Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

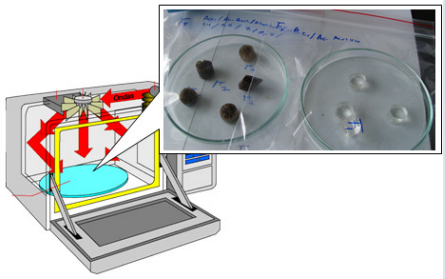
www.rlmm.org

ESTUDIO DE LA CINETICA DE DIFUSION EN HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO CON TURBA Y ALMIDÓN VIA CALENTAMIENTO CONVENCIONAL Y BAJO RADIACIÓN MICROONDAS

*Neudys González[1], José Luis Prin[1,2], José Luis Benítez[1], Arnaldo Ramírez[1], Alexander García[1], Marvelis Ramirez[3], Marcos Sabino[4] y Blanca Rojas de Gáscue[1,2]**

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO "Susan Tai", Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela. 2: Nodo UDO de la Red CYTED 208RT0340: Rede Temática IberoAmericana BIOFAB "Biofabricação, Materiais, Processos e Simulação". 3: Universidad de los Andes (ULA), Dpto. de Química, Grupo de Polímeros, Mérida, Venezuela. 4: Universidad Simón Bolívar (USB), Dpto. de Química, Grupo B5IDA, Caracas, Venezuela.

* *e-mail: blanca_gascue@yahoo.com*



RESUMEN

En este trabajo de investigación se sintetizaron hidrogeles en base a acrilamida (AAm), ácido acrílico (AAc) turba y almidón, mediante calentamiento convencional y bajo radiación microondas. A los hidrogeles se les determinaron sus parámetros cinéticos de hidratación (hinchamiento) usando diferentes modelos (Schott, Fick). Los resultados obtenidos reflejaron que los hidrogeles sintetizados de manera convencional, presentaron mayores valores de contenido de agua en equilibrio (m_∞), en comparación a los sintetizados vía microondas, por ejemplo para las muestras F2 y F2M se obtuvieron 94,34% y 84,75% respectivamente. El estudio difusional reflejó que, la presencia del almidón y la turba, transfirió el mecanismo de transporte del agua de tipo no Fickiano (**n** = 0,87) en los hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-acido acrílico), (F1), que paso a ser de tipo Fickiano (**n** entre 0,4 y 0,5 en los hidrogeles semi-IPN). Mientras que los hidrogeles sintetizados en las mismas condiciones en el microondas presentaron valores de **n** aún más bajos (de 0,3 a 0,4), indicando que la rapidez de penetración del agua es mucho menor que la velocidad de relajación de las cadenas.

Palabras Claves: *Hidrogeles, polímeros, microondas, difusión.*

STUDY OF THE DIFFUSION KINETICS IN HYDROGELS SYNTHESIZED FROM ACRYLAMIDE-CO-ACRYLIC ACID WITH PET AND STARCH BY CONVENTIONAL HEATING AND RADIATION MICROWAVES

ABSTRACT

In this work of investigation polymers were synthesized hydrogels from acrylamide (AAm), acid acrylic (AAc), peat and starch, by means of conventional heating and low radiation microwaves. Hydrogels hydration (swelling) kinetic parameters were determined using different models (Schott, Fick). The results obtained reflected that AAm-co-AAc/starch (F2) hydrogels synthesized of conventional way presented majors values of water content (m_∞) 94,34%, in comparison with synthesized in microwaves AAm-co-AAc/starch (F2M) that display values of m_∞ 84,75%. On the other hand, the obtained results of the diffusion study reflected that hydrogels copolymers conventional showed a diffusion behaviour of the anomalous type. Whereas in the semi-IPN hydrogels, the presence of starch and peat transfer the **n** from 0,87 to **n** lower (between 0,4 and 0,5), controlled by a Fickian diffusion. Hydrogeles synthesized in the same conditions by microwaves, showed **n** smaller (between 0,3 and 0,4), because penetration rate is much below the polymer chain relaxation rate.

Keywords: *hydrogels, polymers, microwaves, diffusion.*

Recibido: 06-09-2010 ; **Revisado:** 21-07-2011

Aceptado: 24-08-2011 ; **Publicado:** 31-08-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; **32** (1): 136-144

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos veinte años, la investigación en la ciencia de los materiales, ha estado centrada en el desarrollo de nuevos materiales, como es caso de los hidrogeles. Un gel consiste de un polímero entrecruzado, el cual contiene un fluido en los espacios intersticiales de la red. Muchos organismos vivientes están constituidos por geles, los tejidos de los mamíferos son materiales altamente acuosos, compuestos de proteínas y polisacáridos reticulados en los cuales el contenido de agua se eleva hasta en un 90%. Lo cual facilita al organismo el transporte efectivo de los iones y de las moléculas [1-3]. Es por ello que el estudio del fenómeno de difusión del agua en los hidrogeles es de gran importancia para clarificar el desempeño que pueden tener estos polímeros en el campo de los biomateriales [4-5].

En la síntesis de los hidrogeles, han cobrado interés la incorporación de las llamadas redes interpenetradas (IPN) o semi-IPN, las cuales han sido definidas como la combinación de dos o más polímeros, donde al menos uno de ellos es reticulado en presencia del otro [6-8]. Esto genera múltiples posibilidades en el campo de los hidrogeles pues el monómero en estudio puede ser entrecruzado en la presencia de un biopolímero lineal. En este sentido, se presentan en este trabajo como biopolímeros el almidón y la turba, que quedaran ocluidos durante la síntesis en el hidrogel. El uso de la turba es de sumo interés, pues puede proporcionar un carácter biodegradable a los hidrogeles, tal como lo imparte el almidón. La turba posee una estructura fibrosa de materia orgánica descompuesta, su contenido de materia orgánica oscura supera el 30% [9]. El uso de la turba es de sumo interes, pues no solo da carácter biodegradable a estos hidrogeles conjuntamente con el almidón, sino que se ha reportado que esta tiene buena capacidad en la remoción de metales pesados de agua o efluentes contaminados [10]. Finalmente, se aprovecharan los últimos avances reportados en la química del microondas para lograr reducir los tiempos de polimerización en relación a los calentamientos convencionales y a la modificación de los niveles de reticulación, dada la eficiencia en la transmisión de energía que se logra vía microondas para formar los enlaces [11-13].

El hinchamiento de los hidrogeles implica movimientos segméntales de gran escala, que generan como respuesta una separación entre las cadenas de los hidrogeles que se va incrementando cada vez más con el hinchamiento. En estos sistemas a medida que se difunde el disolvente dentro del hidrogel, la respuesta de las cadenas no es inmediata. [14-16]. De manera que la penetración de las moléculas de agua dentro de las redes de un hidrogel (HG) es una función de la estructura de la red. En una estructura rígida con una alta densidad de entrecruzamientos disminuyen los espacios entre las cadenas del hidrogel y la misma no podrá ser expandida ni mantener una gran cantidad de agua [17-19]. En este sentido, el análisis de los mecanismos de difusión del agua en los hidrogeles ha recibido considerable atención en los últimos años debido a la importante aplicación de estos polímeros en el campo de la biomedicina, en el área farmacéutica y ambiental, así como en la ingeniería agroindustrial. El estudio de la difusión es importante también en el ámbito de la liberación de fluidos, donde se ha reportado que la velocidad de liberación de un fármaco u otra sustancia, desde la matriz de un hidrogel va a estar controlada por el volumen de los poros presentes, y de su cantidad e interconexiones, así como del tamaño macromolecular de la sustancia a liberar y de las composiciones químicas del hidrogel y de la sustancia [20].

En este trabajo a partir de las clásicas curvas de hinchamiento de los hidrogeles, se calcularon diferentes parámetros cinéticos derivados de modelos y ecuaciones aplicadas a la data de estas curvas. Aunque las condiciones termodinámicas de equilibrio (cuando el hidrogel ha alcanzado su hinchamiento máximo) siempre se reportan en los trabajos de síntesis de hidrogeles [2-4, 14-17], estudios metódicos sobre la rapidez a la cual se alcanza este límite de hinchamiento, ha recibido escasa atención.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se utilizaron los monómeros acrilamida (AAm), (Promega, masa molar: 71,08 g/mol, densidad: 1,04 g/ml) y ácido acrílico (AAc), (Merck, masa molar: 72,07 g/mol, densidad: 1,05 g/ml). Como agente entrecruzante, N, N´-metilenbisacrilamida (NNMBA) y persulfato de amonio como iniciador, ambos de la Cia. Riedel de Haën, mientras que el almidón fue suministrado por la Cia. Mandioca.
La turba es proveniente de las riberas del río

©2012 Universidad Simón Bolívar

Orinoco (suministrada por la Unidad de gestión ambiental (UGA) de la Universidad Simón Bolívar, USB). La turba es un material orgánico compacto, de color pardo oscuro, rico en carbono; formado por una masa esponjosa y ligera en la que aún se pueden apreciar los componentes vegetales que la originaron por descomposición enzimática.

2.2 Síntesis de los hidrogeles

Se obtuvieron copolímeros de acrilamida (AAm)/ácido acrílico (AAc), 70/30 % m/m, combinados con almidón y turba (Tabla 1). Para todos los hidrogeles se utilizó 1% de agente entrecruzante N,N´-metilenbisacrilamida (NNMBA) con respecto al peso de los monómeros, y 0,5% del iniciador (persulfato de amonio, PSA). El sistema se colocó a una temperatura de 90°C durante 3 horas bajo calentamiento convencional (agua).

Al final de la síntesis se obtienen los copolímeros en forma de hidrogeles, ya que es una polimerización en solución, usando como solvente de los monómeros el agua, de manera que una vez formado el gel, este absorbe el solvente del medio hinchándose.

Los hidrogeles obtenidos se colocaron en 500 ml de agua desionizada, donde se realizaron lavados continuos (cada 24 h) hasta ajustar el pH de agua aproximadamente a 7. Por último, los hidrogeles se secaron a temperatura ambiente, y se almacenaron protegidos de la luz y el aire. Las condiciones experimentales descritas, así como la proporción de alimentación de los monómeros, NNMBA y PSA, han sido optimizada en trabajos previos reportados [21-26].

Tabla 1. Proporciones de alimentación utilizadas para la síntesis de los copolímeros hidrogeles de acrilamida (AAm), ácido acrílico (AAc), turba y almidón (convencional y vía microondas).

	AAm (g)	*AAc (g)*	*Almidón (g)*	*Turba (g)*
F1	1,4	0,6	-----	-----
F2	1,4	0,6	2	-----
F3	1,4	0,6	2	0,2
F4	1,4	0,6	-----	1,0

2.3 Síntesis de los hidrogeles en microondas

Las mismas formulaciones anteriores (Tabla 1) fueron polimerizadas bajo radiación microondas, usando un microondas casero con una potencia máxima de 1250 W. Se disolvió la acrilamida en 2ml de agua destilada. Luego se agregó el ácido acrílico en 2 ml de agua y se agitó hasta disolverse. Seguidamente se adicionó el 3% en masa del entrecruzante (NNMBA) en 2 ml de agua. En otro tubo de ensayo se disolvió el iniciador en 1 ml de agua y se adicionó a la mezcla. El tubo de ensayo se introdujo en el microondas donde se realizaron 5 ciclos consecutivos de 30 segundos dejándose reposar por 60 segundos entre los ciclos. Para estos ensayos se colocó el microondas al 10 % de su potencia máxima (125 w), este porcentaje y estos pasos se optimizaron, ya que se obtuvieron hidrogeles desintegrados cuando se uso toda la potencia del horno (Figura 1). Una vez obtenidos los hidrogeles se purificaron y secaron de la forma ya descrita.

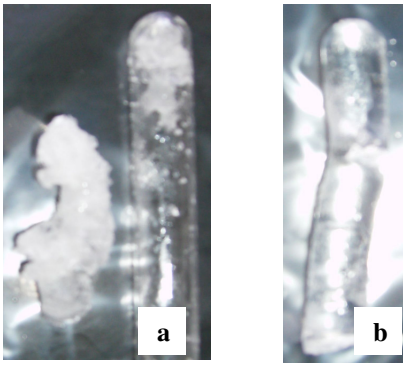


Figura 1. Hidrogeles de poli(acrilamida-co-acido acrílico) extraídos del tubo de ensayo sintetizados en el microoondas: (a) con toda la potencia (b) con 10 % de su potencia máxima (125 w).

2.4 Caracterización de los hidrogeles mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los hidrogeles obtenidos se dejaron secar, hasta que alcanzaron su estado de xerogel. De cada pastilla seca se pulverizaron 0,015 g, que se colocaron en una estufa durante una semana aproximadamente para eliminar toda el agua presente en las mismas. Transcurrido ese tiempo, la muestra se mezcló con 0,045 g de bromuro de potasio (KBr), y se compactó en forma de pastilla, la cual fue analizada en un espectrofotómetro FTIR, marca Perkin Elmer 1000 PC. Los espectros fueron obtenidos después de 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1}.

2.5 Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua destilada.

La determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles se realizó gravimétricamente [1,26],

desde su estado de xerogel, en agua a temperatura ambiente y pH neutro (25ºC, pH 6,23) de la siguiente forma: se colocó una pastilla seca de masa 0,1 g en agua destilada, la cual fue extraída a intervalos fijos de tiempo, se secó su superficie cuidadosamente con papel de filtro, se pesó y se volvió a colocar en agua. Este procedimiento se repitió hasta que no se observaron variaciones de la masa con el tiempo. El grado de hinchamiento (%H) se determinó en función del tiempo a partir de la siguiente ecuación:

$$\%\ H = \left(\frac{m_{húmeda} - m_{seca}}{m_{seca}} \right) x100 \qquad \textbf{(Ec. 1)}$$

donde, m_{humeda} es la masa del gel hinchado a un tiempo t y m_{seca} es la masa del hidrogel en estado seco (xerogel).

2.6 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los hidrogeles sintetizados de manera convencional y en microondas (F2 y F2M), fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo analítico, modelo S−800 FE marca Hitachi. Se parte del polímero en estado de hidrogel. Con previa deshidratación paulatina en soluciones de etanol/agua 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% y 70% por 25 minutos en cada solución. Una vez culminado este proceso, las muestras fueron procesadas en el secador de punto crítico, marca Hitachi modelo HCP−2. Finalmente, se colocaron en un taco de aluminio con cinta conductora de doble adhesión y evaporación de cromo en un evaporador de alto vacío, marca Hitachi modelo HUS−5GB. Para poder obtener las micrografias se analizaron los geles secos en el MEB, operado a 8 KeV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los hidrogeles sintetizados mediante FTIR

En todos los espectros infrarrojos de los hidrogeles sintetizados (Figura 2) de la manera convencional (F1, F2, F3 y F4) se destacó la presencia de las siguientes bandas de absorción: estiramiento del grupo O-H a 3400 cm^{-1} correspondiente al ácido acrílico, estiramiento o tensión del grupo N-H de la acrilamida a 3200 cm^{-1}; estiramiento del grupo C-H a 2950 cm^{-1}; estiramiento del grupo C=O y movimientos de flexión del grupo N-H a 1640 cm^{-1} y flexiones fuera del plano de los enlaces N-H a 700 cm^{-1}. Es importante destacar que en los espectros F2 y F3 también aparecen bandas de absorción a 1150 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del grupo C-O-C del almidón y el estiramiento del grupo O-H del almidón se solapa con la señal del ácido acrílico (3400 cm^{-1}). Los espectros infrarrojos de los hidrogeles sintetizados en microondas presentaron bandas de absorción análogas a los hidrogeles sintetizados de manera convencional.

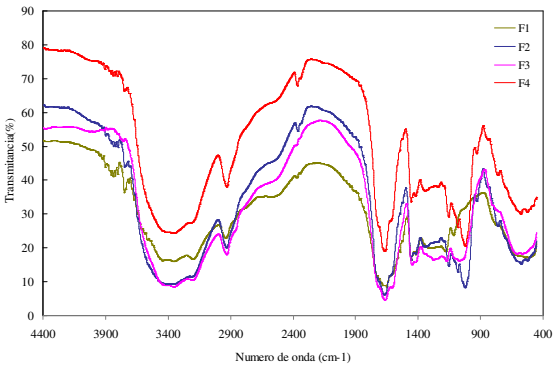


Figura 2. Espectros Infrarrojo de los hidrogeles sintetizados de la manera convencional.

3.2 Exponente de difusión del agua en el HG

La Figura 3 presenta las curvas de hinchamiento obtenidas para algunos de los hidrogeles. Para determinar la naturaleza de la difusión del agua hacia el interior del hidrogel, se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$F = \frac{m_t}{m_\infty} = kt^n \qquad \textbf{(Ec. 2)}$$

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 a la absorción lograda en el equilibrio. Graficándose $\ln(m_t/m_\infty)$ en función de ln t, se determinó el exponente difusional (**n**) (Tabla 2). Para formas cilíndricas un valor de **n** entre 0,45 y 0,50 indica un mecanismo de difusión Fickiana, mientras que si **n** está entre 0,5 y 1 define un mecanismo de difusión anómalo o no Fickiano [4, 16]. En este último caso, los valores indican que durante el proceso de hinchamiento, el fenómeno de difusión, está simultáneamente acompañado por la relajación viscoelástica de las cadenas del polímero (ambos procesos tienen velocidades similares) [27].

Más recientemente [28] se ha reportado que **n**=1

corresponde a una difusión anómala No-Fickiana tipo transporte caso II donde la penetración del agua hacia el hidrogel es controlada por la rapidez de relajación de las cadenas del polímero.

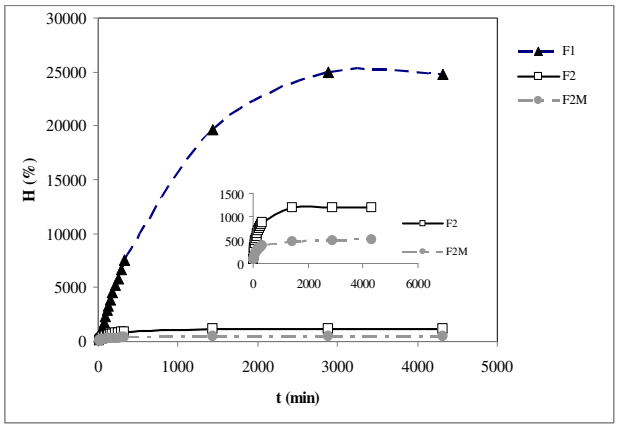


Figura 3. Isoterma de absorción de los hidrogeles F1 y F2 sintetizados de la manera convencional y F2M en microondas.

En la Tabla 2, se observa que, para los hidrogeles semi-IPN obtenidos, **n** arrojó valores entre 0,35 y 0,50, excepto para los copolímeros AAm-co-AAc F1 y F1M. Los valores de **n** cercanos a 1/2 indican que el proceso de hinchamiento está controlado únicamente por el fenómeno de difusión del agua a través de la matriz polimérica. La difusión Fickiana se refiere a la situación donde la rapidez de la penetración de agua (o de cualquier otro medio) es inferior a la rapidez de relajación de las cadenas del polímero, por lo tanto un valor de n= 0,5 indica un proceso Fickiano perfecto este caso se presenta en la muestra F4. Muy pocas publicaciones [29, 30], han reportado valores del coeficiente de difusión menores que 0,5, sin embargo cuando la rapidez de penetración del agua es mucho más baja que la rapidez de relajación de las cadenas es posible obtener valores de n<0,5 (se presenta en la mayoría de las muestras), aunque el proceso sigue siendo Fickiano, tal comportamiento se conoce como "less Fickian behavior" [30, 31].

No obstante, vale resaltar que numerosos autores han reportado en hidrogeles preparados con AAm y otros monómeros, mecanismos de tipo no Fickiano o anómalo [14-16].

Una excepción en la Tabla 2 la constituye el copolímero F1 (que no tiene almidón ni turba) donde **n** dio un valor de 0,87. Esto indica que efectivamente en el resto de los hidrogeles la presencia de fases interpenetradas como el almidón o la turba está afectando el proceso de absorción de agua.

Tabla 2. Parámetros cinéticos de los hidrogeles sintetizados de la manera convencional y en microondas.

Muestras	*k* (min^{-1}) *(Schott)*	w_∞ *(Schott)*	*D* (cm^2min^{-1}) *(Fick)*	*n (Fick)*
F1	26,7 x10^{-4}	100	7,07 x 10^{-6}	0,87
F2	5,26 x10^{-4}	94,34	5,53 x 10^{-6}	0,42
F3	5,19 x10^{-4}	92,59	2,27 x 10^{-6}	0,37
F4	6,36 x10^{-4}	93,46	4,44 x 10^{-6}	0,50
F1M	4,35 x10^{-4}	92,59	5,80 x 10^{-6}	0,31
F2M	4,73 x10^{-4}	84,75	4,68 x 10^{-6}	0,27
F3M	5,24 x10^{-4}	91,74	2,21 x 10^{-6}	0,38
F4M	4,23 x10^{-4}	91,74	4,27 x 10^{-6}	0,35

Por su parte, en F1 el valor **n** > 0,5 indica que el mecanismo de difusión del agua hacia el interior del hidrogel es anómalo. Tasdelen *et al* [32] han reportado en hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida/ácido maleico), que a medida que el contenido de ácido en la estructura del hidrogel aumentaba, **n** se incrementó desde 0,49 hasta 0,61 indicando que el mecanismo de transporte fue transferido de Fickiano a transporte no Fickiano. Un efecto análogo de conversión en los mecanismos de difusión se encontró con la adición de turba y almidón, de F1 respecto a F2, F3 y F4. Estos resultados indican las variaciones generadas en el grado de relajación de la matriz polimérica, por efecto de las diferencias estructurales en los sistemas estudiados.

La variación en la naturaleza de la difusión en hidrogeles hacia mecanismos de difusión anómalo se ha reportado [18, 32] ligados a incrementos en el grado de hinchamiento. Una tendencia similar en m_∞ puede apreciarse entre los hidrogeles copolímeros de AAm-co-AAc preparados con la formulación F1 (n=0,87) de manera convencional y la misma formulación sintetizada vía microondas, F1M (n=0,31).

3.3 Ley de Fick

Cuando el hinchamiento esta controlado por un

mecanismo Fickiano se puede determinar el coeficiente de difusión (**D**) mediante el uso de la Ley de Fick:

$$\frac{m_t}{m\infty} = 4\sqrt{\frac{D_t}{\pi l^2}} \qquad \textbf{(Ec 3)}$$

A partir de la cual se puede graficar $\mathbf{m_t/m_\infty}$ en función a la raíz cuadrada del tiempo ($\mathbf{t^{1/2}}$), ya que ***l*** es el espesor de la pastilla, se obtiene una línea recta y de su pendiente se adquiere el valor del coeficiente de difusión (**D**).

En la Tabla 2, se observa que los hidrogeles semi-IPN en cuya composición estaban presentes simultáneamente el almidón y la turba (F3 y F3M), presentaron los valores de **D** más bajos, comprobándose de esta forma que la difusión en su interior estaba más impedida, independientemente de que fueran preparados de manera convencional o vía microondas. Mientras que, los hidrogeles que solo contienen almidón (F2 y F2M) o turba (F4 y F4M) presentaron valores de **D** análogos. Estos resultados confirman que la presencia de almidón y turba en los hidrogeles semi-IPN disminuyó el volumen libre entre las cadenas del hidrogel.

Por su parte, el copolimero de AAm-co-AAc (F1) presentó el coeficiente de difusión más alto, indicando que la difusión del agua en el hidrogel preparado de manera convencional es más rápida. Esto está en concordancia (como también lo han reportado otros autores [33]) con el mayor m_∞ que posee, el cual indica que en F1 hay una menor densidad de entrecruzamientos respecto a F1M que fue preparado vía microondas, y al resto de los hidrogeles.

Finalmente, es importante destacar que a pesar de la presencia de las fases interpenetradas, la radiación microondas fue efectiva para generar mayores niveles de reticulación en los hidrogeles, en menos de 400 segundos, que los entrecruzamientos que fueron alcanzados mediante el calentamiento convencional durante 3 horas.

3.4 Parámetros cinéticos a largos períodos de hinchamiento

Para tiempos mayores a 100 horas de hinchamiento el espesor de la pastilla del hidrogel no permanece constante y la Ec. 2 no es aplicable.

Schott [34] ha considerado esta tendencia y presenta una cinética de segundo orden para el cálculo de los parámetros:

$$\frac{t}{w} = A + Bt \qquad \textbf{(Ec. 4)}$$

donde **w** es el hinchamiento a un tiempo **t**, al graficar **t/w** versus **t,** del intercepto de la línea recta se puede calcular la constante de hinchamiento **k** y el hinchamiento en el equilibrio (w_∞) ya que:

$$A = \frac{1}{k w_\infty^2} \qquad B = \frac{1}{w_\infty}$$

Un ejemplo ilustrativo de las gráficas realizadas a partir de la data de hinchamiento se presenta en la Figura 4 para los hidrogeles obtenidos vía microondas, donde se puede apreciar la excelente correlación lineal que permitió extraer de la pendiente el valor de w_∞ las muestras.

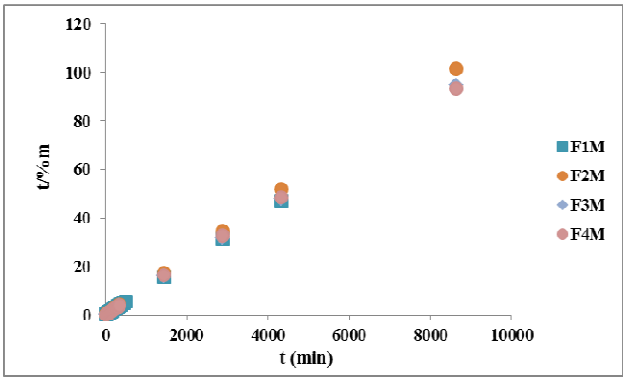


Figura 4. Graficas obtenidas a partir de la data de absorción de los hidrogeles sintetizados en el microondas.

De los resultados obtenidos (Tabla 2) se puede apreciar que todos los HG tienen valores de **k** del mismo orden de magnitud, con la excepción de F1 que arrojó el mayor valor de k indicando que su hinchamiento se produce a mayor rapidez. Estos resultados obtenidos por la Ley de Schott [34], corroboran que el hidrogel F1 posee el mayor volumen libre entre las cadenas del polímero.

3.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El aspecto físico de los hidrogeles semi-IPN vino determinado por el tipo de biopolímero ocluido, de manera que en las imágenes de la figura 5, pueden apreciarse las diferencias entre los colores que impartió la turba y el almidón al hidrogel de poli(acrilamida-co-acido acrílico) (F1). La coloración oscura que imparte la turba es analoga a la que imparte la lignina a los hidrogeles, tal como ha sido reportada en trabajos anteriores [10].

En la figura 6, se observa la morfología de los hidrogeles AAm-co-AAc/almidón sintetizados de

manera convencional (F2) y en microondas (F2M). En ellas puede apreciarse una estructura tridimensional en forma de malla. Una morfología similar presentaron los demás hidrogeles.

La presencia de grandes poros interconectados le confiere al material la propiedad de capilaridad que le permite recibir una mayor cantidad de líquido. De acuerdo a lo reportado en la literatura [35], esta es una de las características de los polímeros superabsorbentes (SPHs). En todas las micrografías MEB obtenidas se observó que los poros que conforman la morfología de los hidrogeles presentaban interconexiones.

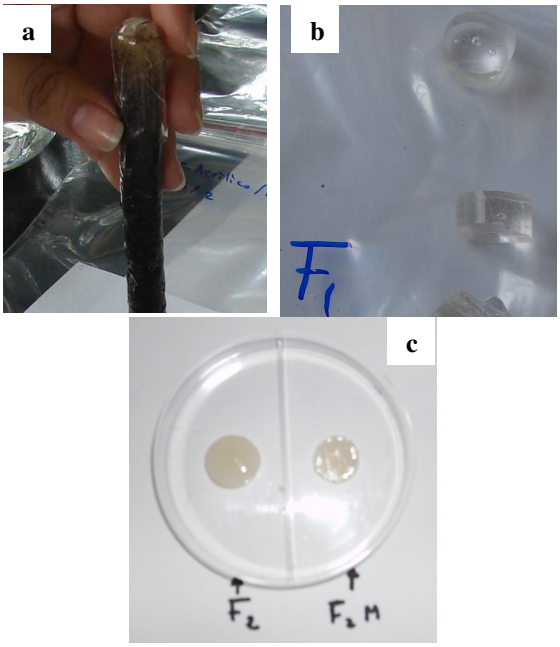


Figura 5. Imágenes de algunos de los productos obtenidos: (a) hidrogel de AAm-co-AAc/turba extraído del tubo de ensayo (F4), (b) hidrogel de poli(acrilamida-co-acido acrílico) (F1), (c) hidrogel semi-IPN con almidón sintetizado convencionalmente (F2) y por microondas (F2M).

A partir de las micrografías MEB de la figura 6a, se realizaron medidas de los poros en diferentes micrografias con la ayuda de una Microlupa Peak. En promedio, los tamaños de poros en los hidrogeles sintetizados convencionalmente oscilaron entre 15 y 21 µm. Mientras que el hidrogel sintetizado vía microondas (figura 6b) arrojó menores tamaños de poros, que estuvieron en el rango entre 0,50 y 15,1 µm. Estos resultados permitieron corroborar que durante la síntesis por microondas se obtuvieron hidrogeles más reticulados, y que las constantes cinéticas determinadas, se ajustan a estas características morfológicas. Es posible entonces que la alta radiación microondas, haya generado un mayor número de especies activas, durante la etapa de propagación de la cadena polimérica, que incrementó la densidad de reticulación, respecto a la síntesis por calentamiento convencional.

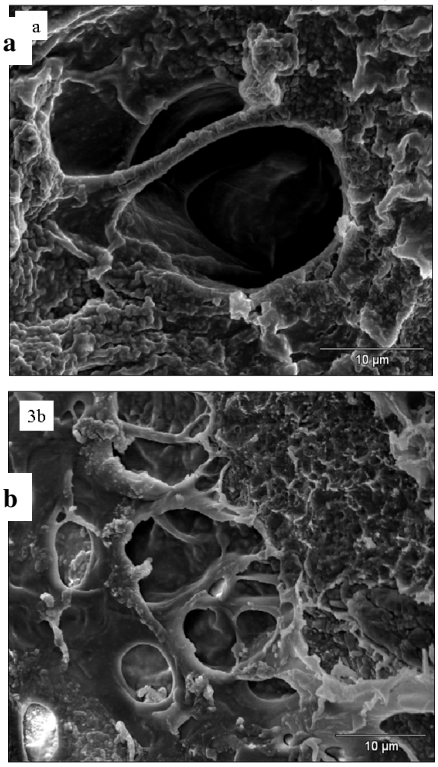


Figura 6. Micrografias MEB de los hidrogeles AAm-co-AAc/almidón: a) Sintetizado de manera convencional y b) Sintetizado via microondas.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos reflejaron que los hidrogeles generados, al añadir el almidón y la turba presentan un menor grado de hidratación que los copolímeros de AAm-co-AAc (F1).

De acuerdo con los valores obtenidos de **n**, en los hidrogeles sintetizados, la presencia de la turba y el almidón durante la reticulación hizo que el mecanismo de transporte cambiara de no Fickiano (en los copolímeros AAm-co-AAc) a transporte de tipo Fickiano (controlado por la difusión) en los semi-IPN. De igual forma ocurrió con el copolímero F1M sintetizado en el microondas.

Todos los hidrogeles sintetizados con radiación microondas presentaron valores menores de m_{∞}, reflejando un mayor grado de entrecruzamiento en sus cadenas.

©2012 Universidad Simón Bolívar

5. AGRADECIMIENTOS

A la Red CYTED 208RT0340: Rede Temática IberoAmericana BIOFAB "Biofabricação, Materiais, Processos e Simulação" y a la Universidad de Oriente (UDO). Al grupo B5IDA (USB, Caracas) y a su director el Prof. Marcos Sabino por la pasantía corta de la Lic. Neudys González (IIBCAUDO, Cumaná) en su laboratorio, financiada por el Proyecto UDO PN15.1/2008. También, al Consejo de Investigación de la UDO por el Proyecto CI-5-1902-166/03.

6. REFERENCIAS

[1]. Katime I, Rodriguez E. *Journal of Macromolecular Science* 2001; **5**: 543-558.

[2]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Aguilera R, Prin J, Torres C, *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2006; **7**(3): 199-210.

[3]. Osada Y, Ping Gong J, Tanaka Y. *Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Reviews* 2004; **C44** (1): 87–112.

[4]. Ekici S, Isikver Y, Saraydin D, *Polymer Bulletin* 2006; **57**: 231-241.

[5]. Kayaman N, Hamurcu E, Uyanik N, Baysal B, *Macromol. Chemical. Phys.* 1999; **200**: 231-238.

[6]. Frisch KC, Klempner D, Frisch HL. *Polym. Eng. Sci*.1985; **25** (8): 488-493

[7]. Zhao Y, Kang J, Tan T. *Polymer* 2006; **47**: 7702-7710.

[8]. Kayaman N, Hamurcu E, Uyanik N, Baysal B, *Macromol. Chem. Phys*. 1999; **200**: 231-238.

[9]. Pontevedra-Pombal X, Martínez-Cortizas A. García-Rodeja E., Buurman P, Van Lagen B. *Edafología* 2001; **8**: 67-79.

[10]. Peñaranda J E, Sabino MA, *Polymer Bulletin* 2010; **65**: 495-508.

[11]. Hamshary H, *European Polymer Journal* 2007; **43**: 4830–4838.

[12]. Keshava P, Murali Y, Sreeramulu J, Mohana K, *Reactive & Functional Polymer* 2006; **66**:1482–1493.

[13]. Faroongsarng D, Sukonrat P, International Journal of Pharmaceutics *2008; **352**: 152–158.*

[14]. Karadag E, Saraydın D, Güven O. *Macromol. Mater. Eng*. 2001; **286**: 34–42.

[15]. Isik B, *Turk. J. Chem*. 2000; **24**: 147 - 156.

[16]. Karadag E, Saraydin D. *Turk. J. Chem*. 2002; **26**: 863 - 875.

[17]. Caykara T, Kiper S, Demirel G. *European Polymer Journal* 2006; **42**: 348–355.

[18]. Caykara T. *Journal of Applied Polymer Science* 2004; **92**: 763–769.

[19]. Singh B, Sharma D K, Gupta A. *Journal of Hazardous Materials* 2008; **154**: 278–286.

[20]. Hoffman AS, *Advanced Drug Delivery Reviews* 2002; **43**, 3-12.

[21]. Villarroel H, Prin JL, Ramírez M, Bolívar G, Rojas de Astudillo L, Katime I, Laredo E, Rojas de Gáscue B. *Revista Iberoamericana de Polímeros 2010;* **11**: 625-631.

[22]. Fuentes MV, Rojas de Gascue B, Rojas de Astudillo L, Bucarito J, Prin JL. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 2011; 27: 5-17.

[23]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2010; **30**: 28-39.

[24]. Rojas de Gáscue B, Prin JL, Ramírez M, García A, Arenas F, Bejarano L, Aguilera R, Katime I. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2008; **9**: 158-163

[25]. Bejarano L, Rojas de Gáscue B, Prin JL, Mohsin M, García A, Britt Mostue M, Rojas L, Ramírez M, Katime I. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2008, **9**: 307-312

[26]. Rojas de Gascue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, Katime I, *Revista Técnica de Ingeniería de la Universidad del Zulia* 2007; **30**: 74-84

[27]. Muñoz G, Zuluaga F, *Rev. Acad. Colomb. Cienc*. 2009, **XXXIII** (129): 539-548

[28]. Karadag E, Saraydin D, Sahiner N, Güven O, J. Macromol. Sci.—Pure Appl. Chem. 2001. **A38**(11): 1105–1121.

[29]. Escobar JL, García DM, Valerino A, Zaldivar D, Hernáez E, Katime I. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2003; **24**: 1-13

[30]. Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani E, *Iran Polym J* 2010;19: 375-398

[31]. Wang J, Wu W, Lin Z, *J. Appl. Polym. Sci.* 2008; **109**: 3018-3023.

[32]. Tasdelen B, Kayaman-Apohan N, Güven O, Baysal B M, Radiation Physics and Chemistry 2004; **69**: 303–310.

[33]. Escobar J, García D, Zaldívar D, Katime I, *Revista Iberoamericana de Polímeros.* 2001, **3**(1):1-14.

[34]. Schott H, *J. Pharm. Sci.,* 1992. **81**(5): 467- 470

[35]. Chaterji S, Kwon IK, Park K, *Progress in Polymer Science*, 2007; **32**: 1083-1122

©2012 Universidad Simón Bolívar

©2012 Universidad Simón Bolívar