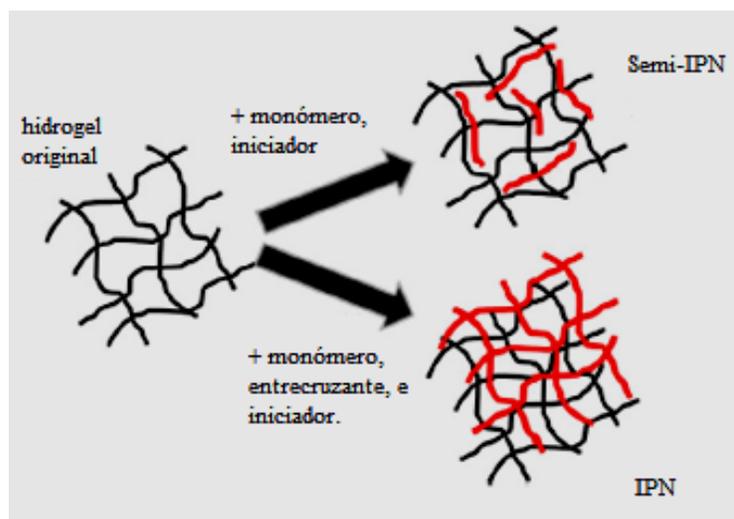


Figura 6. Estructura de los hidrogeles IPN y semi-IPN (Hoare y cols., 2008).

Los tamaños de poro de los IPNs y las propiedades químicas superficiales se pueden controlar también durante la síntesis para el diseño de la cinética de liberación de fármacos, las interacciones entre el hidrogel y los tejidos, y las características mecánicas del gel. Por otra parte, las semi-IPNs pueden ser más eficientes al tener parámetros cinéticos de absorción que cambian con el pH o con la temperatura (Hoare y cols., 2008).

Un grupo de investigadores realizaron el estudio de la síntesis y caracterización de una red semi-IPN de poli(3-hidroxibutirato) y acrilamida, obteniéndose como resultado que el comportamiento térmico del PHB no es afectado de forma significativa por la formación del IPN (Villaruel y cols., 2010).

Actualmente la mayoría de los hidrogeles están basados en polímeros sintéticos, por lo que se han propuesto investigaciones con la utilización de acrilamida (AAM)

combinada con materiales naturales (Ortiz y cols., 2006). En trabajos reportados de hidrogeles IPNs de quitosano/acrilamida, se ha observado que estos hidrogeles se hinchan rápidamente en agua, siendo mayor el hinchamiento final y la velocidad inicial del hinchamiento a medida que se aumenta el contenido de poliacrilamida (Povea y cols., 2008).

Otros hidrogeles semi-IPN elaborados con acrilamida y el biopolímero poli(3-hidroxiбутirato), PHB han sido reportados, donde evaluaron la cinética del hidrogel semi-IPN de acrilamida/PHB en una proporción 90/10, los cuales absorbieron una cantidad superior de agua con respecto a un hidrogel de poli(acrilamida), lo que indicó que el PHB se había incorporado efectivamente en la estructura del hidrogel (Villarreal y cols., 2009).

Se han estudiado la formación de redes interpenetradas de polihidroxiбутirato con polietilenglicol para mejorar las propiedades mecánicas del PHB. Otros autores han reportado la síntesis de hidrogeles basados en una red semi-IPN de PHB y acrilamida en medio acuoso por el método de copolimerización por injerto-radio inducido de irradiación simultánea, utilizando radiación gamma de ^{60}Co , para observar el comportamiento térmico del material (González y cols., 2011).

El poli(3-hidroxiбутirato) es un poliéster de origen bacteriano obtenido bajo condiciones de estrés nutricional en el medio de cultivo, como por ejemplo la deficiencia de nutrientes tales como nitrógeno, fósforo u oxígeno en presencia de una fuente en exceso de carbono y energía. El biopolímero se acumula en el citoplasma dentro de gránulos y representa para el microorganismo una reserva energética de carbono (Lenz y cols., 2005).

El PHB es un polímero biodegradable, biocompatible, de regular cristalinidad y moderada resistencia mecánica (Povolo y cols., 2000). (ver figura 7).

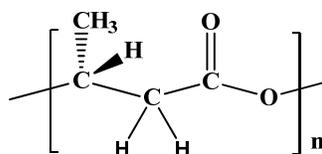


Figura 7. Estructura del poli(3-hidroxiбутirato) (Lenz y cols., 2005).
 Varias investigaciones han sido reportadas con respecto a la síntesis de

hidrogeles utilizando este biopolímero y la acrilamida, entre los cuales destaca el trabajo realizado por Villarroel., 2009 donde realizó estudios a este tipo de hidrogel a distintas proporciones para medir su eficacia a la hora de absorber cationes en aguas residuales industriales.

El ácido itacónico (AI).

Un compuesto muy utilizado en la síntesis de hidrogeles es el ácido itacónico, materia prima principal en la síntesis de itaconatos, se obtiene mediante procesos de fermentación a gran escala de melazas. La esterificación del ácido itacónico fue descrita por primera vez en 1873, mientras que la polimerización de estos compuestos no apareció publicada sino hasta 1967. El origen no fósil de estas sustancias y su similitud estructural con los derivados acrílicos, le hacen sumamente interesantes como posible alternativa a ciertos monómeros de uso frecuente en la industria (Katime., 2009).

El ácido itacónico (AI) es un compuesto de origen natural que se produce fácilmente, a bajo costo y dado que la molécula posee dos grupos ácidos con reactividades diferentes (Figura 8), permite la esterificación selectiva de estos grupos, pudiéndose obtener una gran variedad de mono y diésteres. Para obtener hidrogeles el AI puede homopolimerizarse y copolimerizarse por vía radical (Rojas y cols., 2011).

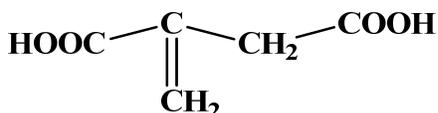


Figura 8. Estructura del ácido itacónico (AI).

En un trabajo de investigación donde se sintetizaron hidrogeles a partir de poli(ácido acrílico-co-ácido itacónico), para el estudio de propiedades de hinchamiento y absorción de iones metálicos, se determinó que a medida que los hidrogeles contenían mayores cantidades de ácido itacónico aumentaba la absorción por parte de los hidrogeles (Katime y cols., 2001).

En una reciente investigación sobre las interacciones en los hidrogeles de poli(AAm-co-AI), estudiadas en soluciones que contenían calcio se demostró la alta capacidad de hinchamiento de este tipo de hidrogeles con respecto al hidrogel de

poliacrilamida (figura 9) (Ramírez y cols., 2011).

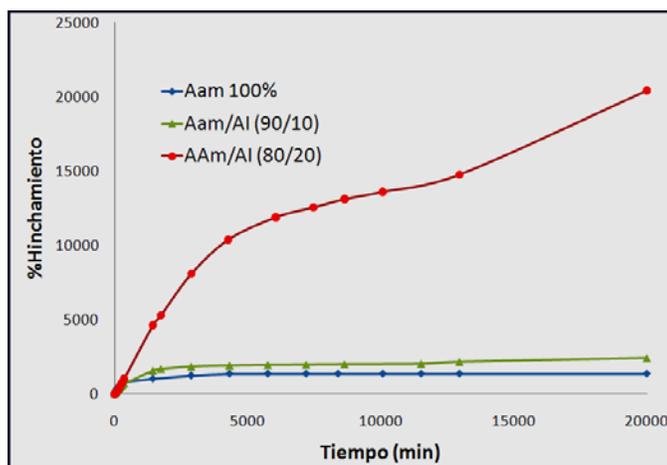


Figura 9. Isotermas de hinchamiento en agua desionizada para los hidrogeles sintetizados (Ramírez y cols., 2011).

El carácter hidrófilo del ácido itacónico implica una mayor afinidad por el agua y un mayor hinchamiento, pero se ha reportado que al mismo tiempo se genera una disminución de la resistencia mecánica de los hidrogeles (Zulaga y cols., 2006).

Hidrogeles en la agricultura

El empleo de los materiales hidrogeles como sistemas y dispositivos inteligentes de liberación lenta y controlada, ha adquirido gran importancia, tanto en el campo de la medicina así como, más recientemente, en la agricultura (Rojas de Gáscue y cols., 2004).

En la agricultura los hidrogeles se han empleado para realizar estudios de crecimiento de plantas en el laboratorio, para el trasplante en terrenos y también para analizar su efecto sobre el consumo de agua y nutrientes en suelos cuidadosamente mantenidos. En esta última aplicación se han empleado para analizar el efecto de la frecuencia de riego y el suministro de nutrientes, observando características del material como la capacidad de retención de agua tanto destilada como con altos contenido de sales. Se denominan nutrientes a aquellos componentes que son indispensables para el crecimiento de las plantas y con los que los suelos naturales cuentan en cantidad bastante limitada. Los tres elementos principales para el desarrollo de las plantas son: el

Nitrógeno, que promueve el desarrollo de tallos y hojas, el fósforo, que estimula el crecimiento y favorece la formación de frutas y semillas, y el potasio, esencial para la producción de azúcares, almidones y fibras. Estos elementos permanecen en equilibrio en los bosques y selvas naturales, debido a que los residuos animales y vegetales los retoman continuamente del suelo. Por el contrario, en tierras cultivables la fertilidad del suelo puede perderse si no se adicionan artificialmente estos elementos, que se van retirando paulatinamente al recoger las cosechas (Katime y cols., 2004).

El empleo de hidrogeles superabsorbentes en aplicaciones agrícolas, necesitan unos requerimientos mínimos, ya que no se pueden utilizar al azar cualquier tipo de hidrogel, sino que es necesario estudiar previamente sus propiedades antes de su empleo. Entre las características más importantes de los hidrogeles a utilizar en la agricultura se encuentran su capacidad de absorción y retención de agua, que depende de la naturaleza de los comonomeros empleados en su síntesis y el grado de entrecruzamiento de la red macromolecular.

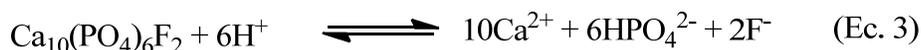
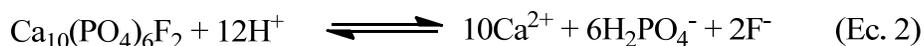
El empleo de hidrogeles superabsorbentes en agricultura y horticultura es una de las más importantes aplicaciones de este tipo de material, ya que proporciona la oportunidad de transformar áreas desertizadas en tierras fértiles. En este tipo de aplicación es muy importante controlar el tamaño de las partículas del hidrogel. El diámetro de las partículas de hidrogel que se emplean en aplicaciones higiénicas (pañales y compresas entre otros), es del orden de los 300 μm , aunque en este caso es más útil emplear partículas mayores, con diámetros que oscilen entre 1 y 3 mm y pueden aplicarse de forma seca o hinchados. En general, los procesos de hinchamiento-desinchamiento son proporcionales al cuadrado del diámetro de la partícula. Pero resulta que cuando mayor es el tamaño de la partícula mayor capacidad de absorción tendrían los hidrogeles, pero al mismo tiempo, antes perderán el agua que contiene. Para resolver esta contradicción es necesario modificar convenientemente la estructura molecular del hidrogel. Asimismo, es necesario que las propiedades mecánicas del hidrogel sean mayores, ya que si las partículas de los hidrogeles son pequeñas y blandas, estas penetran el suelo de forma más eficaz e impiden un mayor drenaje de agua y una más fácil penetración de las raíces. Por idénticos motivos, también es muy importante el

porcentaje de hidrogel que se mezcla con la tierra. En la práctica se suele emplear alrededor de 0,1% en peso de hidrogel en este tipo de aplicaciones (Katime y cols., 2004).

En una investigación previa se utilizaron hidrogeles a base de 5-hidroxi-3-oxapentimetacrilato, 2-sulfoxietilmetacrilato, 2-(N,N-dietilamino) etilmetacrilato, junto con la acrilamida como liberadores de fertilizantes en los suelos, previniendo así la lixiviación de los mismos (Rudzinski y cols., 2002).

En otro trabajo de hidrogeles aplicados a suelos, los mismos fueron sintetizados con acrilamida y ácido maleico. Se reportó que los hidrogeles mejoraron el suministro de agua a la planta, incrementando la germinación de las semillas de tomate en comparación al suelo en estado natural. Disminuyendo, además, el efecto negativo de la alta salinidad del suelo sobre el crecimiento de las semillas (Rojas de Gáscue y cols., 2006).

El uso potencial de estos polímeros en agricultura tiene mucha importancia, debido además de que son capaces de absorber los iones. En trabajos anteriores realizados en el laboratorio de polímeros del Instituto de Investigaciones de la Universidad de Oriente, se ha venido estudiando la interacción de los hidrogeles con los iones calcio, provenientes de una roca fosfórica, haciendo que el equilibrio de la reacción se desplace hacia la derecha de manera continua, como se muestran en la ecuación (2) y (3) (Mohsin M., 1987).



El uso de hidrogeles de AAm, AM y AI (García, 2008) ha reportado la capacidad de absorber iones metálicos especialmente el calcio, por parte de este tipo de hidrogeles ligados al uso de la roca fosfórica en suelos ácidos. Los resultados arrojaron que efectivamente hubo presencia de iones calcio en los hidrogeles, encontrándose los valores más altos de acumulación de metal en los polímeros sintetizados con un mayor

porcentaje de ácido. Mientras que cuando se sintetizaron hidrogeles de poli(AAm-co-AI) y se midió la absorción de iones calcio por parte de los mismos haciendo uso de dos tipos de rocas fosfóricas (Contreras 2012), se encontró que a medida que se incrementó la cantidad de roca fosfórica en el suelo, se favoreció la acumulación de calcio en el copolímero.

En este trabajo se compararon las propiedades de distintos tipos de hidrogeles obtenidos por calentamiento en solución convencional y vía microondas. A diferencia de los trabajos anteriores, se aplicó en suelos ácidos hidrogeles sintetizados a partir de un biopolímero, como el PHB. Específicamente se evaluó su capacidad de absorción, respecto a algunos iones, para evaluar si mejoraban el desempeño de la roca fosfórica en suelos de diferentes pH.

METODOLOGÍA

Materiales

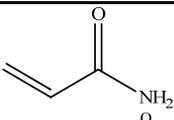
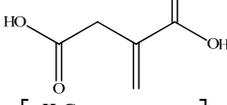
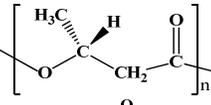
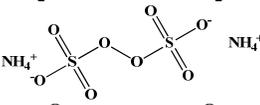
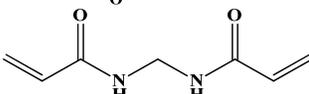
Se utilizaron los siguientes monómeros: acrilamida (AAm), el cual fue suministrado por Promega, (masa molar: $71,08 \text{ g.mol}^{-1}$, densidad: $1,04 \text{ g.ml}^{-1}$), Acido itacónico (AI) suministrado por Merk, (masa molar: $131,1 \text{ g.mol}^{-1}$, densidad: 1 g.ml^{-1}).

El agente entrecruzante utilizado fue N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) (Riedel de Haën, masa molar: $154,17 \text{ g.mol}^{-1}$, densidad: $1,23 \text{ g.ml}^{-1}$) y el iniciador persulfato de amonio (PSA) (Riedel de Haën, masa molar: $228,2 \text{ g.mol}^{-1}$, densidad: $1,9 \text{ g.ml}^{-1}$).

El poli(3-hidroxibutirato) (PHB) es un biopolímero facilitado por la empresa Copersucar, Brasil el cual fue sintetizado por *Ralstonia Eutropha* en un medio aeróbico balanceado de melaza de azúcar y nutrientes inorgánicos (Nonato y cols., 2001).

En la tabla 1 se presentan las fórmulas de los componentes de la síntesis de los hidrogeles.

Tabla 1. Componentes para la polimerización de hidrogeles.

Reactivos	Estructuras	Abreviaturas
Acrilamida		AAm
ácido itacónico		AI
Poli(3-hidroxibutirato)		PHB
Persulfato de amonio		PSA
N,N'-metilenbisacrilamida		NNMBA

En la tabla 2 se presentan todos los reactivos utilizados para la realización de este trabajo.

Tabla 2. Reactivos utilizados.

Reactivos	Fórmula química
Acetato de amonio	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$
Ácido acético glacial	CH_3COOH
Ácido clorhídrico	HCl
Bromuro de potasio	KBr
Carbonato de calcio	CaCO_3
Magnesio	$\text{Mg}_{(s)}$
Nitrato de calcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A continuación se describen los pasos para obtener los hidrogeles o redes expandibles de dos tipos: Copolímeros de acrilamida-co-ácido itacónico, (AAm-co-AI) y redes semi-IPN de poli(acrilamida) y PHB (PAAm/PHB). Para obtenerlos se usaron dos vías: el calentamiento convencional y un horno microondas doméstico.

Finalmente los hidrogeles sintetizados fueron incubados en dos tipos de suelos uno de Mariguítar, estado Sucre y el otro de San Agustín, estado Monagas.

Como fuente de calcio y fósforo para el suelo se compararon dos tipos de rocas fosfóricas. Una que se usó en la mayoría de los experimentos procedente de la región de Riecito, estado Falcón y la segunda, procedente de Navay, estado Táchira.

Síntesis de los hidrogeles por calentamiento convencional

Copolímeros de acrilamida con ácido itacónico poli(AAm-co-AI)

Se pesaron las cantidades necesarias de acrilamida (AAm) y ácido itacónico (AI) descritas en la tabla 3, para cada relación en 5 ml de agua desionizada para formar los hidrogeles. Seguidamente, el agente entrecruzante NNMBBA fue disuelto en 2 ml de agua desionizada y agregado al tubo que contenía la mezcla de (AAm) y (AI), se agitó hasta obtener una mezcla homogénea y se dejó en reposo durante 20 minutos. El iniciador de (PSA) fue añadido a otro tubo de ensayo y disuelto en 1 ml de agua, el cual se agregó al tubo de ensayo que contenía la mezcla de AAm y AI. Seguidamente se colocó el tubo de ensayo en un baño de aceite a 60°C durante 3 horas. Al agregar el iniciador y realizar el

montaje se purgó la mezcla con nitrógeno durante 20 minutos, al transcurrir ese tiempo se selló el tubo hasta que se completaran 3 horas de reacción.

Tabla 3. Proporciones de los reactivos a copolimerizar para los hidrogeles de acrilamida (AAm) y ácido itacónico (AI) por calentamiento convencional a una temperatura de 60°C durante 3 horas.

Proporciones AAm/AI	AAm (g)	AI (g)	NNMBA	PSA
100/0	2,0000	0	0,0200	0,0100
90/10	1,8000	0,2000	0,0200	0,0100
80/20	1,6000	0,4000	0,0200	0,0100

Redes semi-IPN a partir de acrilamida y poli(3-hidroxitirato) (PAAm/PHB).

La obtención de estos hidrogeles se realiza de forma análoga a la de los copolímeros poli(AAm-co-AI). Sin embargo, el PHB, tabla 4, se disolvió primero en 7 ml de ácido acético glacial en un baño a 95°C. Una vez disuelto, se añadió a un tubo de ensayo que tenía la AAm y el agente entrecruzante (NNMBA) en 4 ml de agua desionizada. Cuando la mezcla fue homogénea, se agregaron 0,01 g de PSA, disueltos previamente en 1 ml de agua desionizada. De igual forma que en la síntesis de los hidrogeles de poli(AAm-co-AI) al realizar el montaje se purgó la mezcla con nitrógeno durante 20 minutos y la reacción se llevó a cabo a 60°C hasta completar las 3 horas de reacción.

Tabla 4. Proporciones de los reactivos a polimerizar para los hidrogeles semi-IPN de poli(acrilamida) (PAAm) y poli(3-hidroxitirato) (PHB) a 60°C durante 3 horas.

Proporciones AAm/PHB	AAm (g)	PHB (g)	NNMBA	PSA
100/0	2,0000	0	0,0200	0,0100
90/10	1,8000	0,2000	0,0200	0,0100
80/20	1,6000	0,4000	0,0200	0,0100

Síntesis de hidrogeles vía microondas

Copolímeros de acrilamida con ácido itacónico (AAm-co-AI).

La síntesis de los hidrogeles copolímeros siguió el mismo procedimiento que con el calentamiento convencional (Tabla 3), pero se varió luego de obtener la mezcla de los monómeros, iniciador y NNMBA; el tubo de ensayo se irradió en un horno de microondas doméstico durante periodos de tiempo muy breves, entre 5 y 10 segundos, con intervalos de reposo entre ellos, graduando la potencia del horno de microondas entre 20 y 50%, como se muestra en la Tabla 4, hasta lograr una eficiente síntesis del hidrogel.

Tabla 5. Procedimiento de irradiación con microondas para sintetizar los hidrogeles copolímeros.

Potencia (%)	Tiempo de irradiación (s)	Tiempo de reposo (s)
50	10	120
50	5	120
30	5	600
20	5	120
30	5	180

Redes semi-IPN a partir de poli(acrilamida) (PAAm) y poli(hidroxibutirato) (PHB)

La síntesis de los hidrogeles semi-IPN siguió el mismo procedimiento que con el calentamiento convencional (Tabla 4), pero se varió luego de obtener la mezcla de la acrilamida, iniciador y NNMBA en agua y del PHB en ácido acético y mezclados, el tubo se irradió en un horno de microondas doméstico. Esto se hizo durante periodos de tiempo de 30 segundos, con intervalos de reposo entre ellos de 1 y 1,5 minutos, graduando la potencia del horno de microondas a 10%, como se muestra en la Tabla 6, hasta lograr una eficiente síntesis del hidrogel. Vale destacar que la diferencia entre las tablas 5 y 6 se originan en la optimización que fue necesaria realizar para cada tipo de hidrogel.

Tabla 6. Procedimiento de irradiación con microondas para sintetizar hidrogeles Semi-IPN.

Potencia (%)	Tiempo de irradiación (s)	Tiempo de reposo (s)
10	30	60
10	30	60
10	30	60
10	30	60
10	30	90

Purificación de los hidrogeles

Luego de obtener los hidrogeles, se extrajeron de los tubos de ensayo y se cortaron con un hilo de Nylon en forma de pastillas con un espesor aproximado de 2 cm. Luego, fueron colocados en agua desionizada durante 48 horas, posteriormente se realizaron varios lavados. Seguidamente, las pastillas se dejaron secar a temperatura ambiente hasta que alcanzaron su estado seco denominado xerogel.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF) de los productos.

En todos los hidrogeles secos, se pulverizaron 0,0150 g de los mismos, los cuales fueron colocados en una estufa durante una semana, para garantizar que el xerogel estuviera libre de humedad. Luego, el xerogel se mezcló con 0,450 g de bromuro de potasio y la mezcla se comprimió hasta formar una pastilla, que fue colocada en un portamuestra para su respectivo análisis en el espectrofotómetro infrarrojo, Perkin Elmer 16PC (IR-TF). Los espectros fueron obtenidos luego de 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} . El equipo IR-FT fue previamente calibrado con una lámina de poliestireno patrón.

Determinación del grado de hidratación de los hidrogeles en agua desionizada y en nitrato de calcio.

La pastilla de xerogel se llevó a una masa aproximada de 0,1 g, mediante lijado manual, y se sumergió en un beaker con 70 ml de agua desionizada. La determinación del grado de hidratación se realizó gravimétricamente. A intervalos de tiempos fijos (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 170, 200, 230, 260, 320, 380, 1440, 2880,

3456 y 4320) minutos, se extraía la pastilla, esta era secada cuidadosamente utilizando papel de filtro y luego se pesaba, seguidamente la pastilla era colocada nuevamente en agua. Este procedimiento se repitió hasta que no hubo variaciones de la masa con el tiempo. Este mismo procedimiento se realizó en la solución de nitrato de calcio $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

El grado de hidratación o índice de hinchamiento (%H) se calcula haciendo uso de la ecuación:

$$\%H = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde m es la masa del hidrogel en un tiempo t y m_0 es la masa del xerogel. A partir de la data registrada se construyeron los gráficos de absorción a una temperatura de 29°C .

Determinación de los parámetros cinéticos del proceso de absorción (hinchamiento).

Schott (1992) propone que para experimentos cuya data de absorción se refieran a altos grados de hinchamiento o largos periodos de tiempo mayores a 100 horas, la capacidad de absorción de los hidrogeles se ajusta a la ecuación lineal:

$$\frac{t}{m} = A + Bt, \quad (2)$$

Debido a que el experimento de hinchamiento máximo (en el equilibrio) es alcanzado cuando la presión del hinchamiento iguala la tensión de recuperación elástica de la red hidratada, se tiene que:

$$A = \frac{1}{km_\infty^2} \text{ y } B = \frac{1}{m_\infty^2},$$

Donde A y B son coeficientes con sentido físico, k es la constante de rapidez de absorción y m_∞ el grado de hinchamiento en el equilibrio, que indica la capacidad máxima del hidrogel. Para tiempos largos de hinchamiento, el hidrogel alcanza su equilibrio y $Bt \gg A$, donde la pendiente B será el recíproco del hinchamiento en el

equilibrio; a tiempos muy cortos de tratamiento $A \gg Bt$, y en este caso, A es proporcional al inverso de la constante k (Schott., 1992).

Determinación de la absorción de iones (Ca^{2+}) por parte de los hidrogeles.

Se preparó una solución a partir de una sal de nitrato de calcio tetrahidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 20 mg.l^{-1} . Por otra parte mediante lijado manual, se llevó una pastilla de xerogel a una masa aproximada de $0,1 \text{ g}$, la cual se sumergió en la solución y se mantuvo en agitación magnética por un tiempo de 24 horas. Se tomaron alícuotas para verificar el pH de la solución cada 3 horas. Al finalizar el tiempo de absorción se extrajo el hidrogel y se analizó la solución final en el espectrómetro de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma, marca Perkin Elmer, modelo optima 5300 DV, con una potencia de 1300 watts, 15 l/min en el flujo de gas argón (ICP-OES), en el cual se midieron las concentraciones de la solución de calcio antes y después de estar en contacto con el hidrogel.

Para efectos comparativos el hidrogel que se extrajo de la solución fue sumergido en una solución de ácido nítrico $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ donde permaneció por un tiempo de 24 horas. Seguidamente, se extrajo el hidrogel de la solución ácida la cual ahora contenía los iones extraídos del hidrogel y esta se analizó en el ICP-OES.

Evaluación por MEB de la morfología de los hidrogeles.

Para evaluar la porosidad la pastilla de cada hidrogel se dejó que alcanzara su equilibrio fisicoquímico, mediante su hinchamiento en una cantidad fija de agua. Alcanzado su equilibrio, se tomó de la pastilla hidratada una pequeña fracción que se depositó en la cámara del equipo de secador de punto crítico (SPC), modelo HCP-2, marca Hitachi, se introdujo a la muestra CO_2 supercrítico a una presión de 50 kgf.cm^{-2} , durante 15 minutos, esto se hizo para desplazar el agua contenida en el hidrogel por CO_2 .

Posteriormente, la muestra fue adherida a un portamuestras de aluminio colocada en un evaporador de alto vacío, modelo HUS-5G, marca Hitachi, esto para cubrir la muestra con partículas de Cr durante 2 horas y media. Luego, la muestra preparada se analizó en un microscopio electrónico de barrido, marca Hitachi, modelo S-800, operado

a 11 KeV. Finalmente las fotos tomadas por el microscopio se utilizaron para la construcción de histogramas haciendo 20 medidas en cada foto, que reflejaban el promedio del tamaño de poros de cada hidrogel, haciendo uso del programa morfométrico TPSDIG.

Análisis de los suelos utilizados para la incubación de los hidrogeles.

Textura de los suelos

Se utilizaron 100 g de cada tipo de suelo Sucre y Monagas, los cuales fueron pulverizados y pasados por los distintos tamices para obtener información acerca de los tipos de arena presente en los suelos, de acuerdo a la clasificación presentada en la tabla 7.

Tabla 7. Clasificación del tipo de arena con respecto al número de tamiz.

Nº de Tamiz	Tipos de arenas
18	Muy gruesas
35	Gruesas
60	Medias
120	Finas
230	Muy finas
325	Limos gruesos

En la segunda parte del análisis se pesaron 50 g de cada suelo y se le agregaron 10 ml de solución dispersante que estaba formada por una solución acuosa de tripolifosfato de sodio y bicarbonato de sodio. Luego se agregó agua y se colocó en una batidora de alta velocidad. Finalizada esta parte, las mezclas dispersadas se añadieron en unos cilindros y se enrazaron con agua hasta un litro y se agitaron durante 1 minuto. Al transcurrir este tiempo se introdujo un hidrómetro Bouyoucos a las mezclas y al cabo de los 40 s se tomaron medidas de densidad y temperatura. Luego se dejó en reposo durante 2 horas y al transcurrir este intervalo de tiempo se volvió a tomar otra medida de densidad y

temperatura, a este procedimiento se le conoce como método de Bouyoucos (Frómata., 1988). Este análisis dio información del porcentaje de limos y de arcillas en los suelos.

Medición de pH de los suelos.

El pH del suelo se determinó en la suspensión del mismo en agua y KCl $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, en una relación 1:2,5, usando un pH-metro electrónico, digital.

Determinación del fósforo disponible en los suelos.

Se pesaron 3 gramos de suelos procedentes de los Altos de Marigüitar, estado Sucre y de San Agustín, estado Monagas y se agregaron a una cantidad de 20 ml de una solución extractora que contenía NH_4F y HCl (método de Bray I para extracción de fósforo) (Chapman y cols., 1991). La mezcla se agitó fuertemente y se dejó en reposo durante 30 minutos y luego se filtró. Seguidamente, se prepararon patrones de fósforo para construir una curva de calibración utilizando el espectrofotómetro, modelo 6405 UV-VIS marca JENWAY, para realizar dichas mediciones. Al obtener la curva de calibración se procedió a realizar las medidas del filtrado y así determinar el fósforo disponible en los suelos. La concentración de fósforo en el extracto se determinó desarrollando el color azul, de acuerdo al método de Murphy y Riley (1962).

Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los suelos.

Se utilizó el método para determinar la CIC en suelos no calcáreos en solución de acetato de amonio (Navarro y cols., 2003). Se pesaron 3 g de cada suelo por triplicado y se les agregó una solución de acetato de amonio ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) la cual se agitó fuertemente y se dejó en reposo durante 12 horas. Luego de haber pasado este tiempo los suelos fueron filtrados en matraces de 50 ml y lavados con alcohol para eliminar el exceso de amonio. Seguidamente, se les agregó una solución de KCl ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), que se agitó y centrifugó. Luego se dejaron 24 horas en contacto con esta solución para luego filtrarlas. Se prepararon patrones de NH_4Cl para hacer una curva de calibración. El filtrado se colocó en un

espectrofotómetro UV-visible a una longitud de onda de 540 nm y con el uso de la curva de calibrado se midió el amonio presente en la solución. La solución restante se usó para determinar el calcio intercambiable por absorción atómica.

Incubación de las pastillas de hidrogeles en la mezcla suelo ácido/roca fosfórica.

El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente manera:

Las pastillas secas se introdujeron cuidadosamente en una mezcla que contenía 200 gramos de suelo y 1,5 gramos de roca fosfórica (Figura 10), cuyas variables fueron el tipo de hidrogel, para esto se utilizaron hidrogeles de AAm (100/0), AAm/PHB (90/10) y AAm/AI (90/10). Todas las pastillas utilizadas se sintetizaron vía microondas a excepción de una condición en el cual se empleó una sintetizada por calentamiento convencional (Tabla 8).

Para todas las condiciones se utilizaron 1,5 gramos de roca fosfórica, dentro de las condiciones, 7 de las mismas con roca fosfórica procedente de Riecito (estado Falcón, Venezuela) excepto para la condición 8 donde se empleó roca fosfórica procedente de Navay (estado Táchira, Venezuela).



Figura 10. Fotos del montaje experimental de incubación de pastillas (xerogeles) en una mezcla de suelo ácido/roca fosfórica.

La última variable fue el tipo de suelo ácido, donde un suelo procedía de la zona de los Altos de Marigüitar, estado Sucre, con un pH de 5,50 y el otro de la zona de San Agustín, estado Monagas, con un pH de 4,20. El experimento se realizó por triplicado. A

cada envase se le introdujeron también 3 semillas de tomate al inicio para observar y evaluar el crecimiento de dicha plántula. Luego de tener las pastillas introducidas en la mezcla de suelo/roca fosfórica, se añadieron 60 ml de agua desionizada a cada envase y se colocaron al aire libre, al transcurrir 24 horas se añadió una cantidad de 30 ml de agua desionizada, la cual se hacía añadiendo 15 ml a primeras horas de la mañana y 15 ml a altas horas de la tarde, esto se repitió durante un periodo de 30 días. Al transcurrir este tiempo se extrajeron los hidrogeles y el suelo cercano a ellos para realizar los respectivos análisis de calcio soluble y fósforo, por microscopía electrónica de barrido analítico (EDX-MEB) y por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).

El diseño experimental aplicado se describe en la tabla 8, cabe destacar que todas las condiciones empleadas fueron evaluadas de manera triplicada.

Tabla 8. Condiciones empleadas en la incubación de hidrogeles en una mezcla de suelo ácido/roca fosfórica procedente de Riecito y de Navay.

Condición	Suelo	% de Roca fosfórica	Tipo de hidrogel	Síntesis
1	Monagas	1,5	AAm/PHB 90/10	Microondas
2	Monagas	1,5	AAm/AI 90/10	Microondas
3	Monagas	1,5	AAm 100/0	Microondas
4	Sucre	1,5	AAm/PHB 90/10	Microondas
5	Sucre	1,5	AAm/AI 90/10	Microondas
6	Sucre	1,5	AAm 100/0	Microondas
7	Monagas	1,5	AAm/AI 90/10	Convencional
8	Monagas	1,5*	AAm/AI 90/10	Microondas

***Todas las rocas fosfóricas utilizadas procedían de Riecito, excepto la condición 8 que proviene de Navay.**

Determinación de la materia seca y verde de las plántulas de tomate.

Luego de haber transcurrido el tiempo de germinación de las plántulas de tomate, estas fueron extraídas de los suelos y se les midieron la altura y el peso de cada una, lo cual se le denomina como materia verde (Contreras., 2012).

Seguidamente, la planta fue dividida en dos partes (tallo y raíz) y se colocó en una estufa por un periodo de 24 horas a 60°C. Al transcurrir este tiempo las partes de la planta fueron pesadas nuevamente para obtener la masa de materia seca (Contreras., 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los monómeros y polímeros utilizados para realizar la síntesis de los distintos hidrogeles mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).

La acrilamida es el monómero a partir del cual la poli(acrilamida) es sintetizada. En la figura 11 se muestra el espectro del monómero acrilamida, la cual fue utilizada para realizar la síntesis de los hidrogeles, en el espectro se observan las bandas características correspondientes a las vibraciones asimétricas del grupo NH a 3319 cm^{-1} y las vibraciones simétricas del mismo grupo a 3145 cm^{-1} , lo que verifica que es una amida primaria, a 3093 cm^{-1} se observa el estiramiento correspondiente al enlace CH alifático. A 1708 cm^{-1} se presenta una banda correspondiente al estiramiento del enlace CO del grupo carbonilo. Se observa una banda muy débil a 1630 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C=C, y finalmente aparece a 667 cm^{-1} la deformación fuera del plano del enlace NH. En la tabla 9 se resumen en detalle las bandas de absorción.

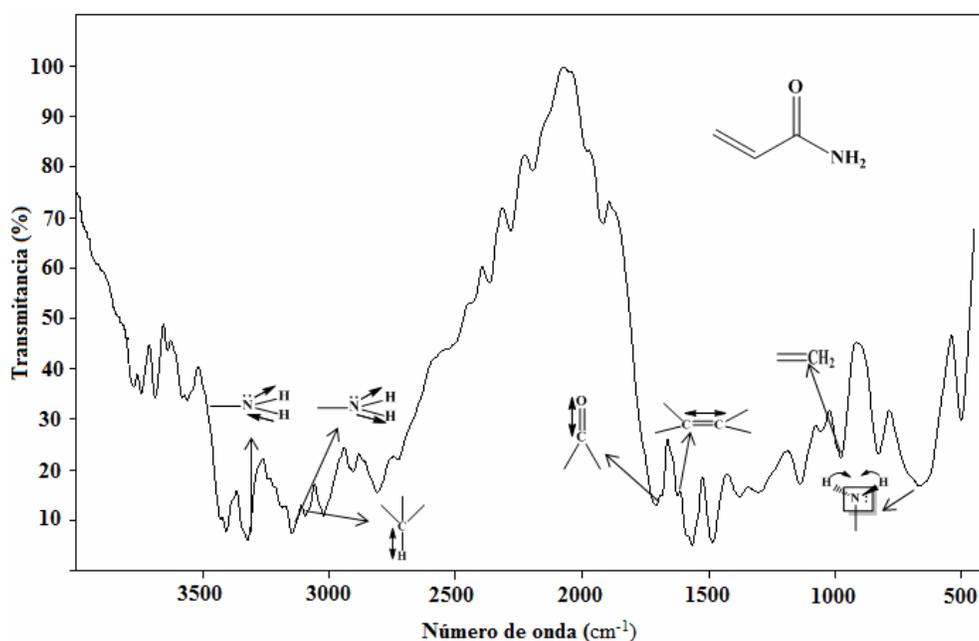


Figura 11. Espectro IR-TF del monómero acrilamida.

Tabla 9. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del monómero de acrilamida (AAM).

Compuesto	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Monómero acrilamida AAM	Estiramiento asimétrico	ν_{as} N-H	3319
	Estiramiento simétrico	ν_s N-H	3145
	Estiramiento	C-H	3093
	Estiramiento	-C=O	1708
	Estiramiento	C=C	1630
	Deformación	δ fuera del plano N-H	667

El espectro IR del ácido itacónico, (Figura 12) el cual se utilizó como comonómero para realizar la síntesis de algunos de los hidrogeles, permitió identificar las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales presentes, como el estiramiento del enlace OH el cual se observa a una frecuencia de 2648 cm^{-1} , característico de este compuesto y a una frecuencia de 2880 cm^{-1} se observa el estiramiento del enlace CH. Una banda de absorción característica de este compuesto; se observa a 1735 cm^{-1} , la cual pertenece al grupo carbonilo C=O del ácido, a 1600 cm^{-1} se observa la banda de absorción característica del enlace C=C y finalmente aparece una banda de 1214 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace C-O del ácido.

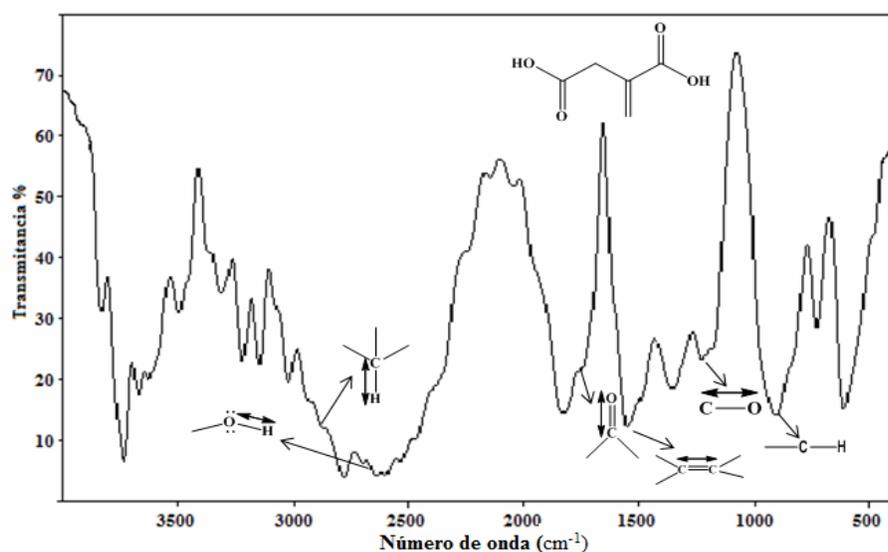


Figura 12. Espectro IR-TF del monómero ácido itacónico.

En la tabla 10 se presenta un resumen de las principales bandas de absorción de manera más detallada.

Tabla 10. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del ácido itacónico (AI).

Compuesto	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Monómero ácido itacónico (AI)	Estiramiento	O-H	2648
	Estiramiento	C-H	2880
	Estiramiento	C=O	1735
	Estiramiento	C=C	1600
	Estiramiento	C-O	1214

Los hidrogeles semi-IPN se sintetizaron con el biopolímero poli(3-hidroxibutirato) PHB. En la figura 13 se presenta el espectro del PHB, donde se observan las bandas de absorción de sus grupos funcionales, apreciándose a una frecuencia de 2979 cm^{-1} la banda característica del estiramiento CH alifático, también se observa una banda muy definida a 1731 cm^{-1} característica del estiramiento del enlace del grupo carbonilo CO. Se presenta un pico pequeño a 1453 cm^{-1} que corresponde a la deformación de tipo “tijeras” del enlace CH_2 y CH_3 ; a una frecuencia de 1378 cm^{-1} se observa la banda de absorción de la deformación del grupo CH_2 y a 1266 cm^{-1} el estiramiento del enlace C-O. En la tabla 11 se especifican las principales frecuencias de absorción.

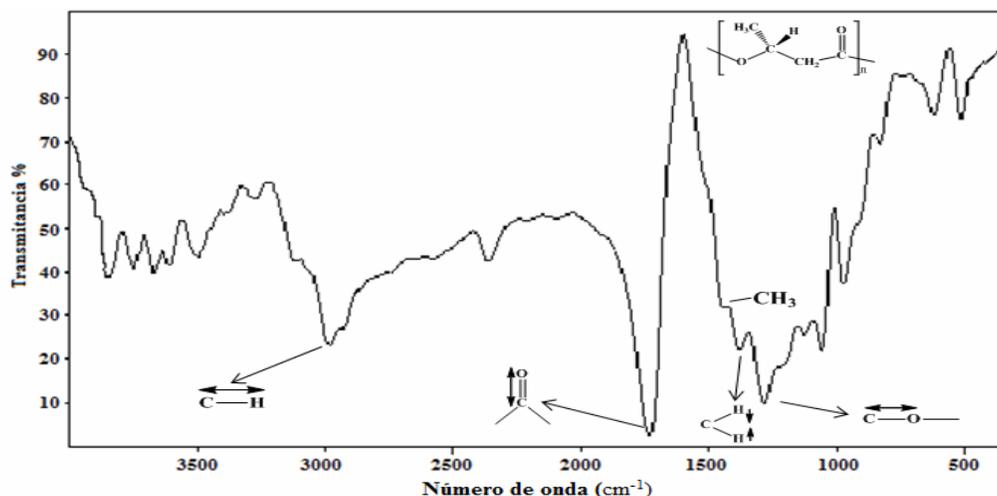


Figura 13. Espectro IR-TF del biopolímero poli(3-hidroxibutirato).

Tabla 11. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del biopolímero poli(3-hidroxiбутирато) (PHB).

Compuesto	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Biopolímero poli(3-hidroxiбутирато) (PHB)	Estiramiento alifático	C-H	2979
	Estiramiento	C=O	1731
	Deformación tijera	CH_2 y CH_3	1453
	Deformación	CH_2	1378
	Estiramiento	C-O	1266

Caracterización de los hidrogeles mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).

En la figura 14, se presenta el espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida), el cual se obtuvo por un proceso de polimerización vía adición, al hacer reaccionar el monómero de partida de acrilamida, en solución acuosa, en la etapa de iniciación el radical obtenido a partir del iniciador persulfato de amonio (PSA) reacciona con las moléculas del monómero y el entrecruzante formándose el hidrogel.

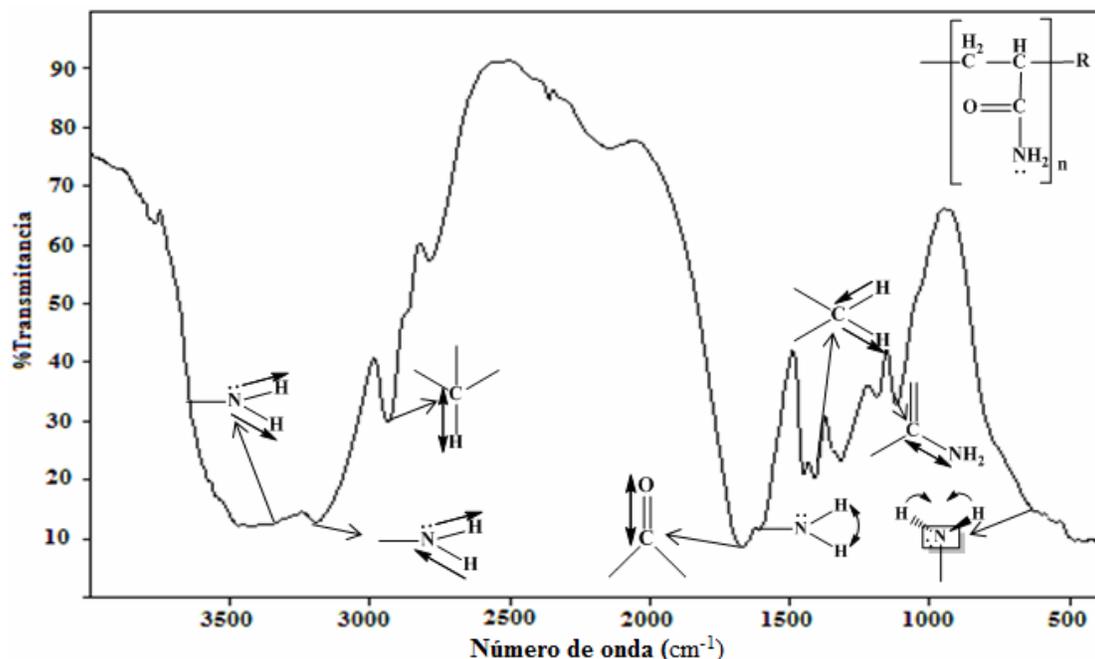


Figura 14. Espectro IR-TF del hidrogel de poli(acrilamida) sintetizado convencionalmente con 1% de N,N'-metilenbisacrilamida.

Se pueden observar las bandas más representativas del espectro IR-TF del hidrogel

de poli(acrilamida) convencional con sus respectivas frecuencias de absorción, entre ellas se tienen, a frecuencia de 3350 cm^{-1} el estiramiento simétrico del enlace NH y el estiramiento asimétrico del enlace NH a 3190 cm^{-1} , característico de este compuesto, también destaca la banda de estiramiento del enlace CO a una frecuencia de 1655 cm^{-1} característico del grupo carbonilo. Otras interacciones no menos importantes en este compuesto son el estiramiento del enlace CH a 2950 cm^{-1} , la deformación NH a 1600 cm^{-1} , la deformación CH a 1400 cm^{-1} , el estiramiento CN a 1100 cm^{-1} , y a 655 cm^{-1} la deformación fuera del plano del enlace NH, la cual está solapada. Todas estas interacciones se resumen en la tabla 12.

Tabla 12. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF de poli(acrilamida) (PAAm) sintetizado convencionalmente con 1% de agente entrecruzante (NNMBA).

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Hidrogel de poli(acrilamida) PAAm	Estiramiento asimétrico	ν_{as} N-H	3190
	Estiramiento simétrico	ν_s N-H	3350
	Estiramiento	C-H	2950
	Estiramiento	C=O	1655
	Deformación	N-H	1600
	Deformación	ν_{as} CH	1400
	Estiramiento	C-N	1100
	Deformación	δ fuera del plano N-H	655

En la figura 15 se presenta el espectro IR-TF del hidrogel poli(AAm-co-AI) obtenido a partir de la alimentación de los monómeros AAm/AI en una relación de 90/10 sintetizado convencionalmente. El espectro obtenido corroboró la formación efectiva del copolímero, que incorporó los grupos funcionales de los monómeros de partida (descritos en las figuras 8 y 9), observándose las bandas características como son el estiramiento del enlace OH, la cual aparece a 3397 cm^{-1} , característico del ácido, la banda del estiramiento del enlace NH, la cual se observó a 3188 cm^{-1} , proveniente de la amida. A 1672 cm^{-1} se observaron las bandas de absorción correspondientes al estiramiento del enlace del grupo carbonilo CO, provenientes del ácido y de la amida,

respectivamente. Todas las bandas características se resumen en la tabla 13.

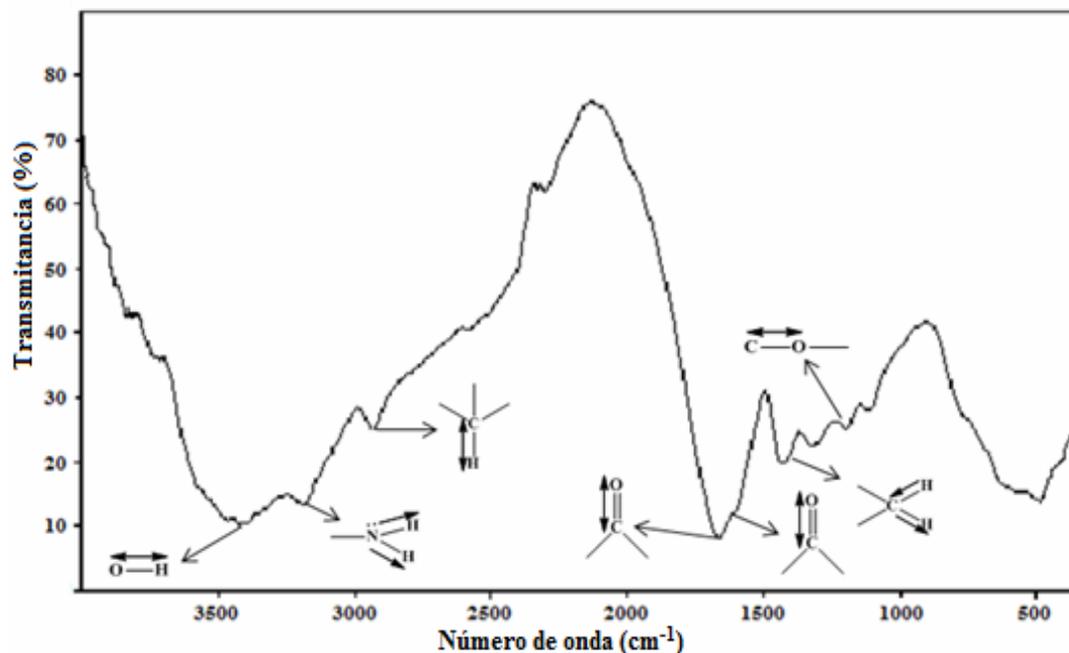


Figura 15. Espectro IR-TF del hidrogel obtenido a partir del copolímero poli(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado en forma convencional con N,N' metilenbisacrilamida.

Tabla 13. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del hidrogel poli(AAm-co-AI) sintetizado a partir de la relación AAm/AI 90/10 convencional.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Hidrogel de poli(AAm-co-AI)	Estiramiento	O-H	3397
	Estiramiento	N-H	3188
	Estiramiento	C-H	2933
	Estiramiento	C=O	1672
	Deformación	H-C-H	1430
	Tensión	C-O	1188

En la figura 16 se muestra el espectro IR-TF de transmitancia del hidrogel de poli(AAm-co-AI) a distintas proporciones de (AI), reflejando la formación efectiva del copolímero.

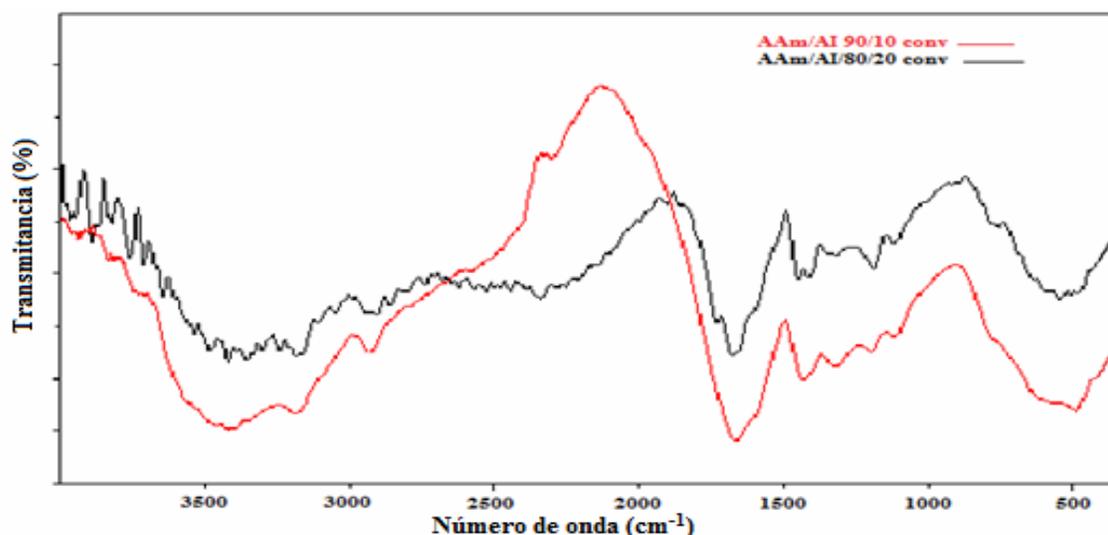


Figura 16. Espectro IR-TF de los hidrogeles obtenidos a partir de los copolímeros de poli(AAm-co-AI) sintetizados a partir de las relaciones: AAm/AI, 90/10 (de color rojo) y AAm/AI 80/20 (de color negro) convencional.

En la figura 17 se presenta la reacción de polimerización del hidrogel de poli(AAm-co-AI) la cual se llevó a cabo mediante la polimerización radicalaria de la acrilamida y el ácido itacónico con la N,N' -metilenbisacrilamida (NNMBA), como agente entrecruzante y el persulfato de amonio (PSA) como iniciador. La reacción da lugar a la formación de una red polimérica, donde el NNMBA es el responsable de formar enlaces covalentes durante la propagación, obteniéndose así una estructura tridimensional. El PSA reacciona con la acrilamida haciendo que se formen especies activas y así originar la reacción en cadena.

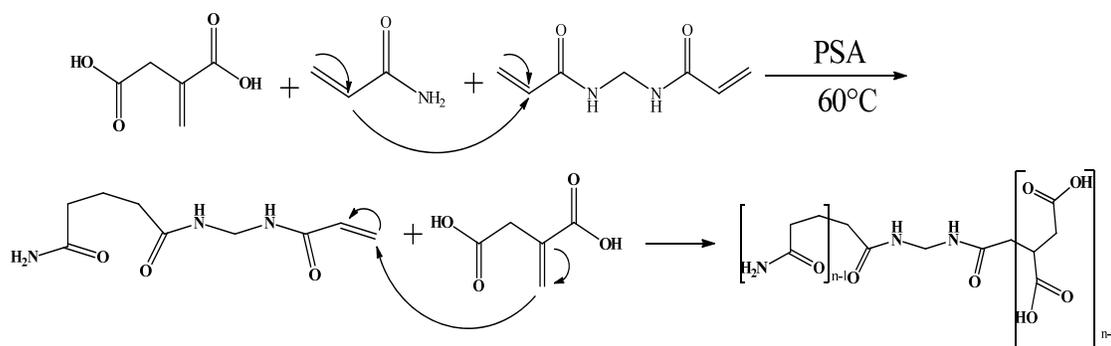


Figura 17. Representación esquemática de la polimerización del hidrogel poli(AAm-co-AI) con PSA y N,N' metilenbisacrilamida.

La figura 18 muestra las principales bandas de absorción de los grupos

funcionales característicos del hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB, sintetizado en forma convencional, y detalladas en la tabla 14. Las bandas correspondientes al PHB son provenientes del grupo carbonilo a una frecuencia de 1672 cm^{-1} , también se observó la banda característica del grupo OH a 3388 cm^{-1} , lo que permitió verificar que la incorporación del PHB ocurrió de manera efectiva durante la polimerización de la acrilamida.

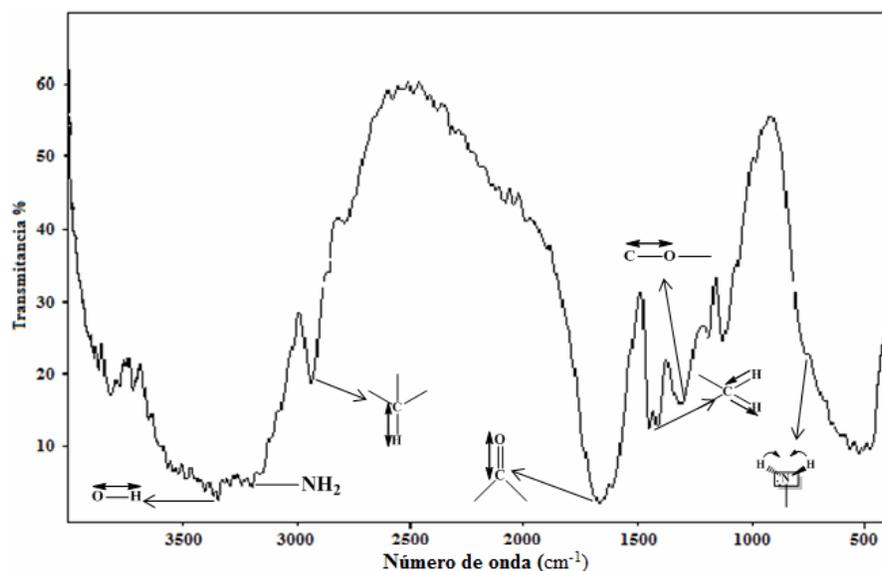


Figura 18. Espectro IR-TF del hidrogel semi-IPN PAAm/PHB 90/10 sintetizado a partir de la reacción AAm/PHB en forma convencional.

Tabla 14. Principales bandas de absorción del espectro IR-TF del hidrogel semi-IPN AAm/PHB convencional.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Hidrogel semi-IPN AAm/PHB	Estiramiento	OH del PHB hidrolizado	3388
	Estiramiento	NH	3188
	Estiramiento	CH	2939
	Estiramiento	C=O	1672
	Deformación	CH ₂	1450
	Estiramiento	CN	1100
	Estiramiento	C-O	1309
	Deformación	NH	756

En la figura 19 se muestra el espectro IR-TF del hidrogel semi-IPN PAAm/PHB,

sintetizado a partir de diferentes relaciones AAm/PHB en forma convencional a distintas proporciones de PHB. El aumento de la intensidad y el área de la banda para los enlaces O-H, C=O y NH, indica el aumento efectivo de la concentración de PHB en el hidrogel, también verifica que la síntesis de este hidrogel ocurrió de manera efectiva, al incorporarse el PHB durante la polimerización de la acrilamida.

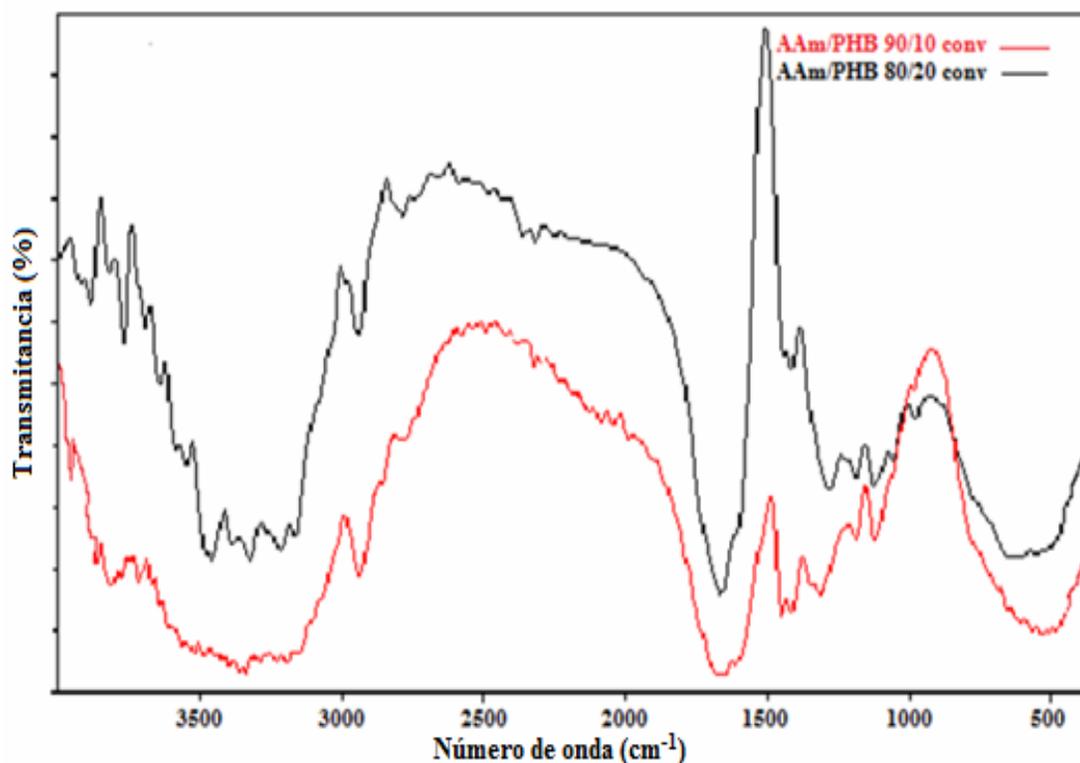


Figura 19. Espectro IR-TF de los hidrogeles semi-IPN AAm/PHB sintetizados a partir de diferentes relaciones AAm/PHB forma convencional 90/10 (espectro rojo) 80/20 (espectro negro).

La polimerización del hidrogel semi-IPN PAAm/PHB con 1% de N,N'-metilenbisacrilamida se lleva a cabo disolviendo el PHB en ácido acético, por lo cual puede ocurrir que al transferir un protón, elimina el alcohol y produce un ácido carboxílico (Villarreal., 2009), en la figura 18 se observó la banda de absorción OH a frecuencia de 3388 cm⁻¹, la cual posiblemente es producto de la hidrólisis parcial del PHB que verifica esta reacción, como se observa en la figura 20.

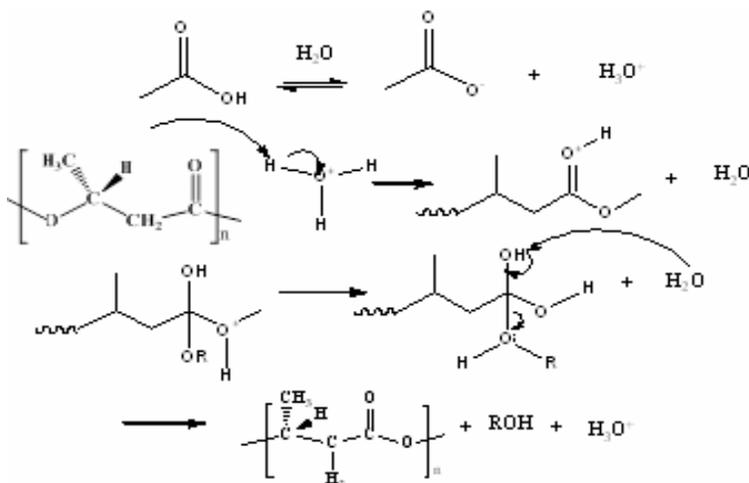


Figura 20. Hidrólisis del PHB catalizada por ácido acético.

Seguidamente la acrilamida se activa al hacerse reaccionar con el persulfato de amonio, haciendo que se produzca la especie activa. Posteriormente, el hidrogel formado de PAAm queda atrapado en el PHB produciendo así el hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB (figura 21).

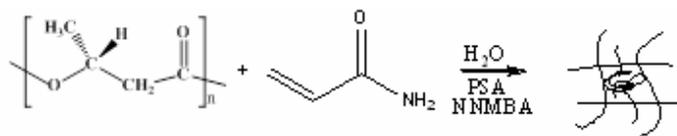


Figura 21. Esquema sobre la formación del hidrogel semi-IPN PAAm/ PHB.

Comparación de los espectros IR-TF de los hidrogeles sintetizados convencionalmente con los que fueron sintetizados utilizando la radiación microondas.

Las figuras 22, 23 y 24, muestran los espectros comparativos de los hidrogeles sintetizados convencionalmente y por radiación microondas, a distintas proporciones, observándose claramente las bandas características de absorción de los grupos funcionales de los hidrogeles, como son los enlaces (OH, NH, C=O y CH), se verifica una superposición de las bandas correspondientes en los espectros de síntesis convencional y microondas. A pesar de que los tiempos de síntesis son distintos, ya que en la síntesis convencional toma 3 horas obtener el hidrogel y en la síntesis por microondas se

lleva a cabo en un tiempo de aproximadamente 19 minutos, lo cual es en comparación un tiempo mucho más corto. Vale destacar que estas diferencias en los tiempos de reacción, indican un avance en la síntesis, ya que se utiliza menos energía en la fabricación vía microondas para este tipo de hidrogeles.

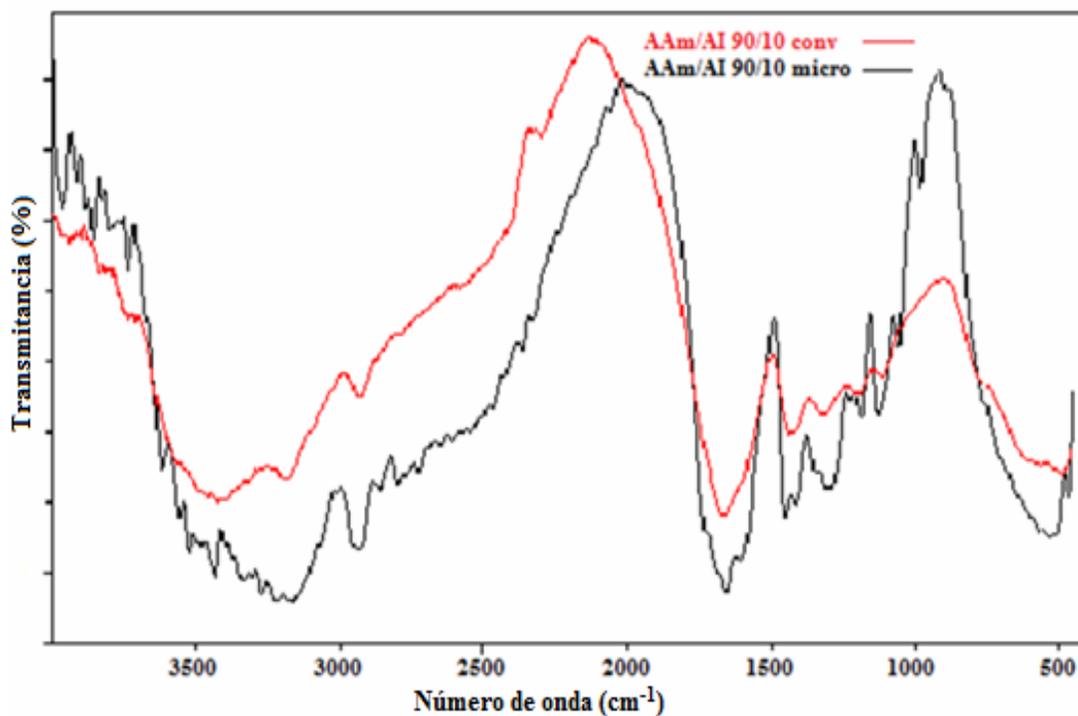


Figura 22. Espectro IR-TF de hidrogeles de poli(AAm-co-AI) 90/10 sintetizados a partir de la relación AAm/AI en forma convencional (espectro rojo) y vía microondas (espectro negro).

Se observa la frecuencia de absorción de la banda del grupo carbonilo del hidrogel obtenido vía microondas (Figura 23), que está subdividido en dos bandas, lo cual no se aprecia de manera evidente en el hidrogel convencional. Posiblemente el uso de la radiación de microondas para sintetizar estos compuestos permita que se obtengan espectros con bandas de absorción bien definidas.

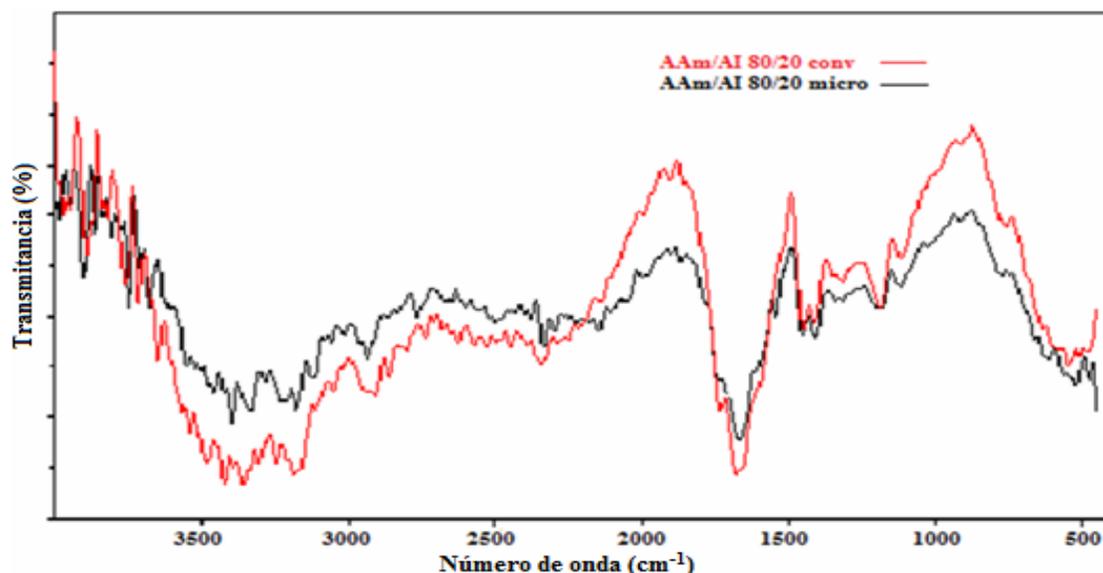


Figura 23. Espectro IR-TF de hidrogeles de poli(AAm-co-AI) 80/20 sintetizados a partir de la relación AAm/AI en forma convencional (espectro rojo) y vía microondas (espectro negro).

En el espectro IR-TF de la figura 24 correspondiente a los hidrogeles semi-IPN, las diferencias en las bandas entre los dos métodos de obtención son menos perceptibles. Aunque el hidrogel semi-IPN PAAm/PHB, sintetizado a partir de la relación AAm/PHB 90/10, presenta la banda del grupo carbonilo dividida en dos partes correspondientes al biopolímero PHB y a la amida a una frecuencia de absorción de 1672 cm^{-1}

La figura 25 muestra los espectros IR-TF de los hidrogeles semi-IPN PAAm/PHB sintetizados a partir de la relación AAm/PHB 80/20 convencionalmente y por irradiación de microondas. Ya que el eje de las ordenadas está en unidades de absorbancia, se pueden apreciar las intensidades de las bandas de absorción para cada tipo de hidrogel en las bandas características. Destacan las correspondientes al grupo carbonilo del PHB que se encuentra a 1728 cm^{-1} y el grupo carbonilo de la amida que se encuentra a 1662 cm^{-1} , el cual corresponde a la poli(acrilamida formada (Figura 26).

Aunque existen muchas similitudes entre los dos espectros de absorbancia presentados en la Figura 26, el espectro correspondiente a la síntesis por radiación de microondas (de color rojo), presenta una mayor intensidad de la banda del CO del PHB, lo cual indica que la cantidad del biopolímero presente en este hidrogel semi-IPN es mayor que en el obtenido vía convencional.

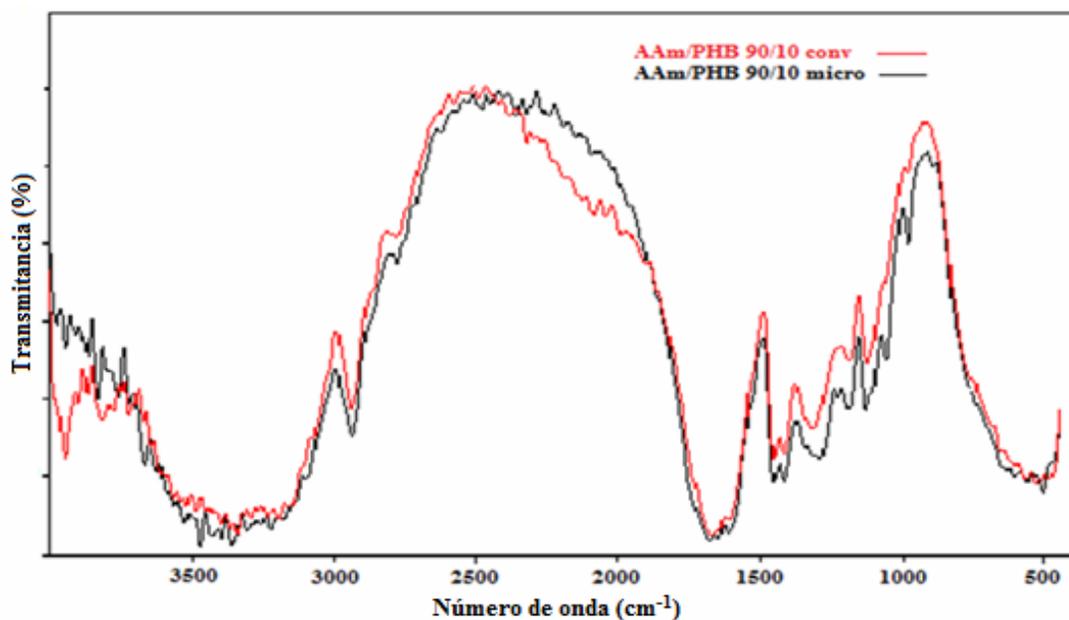


Figura 24. Espectros IR-TF de hidrogeles semi-IPN AAm/PHB sintetizados a partir de la relación 90/10 en forma convencional (espectro rojo) y vía microondas (espectro negro).

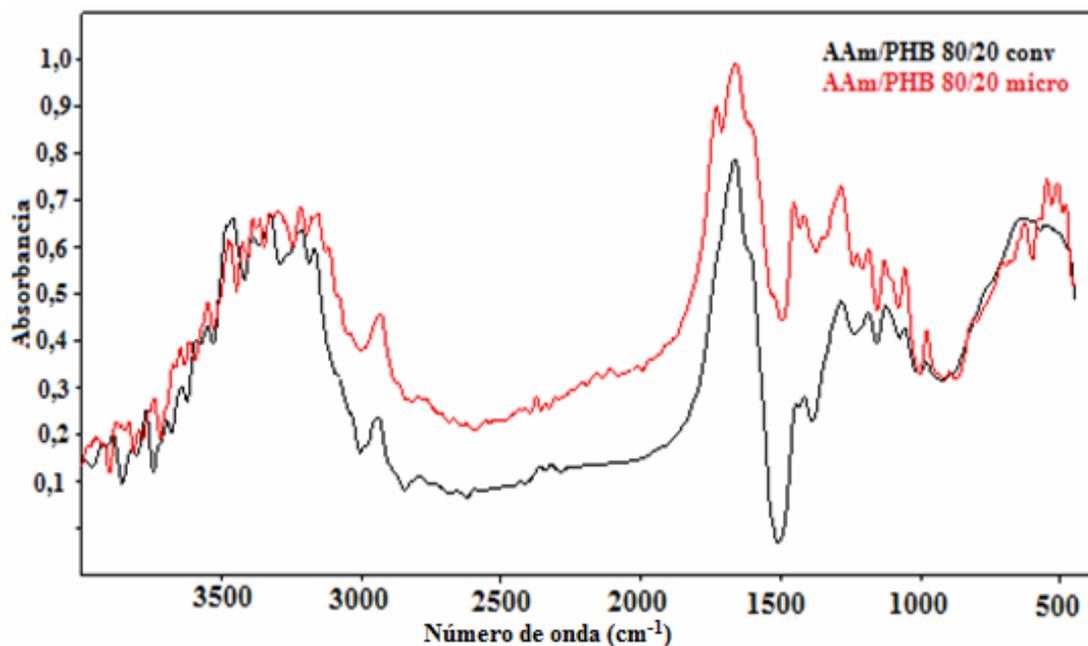


Figura 25. Espectros IR-TF de hidrogeles semi-IPN PAAm/PHB sintetizados a partir de la relación 80/20 en forma convencional (espectro negro) y vía microondas (espectro rojo).

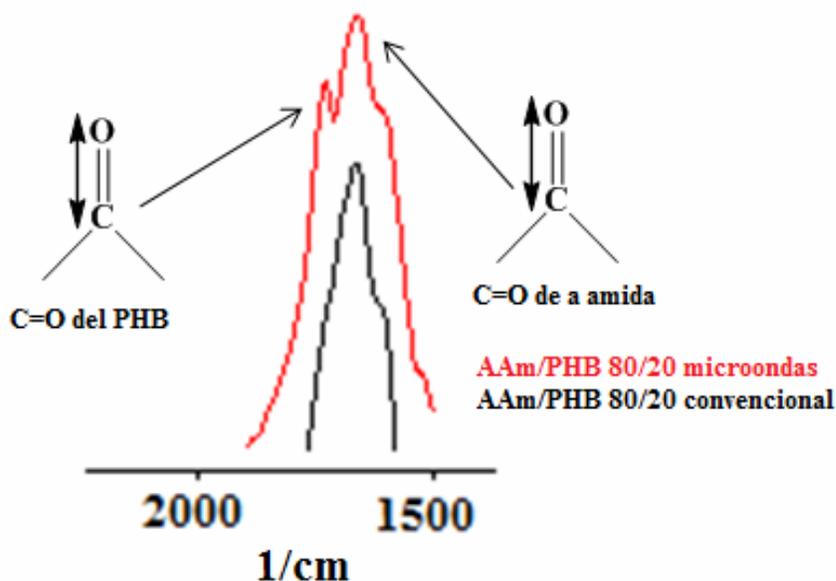


Figura 26. Representación de la banda de absorción del grupo carbonilo de los espectros IR-TF de los hidrogeles de PAAm/PHB sintetizados a partir de la relación 80/20 en forma convencional (negro) y vía microondas (rojo).

Grado de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados.

El grado de hinchamiento (GH) es una medida del contenido de agua que el hidrogel puede absorber hasta alcanzar el equilibrio y permite estudiar su rapidez de hidratación (Rojas de Gáscue y cols., 2007). El GH viene determinado por la naturaleza de las cadenas del polímero y la densidad de enlaces transversales (Rojas de Gáscue y cols., 2004). El incremento de las dimensiones de la probeta original del hidrogel al ser sumergido en un líquido es el resultado de un balance entre las fuerzas intermoleculares dispersivas y cohesivas (dentro de las cuales se incluye la absorción del disolvente). Pero cuando el gel se somete a sequedad, se obtiene una estructura rígida denominada xerogel (Pinzón y cols., 2002).

En la figura 28, se presentan los gráficos de absorción de los hidrogeles de poli(acrilamida) sintetizados por los dos métodos: convencionalmente y por radiación de microondas. Se puede observar que el hidrogel sintetizado convencionalmente alcanzó un porcentaje de hinchamiento de 749%, mientras que el hidrogel sintetizado por radiación de microondas alcanzó un 23% más, al llegar a ser de 924%. Valores similares de porcentajes de hinchamiento para los geles de poli(AAm) sintetizados

convencionalmente han sido reportados (Rojas de Gáscue y cols., 2007), (Bejarano, 2008) y (Villarroel 2010).

Claramente en las dos isothermas se observan 2 etapas, la primera finaliza aproximadamente a los 450 minutos, en esos primeros minutos hay un rápido incremento de la masa del hidrogel, debido a la absorción de agua de manera acelerada, esto se justifica en que existe un mayor volumen libre en el hidrogel. En la segunda etapa la absorción se hace más lenta, debido a que el volumen libre del hidrogel disminuye hasta que se alcanza la capacidad máxima de absorción (máximo hinchamiento) del hidrogel.

En un trabajo recientemente reportado, donde se realizó un estudio cinético de hidrogeles sintetizados a partir de poli(N-isopropilacrilamida) por radiación de microondas y por calentamiento convencional, también encontraron que las isothermas de absorción para los hidrogeles sintetizados utilizando radiación de microondas fueron mayores a las de los sintetizados convencionalmente, debido a que los hidrogeles, al estudiar su morfología, presentaron mayores áreas superficiales y mayores tamaños de poros (Zhao y cols., 2008).

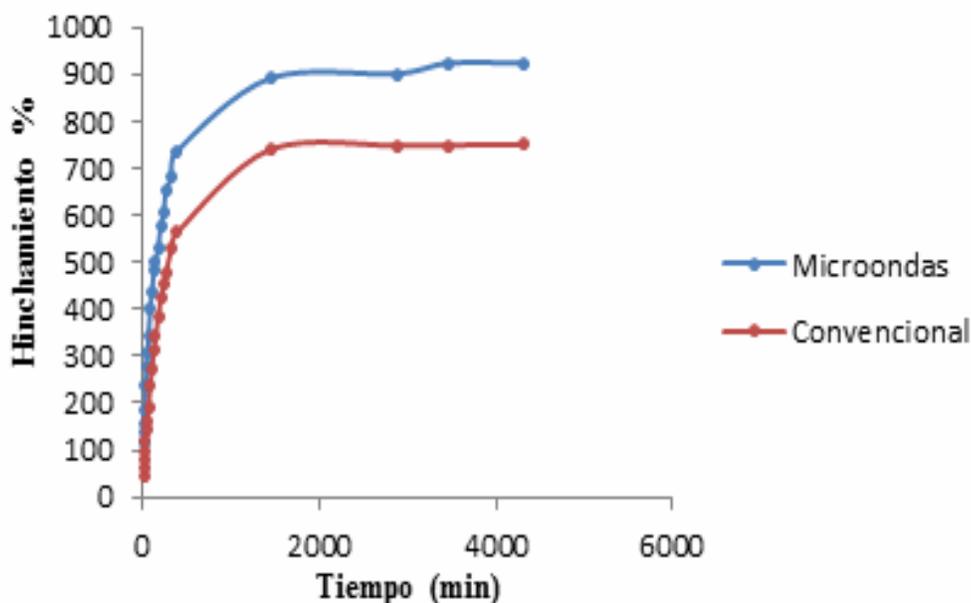


Figura 27. Isothermas de absorción obtenidas en agua para hidrogeles de poli(acrilamida) sintetizados por calentamiento convencional (línea roja) y por radiación microondas (línea azul).

El tiempo necesario para que los hidrogeles alcancen el equilibrio de hinchamiento depende de la composición del copolímero y del grado de entrecruzamiento (Rojas de Gáscue y cols., 2007). En los geles de poli(acrilamida) comparados, la menor densidad de entrecruzamientos, que indica una menor cantidad de puntos de reticulación (Ver esquema de la figura 28) en el hidrogel obtenido vía microondas, puede tener su origen en una mayor eficiencia en el microondas de la reacción de polimerización vía adición. En este sentido durante la etapa de propagación es posible que la longitud de cadena cinética, que es la que determina el grado de polimerización, sea mayor, lo que se manifiesta como una mayor separación entre los puntos de entrecruzamiento (Gonzalez y cols., 2011).

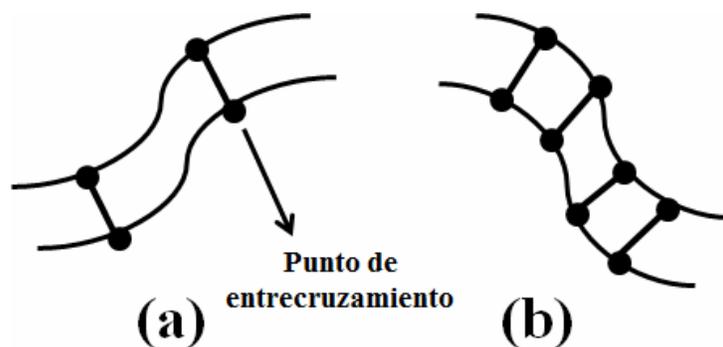


Figura 28. Esquema propuesto para la red polimérica de los hidrogeles que se obtienen (a) vía microondas, (b) vía convencional.

Isotermas de absorción de los hidrogeles de P(AAm-co-AI).

En la figura 29 se observan las isotermas de los hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (alimentación AAm/AI, 90/10), sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas. En comparación con el porcentaje de hinchamiento alcanzado por de los hidrogeles de poli(acrilamida) (100/0), este tipo de hidrogel alcanza porcentajes de hinchamiento mucho más altos, alrededor de 1793% para el hidrogel convencional y 3093% para el hidrogel sintetizado utilizando la radiación de microondas. Esto se debe posiblemente a que el hidrogel de P(AAm-co-AI) contiene mayor cantidad de grupos hidrófilos con respecto al hidrogel de PAAM provenientes del ácido itacónico, y también a la densidad de puntos de

entrecruzamientos que contiene la estructura del hidrogel.

Por otra parte, cabe destacar que el hidrogel que se sintetizó utilizando la radiación de microondas lo que representa un 72% más (al igual que en el caso del hidrogel de poli(acrilamida)), alcanzó un mayor porcentaje de hinchamiento con respecto al hidrogel sintetizado convencionalmente, indicando que en la estructura del hidrogel que se sintetizó vía microondas hay una menor densidad de entrecruzamientos, lo que se manifiesta en que el hidrogel tenga mayor capacidad de absorber líquidos.

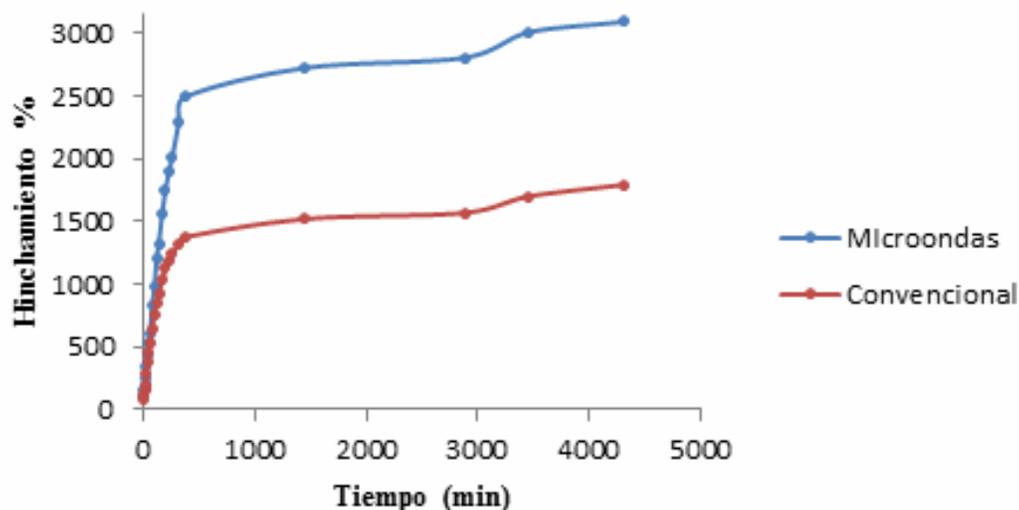


Figura 29. Isotermas de absorción obtenidas en agua para hidrogeles de poli(AAm-co-AI) 90/10 sintetizados por calentamiento convencional (línea roja) y por radiación microondas (línea azul).

En la figura 30 se presentan las isotermas de los hidrogeles de poli(AAm-co-AI) 80/20 sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas. Con respecto a los hidrogeles de poli(AAm-co-AI) sintetizados en una proporción de 90/10, estos hidrogeles alcanzaron un mayor porcentaje de hinchamiento en el equilibrio (casi el triple) debido al incremento en la estructura de la cantidad de grupos hidrófilos provenientes del ácido itacónico.

Al igual que en las isotermas anteriores persiste una gran diferencia entre el porcentaje máximo de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas, absorbiendo mayor cantidad de agua el hidrogel sintetizado por microondas (aproximadamente un 150% más). No obstante, el

incremento de ácido itacónico en la estructura generó un hidrogel con pobres propiedades mecánicas que tiende a quebrarse, por lo que hubo que manipularlo durante el registro de la masa de agua absorbida con mucho cuidado. La misma tendencia ha sido reportada en trabajos anteriores con hidrogeles en los cuales se aumenta la concentración del monómero ácido (Rojas de Gascue y cols., 2007).

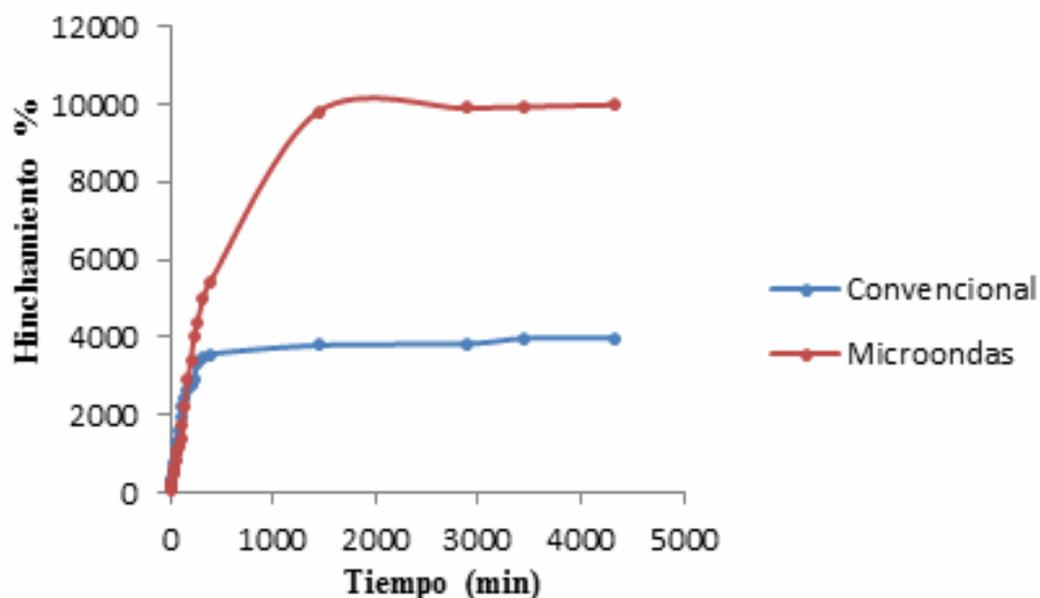


Figura 30. Isotermas de absorción obtenidas en agua para de hidrogeles de poli(AAm-co-AI) 80/20 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por radiación microondas (línea roja).

La figura 31 muestra las masas de agua absorbidas después de 4320 min por parte de los hidrogeles de poli(AAm-co-AI). Cabe destacar que considerando que las medidas ilustradas en la figura 32 se hacen a partir de pastillas de gel seco (xerogel) de 0,1 g, las mismas llegan a absorber más de 10 g de agua al cabo de 3 días.

Se compararon los hidrogeles sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas a distintas concentraciones de ácido itacónico, y se aprecia claramente que a medida que se incorpora mayor cantidad de grupos hidrófilos al hidrogel provenientes del comonomero ácido itacónico, mayor es la absorción de agua, pasando de 1,5 g en el hidrogel de poliacrilamida a casi 12 g de agua en el hidrogel con 20% de ácido itacónico y sintetizado en el microondas. Los grupos carboxilos del AI forman un mayor número

de interacciones de enlaces de hidrógeno con el agua. Además se ha reportado (Katime) que el ácido itacónico genera un alto volumen libre en el hidrogel debido a la repulsión electrostática entre los grupos carboxílicos asimétricos que posee.

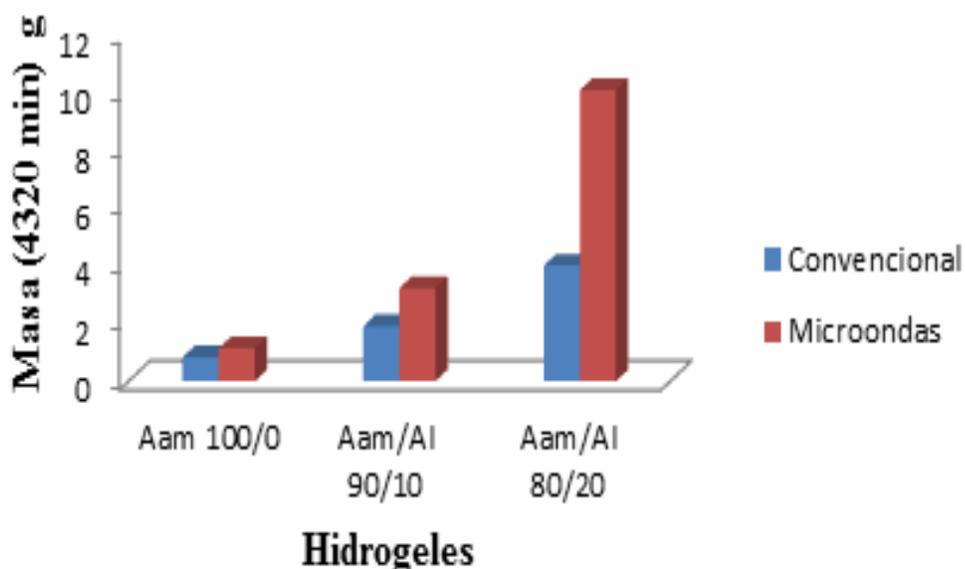


Figura 31. Masa de agua absorbida a los 4320 min por cada hidrogel de poli(AAm-co-Al) sintetizados en forma convencional (barras azules) y por radiación microondas (barras rojas).

Hidrogeles Semi-IPN obtenidos a partir de acrilamida y PHB.

En la figura 32 se observan las isotermas de absorción de los hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/PHB, obtenidos a partir de una alimentación de proporciones AAm/PHB de 90/10, se comparan sintetizados por calentamiento convencional y por radiación de microondas. La misma tendencia que se presentó en las isotermas de los hidrogeles de PAAm y de los copolímeros la tienen los hidrogeles Semi-IPN, donde el hidrogel que fue sintetizado por radiación de microondas obtuvo un mayor porcentaje de hinchamiento. Vale la pena volver a mencionar que los espectros IR-TF de los hidrogeles semi-IPN (Figura 24) indicaron diferencias en las bandas de C=O en los hidrogeles sintetizados vía microondas, revelando una mayor presencia del PHB en estos últimos. Trabajos anteriores de hidrogeles semi-IPN (Villarrol y cols., 2010) han postulado que el PHB atrapado en la red tiene el efecto de ampliar las redes para dar

cabida a una mayor cantidad de líquido.

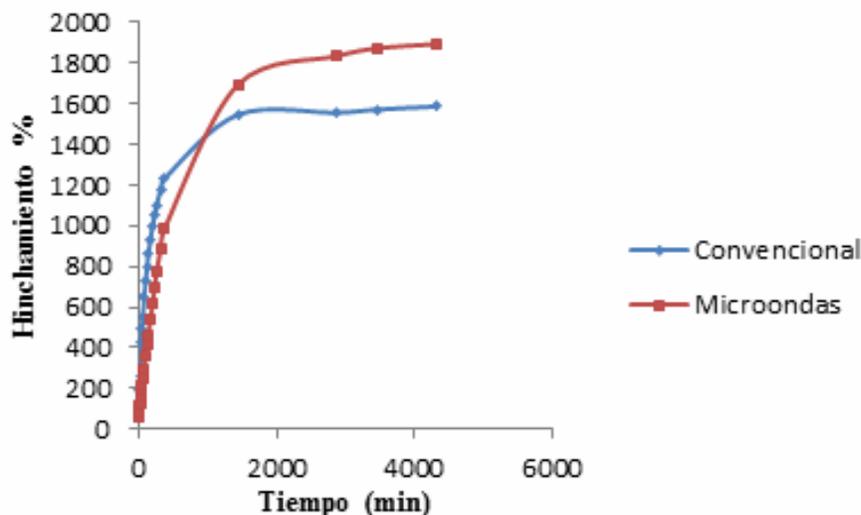


Figura 32. Isotermas de absorción obtenidas en agua para hidrogel Semi-IPN de PAAm/PHB 90/10 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por radiación microondas (línea roja).

La figura 33 ilustra la masa de agua absorbida al cabo de 3 días por los hidrogel semi-IPN de poli(AAm)/PHB a distintas proporciones. Se observa que en el hidrogel de P(AAm)/PHB con 10% de PHB aumentó la absorción con respecto al hidrogel de poli(AAm). No obstante, en el hidrogel con una proporción de alimentación de 20% se observa que hay una disminución marcada en la absorción de agua por parte del hidrogel convencional con respecto al hidrogel de proporciones de poli(AAm)/PHB 90/10. Esta misma tendencia también se aprecia en los hidrogel sintetizados vía microondas, pero en una manera menos evidente. Estos resultados se justifican en que el PHB es un éster, posiblemente a medida que se aumenta la cantidad de este biopolímero en la formación del hidrogel se reduce su carácter hidrofílico, disminuyendo así los enlaces de las moléculas de agua y las moléculas del hidrogel, resultando una menor absorción por parte del hidrogel, también el incremento de cantidad del biopolímero en la estructura del hidrogel, posiblemente disminuya el volumen libre dentro de las cadenas del polímero, lo que también puede dar como resultado una menor absorción de agua.

Resultados análogos han sido reportados en hidrogel semi-IPN de

poli(acrilamida)/PHB, donde se compararon las isotermas de absorción de los hidrogeles de PAAm con respecto al hidrogel de proporciones de P(AAm)/PHB 90/10, y se observó una mayor absorción por parte del hidrogel biopolímero de aproximadamente 52 % (Villaruel y cols., 2010).

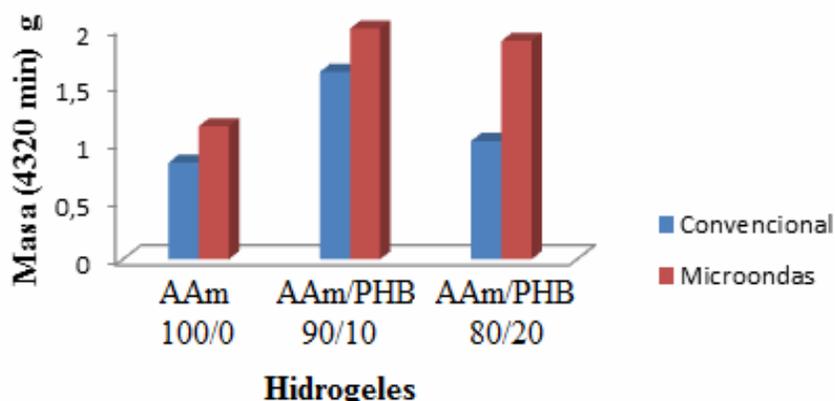


Figura 33. Masa de agua absorbida a los 4320 min por cada hidrogel Semi-IPN de PAAm/PHB sintetizado de forma convencional (barras azules) y por radiación microondas (barras rojas).

Cinética de hidratación de los hidrogeles

Se determinaron los parámetros cinéticos de hidratación de los hidrogeles sintetizados. Para ello se utilizó la siguiente ecuación que permite saber si la difusión de un fluido sigue un mecanismo de difusión según el modelo de Fick:

$$F = \frac{m_t}{m_\infty} = Kt^n \quad (4)$$

Donde m_t es la masa de agua absorbida durante un tiempo t , m_∞ es la absorción de agua en el equilibrio, k es la constante característica del sistema red del polímero/solvente, t es el tiempo y n es el exponente difusional que rige el modo de transporte del agua. Con los datos obtenidos se procedió a graficar $\ln(m_t/m_\infty)$ en función del $\ln t$ para determinar el exponente difusional n .

Se ha determinado que para formas cilíndricas (análogas a los discos hinchados que se investigaron en esta tesis) el valor de n oscila entre 0,45 y 0,50, lo cual es indicativo de que el mecanismo de difusión es Fickiano, mientras que si n se encuentra entre valores de 0,5 y 1 se dice que el mecanismo de difusión es anómalo o no Fickiano. La difusión Fickiana se refiere a la situación donde la rapidez de la penetración de agua

(o de cualquier otro medio) es inferior a la rapidez de relajación de las cadenas del polímero, por lo tanto un valor de $n = 0,5$ indica un proceso Fickiano perfecto (González., 2012).

En la figura 34 se representan los valores de $\ln(m_t/m_\infty)$ en función de $\ln(t)$ para los hidrogeles de PAAm sintetizados por calentamiento convencional y por radiación de microondas. Mediante el uso de esta forma logarítmica, derivada de la ecuación 4, se obtuvieron las tendencias lineales para ambos hidrogeles y con las pendientes obtenidas a partir de dichas rectas se estimaron la constante cinética k y de n , respectivamente.

En la tabla 15 se presentan los parámetros cinéticos de los hidrogeles de PAAm sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas. Se observó que los valores de n se encuentran entre 0,37 para el hidrogel sintetizado convencionalmente y 0,44 para el hidrogel sintetizado por radiación de microondas. Para este último ese valor indica que el proceso está controlado únicamente por el fenómeno de difusión del agua a través de la matriz polimérica, demostrando así que es un proceso Fickiano. Pero para el hidrogel sintetizado convencionalmente un valor tan bajo de n indica que la rapidez de penetración del agua es mucho menor que la velocidad de relajación de las cadenas. Similares resultados han sido reportados en un trabajo reciente (González y cols., 2012), donde se realizaron estudios cinéticos a hidrogeles sintetizados a partir de poli (acrilamida-co-ácido acrílico) con turba y almidón vía convencional y por radiación de microondas. Los autores obtuvieron valores de $n < 0,5$, indicando que al ser la rapidez de penetración del agua mucho más baja que la rapidez de relajación de las moléculas, la difusión se denomina “less Fickian behavior”.

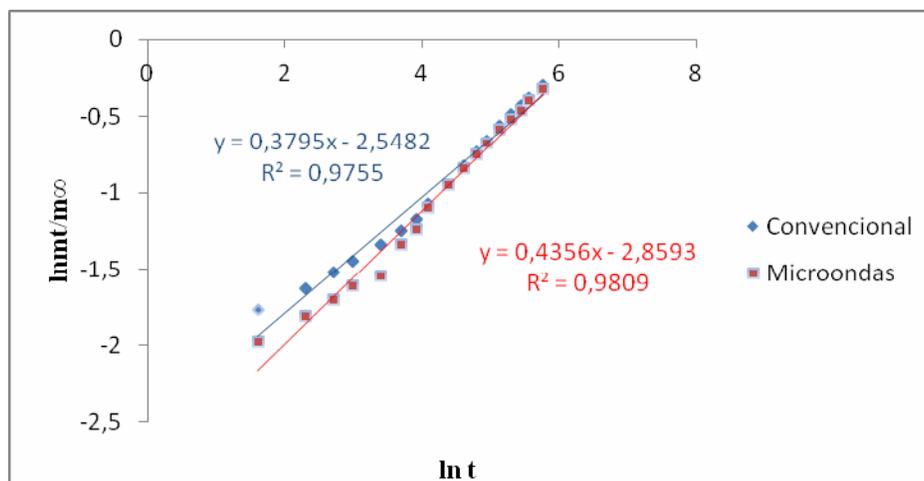


Figura 34. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hidratación de los hidrogeles de PAAm sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por vía microondas (línea roja).

También se obtuvieron los valores de k y m_{∞} para tiempos de absorción mayores de 100 horas (Schott., 1992). Schott propuso una cinética de segundo orden para el cálculo de los parámetros (k y m_{∞}):

$$\frac{t}{W} = A + Bt$$

Donde W es la absorción a un tiempo t , al graficar t/W vs t , del intercepto de la línea recta se puede calcular la constante de absorción k y la absorción en el equilibrio (m_{∞}) ya que:

$$A = \frac{1}{kmg_{\infty}} \quad y \quad B = \frac{1}{m_{\infty}}$$

Los valores de k y m_{∞} obtenidos se presentan también en la Tabla 15. Los valores de k poseen el mismo orden de magnitud indicando así que la absorción de agua se produjo a rapidez similar. Las masas de agua absorbida m_{∞} , en el equilibrio por los hidrogeles presentaron valores de 88,5% para el hidrogel sintetizado por calentamiento convencional y 91,7% para el hidrogel sintetizado por radiación de microondas, esto indica un 3% de mayor absorción por parte del hidrogel sintetizado vía microondas, lo cual quiere decir que el hidrogel de PAAm sintetizado por radiación de microondas posee el mayor volumen libre entre las cadenas del polímero, lo que le permite absorber una cantidad un poco mayor de agua en su interior con respecto al hidrogel sintetizado

por calentamiento convencional.

Tabla 15. Parámetros cinéticos de los hidrogeles de Poli(acrilamida) sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas con 1% de agente entrecruzante a 25°C.

Síntesis	n (Fick)	$k \times 10^{-2}$ (Fick)	$k \times 10^{-4}$ (min ⁻¹) (Schott)	m_{∞} (Schott)
Convencional	0,37	7,8	6,7	88,5
Microondas	0,44	5,7	6,5	91,7

Los parámetros cinéticos de los hidrogeles copolímeros de P(AAm-co-AI) sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas a distintas proporciones, se presentan en la tabla 16. Entre ellos destaca que para los hidrogeles sintetizados a partir de una proporción AAm/AI, 90/10 se obtuvieron valores de $n = 0,55$ para el sintetizado vía convencional y $n = 0,66$ para el hidrogel sintetizado por radiación de microondas. Estos valores indican que el mecanismo de difusión del agua hacia el interior del hidrogel es claramente anómalo cuando el hidrogel fue sintetizado vía microondas, lo que se describe como un proceso no Fickiano, donde $0,5 < n < 1$. Pero en el caso del hidrogel sintetizado convencionalmente un valor tan cercano a 0,5 indica que la difusión en este hidrogel tiende a ser Fickiano.

Para la síntesis de este tipo de hidrogeles, cuando la proporción de AI se elevó al 20%, se obtuvieron valores de $n = 0,86$ para el hidrogel sintetizado convencionalmente y 0,73 para el hidrogel sintetizado por radiación de microondas. Estos valores indican que el proceso de absorción de agua está siendo afectado a medida que se aumenta la cantidad de ácido itacónico en el hidrogel. Donde el mecanismo de difusión del agua hacia el interior del hidrogel sigue siendo anómalo, pero más alejado del valor de $n = 0,5$ que indica un proceso Fickiano perfecto.

En las figuras 35 y 36 se representa la aplicación del tratamiento de Fick para la cinética de hidratación de los hidrogeles de P(AAm-co-AI) sintetizados por calentamiento convencional y por vía microondas en proporciones de 90/10 y 80/20.

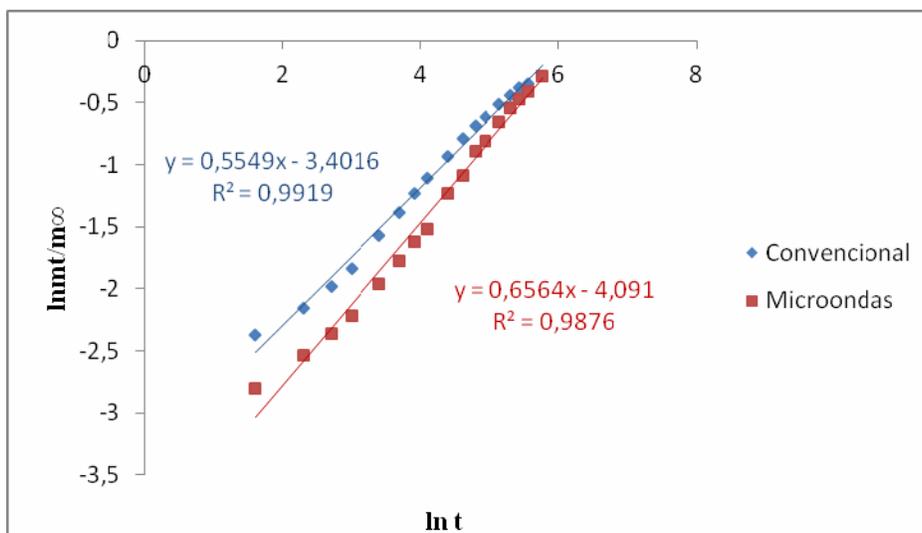


Figura 35. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hidratación de los hidrogeles de P(AAm-co-AI) en una proporción 90/10 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por vía microondas (línea roja).

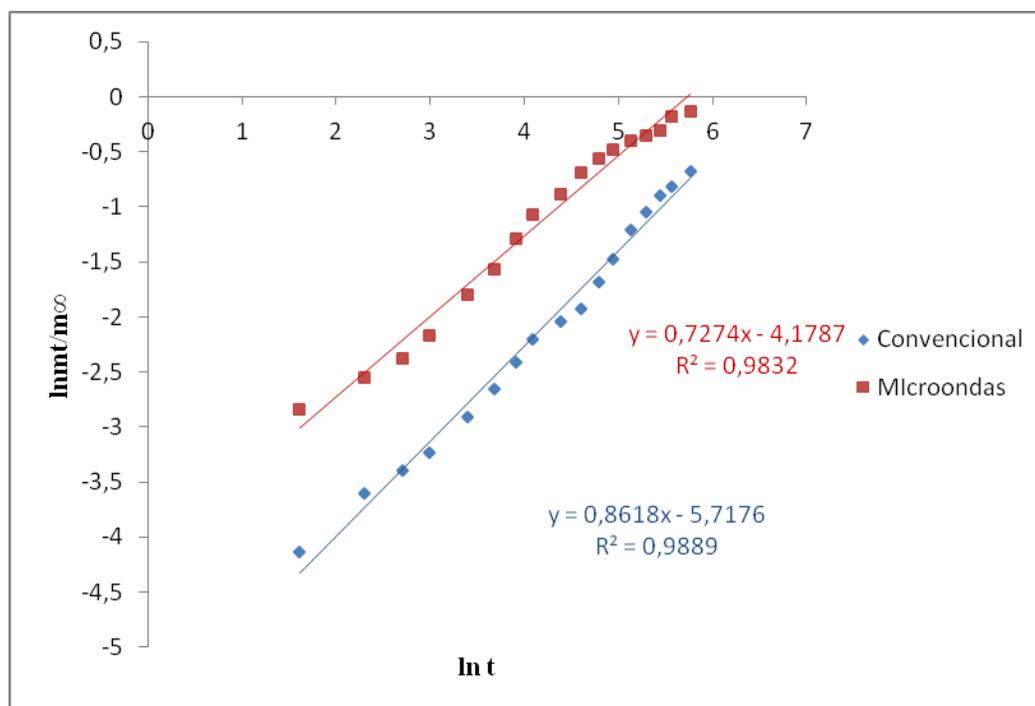


Figura 36. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hidratación de los hidrogeles de P(AAm-co-AI) en una proporción 80/20 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por vía microondas (línea roja).

Resultados similares han sido reportados por investigadores que han preparado hidrogeles con PAAm y otros monómeros, los cuales obtuvieron

mecanismos de tipo no Fickiano (Karadag y cols., 2001) y (Gonzalez y cols., 2011).

También para los hidrogeles copolímeros se determinaron las constantes de rapidez k y el contenido de agua en el equilibrio (m_{∞}), considerando el modelo de Schott. El contenido de agua en el equilibrio por parte de los hidrogeles se incrementó a medida que se aumentó la concentración del ácido en los mismos. Estos resultados indican que efectivamente está aumentando el número de grupos hidrofílicos en las estructuras de los hidrogeles de P(AAm-co-AI).

Según el modelo de Schott, todos los hidrogeles tienen valores de k del mismo orden de magnitud, con la excepción del hidrogel sintetizado a partir de una proporción AAm/AI, 90/10, vía microondas, que arrojó el menor valor de k , indicando que su hinchamiento se produce a menor rapidez.

Tabla 16. Parámetros cinéticos de los hidrogeles de (PAAm-co-AI) sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas con 1% de agente entrecruzante a 25°C.

Síntesis	N (Fick)	k (Fick)	k (min ⁻¹) (Schott)	m_{∞} (Schott)
90/10 Convencional	0,55	$3,3 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$	94,3
90/10 Microondas	0,66	$1,7 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-4}$	97,1
80/20 Convencional	0,86	$3,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	99,0
80/20 Microondas	0,73	$1,5 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$	90,1

En la figura 37 se presenta la relación lineal de $\ln(m_t/m_{\infty})$ en función de $\ln(t)$ para obtener la constante cinética k de la ley de Fick para los hidrogeles semi-IPN de PAAm/PHB sintetizados por calentamiento convencional y por radiación de microondas, en la figura se observó que el hidrogel sintetizado por calentamiento convencional presentó una mejor correlación lineal ($R^2 = 0,9934$) con respecto al hidrogel sintetizado por radiación de microondas ($R^2 = 0,9628$).

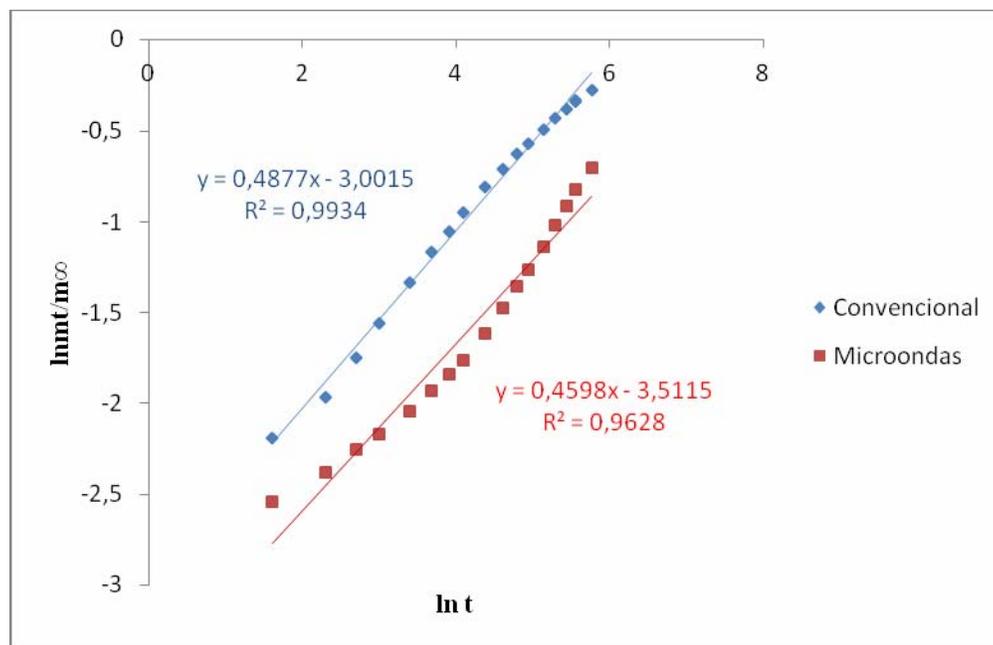


Figura 37. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hidratación de los hidrogeles de PAAm/PHB en una proporción 90/10 sintetizados por calentamiento convencional (línea azul) y por vía microondas (línea roja).

En la tabla 17 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos de los hidrogeles semi-IPN de AAm/PHB sintetizados a distintas proporciones, los valores de n se encuentran aproximadamente entre $0,45 < n < 0,5$ para los hidrogeles sintetizados a partir de una proporción de AAm/PHB, 90/10 sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas, lo cual es indicativo de que la rapidez de penetración del agua es mucho más baja que la rapidez de relajación de las moléculas, demostrando así que es un proceso de tipo Fickiano.

Los valores cinéticos de k obtenidos luego de hacer uso de la ecuación de Schott, indicaron que la absorción por parte del hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB, sintetizado por calentamiento convencional, es más rápida en comparación con el hidrogel sintetizado por radiación de microondas, indicando así que la difusión en el interior del hidrogel es muy distinta en comparación con los dos hidrogeles (Tabla 17). En otras palabras, la absorción por parte del hidrogel sintetizado por calentamiento convencional es más rápida con respecto al hidrogel sintetizado por radiación de microondas.

Tabla 17. Parámetros cinéticos de los hidrogeles semi-IPN de (AAm/PHB) sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas con 1% de agente entrecruzante a 25°C.

Síntesis	N (Fick)	k (Fick)	k (min ⁻¹) (Schott)	m_{∞} (Schott)
90/10 Convencional	0,48	$4,9 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-3}$	94,3
90/10 Microondas	0,46	$2,9 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-4}$	95,2

Análisis morfológico de los hidrogeles.

El análisis morfológico se realizó haciendo uso de la microscopía electrónica de barrido (MEB) para realizar las medidas del tamaño medio de los poros de los hidrogeles.

En la figura 38 se muestran las micrografías del hidrogel de PAAm 100/0 sintetizado por radiación de microondas con 1% de agente entrecruzante, donde se observa la estructura tridimensional del hidrogel, la cual reveló que los tamaños de poros van desde 0,47 μm hasta 3,50 μm , siendo la mayor población en promedio aquella donde el tamaño de los poros osciló entre 1 y 1,50 μm , la cual alcanzó una proporción del 36% (Figura 39). No obstante, la población de tamaños desde 0,47 a 1 μm también fue alta alcanzando un 27%, de lo que se resume que el 63% de los poros de este tipo de hidrogel tienen entre 0,47 y 1,50 μm .

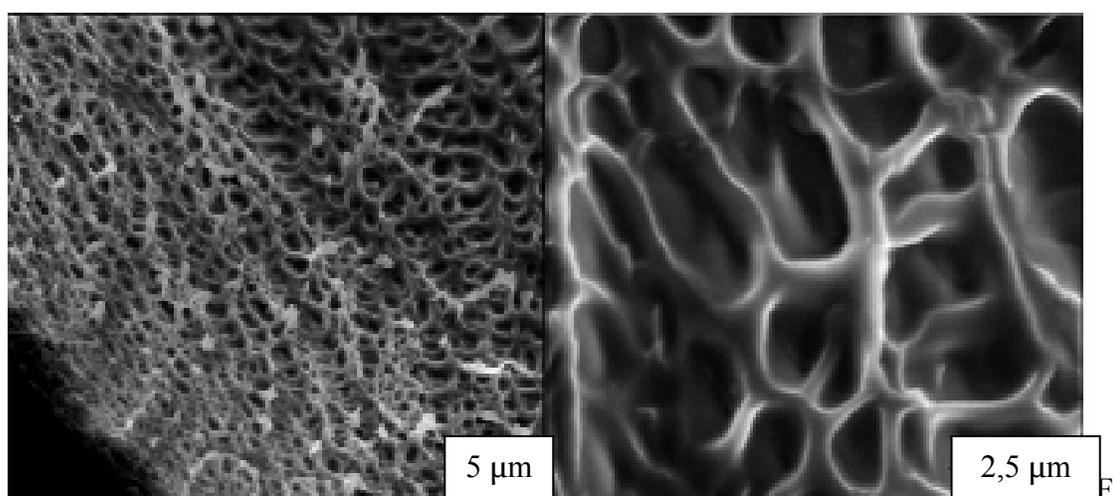


Figura 38. Micrografías (MEB) realizadas al hidrogel de poli(acrilamida) sintetizado por radiación microondas.

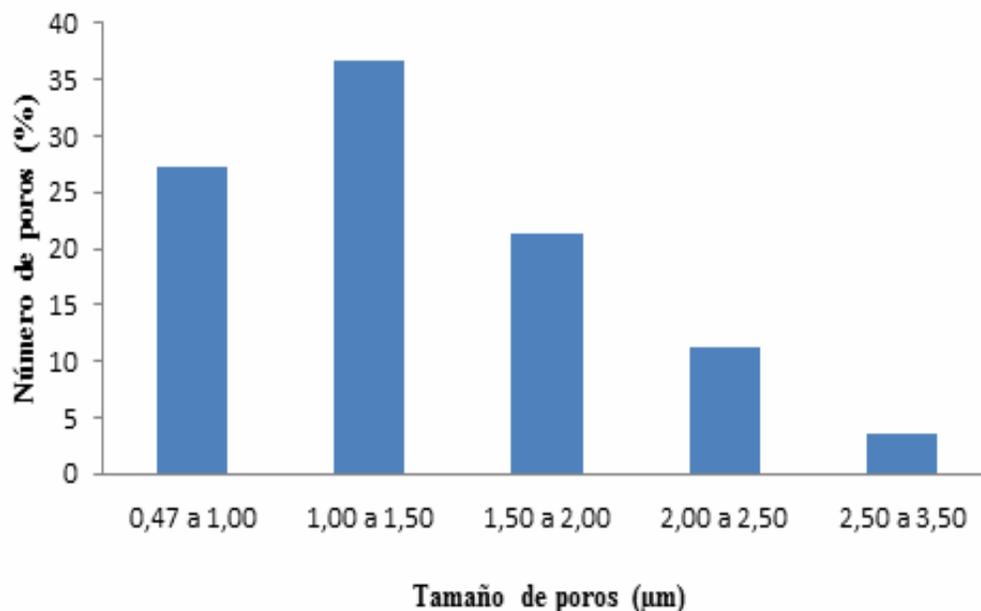


Figura 39. Histogramas del hidrogel de poli(acrilamida) sintetizado por radiación microondas.

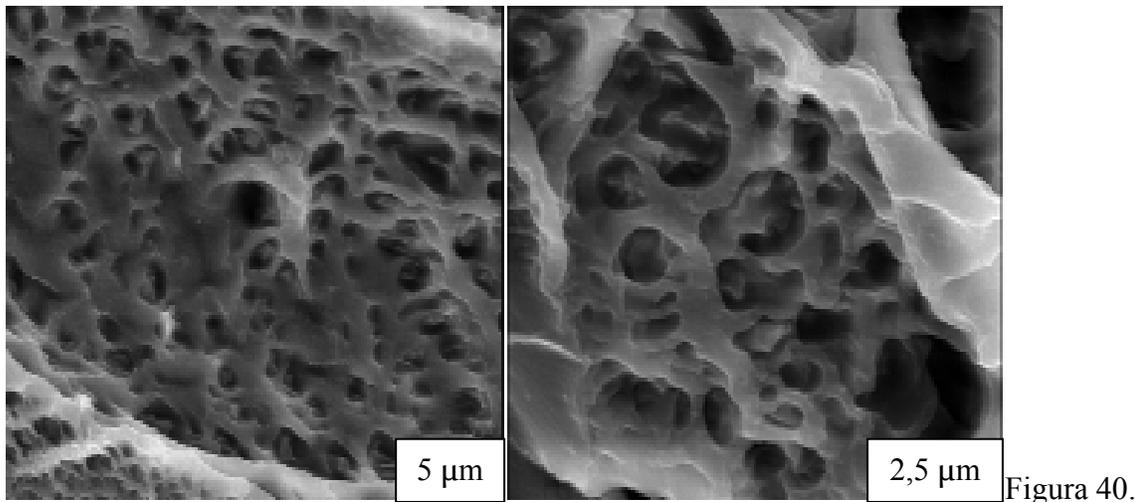
En trabajos anteriores del Laboratorio de Polímeros (Rodríguez., 2010), los hidrogeles de poli(acrilamida) sintetizados mediante calentamiento convencional, y en las mismas proporciones de alimentación de monómero, iniciador y agente entrecruzante, arrojaron dimensiones de poro más pequeñas. Así, Rodríguez reporta: el hidrogel de poli(acrilamida) muestra una alta frecuencia de poros entre 0,36 y 0,64 µm (alrededor de un 23,64% y 18,18% respectivamente).

De manera que la caracterización morfológica de los geles de poli(acrilamida), comprueba los resultados de absorción medidos gravimétricamente.

En la figura 40 se presentan las micrografías del hidrogel semi-IPN de (AAm/PHB), 90/10, sintetizado por radiación de microondas, también se observa una red tridimensional porosa con un promedio de tamaños de poros que van desde 0,72 a 4,50 µm. La mayor proporción de tamaños de poros se encontraron entre 1 y 1,50 µm. Aunque comparado con el hidrogel de PAAm el PHB le confirió al hidrogel sintetizado una población importante (15%) de poros con un tamaño mayor de 3 a 4,50 µm (Figura 41). Estos resultados corroboran la mayor capacidad absorbente de los hidrogeles semi-

IPN PAAm/PHB 90/10, respecto a los geles de PAAm, medida gravimetricamente (Ver figura 33 sobre la masa de agua absorbida a los 4320 min por los distintos hidrogeles).

(González y cols., 2011) realizaron estudios de morfología a una red semi-interpenetrada de PAAm/PHB, obteniendo micrografías con zonas porosas irregulares, destacando que la poliacrilamida está embebida en la cadena carbonada del PHB.



Micrografías (MEB) realizadas al hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB, sintetizado por radiación microondas con 10% de PHB.

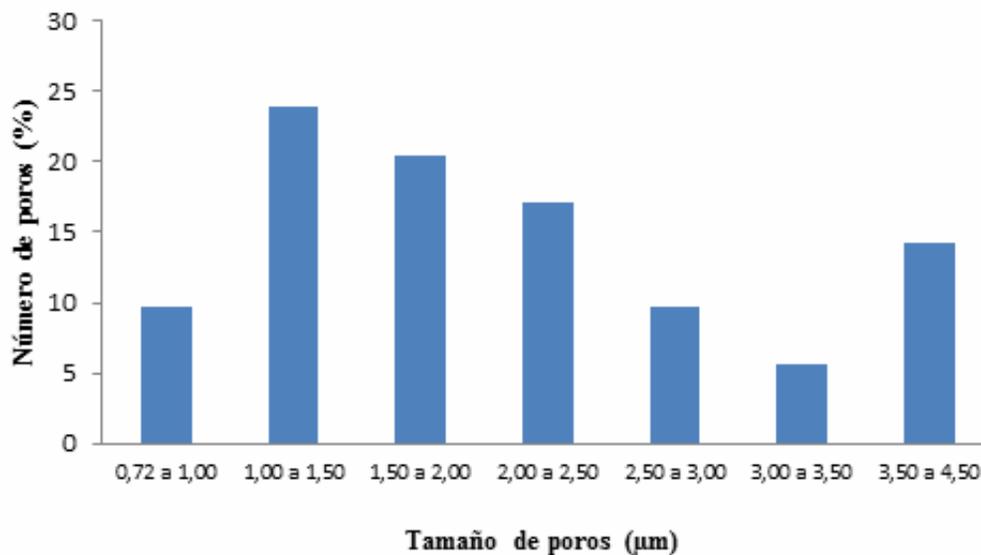


Figura 41. Histogramas del hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB sintetizado por radiación microondas con 10% de PHB.

En la Figura 41 se aprecia la heterogeneidad en el tamaño de la superficie de los poros, al igual que en la Figura 39. Aunque en ambas se observó una tendencia semejante, los hidrogeles AAm/PHB 90/10 mostraron adicionalmente una población de 15% cuyo diámetro de poros estuvo comprendido entre 3,50 y 4,50 μm .

En la figura 42 se presentan las micrografías del hidrogel de P(AAm-co-AI) sintetizados convencionalmente con 10% de AI y 1% de agente entrecruzante, en las cuales se observa la red tridimensional porosa con dimensiones que parten de tamaños de poros de 9,74 μm , y llegan a alcanzar 40,50 μm (Figura 43); (esta gran diferencia es evidente en las micrografías, cuando se compara la resolución de las mismas, reflejada en la micromarca de 100 μm , respecto a las de 2,5 y 5 μm de las micrografías anteriores). Al igual que los demás hidrogeles estudiados, este también presentó una ancha distribución en el tamaño promedio de sus poros, observándose la mayor concentración de medidas (el 28%) entre 22 y 28 μm .

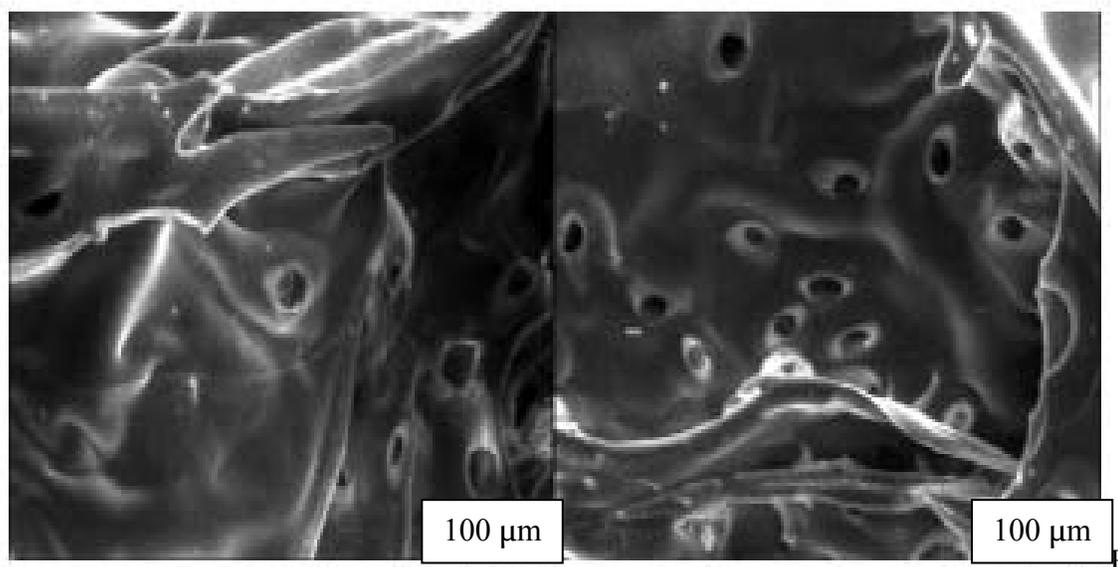


Figura 42. Micrografías (MEB) realizadas al hidrogel de poli(AAm-co-AI) sintetizado convencionalmente con 10% de AI.

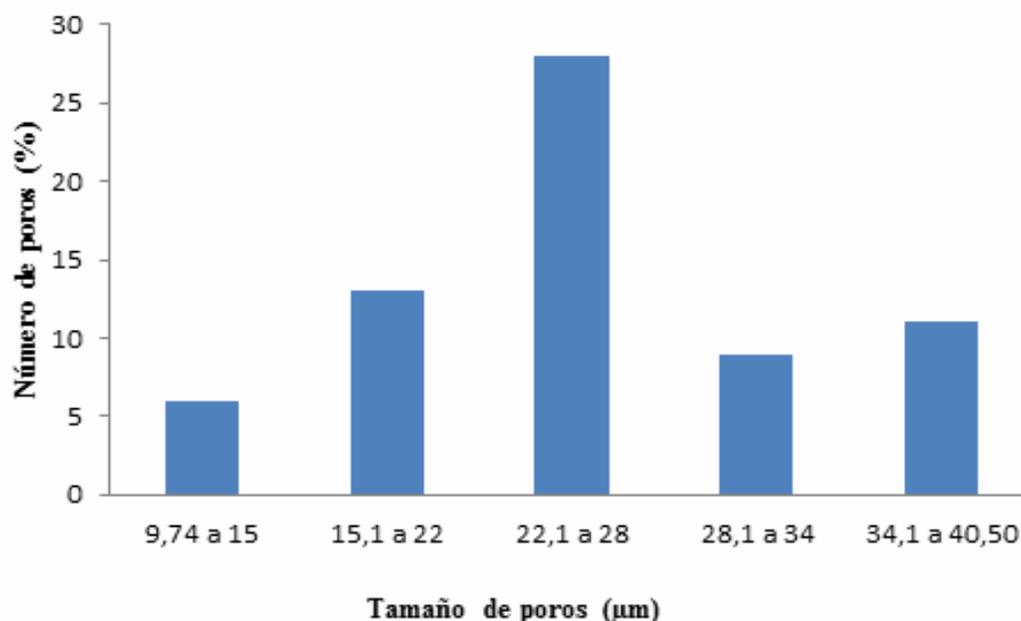


Figura 43. Histogramas del hidrogel poli(AAm-co-AI) sintetizado convencionalmente con 10% de AI.

Estos resultados para los hidrogeles de poli(AAm-co-AI) corroboran las características morfológicas que le facilitaron a estos copolímeros alcanzar el mayor contenido de agua en el equilibrio en comparación con el hidrogel de PAAm y los hidrogeles semi-IPN PAAm/PHB.

Por último se presentan las micrografía del hidrogel de poli(AAm-co-AI) sintetizados por radiación de microondas con 20% de AI y 1% de agente entrecruzante, observándose la red del hidrogel y las dimensiones de los poros del mismo (nuevamente puede notarse la micromarca de 100 μm, respecto a las de 2,5 y 5 μm de las micrografías de los otros tipos de hidrogeles) (Figura 44).

En la figura 45 se pueden ver los promedios de las dimensiones de los poros del hidrogel, las cuales parten de 9 μm y llegan a alcanzar hasta 84,5 μm. No obstante, la mayor cantidad de poros (el 57%) miden entre 21 y 43 μm

En trabajos anteriores (Contreras, 2012) se realizaron estudios de hidrogeles de PAAm y poli(AAm-co-AI) donde se reportó el tamaño promedio de poros de 58 ± 39 μm en hidrogeles de poli(AAm-co-AI) sintetizados convencionalmente con 20% de AI, mostrando que el incremento del tamaño de

poros de estos hidrogeles se presentaba al aumentar el contenido de alimentación de ácido itacónico. Tal como se discutió en las medidas de absorción, el AI incrementa en la estructura la cantidad de grupos hidrófilos, y en consecuencia la capacidad de hidratación.

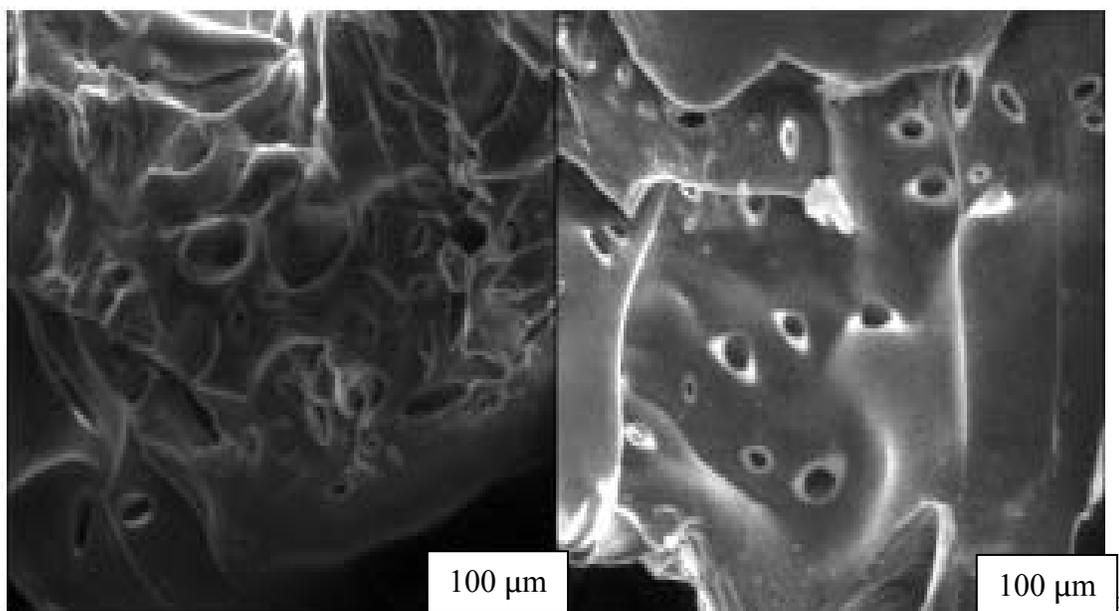


Figura 44. Micrografías (MEB) realizadas al hidrogel de poli(AAm-co-AI) sintetizado por radiación de microondas con 20% de AI.

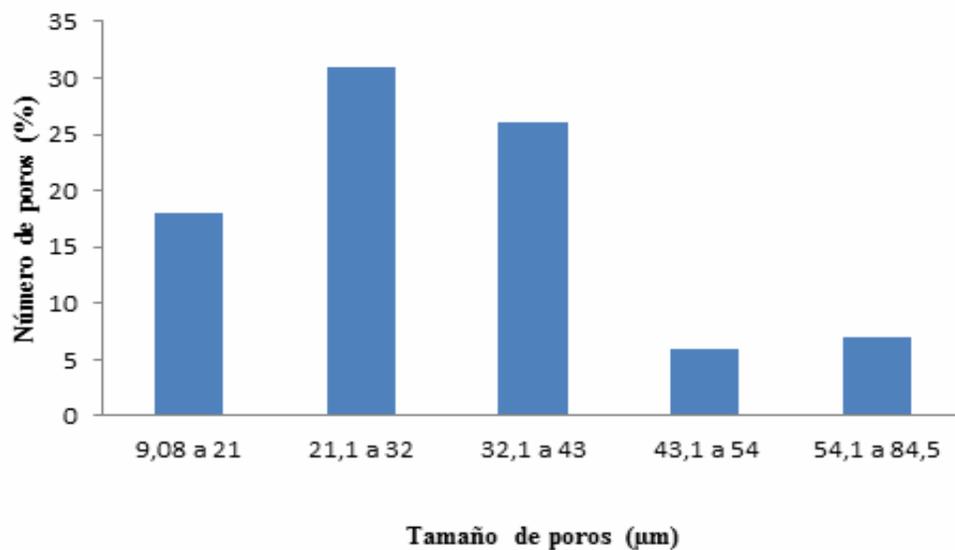


Figura 45. Histogramas del hidrogel de poli(AAm-co-AI) sintetizado por radiación de microondas con 20% de AI.

Determinación de la absorción de iones calcio por parte de los hidrogeles colocados en solución de nitrato de calcio mediante espectrometría de emisión óptica acoplada inductivamente a un plasma (ICP-OES).

En la Tabla 18, se presentan en soluciones de nitrato de calcio las concentraciones antes y después, luego de estar en contacto con los hidrogeles. Se puede apreciar que en todos los casos hay una disminución de la concentración de las soluciones, luego de estar en contacto con los hidrogeles.

La diferencia de concentraciones medidas en las soluciones de nitrato de calcio fue similar en los diferentes tipos de hidrogeles, revelando que la capacidad de absorción de estos iones es similar. No obstante, el hidrogel de poli(acrilamida) convencional tuvo la mayor capacidad de absorción, lo que podría atribuirse a que en las redes semi-IPN de PAAm/PHB, que existe un impedimento estérico por parte del PHB, lo que podría disminuir la interacción con los iones.

Un trabajo similar fue reportado por Villarroel (2009), donde sintetizó hidrogeles semi-IPN y realizó absorción de iones con los mismos, observando que a medida que aumentaba la concentración del biopolímero en el hidrogel, este absorbía menor cantidad de iones, aumentando así el impedimento estérico que genera el PHB en la molécula del hidrogel.

Esto evidencia que los hidrogeles sintetizados son capaces de interaccionar con el calcio, absorbiendo aproximadamente 4 y 9% de los iones de la solución inicial.

Tabla 18. Variación de la concentración de iones calcio en soluciones de Nitrato de calcio antes y después de estar en contacto a 25°C con hidrogeles sintetizados convencionalmente y por radiación de microondas medidas por ICP-OES.

Síntesis	Conc. Inicial (mg.L ⁻¹)	Conc. Final (mg.L ⁻¹)	Conc. (mg.L ⁻¹)
PAAm 100/0 convencional	20,03	18,18	1,85
PAAm 100/0 microondas	20,03	19,21	0,82
PAAm/PHB90/10 convencional	20,03	19,21	0,82
PAAm/PHB 90/10 microondas	20,03	19,00	1,03

Análisis de los suelos utilizados para la incubación de los hidrogeles.

Textura de los suelos.

A través del análisis se observó que el suelo de San Agustín posee un alto porcentaje de arenas finas, comparado con el suelo de Marigüitar el cual posee un porcentaje mayor de arenas medias. Esto indica que en el suelo de San Agustín tiende a compactarse con mayor facilidad con respecto al suelo de Marigüitar, lo que dificultó el crecimiento de las plantas en dicho suelo. En la tabla 19 se muestran los porcentajes de arena de cada suelo, cabe destacar que el porcentaje de limos y arcillas en los suelos es el mismo y equivalen al 14 % de la muestra total.

Tabla 19. Análisis granulométricos de los suelos.

Tipo de partícula	Suelo de San Agustín (%)	Suelo de Marigüitar (%)
Arenas muy gruesas	0,80	7,17
Arenas gruesas	4,22	16,32
Arenas medias	29,82	41,06
Arenas finas	40,56	19,33
Arcillas	5,88	5,88
Limos	8,00	8,00

La figura 46 muestra las curvas granulométricas de los suelos estudiados de la zona de Marigüitar y de San Agustín, en las cuales se pueden observar los porcentajes de arena de cada suelo. Se evidencia claramente que el suelo de la zona de Marigüitar posee un 40% de partículas con diámetros de aproximadamente 50 mm, la cual corresponde a arenas medias, mientras que el suelo de San Agustín a pesar de que posee partículas de diámetros comprendidos entre 100 mm, estas solo representan el 25% de la cantidad total. Esto demostró que el suelo de Marigüitar posee condiciones favorables para el experimento de germinación realizado debido a que permite el paso de manera más fácil de agua a través del mismo, lo cual en el suelo de San Agustín no ocurre de esta forma ya que este se compacta cuando es regado con agua y esto impide el desarrollo exitoso de las plantas utilizadas en la germinación.

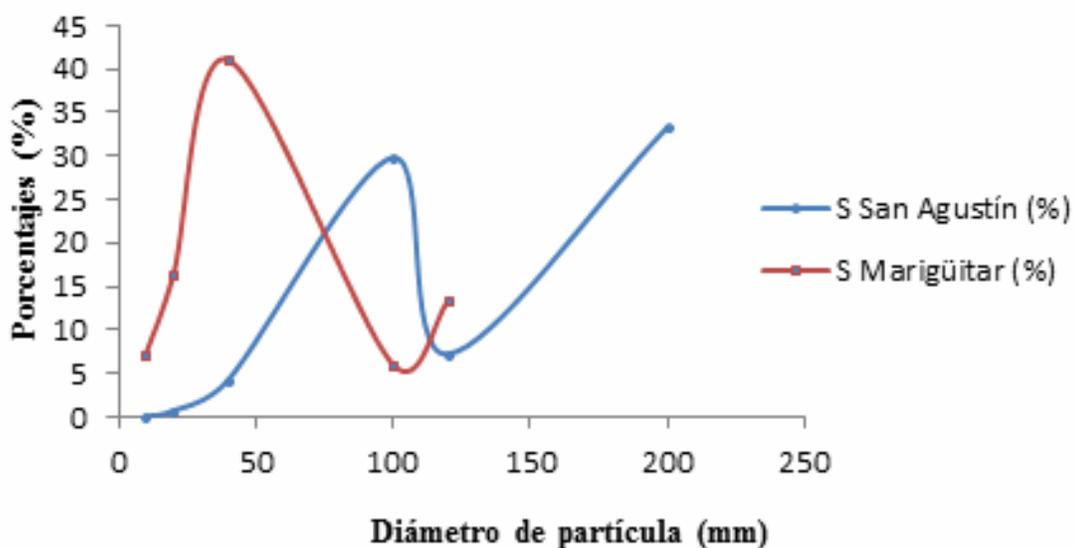


Figura 46. Curvas granulométricas de los suelos de la zona de Marigüitar y San Agustín.

Tabla 20. Algunas propiedades fisicoquímicas de los suelos utilizados.

Suelo	Cationes intercambiables (cmol.kg ⁻¹)		C.I.C (cmol.kg ⁻¹)	P Disponible (cmol.kgs ⁻¹)	pH	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺			KCl	H ₂ O
Marigüitar	0,14	0,10	6,95	0,015	4,75	5,50
San Agustín	0,35	0,14	6,25	1,37	3,30	4,20

En la tabla 20 se presentan algunas propiedades de los suelos utilizados para la incubación de los hidrogeles, entre algunas de estas propiedades se encuentra el pH indicando que son suelos relativamente ácidos, siendo más ácido el de San Agustín con un pH de 4,20 en agua. Se observaron diferencias en la cantidad de fósforo disponible de los suelos, presentando mayor cantidad el de San Agustín, a pesar de que es un suelo más ácido. Según Rojas y cols. (1991), el rango óptimo de pH donde existe la mayor disponibilidad de fósforo es entre 6,5 y 7,5. Las causas de esta tendencia se asocian fundamentalmente a que en este rango ocurre la máxima solubilidad de las formas de fósforo inorgánico del suelo.

Se puede observar también en la Tabla 20 que la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en los dos tipos de suelo empleados es similar. Esto se corrobora

al observar que los suelos presentaron el mismo porcentaje de arcillas, ya que la (CIC) depende o está influida por la cantidad de arcillas en el suelo o de materia orgánica (Torres y cols., 2006).

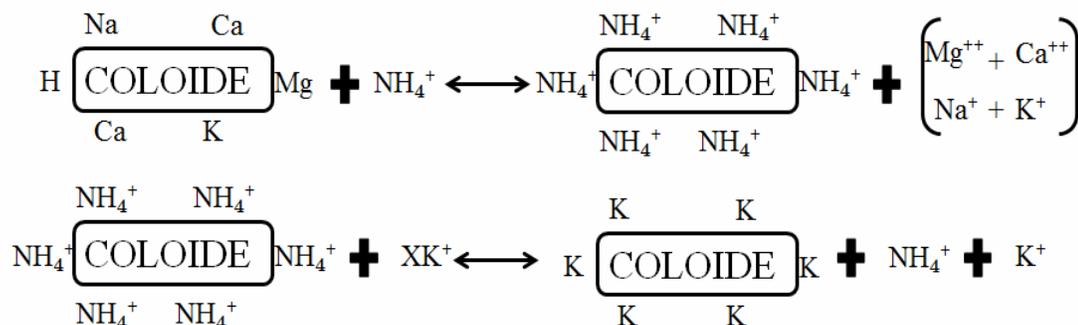


Figura 47. Esquema propuesto del intercambio catiónico (CIC) producido en los suelos estudiados (Navarro y cols., 2003).

El esquema de la figura 47 representa el experimento de intercambio catiónico realizado a los suelos estudiados, en las cuales se utilizaron soluciones de acetato de amonio para reemplazar los iones presentes en los suelos por los iones amonio de la solución, luego los iones amonio fueron sustituidos por iones potasio procedentes de una solución de KCl.

Caracterización de los hidrogeles luego de estar en presencia de suelo ácido y roca fosfórica mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).

La figura 48 muestra los espectros IR-TF obtenidos de los hidrogeles de PAAm-co-AI 90/10 sintetizados vía microondas, antes y luego de haber estado en contacto con la mezcla suelo ácido/roca fosfórica durante 30 días. Se pudo ver en el espectro del hidrogel sin incubar la banda característica del grupo carbonilo del ácido a una frecuencia de 1666 cm^{-1} , la cual se comparó con la banda de absorción del grupo carbonilo del hidrogel incubado que presentó una frecuencia de 1672 cm^{-1} , observándose un desplazamiento de 7 cm^{-1} . Posiblemente exista la formación de un complejo por parte del ión calcio retenido en el interior de la

molécula del hidrogel. Cabe destacar que la banda de absorción NH arrojó un desplazamiento ligero de 6 cm^{-1} , también hubo desplazamientos en la banda de absorción OH desde 3293 hasta 3306 cm^{-1} .

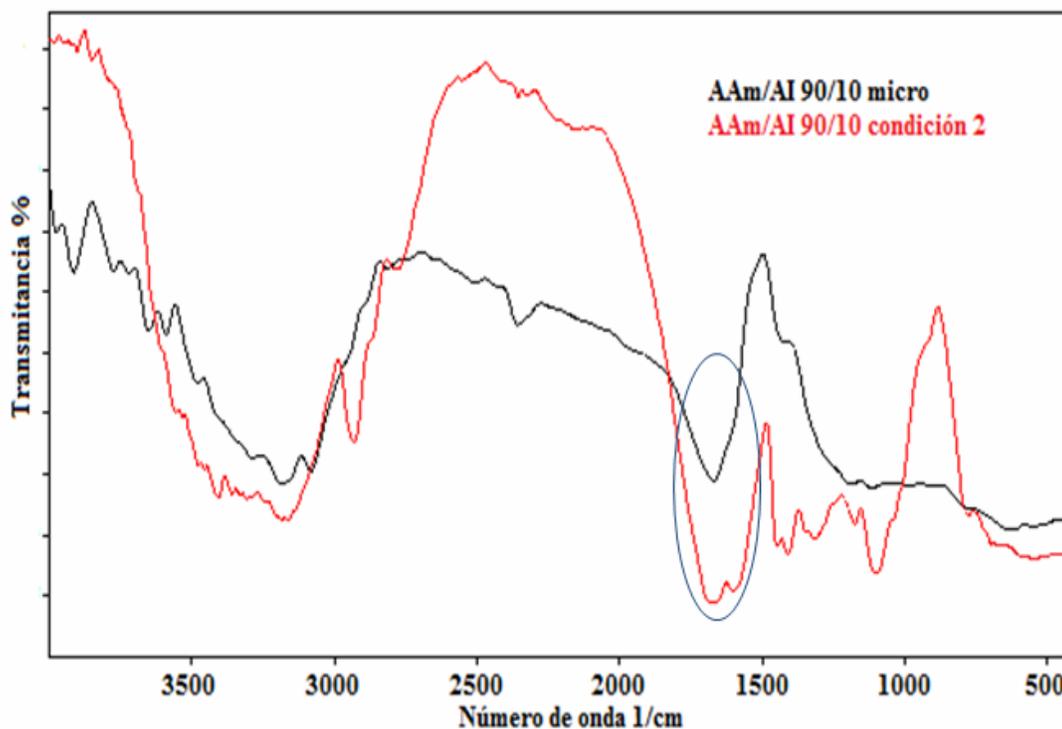


Figura 48. Espectro IR-TF del hidrogel de P(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado vía microondas antes y después de estar en contacto con la mezcla de suelo ácido y roca fosfórica.

Tabla 21. Espectro IR-TF del hidrogel de P(AAm-co-AI) 90/10 microondas antes y después de estar en contacto con el suelo ácido.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Hidrogel de P(AAm-co-AI) puro	Estiramiento	O-H	3293
	Estiramiento	N-H	3185
	Estiramiento ácido	C=O	1672
Hidrogel de P(AAm-co-AI) en contacto con suelo	Estiramiento	O-H	3306
	Estiramiento	N-H	3191
	Estiramiento ácido	C=O	1666

En la figura 49 se presentan los espectros de la red semi-IPN de PAAm/PHB

90/10 sintetizado vía microondas antes y después de estar en contacto con la mezcla de suelo ácido/roca fosfórica, se pueden observar pequeños desplazamientos en las bandas de absorción del grupo carbonilo de 1653 cm^{-1} para el hidrogel sin estar en contacto con la mezcla y 1675 cm^{-1} para el hidrogel que está en contacto con la mezcla lo que corrobora una posible interacción entre la molécula del hidrogel con el ión calcio, teniendo como resultado la formación de complejos. También hubo desplazamientos no significativos en la banda de absorción O-H de 3345 cm^{-1} a 3361 cm^{-1} , ni en la banda de absorción de grupo amino de 3168 cm^{-1} a 3188 cm^{-1} .

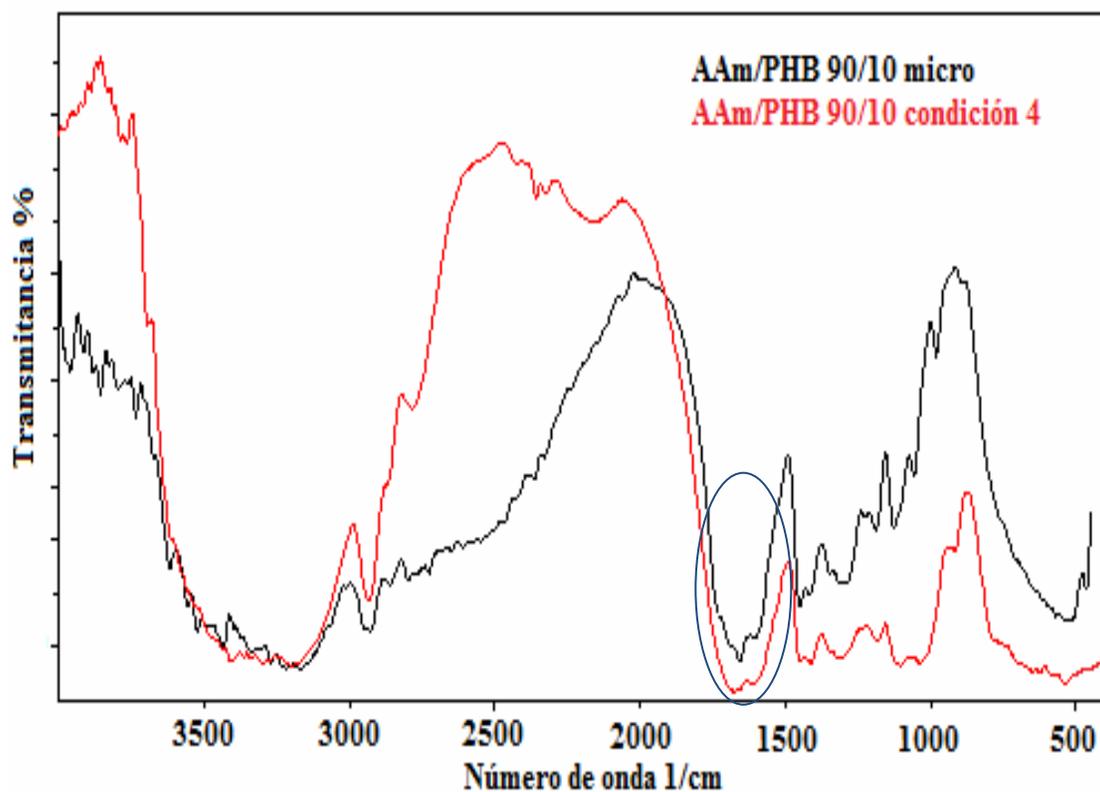


Figura 49. Espectro IR-TF de la red semi-IPN de PAAm/PHB 90/10 sintetizado vía microondas antes y después de estar en contacto con la mezcla de suelo ácido y roca fosfórica.

En general los espectros de los hidrogeles que estuvieron en contacto con los suelos tuvieron desplazamientos significativos en la banda de absorción de grupo carbonilo, verificando así, la interacción entre los hidrogeles con el ión calcio.

Resultados similares han sido obtenidos por (Contreras., 2012) y (Villarroel., 2009).

Tabla 22. Espectro IR-TF de la red semi-IPN de PAAm/PHB 90/10 microondas antes y después de estar en contacto con el suelo ácido.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Hidrogel de PAAm/PHB 90/10 microondas	Estiramiento	OH del PHB hidrolizado	3345
	Estiramiento	N-H	3168
	Estiramiento	C=O del PHB	1653
Hidrogel de PAAm/PHB 90/10 microondas en contacto con el suelo	Estiramiento	OH del PHB hidrolizado	3361
	Estiramiento	N-H	3188
	Estiramiento	C=O del PHB	1675

Estudio de crecimiento, materia verde y materia seca en plántulas de tomate utilizando hidrogeles de PAAm, P(AAm-co-AI) y la red semi-IPN PAAm/PHB.

El uso de hidrogeles en numerosas aplicaciones ha tenido un gran aumento en los últimos años. Una de estas aplicaciones es utilizarlos para aumentar la capacidad de retención de agua de los suelos y espaciar las frecuencias de riego en los suelos muy áridos (Rojas de Gáscue y cols., 2004). Estos factores mejoran la actividad biológica y aumentan la producción agrícola, es por esto que el uso de este tipo de polímeros permite a recuperación de zonas semiáridas o terrenos de cultivos abandonados y poco fértiles (Estrada y cols., 2010). Los hidrogeles se han empleado en la agricultura para realizar estudios de crecimiento de plantas en el laboratorio, para el trasplante de terrenos sin cultivar y también para analizar su efecto sobre el consumo de agua y nutrientes en suelos cuidadosamente mantenidos (Katime., 2000).

En la Tabla 23 se muestra el crecimiento de las plántulas de tomate durante todo el experimento. El crecimiento sólo se produjo en dos condiciones: En la condición 4, que contenía el hidrogel de PAAm/PHB 90/10 sintetizado por irradiación de microondas y en la condición 5 que contenía el hidrogel de PAAm-co-AI 90/10 sintetizado por microondas, colocados ambos en el suelo de la zona de Marigüitar, estado Sucre

En la Figura 50, se observan las alturas de las únicas plantas que germinaron

durante el ensayo, siguiendo el diseño experimental propuesto en la Tabla 8. En la Tabla 23 se observa que en estos dos casos las plántulas tuvieron crecimientos similares, indicando que las mismas aprovecharon el contenido de agua absorbido por este tipo de hidrogeles, lo que mantuvo humedecida sus raíces.

Tabla 23. Altura promedio de las plántulas de tomate que germinaron durante el experimento.

Días	Condiciones	
	4	5
9	1,7	1,5
10	2,5	2,5
12	2,8	3
14	3,8	3,5
15	4,5	4,5
16	5,9	5
23	7,2	5,7
27	8,6	8
29	9,8	9,5
30	10,1	10

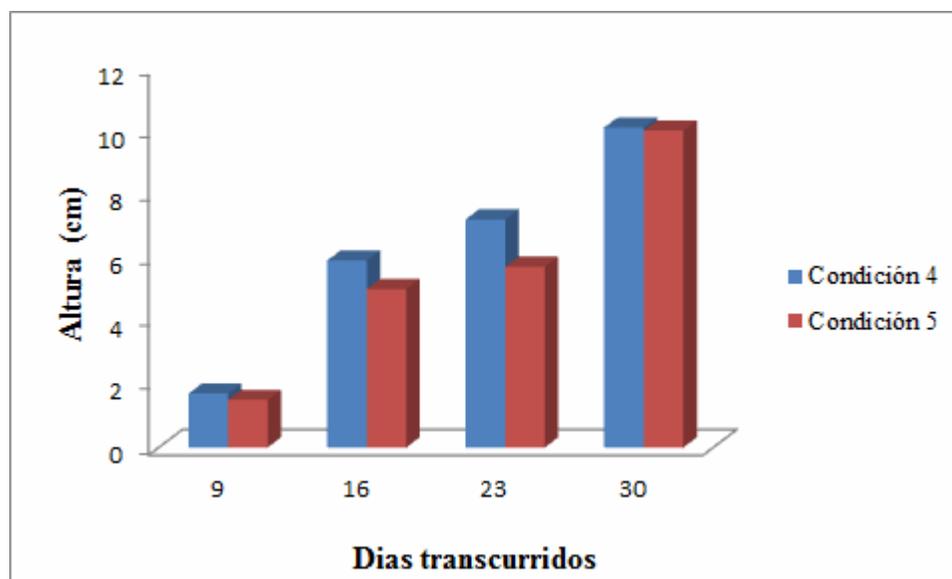


Figura 50. Crecimiento promedio por semana de las plántulas de tomate que germinaron en el suelo de Marigüitar mezclado con roca fosfórica de Riecito e hidrogeles de P(AAm-co-AI) y PAAm/PHB.

La incorporación de uno o más monómeros, como en este caso ácido itacónico

(AI) y PHB, en la síntesis de los hidrogeles aumentaron la capacidad de absorción con respecto a un hidrogel sintetizado a partir de un monómero (AAm). Como se observa en la Tabla 21 las plántulas tuvieron más oportunidad de absorber mayores cantidades de agua durante el experimento. Por su parte, la alta capacidad de absorción del hidrogel copolímero de ácido itacónico, que se ha evidenciado a lo largo de esta Tesis, permite que contenga agua durante largos periodos de tiempo sin necesidad de riego.

Por otra parte, se pudo apreciar (Figura 51) que los hidrogeles de la condición 4, que contenían PHB, fueron los únicos que presentaron un aspecto seco y un entorno alrededor de él con un gran vacío, lo que evidenció que la liberación del agua que absorbía era efectiva. Estas indican que la efectividad del uso de hidrogeles de PAAm/PHB se debió al carácter hidrofóbico del poliéster, lo que permitió una mayor elución del agua contenida en el hidrogel hacia la planta, y en consecuencia el crecimiento de las plántulas. La distancia entre los puntos de entrecruzamiento en la cadena del hidrogel permitió que hubiese mayor volumen libre en el interior biopolímero lo que dio como resultado una mayor absorción de agua por parte del mismo.

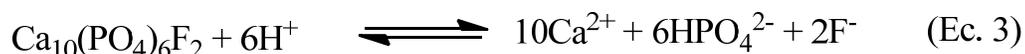
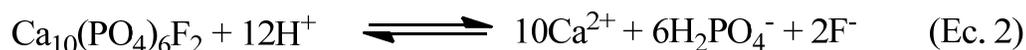


Figura 51. Fotos del hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB 90/10 sintetizado por microondas luego de haber estado incubado en el suelo durante 30 días.

A pesar de que los suelos presentaron condiciones similares, solamente germinaron plántulas en el suelo de la región de Marigüitar. Esto pudo ocurrir debido a que el suelo de la región de San Agustín contenía un porcentaje mayor de arenas finas, comparado con el suelo de Marigüitar (Tabla 19), lo cual hizo que el suelo de San

Agustín retardara el paso del agua y del aire, lo que permitió que fuese altamente adhesivo al estar mojado, el suelo se tornó pesado e impidió la germinación y desarrollo de las plántulas.

Cabe destacar que en el principio de esta investigación se propuso determinar la interacción de los hidrogeles sintetizados con el ión calcio y así verificar el cumplimiento de la siguiente ecuación de equilibrio (propuesta por Mohsin., 1987).



Investigaciones previas en el laboratorio de Polímeros del IIBCAUDO (García., 2008; Contreras., 2012) han determinado que los hidrogeles tienen la capacidad de interactuar con algunos iones debido a su gran capacidad de absorción y de poseer en su estructura grupos afines a iones, en este caso el Ca^{2+} . Este equilibrio revela que la fosforita disuelta en suelos ácidos libera iones calcio (Ca^{2+}) e iones fosfato (H_2PO_4^-) y (HPO_4^{2-}); para que esta reacción continúe debe existir una proporción adecuada de humedad requerida para promover la reacción hacia la derecha y la posterior formación de productos.

Solamente los hidrogeles sintetizados de PAAm 100/0 y PAAm/PHB fueron capaces de absorber iones calcio (Tabla 18), al colocar los hidrogeles durante 30 días con la mezcla roca fosfórica/suelo ácido, posiblemente favoreció el aporte de fósforo al suelo, según la ecuación (2) y (3) presentada anteriormente. Indicativo de estas interacciones fueron los desplazamientos en las bandas de absorción del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ en los espectros IR-TF, obtenidos luego de que los hidrogeles estuvieran en contacto con la mezcla de suelo ácido y roca fosfórica (Tabla 21 y 22).

En trabajos similares (García., 2008) y (Contreras., 2012) observaron comportamientos similares por parte de hidrogeles sintetizados a partir de P(AAm-co-AI), colocados en incubación en una mezcla de suelo ácido y roca fosfórica, corroborando así este tipo de interacción entre el hidrogel y los iones.

Determinación de materia verde y materia seca de las plántulas de tomate.

La materia verde y seca de las plántulas se refiere al peso del tallo, hojas y raíz en su estado natural (materia verde), mientras que el peso del tallo, hojas y raíz después de secarlo, y por separado se refiere a la (materia seca).

En los resultados obtenidos se pudo observar (Figura 52) que, a pesar de que las plántulas alcanzaron tamaños similares, se midieron grandes diferencias en el contenido de materia verde de las plántulas que crecieron en la Condición 4 (que contenían hidrogeles de PAAm/PHB 90/10 sintetizado por microondas) y la Condición 5 (con hidrogeles de P(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado por microondas). Vale destacar además que en estas condiciones los hidrogeles estaban contenidos en la mezcla de suelo ácido de la zona de Marigüitar y roca fosfórica procedente de Riecito, que formaron en conjunto las condiciones favorables (granulometría, pH y buena aireación) para el desarrollo de las plántulas.

Esta diferencia en la masa de materia verde entre ambas condiciones se justifica en la velocidad de elución del hidrogel de PAAm/PHB, la cual evidenció ser mayor comparado con el hidrogel de P(AAm-co-AI). Ya se destacó que el carácter hidrófobo del poliéster generó que el agua saliera más rápido del hidrogel a la planta, lo que se evidenció en un mayor contenido de materia verde.

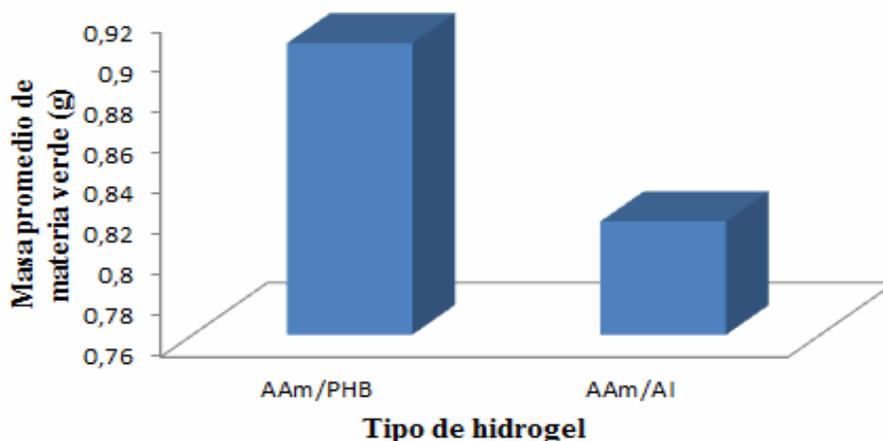


Figura 52. Determinación de materia verde en las plántulas de tomate que crecieron durante 30 días en contacto con la mezcla de suelo ácido/roca fosfórica/hidrogel.

En la figura 53 se muestra la cantidad de masa promedio de materia seca

contenida en las plántulas de tomate en las condiciones 4 y 5, se observó nuevamente que en la condición 4 se obtuvo una mayor masa promedio de materia seca, a pesar de que el hidrogel de P(AAm-co-AI) posee una mayor capacidad de retención de agua con respecto al hidrogel de PAAm/PHB, pero se evidenció que con el hidrogel que contenía PHB la planta secaba más rápido los alrededores del hidrogel (Figura 51).

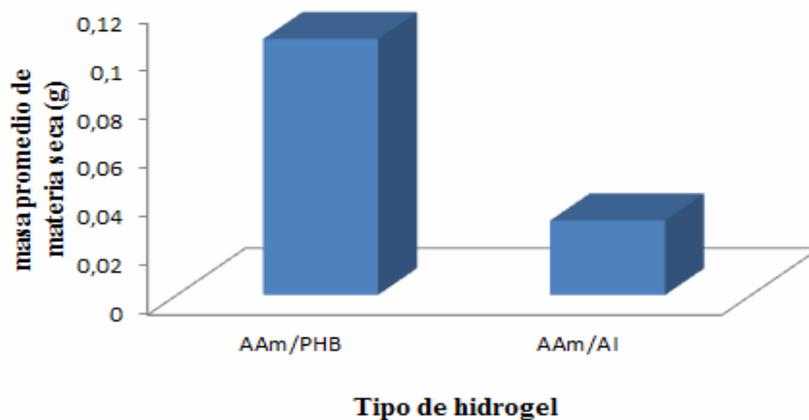


Figura 53. Determinación de materia seca en la raíz de las plántulas de tomate que crecieron durante 30 días en contacto con la mezcla de suelo ácido/roca fosfórica/hidrogel.

En resumen, los resultados evidenciaron lo siguiente: el suelo de la zona de Marigüitar posee mejores condiciones agrícolas con respecto al suelo de la zona de San Agustín y esto se vio reflejado en el crecimiento de las plántulas de tomate, también se vió favorecido el uso del hidrogel de PAAm/PHB, 90/10 debido al carácter hidrofóbico del PHB que acelera la elución de agua hacia la raíz de las plántulas.

CONCLUSIONES

Se logró optimizar la síntesis de hidrogeles homopolímeros de poliacrilamida y copolímeros obtenidos con la participación del ácido itacónico: poli(acrilamida-co-ácido itacónico) por vía calentamiento convencional y mediante irradiación de microondas. La eficiencia de las síntesis por ambos métodos fue corroborada en los espectros IR-TF obtenidos para cada hidrogel, así como en las medidas del grado de hidratación o hinchamiento. También la caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la morfología de estos hidrogeles permitió corroborar la relación absorción-tamaño de poros postulada.

También se logró optimizar la síntesis de hidrogeles de tipo redes interpenetradas de poli(AAm)/PHB vía tradicional y por irradiación de microondas, usando dos proporciones de PHB. Se establecieron diferencias importantes entre las estructuras de los hidrogeles copolímeros y los de redes interpenetradas, mediante la determinación comparativa de la capacidad de absorción de dichos hidrogeles.

Se puede afirmar que al sintetizar hidrogeles por irradiación de microondas se obtienen resultados similares y, en algunos casos, mejores que los hidrogeles obtenidos a partir de calentamiento convencional. Para fines de producción es ventajoso, ya que se sintetizan los hidrogeles en tiempos más cortos.

El análisis y caracterización de los suelos utilizados en este trabajo reveló que el suelo de la zona de Marigüitar posee una mayor capacidad de intercambio catiónico en comparación con el suelo de la zona de san Agustín, pero el segundo posee una mayor cantidad de calcio y fósforo disponible.

El crecimiento de las plántulas solo se produjo en el suelo de Marigüitar, donde el hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB tuvo un mejor desempeño en el crecimiento de las mismas, debido al carácter hidrófobo del PHB que favoreció la elución del agua por parte de este y al fósforo proveniente de la roca fosfórica.

El estudio de los contenidos de materia verde y materia seca medidos a partir de las plántulas cosechadas después de 30 días de incubación de los hidrogeles en la mezcla

suelo ácido/roca fosfórica, reveló que las mejores condiciones de crecimiento para las plántulas fueron la Condición 4 (que contenía hidrogeles de PAAm/PHB 90/10 sintetizado por microondas) y la Condición 5 (con hidrogeles de P(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado por microondas).

En la mezcla de suelo ácido de la zona de Marigüitar y roca fosfórica procedente de Riecito, se conjugaron las condiciones más favorables (granulometría, pH y buena aireación) para el desarrollo de las plántulas.

RECOMENDACIONES

Determinar el fósforo disponible en los suelos luego de la incubación haciendo uso de la CIC.

No dejar secar el suelo para evitar la cementación.

Se deben cultivar frutos más fuertes.

Determinar el potencial agronómico de la planta.

Mejorar el diseño experimental de la incubación: agregar suelo sin hidrogel, agregar suelo no ácido y sembrar plantas germinadas en lugar de semillas.

Experimentar con hidrogel sintetizado convencionalmente a tiempos equivalentes al de microondas (20 min).

Profundizar en el efecto del AI en las propiedades del hidrogel.

Realizar un análisis estadístico de las medidas de materia verde y materia seca.

Extender la síntesis del hidrogel a un reactor de microondas.

BIBLIOGRAFÍA

Aradilla, D. Puyol, R. y Coda, F. La química de la radiación de microondas. 2009. *Técnica Industrial*. 55:56

Arredondo, A y Londoño, M. 2009. Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos. *Revista Ingeniería Biomédica*, 3: 83-94.

Bejarano, L. 2007. Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli(ácido acrílico) y ácido maleico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente. Cumaná.

Cann, M. 2010. Microwave heating as a tool for sustainable chemistry. CRC. Press. 53-55.

Chapman, H. y Pratt, P. 1991. Métodos de análisis para suelos, plantas y aguas. México trillas.

Contreras, D. 2012. Evaluación de la capacidad de absorción y liberación de calcio, fósforo y fertilizante (NPK) en hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en suelos ácidos. Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente. Cumaná.

Corrales, F.; Valderruten, N. y Muñoz, F. 2006. Síntesis y estudio de hidrogeles de acrilamida/ácido metacrílico y sus aplicaciones en la liberación de fármacos. *El Hombre y La Máquina*, 27: 100-105.

Escobar, J.; Zaldivar, D.; Agüero, L.; Fernandez, S. y Katime, I. 2001. Liberación de cefaloxina sódica a partir de hidrogeles de copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido metacrílico). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4: 1-10.

Frómata, E. 1988. Determinación del efecto del cultivo continuado de la caña de azúcar sobre algunas características de un suelo ferralítico. Informe de etapa, INCA, 26p.

García, A. 2008. Síntesis y absorción de polímeros de redes expandibles de acrilamida, ácido maleico y ácido itacónico y sus interacciones con el Ca^{2+} . Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente. Cumaná.

Gómez, M.; Rivera, J. Mendoza, A.; Robledo, J; Díaz, N. y Terres E. 2007. Degradación térmica y enzimática de redes poliméricas interpenetradas. *Revista*

Iberoamericana de Polímeros, 8: 363-373.

González, E. y González, F. 2009. Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono. *Universitas Scientiarum*, 13: 258-266.

González, N.; Prin, J.; Benítez, J.; Ramírez, A.; García, A.; Ramírez, M.; Sabino, M. y Rojas de Gascue, B. 2011. Estudio de la cinética de difusión en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida-co-ácido acrílico con turba y almidón vía calentamiento convencional y bajo radiación de microondas. *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 32: 136-144.

Hoare, T. y Kohane, D. 2008. Hydrogels in drug delivery: progress and challenges. *Polymer*, 49: 1993-2007.

Kappe, C y Shishkin, O. 2000. Microwave assisted polymer synthesis. *Tetrahedron*. 56: 1859-1862.

Katime, I. 2009. Síntesis y polimerización radical de algunos derivados del ácido itacónico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 10: 131-142.

Katime, I.; Katime, D. y Katime, O. 2004. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Katime, I.; Novoa, R. y Diaz de Apodaca, E. 1999. Hidrogeles inteligentes. *Polymer Testing*. 18: 519-521.

Katime, I. y Rodríguez, E. 2001. Absorption of metal ions and swelling properties of poly(acrylic acid-co-itaconic acid) hydrogels. *Journal of Macromolecular Science Pure and applied Chemistry*, 38: 593-558.

Katime, I.; Rodríguez, E. 1999. Liberación controlada de fármacos utilizando hidrogeles biocompatibles. *Macromol. Sci Pure Appl. Chem.* 38: 543-548.

Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B y Westman, J. 2002. Microwave assisted organic synthesis. *Tetrahedron report*. 62: 586-589.

Lenz, R. and Marchesaault, R. 2005. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules*, 6: 1-8.

Marcasuzaa, P.; Reynaud, S.; Grassl, B.; Preud'homme, H.; Desbrières, J.; Trchobà, M.; Donard, O. 2011. Microwave synthesis: An alternative approach to synthesize conducting end-capped polymers. *Polymer*. 52: 33-39.

Matzelle, T. and Reichelt, R. 2008. Review: Hidro-,micro- and nanogels studied by complementary measurements based on sem and sfm. *Acta Microscópica*, 17: 45-61.

Mohsin, M. 1987. Caracterización química, mineralogical y evaluación del

potencial agronómico de tres rocas fosfóricas de diferentes yacimientos venezolanos. Trabajo para ascender a la categoría de Profesor Titular. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Navarro, G. y Navarro, S. 2003. Química Agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida. Segunda Edición. Mundi-Prensa. 99-104.

Niyazi, B.; Filiz, S. and Mustafa G. 2004. Hidrogels prepared by crosslinking copolymerization of N-allyl maleamic acid with acrylamide and acrylic acid. *Designed Monomers and Polymers*. 7: 261-267.

Ortiz, E.; Cruz, R.; Gómez, J.; Mendoza, A. y Morales, A. 2006. Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7: 247-253.

Pinzón, N.; Espinoza, A.; Perilla, J.; Hernáez, E. y Katime, I. 2002. Modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3: 38-52.

Povea, M.; Rigñak, J.; Rivero, N. y Peniche, C. 2008. Síntesis y caracterización de hidrogeles biocompatibles interpenetrados de quitosano y poliacrilamida. *Revista CENIC. Ciencias químicas*, 39: 70-74.

Povolo, F.; Hermida, E.; Miyazaki, S. y Quagliano, J. 2000. Tracción de películas de polímeros biodegradables. *Jornadas SAM 2000-IV Coloquio latinoamericano de Fractura y Fatiga*, 1: 1107-1112.

Ramírez, A.; Benítez, J.; Contreras, D.; Guzmán, P. y Rojas de Gáscue, B. 2011. Interacciones de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) estudiadas en soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12: 308-316.

Rodríguez, R. 2010. Estudio de polímeros hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida, quitosano y diferentes ácidos. Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente. Cumaná.

Rojas de 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 tipos hidrogeles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 5: 17-18.

Rojas de Gáscue, B.; Ramírez, M.; Aguilera, R.; Prin, J. y Torres C. 2006. Los hidrogeles poliméricos como potenciales reservorios de agua y su aplicación en la germinación de semillas de tomates en diferentes tipos de suelos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7: 200-203.

Rojas de Gáscue, B.; Prin, J.; Ramírez, M.; García, A.; Arenas, F.; Aguilera, R. y Katime, I. 2008. Síntesis y caracterización de hidrogeles copoliméricos obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico y ácido acrílico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9: 158-163.

Rojas de Gáscue, B.; Ramírez, M.; Aguilera, R.; García, A.; Prin, J.; Lias, J.; Torres, C. e 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. Tec. ING.LUZ*, 30: 74-84.

Rojas, L.; El halah, A.; Contreras, J.; Romero, M.; Rangel, E. y López, F. 2011. Estudio preliminar de la copolimerización de acrilamida con el itaconato de mono y dimetoxietilo. *Avances en Química*, 6: 21-28.

Rudzinski, E.; Dave, A.; Vaishnav, U.; Kumbar, S. and Aminabhavi, T. 2002. Hydrogels as controlled release devices in agriculture. *Designed Monomers and Polymers*. 5: 39-65.

Sáez, V. Hernández, E. y Angulo, L. 2003. Liberación controlada de fármacos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4:21-28.

Vallejo, B.; Barbosa, H.; Cortés, C y Espinosa, A. 2005. Evaluación de la liberación de un principio activo para acondicionamientos de suelos desde comprimidos matriciales con base en un hidrogel de acrilamida. *Revista Colombiana de Ciencia, Química y Farmacia*, 34: 155-167.

Villarroel, H. 2009. Estudio de los polímeros hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida con el biopolímero poli(3-hidroxibutirato) y el ácido acrílico. Trabajo de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente. Cumaná.

Villarroel, H.; Bolívar, G.; Rojas de Gáscue, B.; Ramírez, M.; Rojas, L.; Prin, J. L. y Katime, I. 2010. Síntesis, absorción de sales, propiedades térmicas y morfología de hidrogeles de tipo semi-IPN obtenidos a partir de poli(acrilamida)/poli(3-hidroxibutirato). *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 6: 625-631.

Villarroel, H.; Rojas de Gáscue, B.; Gonzalez, N.; Rodríguez, R.; Prin, J. y García, A. 2009. Síntesis y estudio de hidrogeles semi-IPN obtenidos a partir de acrilamida y poli(3-hidroxibutirato). *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2: 99-100.

Zhao, Z. Li, Z. Xia, Q. Bajalis, E. Xi, H. and Lin, Y. 2008.. Swelling/deswelling kinetics of PNIPAAm hydrogels synthesized by microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 142: 263-270.

Zulaga, F.; Valderruten, N. y Muñoz, F. 2006. Síntesis y estudio de hidrogeles de

acrilamida metacrílico y su aplicación en la liberación de fármacos. *El hombre y la Máquina*, 27: 100-107.

APÉNDICE

Apéndice A

Cálculo del porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles sintetizados.

Para esto se usó la siguiente ecuación:

$$\%H = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

Donde m es la masa del hidrogel al estar en contacto con el agua en un tiempo t y m_0 es la masa del hidrogel seco (xerogel).

Para el hidrogel de P(AAm-co-AM) 90/10 microondas con 1% de agente entrecruzante a los 4320 minutos se tiene:

$$\%H = \frac{3,2594 - 0,1007}{0,1007} \times 100 = 3093,40\%$$

Los demás cálculos para los demás hidrogeles se realizaron de igual forma en agua destilada y en solución de calcio.

Tabla A1. Porcentaje de hidratación a diferentes tiempos de los hidrogeles de P(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado vía microondas.

Tiempo (min)	Masa₁ (g)	Masa₂ (g)	%H promedio
0	0,1007	0,1009	0
5	0,1988	0,1908	93,25
10	0,2655	0,2457	153,57
15	0,3168	0,2895	200,74
20	0,3576	0,3437	247,86
30	0,4516	0,4531	348,75
40	0,5431	0,5428	438,64
50	0,6403	0,63	530,10
60	0,7118	0,7017	601,14
80	0,9686	0,9094	831,54
100	1,1549	1,0187	978,17
120	1,391	1,2401	1205,10
140	1,576	1,299	1326,09
170	1,8131	1,5412	1563,83
200	1,9752	1,7674	1756,44
230	2,0731	1,9453	1893,25
260	2,1875	2,0792	2016,41
320	2,3635	2,4552	2290,22
380	2,5137	2,7194	2495,78
1440	2,8129	2,8808	2724,25
2880	2,9454	2,9121	2805,50
3456	3,1665	3,1013	3009,02
4320	3,2594	3,1785	3093,40

Tabla A2. Porcentaje de hidratación a diferentes tiempos de los hidrogeles de PAAm/PHB 90/10 sintetizado vía microondas.

Tiempo (min)	Masa₁ (g)	Masa₂ (g)	%H1	%H2
0	0,1	0,0999	0	0
5	0,1588	0,1552	58,81	55,35
10	0,1852	0,1835	85,23	83,68
15	0,2079	0,2099	107,90	110,11
20	0,2297	0,2252	129,75	125,42
30	0,2631	0,2551	163,17	155,35
40	0,2953	0,2833	195,33	183,58
50	0,3241	0,3076	224,16	207,90
60	0,3508	0,3319	250,83	232,23
80	0,4105	0,3812	310,52	281,58
100	0,473	0,4383	373,00	338,73
120	0,5307	0,494	430,70	394,49
140	0,5825	0,5461	482,51	446,64
170	0,6592	0,621	559,24	521,62
200	0,7416	0,6966	641,63	597,29
230	0,817	0,7788	717,45	679,57
260	0,897	0,8543	797,90	755,15
320	1,0031	0,9756	903,11	876,57
380	1,1081	1,073	1008,12	974,07
1440	1,7924	1,7931	1692,46	1694,89
2880	1,936	1,9295	1836,01	1831,43
3456	1,9683	1,9728	1868,33	1874,77
4320	1,9979	1,9856	1897,95	1887,58

Tabla A3. Porcentaje de hidratación a diferentes tiempos de los hidrogeles de PAAm 100/0 sintetizado vía microondas.

Tiempo (min)	Masa ₁ (g)	Masa ₂ (g)	%H1	%H2
0	0,1002	0,101	0	0
5	0,1551	0,1603	54,79	58,71
10	0,1838	0,191	83,43	89,10
15	0,207	0,2105	106,58	108,41
20	0,2257	0,2297	125,24	127,42
30	0,2566	0,2332	156,08	130,89
40	0,29	0,3055	189,42	202,47
50	0,3244	0,3309	223,75	227,62
60	0,371	0,3815	270,25	277,72
80	0,4308	0,4492	329,94	344,75
100	0,4836	0,4973	382,63	392,37
120	0,5297	0,5407	428,64	435,34
140	0,5692	0,5833	468,06	477,52
170	0,6182	0,6402	516,96	533,86
200	0,6612	0,6813	559,88	574,55
230	0,7067	0,7225	605,28	615,34
260	0,7587	0,7699	657,18	662,27
320	0,8144	0,8394	712,77	731,08
380	1,011	1,0617	908,98	951,18
1440	1,1285	1,1411	1026,24	1029,80
2880	1,1295	1,149	1027,24	1037,62
3456	1,1395	1,1505	1037,22	1039,10
4320	1,1399	1,1525	1037,62	1041,08

Apéndice B

Cálculo de la constante cinética de rapidez (k) y el contenido de agua en el equilibrio (m_{∞}).

Para determinar estos parámetros cinéticos se hizo uso de la siguiente ecuación establecida por Schoot:

$$\frac{t}{\%W} = \frac{1}{\%W} t + \frac{1}{K\%W_{\infty}^2}$$

Donde t es el tiempo y %W es el porcentaje de la máxima cantidad de agua absorbida por parte del hidrogel.

K es la constante cinética de rapidez de absorción de agua. De esta manera, al graficar t/W_{∞} en función de t, se obtuvo una recta cuya pendiente (m) es igual a

$$m = \frac{1}{\%W_{\infty}}$$

$$b = \frac{1}{k\%W_{\infty}^2}$$

Al despejar k se tiene:

$$k = \frac{1}{b\%W_{\infty}^2}$$

Para el hidrogel de P(AAm-co-AI) 90/10 microondas se realizaron los cálculos.

Al graficar $t/\%W$ vs t , se obtuvo la ecuación de la recta:

$$y=0,0103x+0,0601$$

Siguiendo se tiene:

$$0,0103 = \frac{1}{\%W}$$

$$\%W = \frac{1}{0,0103} = 97,09\%$$

La capacidad máxima de fluido absorbido

$$0,0601 = \frac{1}{k\%W_{\infty}^2}$$

Despejando y realizando el cálculo de k se obtiene:

$$k=1,06 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

la ley de Fick se calculó con la siguiente fórmula:

$$F = \frac{m_t}{m_{\infty}} = kt^n$$

Para esto se realizó el gráfico de $\ln(m_t/m_{\infty})$ vs $\ln t$, el cual produjo una ecuación de la recta denotada por:

$$y=0,6564X-4,091$$

$$n= 0,6564$$

$$\ln k= -4,091$$

$$K= e^{-4,091} = 1,7 \times 10^{-2}$$

El coeficiente de difusión se calculó de la siguiente manera, luego de graficar m_t/m_∞ vs $t^{1/2}$ se obtuvo la siguiente ecuación lineal:

$$y = 0,01048X + 0,2015$$

Utilizando la ecuación:

$$m = \frac{4D^{1/2}}{\pi^{1/2}L}$$

Despejando D de la ecuación y conociendo los demás valores se procedió a realizar el cálculo y se obtuvo un valor de D igual a:

$$D = 6,56 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$$

Los cálculos para los demás hidrogeles se realizaron de igual forma.

Apéndice C

Preparación de una solución de nitrato de calcio la cual se utilizó para observar la capacidad de absorción de iones por parte de los hidrogeles:

Se procedió a realizar los cálculos de la masa necesaria de nitrato de calcio tetrahidratado para preparar una solución de concentración $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\frac{20 \text{ mg Ca}^{2+}}{1 \text{ l soluc.}} = \frac{0,020 \text{ g Ca}^{2+}}{1000 \text{ ml}}$$

$$\text{g Ca}^{2+} = 0,20 \text{ g en } 1000 \text{ ml}$$

Los gramos de nitrato de calcio tetrahidratado que se pesaron para preparar la solución, fueron:

$$M \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 236,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M \text{ Ca}^{2+} = 40,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{g Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \frac{236,08 \text{ g Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} * 0,02 \text{ g Ca}^{2+}}{40,08 \text{ g Ca}^{2+}}$$

$$\text{g Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 0,118 \text{ g}$$

Se requieren de 0,118 g de nitrato de calcio tetrahidratado para preparar 1 litro de solución a una concentración de 20 mg l^{-1} .

Realmente se pesaron 0,1175 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	Evaluación de hidrogeles sintetizados vía tradicional y vía microondas a partir de acrilamida, ácido itacónico y el biopolímero poli(3-hidroxi-butirato) aplicados en suelos ácidos
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Pablo José Guzmán Rengel	CVLAC	15288571
	e-mail	pablojguzmanr@gmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Hidrogeles
Convencional
Microondas
Suelos

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

La síntesis de hidrogeles homopolímeros de poliacrilamida y copolímeros poli(acrilamida-co- ácido itacónico), por vía calentamiento convencional y mediante irradiación de microondas, se logró optimizar. El hidrogel de P(AAm-co-AI) obtuvo mayor grado de hinchamiento (9995% para la proporción AAm/AI, 80/20 vía convencional y para la proporción 90/10: 1793% vía convencional y 3093% por microondas). También se logró optimizar la síntesis de hidrogeles de tipo redes interpenetradas de poli(AAm)/PHB, vía tradicional y por irradiación de microondas, que absorbieron menor proporción de agua. Para efectos comparativos en el hidrogel de PAAm se midieron 924% para el sintetizado por microondas y 749% para el sintetizado vía convencional. Vale destacar que a medida que se aumentó la concentración de ácido itacónico para formar el hidrogel copolímero de 10 a 20% el hidrogel se fracturó, de igual forma ocurrió con el hidrogel de PAAm/PHB 80/20 sintetizado por microondas. La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la morfología de estos hidrogeles permitió corroborar la relación absorción-tamaño de poros postulada; Presentando el mayor tamaño promedio (26,6 μm) el hidrogel de P(AAm-co-AI) alimentado con 20% de AI y sintetizado por microondas. El de menor tamaño se obtuvo en el hidrogel de PAAm sintetizado vía microondas, el cual fue de 1,25 μm . El análisis y caracterización de los suelos utilizados en este trabajo reveló que el suelo de la zona de Marigüitar posee una mayor capacidad de intercambio catiónico en comparación con el suelo de la zona de san Agustín, aunque el segundo posee una mayor cantidad de calcio y fósforo disponible. No obstante, el crecimiento de las plántulas solo se produjo en el suelo de Marigüitar, donde el hidrogel semi-IPN de PAAm/PHB tuvo el mejor desempeño, debido al carácter hidrófobo del PHB que favoreció la elución del agua por parte de éste, y su mayor absorción por parte de la planta. Las mejores condiciones de crecimiento para las plántulas fueron la Condición 4 (que contenía hidrogeles de PAAm/PHB 90/10 sintetizado por microondas) y la Condición 5 (con hidrogeles de P(AAm-co-AI) 90/10 sintetizado por microondas). En estas condiciones los hidrogeles estaban contenidos en la mezcla de suelo ácido de la zona de Marigüitar y roca fosfórica procedente de Riecito, que formaron en conjunto las condiciones más favorables (granulometría, pH y buena aireación) para el desarrollo de las plántulas.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Blanca Rojas de Gásque	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
Mohammad Moshin	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
Asdrúbal Cedeño	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	5703422
	e-mail	asjece@gmail.com
	e-mail	
Wilmer Sánchez	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	Wilmersanchez19@yahoo.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2013	06	11

Lenguaje: Spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS_PG	Application/word

Alcance:

Espacial: Universal (Opcional)

Temporal: Intemporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

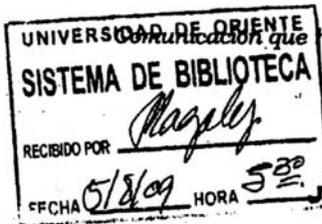
Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.



Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUNVELO
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso-6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : "los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización".


Pablo J. Guzmán R.


Dra. Blanca Rojas de Gáscue
 Tutor


Dr. Mohammad. Moshin
 Co-tutor


Dr. Asdrubal Cedeño
 Jurado principal


Lcdo. Wilmer Sánchez
 Jurado Principal


Comisión de Tesis

