



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

ESTUDIO DE HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y
QUITOSANO CARGADOS CON PESTICIDA

JESUS ENRIQUE HERNÁNDEZ FLORES

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

CUMANÁ, 2020



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

ESTUDIO DE HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y
QUITOSANO CARGADOS CON PESTICIDA
(Modalidad: Tesis de grado)

JESUS ENRIQUE HERNÁNDEZ FLORES

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

CUMANÁ, 2020

ESTUDIO DE HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y
QUITOSANO CARGADOS CON PESTICIDA

APROBADO POR:

Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora

Dr. Arnaldo Ramírez
Coasesor

Jurado principal

Jurado principal

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTO	II
LISTA DE TABLAS	III
LISTA DE FIGURAS.....	IV
RESUMEN	VI
INTRODUCCIÓN	1
Absorción y liberación controlada de agroquímicos en hidrogeles	1
Hidrogeles y sus características	3
Hidrogeles en aplicaciones del área agrícola.....	5
Hidrogeles semi-interpenetrados de acrilamida con quitosano	7
METODOLOGÍA	12
Reactivos.....	12
Síntesis de los hidrogeles de copolímeros de poli(AAm-co-AAc) e hidrogeles semi-interpenetrados de poli(AAc-co-AAc)/Q.....	12
Determinación del grado de hidratación de los hidrogeles.....	14
Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR).....	17
Determinación de liberación del Paraquat, mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV- visible).....	17
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
Cinética de hinchamiento de los hidrogeles	18
Caracterización de los hidrogeles mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) utilizando el dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR).....	33
Estudio del Sistema polímero-pesticida.....	44
Liberación de Paraquat mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV-visible)....	46
CONCLUSIONES	52
BIBLIOGRAFIA	54
HOJAS DE METADATOS	60

DEDICATORIA

A:

Dios principalmente y sobre todas las cosas, por haberme guiado en cada paso de este largo camino.

Mis padres, Olenys Flores y Aquiles Hernández, quienes me brindaron todo su apoyo en todo momento y motivación para la culminación de esta carrera.

Mis compañeros de Laboratorio de Polímeros del IIBCAUDO: Luis Montaña, Rebeca Velásquez, Yesenia Suarez, Arturo Jimenez y Jelisbet Mago por brindarme sus asesoramientos y orientaciones dentro de esta área de trabajo.

Mis compañeros de estudios: Emmanuel Bernal, Geisania Gonzales, Alexander Guevara, Carlos Layas, Yuherlyn Frontado, Víctor Marcano, Nilson Guzmán, Mairim Morales, Jesús Blanco, Samuel Bolívar, Omar Subero y Yuleida Sánchez, por brindarme su compañerismo en todo momento.

AGRADECIMIENTO

A:

El Departamento de Química de la Universidad de Oriente y al Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA-UDO) por facilitarme sus instalaciones y brindarme todas las herramientas necesarias para la culminación de este trabajo.

La Dra. Blanca Rojas de Gáscue, por brindarme todo su apoyo en su asesoría, dedicación, comprensión y orientación durante la realización de este trabajo de investigación.

El Dr. Arnaldo Ramírez, por su apoyo, dedicación y asesoría en el área de la cinética de los hidrogeles.

A todo el personal que hace vida en la Escuela de Ciencias especialmente en el Departamento de Química por permitir utilizar estos espacios para toda mi formación profesional.

Y demás personal docente que contribuyeron con mi formación profesional: Blanca Rojas de Gáscue, Edgar Márquez, Fernando Mago, Jesús Lezama, Albertina Ferreira, Rita Tenía, Ángel Marcano, Euclides Velazco y Shailili Moreno.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de hidrogeles.	13
Tabla 2. Proporciones de los monómeros de acrilamida (AAM) y ácido acrílico (AAc) que se utilizaron en la síntesis.....	14
Tabla 3. Parámetros cinéticos en agua desionizada obtenidos a partir de la ecuación de Schott.	24
Tabla 4. Parámetros cinéticos utilizando como medio Paraquat obtenidos a partir de la ecuación de Schott.	31
Tabla 5. Valor del exponente difusional en los diferentes tipos de hidrogeles semi- IPN de P(AAM-co-AAc)/Q.....	31
Tabla 6. Principales bandas de absorción del hidrogel de poli(acrilamida) (PAAM).....	35
Tabla 7. Principales bandas de absorción del hidrogel de poli(ácido acrílico) (PAAc). .	36
Tabla 8. Principales bandas de absorción del biogel de quitosano.....	39
Tabla 9. Principales bandas de absorción del pesticida Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo.....	41
Tabla 10. Medidas de la absorbancia de las alícuotas eluidas de los hidrogeles de PAAM/Q 100/50mg y P(AAM-co-AAc). 60/40/50mg para los diferentes intervalos de tiempo y su respectiva concentración.	48
Tabla 11. Medidas de la absorbancia de las alícuotas eluidas de los hidrogeles de P(AAM-co-AAc) 60/40/50mg y PAAc/Q 100/50mg para los diferentes intervalos de tiempo y su respectiva concentración.	49

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Porcentaje de bromacil liberado desde los hidrogeles de poli(ácido itacónico-co-acrilamida) con diferentes porcentajes de entrecruzante (Rojas et al., 2004).	6
Figura 2. Perfiles de la cantidad de pesticida liberado en función del tiempo para PAAm-MC a diferentes concentraciones de MC [14].	7
Figura 3. a) Estructura molecular de la quitina. b) Estructura molecular del quitosano (Sánchez et al., 2007).	8
Figura 4. Esquema de la síntesis de los hidrogeles semi-IPNs de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) con quitosano.	9
Figura 5. Concentraciones de los iones Mg^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} en las aguas residuales procedentes de la planta automotriz, antes y después de ser tratadas con los dos diferentes tipos de hidrogeles (Rojas de Gascue et al., 2011).	11
Figura 6. Isotermas de absorción de los diferentes copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) obtenidas en agua desionizada a una temperatura de 25 °C.	19
Figura 7. Interacciones de las moléculas de agua con el copolímero P(AAm-co-PAAc).	20
Figura 8. Hidrogel hidratado e hidrogel en su estado seco (xerogel) de P(AAm-co-AAc).	20
Figura 9. Reacción de: (a) la descomposición del iniciador, (b) formación de la especie activa y (c) inicio de la polimerización.	21
Figura 10. Representación de la reacción de adición del agente entrecruzante para la formación del hidrogel de PAAm.	22
Figura 11. Isotermas de absorción de los diferentes copolímeros semi-IPN de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) obtenidas en agua desionizada a una temperatura de 25 °C. (El recuadro pequeño corresponde a los copolímeros antes de ser interpenetrados con Q, compárense las diferencias en los valores de absorción).	23
Figura 12. Isotermas de absorción de los diferentes copolímeros semi-IPN de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) obtenidas al sumergir las pastillas en el pesticida (Paraquat) a temperatura ambiente.	25
Figura 13. Hidrogel de PAAm/Q hidratado con Paraquat (hidrogel hidratado (izquierda) xerogel (derecha)	25
Figura 14. Posibles interacciones del Paraquat con la matriz de PAAm/Q.	26
Figura 15. Isotermas de absorción de los hidrogeles PAAm/Q en agua y en pesticida (Paraquat).	27

Figura 16. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hinchamiento en Paraquat para los diferentes tipos de hidrogeles de P(AAm-co-AAc)/Q. (Q= 50 mg) ...	28
Figura 17. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hinchamiento en agua para determinar el exponente difusional en los diferentes tipos de hidrogeles de P(AAm-co-AAc)/Q.....	29
Figura 18. Comparación de los porcentajes de hinchamiento de los hidrogeles de PAAm y PAAm/Q en agua desionizada.	32
Figura 19. Comparación de los porcentajes de hinchamiento de los hidrogeles de PAAm/Q utilizando como medio agua y Paraquat.	32
Figura 20. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida).....	34
Figura 21. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(ácido acrílico).	36
Figura 22. Espectro infrarrojo del biogel de quitosano.	38
Figura 23. Espectro infrarrojo del pesticida (Paraquat).....	41
Figura 24. Espectro infrarrojo del hidrogel de redes semi-IPN de PAAm/Q.....	43
Figura 25. Redes poliméricas del hidrogel de PAAm/Q.	43
Figura 26. Espectro infrarrojo del hidrogel de redes semi-IPN de PAAc/Q.	44
Figura 27. Comparación de los espectros infrarrojos del pesticida y del hidrogel de PAAc cargado con el pesticida.	45
Figura 28. Acercamiento de la zona II de los espectros del pesticida y del hidrogel de PAAc cargado con pesticida.	46
Figura 29. Curva de calibración de las soluciones patrones de pesticida construida a partir de sus medidas por espectroscopia UV-visible.....	47
Figura 30. Medidas sobre la liberación del pesticida (Paraquat) a partir de los hidrogeles semi-IPN hacia el agua desionizada.	51

RESUMEN

Se sintetizaron dos tipos de hidrogeles: copolímeros de poli(AAm-co-AAc), a partir de los monómeros (AAm) y ácido acrílico (AAc), e hidrogeles semi-interpenetrados incorporando polímero de quitosano (Q). Los hidrogeles semi-IPN se sintetizaron a partir de los hidrogeles de PAAM y PAAc y P(AAm-co-AAc), cuyas pastillas secas (xerogeles) fueron sumergidas en una solución de Q, para obtener las mezclas de poli(AAc-co-AAc)/Q. Se determinó el grado de hidratación de los hidrogeles gravimétricamente a temperatura ambiente. La estructura química de los hidrogeles se comprobó a partir del uso de Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) colocando directamente los xerogeles en un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR). Los xerogeles fueron cargados con una solución del pesticida Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo comercializado con el nombre de Paraquat o Gramoxone. Posteriormente las pastillas secas y cargadas se sumergieron en agua desionizada a temperatura ambiente para determinar la cantidad de pesticida liberado desde el hidrogel por espectroscopia ultravioleta visible (UV- visible). La isoterma con mayor grado de hidratación fue el copolímero P(AAm-co-AAc) 60/40, el cual presentó un porcentaje de hinchamiento cerca de 2000%, evidenciando que los grupos ácidos le proporcionan al hidrogel mayor capacidad de interaccionar con las moléculas de agua. Por el contrario, en los diferentes copolímeros semi-interpenetrados con quitosano la capacidad de absorción disminuyó considerablemente. El copolímero P(AAm-co-AAc)/Q 60/40/50 registró un porcentaje de hinchamiento alrededor de 750% menos en comparación con el mismo copolímero sin el quitosano, evidenciando que después de incluirse el quitosano domina la hidrofobicidad. Las isotermas de absorción realizadas en la solución de pesticida (Paraquat) arrojó una mayor absorción del hidrogel semi-interpenetrado de PAAM/Q. Este resultado indicó varias diferencias estructurales importantes en este sistema hidrogel-pesticida respecto a los demás hidrogeles. En general, el hinchamiento en el pesticida fue aproximadamente dos veces mayor que cuando se realiza en agua. Respecto a los parámetros cinéticos los hidrogeles de PAAM y PAAM/Q mostraron similares constantes de rapidez de absorción, mientras que los hidrogeles de PAAc, presentaron la menor k. Los cambios evidenciados en los espectros infrarrojo permitieron corroborar la incorporación efectiva del quitosano a las redes de los homopolímeros (PAAM y PAAc) y copolímeros. Por otra parte, en los espectros de los sistemas hidrogel/Pesticida, indicaron que el pesticida se incorporó efectivamente al hidrogel. Finalmente, los xerogeles cargados del pesticida (Paraquat), sumergidos en agua desionizada para favorecer el proceso de liberación del pesticida desde la matriz del polímero, al monitorearlo por uv, reflejaron que a medida que se aumentó la concentración de ácido acrílico en los hidrogeles la liberación fue menor.

INTRODUCCIÓN

Desde hace más de 20 años se han realizado ensayos que demuestran que el uso extensivo de materiales polímeros biodegradables para mejorar la capacidad de retención y liberación de cualquier sustancia en el suelo, favorece el crecimiento de las plantas, factor que mejora la actividad biológica y aumenta la producción agrícola. Una aplicación que está cobrando interés en la actualidad es el empleo de los polímeros en aplicaciones agrícolas, su uso permite la recuperación de zonas semiáridas o terrenos de cultivos abandonados y poco fértiles debido a las condiciones climatológicas o las diferentes plagas a los que éstos están expuestos. Pero, en aplicaciones que involucran cultivos, lo ideal es la incorporación de matrices poliméricas biodegradables, las cuales deben contar con una microestructura porosa y compatible con las células en crecimiento (Bajpai et al., 2008; Alcivar, 2020).

Absorción y liberación controlada de agroquímicos en hidrogeles

Los sistemas de dosificación controlada de principios activos, ya sean plaguicidas ofármacos, es una tecnología que ha venido a revolucionar las aplicaciones tanto en el control de plagas como en las aplicaciones médicas. Se han realizado diversas investigaciones sobre la liberación controlada y los mecanismos de liberación involucrados durante este proceso (Sáez et al., 2003; Moreno et al., 2017).

Stephenson y Karsa, (1996), estudiaron este tipo de sistemas, y sus resultados han permitido contar con un medio de dosificación en el lugar de acción, reproducible, efectivo y seguro. El desarrollo de esta tecnología se ha apoyado fundamentalmente en el comportamiento y propiedades de sistemas poliméricos naturales y sintéticos, los cuales son capaces de mantener una concentración óptima y un nivel adecuado de liberación del compuesto activo (Rojas de Gascue et al., 2004).

Algunos polímeros como la lignina, el alginato, el quitosano y los hidrogeles sintéticos han sido ampliamente utilizados para dosificar de forma controlada principios activos provenientes de los agroquímicos (Alcivar, 2020).

En productos farmacéuticos se han utilizado los hidrogeles de poli(vinil alcohol), para liberar controladamente atenolol, heparina indometacina entre otros. Asimismo, otras formulaciones similares han sido utilizadas para la liberación controlada de pesticidas (Stephenson y Karsa, 1996; Sáez et al., 2004).

Una de estas técnicas es la aplicación de formulaciones que liberen de forma controlada agroquímicos directamente en las zonas de cultivo. En estos sistemas, el agente activo se encuentra contenido dentro de una estructura polimérica, la cual evita la dispersión descontrolada del agente activo del agroquímico y mantiene la concentración del mismo dentro de los niveles de efectividad. Asimismo, decrecen las pérdidas del material durante su aplicación, se emplean cantidades menores y se reduce el número de aplicaciones (Pinzón et al., 2002).

Desde el punto de vista de los materiales, la tendencia es obtener sistemas inteligentes, cargados con el principio activo del pesticida o cualquier otro agroquímico, que respondan a estímulos del ambiente y puedan liberar su carga en el lugar, el tiempo y a la velocidad necesaria. Es así como en las últimas décadas los polímeros han recibido mucha atención para su aplicación en esta área dado que sus propiedades pueden ser diseñadas de acuerdo a los requerimientos que se deseen para atender las necesidades en la liberación del pesticida. Entre los polímeros, los hidrogeles han mostrado muy buenas propiedades para ser cargados con pesticidas, por ser biocompatibles y presentar propiedades de hinchamiento en medio acuoso, entre otras características de interés, lo que los perfila como una buena opción para ser usados en la liberación controlada de pesticidas (Ortiz et al., 2006).

En la aplicación como liberadores de sustancias químicas, los hidrogeles han sido ampliamente usados como portadores inteligentes de sustancias activas, y sus características físicas y químicas tales como la capacidad de hinchamiento, cinética de liberación, respuesta al ambiente o biodegradabilidad, han sido trabajadas por la ingeniería hasta niveles moleculares con el fin de lograr su optimización (Escobar et al., 2003; Benítez et al., 2018).

Con lo antes mencionado a continuación se presentan las características más destacadas de los hidrogeles como sistemas de liberación de pesticidas, como se ha reportado a través de trabajos de investigación en el mundo durante los últimos años. Además, se pretende mostrar las aplicaciones que en este campo se han alcanzado con éxito indicando los nuevos desarrollos que vienen y que motivan la investigación en esta área.

Hidrogeles y sus características

Un hidrogel es una red tridimensional conformada de cadenas flexibles de polímeros que absorben cantidades considerables de fluidos. Estos polímeros tienen unas características bien conocidas, como ser hidrófilos, blandos, elásticos e insolubles en agua además de que se hinchan en presencia de ella, aumentando apreciablemente su volumen, mientras mantienen la forma hasta alcanzar el equilibrio físico – químico. Adicionalmente, pueden tener gran resistencia mecánica, según el método con el que se obtengan. El carácter hidrófilo se debe a la presencia de grupos funcionales hidrófilos como son: OH, COOH, CONH, entre otros (Miyata et al., 2002; Benítez et al., 2015).

Los hidrogeles son materiales que pueden ser apropiados para aplicaciones en agricultura dado que pueden interactuar con los agroquímicos, ya que por un lado tienen tener buenas propiedades de biocompatibilidad, debido principalmente a su consistencia blanda, elástica y contenido de agua (Laya et al., 2017) . Por otro lado los hidrogeles después de la polimerización son inertes y su impacto al medio ambiente es poco. Y además, su característica de hinchamiento en medio líquido les aporta la propiedad de absorber, retener y liberar bajo condiciones controladas, algunas soluciones orgánicas (Escobar et al., 2003).

La capacidad de absorción de agua u otro fluido, determinada por el estado de equilibrio hinchado, se debe al balance que ocurre entre las fuerzas osmóticas, debidas al líquido que entra en la red, y las fuerzas que ejercen las cadenas poliméricas en oposición a esa expansión. El proceso de obtención del hidrogel determina la capacidad de hinchamiento que este tendrá dado que los espacios que se establezcan entre las redes

poliméricas flexibles que se formen en dicho proceso determinará la cantidad de fluido que el hidrogel pueda albergar. Esta flexibilidad a su vez se ha mostrado que es función de la masa molar, el grado de pureza del polímero y de su concentración en solución acuosa, además de dos factores propios como son el método físico o químico de síntesis. Para el método físico afecta la temperatura, el pH, entre otros. Y para el método químico, el entrecruzante y la fuerza de los enlaces que se generan. (Escobar et al., 2003, Lozinski y Plieva, 1998; González et al., 2018).

La cinética del hidrogel es una función de la velocidad de difusión entre otras cosas, la cual depende de las propiedades físicas del hidrogel, especialmente de su masa molar y de su solubilidad, además del área superficial, la geometría y la densidad de la membrana del hidrogel (Lozinski y Plieva, 1998; Benítez et al., 2018).

Como es de esperarse, en el proceso de liberación, el principio activo disuelto o encapsulado dentro del polímero hacia el medio externo, debe atravesar la barrera que supone la superficie del hidrogel, por lo cual las condiciones de estructura y forma de la superficie son un factor importante en la liberación. Este factor también se puede controlar desde la síntesis de la red polimérica e incluye el control del tamaño del poro (Urbina de Navarro et al., 2016). La formación de los poros depende, nuevamente, tanto de la masa molar como de la concentración inicial en la solución de formación del polímero (Lozinski y Plieva, 1998; Zerpa et al., 2017).

Para obtener polímeros hidrogeles se necesita realizar un método de síntesis donde se requiere la presencia del monómero que sea capaz de reaccionar, es decir, que sea al menos bifuncional. Esta funcionalidad es la que permite que una molécula se convierta en un eslabón de una cadena polimérica, por unión covalente con el eslabón anterior y el siguiente. Las moléculas pequeñas capaces de formar polímeros de adición, presentan una misma característica, son químicamente insaturadas. El mecanismo inicial puede ser una escisión homolítica para formar radicales libres. En este método además del monómero se necesita de un iniciador, que será el responsable de la formación de especies activas que van a iniciar la polimerización. El efecto total es que el doble enlace

se transforma en uno simple y la molécula aumenta de tamaño formando sucesivamente un polímero. Por otra parte es indispensable la utilización de un agente entrecruzante, ya que una característica de cualquier hidrogel es su estructura reticulada, dicho agente,

debe poseer varios grupos reactivos en su estructura, para así poder entrecruzar distintas cadenas poliméricas, siendo habituales compuestos tetras y hexafuncionales (Saez et al., 2003; González et al., 2018).

Todas las consideraciones anteriores determinan las propiedades físicas y químicas del hidrogel resultante y deben ser tomadas en el diseño, la síntesis y la aplicación de los sistemas poliméricos de liberación de sustancias activas. Hay que tener en cuenta estos aspectos, que es lo permitirá impulsar otras aplicaciones de esta nueva generación de biomateriales en las áreas médicas, farmacéuticas o como es el área agrícola, objeto de estudio del presente trabajo de tesis.

Hidrogeles en aplicaciones del área agrícola

El estudio de materiales con propiedades especiales que permitan la optimización y el aprovechamiento de los suelos, ha encontrado en los hidrogeles una potencial solución, siendo utilizados en terrenos desérticos para mantener la humedad, y también para combatir las diferentes plagas a las que están expuestos los cultivos (Sánchez et al., 2007; Alcivar, 2020).

El empleo de hidrogeles en aplicaciones agrícolas necesita de unos requerimientos mínimos, ya que no se puede utilizar al azar cualquier tipo de hidrogel sino que es necesario haber estudiado previamente sus respuestas al medio antes de su empleo (Rojas de Gascue et al., 2006). El uso inadecuado de los hidrogeles puede generar grandes pérdidas ambientales y económicas en el área agrícola (González et al., 2015).

Rojas et al., (2004), presentaron los resultados obtenidos en el estudio de la liberación controlada del pesticida conocido como bromacil, desde hidrogeles de poli(ácido itacónico-co-acrilamida). Estos materiales fueron sintetizados a partir de la

copolimerización de ácido itacónico y acrilamida en presencia de diferentes porcentajes de N,Nmetilenbisacrilamida (MBA) como agente entrecruzante. La liberación controlada de este plaguicida se realizó en un medio acuoso, a pH neutro. El bromacil se liberó completamente a los 4 días, mostrando diferencias poco significativas entre los hidrogeles preparados con distintas cantidades de MBA (figura 1). Sin embargo, el material que contenía 10 % del agente entrecruzante mostró la mayor velocidad de liberación del plaguicida. Finalmente, los resultados en la caracterización mediante termogravimetría indicaron que la polimerización fue completa y que no quedaron monómeros residuales que pudieran producir problemas de contaminación. Se observó además, que la carga de bromacil a los hidrogeles disminuyó su estabilidad térmica.

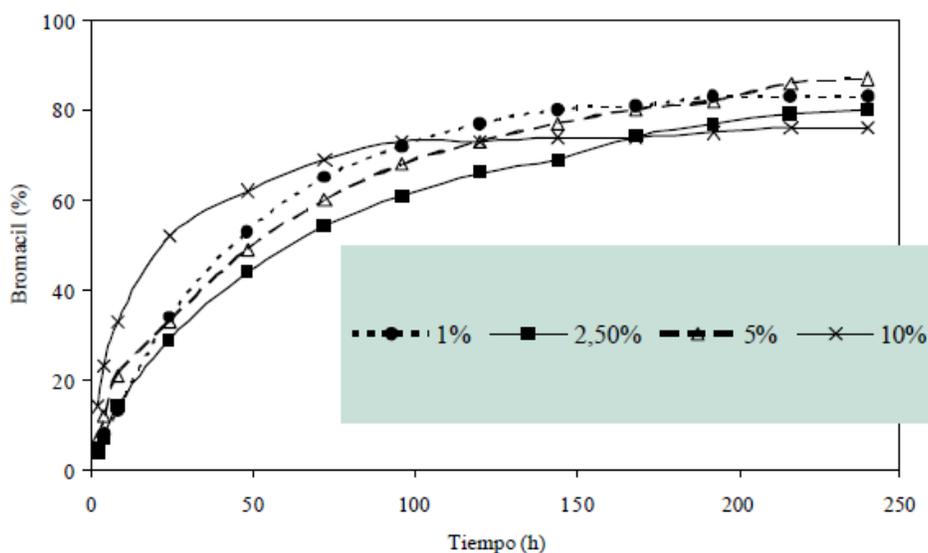


Figura 1. Porcentaje de bromacil liberado desde los hidrogeles de poli(ácido itacónico-co-acrilamida) con diferentes porcentajes de entrecruzante (Rojas et al., 2004).

En otro trabajo de investigación se obtuvieron hidrogeles biodegradables de poliacrilamida (PAAm) con metilcelulosa (MC) para utilizarlos como vehículo de liberación controlada de pesticida. La red polimérica de PAAm-MC se utilizó para estudiar las propiedades hidrofílicas de los hidrogeles variando la concentración de MC cargando el pesticida en solución acuosa. Los hidrogeles que contenían una concentración de 0,5% de MC fueron los que mostraron una mayor cantidad de

liberación controlada del pesticida y tenían mayor capacidad de absorción por lo tanto la cantidad liberada era mayor (figura 2) (Aouada, et al., 2011).

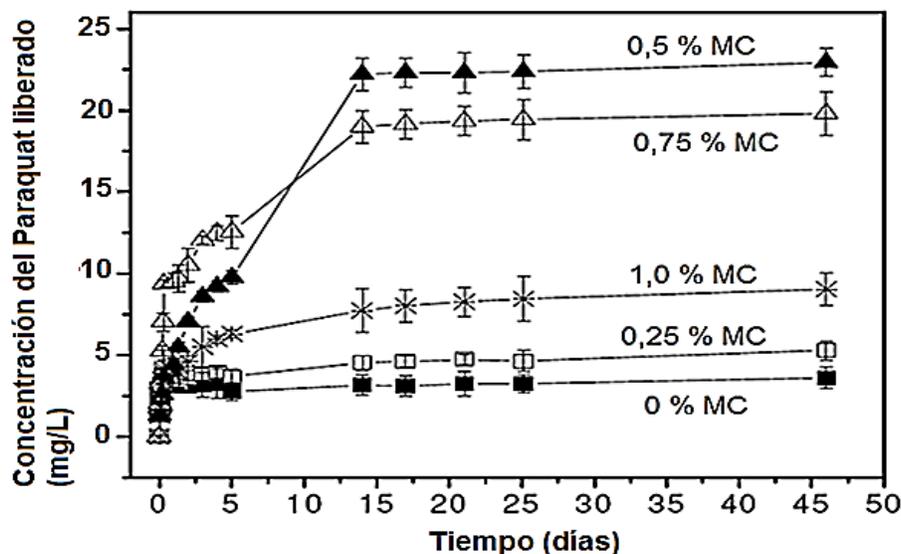


Figura 2. Perfiles de la cantidad de pesticida liberado en función del tiempo para PAAm-MC a diferentes concentraciones de MC [14].

Hidrogeles semi-interpenetrados de acrilamida con quitosano

En la síntesis de los hidrogeles, han cobrado interés la incorporación de las llamadas redes interpenetradas (IPN), las cuales han sido definidas como la combinación de dos o más polímeros reticulados que son sintetizados en forma simultánea en el mismo medio de reacción. Además han sido descritos como redes poliméricas que se mantienen unidas por los enredos permanentes que poseen. Estas redes IPN son sintetizadas de distintas formas, entre las que se encuentran los semi-IPN constituidos por una mezcla de polímeros en el que uno de ellos es entrecruzado en presencia de un polímero lineal. Este último es incorporado durante la síntesis del hidrogel, de manera que, durante la polimerización por adición, el polímero queda ocluido dentro de la red polimérica tridimensional (Delgado, 2017).

Se ha reportado que la estructura de los IPN y de los semi IPN suministra resistencia mecánica adicional a los hidrogeles y nuevas propiedades de absorción. Estos

materiales poseen propiedades mejoradas, como por ejemplo, la unión de comonomeros que brinden propiedades diferentes, donde uno de los componentes puede poseer sensibilidad al pH, mientras que el otro puede ser sensible a los cambios de temperatura (Delgado, 2017).

Existe actualmente un creciente interés en el desarrollo de aplicaciones de hidrogeles semi-interpenetrados, teniendo como base quitosano (figura 3.a), que es un polisacárido natural formado durante la desacetilación de la quitina en condiciones alcalinas, este presenta un potencial e interesante valor económico, debido a sus versátiles actividades biológicas y aplicaciones químicas, siendo biodegradable y biocompatible, pues no produce respuesta del sistema inmune y no es tóxico, características que, unidas a su naturaleza policationica, han estimulado su empleo en diversas aplicaciones biomédicas (Sánchez et al., 2007).

El quitosano se deriva de la quitina (figura 3.b), cuya estructura molecular presenta similitudes con la celulosa; la diferencia entre sus cadenas radica en el segundo carbono, el cual presenta un grupo acetamida en la quitina y un grupo hidroxilo en la celulosa. Básicamente la quitina es un polímero de cadena lineal formado por poli[β -(1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucopiranosas], con una alta masa molar; las principales fuentes de la quitina son los crustáceos marinos (Sánchez et al., 2007).

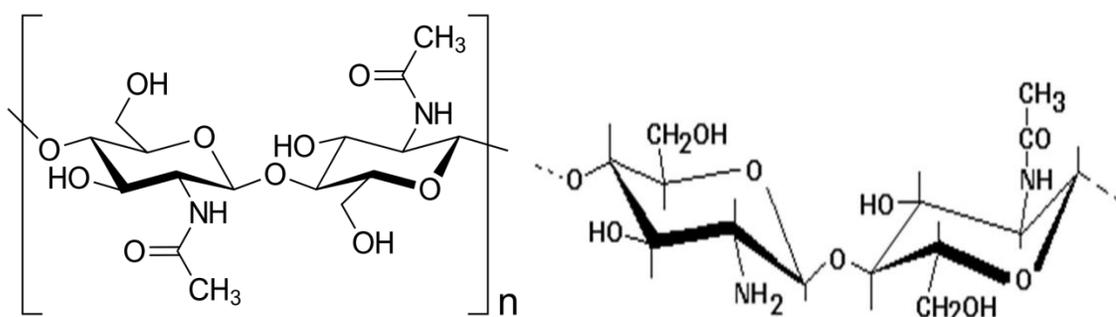


Figura 3. a) Estructura molecular de la quitina. b) Estructura molecular del quitosano (Sánchez et al., 2007).

El quitosano es un excelente formador de películas, pero estas poseen un limitado hinchamiento en agua. Sin embargo, mediante la preparación de mezclas o hidrogeles

semi-interpenetrados de quitosano con polímeros biocompatibles, hidrofílicos, como la poliacrilamida se obtienen matrices con una mayor capacidad de hinchamiento y propiedades mecánicas superiores, lo cual acrecienta sus potencialidades para aplicaciones agrícolas (figura 4) (Sánchez et al., 2007).

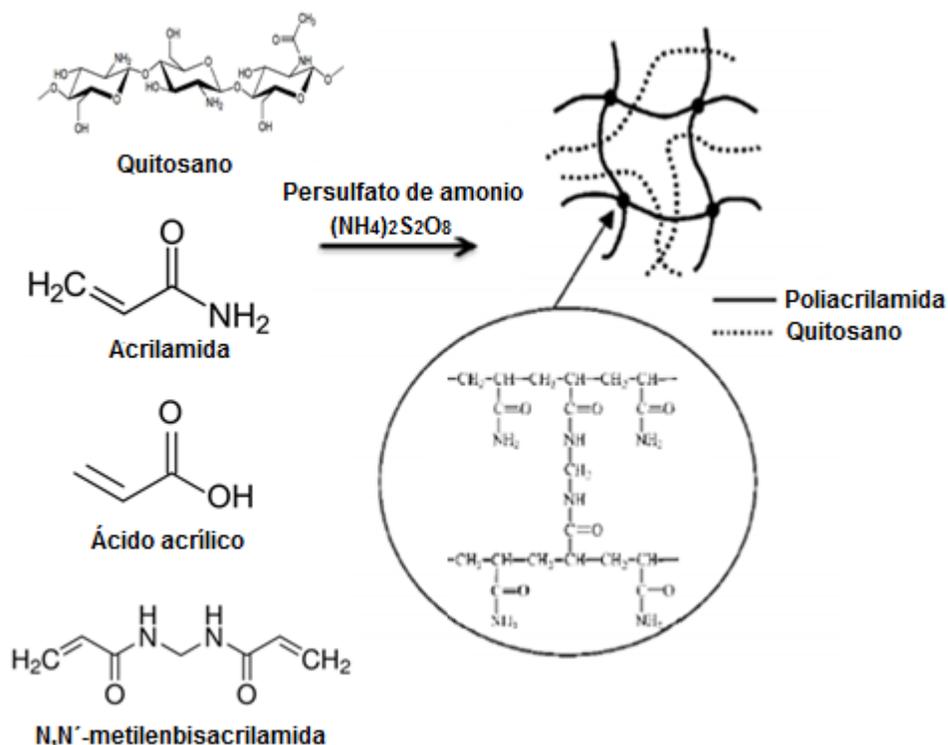


Figura 4. Esquema de la síntesis de los hidrogeles semi-IPNs de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) con quitosano.

Peña et al., (2009). Evaluaron el efecto que hace el quitosano en el crecimiento y la inducción de respuestas defensivas cuando se evalúan semillas de tomate. Para ello, se sumergieron las semillas posteriormente en una solución de quitosano comercial por un tiempo determinado de 4 horas. Posteriormente se evaluaron varios parámetros como la raíz y el tallo de las plantas, de donde provenían las semillas, que previamente habían sido sumergidas en quitosano y se comparó con otras plantas de tomate cuyas semillas no fueron tratadas; como resultado se observó un incremento mayor en la raíz y en el tallo de las plantas donde sus semillas provenían de la impregnación con quitosano, concluyendo que el quitosano induce el crecimiento de estas plantas.

En esta dirección, otro sistema reportado es el que se obtiene mediante la combinación del quitosano con la poliacrilamida, un polímero que presenta una elevada capacidad de absorción de fluidos acuosos. En particular, se ha reportado la preparación de estos sistemas, mediante la incorporación del quitosano al hidrogel de poliacrilamida ya sintetizado y se han comprobado sus incrementadas propiedades hidrofílicas, dependientes del pH y la fuerza iónica. Sin embargo, aunque se ha reportado la dependencia de la capacidad de absorción con la temperatura y se ha abordado la cinética del proceso de hinchamiento, aún no existen reportes sobre la entalpía del proceso de absorción y su dependencia con la composición. Y se ha reportado muy poco sobre la dependencia de la cinética de absorción de estos sistemas con la composición (Rodríguez et al., 2005).

Zapata et al., (2019), obtuvieron hidrogeles semi-IPN de poli(2-hidroxietilmetacrilato) y quitosano como matriz de liberación controlada de fármacos, obteniendo diferentes resultados con respecto a las características de este material, el hinchamiento del hidrogel se reportó dependiente del contenido de quitosano y del pH del medio. Por calorimetría diferencial de barrido los estudios revelaron que los materiales obtenidos eran completamente amorfos y que el proceso de copolimerización durante la síntesis de estos materiales no se llevó a cabo. Los estudios de análisis de fluencia – recuperación y relajación de esfuerzos realizados para determinar las propiedades mecánicas, indicaron que el material presentó un comportamiento prioritariamente viscoso, dando como conclusión que estos hidrogeles pueden utilizarse como matriz de liberación de sustancias activas.

En otro estudio de Rojas de Gascue et al., (2011). Obtuvieron hidrogeles semi-IPN sintetizados a partir de quitosano y acrilamida para su aplicación en aguas industriales residuales de una empresa automotriz, donde los resultados más relevantes fueron que el hidrogel que contenía poliacrilamida y quitosano presentó mayor grado de hidratación en comparación con los que no contienen quitosano, esto se debe a que el quitosano ocluido en la red polimérica favoreció su expansión. De igual manera los hidrogeles que contenían quitosano mostraron selectividad de sólo interactuar con

algunos iones, al momento de sumergirlos en aguas residuales, interaccionando en mayor medida con el Ni y el Cu, mientras que con los iones de Mg (figura 5), no se presentaron variaciones significativas por el quitosano.

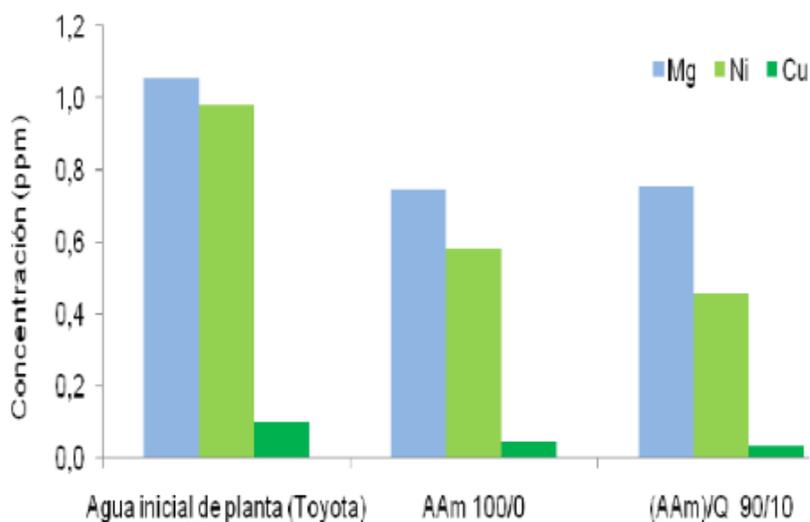


Figura 5. Concentraciones de los iones Mg^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} en las aguas residuales procedentes de la planta automotriz, antes y después de ser tratadas con los dos diferentes tipos de hidrogeles (Rojas de Gascuet et al., 2011).

Con lo antes mencionado la finalidad de este trabajo de investigación fue sintetizar y evaluar hidrogeles de poliacrilamida y poli(ácido acrílico) y sus copolímeros, y luego formar hidrogeles semi-interpenetrados con quitosano para cargarlos posteriormente con el pesticida (Paraquat) y obtener un sistema hidrogel-pesticida con potenciales usos en la agricultura. La función del sistema es evitar el excesivo uso del pesticida en el control de plagas, así como mejorar la forma de aplicación que ocasiona problemas ambientales e incrementa el costo de producción de los cultivos, mediante la liberación controlada del pesticida, manteniendo su concentración dentro de los límites óptimos durante un periodo de tiempo determinado.

METODOLOGÍA

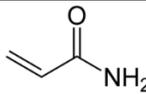
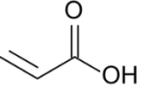
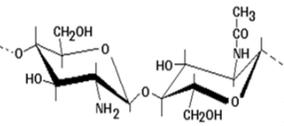
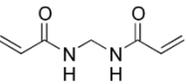
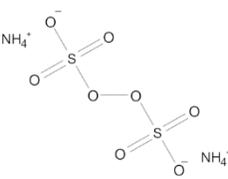
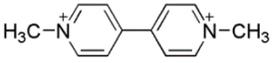
Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de hidrogeles fueron los siguientes: los monómeros fueron acrilamida (AAm), (masa molar: 71,08 g/mol, densidad: 1,04 g/ml) (Scharlau) y el ácido acrílico (AAc), (masa molar: 72,06 g/mol, densidad: 1,051 g/ml) (LIPESA), el polímero de quitosano que se comercializa en forma de biogel (concentración: 5000 mg/l) (INNOVAQUITO), el agente entrecruzante: N,N'-metilbisacrilamida (NNMBA) (masa molar: 154,17 g/mol, densidad: 1,23 g/ml) (Riedel de Haën), el iniciador: persulfato de amonio (PSA) (masa molar: 228,2 g/mol, densidad: 1,9 g/ml) (Riedel de Haën). El pesticida en el cual se evaluó el desempeño de los hidrogeles fue el dicloruro de Paraquat, (Gramoxone), cuyo nombre IUPAC es Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo, el cual estaba disuelto a una concentración de 276 g/l. Las estructuras de los reactivos utilizados se presentan en la tabla 1.

Síntesis de los hidrogeles de copolímeros de poli(AAm-co-AAc) e hidrogeles semi-interpenetrados de poli(AAc-co-AAc)/Q.

Se sintetizaron dos tipos de hidrogeles: hidrogeles de tipo copolímero e hidrogeles semi-interpenetrados (semi-IPN) con los monómeros combinados de AAm y AAc, en las proporciones de ambos monómeros se muestran en la tabla 2. Inicialmente en un tubo de ensayo se añadieron los monómeros, agregando 3 ml de agua desionizada, luego se agregaron 0,02 g del agente entrecruzante NNMBA disueltos en 2 ml de agua desionizada, para obtener una solución homogénea, se dejó en reposo durante 20 minutos y luego se agitó. Finalmente se le añadieron 0,01 g de PSA previamente disueltos en 1 ml de agua en otro tubo de ensayo, la solución resultante fue rápidamente colocada en un baño de aceite de silicona durante 3 horas a una temperatura de 60 °C (Rojas de Gáscue et al., 2010).

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis de hidrogeles.

Reactivos	Estructura	Función	abreviatura
Acrilamida		Monómero	AAm
Acido acrílico		Monómero	AAc
Quitosano		Polímero	Q
N,N'-metilenbisacrilamida		Entrecruzante	NNMBBA
Persulfato de amonio		Iniciador	PSA
Dicloruro de biperidilo		2 Cl ⁻ Pesticida	----

Luego de haber obtenido los hidrogeles de PAAm y PAAc y P(AAm-co-AAc). Se procedió a sumergir las pastillas de los mismos con una masa de 0,1 g en una solución de quitosano. Estas pastillas se sumergieron en 10 ml de esta solución por 3 días, transcurrido ese tiempo se extrajeron los hidrogeles semi-interpenetrados para luego dejarlos secar por una semana y obtener los hidrogeles de P(AAm-co-AAc)/Q (Rojas de Gáscue et al., 2011).

Una vez finalizada la reacción de polimerización, el hidrogel obtenido se cortó en forma de pastilla las cuales se colocaron en 600 ml de agua desionizada, cambiándole el agua cada 24 horas, hasta que la medida de pH del agua fue neutra indicando que se eliminaron efectivamente los restos de monómeros residuales. Una vez purificadas las pastillas se dejaron secar a temperatura ambiente hasta que alcanzaron su estado seco, denominado como xerogel (Benítez et al., 2016). En la tabla 2 se muestran las diferentes proporciones de los monómeros utilizados durante la síntesis.

Tabla 2. Proporciones de los monómeros de acrilamida (AAm) y ácido acrílico (AAc) que se utilizaron en la síntesis.

AAm/AAc	AAm (g)	AAc (g)
100/0	2,00	0,00
90/10	1,80	0,20
60/40	1,20	0,80
0/100	0,00	2,00

Determinación del grado de hidratación de los hidrogeles.

La determinación del grado de hidratación de los hidrogeles se realizó gravimétricamente a temperatura ambiente. La pastilla de xerogel previamente lijada a una masa específica de 0,1 g, se sumergió en 40 ml de agua desionizada contenida en un beaker, luego se procedió a extraerla a ciertos intervalos de tiempo, se secó cuidadosamente su superficie con papel de filtro, se registró la masa de agua absorbida y se volvió a colocar en agua. Este procedimiento se repitió sucesivamente hasta que no se observaron variaciones de la masa con respecto al tiempo. Se establecieron periodos de 5 minutos hasta alcanzar los primeros 20 minutos, luego cada 10 minutos hasta la primera hora, a continuación cada 20 minutos hasta llegar a 140 minutos, seguidamente cada media hora hasta los 260 minutos, cada una hora hasta los 380 minutos y

finalmente cada 24 horas hasta los cinco días, donde se registró una masa constante. Este procedimiento se realizó por triplicado para cada hidrogely de manera análoga se realizó con 50 ml de la solución acuosa de pesticida. Con las medidas registradas se analizó la difusión de la solución al hidrogel y se calcularon los parámetros cinéticos (Rojas de Gascue et al., 2008).

De acuerdo con los datos obtenidos se procedió a calcular el grado de hidratación o índice de hidratación (%H) con la ecuación 1:

Y con la ecuación 2 se determinó el porcentaje de agua o contenido de agua absorbida (%W).

$$\%W = \frac{m_t - m_0}{m_t} \times 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde m_t es la masa del hidrogel en un tiempo t y m_0 es la masa del xerogel. A partir de los datos obtenidos se construyeron las gráficas de absorción (ecuación 1) en agua y en pesticida a una temperatura de 25°C. Los hidrogeles sintetizados cumplen una cinética de hidratación de segundo orden, en donde la velocidad de absorción es directamente proporcional al cuadrado de la capacidad de la hidratación disponible. Dicho modelo presenta una cinética de segundo orden para el cálculo de los parámetros cinéticos (Schott, 1992).

$$\frac{t}{\%W} = A + Bt \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde %W es el hinchamiento a un tiempo t , al graficar t/w versus t , del intercepto de la línea recta se puede calcular A y la pendiente B, siendo A y B dos coeficientes con sentido físico:

$$A = \frac{1}{kw_{\infty}^2} B = \frac{1}{w_{\infty}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde k es la constante de rapidez de absorción y w_∞ el grado de hidratación en el equilibrio, indicativo de la capacidad máxima de hidratación del hidrogel (Schott, H. 1992).

Cuando la absorción está controlado por un mecanismo Fickiano se puede determinar el mecanismo de difusión (D_i) mediante el uso de la ley de Fick:

$$k=4 \sqrt{\frac{D_i}{\pi\delta^2}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Asumiendo un proceso Fickiano perfecto, el valor de k puede relacionarse con el coeficiente de difusión (D_i) aplicando la ecuación 5, en donde δ representa el espesor de la pastilla que en este caso tiene forma cilíndrica. Para determinar la naturaleza de difusión del agua hacia el interior del hidrogel se utilizó la siguiente ecuación 6 (Escobar et al., 2003).

$$\frac{m_t}{m_\infty} = k' t^n \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde, k' es la constante característica del sistema red del polímero/solvente y n es el exponente difusional que rige el modo de transporte del agua, m_t es la masa de agua absorbida a un tiempo t y m_∞ se refiere la absorción lograda en el equilibrio. Con los datos obtenidos se procedió a determinar el exponente difusional al graficar $\ln (m_t/m_\infty)$ en función del $\ln t$ (Guzman, 2013). De la ecuación 6 los valores van a indicar que ocurre durante el proceso de absorción, si n oscila entre 0,45 y 0,50; quiere decir que es un mecanismo de difusión Fickiano pero si se encuentra entre 0,5 y 1,0; define un mecanismo de difusión anómalo o no Fickiano el fenómeno de difusión está simultáneamente acompañado por la relajación viscoelástica de las cadenas del polímero (ambos procesos tienen velocidades similares) (Escobar et al., 2003).

Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR)

Los hidrogeles sintetizados fueron lijados hasta tener una masa de 0,1g aproximadamente. Seguidamente se cargaron los hidrogeles con pesticida, sumergiendo dichos hidrogeles en 10 ml de solución acuosa de pesticida durante un periodo de 3 días, luego de haber transcurrido este tiempo se extrajeron para dejarlos secando por aproximadamente por una semana. Posteriormente, fueron analizados en el espectrofotómetro (marca Perkin Elmer, modelo Frontier) en un rango de entre 700 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} , específicamente en el dispositivo ATR, después de acumular 24 barridos a una resolución nominal de 2 cm^{-1} . Esta técnica funciona midiendo los cambios que ocurren en el haz de IR reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con la superficie del xerogel. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente registrándose así el espectro infrarrojo del xerogel. Análogamente se hizo el mismo procedimiento con los xerogeles cargados con pesticida (Benitez et al., 2016).

Determinación de liberación del Paraquat, mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV- visible)

Se prepararon las soluciones patrones a partir del pesticida (Paraquat), con la finalidad de realizar una curva de calibración de concentración en función de la absorbancia. Seguidamente, los xerogeles se sumergieron en 20 ml de solución de pesticida de 40 mg/l hasta alcanzar el equilibrio físico - químico. Luego los hidrogeles se dejaron secar por 7 días. Posteriormente, los hidrogeles secos (xerogel) cargados se sumergieron en 70 ml de agua desionizada a temperatura ambiente para finalmente de la solución tomar alícuotas en determinados intervalos de tiempo (cada 3 días hasta los 21 días) para analizarlos en el espectrofotómetro UV y así obtener su absorbancia. Partiendo de la curva de calibración mediante interpolación se determinó la cantidad de pesticida liberado desde el hidrogel, en función del tiempo mediante la medición de la absorbancia máxima del pesticida (Zumaya et al., 2009).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cinética de hinchamiento de los hidrogeles

En contacto con líquidos la hidratación de los hidrogeles implica movimientos segmentales de gran escala, que genera como respuesta una separación entre las cadenas de los hidrogeles que se va incrementando gradualmente hasta alcanzar su máxima capacidad. En estos sistemas a medida que se difunde el líquido dentro del hidrogel, la respuesta de las cadenas no es inmediata (Karadag et al., 2001). De manera que la penetración de las moléculas de agua dentro de las redes de un hidrogel ocurre en función de la estructura de la red, si esta es rígida con una alta densidad de entrecruzamientos disminuyen los espacios entre las cadenas del hidrogel y la red estará poco expandida para mantener una gran cantidad de líquido. De acuerdo con esto los hidrogeles sintetizados tienen diferente carácter hidrofílico dependiendo de las proporciones de los monómeros alimentados (Caykara et al., 2009).

En el estudio comparativo de las isothermas de absorción de los diferentes copolímeros de P(AAm-co-AAc) utilizando como medio agua desionizada (figura 6), la isoterma con mayor grado de hidratación fue el copolímero P(AAm-co-AAc) 60/40, el cual presentó un porcentaje de hinchamiento cerca de 2000%, debido al efecto producido por la incorporación en mayor proporción del ácido con grupos hidrófilos en comparación con el monómero de AAm, esto le da a este hidrogel mayor capacidad de interaccionar con las moléculas de agua. Este comportamiento es similar a estudios realizados recientemente (Wang et al., 2004) donde también se encontró que los segmentos del AAc efectivamente funcionaban como agentes hidrófilos favorables al incremento de absorción de agua de este tipo de hidrogeles. También se puede observar que esta proporción de monómeros favorece la absorción de agua ya que probablemente el monómero de AAm disminuye las interacciones intramoleculares entre las cadenas del AAc, creando espacios libres para que estas puedan interaccionar con el agua aumentando así la hidratación de estos hidrogeles. Esta mayor capacidad de absorción en los HG con AAc, también se vio favorecida debido a la mayor libertad de movimiento

de grupos funcionales (COOH) para que estos puedan interactuar con las moléculas de agua (Zerpa et al., 2017).

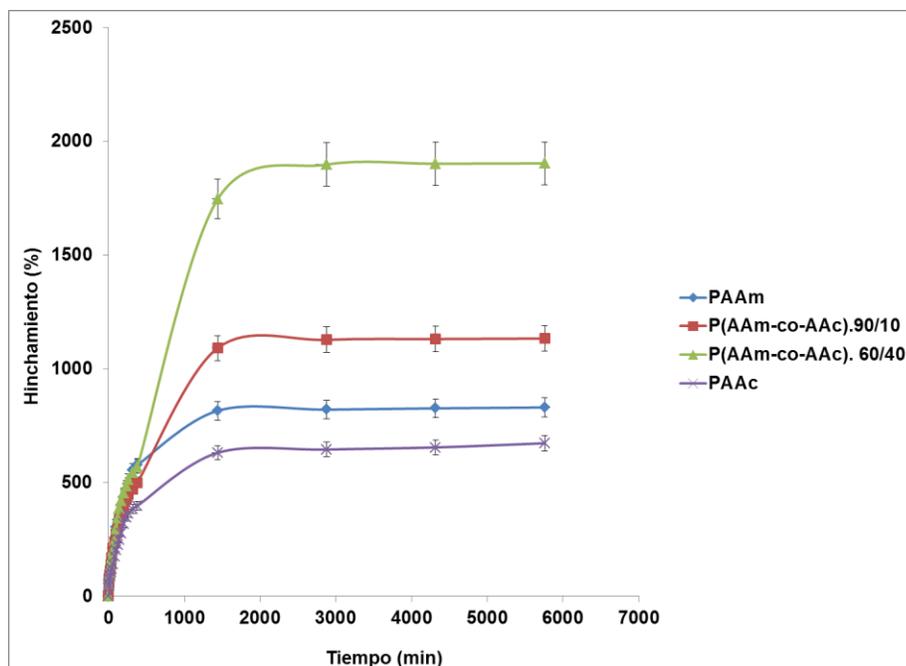


Figura 6. Isotermas de absorción de los diferentes copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) obtenidas en agua desionizada a una temperatura de 25 °C.

También en la figura 6 se observó una primera etapa para todas las isotermas tal como ha sido reportado en otros hidrogeles que finaliza aproximadamente hasta los 400 min de contacto de los hidrogeles con el agua, donde ocurre una absorción acelerada debido a los espacios libres dentro de la matriz polimérica y son ocupados por las moléculas de agua entrante debido a la naturaleza hidrofílica de dicha matriz, ya en una segunda etapa entre los 400 y 1400 min la rapidez disminuyó debido a que esos espacios libres están cada vez más ocupados (figura 7) hasta que la red llega a su máxima capacidad de absorción alcanzando su equilibrio físico-químico, esto se manifiesta usualmente en el diámetro que alcanzan los xerogeles (figura 8).

La formación de los hidrogeles ocurre en este trabajo de investigación mediante una polimerización en solución vía adición que tal como se ha reportado extensivamente (Reyes, 2007) se inicia con la descomposición del persulfato de amonio y la formación

de la especie activa que puede ocurrir con la AAm o con el AAc, como se presenta en las figuras 9 y 10.

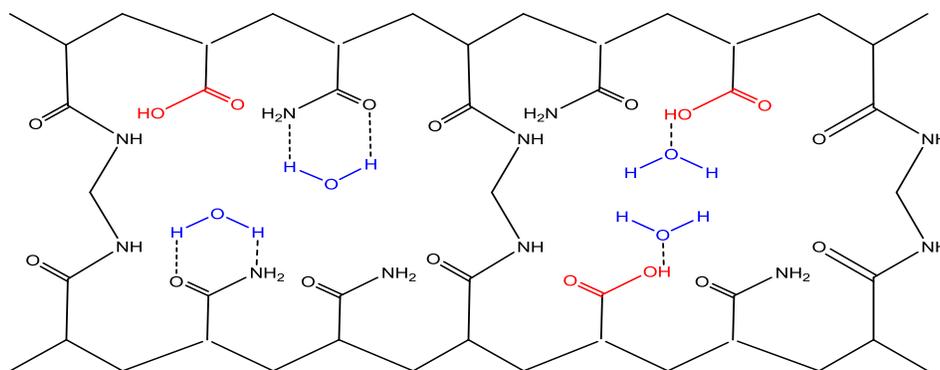
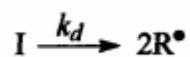


Figura 7. Interacciones de las moléculas de agua con el copolimero P(AAm-co-PAAc).



Figura 8. Hidrogel hidratado e hidrogel en su estado seco (xerogel) de P(AAm-co-AAc).

(a) Reacción de descomposición del iniciador.

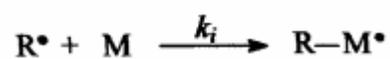


I: Iniciador

R: Radical

k_d : Constante de la velocidad de disociación.

(b) Formación de la especie activa.



M: monómero

k_i : Constante de la velocidad de iniciación

(c) Inicio de la polimerización

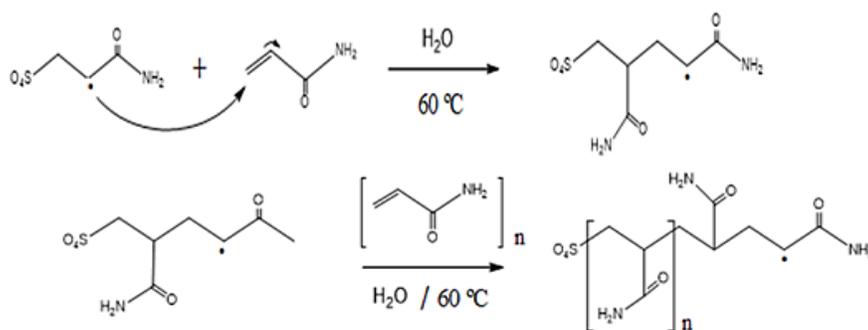


Figura 9. Reacción de: (a) la descomposición del iniciador, (b) formación de la especie activa y (c) inicio de la polimerización.

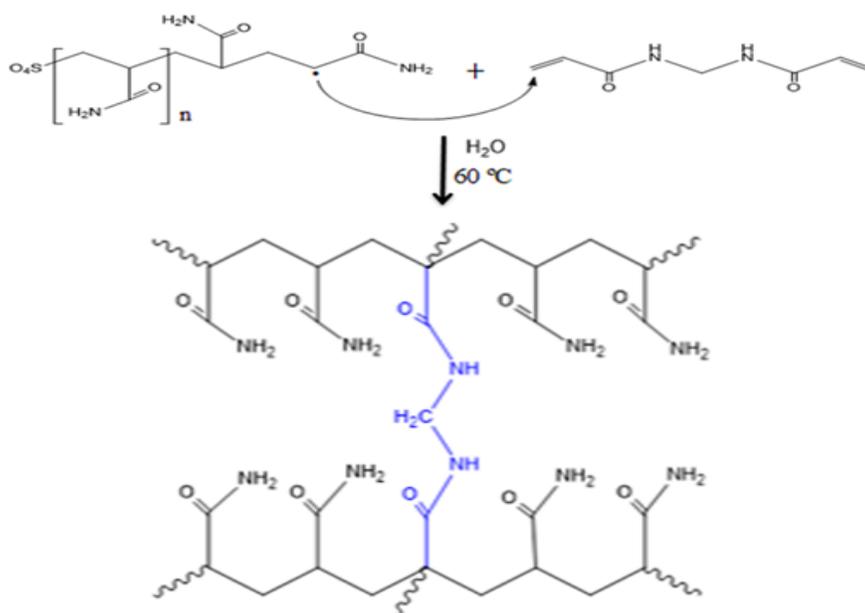


Figura 10. Representación de la reacción de adición del agente entrecruzante para la formación del hidrogel de PAAm.

El segundo tipo de hidrogeles sintetizados consistió en hidrogeles semi-IPN con quitosano obtenidos al sumergir los copolímeros secos en la solución de quitosano. El estudio comparativo de las isotermas de absorción de los diferentes copolímeros semi-interpenetrados con quitosano (figura 11), con los copolímeros originales reflejó que la absorción de copolímeros disminuyó considerablemente, evidente en los índices de hinchamiento en todos los hidrogeles (ver figura 11 vs figura 6). De este hecho se infiere que la incorporación del quitosano a la matriz polimérica hace que los espacios libres donde puede interactuar el agua con los grupos hidrofílicos disminuyan, por lo tanto baja el índice de hinchamiento. El copolímero P(AAm-co-AAc)/Q 60/40/50 registró un porcentaje de hinchamiento alrededor de 750% menos en comparación con el mismo copolímero sin el quitosano, evidenciando así el efecto que tiene el polímero de quitosano semi-interpenetrado en la red del copolímero. Después de incluirse el quitosano al polímero, dominará la hidrofobicidad, promoviendo la disminución de la absorción. Ya se han reportado comportamientos similares en hidrogeles hidrofílicos de poliacrilamida que al incorporarse un acrilato tiende a ser una especie más hidrofóbica (Penott-Chang et al., 2017).

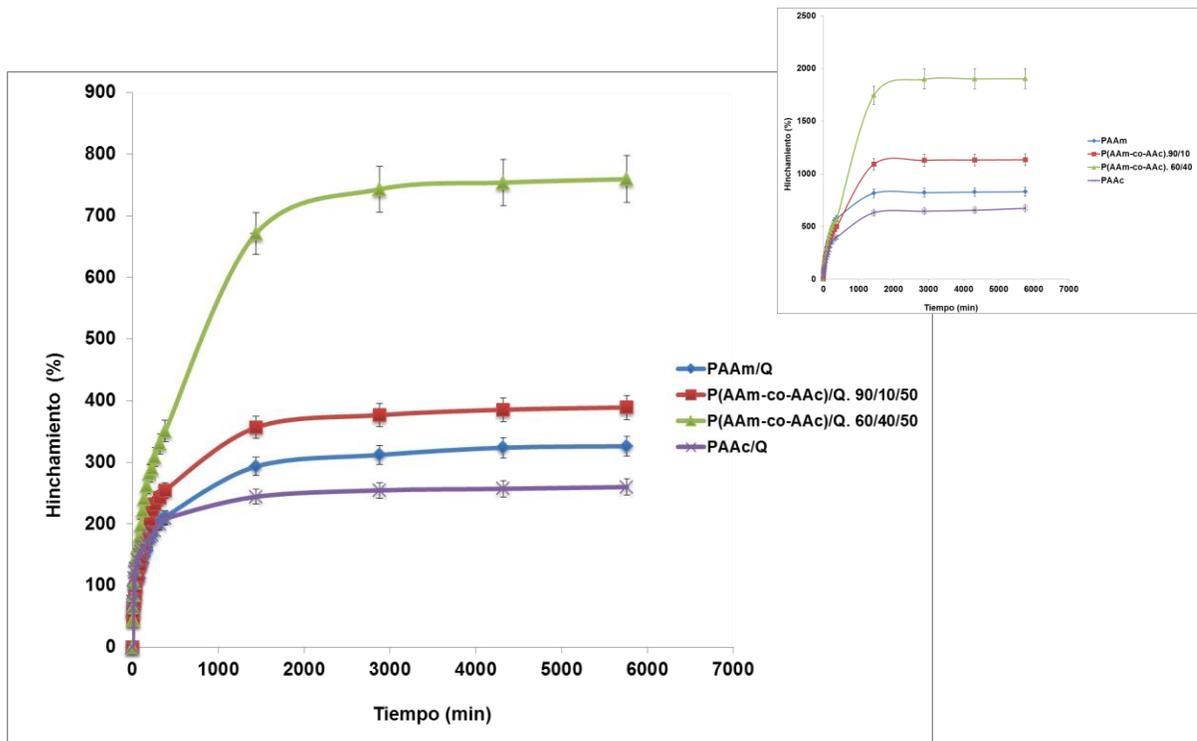


Figura 11. Isothermas de absorción de los diferentes copolimeros semi-IPN de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) obtenidas en agua desionizada a una temperatura de 25 °C. (El recuadro pequeño corresponde a los copolimeros antes de ser interpenetrados con Q, compárense las diferencias en los valores de absorción).

En la tabla 3 se pueden apreciar los valores de los parámetros cinéticos de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-acido acrílico)/Quitosano, obtenidos aplicando la ecuación de Schott para todos los copolimeros cuando absorben agua desionizada. Todos los hidrogeles presentaron una constante del mismo orden, es decir que tienen una rapidez de absorción similar, también se corroboró que el hidrogel semi-interpenetrado de P(AAm-co-AAc) 60/40 fue el que presentó mayor contenido de agua en el equilibrio debido a un mayor carácter hidrofílico proporcionado por los grupos ácidos.

Tabla 3. Parámetros cinéticos en agua desionizada obtenidos a partir de la ecuación de Schott.

P(AAm-co-AAc)/Q	m_{∞}	$k(\text{min}^{-1}) \times 10^{-4}$
100-0 %m/50mg	76,92	7,19
90-10 %m/50mg	80,00	4,53
60/40 %m/50mg	80,65	6,15
0-100 %m/50mg	72,46	3,98

m_{∞} : contenido de agua máxima; k: constante de rapidez de absorción.

En trabajos realizados anteriormente (Cuggino. 2011), se reportó que el polímero puede experimentar el proceso de hidratación más lento debido al reajuste de las cadenas según la composición química y estructural que los hidrogeles presenten, y puede verse afectado tanto la rapidez de hidratación como el contenido de agua. Con los datos obtenidos (tabla 3) se evidenció el efecto de estos factores al variar las proporciones de alimentación de los monómeros de AAm y AAc.

Las isotermas de absorción realizadas en la solución de pesticida (Paraquat) arrojó una mayor absorción del hidrogel semi-interpenetrado de PAAm/Q (figura 12). Este resultado indica varias diferencias estructurales de este sistema hidrogel-pesticida:

1) La matriz (en estado seco) presenta menores interacciones intramoleculares dentro de ella en comparación a las de los hidrogeles que contienen ácido acrílico, de lo cual se deriva que la difusión de la solución de pesticida por la red polimérica se favorece solo en este tipo de hidrogeles.

2) Un mayor grado de absorción del fluido (figura 13), en este caso también se ha asociado con una menor densidad de reticulación. Se han informado resultados similares (Tokuyama et al., 2007), destacando que esto genera una mayor presencia de "volumen libre", que justifican el mayor hinchamiento.

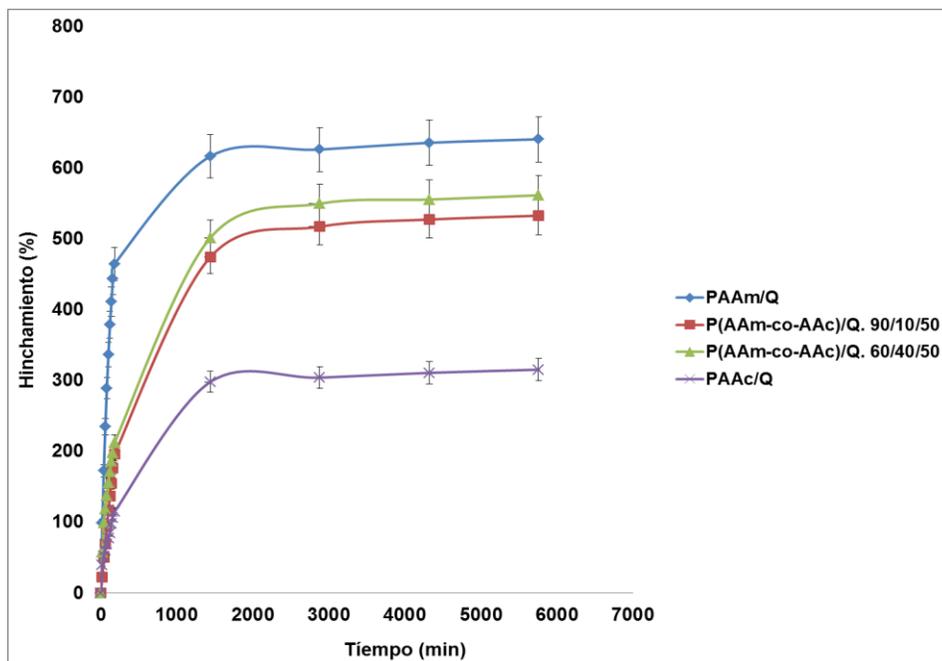


Figura 12. Isotermas de absorción de los diferentes copolimeros semi-IPN de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) obtenidas al sumergir las pastillas en el pesticida (Paraquat) a temperatura ambiente.



Figura 13. Hidrogel de PAAm/Q hidratado con Paraquat (hidrogel hidratado (izquierda) xerogel (derecha))

Los principales grupos de interacciones probables de la molécula de Paraquat con la matriz de PAAm/Q son los grupos carbonilo C=O de la amida de la acrilamida (figura 14), como ya se ha reportado en trabajos previos de (Aouada, et al, 2011), y debido a las bajas interacciones intramoleculares de estos hidrogeles de PAAm/Q, poseen más sitios disponibles para interactuar con las moléculas de Paraquat por lo tanto tienen mayores interacciones con el pesticida.

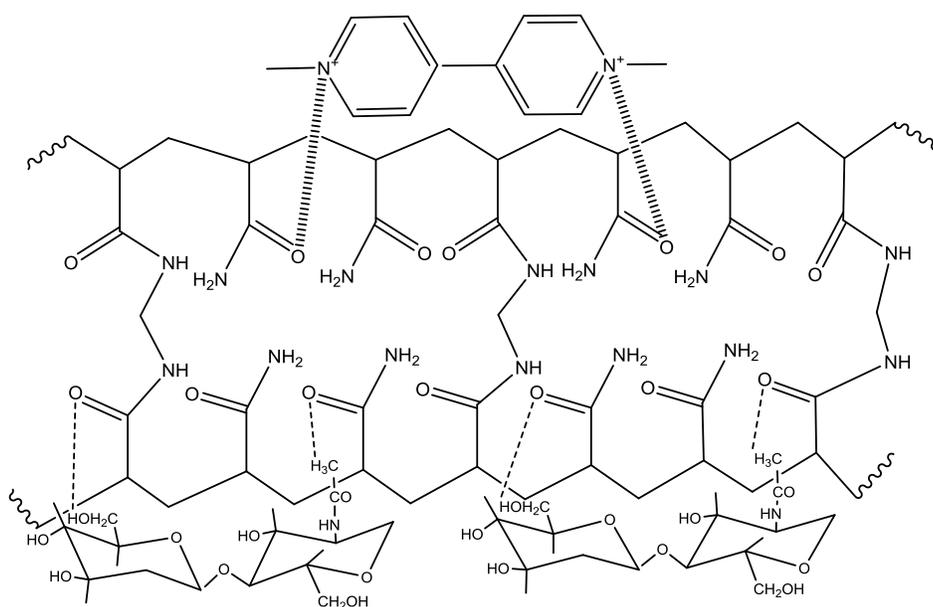


Figura 14. Posibles interacciones del Paraquat con la matriz de PAAm/Q.

El sistema hidrogel PAAm/Q se ilustra mejor en la figura 15, donde se comparan los hidrogeles de PAAm/Q absorbiendo agua desionizada por una parte y por el otro el pesticida. En las isotermas la tendencia es similar con una primera parte en donde el hinchamiento aumenta velozmente disminuyendo luego hasta alcanzar su equilibrio. El mayor índice de hinchamiento se vio influenciado por las interacciones hidrogel-pesticida, donde el hinchamiento fue aproximadamente dos veces mayor que cuando se utilizó como medio agua; este comportamiento se atribuye a que la interacción hidrogel-pesticida es mayor, debido a que el Paraquat tiene una región catiónica que es capaz de interactuar con el grupo amida de la poliacrilamida. Este hecho se pudo observar en la hidratación de las pastillas, la matriz de PAAm/Q fue la única que cambió de color

blanco transparente a una tonalidad azul claro (figura 13), comprobándose así la incorporación efectiva del Paraquat, corroborada mediante los estudios cinéticos realizados posteriormente.

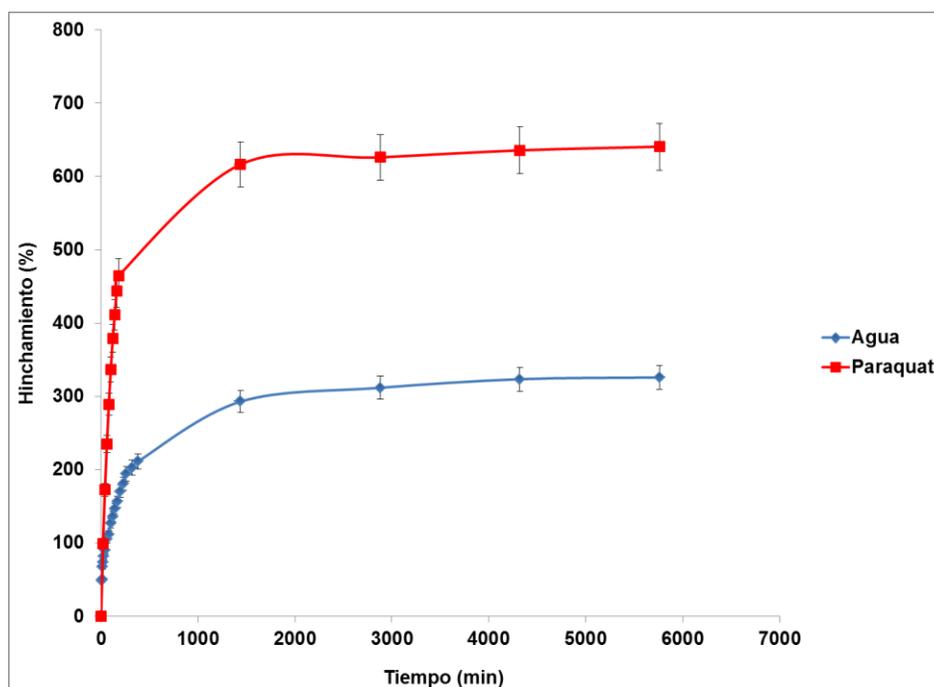


Figura 15. Isotermas de absorción de los hidrogeles PAAm/Q en agua y en pesticida (Paraquat).

En la figura 16 se ilustra como se aplicó la cinética de segundo orden de Schott recomendada para largos periodos de tiempo, en los hidrogeles semi-IPN sumergidos en el pesticida, graficando t/m en función del tiempo, donde se pudo apreciar la excelente correlación lineal en todos los casos, que permitió determinar los parámetros cinéticos de k y m_{∞} , los cuales corresponden a la constante de rapidez de hinchamiento y el contenido de agua en el equilibrio respectivamente (Tabla 4).

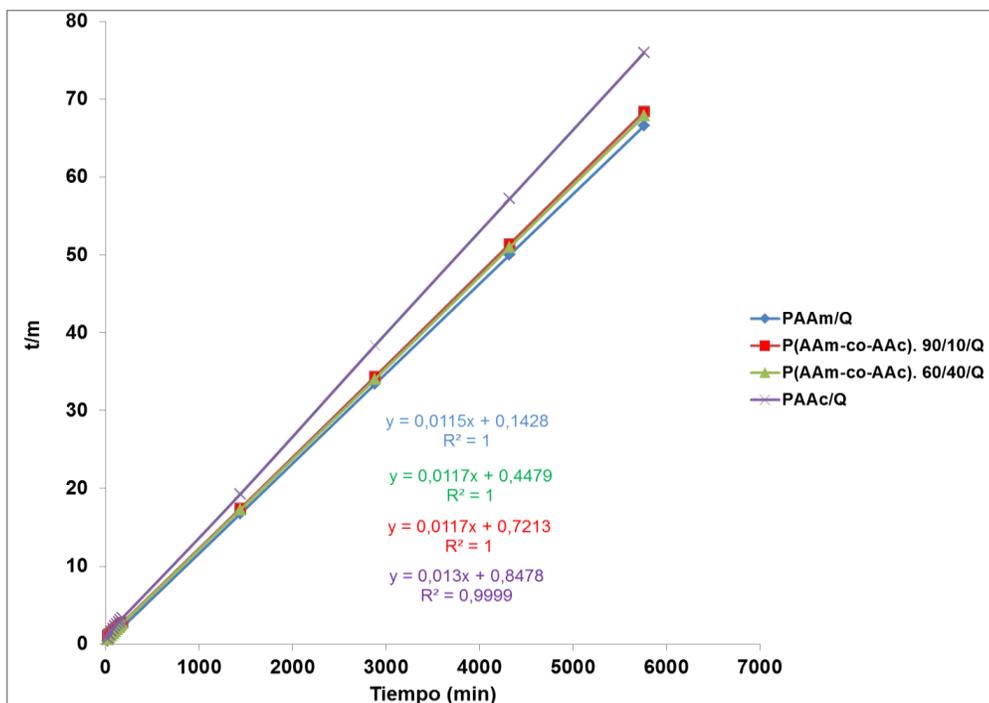


Figura 16. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hinchamiento en Paraquat para los diferentes tipos de hidrogeles de P(AAm-co-AAc)/Q. (Q= 50 mg)

Los hidrogeles que contenían PAAm/Q mostraron similares contenido de agua y constante de rapidez de absorción como se muestra en la tabla 4. Mientras que los hidrogeles que presentaron menores parámetros (m_{∞} y k) fueron los de PAAc, ya que estos dentro de su red polimérica tienen numerosas interacciones intramoleculares, como se ha reportado anteriormente (González et al., 2015) lo cual dificulta la libre difusión e interacción de la solución del pesticida dentro de la matriz polimérica.

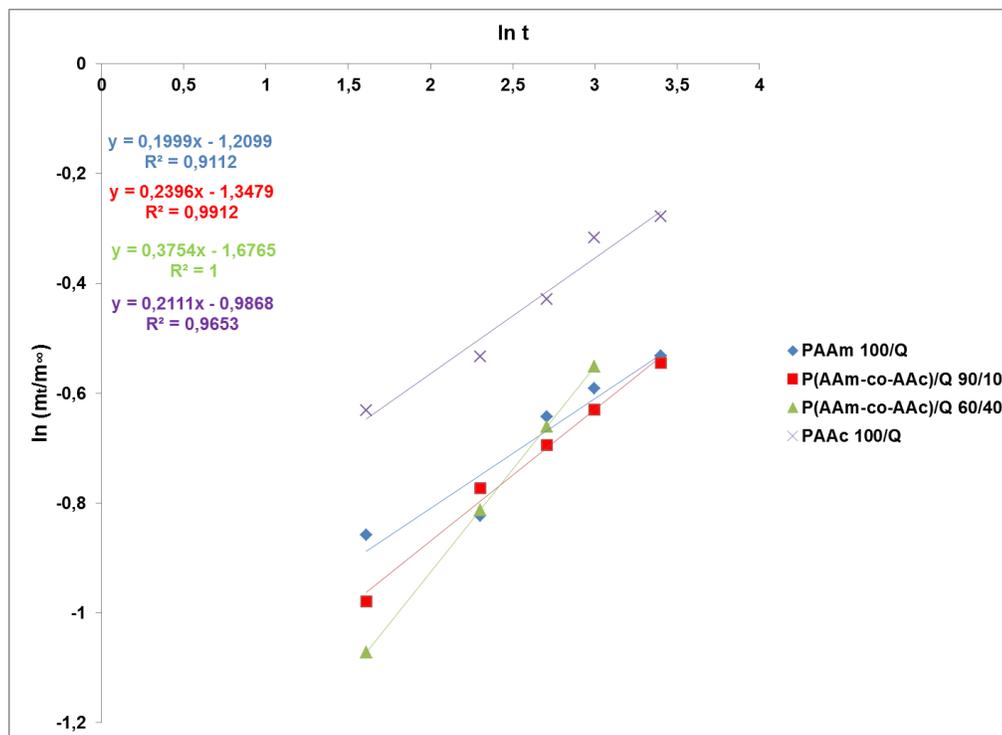


Figura 17. Representación de la ecuación de Fick para la cinética de hinchamiento en agua para determinar el exponente difusional en los diferentes tipos de hidrogeles de P(AAm-co-AAc)/Q.

El comportamiento difusional de los hidrogeles es la clave para su uso en aplicaciones ambientales, biomédicas, farmacéuticas e industriales como la agrícola. La difusión de una solución acuosa puede ser en espacios preexistentes o dinámicamente formados entre cadenas dentro del hidrogel, que implican un movimiento segmentario más grande que resulta en una mayor separación entre las cadenas del hidrogel (Corona-Rivera et al., 2017).

Se pudo observar en la figura 17 la excelente correlación lineal de los valores de $\ln(m_t/m_\infty)$ en función de $\ln(t)$, para determinar el exponente difusional a partir de las pendientes, para los diferentes tipos de hidrogeles. Aunque el hidrogel de PAAc/Q presentó un R^2 de 0,91.

En la tabla 5 se observa que cuando los hidrogeles absorben agua desionizada todos los valores del exponente difusional (n) estuvieron entre 0,2 y 0,4, indicando que

el mecanismo de transporte que predomina es el proceso de difusión menos Fickiano, es decir, la rapidez de la penetración del agua es mucho más baja que la rapidez de la relajación de las cadenas viscoelásticas del hidrogel (González et al., 2012).

Sin embargo los hidrogeles de P(AAm-co-AAc) que se sintetizaron a partir de AAm/AAc/Q y en especial el de 60/40/Q fue el que mostró el “n” más cercano a 0,5 indicando que la rapidez de la relajación de las cadenas tiende a ser semejante a la rapidez de la penetración del agua; esta variación de la naturaleza de la difusión puede estar ligado adiferencias en el grado de hinchamiento como se ha reportado anteriormente (Caykara, 2004).

Cuando los hidrogeles absorbieron pesticida los valores de “n” no variaron significativamente, respecto a los valores que se obtuvieron cuando absorbían agua, así que tanto en agua como en Paraquat el mecanismo de difusión seguida por el disolvente fue el de “menos Fickiano”, para todos menos para el que se sintetizó con 60% de AAc, que en Paraquat se acercó su “n” al valor de difusión Fickiana de 0,5. A diferencia de otro trabajo de investigación similar (Corona-Rivera et al., 2017) donde los hidrogeles de P(AAm-co-AAc) mostraron un “n” superior a 0,5, donde la difusión del agua en los hidrogeles corresponden a un comportamiento anómalo. Sin embargo los hidrogeles que tenían un 20% y un 60% de AAc tenían un “n” igual a 0,5; estas diferencias en el mecanismo de difusión probablemente se deba a la semi-interpenetración del quitosano de estos tipos de hidrogeles que hace cambiar la estructura y las propiedades mecánica del polímero por lo tanto generan que la difusión del solvente dentro de la matriz será diferente.

Tabla 4. Parámetros cinéticos utilizando como medio Paraquat obtenidos a partir de la ecuación de Schott.

P(AAm-co-AAc)/Q	m_{∞}	$k(\text{min}^{-1}) \times 10^{-4}$
100-0 %m/50mg (PAAm/Q)	89,96	4,70
90-10 %m/50mg	84,03	3,27
60/40 %m/50mg	85,47	3,49
0-100 %m/50mg (PAAc/Q)	77,92	2,12

Tabla 5. Valor del exponente difusional en los diferentes tipos de hidrogeles semi- IPN de P(AAm-co-AAc)/Q.

% alimentado de monómeros y Q	n	
	(agua)	(Paraquat)
AAm/AAc (% m/m)/Q(mg)		
100/0/50	0,20	0,22
90/10/50	0,24	0,28
60/40/50	0,38	0,42
0/100/50	0,21	0,27

Estos resultados se resumen en la figura 18 donde se puede observar como el carácter hidrofóbico del polímero de quitosano afectó la matriz polimérica de la PAAm y su capacidad de hinchamiento. En la figura 19 también se comparan las masas alcanzadas por el hidrogel de PAAm/Q en agua y en Paraquat y como los diferentes medios afectan la capacidad de absorción de este hidrogel.

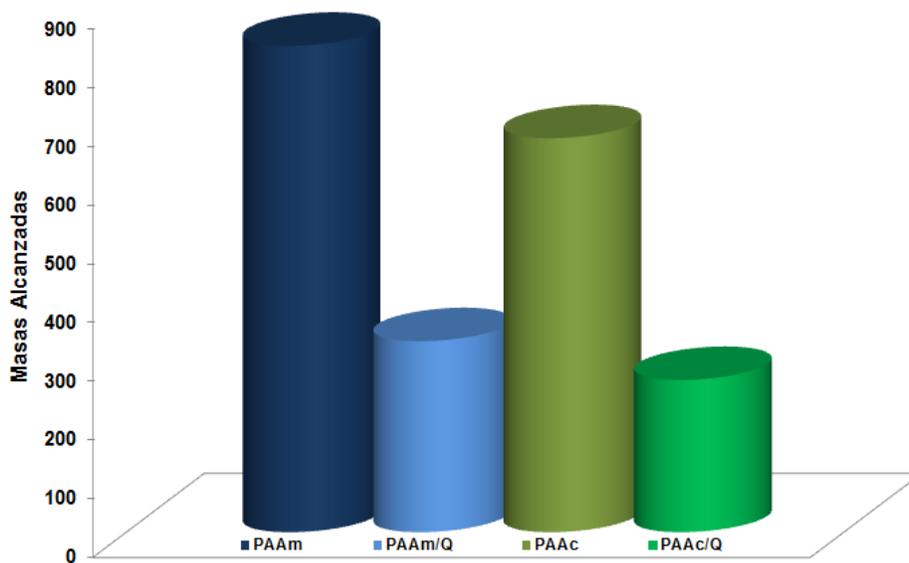


Figura 18. Comparación de los porcentajes de hinchamiento de los hidrogeles de PAAm y PAAm/Q en agua desionizada.

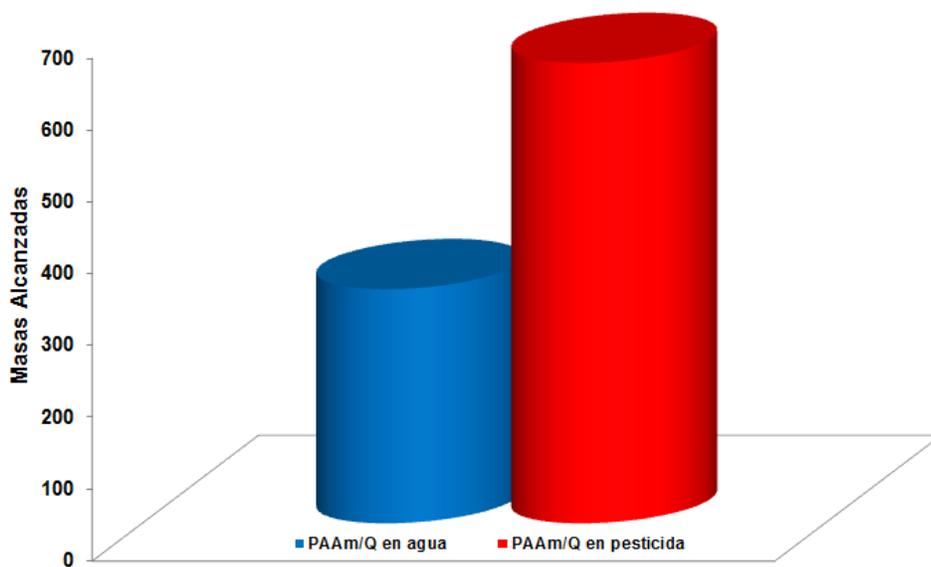


Figura 19. Comparación de los porcentajes de hinchamiento de los hidrogeles de PAAm/Q utilizando como medio agua y Paraquat.

Caracterización de los hidrogeles mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) utilizando el dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR).

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier es una técnica que ayuda a proporcionar información adicional sobre la estructura del compuesto identificando sus grupos funcionales. De acuerdo a lo dicho anteriormente se obtuvieron y analizaron la presencia de los grupos funcionales de los diferentes tipos de hidrogeles y de las posibles interacciones en el sistema hidrogel-pesticida.

En la figura 20 se observa el espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida) donde se pueden ver las bandas características de dicho hidrogel. Inicialmente a 3337 cm^{-1} y 3191 cm^{-1} se pudieron observar dos bandas que se atribuye al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace N-H respectivamente, característico de las amidas primarias como es este compuesto. De igual manera a una frecuencia de 2929 cm^{-1} se pudo apreciar la banda alifática perteneciente al estiramiento del enlace C-H, también se observa a 1651 cm^{-1} la banda correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo de la amida, de manera similar se observan las siguientes bandas a 1607 cm^{-1} atribuida a la flexión de tijera de los enlaces N-H, a 1450 cm^{-1} la banda de torsión del enlace del grupo C-H y finalmente a 1418 cm^{-1} la banda correspondiente al estiramiento del enlace de C-N. Con la identificación de las bandas ya antes mencionadas se pudo comprobar la efectiva polimerización del hidrogel de poli(acrilamida).

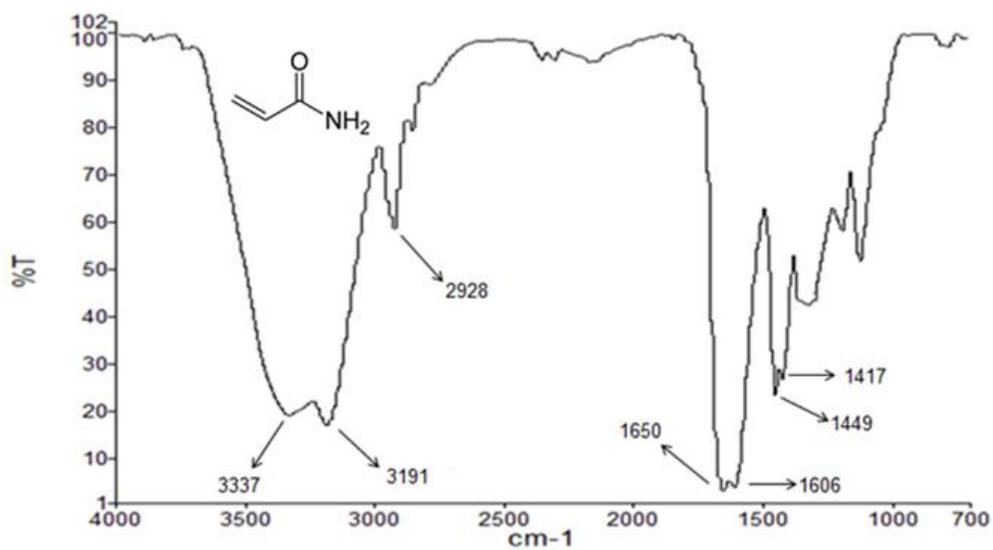
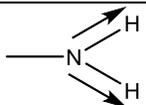
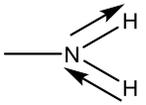
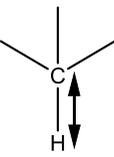
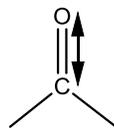
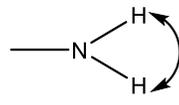
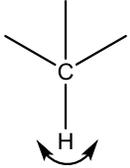
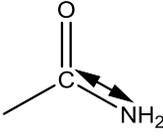


Figura 20. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida).

En la tabla 6 se muestra el resumen de las principales bandas obtenidas mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier utilizando el dispositivo ATR para comprobar así la efectiva polimerización para este hidrogel de poli(acrilamida).

Tabla 6. Principales bandas de absorción del hidrogel de poli(acrilamida) (PAAm).

Número de onda (cm^{-1})	vibración y tipo de enlace	Grupo funcional
3337	Estiramiento N-H (simétrico)	
3191	Estiramiento N-H (asimétrico)	
2929	Estiramiento C-H (alifático)	
1651	Estiramiento C=O	
1607	Flexión de tijera N-H	
1450	Torsión C-H	
1418	Estiramiento C-N	

En la figura 21, se observa el espectro infrarrojo del hidrogel del hidrogel de poli(ácido acrílico), donde se resumen las bandas características de este tipo de hidrogel, primeramente se observó una banda amplia entre la región de 3000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo O-H perteneciente al ácido carboxílico del

ácido acrílico, luego se observó una señal a 2920 cm^{-1} que se le atribuye a la banda de estiramiento del enlace de C-H, seguidamente a 1699 cm^{-1} se muestra la banda de estiramiento del doble enlace del grupo C=O característico de estos tipos de compuesto ácidos. De igual forma se observó la banda a 1450 cm^{-1} asociada al movimiento de torsión del enlace de C-H, también a 1245 cm^{-1} la señal característica correspondiente al estiramiento de tensión del grupo C-O perteneciente al ácido carboxílico y por último la banda de estiramiento de tensión a 1163 cm^{-1} perteneciente al enlace C-C. La tabla 7 resume las bandas de absorción y las correspondientes asignaciones del espectro infrarrojo del poli(ácido acrílico).

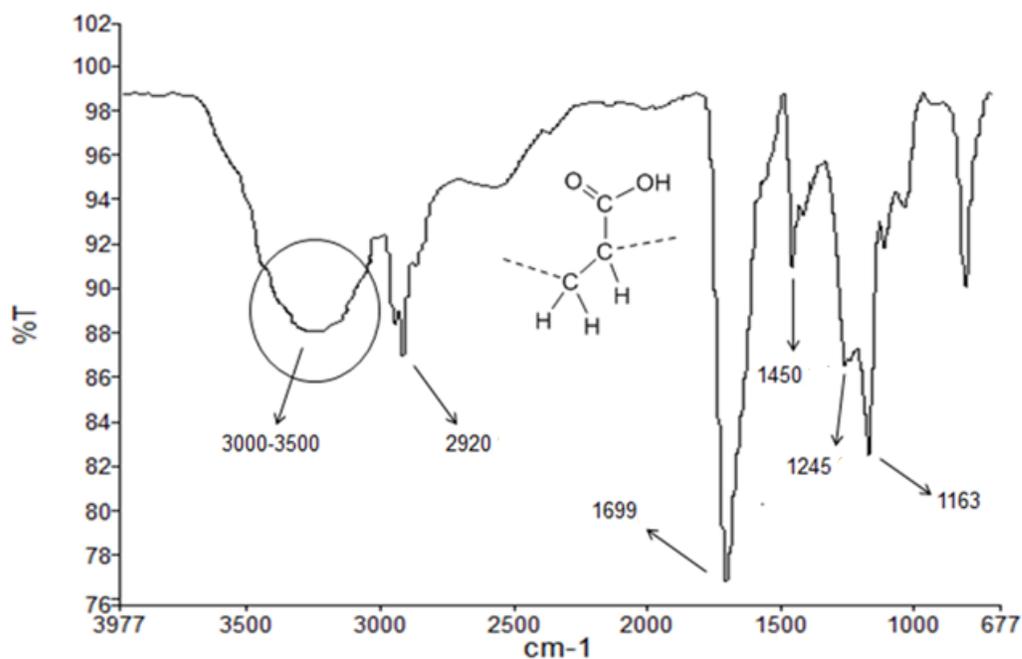
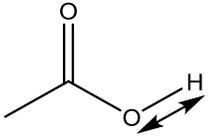
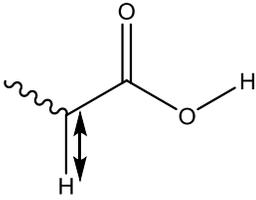
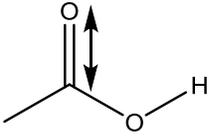
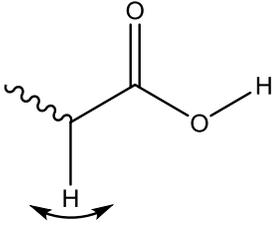
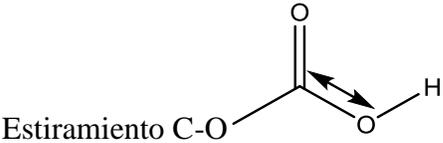
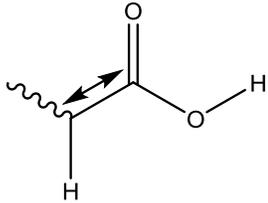


Figura 21. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(ácido acrílico).

Tabla 7. Principales bandas de absorción del hidrogel de poli(ácido acrílico) (PAAc).

Número de onda (cm^{-1})	Vibración y tipo de enlace	Grupo funcional
3000-3500	Estiramiento O-H	
2920	Estiramiento C-H	
1699	Estiramiento C=O	
1451	Torsión C-H	
1245	Estiramiento C-O	
1164	Estiramiento C-C	

En la figura 22 se muestra el espectro infrarrojo correspondiente al polímero que se comercializa en forma debiogel de quitosano. Se observó la banda extensa a 3459 cm^{-1} asociada al estiramiento del enlace N-H perteneciente a la amida secundaria que se encuentra en el quitosano, de igual forma a 2920 cm^{-1} se muestran señales características pertenecientes a los estiramientos de tensión de los enlaces de C-H, seguidamente se observa a 1586 cm^{-1} el estiramiento del enlace N-H de la amina primaria, sin embargo en la región entre 1420 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} se muestran las señales correspondientes al estiramiento del enlace C-N pertenecientes tanto a amidas como a aminas, además a 1089 cm^{-1} la señal de los enlaces de torsión C-O-C característicos de los compuestos polisacáridos como este y finalmente en la región de 608 a 664 cm^{-1} la banda correspondiente a la flexión de los enlace de C-H.

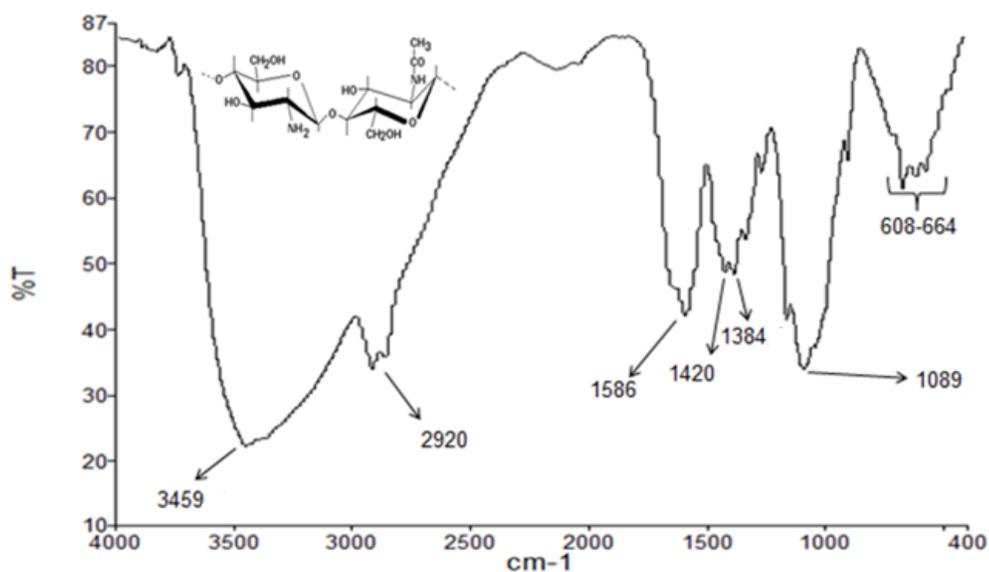
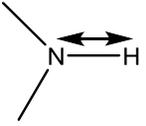
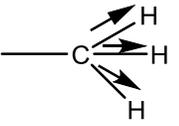
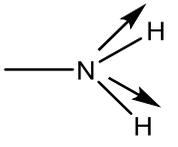
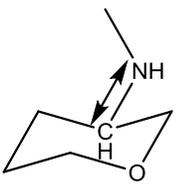
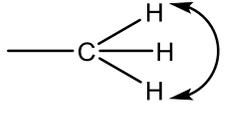


Figura 22. Espectro infrarrojo del biogel de quitosano.

La tabla 8. Resume las señales más importantes del biogel que corresponde a los grupos funcionales que tiene el quitosano.

Tabla 8. Principales bandas de absorción del biogel de quitosano.

Numero de onda (cm^{-1})	vibración y tipo de enlace	grupo funcional
3460	Estiramiento N-H	
2920	Estiramiento C-H	
1587	Estiramiento N-H	
1421 – 1384	Estiramiento C-N	
1089	Torsión C-O-C	
608 – 664	Flexión de tijeras	

El Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo conocido comercialmente como Paraquat es un pesticida de amplio espectro y aunque es muy tóxico es de gran utilización a nivel mundial. Como ya se indicó se preparó una solución diluida del pesticida y se le incorporó a la matriz polimérica de los diferentes tipos de hidrogeles estudiados para así analizar las interacciones hidrogel – pesticida mediante la espectroscopia infrarroja, así se lograron identificar las bandas características pertenecientes a los grupos funcionales de dicho compuesto.

La figura 23 muestra el espectro del pesticida en donde se observa a 2995 cm^{-1} una señal que corresponde al estiramiento del enlace C-H aromático dentro del anillo característico de estos compuestos, seguidamente se pudo apreciar a 2960 cm^{-1} y 2958 cm^{-1} bandas asignadas al estiramiento del enlace C-H del metilo que se encuentra fuera del anillo, de igual forma a 1642 cm^{-1} y a 1473 cm^{-1} las bandas correspondientes al estiramiento C=C aromático. Además en 1182 cm^{-1} la banda característica correspondiente al estiramiento del enlace C-N y por último en la región correspondida entre 1043 cm^{-1} y 814 cm^{-1} señales que corresponden a la vibración de la flexión de los enlaces C-H fuera del plano.

En la tabla 9 se resumen las bandas características del pesticida identificando sus grupos funcionales.

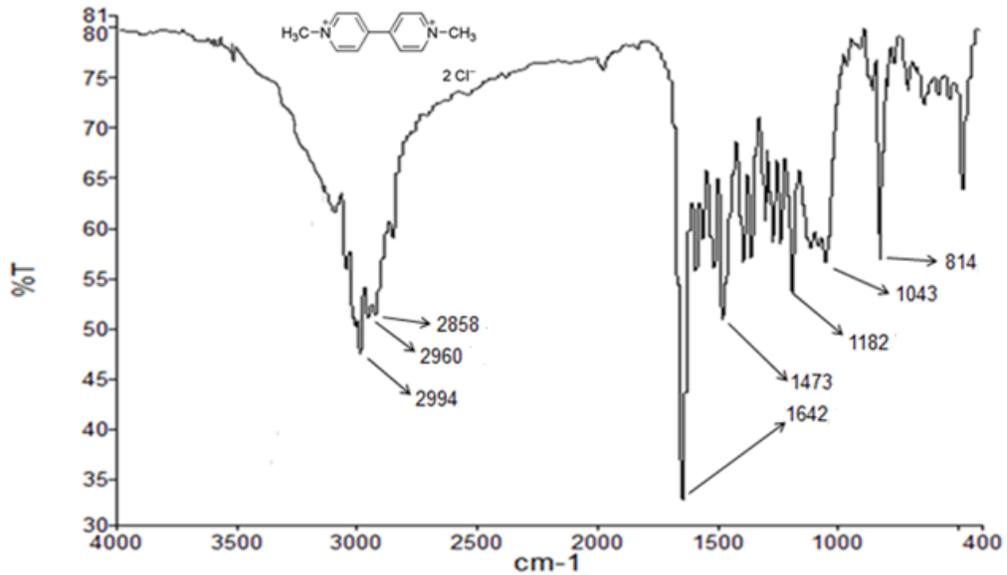
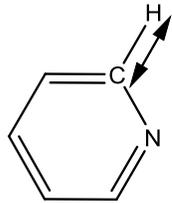
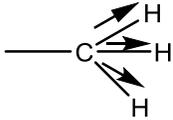
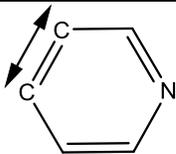
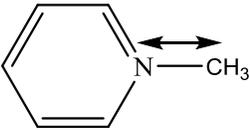
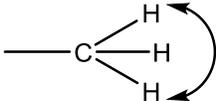


Figura 23. Espectro infrarrojo del pesticida (Paraquat).

Tabla 9. Principales bandas de absorción del pesticida Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo.

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración y Tipo de enlace	Grupo funcional
2995	Estiramiento C-H	
2958 - 2961	Estiramiento C-H	

1473 – 1642	Estiramiento C=C	
1183	Estiramiento C-N	
815 -1044	Flexión de tijera C-H	

Se ha reportado en trabajos anteriores (Delgado, 2017), que en la estructura de los hidrogeles semi-interpenetrados el polímero lineal suministra resistencia mecánica adicional a las redes de hidrogeles y nuevas propiedades provenientes del material nuevo incorporado como es en este caso el quitosano que brinda biodegradabilidad y nuevas propiedades de absorción.

En la figura 24 se muestran señales de la incorporación del quitosano a los hidrogeles: inicialmente se observa el desplazamiento de los dos picos característicos provenientes de la amida de la acrilamida a 3330 cm^{-1} y 3187 cm^{-1} indicando así que probablemente en estos sitios pudiera estar interaccionando la matriz de PAAm con el quitosano específicamente los grupos OH del quitosano con estos grupos NH de la PAAm. Seguidamente a 1090 cm^{-1} la aparición de la banda representativa de torsión de los enlaces del grupo C-O-C muy común en los polisacáridos como es el quitosano. Estos cambios en el espectro infrarrojo permiten llegar a la conclusión de la incorporación efectiva del quitosano a la red de PAAm.

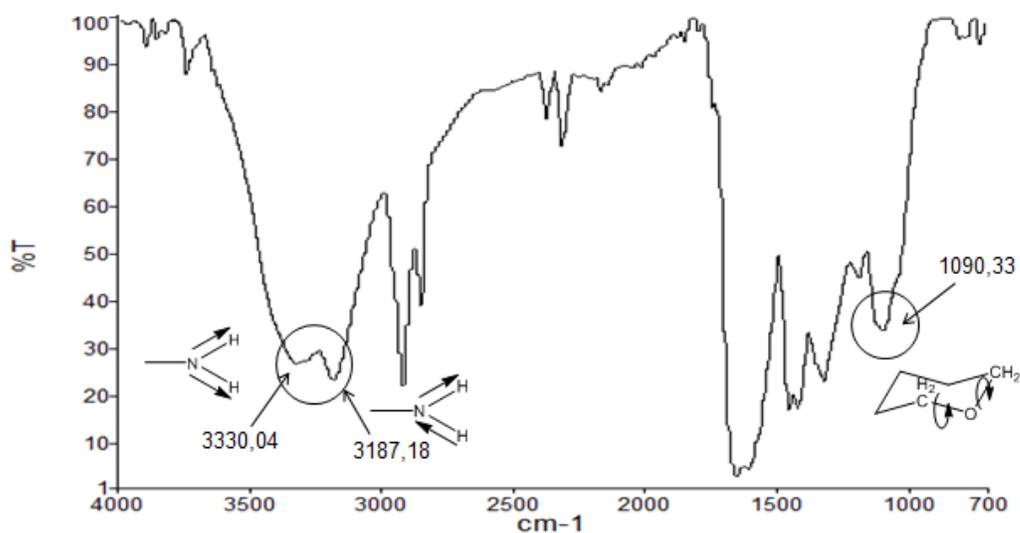


Figura 24. Espectro infrarrojo del hidrogel de redes semi-IPN de PAAm/Q.

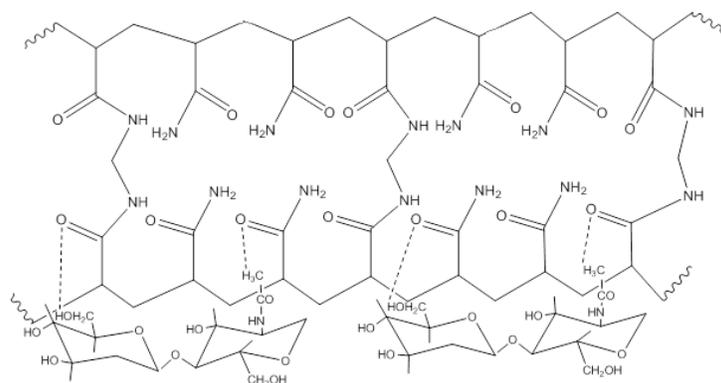


Figura 25. Redes poliméricas del hidrogel de PAAm/Q.

Por otra parte en la figura 26 se observa un espectro similar a la figura 24, donde aparecen las señales correspondientes a la incorporación del quitosano al hidrogel de PAAc, donde en 3277 cm^{-1} se observa la aparición de una banda correspondiente al movimiento simétrico N-H, a 1407 cm^{-1} un pico correspondiente al enlace C-N y en la región entre $1022\text{--}1066\text{ cm}^{-1}$ las señales de los típicos enlaces de vibración C-O-C, indicando con la apariciones de estas bandas la incorporación del quitosano al PAAc.

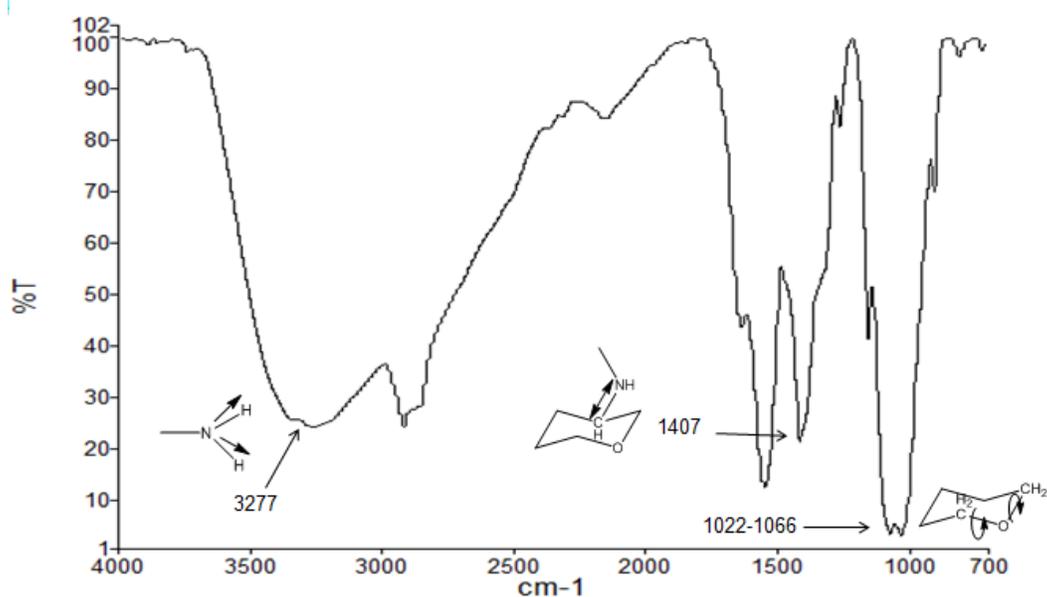


Figura 26. Espectro infrarrojo del hidrogel de redes semi-IPN de PAAc/Q.

Estudio del Sistema polímero-pesticida

En la figura 27 se muestran los espectros infrarrojos del pesticida y del sistema PAAc/Pesticida, donde se muestra inicialmente en la zona I una señal alrededor de 2900 cm⁻¹ que corresponde a los estiramientos del grupo C-H y es más pronunciada en el espectro donde está el pesticida sin el polímero, sin embargo en la zona II se muestran las indicaciones donde se resaltan las posibles interacciones entre el hidrogel y el pesticida.

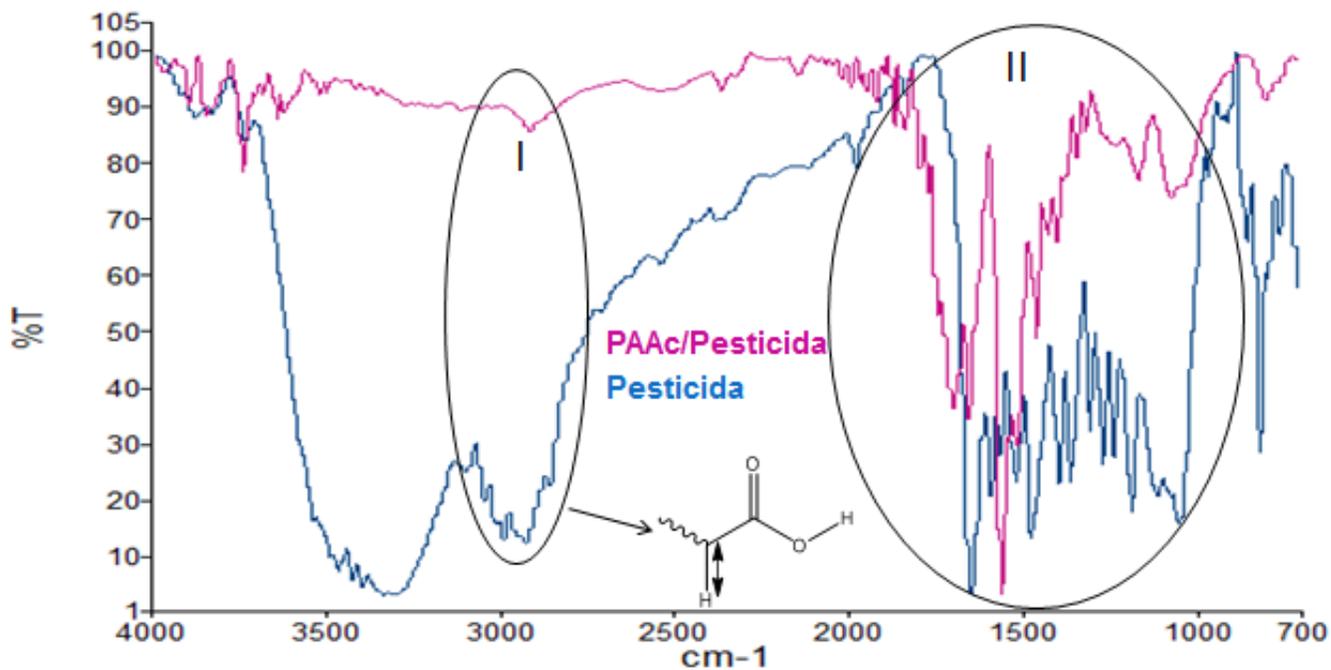


Figura 27. Comparación de los espectros infrarrojos del pesticida y del hidrogel de PAAc cargado con el pesticida.

En un acercamiento en la zona II (figura 28) se puede apreciar la aparición de tres señales características del pesticida que salen reflejadas en el espectro del sistema PAAc/Pesticida: primero alrededor de 1650 cm^{-1} donde se asocia el estiramiento del doble enlace C=C, a 1180 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento de tensión del enlace C-N y por último a 800 cm^{-1} a la flexión de los enlaces C-H fuera del plano, indicando así que el pesticida efectivamente se incorporó al hidrogel de PAAc.

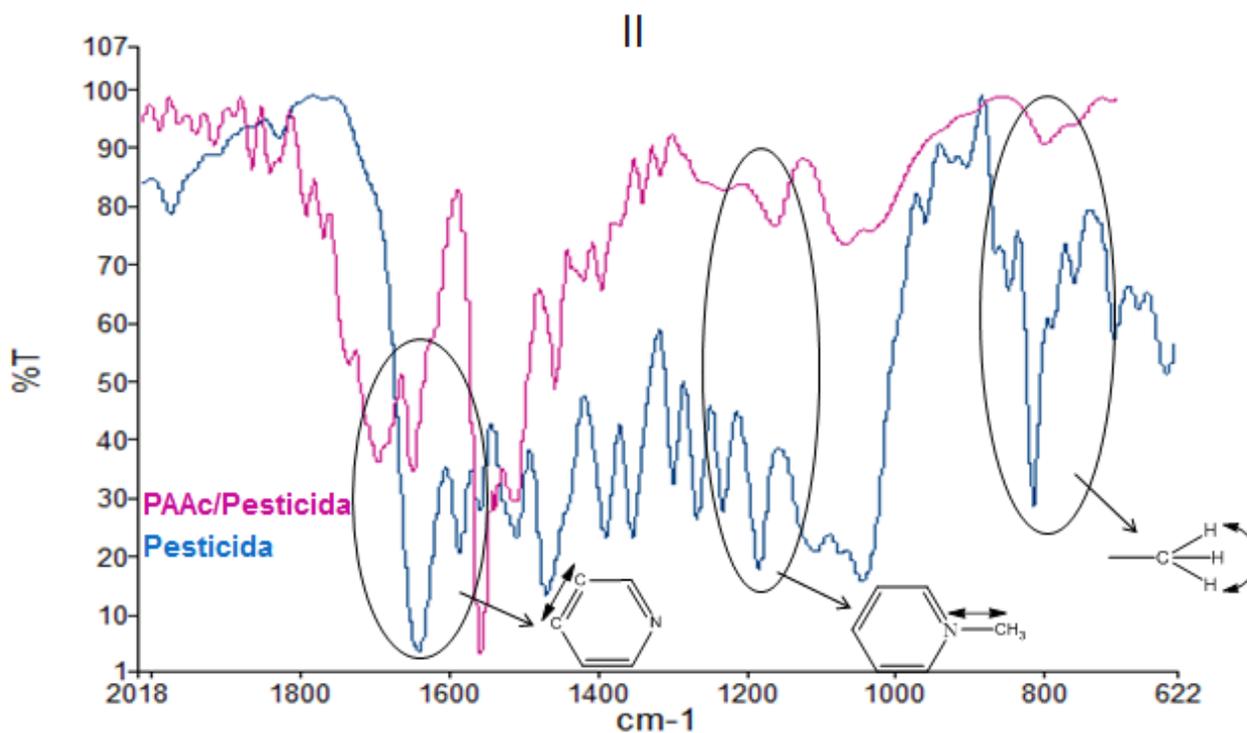


Figura 28. Acercamiento de la zona II de los espectros del pesticida y del hidrogel de PAAc cargado con pesticida.

Liberación de Paraquat mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV-visible).

La espectroscopia ultravioleta visible se utiliza de manera general para monitoriar mediante algunos grupos funcionales cromóforos la determinación cuantitativa de compuestos orgánicos altamente conjugados. En este estudio todos los tipos de hidrogeles de redes semi-IPN P(AAm-co-AAc)/Q se cargaron con la solución del pesticida (Paraquat), posteriormente los xerogeles cargados fueron sumergidos en un medio acuoso (agua desionizada) para favorecer el proceso de liberación del pesticida desde la matriz del polímero hacia el medio acuoso y así poder monitorearlo.

El proceso de liberación implica primero, un proceso de absorción por parte del xerogel del medio que, en este caso, es el agua desionizada y segundo un proceso de liberación del pesticida ocluido en la redes poliméricas. Cuando la matriz polimérica alcanza la flexibilidad ocurre la expansión de los poros del hidrogel y esto facilita la

salida del pesticida hacia el medio acuoso. Dándose simultáneamente los procesos de absorción y liberación.

Para cuantificar la concentración de pesticida se construyó una curva de calibración (figura 29) a partir de concentraciones conocidas de solución de pesticida en un rango entre 5 y 40 mg l⁻¹.

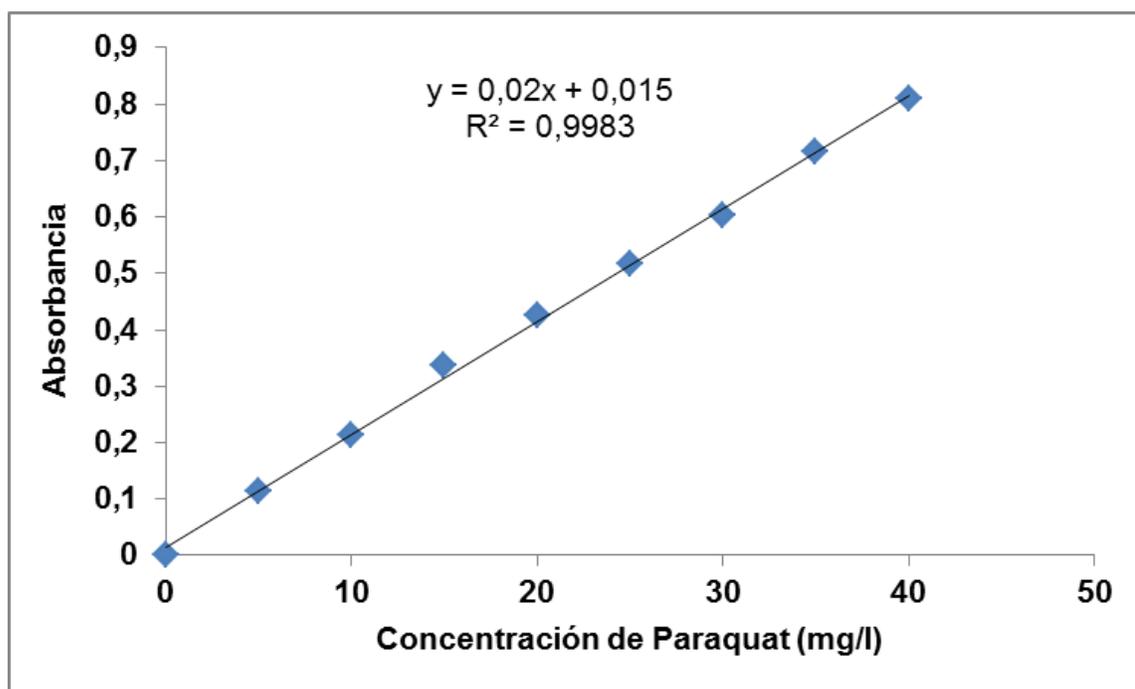


Figura 29. Curva de calibración de las soluciones patrones de pesticida construida a partir de sus medidas por espectroscopia UV-visible.

La ecuación de la recta obtenida fue:

$$A = 0,02C + 0,015$$

Donde:

A: es la absorbancia medida en el espectrofotómetro UV-visible.

C: es la concentración en mg l^{-1} de las diferentes soluciones patrones preparadas a partir de la solución de pesticida.

Con los valores obtenidos de absorbancia se puede extrapolar en esta ecuación de la recta despejando C y calcular la concentración de pesticida eluido desde el hidrogel en el tiempo.

En la tabla 10 se pueden observar los diferentes valores de absorbancia de los hidrogeles de PAAm/Q 100/50mg y PAAm-co-AAc/Q 90/10/50mg, y en la tabla 10 se pueden observar los diferentes valores de absorbancia de los hidrogeles de PAAc/Q 100/50mg y PAAm-co-AAc/Q 90/10/50mg. Mediante la extrapolación con la ecuación de la recta se obtuvieron los valores de las cantidades liberadas de la solución de pesticida en función del tiempo.

Tabla 10. Medidas de la absorbancia de las alícuotas eluidas de los hidrogeles de PAAm/Q 100/50mg y P(AAm-co-AAc). 60/40/50mg para los diferentes intervalos de tiempo y su respectiva concentración.

PAAm/Q. 100/50mgP(AAm-co-AAc). 90/10/50mg				
t (hr)	Absorbancia	C (mg l^{-1})	Absorbancia	C (mg l^{-1})
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,17	0,142	6,350	0,128	5,650
0,33	0,144	6,450	0,129	5,700
0,50	0,145	6,500	0,129	5,700
24,00	0,157	7,100	0,136	6,050
72,00	0,181	8,300	0,149	6,700
120,00	0,223	10,40	0,166	7,550
168,00	0,258	12,15	0,184	8,450

216,00	0,282	13,35	0,203	9,400
264,00	0,310	14,75	0,217	10,100
312,00	0,323	15,40	0,224	10,450
360,00	0,328	15,65	0,226	10,550
408,00	0,330	15,75	0,227	10,600

Tabla 11. Medidas de la absorbancia de las alícuotas eluidas de los hidrogeles de P(AAm-co-AAc) 60/40/50mg PAAc/Q 100/50mg para los diferentes intervalos de tiempo y su respectiva concentración.

P(AAm-co-AAc). 60/40/50mg PAAc/Q. 100/50mg

t (hr)	Absorbancia	C (mg l ⁻¹)	Absorbancia	C (mg l ⁻¹)
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,17	0,122	5,350	0,118	5,150
0,33	0,124	5,450	0,118	5,150
0,50	0,125	5,500	0,119	5,200
24,00	0,130	5,750	0,122	5,350
72,00	0,141	6,300	0,128	5,650
120,00	0,153	6,900	0,133	5,900
168,00	0,161	7,300	0,140	6,250

216,00	0,172	7,850	0,145	6,500
264,00	0,176	8,050	0,148	6,650
312,00	0,181	8,300	0,151	6,800
360,00	0,183	8,400	0,153	6,900
408,00	0,184	8,450	0,155	7,000

En la figura 30 se observa la liberación del pesticida de los diferentes tipos de hidrogeles semi-IPN de P(AAm-co-AAc), PAAm y PAAc con quitosano hacia el medio acuoso (agua). Los resultados FTIR reflejaron las interacciones físicas entre la red polimérica y el pesticida, y son las interacciones iónicas las que más predominan en este sistema hidrogel - pesticida, esto hace que el hidrogel pueda liberar el Paraquat fácilmente cuando se sumerge en un medio acuoso. La figura 30 evidencia claramente que a medida que se aumentó la concentración de ácido acrílico en los hidrogeles la liberación fue menor, este hecho se puede atribuir a las interacciones intramoleculares que están presentes dentro del PAAc, donde los enlaces de hidrogeno entre los grupos ácidos dificultan la liberación del pesticida.

En estudios anteriores se ha reportado que el hidrogel conformado de PAAm/Q era el que mostraba más índice de hinchamiento. Así ocurrió en la solución de Paraquat, por lo tanto a mayor contenido de este, se expande y libera mayor concentración del

pesticida como se aprecia en la figura 30. Estos resultados evidencian que los enlaces más débiles con el hidrogel de PAAm facilitaron la liberación del pesticida.

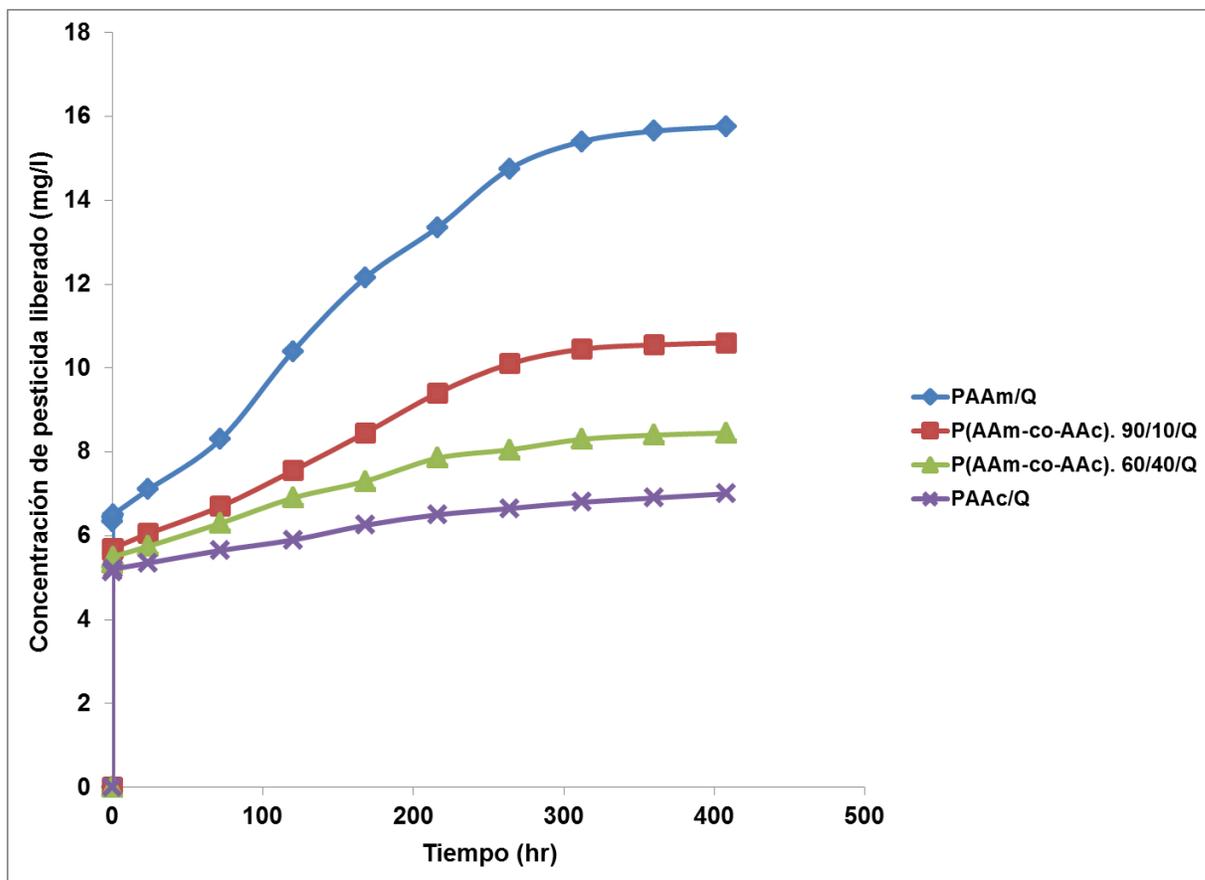


Figura 30. Medidas sobre la liberación del pesticida (Paraquat) a partir de los hidrogeles semi-IPN hacia el agua desionizada.

CONCLUSIONES

En el estudio comparativo de las isothermas de absorción de los diferentes copolímeros la isoterma con mayor grado de hidratación fue la del copolímero P(AAm-co-AAc) 60/40, el cual presentó un porcentaje de hinchamiento cerca de 2000%.

En los copolímeros semi-interpenetrados con quitosano, la absorción disminuyó considerablemente evidenciando así el efecto que tiene el polímero de quitosano semi-interpenetrado en la red del copolímero. El copolímero P(AAm-co-AAc)/Q 60/40/50 registró un porcentaje de hinchamiento alrededor de 750% menos en comparación con el mismo copolímero sin el quitosano.

Los hidrogeles de PAAm y PAAm/Q mostraron similares contenido de agua y constante de rapidez de absorción. Mientras que los hidrogeles de PAAc, presentaron menores parámetros (m_{∞} y k) evidenciando que estos poseen dentro de su red polimérica numerosas interacciones intramoleculares,

En agua desionizada todos los valores del exponente difusional (n) estuvieron entre 0,2 y 0,4 indicando que el mecanismo de transporte que predomina es el proceso de difusión menos Fickiano. Sin embargo el hidrogeles semi-IPN de P(AAm-co-AAc)/Q que se sintetizó a partir de 60/40/Q fue el que mostró el “ n ” más cercano a 0,5 indicando que en este la rapidez de la relajación de las cadenas tiende a ser semejante a la rapidez de la penetración del agua.

El hinchamiento de los hidrogeles fue aproximadamente dos veces mayor en el pesticida que cuando se utilizó como medio agua. Las isothermas de absorción en pesticida arrojó una mayor absorción para el hidrogel semi-interpenetrado de PAAm/Q.

Cuando los hidrogeles absorbieron pesticida los valores de “ n ” no variaron significativamente, respecto a los valores que se obtuvieron cuando absorbían agua, así que tanto en agua como en Paraquat el mecanismo de difusión seguida por el disolvente fue el de “menos Fickiano”.

Los espectros FTIR-ATR mostraron:

- 1) Señales de la incorporación efectiva del quitosano a la red de los hidrogeles: semi interpenetrados.
- 2) Señales características del pesticida en los espectros de los sistemas PAAc/Pesticida, indicando así que el pesticida efectivamente se incorporó al hidrogel de PAAc. Igualmente en todos los xerogeles cargados.

Los xerogeles cargados que fueron sumergidos en agua desionizada para favorecer el proceso de liberación del pesticida al monitorearlos por espectroscopia uv, reflejaron que, a medida que se aumentó la concentración de ácido acrílico en los hidrogeles la liberación fue menor, debido a las interacciones intramoleculares presentes dentro del PAAc, donde los enlaces de hidrogeno entre los grupos ácidos dificultan la liberación del pesticida.

BIBLIOGRAFIA

- A.K Bajpai, S. Shukla, S. Bhanu, S. Kankane, 2008. "Responsive polymers in controlled drug delivery". *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*.33: 1088-1118.
- Alcívar León, C. 2020. Biomateriales agropecuarios como sustitutos de los plásticos. Ecuador es calidad: *Revista Científica Ecuatoriana*, 7(1), 1-4.
- Aouada, F. Regina de Moura, M. Capparelli, L.H. 2011. Biodegradable Hydrogel as Delivery Vehicle for the Controlled Release of Pesticide. *Journal of Materials Science*. 45: 4977-4985.
- Aouada, F.; Pan, Z.; Orts, W. J. & Mattoso, L. H. C. 2009. Removal of paraquat pesticide from aqueous solutions using a novel adsorbent material based on polyacrylamide and methylcellulose hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 2139-2148.
- Arredondo, A.; Echeverri, C.; Londoño, M. y Patiño, F. 2011. Matriz a partir de un hidrogel de alcohol polivinílico (PVA) combinada con sulfadiazina de plata con potencial aplicación en el manejo y control de la sepsis en heridas dérmicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(3): 178-187.
- Bejarano, L. 2007. *Síntesis y estudio de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) como potenciales remediadores de contaminantes metálicos*. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- Benítez, J.; Lárez, C. y Rojas de Gascue, B. 2015. Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*35 (2): 242-253.
- Benítez, J.; Lárez, C.; Urbina, C. y Rojas de Gascue, B. 2018. Efectos de la isomería configuracional sobre el hinchamiento de hidrogeles basados en acrilamida/anhídrido maleico. *Avances en Química*, 13(3), 61-67.
- Benítez, J.;Ramírez, A.; Rojas de Gascue, B. y Rojas, L. 2016. Materiales polímeros de tipo hidrogeles: revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB, MET. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 36(2): 108-130.
- Rojas de Gascue, B.; Ramírez, M.; Aguilera, R.; Prin, J.L. y Torres C. 2006. Los Hidrogeles Poliméricos como Potenciales Reservorios de agua y su aplicación en la Germinación de Semillas de Tomate en diferentes tipos de suelos. *Revista Iberoamerica de Polímeros*,7(3): 199-210.
- Caykara, T.; Demirci, S. y Turan, E. 2009. Preparation of Polyacrylamide Hydrogels at Various Charge Densities by Postmodification. *Journal of Applied Polymer Science*, 111: 108-113.

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. Tesis de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Corona-Rivera, M.; Ovando, V.; Jacome, L.; Cervantes, E.; Carmona, I.; Dávila, Nancy. 2017. Remazol red dye removal using poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels and water absorbency studies. *Colloid Polimers Science*. 295: 227-236.

Cuggino, J. 2011. Synthesis, characterization and slow drug delivery of hydrogels based in N-acryloyl-tris-(hydroxymethyl) aminomethane and N-isopropyl acrylamide. *Reactive and Functional Polymers*, 71: 440-446.

De Souza, M.; Figueroa, Y.; Ramírez, A.; Prin, J.; Guzmán, P.; Otero, B.; Rodríguez, C.; Katime, I. y Rojas, B. 2014. Hidrogeles de poli(acrilamida): Evaluación de su comportamiento en fluido fisiológico simulado (SBF). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15: 198-210.

Delgado, O. 2017. *Estudio de hidrogeles interpenetrados biodegradables en base a acrilamida para su uso en la absorción de biomoléculas*. Tesis de postgrado. Coordinación de postgrado en química. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas.

Escobar J.L., Zaldivar D., Agüero L., Fernández S., Katime I. 2003. Liberación de cefazolina sódica a partir de hidrogeles de copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido metacrílico). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(2):1-10.

Escobar, J.; García, D.; Valerino, A.; Zaldivar, D.; Hernández, E. y Katime, I. 2003. Influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli-(n - isopropilacrilamida - co-n,n,dimetilacrilamida), *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(4): 1-13.

Fuson, R.; Shriner, R. y Curtin, D. 1977. Identificación sistemática de compuestos orgánicos. Limusa, Mexico.

González, N.; El-Halah, A.; Contreras, J. y Rojas de Gascue, B. 2018. Estudio de la capacidad de absorción en hidrogeles semi-interpenetrados de poli(acrilamida)/poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). *Revista Colombiana de Química*. 47 (3): 5-25.

González, N.; Prin, J.; Benítez, J.; Ramírez, A.; García, A.; Ramírez, M.; Sabino, M.; Rojas de Gascue, B. 2012. 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(1): 136-144.

González, N.; Vadillo, I.; Trigo, R. y Teijón, J. 2015. Hidrogeles: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 79-92.

- Guzmán, P. 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*. Tesis de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumana.
- Hosseinzadeh, H. 2011. Synthesis of a Chitosan-Based Superabsorbing Hydrogel for Controlled Release of Gentamicin. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Sciences*. 5: 93-96.
- Karadag, E.; Saraydin, D. y Güven, O. 2001. Macromolecular Material polymers. *Journal American Chemical Society*. 286: 34-42.
- Katime, I.; Katime, O. y Katime, D. 2004. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Editorial de la Universidad del País Vasco. España.
- L.h Sperling. 1994. Interpenetrating Polymer Networks. *Journal American Chemical Society*, 239: 3-38.
- Laya, J.; Marfisi S.; López G.; Pastrana J.; De Sousa, M.; Peña, G. y Rojas de Gascue, B. 2017. Hidrogeles semi-interpenetrados de poliacrilamida/poli (vinil alcohol): estudio de su estructura, capacidad de absorción y propiedades mecánicas. *Avances en Química*, 12(2-3), 37-40.
- Li X, Wu W, Wang J, Duan Y. 2006. Carbons polymers. *Journal American Chemical Society*. 66: 473-479.
- Lozinski V.I, Plieva F.M. 1998. Poli(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. *Journal American Chemical Society*. 23: 227-242.
- De Souza, M.; Figueroa de Gil Y.; Ramírez A.; Prin, J.; Guzmán, P.; Otero, B.; Rodríguez, C.; Katime, I. y Rojas de Gascue, B. 2014. Hidrogeles de Poli(acrilamida): evaluación de su comportamiento en fluido fisiológico simulado (SBF). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15(4): 198-210.
- Miyata T., Urugami T., Nakamae K. 2002. Biomolecule-sensitive hydrogels. *Advanced drug delivery reviews*. 54(1), 79-98.
- Moreno, E.; Penott-Chang, E.; Rojas de Gascue, B. y Müller, A. 2017. The effect of the solvent employed in the synthesis of hydrogels of poly (acrylamide-co-methyl methacrylate) on their structure, properties and possible biomedical applications. *European Polymer Journal*, (88): 148-160.
- Ortiz E., Cruz R.A., Cruz J., Mendoza A.M., Morales A. 2006. Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 7(4), 247-253.

- Peña, A.; Gonzalez J.; Magaña, L.; Sahagún, J.; Ybarra C. 2009. Efecto del quitosano en el crecimiento e inducción de respuestas defensivas de las semillas de tomate. *Revista Fitotecnica Mexicana*, 42: 52-59.
- Pinzón, N., Espinosa, A., Perilla, J., Hernáez, E., Katime, I. 2002. Estudio y características de los hidrogeles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3(2): 14-17
- Reyes, G.; Rosales, I.; Cedeño, F. 2007. Estudio de la formación de los hidrogeles vía radicales libres. *Revista de la Facultad de ingeniería de la Universidad Central de Venezuela*, 29: 72-81.
- Ritger, P. L. & Peppas, N. A. 1987. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *Journal of Controlled Release*, 5(1): 37-42.
- Rodríguez, E.; Romero, J.; Ramírez, E.; Ledezma, A.; Arías, E. 2005. Synthesis and swelling characteristics of semi-interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(acrylamide), chytosan and poly(glutamic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 60: 1390-1393.
- 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 tipo Hidrogeles. *Revista Iberoamerica de Polímeros*, 5(3): 17-27.
- Rojas de Gáscue, B.; Contreras, D.; Figueroa, Y.; Katime, I.; Prin, J.; Ramírez, A.; Ramírez, M.; Rodríguez, R.; Rojas, L. y Astudillo, H. 2011. Hidrogeles semi-IPN sintetizados a partir de quitosano y acrilamida: su aplicación en aguas industriales residuales de una empresa automotriz. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12(6): 342-351.
- Rojas de Gáscue, B.; Prin, J.; Ramírez, M.; García, A.; Arenas, F.; Bejarano, L.; Aguilera, R. y Katime, I. 2008. Síntesis y caracterización de hidrogeles copoliméricos obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico y ácido acrílico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9(3): 158-163.
- Rojas de Gáscue, B.; Ramírez, M.; García, A.; Aguilera R.; De Souza, M.; Prin, J.; Rojas de Astudillo, L.; Murillo, M.; Astudillo, H.; Muñoz, F.; Quintero, L. y Katime, I. 2016. Efecto de diferentes variables en la síntesis de Hidrogeles Copolímeros de Poli(acrilamida-co-ácido Maleico) y poli(acrilamida-co-ácido Itacónico) sobre su capacidad de absorción. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 17(1): 1-19.
- Rojas, B.; Contreras, D.; Ramírez, A.; Prin, J.; Astudillo, H.; Rojas, L.; Figueroa, Y.; Palomo, C.; Müller, A. Katime, I. 2012. Estudio de hidrogeles de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) cargados con antibiótico y con calcio. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 5: 39-42.

Rojas, B.; Ramírez, M.; Prin, J.; Torres, C.; Bejaran, L.; Villarroel, H.; Rojas, L.; Murillo, M. e Katime, I. 2010. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30: 28-39.

Sáez, V.; Hernáez, E. y Sanz, L. 2003. Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles. *Revista iberoamericana de polímeros*, 4(1): 21-91.

Sánchez, A.; Sibaja, M.; Vega-Baudrit, J. y Rojas, M. 2007. Utilización de soportes de hidrogel de quitosano obtenidos a partir de desechos del camarón langostino. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3: 347-362.

Saraydin, D.; Koptagel, E.; Saraydin, S.; Karadag, E. y Güven, O. 2001. In vivo biocompatibility of radiation induced acrylamide and acrylamide/maleic acid hydrogels. *Journal of Materials Science*, 36: 2473-2481.

Schott, H. 1992. Kinetics of Swelling of Polymers and Their Gels. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 81(5): 467- 470.

Stephenson, R.A., Karsa, D.R. 1996. Chemical Aspects of Drugs Delivery Systems. *Journal the royal society chemistry*, 3(1): 54-72.

Tokuyama, H.; Kanehara, A. 2007. Novel synthesis of macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels using oil-in-water emulsions. *Journal American Chemical Society*, 23: 11246-11251.

Urbina de Navarro, C.; Ramírez, M.; Bolívar, G.; Rodríguez R.; Contreras D.; Ramírez, A.; Prin, J. y Rojas de Gáscue, B. 2016. Análisis morfológico comparativo de hidrogeles copolímeros por microscopía electrónica de barrido. *Acta Microscópica*. 25(5): 111-120.

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

Wang, J.; Wu, W.; Lin, Z.; 2004. Síntesis y estudio de hidrogeles de poliacrilamida, poli ácido acrílico y poli(acrilamida-co-ácido acrílico). *Journal Applications Polymers Science*, 109: 3018-3023.

Zapata, J. 2019. *Redes poliméricas interpenetradas de poli(METACRILATO DE 2-HIDROXIETILO-co-ACIDO ITACONICO) y quitosano como matriz de liberación controlada*. Tesis de postgrado, Facultad de ciencias naturales, Universidad ICESI, Santiago de Cali.

Zerpa, M.; Ramírez A.; Tenía R.; Prin, J.; Rojas, R.; Astudillo, H.; Rojas de Gáscue, B. 2017. Evaluación de la afinidad para la remoción de iones Mg^{2+} y Ni^{2+} en hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-ácidos orgánicos). *Revista Latinoamérica de Metalurgia y Materiales*, 7: 15-19.

Zumaya. R.; Chávez. M.; Cruz. R.; Katime. I.; Mendoza. A.; Ramírez. R. y Rivera J. 2009. Liberación de ibuprofeno empleando hidrogeles de poli(carboximetil celulosa-co-acrilamida). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 10(6): 288- 296.

HOJAS DE METADATOS

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

Título	ESTUDIO DE HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) Y QUITOSANO CARGADOS CON PESTICIDA
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Hernández Flores, Jesús Enrique	CVLAC	24.514.527
	e-mail	Jehf1993@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Hidrogel, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), quitosano, pesticida

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

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se sintetizaron dos tipos de hidrogeles: hidrogeles de poli(AAm-co-AAc), a partir de los monómeros (AAm) y ácido acrílico (AAc), e hidrogeles semi-interpenetrados incorporando polímero de quitosano (Q). Los hidrogeles semi-IPN se sintetizaron a partir de los hidrogeles de PAAM y PAAc y P(AAm-co-AAc), cuyas pastillas secas (xerogeles) fueron sumergidas en una solución de Q, para obtener las mezclas de poli(AAc-co-AAc)/Q. Se determinó el grado de hidratación de los hidrogeles gravimétricamente a temperatura ambiente. La estructura química se comprobó a partir del uso de Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Los xerogeles fueron cargados con una solución del pesticida Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo comercializado con el nombre de Paraquat. Posteriormente las pastillas secas y cargadas se sumergieron en agua desionizada a temperatura ambiente para determinar la cantidad de pesticida liberado desde el hidrogel por espectroscopia ultravioleta visible (UV-visible). La isoterma con mayor grado de hidratación fue el copolímero P(AAm-co-AAc) 60/40, presentando un porcentaje de hinchamiento cercana a 2000%, evidenciando que los grupos ácidos le proporcionan al hidrogel mayor capacidad de interaccionar con las moléculas de agua. En los diferentes copolímeros semi-interpenetrados con quitosano la capacidad de absorción disminuyó considerablemente. El copolímero P(AAm-co-AAc)/Q 60/40/50 registró un porcentaje de hinchamiento alrededor de 750% menos en comparación con el mismo copolímero sin el quitosano, evidenciando que después de incluirse el quitosano domina la hidrofobicidad. Las isotermas de absorción realizadas en la solución de pesticida arrojaron una mayor absorción del hidrogel semi-interpenetrado de PAAM/Q. Este resultado indicó varias diferencias estructurales importantes en este sistema hidrogel-pesticida respecto a los demás hidrogeles. En general, el hinchamiento en el pesticida fue aproximadamente dos veces mayor que cuando se realiza en agua. Respecto a los parámetros cinéticos los hidrogeles de PAAM y PAAM/Q mostraron similares constantes de rapidez de absorción, mientras que los hidrogeles de PAAc, presentaron la menor k. Los cambios evidenciados en los espectros infrarrojo permitieron corroborar la incorporación efectiva del quitosano a las redes de los homopolímeros (PAAM y PAAc) y copolímeros. Por otra parte, en los espectros de los sistemas hidrogel/Pesticida, indicaron que el pesticida se incorporó efectivamente al hidrogel. Finalmente, los xerogeles cargados del pesticida, sumergidos en agua desionizada para favorecer el proceso de liberación del pesticida desde la matriz del

polímero, al monitorearlo por uv, reflejaron que a medida que se aumentó la concentración de ácido acrílico en los hidrogeles la liberación fue menor.

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

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dra. . Blanca Rojas de Gásque	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	Blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
Dr. Arnaldo Ramírez	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input checked="" type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	arnaldoramirez@udo.edu.ve
	e-mail	
Dr. José Benítez	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	jlbenitez@udo.edu.ve
	e-mail	
Msc. José Bucarito	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	bucaroj@hotmail.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2020	10	29
-------------	-----------	-----------

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 Cuneles
Secretario

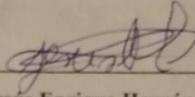


C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación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

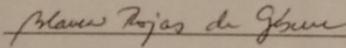
JABC/YGC/manuja

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”.



Jesús Enrique Hernández Flores



Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora