

DISEÑO Y EVALUACIÓN DE HIDROGELES DE ACRILAMIDA Y ÁCIDO ITACÓNICO COMO POTENCIALES SISTEMAS DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE NITRATO POTÁSICO PARA SU USO EN AGRICULTURA



UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

María del Mar Urbano Juan
Julio 2021

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA
Facultad de Ciencias Experimentales



**DISEÑO Y EVALUACIÓN DE HIDROGELES DE ACRILAMIDA Y
ÁCIDO ITACÓNICO COMO POTENCIALES SISTEMAS DE
LIBERACIÓN CONTROLADA DE NITRATO POTÁSICO PARA
SU USO EN AGRICULTURA**

DESIGN AND EVALUATION OF ACRYLAMIDE AND ITACONIC ACID
HYDROGELS AS POTENTIAL CONTROLLED RELEASE SYSTEMS OF
POTASSIUM NITRATE FOR THEIR USE IN AGRICULTURE

Doctorado en Química Avanzada

- Autora -

María del Mar Urbano Juan

- Directoras -

Dra. Dña. M^a Dolores Ureña Amate

Dra. Dña. María del Mar Socías Viciano

RESUMEN

La tendencia global en aumento de las perspectivas demográficas mundiales que estima la ONU para los próximos 80 años, supone un enorme desafío para cubrir la gran demanda alimentaria, erradicar el hambre y la desnutrición, y combatir los efectos negativos del cambio climático, conservando a la vez los ecosistemas terrestres y marinos. Por ello, es necesario promover un modelo agrícola sostenible que haga un uso responsable de los recursos naturales disponibles.

Los hidrogeles son materiales poliméricos entrecruzados que pueden absorber grandes cantidades de agua sin disolverse o perder su forma, y sus componentes presentan diferentes grupos funcionales polares que proporcionan a la red polimérica distintos sitios activos que interactúan con los iones y las moléculas presentes en el medio.

Por esta razón, estos materiales se vislumbran como una potencial solución a los retos planteados en agricultura para el siglo XXI. Cuando los hidrogeles contienen un fertilizante agroquímico como principio activo, actúan como sistemas que permiten tanto su retención como su liberación continua y controlada. Este aporte regulado de fertilizante al suelo aumenta su periodo de efectividad y reduce los costes y daños medioambientales, además de incrementar la capacidad de retención de agua del suelo, favorecer el ahorro hídrico, mejorar el desarrollo de las plantas y la actividad biológica, aumentar la producción, y mejorar la estructura, propiedades y aireación del suelo, ayudando también a la recuperación de zonas semiáridas.

En el trabajo que se presenta en esta memoria, se han sintetizado hidrogeles de *geometría cónica* basados en acrilamida y ácido itacónico variando el tipo de agente entrecruzante (dimetacrilato de etilenglicol o N,N'-metilenbis(acrilamida)), la cantidad de N,N'-metilenbis(acrilamida) y/o la cantidad de acrilamida. Los hidrogeles han sido caracterizados utilizando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier* y microscopía electrónica de barrido. Estos sistemas han sido evaluados para su potencial aplicación como sistemas de liberación controlada de nitrato potásico en diferentes condiciones experimentales (fuerza iónica y pH).

Los estudios realizados han puesto de manifiesto que los hidrogeles que contienen dimetacrilato de etilenglicol retienen la mayor cantidad de moléculas de agua,

y también liberan la mayor cantidad de iones nitrato al medio, debido a que sus redes poliméricas son más flexibles y abiertas. Por otra parte, los sistemas que contienen N,N'-metilenbis(acrilamida) poseen estructuras reticulares más rígidas y cerradas por la formación de *entrecruzamientos adicionales*, que disminuyen sus capacidades de retención de moléculas de agua y de liberación de iones nitrato. Sin embargo, el aumento de la cantidad de acrilamida en los hidrogeles, incrementa la elongación del tamaño de sus celdas y el contenido en grupos amida disponibles para la formación de enlaces de hidrógeno, reteniendo mayor cantidad de moléculas de agua y liberando la menor cantidad de iones nitrato.

En las condiciones experimentales empleadas, se ha comprobado cómo la fuerza iónica del medio y el rango de pH seleccionado (6, 8 y 10), afectan más significativamente a la capacidad de retención de moléculas de agua de los hidrogeles que a la liberación de los iones nitrato, por lo que estos sistemas de liberación controlada podrían ser aplicados a una mayor variedad de tipologías de suelo.

Los procesos de retención de moléculas de agua y de liberación de iones nitrato se ajustan inicialmente a una cinética de primer orden (modelo de *Fick*), y globalmente, a una cinética de segundo orden (modelo de *Schott*), siendo la relajación de las cadenas poliméricas el factor limitante en el proceso de hinchamiento, mientras que el proceso de liberación está controlado únicamente por la difusión de los iones nitrato a través de las distintas estructuras reticulares.

Por tanto, el comportamiento observado para estos sistemas de liberación controlada de nitrato potásico podría cumplir con los requerimientos de un cultivo específico a lo largo de su ciclo de crecimiento, permitiendo establecer nuevas estrategias de prácticas agrícolas que afronten la contaminación del medio ambiente, protejan la salud humana, y a la vez, mejoren la fertilidad del modelo agrícola vigente.

ABSTRACT

The rising global trend of the world demographic prospects estimated by the UN for the next 80 years, entails a huge challenge to meet the high food demand, eradicate hunger and malnutrition, and combat the negative effects of climate change, while conserving terrestrial and marine ecosystems. Therefore, it is necessary to promote a sustainable agricultural model that makes a responsible use of the available natural resources.

Hydrogels are crosslinked polymeric materials that can absorb large amounts of water without dissolving or losing their shape, and their components have different polar functional groups that provide the polymeric network with different active sites that interact with ions and molecules present in the medium.

For this reason, these materials are seen as a potential solution to the faced challenges in agriculture for the 21st century. When hydrogels contain an agrochemical fertiliser as an active ingredient, they act as systems that allow both its retention and its continuous and controlled release. This regulated delivery of fertiliser to the soil increases its period of effectiveness and reduces costs and environmental damage, as well as increasing the water retention capacity of the soil, favouring water saving, improving plant development and biological activity, increasing production, and improving the structure, properties and aeration of the soil, also helping to the recovery of semiarid areas.

In the work presented in this report, hydrogels of *conical geometry* based on acrylamide and itaconic acid have been synthesised by varying the type of crosslinking agent (ethylene glycol dimethacrylate or N,N'-methylenebis(acrylamide)), the amount of N,N'-methylenebis(acrylamide) and/or the amount of acrylamide. The hydrogels have been characterised using the techniques of differential scanning calorimetry, *Fourier transform infrared spectroscopy* and scanning electron microscopy. These systems have been evaluated for their potential application as controlled release systems of potassium nitrate under different experimental conditions (ionic strength and pH).

Studies have shown that hydrogels containing ethylene glycol dimethacrylate retain the highest amount of water molecules, and also release the highest amount of nitrate ions to the medium, due to their more flexible and opened polymeric networks. On the other hand, systems containing N,N'-methylenebis(acrylamide) have more rigid

and closed reticular structures due to the formation of *additional crosslinks*, which decrease their water molecules retention and nitrate ions release capacities. However, increasing the amount of acrylamide in the hydrogels, increases the elongation of their cells size and the content of available amide groups for hydrogen bonds formation, retaining more water molecules and releasing the fewest amount of nitrate ions.

In the used experimental conditions, it has been shown that the ionic strength of the medium and the selected pH range (6, 8 and 10), affect more significantly to the water molecules retention capacity of the hydrogels than to the release of nitrate ions, so these controlled release systems could be applied to a wider variety of soil typologies.

The processes of water molecules retention and nitrate ions release initially follow first order kinetics (*Fick's model*), and globally, second order kinetics (*Schott's model*), with the relaxation of the polymer chains being the limiting factor in the swelling process, while the release process is controlled solely by the diffusion of nitrate ions through the different reticular structures.

Therefore, the observed behaviour for these controlled release systems of potassium nitrate could meet with the requirements of a specific crop throughout its growth cycle, allowing the establishment of new strategies of agricultural practices that face environmental pollution, protect human health and, at the same time, improve the fertility of the current agricultural model.

ABREVIATURAS

ANFFE	Asociación Nacional de Fabricantes de Fertilizantes
BOJA	Boletín Oficial de la Junta de Andalucía
CEE	Comunidad Económica Europea
D	Coefficiente de difusión
DME	Dimetacrilato de etilenglicol
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de <i>Fourier</i>
H	Hidrogel
H	Porcentaje de hinchamiento
H_e	Porcentaje de hinchamiento en equilibrio
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
INE	Instituto Nacional de Estadística
k	Constante cinética de difusión
K_{ap}	Constante de velocidad aparente en el equilibrio
L	Porcentaje de liberación
LC	<i>Límite de cuantificación</i>
LD	<i>Límite de detección</i>
L_e	Porcentaje de liberación en equilibrio
MBA	N,N'-metilenbis(acrilamida)
n	Exponente de difusión
OCDE	Organización de Cooperación y Desarrollo Económico
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
ONU	Organización de las Naciones Unidas
R^2	Coefficiente de determinación
S-DME	Sistema que contiene DME
S-MBA	Sistema que contiene MBA
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SLC	Sistema de liberación controlada

SPC	<i>Secado por punto crítico</i>
UE	Unión Europea
V_i	Velocidad lineal inicial de hinchamiento
ZVN	<i>Zonas Vulnerables de Nitratos</i>

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Panorámica mundial del empleo de fertilizantes	7
1.1.1. Sector agrícola: Degradación del suelo	8
1.1.2. Nutrientes esenciales para las plantas	11
1.1.3. Fertilizantes nitrogenados	13
1.2. Sistemas de liberación de fertilizantes nitrogenados	17
1.3. Hidrogeles	22
1.3.1. Clasificación	24
1.3.2. Características	28
1.3.3. Propiedades	32
1.3.3.1. Mecánicas	32
1.3.3.2. Térmicas	34
1.3.3.3. Ópticas	34
1.3.3.4. Biocompatibles	35
1.3.3.5. Biodegradables	35
1.3.3.6. De transporte	36
1.3.4. Mecanismos de polimerización	37
1.3.4.1. Etapa de iniciación	37
1.3.4.2. Etapa de elongación	38
1.3.5. Técnicas de polimerización	38
1.3.5.1. Bloque o masa	38
1.3.5.2. Disolución	39
1.3.5.3. Suspensión	39
1.3.5.4. Emulsión	39
1.3.5.5. Dispersión	40
1.3.6. Técnicas de caracterización	40
1.3.7. Aplicaciones	41
1.4. Evaluación de hidrogeles para uso agrícola	41
1.5. Objetivos	43

1.5.1. General	43
1.5.2. Específicos	43
1.6. Bibliografía	43
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
2.1. Selección del método de síntesis	57
2.2. Síntesis de los sistemas poliméricos	57
2.2.1. Procedimiento para la preparación de los hidrogeles	58
2.2.2. Procedimiento para la preparación de los sistemas de liberación controlada	59
2.3. Técnicas de caracterización	59
2.3.1. Calorimetría diferencial de barrido	59
2.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de <i>Fourier</i>	62
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido	63
2.4. Estudio del proceso de hinchamiento	64
2.4.1. Medio de control: Agua Milli-Q	64
2.4.2. Influencia de la fuerza iónica	65
2.4.3. Influencia del pH	65
2.5. Estudio del proceso de liberación de iones nitrato	66
2.5.1. Método analítico	66
2.5.1.1. Parámetros instrumentales	66
2.5.1.2. Validación del método analítico	67
a) <i>Límites de detección y cuantificación</i>	68
b) <i>Linealidad</i>	69
2.6. Modelos matemáticos	70
2.6.1. Modelo de <i>Fick</i>	70
2.6.2. Modelo de <i>Schott</i>	72
2.7. Bibliografía	72
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. Técnicas de caracterización	79
3.1.1. Calorimetría diferencial de barrido	79

3.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de <i>Fourier</i>	84
3.1.3. Microscopía electrónica de barrido	93
3.1.3.1. Estudio de las muestras en estado <i>xerogel</i>	93
3.1.3.2. Estudio de las muestras en estado <i>aerogel</i>	95
a) Hidrogeles	95
b) Sistemas de liberación controlada	99
3.1.4. Bibliografía	101
3.2. Estudio del proceso de hinchamiento	105
3.2.1. Evaluación de DME y MBA como agentes entrecruzantes	105
3.2.1.1. Influencia de la fuerza iónica	105
3.2.1.2. Influencia del pH	111
3.2.1.3. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de hinchamiento	115
a) Modelo de <i>Fick</i>	116
b) Modelo de <i>Schott</i>	118
3.2.1.4. Bibliografía	118
3.2.2. Estudio de la variación del porcentaje de MBA	123
3.2.2.1. Influencia de la fuerza iónica	123
3.2.2.2. Influencia del pH	127
3.2.2.3. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de hinchamiento	131
a) Modelo de <i>Fick</i>	132
b) Modelo de <i>Schott</i>	133
3.2.2.4. Bibliografía	134
3.2.3. Estudio de la variación del porcentaje de acrilamida	137
3.2.3.1. Influencia de la fuerza iónica	137
3.2.3.2. Influencia del pH	140
3.2.3.3. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de hinchamiento	143
a) Modelo de <i>Fick</i>	144
b) Modelo de <i>Schott</i>	145
3.2.3.4. Bibliografía	145
3.2.4. Estudio de la variación de los porcentajes de MBA y acrilamida	148

3.2.4.1. Influencia de la fuerza iónica	148
3.2.4.2. Influencia del pH	150
3.2.4.3. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de hinchamiento	153
a) Modelo de <i>Fick</i>	155
b) Modelo de <i>Schott</i>	155
3.2.4.4. Bibliografía	156
3.3. Estudio del proceso de liberación de iones nitrato	158
3.3.1. Validación del método analítico	158
3.3.1.1. <i>Límites de detección y cuantificación</i>	158
3.3.1.2. <i>Linealidad</i>	158
3.3.2. Influencia de la fuerza iónica	160
3.3.2.1. Bibliografía	171
3.3.3. Influencia del pH	172
3.3.3.1. Bibliografía	179
3.3.4. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de liberación	181
3.3.4.1. Modelo de <i>Fick</i>	182
3.3.4.2. Modelo de <i>Schott</i>	184
3.3.4.3. Bibliografía	185
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	187

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. PANORÁMICA MUNDIAL DEL EMPLEO DE FERTILIZANTES

Las perspectivas demográficas de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) de 2019 estiman que la población mundial actual de 7600 millones de personas alcanzará los 8600 millones en 2030, los 9800 millones en 2050 y los 11200 millones en 2100, con una tasa de crecimiento anual de 83 millones de personas aproximadamente, tal y como se muestra en la siguiente figura [1–3]:

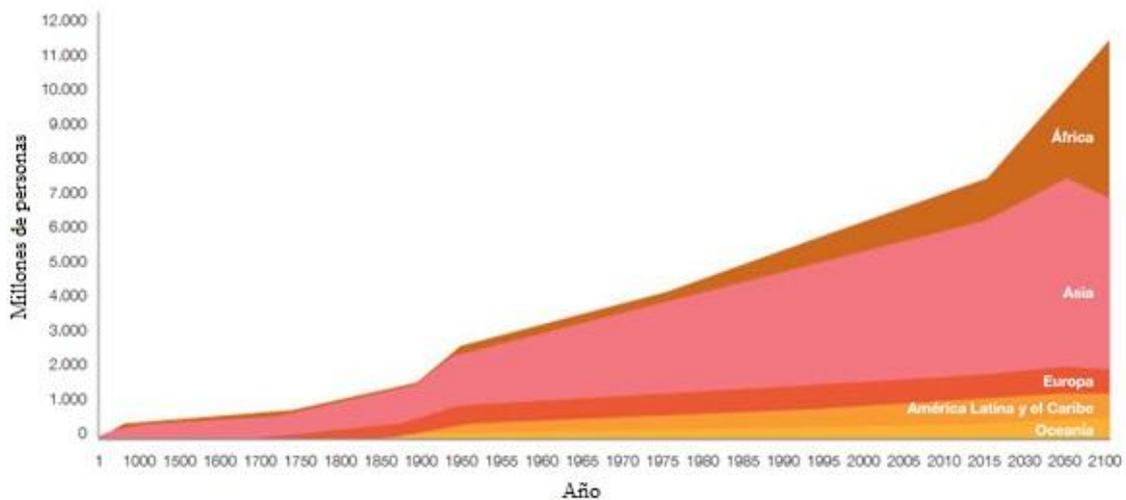


Figura 1. Evolución y proyección futura de la población mundial por continentes. Adaptación de la autora según las fuentes: J.E. Bargués, R.A. Oller, *El futuro del sector agrícola español*, 2019 y A. Maddison, *The world economy: Historical statistics*, 2003.

A pesar de que se espera un descenso en la población europea de hasta un 10% en 26 países para 2050, esta tendencia global en aumento supone un enorme desafío para cumplir con los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) acordados por la ONU para 2030 [4]. Entre ellos, por su relación con el objetivo general de este estudio, destacan:

- **ODS 2: Hambre cero.** Poner fin al hambre, lograr la seguridad alimentaria y la mejora de la nutrición y promover la agricultura sostenible.
- **ODS 6: Agua limpia y saneamiento.** Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos.
- **ODS 12: Producción y consumo responsables.** Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles.

- **ODS 13: Acción por el clima.** Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos.
- **ODS 14: Vida submarina.** Conservar y utilizar en forma sostenible los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible.
- **ODS 15: Vida de ecosistemas terrestres.** Gestionar sosteniblemente los bosques, luchar contra la desertificación, detener e invertir la degradación de las tierras y detener la pérdida de biodiversidad.

Por tanto, para cubrir la gran demanda alimentaria, erradicar el hambre y la desnutrición, así como para combatir los efectos negativos del cambio climático, a la vez que se conservan los ecosistemas terrestres y marinos, es necesario, entre otras acciones, promover un modelo de agricultura sostenible que haga un uso responsable de los recursos naturales disponibles.

1.1.1. Sector agrícola: Degradación del suelo

En 2014, el Banco Mundial puso de manifiesto que el sector agrícola representa un tercio del PIB mundial, y que las actividades agrícolas y forestales, junto con los cambios en el uso de la tierra, son responsables del 25% de las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, el 70% del agua extraída se destina a la agricultura y los niveles de contaminación generados son insostenibles [5].

En 2015, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (*Food and Agriculture Organization of the United Nations* o FAO), consideró que el modelo de explotación y producción agrícola vigente es inadecuado e insuficiente para llevar a cabo los ODS que se plantean para el siglo XXI [6–8].

Entre los distintos tipos de agricultura, la intensiva destaca por ser un método de producción que, a diferencia de la extensiva, es capaz de producir mayor cantidad de alimentos utilizando menor superficie terrestre. El problema radica en que el modelo actual, con el empleo de fertilizantes, plaguicidas sintéticos, semillas seleccionadas, invernaderos, sistemas de riego, monitoreo de cultivos, regadíos, maquinaria, etc., provoca un mayor agotamiento de los recursos del suelo [9].

Así, las zonas dedicadas a la agricultura intensiva presentan consecuencias medioambientales y a distintas escalas. A nivel global, se alteran los ciclos de elementos

químicos como el nitrógeno, el carbono o el fósforo, por el empleo excesivo de fertilizantes, que aumentan los gases de efecto invernadero. Regionalmente, se contaminan los ríos y los acuíferos por la utilización de fertilizantes y plaguicidas, que provocan la eutrofización de las aguas, alteraciones en las redes hídricas y la homogeneización del paisaje. A nivel local, se degradan y destruyen los suelos por el aumento de la erosión y su salinidad, disminuyendo tanto su fertilidad como la biodiversidad [10].

A todo ello, se suman, además, los efectos nocivos que producen las grandes industrias de agroquímicos sobre el medio ambiente.

Y el suelo, además de ser esencial para la producción de cultivos, es de vital importancia en la filtración y limpieza del agua, y en la regulación del clima, ya que actúa como un importante almacén de carbono al regular las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases de efecto invernadero [11].

Sin embargo, las actividades agrícolas no favorecen el cumplimiento de los objetivos propuestos por la ONU. La mayor parte de los recursos mundiales están empeorando pues el 33% de la superficie cultivable está muy degradada.

Las principales amenazas del suelo, según la FAO en 2016, son la erosión, la pérdida de la materia orgánica (carbono orgánico y organismos del suelo), el agotamiento de los nutrientes, el anegamiento, la contaminación química, la salinización, la compactación, el sellado, la acidificación y la pérdida de la biodiversidad [11].

Dentro de las principales amenazas, la acumulación de sales en el suelo destaca por reducir el rendimiento de las cosechas, pudiendo llegar incluso, a eliminar por completo la producción agrícola. Es por ello que, la calidad del agua para el cultivo, que depende, entre otros factores, de su salinidad, es un factor fundamental que influye directamente en el rendimiento de las cosechas. La salinización de los suelos, provocada por el riego continuo con aguas que tienen sales en disolución, reduce la disponibilidad de agua para las plantas, que deben realizar un trabajo adicional, que no depende del tipo de sales disueltas, para poder extraerla [12].

El aumento de la salinidad por encima de cierto nivel crítico es lo que produce daño a las cosechas. Según *Cánovas (1986)*, aguas de menos de 1200µS/cm no son un

problema para el riego, mientras que aguas con una conductividad superior a $2500\mu\text{S}/\text{cm}$ no son aconsejables [13]. Los distintos grados de salinidad en el agua no sólo van a hacer variar la producción obtenida, sino que también modificarán los distintos parámetros de calidad del fruto.

Las sales que principalmente se encuentran en el suelo son de cationes de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ , estando el K^+ en menor proporción, y de aniones de Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , estando el NO_3^- y el F^- en proporciones más reducidas. Según su comportamiento y el efecto que producen sobre los cultivos, pueden ser sales poco solubles, que son las que precipitan a concentraciones inferiores a las que pueden producir daños a las plantas (CaCO_3 , MgCO_3 y CaSO_4), y las muy solubles o perjudiciales, cuyos iones con menor potencial iónico o gran capacidad de hidratación tienden a permanecer en disolución (NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2CO_3 y NaHCO_3) [12].

Otro aspecto importante que afecta, tanto a la disponibilidad de nutrientes como a su absorción por las plantas, es la acidez del suelo, caracterizada por el pH. En suelos ácidos, los iones hidrógeno desplazan a otros iones o nutrientes (como el calcio, el magnesio y el potasio) de la superficie de las partículas del suelo, pasando éstos a estar en disolución, y si las plantas no absorben rápidamente estos nutrientes, pueden ser lavados, lo cual reduce la fertilidad del suelo. En suelos neutros o alcalinos, en cambio, son los iones calcio, potasio y sodio los que reemplazan a los de hidrógeno [14].

Estas amenazas medioambientales se agravan, además, como consecuencia de los efectos del cambio climático. Así, los fenómenos meteorológicos extremos, tales como sequías, tormentas, inundaciones, etc., junto con las altas temperaturas, reducen la humedad y agotan las capas arables del suelo ricas en nutrientes, afectando a su fertilidad, y por tanto, a la productividad agrícola. En este sentido, es fundamental tener muy presente que el suelo es un *recurso no renovable*, pues tarda miles de años en recuperarse.

Esta pérdida de recursos y de las funciones del suelo se puede revertir con una gestión más sostenible y eficaz del mismo, garantizando al mismo tiempo la protección al medio ambiente. Entre las estrategias de buenas prácticas agrícolas para restaurar el déficit de nutrientes que sufren los suelos, aumentar el rendimiento de las cosechas y minimizar el impacto ambiental, se encuentran: devolver los residuos de los cultivos y otros materiales orgánicos al suelo, utilizar la rotación de cultivos con aquéllos que sean

capaces de fijar el nitrógeno al suelo, y manejar de forma responsable los fertilizantes y los productos fitosanitarios [15].

1.1.2. Nutrientes esenciales para las plantas

La función principal de los fertilizantes consiste en proporcionar a las plantas los nutrientes necesarios para que sean capaces de desarrollar sus funciones básicas. Dependiendo de la cantidad de nutrientes que una planta necesita, éstos se pueden clasificar en *macronutrientes*, si se consumen en grandes cantidades, y *micronutrientes* u *oligoelementos*, si se consumen en pocas cantidades, o incluso ínfimas [14].

Además, los nutrientes esenciales pueden proceder del aire (origen atmosférico) o del suelo (origen geológico), aunque la mayoría de ellos provienen de la disgregación y disolución gradual del material de las rocas o meteorización, que liberan los nutrientes minerales hacia la solución del suelo.

Los elementos esenciales para el desarrollo de todas las plantas son 16, mientras que hay otros cuatro que son esenciales sólo para algunas. Todos ellos desempeñan funciones muy importantes en la vida de la planta, y cuando están presentes en cantidades insuficientes, pueden producir graves alteraciones y reducir notablemente su crecimiento [16,17].

En la siguiente tabla, se clasifican los elementos que una planta necesita, según sean esenciales para todas o para algunas, según la cantidad y según su origen [14].

Tabla 1. Clasificación de los elementos esenciales para las plantas.

Para todas las plantas		Para algunas plantas	
<i>Macronutrientes</i>		<i>Micronutrientes</i>	
Del aire (CO ₂) o del agua del suelo	De los sólidos del suelo		
1. Carbono 2. Hidrógeno 3. Oxígeno	4. Nitrógeno 5. Fósforo 6. Potasio 7. Calcio 8. Magnesio 9. Azufre	10. Hierro 11. Manganeseo 12. Boro 13. Molibdeno 14. Cobre 15. Cinc 16. Cloro	17. Sodio 18. Silicio 19. Cobalto 20. Vanadio

Además de los nutrientes ya citados, existen otros como el rubidio, estroncio, aluminio y bario que, aunque no son esenciales, resultan beneficiosos para el desarrollo de determinados cultivos, ya que pueden estimular la absorción o transporte de otros elementos esenciales que se encuentran en proporción limitada, o bien inhibir la absorción de otros que se hallen en exceso.

En general, los *macronutrientes* son mucho menos tóxicos que los *micronutrientes*, y su concentración puede superar ampliamente el nivel óptimo sin que el crecimiento se vea aparentemente afectado. Este hecho se observa, entre otros elementos, muy particularmente en el caso del potasio, que puede ser absorbido y almacenado por la planta sin que aparezcan en ella alteraciones, ni tampoco mejoras, en su desarrollo o producción [18].

Para los *micronutrientes* la situación es diferente, ya que los márgenes entre nivel óptimo y toxicidad están muy cercanos, y para algunos de ellos, tal como ocurre con el boro, un ligero exceso puede originar grandes alteraciones.

Es obvio que los efectos tóxicos de todos estos elementos dependen también del grado de sensibilidad que presente la planta a dichos excesos, y puede variar notablemente de una especie a otra [17]. Así por ejemplo, el manganeso puede ser tóxico a un determinado nivel para la col, y no serlo para la avena.

Teniendo en cuenta que el nitrógeno es el factor limitante más común del crecimiento de las plantas, un suministro inadecuado de este macronutriente en la agricultura provoca descensos importantes en la producción vegetal, que es la fuente principal de las sustancias proteicas que garantizan la nutrición del hombre y de los animales [18].

La mayor parte de las plantas obtienen el nitrógeno que necesitan del suelo en su forma inorgánica, una vez que los microorganismos que en él habitan lo degradan y transforman en compuestos amónicos, nitrosos y nítricos [17]. Se considera que aproximadamente el 2% en peso seco de las plantas están constituidas por este elemento, que se localiza mayormente en los tejidos jóvenes.

Dado que el nitrógeno participa en numerosos procesos vitales para las plantas, tanto su déficit como su exceso tienen consecuencias en el desarrollo de las mismas [17,18].

Así, una nutrición deficiente en nitrógeno da lugar a una vegetación raquítica, una maduración acelerada del fruto, una disminución del rendimiento y, en los casos más graves, una floración muy escasa. La forma más común de solucionar este déficit consiste en aplicar el nitrógeno en forma de nitratos, que penetran rápidamente en la zona radicular de la planta si hay suficiente humedad en el suelo [19–22].

En los suelos cultivados, sin embargo, esta deficiencia es poco probable porque el agricultor suele emplear cantidades generosas de fertilizantes nitrogenados, llegando incluso a abusar de los mismos con el deseo de forzar la producción sin reparar en la calidad.

En este sentido, aunque el exceso de nitrógeno da lugar, por un lado, a plantas muy suculentas, con pocas partes leñosas, raíces muy poco desarrolladas, un amplio crecimiento vegetal aéreo y un retraso en la maduración del fruto, puede originar, por el otro lado, deficiencias de otros nutrientes y una mayor sensibilidad a las enfermedades y a las condiciones climatológicas.

Para evitar este desequilibrio fisiológico, ocasionado por la rápida asimilación del nitrógeno y el subsiguiente crecimiento vigoroso de la planta, se suplementa la fertilización con *oligoelementos*.

1.1.3. Fertilizantes nitrogenados

La continua demanda a nivel mundial de alimentos, por un lado, y la gran intensidad de la actividad agrícola, por el otro, han contribuido al aumento constante de la fabricación y empleo de fertilizantes nitrogenados de origen sintético en todas las naciones.

Según el censo agrario elaborado por el Instituto Nacional de Estadística (INE) en 2016/17 [23], España ocupa la segunda posición entre los países de la Unión Europea (UE) en número de superficie agrícola utilizada (13,3% del total de la UE), siendo alrededor de 17 millones las hectáreas que corresponden a tierras de cultivo (un 33,57% del territorio español). Además, el sistema agroalimentario constituye la segunda industria del país, por detrás del turismo, con una contribución del 10,6% al PIB nacional y un 8% del PIB europeo [1].

En España, el consumo agrícola de fertilizantes nitrogenados en la campaña 2017/18 fue, en total, de 1.072.125 toneladas de N, y para los fosfatados y los potásicos, de 436.110 toneladas de P_2O_5 y 387.885 toneladas de K_2O , respectivamente [23].

Más concretamente, según la Asociación Nacional de Fabricantes de Fertilizantes (ANFFE), el consumo de abonos nitrogenados simples lideró la lista (2621 miles de Tm) frente al de abonos fosfatados o potásicos simples (178 miles de Tm y 343 miles de Tm, respectivamente) y al de abonos complejos (1975 miles de Tm) [24].

Cabe destacar que, dentro de los abonos nitrogenados simples se encuentran, entre otros, la urea, el sulfato amónico, el nitrosulfato amónico, el nitrato amónico, el nitrato amónico-cálcico o el nitrato de calcio. El superfosfato concentrado o simple, dependiendo de si la concentración en P_2O_5 es mayor o igual al 35%, se clasifica como abono fosfatado simple, y el cloruro potásico o el sulfato potásico, como potásicos simples. Como abonos complejos, se encuentran fertilizantes del tipo NPK, NP, PK o el nitrato potásico.

Atendiendo a los datos de 2017/18 proporcionados por la ANFFE, dentro del territorio español, Andalucía es la segunda comunidad autónoma que más superficie dedica a la agricultura, por detrás de Castilla-La Mancha, con 3,55 millones de hectáreas, siendo el consumo andaluz en fertilizantes nitrogenados, fosfatados y potásicos, incluidos los complejos, de 292.308 toneladas de N, 93.626 toneladas de P_2O_5 y 101.108 toneladas de K_2O [25].

Por último, dentro de la comunidad andaluza, Almería destaca, especialmente, por ser la provincia que, aun estando en séptimo lugar en cuanto a superficie de tierras de cultivo (183.436Ha), es la que dedica mayor superficie agrícola a cultivos bajo plástico en invernadero, con 32.645Ha [26]. Esto pone de manifiesto que, en la actualidad, Almería sea el mayor consumidor de nitrato potásico, ya que éste es un fertilizante esencial para la fertirrigación en invernaderos.

El problema es que, en estos últimos años, ha aumentado considerablemente la contaminación por nitratos de los recursos hídricos nacionales como consecuencia directa del empleo inadecuado de los fertilizantes nitrogenados, cuya excesiva lixiviación ha provocado la contaminación de los acuíferos [27–29].

Según la Directiva 91/676/CEE del Consejo Europeo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura, se considera agua contaminada cuando ésta supera el contenido de nitratos en 50mg/L, identificando aquellas regiones con niveles superiores como *Zonas Vulnerables de Nitratos* (ZVN) [30].

En este sentido, en Andalucía se han incorporado 11 ZVN nuevas, pasando de 24 a 35, lo cual supone un incremento en la superficie declarada de 636.400Ha (**Figura 2**). Este aumento afecta al 7,2% del territorio andaluz, pasando de 1,6 millones de Ha a 2.236.400Ha. Las nuevas ZVN se distribuyen por todas las provincias andaluzas, a excepción de Málaga [31].

En el caso de la provincia de Almería, a sus 6 ZVN se les añaden otras dos: La Zarza y Pulpí. Además, se modifican 3 de las 6 ZVN ya declaradas: el Campo de Dalías-Río Adra, el Bajo Andarax y el Campo de Níjar y Sierra de Cabo de Gata, manteniéndose la Cubeta de Ballabona-Río Antas, el Valle del Almanzora y la Rambla de Mojácar [31].

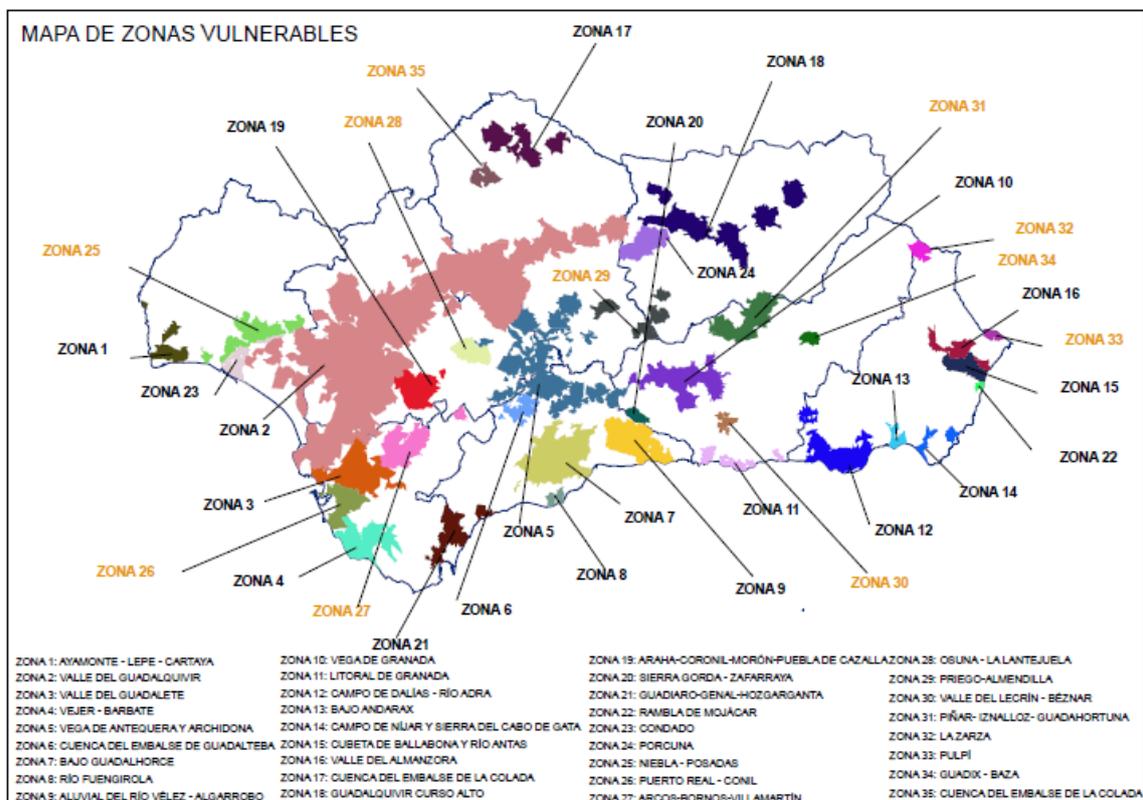


Figura 2. Mapa de ZVN en Andalucía. Fuente: Consejería de agricultura, ganadería, pesca y desarrollo sostenible, Orden de 23 de noviembre de 2020, BOJA Número 232 – Martes, 1 de diciembre de 2020.

La contaminación por nitratos del medio hídrico pone en riesgo tanto la salud humana como los ecosistemas acuáticos [32]. El principal efecto perjudicial para la salud humana derivado de la ingesta de nitratos, ya sea por el consumo de agua o de alimentos con altos niveles de nitrato, y su posterior transformación a nitritos, es la *metahemoglobinemia*, es decir, el aumento de la metahemoglobina en sangre, que es una molécula de hemoglobina oxidada incapaz de fijar las moléculas de oxígeno, lo que provoca limitaciones en el transporte de oxígeno hacia los tejidos. Cuando la metahemoglobina es elevada, la primera manifestación clínica es la *cianosis* o tonalidad azulada de la piel y las mucosas [16,33].

Hay que tener en cuenta que los nitratos pueden formar sustancias potencialmente cancerígenas, como las nitrosaminas. Aunque diversos estudios no han podido confirmar que exista una relación directa entre la ingesta de nitratos y el cáncer, sí se considera un factor de riesgo exógeno en el cáncer de estómago [16].

En relación con los ecosistemas acuáticos, la *eutrofización* destaca por ser un proceso gradual y nocivo que finalmente resulta letal para estos ecosistemas. Según la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) en 1982, la *eutrofización* se define como “*un enriquecimiento de las aguas en sustancias nutritivas que conducen generalmente a modificaciones sintomáticas tales como producción acelerada de algas y otras plantas acuáticas, degradación de la pesca, deterioro de la calidad de agua, así como de todos sus usos en general*” [34].

El exceso de nutrientes en el agua, principalmente de compuestos inorgánicos nitrogenados y fosforados, da lugar a la proliferación rápida y masiva de la vegetación acuática, más concretamente, de la biomasa de macrófitos y fitoplancton, tanto bentónicos como flotantes [35]. Dentro de la gran biodiversidad del fitoplancton, se encuentran las algas verdeazuladas, conocidas también como cianobacterias o cianófitos, cuyas cianotoxinas provocan efectos hepatotóxicos y neurotóxicos severos, como la *Microcystis aeruginosa*, que es la cianobacteria tóxica más común en las aguas dulces eutrofizadas [36]. Además de la toxicidad de las cianobacterias, se producen la acumulación de materia orgánica, que disminuye tanto la transparencia como la calidad del agua, y el aumento del flujo de carbono hacia los sedimentos marinos, que quedan modificados bioquímicamente. Todo ello, provoca el agotamiento de todo el oxígeno disuelto, y en consecuencia, la muerte de la propia vida acuática [35].

Por tanto, para lograr una agricultura sostenible que mantenga el equilibrio entre niveles de producción agrícola óptimos y la protección al medio ambiente y a la salud humana, es necesario aplicar medidas preventivas. En relación con la fertilización, actualmente hay numerosas investigaciones encaminadas al diseño de nuevos sistemas que permitan una liberación más continua y controlada de los fertilizantes nitrogenados.

1.2. SISTEMAS DE LIBERACIÓN DE FERTILIZANTES NITROGENADOS

Existen dos grandes grupos de fertilizantes nitrogenados: los convencionales y los de acción gradual [16,37]. En la siguiente tabla, se muestran los distintos tipos de fertilizantes convencionales, cuya amplia variedad es fruto de su fabricación a partir de dos compuestos: amoníaco o ácido nítrico [18].

Tabla 2. Clasificación de los fertilizantes convencionales.

Orgánicos	Inorgánicos				
Sólidos	Líquidos		Sólidos		
Amídicos	Amónico nítricos	Amoniacales	Amónico nítricos	Nítricos	Amónicos
Cianamida cálcica Urea	Disoluciones amoniacales con nitrógeno nítrico	Amoníaco anhidro Amoníaco acuoso	Nitrato amónico Nitrato amónico- cálcico Nitrosulfato amónico	Nitrato sódico Nitrato potásico Nitrato cálcico	Sulfato amónico Cloruro amónico

Las principales características de los fertilizantes nítricos son su elevada solubilidad, su rápida asimilación por las plantas y que no son retenidos por el complejo coloidal del suelo. En unas condiciones de humedad mínimas, no necesitan que previamente haya una transformación microbiana, por lo que su acción es inmediata y por ello, son los más indicados para intervenciones rápidas en regiones secas y periodos de sequía [18].

Se utilizan fundamentalmente para vigorizar los cultivos al acabar el invierno, sobre todo cuando éste ha sido muy riguroso, situaciones en las que la nitrificación sea lenta o difícil, como es el caso de suelos salinos o poco aireados, bajas temperaturas, etc., o en periodos de sequía, porque las plantas necesitan muy poca agua con los

nitratos, mientras que los fertilizantes amoniacales no pueden nitrificar adecuadamente cuando carecen de la humedad suficiente.

Ahora bien, también conviene utilizarlos debidamente, pues los nitratos nunca deben aplicarse al suelo cuando vaya a llover, mejor una vez que la lluvia haya parado, para que así, se infiltren poco a poco y se evite que sean arrastrados por las aguas superficiales [16].

El uso más extendido de los fertilizantes nítricos es en *cultivos de cobertura*, de interés en la agricultura sostenible porque mejoran la fertilidad del suelo, la calidad del agua, controlan malezas y plagas, e incrementan la biodiversidad en sistemas de producción agroecológicos [38]. Aunque en estos cultivos, las dosis a aplicar pueden depender del contenido en nitrógeno del suelo, de la materia orgánica aplicada, de la facilidad del suelo para nitrificar y del estado de la vegetación, estas dosis se fraccionan y se distancian entre sí de 15 a 20 días.

El problema es que, ha quedado ampliamente demostrado con el tiempo y de forma experimental, que las plantas no utilizan totalmente las cantidades que se aplican de fertilizantes convencionales (en el caso de los nitrogenados, entre un 50% y un 60%, para los fosfatados entre un 5% y un 25%, y para los potásicos, de un 40% a un 70%). Las causas de este poco aprovechamiento son varias: son fertilizantes que se disuelven rápidamente con la lluvia y el riego, perdiéndose por lixiviación; la presencia de elementos o microorganismos del suelo que, al reaccionar física, química o biológicamente con ellos, provocan la inmovilización de los nutrientes; la desnitrificación de los nitratos por reducción bioquímica; y los procesos de volatilización del nitrógeno y del amoníaco [16,18].

A todo lo anteriormente indicado, se suma el aspecto económico, pues las continuas subidas de las materias primas y los costes de fabricación, hacen que estas pérdidas resulten inasumibles, principalmente con los fertilizantes nitrogenados, que se utilizan en grandes cantidades.

Como consecuencia, una de las líneas de investigación que ha cobrado especial interés en los últimos años, es la de buscar soluciones que sean eficaces para conseguir que las plantas aprovechen al máximo las cantidades de fertilizantes que se aportan a los suelos de cultivo. Esta línea se ha estado abordando mediante tres estrategias: recubrir

los fertilizantes con capas protectoras que retarden su liberación, obtener compuestos que tengan una solubilidad en agua limitada y usar aditivos químicos que controlen, inhiban o rebajen la reacción microbiana entre el suelo y el fertilizante [16,18,37].

Las dos primeras estrategias han puesto de manifiesto las múltiples ventajas que presentan los fertilizantes conocidos como de acción gradual o de aporte lento, y son:

- Aprovechamiento casi en su totalidad del nitrógeno que se suministra a la planta al hacerlo de forma regular y continuada.
- Menor número de aplicaciones, lo que supone ventajas económicas en su empleo, almacenamiento y manejo.
- Disminución de los riesgos por fitotoxicidad debida al exceso de iones en el suelo.
- Reducción de las pérdidas de nitrógeno por desnitrificación y lixiviación.
- Eliminación, en gran parte, de los procesos de inmovilización de nitrógeno en el suelo.
- Disminución de la contaminación de las aguas continentales y de las pérdidas de amoníaco por volatilización.
- Aumento del valor residual del fertilizante y del rendimiento de las cosechas, mejorando la calidad de las mismas.

El único y principal inconveniente que presentan, es el elevado coste de fabricación, lo cual ha limitado su utilización. No obstante, la industria ha conseguido comercializar diversas formulaciones que resultan rentables en césped y algunos cultivos específicos [18].

La tercera estrategia es la que tiene por objeto utilizar compuestos que inhiban, casi en su totalidad, los procesos de nitrificación y desnitrificación del suelo. Se trata, por tanto, de rebajar, primero, la oxidación bioquímica de los compuestos amónicos a nitratos, y segundo, reducir éstos a nitrógeno elemental, ya que ambos procesos facilitan después la eliminación del nutriente por lixiviación o por volatilización, respectivamente. Estos aditivos deben aplicarse siempre en pequeñas cantidades, porque el exceso provoca efectos tóxicos, no sólo en las plantas, sino también en los animales.

Entre los inhibidores de la nitrificación utilizados, se encuentran: 2-cloro-6-triclorometil-piridina, 2-amino-4-cloro-6-metil-piridina, 2-sulfanilamidotiazol, tiourea, dicianidamida, guaniltiourea, 1-amido-2-tiourea, ditiocarbamatos, triazinas, halofenoles, nitroanilinas y haloanilinas.

Y entre los compuestos inhibidores de la desnitrificación: tiourea, 2-bencenotiazol-sulfanemorfolina, 2-cloro-6-triclorometil-piridina, 2-mercaptobenzotiazol y plaguicidas como azida sódica, tiocarbamatos y yodoacetato sódico.

Sin embargo, tanto los fertilizantes nitrogenados convencionales como los de acción gradual, liberan los nutrientes más rápidamente de lo necesario, provocando que la concentración del compuesto en el medio sea muy elevada y esté seguida de una abrupta reducción en un corto periodo de tiempo, tal y como se muestra en la **Figura 3**. Es por ello que, para mantener una concentración constante en el medio, este tipo de sistemas se suelen administrar con mayor frecuencia, lo que finalmente resulta siendo perjudicial y poco efectivo [37,39].

En este sentido, y como alternativa, se encuentran los sistemas de liberación controlada, que responden liberando los compuestos encapsulados en su interior, denominados como principios o ingredientes activos, de manera efectiva conforme al tiempo y otros estímulos [9,37,40]. Su efectividad consiste en una liberación inicial rápida del ingrediente activo, sin que ésta se produzca por completo, que posteriormente se ralentiza hasta mantener una concentración constante de éste en el medio durante el periodo de tiempo que sea necesario.

Dependiendo de la naturaleza de los estímulos, los sistemas de liberación controlada pueden responder a cambios físicos de temperatura, luz, campos eléctricos o magnéticos, y a cambios químicos de pH, fuerza iónica o presencia de compuestos químicos o biológicos en el medio [41].



Figura 3. Tipos de sistemas de liberación. Adaptación de la autora según la fuente: P. Milani, D. França, A. Gambaro Balieiro, R. Faez, *Polymers and its applications in agriculture*, *Polímeros*. 27 (2017) 256–266. 10.1590/0104-1428.09316.

La liberación de los compuestos encapsulados se puede producir por difusión, la degradación completa del propio sistema de liberación controlada, un cambio en el valor de pH del medio, un desplazamiento del compuesto por parte de los contraiones presentes en el medio o transiciones estructurales en el sistema de liberación controlada inducidas por la aplicación de una fuente de energía externa, tal y como se muestra en la siguiente figura [42]:

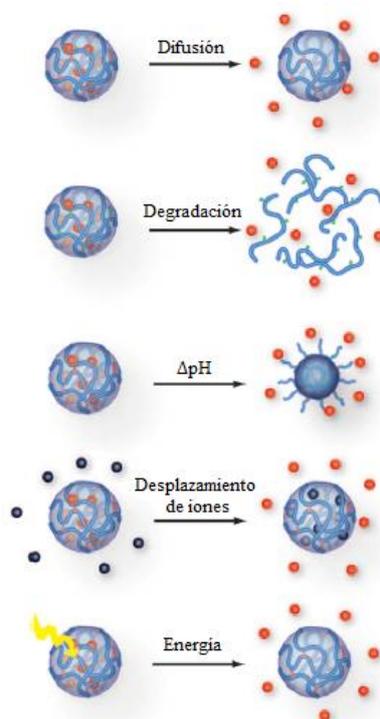


Figura 4. Formas de liberación de compuestos encapsulados. Adaptación de la autora según la fuente: A.V. Kabanov, S.V. Vinogradov, *Nanogels as pharmaceutical carriers: Finite networks of infinite capabilities*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 5418–5429. 10.1002/anie.200900441.

Si el compuesto está unido electrostáticamente al sistema de liberación controlada, un cambio en el valor de pH del medio provoca su desionización y posterior liberación, mientras que poliones multivalentes de carga positiva o negativa y bajo peso molecular pueden desplazar al compuesto iónico del sistema de liberación controlada si presentan el mismo signo de carga.

De forma general, la liberación de compuestos se rige por procesos de difusión, y en los sistemas de liberación convencional se ajusta a la primera ley de *Fick*, correspondiente a una cinética de primer orden, según la cual, una vez alcanzado el máximo de liberación, la cantidad de sustancia liberada disminuye continuamente con el tiempo de manera proporcional al gradiente de concentración [43].

Sin embargo, en los sistemas de liberación controlada, y más concretamente, los que están basados en hidrogeles, con el objetivo de mantener constante la cantidad de sustancia liberada, correspondiente a una cinética de orden cero, es necesario que la concentración del principio activo también permanezca constante cuando éste se encuentra separado del medio por una membrana semipermeable.

Dado que es físicamente imposible que desde el inicio de un proceso de liberación, la cantidad liberada de un ingrediente activo sea constante, los sistemas de liberación controlada presentan un comportamiento correspondiente a una cinética de segundo orden, en el que inicialmente hay una liberación más rápida del principio activo, que posteriormente se mantendrá constante durante el tiempo necesario y en las dosis requeridas sin que haya pérdidas por el efecto de la lluvia o el riego, aumentando de esta manera el periodo de efectividad del ingrediente activo aplicado (**Figura 3**).

1.3. HIDROGELES

Los hidrogeles son materiales poliméricos física o químicamente entrecruzados que pueden absorber grandes cantidades de agua sin disolverse o perder su forma. Se caracterizan por: su composición química, su grado de entrecruzamiento y su contenido en agua o hinchamiento [44].

Las cadenas poliméricas hidrofílicas entrecruzadas forman redes tridimensionales con propiedades intermedias entre líquidos y sólidos, es decir, se hinchan en contacto con el agua formando materiales elásticos y blandos, reteniendo una fracción muy significativa de la misma en su estructura. Así, en los procesos de

hinchamiento y secado, la estructura de los hidrogeles sufre una *transición de fase reversible* cuando pasa del estado seco o *xerogel* a su forma hidratada, y viceversa (**Figura 5**) [45–47].

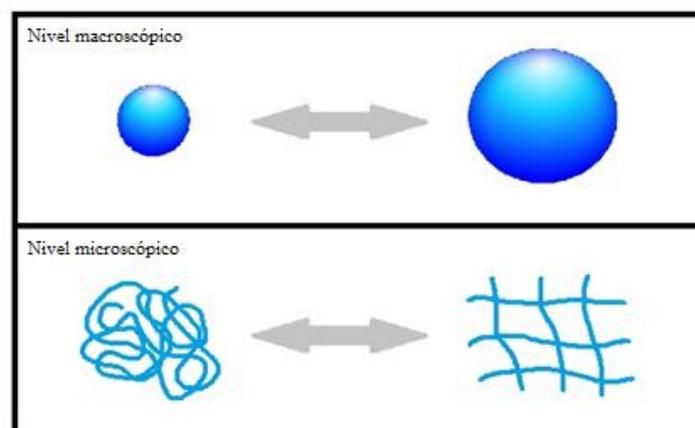


Figura 5. *Transiciones de fase reversibles* a niveles macroscópico y microscópico. Fuente: Elaboración de la propia autora.

Los componentes de los hidrogeles presentan diferentes grupos funcionales polares que proporcionan a la red polimérica distintos sitios activos que le permiten interactuar con los iones y las moléculas presentes en el medio. Dichos componentes se dividen en:

- **Monómeros.** Son moléculas orgánicas de bajo peso molecular que se encuentran unidas a otros monómeros por medio de enlaces covalentes, formando las cadenas poliméricas. Los hidrogeles pueden estar compuestos por uno o varios tipos de monómeros.
- **Agente entrecruzante.** Son moléculas orgánicas que forman puentes entre los monómeros, uniendo las cadenas poliméricas. En cada molécula de agente entrecruzante, están presentes al menos dos grupos funcionales reactivos que permiten la formación de los enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas.

El proceso químico por el cual se sintetizan los hidrogeles se denomina *reacción de polimerización*, y tiene lugar por distintos mecanismos y técnicas.

1.3.1. Clasificación

Los hidrogeles se pueden clasificar en base a distintos criterios, tales como la naturaleza de sus componentes, su configuración estructural, el tipo de uniones de sus cadenas poliméricas o el método de síntesis, entre otros [48].

Dependiendo de la **naturaleza de sus componentes**, los hidrogeles pueden ser naturales o sintéticos [43]. Los aminoácidos, nucleótidos o monosacáridos son los monómeros naturales de las proteínas, ácidos nucleicos o polisacáridos, mientras que el eteno, propeno, cloruro de vinilo, ácido tereftálico, tetrafluoroetileno, bisfenol A o caprolactama son monómeros sintéticos, que forman parte de polímeros tan conocidos como el polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), teflón, policarbonato o nylon 6.

Por otra parte, la genipina es un agente entrecruzante natural procedente de los frutos verdes del árbol *Genipa americana L.*, especie nativa del norte de Sudamérica, Caribe y sur de México, mientras que el dimetacrilato de etilenglicol o la N,N'-metilenbis(acrilamida) son agentes entrecruzantes sintéticos.

Según su **configuración estructural**, los hidrogeles se pueden clasificar en cristalinos, semicristalinos o amorfos [49]. Dado que el ordenamiento de las moléculas en los hidrogeles es muy complejo, se considera que un polímero es cristalino cuando presenta un alto grado o proporción de zonas con ordenamiento parcial, tal y como se muestra en la siguiente figura:

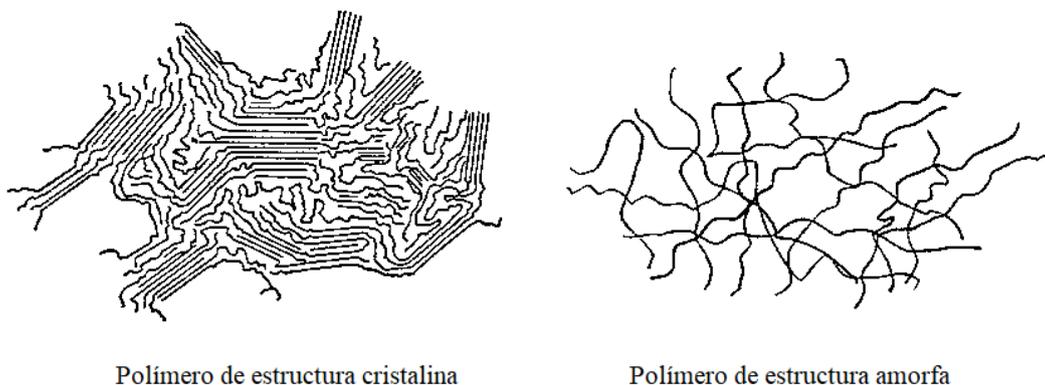


Figura 6. Tipos de hidrogeles según el ordenamiento de las cadenas poliméricas. Adaptación de la autora según la fuente: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/estructura>.

Así, un polímero amorfo o no cristalino se caracteriza por presentar cadenas poliméricas entrecruzadas de manera completamente desordenada, y un polímero semicristalino, por presentar una mezcla compleja de fases cristalinas y amorfas.

Atendiendo al **tipo de uniones** que tienen lugar en las estructuras reticulares de los hidrogeles, éstos se clasifican en físicos o químicos [50,51]. La red polimérica de los hidrogeles físicos está constituida por uniones moleculares débiles y no permanentes, como son las fuerzas de *Van der Waals*, las interacciones hidrofóbicas, los puentes de hidrógeno y las interacciones electrostáticas, las cuales se muestran en la **Figura 7**:

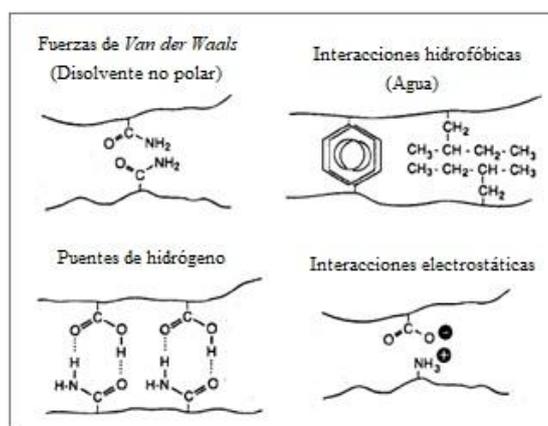


Figura 7. Tipos de uniones moleculares en los hidrogeles físicos. Adaptación de la autora según la fuente: E. Díez Peña, Desarrollo y caracterización de hidrogeles poliméricos con aplicación en la liberación controlada de fármacos, Universidad Complutense de Madrid, 2002.

Este tipo de uniones les confieren a los hidrogeles una mayor capacidad de interacción con el medio, ya que les permiten responder frente a estímulos externos como la fuerza iónica, el pH, la temperatura, etc. Así, las condiciones en las que se encuentren los hidrogeles van a determinar su comportamiento, es decir, el predominio de las fuerzas atractivas o las repulsivas, que darán lugar al hinchamiento o al colapso del hidrogel.

En cambio, la red polimérica de los hidrogeles químicos está constituida por uniones moleculares fuertes y permanentes, como son los enlaces covalentes. La ruptura de este tipo de enlaces conlleva a la desestabilización de la estructura reticular, y por tanto, a la degradación del hidrogel.

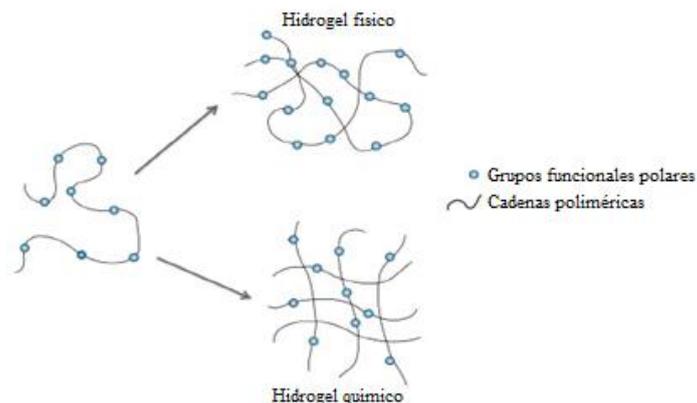


Figura 8. Tipos de hidrogel según las uniones de las cadenas poliméricas. Adaptación de la autora según la fuente: X. González Velázquez, Diseño, síntesis y caracterización fisicoquímica de un hidrogel nanofuncionalizado basado en polietilenglicol, Universidad Autónoma del Estado de México, 2016.

Cabe destacar que, en los hidrogel químicos coexisten los enlaces covalentes con las interacciones físicas, las cuales se dan entre los grupos funcionales de las cadenas poliméricas, permitiendo de esta manera las *transiciones de fase reversibles*.

El **método de síntesis** permite definir químicamente la estructura reticular de los hidrogel, es decir, si además del agente entrecruzante, el hidrogel está formado solamente por un monómero, es un *homopolímero*, y si está constituido por dos o más monómeros, se trata de un *copolímero* [45].

Dependiendo de la reactividad de los monómeros y de las condiciones de reacción, existen varias clases de *copolímeros*, tal y como se muestra en la **Figura 9**:

- **Copolímeros al azar.** Las unidades monoméricas **A** y **B** se adicionan y distribuyen indistinta y aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica.
- **Copolímeros alternantes.** Cada unidad monomérica tiende a adicionar una unidad monomérica opuesta porque su estructura termina en un grupo funcional específico, por lo que se disponen según un ordenamiento alternado.
- **Copolímeros en bloque.** Se forman secuencias largas o bloques de tamaños diferentes de una unidad monomérica que se unen a bloques de la unidad monomérica opuesta.
- **Copolímeros de injerto o ramificados.** La cadena principal está formada por una unidad monomérica y presenta ramificaciones o injertos laterales de la unidad monomérica opuesta.

Copolímero al azar:



Copolímero alternante:



Copolímero en bloque:



Copolímero de injerto o ramificado:

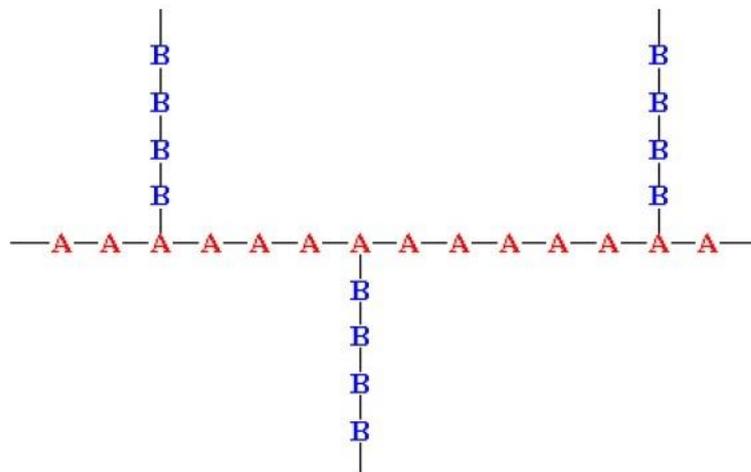


Figura 9. Tipos de *copolímeros*. Adaptación de la autora según la fuente: J.J. Rondón Millán, Estudios con películas de quitosano y ácidos carboxílicos obtenidos de fuentes naturales, Universidad de los Andes, 2013.

Además, con el método de síntesis también es posible formar hidrogeles de redes poliméricas semi-interpenetradas o semi-IPN (*semi-Interpenetrated Polymeric Networks*), de doble red o DN (*Double Network*) e híbridos [45,52].

Los hidrogeles de semi-IPN se forman polimerizando y reticulando un monómero sobre un polímero ya formado, mientras que los de doble red se componen de dos redes interpenetradas. Estos últimos se obtienen mediante una síntesis de dos etapas en la que la segunda red se forma en presencia de la primera. Ambos tipos de hidrogeles presentan mejores propiedades mecánicas que los *homopolímeros* y los *copolímeros*, pero las de los hidrogeles de doble red son superiores a las convencionales, ya que tienen una resistencia muy alta al deterioro (**Figura 10**).

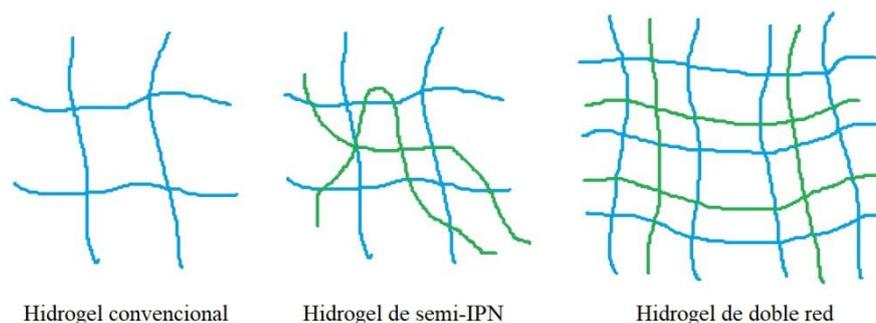


Figura 10. Tipos de hidrogeles según el método de síntesis. Fuente: Elaboración de la propia autora.

En cambio, los hidrogeles híbridos presentan una fase orgánica, constituida por las cadenas poliméricas entrecruzadas, y una fase inorgánica que les permiten interactuar física o químicamente. El método de síntesis más común consiste en una *polimerización por adición* cuyo medio es una suspensión acuosa de la fase inorgánica. Este tipo de hidrogel presenta, en general, mejores propiedades en comparación con los hidrogeles convencionales.

Las investigaciones más recientes con hidrogeles híbridos emplean arcillas, sílice, carbón activo u óxidos de grafeno como fase inorgánica con el fin de obtener materiales funcionales más efectivos que amplíen sus campos de aplicación [53–55].

Todo lo mencionado con anterioridad, influye de forma esencial en las características y propiedades que presentan este tipo de materiales.

1.3.2. Características

Las características que definen a los hidrogeles son su composición química, grado de entrecruzamiento y contenido en agua o grado de hinchamiento [44–46,56,57].

La **composición química** de un hidrogel es la proporción de los diferentes monómeros y del agente entrecruzante, lo que es fundamental para conocer sus propiedades o diseñar nuevos materiales con propiedades específicas.

A la hora de sintetizar hidrogeles, existe una gran variedad de monómeros que se pueden seleccionar. Los monómeros más comúnmente utilizados en dichas síntesis se clasifican, según su estructura, en tres categorías [39,44,58]:

- Monómeros con sustituyentes laterales no ionizables, como el N-metilol acrilamida, la N-vinil-2-pirrolidona o el metacrilato de 2-hidroxietilo, entre otros.
- Monómeros con grupos funcionales ionizables, como los ácidos acrílico, metacrílico, estiren sulfónico, vinil sulfónico, 2-acrilamido-2-metil-propano sulfónico, itacónico y sus derivados monosustituídos de alquilo y arilalquilo, la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, la vinilamina, la etilenimina, la acrilamida o la metacrilamida.
- Monómeros cuyos grupos laterales consisten en dos grupos cargados y unidos a la cadena principal (sales internas o monómeros *zwitteriónicos*), como la N-(3-sulfopropil)-N-metacrilato-N,N-dimetilamonio sulfobetaína.

En cambio, los agentes entrecruzantes deben poseer varios grupos reactivos en su estructura molecular para poder entrecruzar las distintas cadenas poliméricas, siendo muy habituales los compuestos tetra y hexafuncionales, entre los que destacan el dimetacrilato de etilenglicol, la N,N'-metileno-bis(acrilamida), el trimetacrilato de trimetilpropano, el hexametilenbis(metacrilatoiloxietilencarbamato), el dimetacrilato de 2,3-dihidroxitetrametileno, la 1,3,5-triacrilatoilhexahidrotiazina, el metileno-bis-4-fenilisocianato, el metacrilato de alilo, el divinil benceno o la divinil sulfona.

Una segunda característica es el **grado de entrecruzamiento**. Los polímeros poseen la capacidad de deformarse temporalmente mientras se someten a fuerzas externas de intensidad limitada. A este comportamiento se le denomina *elasticidad*, y está relacionado con la flexibilidad macromolecular. Cuando las macromoléculas están unidas entre sí (ya sea mediante enlaces químicos o físicos) formando una red tridimensional, el material puede resistir fuerzas mayores sin perder su forma original, ya que los enlaces intermoleculares evitan el flujo relativo de unas cadenas con respecto a otras. En este caso, el material se conoce como *elastómero* [44,46,56,57].

La densidad de *nudos* es el número de puntos de entrecruzamiento que existen por unidad de volumen en el material. Si esta densidad es alta, el material será poco elástico. Cuando la densidad es baja y el material es muy elástico, se debe a grandes desplazamientos temporales de las cadenas macromoleculares.

Cuando un disolvente penetra en una red polimérica, produce una deformación como consecuencia del hinchamiento de ésta. En los hidrogeles físicos, el disolvente

puede ser capaz de disolver al polímero si las interacciones intermoleculares no son muy intensas. En los hidrogeles químicos, por el contrario, la estructura es insoluble y se alcanzará un equilibrio en el que la fuerza elástica ejercida por la red tridimensional queda contrarrestada por la tendencia del disolvente a incorporarse a la red.

La tercera característica es el **contenido en agua o grado de hinchamiento** del hidrogel. La fuerza que impulsa a un líquido a incorporarse a la red polimérica es de origen termodinámico, y se debe al menor potencial químico que posee el disolvente en el interior de la red macromolecular comparado con el del disolvente puro [45,57].

La razón principal por la que disminuye el potencial químico es de naturaleza entrópica, ya que la variación de la entropía es siempre favorable, porque el orden disminuye cuando el disolvente penetra en la red polimérica con respecto a los dos componentes por separado. La contribución entálpica, en cambio, puede favorecer o no a la entropía. Cuando el potencial químico del polímero es inferior al del disolvente, el hinchamiento es espontáneo. En el equilibrio, ambos potenciales se compensan y están relacionados con la concentración de disolvente en la red, aunque su variación es opuesta cuando aumenta dicha concentración. A medida que aumenta la cantidad de disolvente en el interior de la red, disminuye la diferencia entre los potenciales químicos del disolvente puro y de la mezcla polímero-disolvente, llegando a ser nula cuando la disolución es completa.

Los factores que afectan al hinchamiento de los hidrogeles pueden favorecer o perjudicar la entrada del disolvente en la red. Al poner en contacto un polímero con agua, una fuerza de naturaleza entrópica provoca la entrada de *agua libre*. Las interacciones entre los grupos polares del polímero y el agua aumentarán, por lo que aparecerá una fuerza que conduce al hinchamiento del hidrogel. Este efecto obligará a las cadenas macromoleculares a adoptar una conformación más extensa, menos favorable desde el punto de vista entrópico que la configuración al azar que dichas cadenas poseían antes de la entrada del disolvente en la red. Así pues, a la fuerza osmótica favorable al hinchamiento, de naturaleza entálpica, se le contrapone otra desfavorable y de naturaleza entrópica, como consecuencia de las tensiones en las macromoléculas. Cuando ambas fuerzas se igualan, se alcanza el equilibrio [44].

Entre los factores favorables, cabe mencionar las fuertes interacciones con el agua mediante enlaces de hidrógeno, un volumen libre alto, una flexibilidad alta de la

cadena macromolecular y una baja densidad de entrecruzamiento, mientras que entre los desfavorables, destacan la ausencia de interacciones entre las cadenas de la red y el agua, una gran densidad de entrecruzamiento y una baja flexibilidad de la cadena macromolecular.

De todos los factores mencionados anteriormente, el que ejerce un mayor control sobre el hinchamiento del hidrogel es su densidad de entrecruzamiento. En efecto, cuanto mayor es dicha densidad, menor es la distancia entre los puntos entrecruzados, lo que provoca, por un lado, el aumento de la resistencia a la elongación y, por otro, la disminución del tamaño de poro. El primero da lugar a una reducción en la cantidad de disolvente que el hidrogel puede retener, mientras que el segundo, afecta fundamentalmente a la velocidad con la que el disolvente penetra en la red polimérica. Si la flexibilidad del polímero es alta, aumenta la cantidad de disolvente retenida, porque la red puede estirarse más. Si por el contrario, el polímero es rígido, el hinchamiento disminuye debido a la mayor resistencia de la red macromolecular frente a la deformación que acompaña a la entrada del disolvente.

Otros factores que influyen en el hinchamiento son la estructura molecular del polímero, porque puede establecer diferentes tipos de interacciones con el disolvente, y el volumen libre que rodea a la cadena polimérica, ya que cuanto mayor sea éste, más fácilmente penetrará el disolvente en el interior de la red macromolecular [44].

Estas interacciones modifican la condición de equilibrio del hidrogel. En el equilibrio, la presión de hinchamiento, que es la diferencia entre la presión osmótica y la elástica, es nula, pero no así durante el proceso de hinchamiento del hidrogel.

Atendiendo al porcentaje de agua que un hidrogel puede absorber, éstos se clasifican en: de bajo hinchamiento, si sólo absorben entre el 20-50%, de hinchamiento medio, entre el 50-90%, de hinchamiento alto, entre el 90-99,5%, y *superdesecantes* si el contenido en agua supera el 99,5%.

La composición química y el nivel de entrecruzamiento influyen en el contenido de agua en equilibrio del hidrogel, existiendo tres tipos de moléculas de agua según su *estado energético* [59]:

- *Fuertemente asociada* a las cadenas poliméricas o *no congelable*, que carece de temperatura de fusión.

- *Débilmente asociada* a las cadenas macromoleculares o *congelable* con una temperatura de fusión constante menor que la temperatura de fusión del agua pura.
- Completamente *libre* o *congelable* con una temperatura de fusión que depende del contenido de agua.

El contenido de agua en el equilibrio sólo proporciona información sobre la cantidad total de los diferentes tipos de agua dentro del hidrogel. A medida que aumenta la interacción de las moléculas de agua con el polímero, éstas cambian gradualmente de *estado energético*.

En el *agua fuertemente asociada*, las moléculas de agua están unidas mediante enlaces de hidrógeno a los grupos hidrófilos de las cadenas poliméricas, mientras que las moléculas de *agua libre*, lo hacen mediante enlaces de hidrógeno al resto de moléculas de agua.

1.3.3. Propiedades

La estructura molecular de los hidrogeles es la que determina sus propiedades, que pueden resumirse en las siguientes: mecánicas, térmicas, ópticas, biocompatibles, biodegradables y de transporte [39,44,48,52,60].

1.3.3.1. *Mecánicas*

La resistencia mecánica de un material se define como su capacidad para soportar la acción de una fuerza sin romperse, y generalmente, se caracteriza por la fuerza, ya sea de compresión o de tracción, que induce dicha ruptura. Hay dos comportamientos ideales extremos de un material como respuesta a la acción de dicha fuerza:

- **Viscoso.** Toda la fuerza aplicada al cuerpo, lo deforma, y al dejar de actuar, permanece la deformación. La energía suministrada se pierde en forma de calor.
- **Elástico.** Una vez que cesa la fuerza aplicada, desaparece la deformación inducida, recuperándose el trabajo correspondiente.

Un comportamiento general intermedio de los materiales, mucho más real, es el conocido como *viscoelástico*, que define la palabra plástico en términos mecánicos

como combinación de ambos comportamientos pudiendo despreciarse una componente frente a otra, o debiendo considerarse ambas en función de la naturaleza intrínseca del material, del nivel de tensión aplicada y de la temperatura [56,57].

Cuando un hidrogel está hinchado, se convierte en un material blando poco resistente a la tracción y al desgarro. Aunque el contenido de agua influye notablemente en las propiedades mecánicas, éstas también dependen de la estructura molecular, de la densidad de entrecruzamiento, de la formación de enlaces covalentes y de las fuerzas de interacción iónica, hidrófobas, de *Van der Waals*, polares y/o estéricas. Así, las propiedades mecánicas de un hidrogel mejoran cuando el monómero forma enlaces de hidrógeno, aunque implique mayor sensibilidad a los cambios de temperatura y de pH del medio.

Las propiedades mecánicas pueden controlarse mediante tres procedimientos distintos [44]:

- Alterando la composición monomérica del polímero: incrementando únicamente la cantidad del componente hidrófobo, aumenta la fuerza mecánica del producto final.
- Variando la densidad de entrecruzamiento: la fuerza mecánica aumenta considerablemente al aumentar también la densidad de entrecruzamiento.
- Cambiando las condiciones de síntesis del hidrogel, como el tiempo de reacción (o velocidad de aplicación de las fuerzas), temperatura, y cantidad y tipo de disolvente, teniendo en cuenta que cualquier cambio en el polímero afecta no sólo a las propiedades mecánicas del hidrogel, sino también a cualquier otro tipo de comportamiento del material.

Al aumentar el porcentaje de monómero hidrófobo, disminuye el contenido de agua total en equilibrio, con lo cual el polímero se vuelve más rígido, disminuye el grado de hinchamiento y se incrementa su resistencia mecánica. La disminución en la flexibilidad de las cadenas podría ser el resultado de la reducción de la cantidad de *agua libre* en la red, y esto pone de manifiesto el efecto plastificante del *agua libre*, ya que una mayor cantidad de ésta conduce a una mayor movilidad de las cadenas macromoleculares y al descenso de la *temperatura de transición vítrea* del material. Por el contrario, el *agua congelable* aumenta a medida que lo hace la concentración del

monómero hidrófobo, ya que parte de las moléculas de agua absorbidas en el interior del hidrogel y que estaban como *agua libre*, estarán más cerca de las cadenas macromoleculares.

1.3.3.2. *Térmicas*

La temperatura puede influir en el hinchamiento de un hidrogel, denominado *termosensible*, de tres maneras distintas: aumentándolo, disminuyéndolo, o bien mediante un efecto combinado que provoca, primero, una disminución del hinchamiento hasta un nivel mínimo, y posteriormente, un aumento del mismo al aumentar la temperatura [44,56,60].

Los enlaces hidrófobos son interacciones de *Van der Waals* entre grupos no polares, que actúan como puntos de entrecruzamiento, disminuyendo el contenido de agua en el hidrogel. Un aumento de la temperatura reduce la formación de estos enlaces entre los grupos no polares. Dado que, por otra parte, el agua forma enlaces de hidrógeno con los grupos polares del polímero, el grado de hinchamiento aumenta entrópicamente al aumentar la temperatura.

Además, puesto que el contenido en *agua débilmente asociada* permanece prácticamente constante, el aumento del nivel de hinchamiento de un hidrogel con la temperatura se debe únicamente a la incorporación de *agua libre*.

1.3.3.3. *Ópticas*

El índice de refracción del hidrogel depende de su composición química, grado de hinchamiento y de la naturaleza del disolvente [44,60].

Cuando un hidrogel es sintetizado con una cantidad elevada de disolvente de bajo poder solvatante, se produce una separación de fases en su estructura, dando lugar a un hidrogel heterogéneo con zonas de distinto índice de refracción.

No obstante, si se logra sintetizar un hidrogel homogéneo, éste puede llegar a ser heterogéneo si el disolvente que se utiliza para su hinchamiento es también de bajo poder solvatante. Por ello, es necesario controlar parámetros como la temperatura, el pH, la fuerza iónica o la composición del disolvente.

1.3.3.4. *Biocompatibles*

La biocompatibilidad se define como el conjunto de interacciones entre el medio fisiológico de un organismo y cualquier sustancia de origen natural o sintético introducida en él. Dichas interacciones determinan el periodo necesario para su reconocimiento, así como la intensidad de la reacción del organismo para rechazar o asimilar la sustancia introducida y restablecer el equilibrio interno [39,50].

Puesto que la biocompatibilidad de una sustancia o dispositivo implantado es un proceso en el que hay que considerar no sólo los efectos que provoca el organismo receptor en el material implantado, sino también los efectos provocados por el material implantado (o de sus productos de degradación) en el organismo receptor, es de vital importancia valorar todo tipo de interacciones y riesgos asociados con la introducción de sustancias ajenas al organismo, lo que requiere de un estudio completo de sus características y propiedades.

Los *biomateriales* o materiales biocompatibles, tienen la capacidad, por un lado, de no alterar de forma adversa sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y de superficie, y por el otro, de no dañar al organismo receptor cuando entran en contacto con él. Para ello, deben tener propiedades similares o compatibles con las del entorno biológico en el que se introducen, no poseyendo efecto negativo alguno y pudiendo ser bioestables o biodegradables, según la aplicación [57].

Cuando en un hidrogel se aumenta la proporción del monómero hidrófobo, disminuye su biocompatibilidad, aunque mejoran las propiedades mecánicas del material. Una vez seleccionados los monómeros, es importante también elegir el agente entrecruzante adecuado. Un aumento de la concentración del agente entrecruzante origina una red macromolecular más compacta, que mejora sus propiedades mecánicas pero disminuye su capacidad de retención de agua, y ello perjudica su biocompatibilidad.

1.3.3.5. *Biodegradables*

La biodegradabilidad se define como la capacidad natural de un material para descomponerse en sus elementos más simples y estables a nivel químico por la acción de los agentes biológicos y las condiciones ambientales en un periodo de tiempo determinado. Más concretamente, se considera que un material es biodegradable cuando

presenta una capacidad de descomposición alta o muy alta en un plazo de tiempo relativamente corto [39,56].

Además, los productos de degradación de este tipo de materiales no producen reacción adversa alguna cuando entran en contacto con el entorno biológico, y si ésta tiene lugar, al menos es tolerable, por lo que no provocan ningún tipo de toxicidad. En la mayoría de los hidrogeles, sus productos de degradación son el resultado de la hidrólisis biológicamente aceptable de sus cadenas poliméricas.

Los hidrogeles biodegradables pueden descomponerse completamente en dióxido de carbono y agua, siendo posteriormente excretados por el organismo, o sólo degradarse superficialmente, liberando entonces parte del principio activo que se encuentre encapsulado. Por otra parte, dado que sus tiempos de degradación son equiparables al tiempo de formación de nuevos tejidos, estimulan su regeneración de tal manera que son completamente reemplazados por el tejido nativo una vez que éste ha sido reparado, y no requieren de ningún tipo de intervención, como una cirugía, para su extracción [50,57].

1.3.3.6. *De transporte*

Una forma de obtener membranas a partir de hidrogeles es sintetizarlos sin agente entrecruzante, es decir, entrecruzarlos térmica o fotoquímicamente. Así, las membranas obtenidas presentan una baja tensión superficial con los flujos acuosos o biológicos, y su contenido en *agua congelable* permite controlar su permselectividad. El transporte de iones a través de la membrana no sólo depende de su tamaño, sino también del contenido en agua, que condiciona el tamaño de poro. Por ello, la variación en la estructura del hidrogel permite modificar el contenido en agua, el tamaño de poro y, por tanto, la selectividad frente a diferentes iones [44,56,57].

El *estado energético* en el que se encuentran las moléculas de agua en el hidrogel, es un factor determinante en la tecnología de liberación controlada por su relación con el transporte: el contenido de *agua libre* de un polímero ejerce una gran influencia en la permeabilidad y la permselectividad, la interacción del *agua congelable* con las zonas hidrófilas de la cadena polimérica disminuye su capacidad para solvatar cualquier ión, y el *agua fuertemente asociada* apenas contribuye a la

solvatación de otras especies que se difunden, mientras que el *agua libre* facilita el transporte del soluto.

1.3.4. Mecanismos de polimerización

Los mecanismos de polimerización se clasifican según la especie activa que inicia la reacción o la forma de elongación de las cadenas macromoleculares.

1.3.4.1. *Etapa de iniciación*

La etapa de iniciación puede ser química o por radiación. Entre los iniciadores químicos, se encuentran las especies iónicas, los radicales libres y los pares redox, mientras que en ausencia de un iniciador, también se puede iniciar una *reacción de polimerización* mediante radiación gamma, rayos X, luz ultravioleta, emisión de electrones o temperatura [44,55].

Cabe señalar que, en las síntesis de hidrogeles copoliméricos, el iniciador debe reaccionar con todos los monómeros que forman parte del sistema.

Los iniciadores iónicos se emplean cuando la estructura del monómero no permite utilizar la iniciación radicalaria. Son compuestos organometálicos, como el N-butil litio, o bases fuertes, como el tert-butóxido de litio, que aumentan significativamente la velocidad de reacción, por lo que es necesario eliminar las impurezas presentes en el sistema para impedir la formación de diferentes complejos no deseados.

En la iniciación radicalaria, los agentes desencadenantes de la *reacción de polimerización* son sustancias que forman radicales libres monoméricos, los cuales reaccionan en cadena si las condiciones son las adecuadas. Dado que una sola molécula de iniciador es capaz de producir una o dos cadenas poliméricas largas, no es necesario utilizar altas concentraciones de éste. Los iniciadores radicalarios más comúnmente empleados son los azocompuestos, como el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), el 2,2'-azobisdimetilisobutirato o el ácido 4,4'-azobiscianopentanoico, y los peróxidos, como el peróxido de benzoilo.

Por el contrario, los pares redox necesitan concentraciones mayores que los iniciadores iónicos y radicalarios. En este tipo de iniciación, intervienen dos especies químicas: el iniciador, que es la fuente de radicales libres, y el activador. El iniciador

actúa como *oxidante*, por lo que se reduce durante la reacción, y el activador actúa como *reductor*, por lo que se oxida durante la reacción, reduciendo al iniciador con la formación de radicales libres. Así, en estos sistemas tiene lugar una transferencia directa de electrones entre el *reductor* y el *oxidante* o la formación de un complejo *oxidante-reductor*. El par redox que más habitualmente se utiliza en las síntesis de hidrogeles es el formado por el persulfato potásico y el bisulfito de sodio.

Por último, la iniciación por radiación forma radicales poliméricos en el sistema y, dependiendo del sistema elegido, permite la obtención de diferentes resultados al poder variar tanto la intensidad como el tiempo de exposición de la radiación. Cuando se entrecruzan polímeros en ausencia de disolvente, las dosis de radiación empleadas deben ser más reducidas.

1.3.4.2. *Etapas de elongación*

Si todos los átomos de los monómeros forman parte del polímero final, se trata de una *polimerización por adición*. En caso contrario, es una *polimerización por condensación* [61–63].

Por otra parte, si la cadena polimérica incrementa su longitud, siempre y cuando haya monómeros disponibles, se trata de una *polimerización por etapas*. Si por el contrario, cada cadena polimérica se forma a gran velocidad y posteriormente queda inactiva, aunque haya monómeros disponibles, es una *polimerización en cadena* [64].

1.3.5. **Técnicas de polimerización**

Atendiendo al medio en el que tiene lugar la *reacción de polimerización* [48,64–66], estas técnicas se clasifican en:

1.3.5.1. *Bloque o masa*

Se emplea en la formación de sistemas homogéneos. El polímero final es sólido y con un alto grado de pureza debido a que se mezclan exclusivamente los monómeros, el agente entrecruzante y el iniciador. Sin embargo, la reacción es altamente exotérmica y la agitación debe ser vigorosa para dispersar el calor de formación, evitando puntos de sobrecalentamiento. El proceso de agitación también presenta dificultades, ya que el polímero final muestra una viscosidad muy alta desde el inicio de la reacción.

1.3.5.2. *Disolución*

Se emplea en la formación de sistemas homogéneos y la reacción se lleva a cabo en un disolvente no reactivo, cuyo producto final es un gel solvatado. Así, el calor de formación es absorbido por el disolvente, disminuyendo tanto la viscosidad del polímero final como la velocidad de la reacción. Dado que el disolvente utilizado debe eliminarse en la última etapa de la reacción, el proceso dependerá de la solubilidad del polímero final. Si es insoluble, se obtiene un lodo fácilmente separable por filtración, y en el caso de que sea soluble, se procede a precipitarlo en forma de fibras o polvo.

1.3.5.3. *Suspensión*

Se emplea en la formación de sistemas heterogéneos. Consiste en agitar continuamente una dispersión del monómero en fase acuosa y del iniciador, soluble en fase orgánica. De esta manera, la reacción tiene lugar gradualmente dentro de partículas en suspensión de tamaño variable que contienen al monómero y al iniciador. Además, las partículas se estabilizan utilizando agentes coloidales protectores o tensioactivos que evitan su coalescencia. Por otra parte, el tamaño de las partículas viene determinado por la velocidad de agitación y por la naturaleza y concentración del agente estabilizante. La fase acuosa actúa como un agente de transferencia de calor y la viscosidad del sistema apenas varía. Tras la polimerización, el producto final es fácilmente separable por filtración dada su baja afinidad con la fase acuosa y prácticamente puro.

1.3.5.4. *Emulsión*

Se emplea en la formación de sistemas heterogéneos y es muy similar a la polimerización en suspensión, excepto que el monómero se encuentra disuelto en la fase orgánica y el iniciador es soluble en la fase acuosa. Además del agente estabilizante, también se añade un emulsificante para dispersar el monómero en forma de micelas. Algunas micelas son activas, es decir, en ellas tiene lugar la *reacción de polimerización* a alta velocidad, mientras que otras son inactivas, constituyendo fuentes de monómero. El tamaño de las micelas aumenta conforme se va formando el polímero final, de alto peso molecular.

1.3.5.5. *Dispersión*

Se emplea en la formación de sistemas heterogéneos. En este caso, los monómeros y el iniciador son solubles en la fase acuosa. Si no se añade el agente estabilizante, el polímero final coagula y precipita, dando lugar a la denominada *polimerización por precipitación*.

En algunos casos, es necesaria la adición de un agente desmoldeante para evitar la adhesión del hidrogel a las paredes del reactor de polimerización, como el diclorometilsilano [44].

1.3.6. **Técnicas de caracterización**

Las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar este tipo de materiales son muy diversas: desde las más clásicas como la viscosimetría, la gravimetría, la volumetría, la microscopía óptica o la conductimetría, hasta las técnicas de caracterización más modernas y habituales en el estudio de la estructura de los hidrogeles, como la espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier*, la microscopía electrónica de transmisión o de barrido, la espectroscopía UV-visible, la resonancia magnética nuclear de protón o la calorimetría diferencial de barrido, entre otras [44,52,67–69].

La gravimetría es la técnica de caracterización idónea para determinar el contenido en agua o grado de hinchamiento de los hidrogeles debido a su sencillez, repetibilidad y reproducibilidad en el procedimiento.

La espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier* permite verificar la incorporación de los monómeros a la estructura del hidrogel al observar en el espectrograma los grupos funcionales característicos de cada monómero, y estudiar las interacciones presentes entre los ingredientes activos y la red polimérica cuando éstos son absorbidos por el hidrogel.

La microscopía electrónica de barrido, junto con la técnica de *secado por punto crítico*, proporcionan información sobre la morfología de los hidrogeles al transformarlos en *aerogeles*, es decir, en redes tridimensionales en estado seco que mantienen el tamaño de los poros cuando éstos estaban hidratados.

Por último, la calorimetría diferencial de barrido se utiliza para medir los cambios de masa y los efectos térmicos que sufren los hidrogeles en función de la temperatura, así como para comprender la naturaleza de las moléculas de agua absorbidas.

1.3.7. Aplicaciones

Los hidrogeles presentan multitud de aplicaciones en diferentes campos [45,46,57,60]. Una de las principales es la liberación controlada de fármacos dentro del campo de la **biomedicina** [39,55,70–72]. También se utilizan en la fabricación de *biomateriales* como los implantes, las lentes de contacto, el revestimiento de suturas, los músculos artificiales o las prótesis de tejidos y conductos humanos para hemodiálisis y hemoperfusión [50,73,74].

En la **agricultura**, además de la liberación controlada de fertilizantes y plaguicidas, también se utilizan como acondicionadores de suelo, es decir, retienen la humedad y ayudan a mejorar la estructura y las propiedades del suelo [75–77].

Otra de las aplicaciones consiste en su uso como adsorbentes en procesos de **descontaminación medioambiental** de colorantes y metales pesados por procesos de adsorción-desorción de cationes metálicos como Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , etc. [52,78–80].

Dentro de la **industria alimentaria**, se utilizan como estabilizantes y aglomerantes de alimentos, además de formar parte del envasado. En la **industria textil**, **cosmética** y de la **moda**, forman parte de tejidos, mascarillas faciales, gafas y espejos inteligentes, y en la de las **telecomunicaciones**, mejoran la fibra óptica.

1.4. EVALUACIÓN DE HIDROGELES PARA USO AGRÍCOLA

Cuando los hidrogeles contienen un compuesto nitrogenado como principio activo, pueden actuar como sistemas de liberación controlada y regular el aporte de nitrógeno al suelo, permitiendo una menor concentración del mismo y minimizando sus pérdidas por lixiviación y evaporación [9,81].

Además, el uso de hidrogeles aumenta la capacidad de retención de agua del suelo, favoreciendo el ahorro hídrico y el mejor desarrollo de las plantas.

Aunque estos factores son suficientes para mejorar la actividad biológica y aumentar la producción, también contribuyen a la mejora de la estructura y las propiedades del suelo, así como a la aireación del mismo, con lo cual, este tipo de materiales ayudan a la recuperación de zonas semiáridas [82].

El desarrollo de esta tecnología se ha centrado fundamentalmente en mantener una concentración óptima y un nivel de liberación adecuado del principio activo, consiguiendo tanto un aumento en el periodo de efectividad de los fertilizantes como una reducción de costes y daños medioambientales. Por esta razón, el estudio de estos sistemas se está extendiendo cada vez más hacia el campo de la agricultura, ya que se vislumbran como una potencial solución a los procesos de contaminación derivados del uso de plaguicidas y fertilizantes [83]. Esto se debe, principalmente, a las características y propiedades que presentan este tipo de materiales.

En la mayoría de los casos, cuando la composición química de un hidrogel se basa en un solo monómero, como ocurre con el *homopolímero* de poliacrilamida, éste no presenta buenas propiedades mecánicas ni una gran capacidad de retención de moléculas de agua, por lo que es necesario recurrir a la copolimerización de distintos monómeros para poder obtener una mejora de ambas propiedades [58].

Por lo general, la combinación de un monómero hidrófilo con otro más hidrófobo asegura un mayor contenido de agua en la red polimérica y mejora las propiedades mecánicas del hidrogel resultante. Esta versatilidad en el diseño de estos materiales permite la obtención de los hidrogeles más adecuados para las distintas aplicaciones.

La acrilamida y el ácido itacónico son dos de los monómeros más ampliamente utilizados en las síntesis de hidrogeles [82,84–90]. Aunque ambos pertenecen a la categoría de monómeros con grupos funcionales ionizables, la incorporación de ácido itacónico a la estructura reticular aumenta el carácter hidrofílico del hidrogel. Es por ello que, en este trabajo se han sintetizado hidrogeles copoliméricos de acrilamida-co-ácido itacónico, los cuales han sido entrecruzados con dimetacrilato de etilenglicol o N,N'-metilenbis(acrilamida), que también son dos de los agentes entrecruzantes más habituales en las síntesis de hidrogeles [67,80,82,90–92].

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. General

El objetivo general del trabajo presentado en esta memoria es la preparación, caracterización y evaluación de hidrogeles de acrilamida-co-ácido itacónico utilizando dimetacrilato de etilenglicol o N,N'-metilenbis(acrilamida) como agentes entrecruzantes, para su potencial aplicación como sistemas de liberación controlada de nitrato potásico.

Al diseñar hidrogeles variando el tipo y la cantidad de agente entrecruzante, así como la cantidad de uno de los monómeros, se producen cambios estructurales que podrían regular o controlar la cantidad de ingrediente activo que se libera al medio.

De esta manera, se pretenden diseñar sistemas poliméricos con nitrato potásico que se adapten al tipo de suelo donde vayan a ser aplicados. La finalidad es establecer nuevas estrategias de prácticas agrícolas que aporten soluciones y prevengan la contaminación del medio ambiente, protejan la salud humana, y a la vez, mejoren la fertilidad del modelo agrícola.

1.5.2. Específicos

- Sintetizar hidrogeles de acrilamida-co-ácido itacónico variando el tipo de agente entrecruzante (dimetacrilato de etilenglicol o N,N'-metilenbis(acrilamida)), la cantidad de N,N'-metilenbis(acrilamida) y/o la cantidad de acrilamida.
- Caracterizar los hidrogeles sintetizados mediante las técnicas de DSC, FTIR y SEM.
- Analizar las cinéticas de hinchamiento de los hidrogeles en agua Milli-Q y estudiar la influencia de la fuerza iónica y el pH.
- Estudiar la influencia de la fuerza iónica y el pH en las cinéticas de liberación de iones nitrato de los hidrogeles.
- Aplicar modelos matemáticos tanto en las cinéticas de hinchamiento como en los estudios de liberación de los sistemas poliméricos.

1.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.E. Bargaés, R.A. Oller, El futuro del sector agrícola español, 2019.

- [2] United Nations Department of Public Information, *Perspectivas de la población mundial 2019: Aspectos destacados*, 2019.
- [3] A. Maddison, *The world economy: Historical statistics*, 2003.
- [4] FAO, *FAO y los ODS. Indicadores: Seguimiento de la agenda 2030 para el desarrollo sostenible*, 2017.
- [5] Banco Mundial, *Agricultura y alimentos: Panorama general*, (2019). <https://www.bancomundial.org/es/topic/agriculture/overview#1> (último acceso: 30 Marzo 2021).
- [6] FAO, *El estado mundial de la agricultura y la alimentación. La protección social y la agricultura: Romper el ciclo de la pobreza rural*, 2015.
- [7] FAO, *Alimentación y agricultura sostenibles. Antecedentes*, (2020). <http://www.fao.org/sustainability/background/es/> (último acceso: 30 Marzo 2021).
- [8] FAO, *Transformar la alimentación y la agricultura para alcanzar los ODS*, 2018.
- [9] P. Milani, D. França, A. Gambaro Balieiro, R. Faez, *Polymers and its applications in agriculture*, *Polímeros*. 27 (2017) 256–266. 10.1590/0104-1428.09316.
- [10] P.A. Matson, W.J. Parton, A.G. Power, M.J. Swift, *Agricultural intensification and ecosystem properties*, *Science*. 277 (1997) 504–509. 10.1126/science.277.5325.504.
- [11] FAO, *Estado mundial del recurso suelo*, 2016.
- [12] D.L. Valera, P. Marín, F. Camacho, L.J. Belmonte, F.D. Molina-Aiz, A. López, *Capítulo 5: Captación de datos de campo y análisis para la toma de decisiones sobre el consumo de agua, desalada y de pozos, para los cultivos de tomate, sandía y pimiento*, *I Jornadas de Transferencia Hortofrutícola de CIAIMBITAL. Investigación y Experimentación en Ciencias Agroalimentarias en el Sureste Español*, Centro de Investigación CIAIMBITAL, Universidad de Almería, Almería, España, 2017, 103–138.

- [13] J. Cánovas Cuenca, *Calidad agronómica de las aguas de riego*, Instituto Nacional de Reforma y Desarrollo Agrario, Madrid, España, 1986.
- [14] R.L. Smith, T.M. Smith, *Ecología*, Addison Wesley, Pearson Educación S.A., Madrid, España, 2001.
- [15] FAO, *Las buenas prácticas agrícolas*, 2004.
- [16] C. Cadahía López, *Fertirrigación: Cultivos hortícolas, frutales y ornamentales*, Third, Mundi-Prensa, 2008.
- [17] A. Casas Castro, E. Casas Barba, *Análisis de suelo-agua-planta y su aplicación en la nutrición de cultivos hortícolas en la zona peninsular*, Second, Caja Rural de Almería, Almería, España, 1999.
- [18] S.N. Blaya, G.N. García, *Temas de Química Agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal*, Editorial Academia S.L., León, España, 1984.
- [19] J.L. Souza, A. de Campos, D. França, R. Faez, PHB and montmorillonite clay composites as KNO_3 and NPK support for a controlled release, *J. Polym. Environ.* 27 (2019) 2089–2097. 10.1007/s10924-019-01498-9.
- [20] A. Egrinya Eneji, R. Islam, P. An, U.C. Amalu, Nitrate retention and physiological adjustment of maize to soil amendment with superabsorbent polymers, *J. Clean. Prod.* 52 (2013) 474–480. 10.1016/j.jclepro.2013.02.027.
- [21] H. Wang, Z. Wang, B. Zhu, Preparation and properties of new non-loading and superhigh ammonium nitrate loading hydrogels, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 225–232. 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.11.004.
- [22] A.K. Bajpai, A. Giri, Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical, *Carbohydr. Polym.* 53 (2003) 271–279. 10.1016/S0144-8617(03)00071-7.
- [23] INE, 12. *Agricultura, silvicultura, ganadería y pesca*, 2019.

- [24] ANFFE, Consumo agrícola de fertilizantes. Año 2017/18. <http://www.anffe.com/informaci%F3n%20sectorial/estructura%20consumo%20grupos/2017-18/index.html> (último acceso: 14 Diciembre 2020).
- [25] ANFFE, Consumo de fertilizantes en España por Comunidades Autónomas. Año 2017/18. <http://www.anffe.com/informaci%F3n%20sectorial/evoluci%F3n%20de%20consumo/index.html> (último acceso: 14 Diciembre 2020).
- [26] Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivos, 2018.
- [27] R. González Báez, P. Jiménez Gavilán, I. Vadillo Pérez, Análisis de tendencia de contaminantes en la masa de agua subterránea Fuente de Piedra (provincia de Málaga), *Geogaceta*. 63 (2018) 43–46.
- [28] R. Zufiaurre, Ó. Gracia, J.A. Cuchí, Evolución del contenido en nitratos en aguas subterráneas de la Hoya de Huesca, Lucas Mallada. 19 (2017) 185–207.
- [29] M. Arauzo, M. Valladolid, G. García, D. Molina, Procedimiento LU-IV para cartografiar la vulnerabilidad de las aguas subterráneas a la contaminación por nitrato de origen difuso: Su aplicación al territorio de la Comunidad de La Rioja (España), *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. Sec. Geol.* 111 (2017) 5–16.
- [30] Consejo Europeo, Directiva del Consejo de 12 de diciembre de 1991 relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura (91/676/CEE), 1991.
- [31] Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible, Orden de 23 de noviembre de 2020, por la que se aprueba la modificación de las zonas vulnerables definidas en el Decreto 36/2008, de 5 de febrero, por el que se designan las zonas vulnerables y se establecen medidas contra la contaminación por nitratos de origen agrario, al amparo de su disposición adicional primera, *Boletín Oficial de la Junta de Andalucía (BOJA) Número 232 - Martes, 1 de diciembre de 2020*.
- [32] C.B. Cabello, M.E.H. Ramírez, Contaminación de las aguas por nitratos y efectos sobre la salud, 2001.

- [33] Agencia de Protección de la Salud y Seguridad Alimentaria, Los nitratos y los nitritos y el agua de consumo, Junta de Castilla y León.
- [34] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Embalses. Indicadores de estado trófico, Confederación Hidrográfica del Ebro, (2009). <http://www.chebro.es/contenido.visualizar.do?idContenido=24097#:~:text=El%20t%C3%A9rmino%20eutrofizaci%C3%B3n%20hace%20referencia,de%20todos%20sus%20usos%20en> (último acceso: 18 Marzo 2021).
- [35] J.E. Cloern, Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 210 (2001) 223–253.
- [36] P.J. Oberholster, A.M. Botha, J.U. Grobbelaar, *Microcystis aeruginosa*: Source of toxic microcystins in drinking water, *African J. Biotechnol.* 3 (2004) 159–168.
- [37] M.E. Trenkel, Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers. An option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture, Second, International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris, France, 2010.
- [38] Y.C. Lu, K.B. Watkins, J.R. Teasdale, A.A. Abdul-Baki, Cover crops in sustainable food production, *Food Rev. Int.* 16 (2000) 121–157. 10.1081/FRI-100100285.
- [39] J.L. Escobar, D.M. García, D. Zaldivar, I. Katime, Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos, *Rev. Iberoam. Polím.* 3 (2002) 1–25.
- [40] C.T. Huynh, D.S. Lee, Controlled release, *Encycl. Polym. Nanomater.* (2014) 1–12. 10.1007/978-3-642-36199-9_314-1.
- [41] D. Klinger, K. Landfester, Stimuli-responsive microgels for the loading and release of functional compounds: Fundamental concepts and applications, *Polymer.* 53 (2012) 5209–5231. 10.1016/j.polymer.2012.08.053.
- [42] A.V. Kabanov, S.V. Vinogradov, Nanogels as pharmaceutical carriers: Finite networks of infinite capabilities, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 5418–5429. 10.1002/anie.200900441.

- [43] P.A. Sandoval H., Y. Baena, M. Aragón, J.E. Rosas, L.F. Ponce D'León, Mecanismos generales de cesión de principios activos a partir de matrices monolíticas hidrofílicas preparadas con éteres de celulosa, *Rev. Colomb. Ciencias Químico-Farmacéuticas*. 37 (2008) 1–15.
- [44] I.A. Katime Amashta, D. Katime Trabanca, Ó. Katime Trabanca, Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España, 2004.
- [45] E.M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization and applications: A review, *J. Adv. Res.* 6 (2015) 105–121. 10.1016/j.jare.2013.07.006.
- [46] W.A. Laftah, S. Hashim, A.N. Ibrahim, Polymer hydrogels: A review, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 50 (2011) 1475–1486. 10.1080/03602559.2011.593082.
- [47] G. Mun, I. Suleimenov, K. Park, H. Omidian, Superabsorbent hydrogels, (2010). 10.1007/978-1-4419-5919-5_20.
- [48] W.E. Rudzinski, A.M. Dave, U.H. Vaishnav, S.G. Kumbar, A.R. Kulkarni, T.M. Aminabhavi, Hydrogels as controlled release devices in agriculture, *Des. Monomers Polym.* 5 (2002) 39–65. 10.1163/156855502760151580.
- [49] R. Benavente, Polímeros amorfos, semicristalinos, polímeros cristales líquidos y orientación, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, España.
- [50] A.S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64 (2012) 18–23. 10.1016/j.addr.2012.09.010.
- [51] D. Soto, H. Oliva, Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: Una revisión, *Rev. Lat. Met. Mat.* 32 (2012) 154–175.
- [52] A. Ramírez, J.L. Benítez, L. Rojas de Astudillo, B. Rojas de Gáscue, Materiales polímeros de tipo hidrogeles: Revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB y MET, *Rev. Lat. Met. Mat.* 36 (2016) 108–130.
- [53] S. Li, H. Huang, M. Tao, X. Liu, T. Cheng, Frontal polymerization preparation of

- poly(acrylamide-co-acrylic acid)/activated carbon composite hydrogels for dye removal, *J. Appl. Polym. Sci.* (2013) 3737–3745. 10.1002/app.39139.
- [54] Y. Samchenko, Z. Ulberg, O. Korotych, Multipurpose smart hydrogel systems, *Adv. Colloid Interface Sci.* 168 (2011) 247–262. 10.1016/j.cis.2011.06.005.
- [55] V. Sáez, E. Hernáez, L. Sanz Angulo, Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles, *Rev. Iberoam. Polím.* 4 (2003) 21–91.
- [56] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymer Chemistry*, Springer, Berlin, Germany, 2017.
- [57] N. Chirani, L. Yahia, L. Gritsch, F.L. Motta, S. Chirani, S. Faré, History and applications of hydrogels, *J. Biomed. Sci.* 4 (2015) 1–24. 10.4172/2254-609x.100013.
- [58] M. Carrillo, M. Vivas, L. Jiménez, L. Hernández, M. Ramirez, I. Katime, Síntesis de hidrogeles de poli(ácido itacónico-co-metacrilato de metilo), *Rev. Iberoam. Polím.* 10 (2009) 188–195.
- [59] V.M. Gun'ko, I.N. Savina, S.V. Mikhalovsky, Properties of water bound in hydrogels, *Gels.* 3 (2017) 1–30. 10.3390/gels3040037.
- [60] E. Cano Serrano, M. Urbina Fraile, *Polímeros inteligentes y aplicaciones*, Círculo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología (CIMTAN), Parque Científico Leganés Tecnológico, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España, 2009.
- [61] J. Clayden, N. Greeves, *Organic Chemistry*, Oxford, England, 2000.
- [62] J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*, Second, Chapman & Hall, 1991.
- [63] R.J. Young, *Introduction to polymers*, Chapman & Hall, 1987.
- [64] J.L. Mier, R. Artiaga, L. García, *Síntesis de polímeros. Pesos moleculares. Conformación y configuración*, Departamento de Construccions Naváis, E.P.S., Ferrol, Universidade da Coruña, La Coruña, España.

- [65] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Mejores técnicas disponibles de referencia europea (Documento BREF). Producción de polímeros, Serie Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC), Madrid, España, 2009.
- [66] J.F. Shackelford, Capítulo 9: Polímeros, Introducción a la Ciencia de Materiales para ingenieros, Fourth, Prentice Hall, España, 1998, 371–401.
- [67] W. Kong, Q. Li, X. Li, Y. Su, Q. Yue, B. Gao, A biodegradable biomass-based polymeric composite for slow release and water retention, *J. Environ. Manage.* 230 (2019) 190–198. 10.1016/j.jenvman.2018.09.086.
- [68] Y. Wang, J. Wang, Z. Yuan, H. Han, T. Li, L. Li, X. Guo, Chitosan cross-linked poly(acrylic acid) hydrogels: Drug release control and mechanism, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 152 (2017) 252–259. 10.1016/j.colsurfb.2017.01.008.
- [69] N.A. Maziad, F.I. Abou El Fadl, N.A. El-Kelesh, S.H. El-Hamouly, I.F. Zeid, H.M. Gayed, Radiation synthesis and characterization of super absorbent hydrogels for controlled release of some agrochemicals, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 307 (2016) 513–521. 10.1007/s10967-015-4201-7.
- [70] A. Arredondo Peñaranda, M.E. Londoño López, Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos, *Rev. Ing. Biomédica.* 3 (2009) 83–94.
- [71] K. Pal, A.K. Banthia, D.K. Majumdar, Polymeric hydrogels: Characterization and biomedical applications, *Des. Monomers Polym.* 12 (2009) 197–220. 10.1163/156855509X436030.
- [72] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 50 (2000) 27–46.
- [73] S. Li, S. Dong, W. Xu, S. Tu, L. Yan, C. Zhao, J. Ding, X. Chen, Antibacterial hydrogels, *Adv. Sci.* 5 (2018) 1–17. 10.1002/advs.201700527.
- [74] C.M. Kirschner, K.S. Anseth, Hydrogels in healthcare: From static to dynamic material microenvironments, *Acta Mater.* 61 (2013) 931–944.

- 10.1016/j.actamat.2012.10.037.
- [75] M.M. Urbano-Juan, M.M. Socías-Viciano, M.D. Ureña-Amate, Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *React. Funct. Polym.* 141 (2019) 82–90. 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007.
- [76] L. Xie, M. Liu, B. Ni, X. Zhang, Y. Wang, Slow-release nitrogen and boron fertilizer from a functional superabsorbent formulation based on wheat straw and attapulgite, *Chem. Eng. J.* 167 (2011) 342–348. 10.1016/j.cej.2010.12.082.
- [77] W. Wang, A. Wang, Preparation, swelling and water-retention properties of crosslinked superabsorbent hydrogels based on guar gum, *Adv. Mater. Res.* 96 (2010) 177–182. 10.4028/www.scientific.net/AMR.96.177.
- [78] D.I. Caviedes Rubio, R.A. Muñoz Calderón, A. Perdomo Gualtero, D. Rodríguez Acosta, I.J. Sandoval Rojas, Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión, *Ing. y Región.* 13 (2015) 73–90.
- [79] A. Ramírez, H. Astudillo, J.L. Prin, L. Moya, B. Rojas de Gáscue, Evaluación de hidrogeles de acrilamida-co-ácido itacónico en la disminución de iones de Fe con potenciales usos en plantas para tratamiento de aguas potabilizadas, *Rev. Lat. Met. Mat.* S5 (2012) 32–35.
- [80] E. Orozco Guareño, S.L. Hernández, S. Gómez Salazar, E. Mendizábal, I. Katime, Estudio de hinchamiento de hidrogeles acrílicos terpoliméricos en agua y en soluciones acuosas de ión plumboso, *Rev. Mex. Ing. Química.* 10 (2011) 465–470.
- [81] B. Narjary, P. Aggarwal, S. Kumar, M.D. Meena, Significance of hydrogel and its application in agriculture, *Indian Farming.* 62 (2013) 15–17.
- [82] M.A. Radwan, O. Al-Sweasy, M.A. Sadek, H.A. Elazab, Investigating the agricultural applications of acryl amide based hydrogel, *Int. J. Eng. Technol.* 7 (2018) 168–171. 10.14419/ijet.v7i4.29.21711.

- [83] J. Pushpamalar, S.J. Langford, M.B. Ahmad, Y.Y. Lim, K. Hashim, Eco-friendly smart hydrogels for soil conditioning and sustain release fertilizer, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 15 (2018) 2059–2074. 10.1007/s13762-017-1598-2.
- [84] S. Bednarz, A. Wesółowska-Piętak, R. Konefał, T. Świergosz, Persulfate initiated free-radical polymerization of itaconic acid: Kinetics, end-groups and side products, *Eur. Polym. J.* 106 (2018) 63–71. 10.1016/j.eurpolymj.2018.07.010.
- [85] B. Rojas de Gáscue, M. Ramírez, A. García, R. Aguilera, M. Gabriela de Souza, J.L. Prin, L. Rojas de Astudillo, M. Murillo, H. Astudillo, F. Muñoz, L. Quintero, I. Katime, 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, *Rev. Iberoam. Polím.* 17 (2016) 1–19.
- [86] J.L. Benítez, C. Lárez Velásquez, B. Rojas de Gáscue, Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 35 (2015) 242–253.
- [87] D. Shi, Y. Gao, L. Sun, M. Chen, Superabsorbent poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogel microspheres: Preparation, characterization and absorbency, *Polym. Sci. Ser. A.* 56 (2014) 275–282. 10.1134/S0965545X14030146.
- [88] L.G. de J. García Sánchez, J.A. Cortés Ortega, Síntesis de hidrogeles de acrilamida en soluciones acuosas de etanol, *Polímeros.* 24 (2014) 752–756. 10.1590/0104-1428.1663.
- [89] M. Gabriela de Souza, Y. Figueroa de Gil, A.L. Ramírez, J.L. Prin, P.J. Guzmán, B. Otero, C. Rodríguez, I. Katime, B. Rojas de Gáscue, Hidrogeles de poli(acrilamida): Evaluación de su comportamiento en fluido fisiológico simulado (SBF), *Rev. Iberoam. Polím.* 15 (2014) 198–210.
- [90] G.C. Santos, R.R. Janot Pacheco, M.E.S.R. Silva, R.G. Sousa, R.F.S. Freitas, Comparison of crosslinking agents on the swelling capacities of hydrogels based on acrylamide and sodium methacrylate, Porto de Galinhas, PE, Brazil, 2014.
- [91] S. Ganguly, N.C. Das, Water uptake kinetics and control release of agrochemical fertilizers from nanoclay-assisted semi-interpenetrating sodium acrylate-based

- hydrogel, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 56 (2017) 744–761.
10.1080/03602559.2016.1233268.
- [92] M. Pulat, H. Eksi, Determination of swelling behavior and morphological properties of poly(acrylamide-co-itaconic acid) and poly(acrylic acid-co-itaconic acid) copolymeric hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 5994–5999.
10.1002/app.25182.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y METODOLOGÍA

EXPERIMENTAL

2.1. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

De la extensa bibliografía consultada sobre hidrogeles, el método de síntesis seleccionado fue la copolimerización al azar por disolución de dos monómeros sintéticos con grupos funcionales ionizables (acrilamida y ácido itacónico) utilizando dos agentes entrecruzantes sintéticos y tetrafuncionales: dimetacrilato de etilenglicol (DME) y N,N'-metilenbis(acrilamida) (MBA). Para iniciar esta reacción química, se empleó el par redox formado por persulfato potásico y bisulfito sódico, dando lugar a una reacción *por adición y por etapas*.

Para una mayor repetibilidad, reproducibilidad y facilidad de manipulación en la forma de los sistemas poliméricos, se emplearon tubos *Eppendorf* como reactores de polimerización, presentando así los hidrogeles obtenidos, una *geometría cónica*, geometría no descrita hasta ahora en bibliografía.

2.2. SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS POLIMÉRICOS

La nomenclatura utilizada para estos sistemas lleva implícita la siguiente información:

- Si el sistema no contiene nitrato potásico en su composición, se le denomina hidrogel y se utiliza la abreviatura H. En caso contrario, se denomina sistema de liberación controlada y su abreviatura es SLC.
- El agente entrecruzante empleado, DME o MBA, precedido en el caso de los sistemas con MBA de un dígito que hace referencia al número de veces que contiene la cantidad base utilizada. Así, el dígito 1 corresponde a 0,0565g.
- El porcentaje de acrilamida que contiene el sistema. Así, 5,050g corresponden al 61% de acrilamida.

En la siguiente tabla, se muestran las cantidades de los distintos componentes empleados para la formulación de los diferentes sistemas poliméricos.

Tabla 1. Composición de los sistemas poliméricos.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Nitrato potásico (g)</i>	<i>Ácido itacónico (g)</i>	<i>Acrilamida (g)</i>	<i>DME (g)</i>	<i>MBA (g)</i>
HDME/61	-----	0,60	5,050	0,0565	-----
SLC-DME/61	2,50	0,60	5,050	0,0565	-----
H1MBA/61	-----	0,60	5,050	-----	0,0565
SLC-1MBA/61	2,50	0,60	5,050	-----	0,0565
H2MBA/61	-----	0,60	5,050	-----	0,1130
SLC-2MBA/61	2,50	0,60	5,050	-----	0,1130
H4MBA/61	-----	0,60	5,050	-----	0,2260
SLC-4MBA/61	2,50	0,60	5,050	-----	0,2260
H1MBA/70	-----	0,60	7,656	-----	0,0565
SLC-1MBA/70	2,50	0,60	7,656	-----	0,0565
H1,5MBA/65	-----	0,60	6,093	-----	0,0848
SLC-1,5MBA/65	2,50	0,60	6,093	-----	0,0848

2.2.1. Procedimiento para la preparación de los hidrogeles

Se disolvieron el ácido itacónico (0,60g, C₅H₆O₄, 99%, Sigma-Aldrich), la acrilamida (C₃H₅NO, 98%, Sigma-Aldrich), el agente entrecruzante correspondiente (DME, C₁₀H₁₄O₄, 98%, Sigma-Aldrich o MBA, C₇H₁₀N₂O₂, 99%, Sigma-Aldrich) y los iniciadores redox (0,075g, K₂S₂O₈, 99%, Sigma-Aldrich y 0,050g, NaHSO₃, 99%, Sigma-Aldrich) en 12,50mL de agua destilada con una agitación constante de 150rpm utilizando una placa magnética (Placa vitrocerámica calefactora *Schott Instruments GmbH Mod. SLK 2-T*) a una temperatura de 25°C. Tras 5 minutos de mezcla homogénea bajo tratamiento ultrasónico (Baño de ultrasonidos de 9L de capacidad *Ultrasons J.P. Selecta*), la mezcla de reacción se desgasificó con nitrógeno gas (N₂) durante 5 minutos sin agitación. Por último, se colocaron alícuotas de 0,20mL en tubos *Eppendorf* de 0,50mL de capacidad y se secaron en estufa (Estufa de desecación de aire forzado *Memmert serie Excellent Mod. UFE500*) a 60°C durante 24 horas para obtener *xerogeles* de aspecto vítreo, como el que se muestra en la **Figura 1** a modo de ejemplo.



Figura 1. HIMBA/61 en estado *xerogel*. Fuente: Elaboración de la propia autora.

2.2.2. Procedimiento para la preparación de los sistemas de liberación controlada

En primer lugar, se disolvieron 2,50g de nitrato potásico (KNO_3 , 99%, Panreac) en 12,50mL de agua destilada, y a continuación, se adicionaron los demás componentes en las mismas condiciones y orden indicados en el apartado anterior. De esta manera, el ingrediente activo queda incluido uniformemente en toda la estructura cuando se forman las redes poliméricas de los distintos SLCs. El procedimiento seguido posteriormente fue el mismo que para la preparación de los hidrogeles. Los *xerogeles* obtenidos presentaron un aspecto blanquecino, tal y como se puede observar en la **Figura 2**.

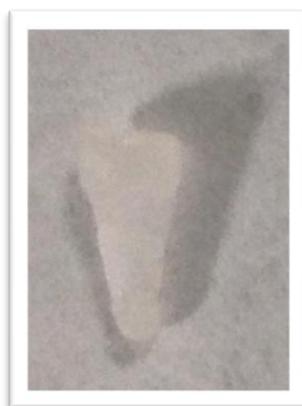


Figura 2. SLC-1MBA/61 en estado *xerogel*. Fuente: Elaboración de la propia autora.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry* o DSC) es una técnica cuantitativa que permite determinar propiedades térmicas de una muestra, es decir, analizando los cambios que se producen en la variación del flujo de

calor aplicado, permite conocer la cantidad de calor absorbida o liberada por una sustancia cuando ésta se mantiene a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando se calienta o enfría a velocidad constante en un determinado intervalo de temperatura (**Figura 3**).

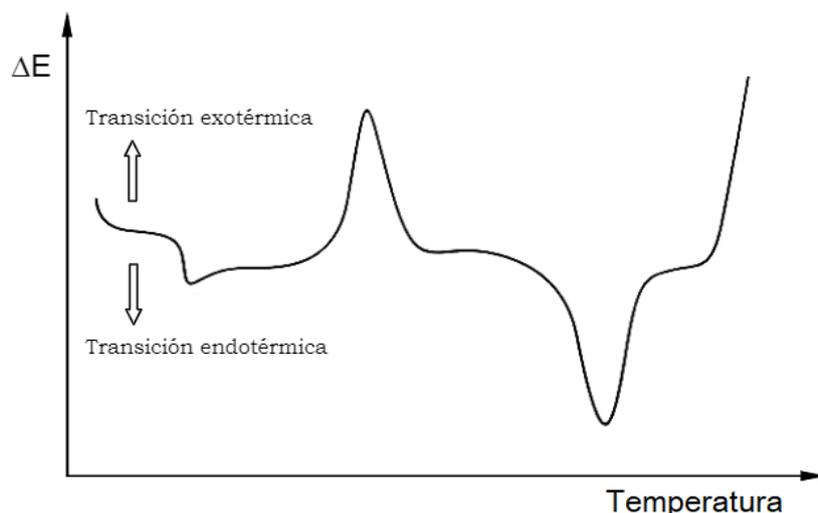


Figura 3. Termograma genérico de un polímero. Adaptación de la autora según la fuente: <https://docplayer.es/8941059-El-analisis-termico-calorimetria-diferencial-de-barrido-y-analisis-termogravimetrico.html>.

En los sistemas poliméricos, las moléculas de agua pueden presentar dos *estados energéticos* diferentes, conocidos como *agua congelable* y *no congelable*. El *agua congelable* comprende las moléculas de agua que se encuentran *libres* o *débilmente asociadas* a la estructura polimérica, es decir, aquellas que quedan retenidas entre los espacios capilares. En cambio, el *agua no congelable* la constituyen moléculas de agua que se encuentran *fuertemente asociadas* a la red estructural [1,2].

El *agua libre* presenta un comportamiento similar al agua pura y es la que llena físicamente las cavidades del enmallado del polímero, mientras que en el *agua asociada*, las moléculas de agua presentan algún tipo de interacción, como los enlaces de hidrógeno, con la estructura del polímero.

Cuando los hidrogeles hinchados se congelan, sólo las moléculas de *agua débilmente asociadas* y *libres* pueden congelarse y, posteriormente, fundirse [3]. Por ello, este *agua congelable* se puede determinar cuantitativamente mediante la técnica de DSC (**Ecuación 1**). El registro del flujo de calor desde -15°C en los termogramas, permite analizar la cantidad de calor liberada cuando se descongela este tipo de agua.

Dicha cantidad de calor, se corresponde con la entalpía de fusión (ΔH_f) y es proporcionada por el área contenida en el primer pico endotérmico que se observa en los termogramas [4].

Teniendo en cuenta que, el contenido en agua total de una muestra es la suma de las cantidades de *agua congelable* y *no congelable*, el *agua no congelable* o *fuertemente asociada*, se obtiene por la sustracción de *agua congelable* del contenido de agua total (**Ecuaciones 2 y 3**) [3,5].

$$\text{Agua congelable} = \frac{M_h}{M_x} \cdot \frac{\Delta H_f}{\Delta H} \quad [1]$$

$$\text{Agua no congelable} = \frac{M_h}{M_x} \left(\frac{M_h - M_x}{M_h} - \frac{\Delta H_f}{\Delta H} \right) \quad [2]$$

$$\text{Agua total} = \frac{M_h - M_x}{M_x} \quad [3]$$

Donde M_h es la masa del hidrogel, M_x la masa del *xerogel* y ΔH , el calor latente de fusión del agua pura a 0°C, cuyo valor constante es de 333,50J/g [2].

Procedimiento: Para la preparación de las muestras, se pesó un *xerogel* de cada sistema polimérico que no contiene nitrato potásico, y cada uno se colocó en un matraz con 100mL de agua Milli-Q en un baño termostático (Agitador orbital refrigerado con incubador Comecta Mod. 200D) a 25°C con agitación de 150rpm durante 48 horas. Posteriormente, estas muestras se secaron con papel de filtro para eliminar el exceso de agua. Los análisis térmicos se realizaron en el *Servicio de Análisis y Determinación de Estructuras* en el *Centro de Instrumentación Científica* de la *Universidad de Granada*.

Dichos análisis se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo Mod. DSC1, donde las muestras se sometieron a un solo barrido o rampa de calentamiento. Las condiciones del análisis fueron una velocidad de calentamiento de 10°C/min, atmósfera inerte de N₂ a 50mL/min y un rango de temperatura comprendido entre -15°C y 200°C.

Cabe destacar que no se realizaron análisis de DSC a los SLCs, ya que se considera extremadamente peligroso exponer muestras con nitrato potásico a fuentes de calor por los riesgos que entraña su naturaleza explosiva como comburente.

2.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier*

La espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier* (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* o FTIR) es una técnica que mide la radiación infrarroja absorbida por los enlaces químicos en vibración que conforman los grupos funcionales de las moléculas. En los sistemas poliméricos, las cadenas macromoleculares están formadas principalmente por los grupos funcionales característicos de los monómeros y los agentes entrecruzantes, y son los grupos carboxilo ($-COOH$) del ácido itacónico, los grupos amida primaria ($-CONH_2$) de la acrilamida, los grupos éster ($-COOR$) del DME y los grupos amida secundaria ($-CONHR$) del MBA.

Además de los grupos funcionales de los distintos componentes, esta técnica permitirá comprobar si los monómeros y los agentes entrecruzantes han reaccionado completamente durante la polimerización química, ya que el entrecruzamiento de la red polimérica se lleva a cabo entre sus grupos $C=C$, quedando los grupos funcionales del ácido itacónico y de la acrilamida disponibles para otros tipos de enlaces, y si finalmente, el nitrato potásico se ha incorporado en las redes poliméricas de los SLCs, ya que éstos poseen distintos sitios activos que podrían interactuar con los iones nitrato para favorecer su retención y posterior liberación continua y controlada.

Dado que todas las moléculas presentan un espectro de infrarrojo característico, los espectros de infrarrojo de los reactivos (ácido itacónico, acrilamida, DME y MBA) se pudieron adquirir de la base de datos *Spectral Data Base System for Organic Compounds* (SDBS) [6], mientras que los correspondientes a los sistemas poliméricos se obtuvieron de manera experimental.

Procedimiento: Para la preparación de las muestras, los *xerogeles* de los 12 sistemas poliméricos se molieron en un mortero de ágata y se mezclaron homogéneamente con bromuro potásico de grado FTIR (KBr, Sigma-Aldrich) en una concentración aproximada al 1% en peso. Posteriormente, se prensaron las mezclas sólidas con una prensa manual para obtener las pastillas correspondientes.

Los espectros se registraron con un espectrofotómetro Bruker Alpha I, empleando 32 barridos o *scans* en un rango de número de onda de 4000-400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y una sensibilidad para la selección de picos del 1%.

2.3.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy* o SEM) es una técnica cualitativa que permite obtener imágenes o micrografías de alta resolución de la superficie de una muestra a través de las interacciones producidas con un haz de electrones.

En algunas ocasiones, y previamente a la aplicación de esta técnica, es necesario conservar la estructura de la superficie de la muestra, ya que las condiciones de baja presión en las que se realiza la emisión de electrones, pueden provocar daños estructurales graves cuando el agua contenida se evapora tan violentamente. Para ello, se aplica la técnica conocida como *secado por punto crítico* o SPC, que consiste en retirar el agua contenida en las muestras con CO_2 [7,8]. Esta técnica permite transformar los sistemas poliméricos en *aerogeles*, es decir, redes tridimensionales secas que mantienen el tamaño de los poros cuando éstos se encontraban hidratados. Así, se podrán estudiar los cambios estructurales que se generan en los sistemas poliméricos tras el proceso de hidratación.

Procedimiento: Con el objetivo de examinar la morfología superficial de cada sistema polimérico, se analizaron 12 *xerogeles* y 12 *aerogeles*.

Para la preparación de los *aerogeles*, un *xerogel* de cada sistema polimérico se colocó en un matraz con 100mL de agua Milli-Q en un baño termostático a una temperatura de 25°C con agitación de 150rpm durante 48 horas. Posteriormente, las muestras hinchadas se cortaron y se sometieron al proceso de sustitución del agua por etanol absoluto.

Para ello, las muestras se deshidrataron consecutivamente y en orden creciente en seis mezclas hidroalcohólicas de 50mL de agua destilada:etanol de distinta concentración. El gradiente de concentración de las mezclas hidroalcohólicas fue del 10%, 30%, 50%, 70%, 85% y 100%, estando todas preparadas con etanol 96° ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Panreac), salvo la mezcla del 100%, que fue preparada con etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Panreac). El lavado con esta última mezcla se realizó dos veces para asegurar la

completa eliminación del agua en las muestras, y la permanencia en cada mezcla hidroalcohólica fue de 1 hora.

Posteriormente, se enviaron al *Servicio de Microscopía Electrónica* en los *Servicios Centrales de Investigación* de la *Universidad de Almería*, donde se aplicó la técnica SPC utilizando un equipo Bal-Tec CPD 030. Se realizaron 10 lavados con CO₂ líquido a una temperatura de 6-7°C durante 10 minutos para desplazar el etanol absoluto por difusión, y después, se evaporó el CO₂ a una temperatura de 40°C.

Por último, cada muestra se adhirió a un portamuestras de aluminio con cinta conductora de carbono de doble cara, y su metalización o recubrimiento con una fina capa de oro de aproximadamente 15nm de espesor, se llevó a cabo mediante la técnica de *sputtering* o pulverización catódica en un metalizador o *sputter coater* Bal-Tec SCD 005. La visualización de las 24 muestras se realizó con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N, equipado con un cañón termoiónico del tipo filamento ahorquillado de wolframio a un voltaje de aceleración de 8kV.

2.4. ESTUDIO DEL PROCESO DE HINCHAMIENTO

2.4.1. Medio de control: Agua Milli-Q

Los estudios de hinchamiento se realizaron por duplicado y siguiendo el método gravimétrico en agua Milli-Q. Cada *xerogel* fue previamente pesado y colocado en un matraz con 100mL de agua en un baño termostático a 25°C con una agitación constante de 150rpm. Posteriormente, las muestras hinchadas se retiraron del medio a diferentes intervalos de tiempo prefijados, se secaron con papel de filtro, se pesaron y se colocaron de nuevo en los matraces, devolviéndolos al baño termostático en las mismas condiciones de agitación y temperatura. Este procedimiento se repitió hasta que se alcanzó una masa constante para cada muestra.

Los porcentajes de hinchamiento (H) de los sistemas poliméricos se calcularon utilizando la siguiente ecuación:

$$H = \frac{M_h - M_x}{M_x} \cdot 100 \quad [4]$$

Donde M_h es la masa de la muestra hinchada y M_x , la masa del *xerogel*.

Otro parámetro de interés en los estudios de absorción de agua es la velocidad lineal inicial de hinchamiento (V_i), calculada en el estado inicial de este proceso. Para ello, se utiliza la **Ecuación 5** en las 4 primeras horas de los ensayos y se realiza el ajuste lineal de los datos, obteniéndose dicho parámetro de la pendiente [9]:

$$V_i = \frac{H}{t} \quad [5]$$

Donde H es el porcentaje de hinchamiento en un tiempo t .

2.4.2. Influencia de la fuerza iónica

Para estudiar la influencia de la fuerza iónica, se sustituyó el agua Milli-Q por una disolución salina 0,006M que contiene cloruro sódico (0,50M, NaCl, 99%, Panreac), carbonato sódico (0,50M, Na₂CO₃, 99%, Sigma-Aldrich) y sulfato sódico decahidratado (0,25M, Na₂SO₄·10H₂O, 99%, Sigma-Aldrich), siguiéndose el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior.

Esta disolución salina también se puede denominar como disolución simulada de suelo debido a que las sales por las que está compuesta contienen uno de los cationes y los aniones más abundantes dentro del conjunto de sales que constituyen el suelo [10].

Además, estas sales se consideran perjudiciales para la productividad agrícola cuando se encuentran en altas concentraciones, por lo que al presentar esta disolución un valor de fuerza iónica de 0,042M y pH 10, resulta idónea para evaluar la influencia que ejerce la fuerza iónica del medio con respecto a los ensayos realizados en agua Milli-Q.

2.4.3. Influencia del pH

Para la realización de los estudios de la influencia del pH, se utilizó la disolución *buffer* de *Britton-Robinson* 0,040M a pH 6, 8 y 10, y el procedimiento seguido fue el mismo que el descrito en el apartado 2.4.1.

Esta disolución contiene ácido bórico (0,04M, H₃BO₃, 99%, Panreac), ácido fosfórico (0,04M, H₃PO₄, 85%, Panreac) y ácido acético glacial (0,04M, C₂H₄O₂, 99%, Panreac), por lo que su grado de acidez es muy elevado (pH 2), presentando un valor de fuerza iónica de 0,540M. Es por ello que, para aumentar su grado de basicidad hasta

alcanzar los valores de pH 6, 8 y 10, se le añadió hidróxido sódico (1M, NaOH, 98%, Panreac).

La selección de estos valores de pH se debe a que éstos se corresponden con el rango de pH que normalmente presenta el suelo agrícola, abarcando tanto suelos neutros como alcalinos.

El pH se midió por estabilidad con un conductímetro eléctrico Crison Hach GLP 31 con agitación magnética.

2.5. ESTUDIO DEL PROCESO DE LIBERACIÓN DE IONES NITRATO

La liberación de iones nitrato desde los SLCs se determinó colocando cada *xerogel* en un matraz que contenía 100mL del medio de liberación (agua Milli-Q, solución salina o disolución *buffer* de *Britton-Robinson* al pH seleccionado), en un baño termostático con agitación constante (150rpm) y temperatura de 25°C. Posteriormente, a diferentes intervalos de tiempo prefijados, se tomaron dos alícuotas de 1mL del medio de liberación para su análisis mediante *cromatografía iónica*, devolviendo cada matraz al baño termostático en las mismas condiciones de agitación y temperatura. Este procedimiento se realizó por duplicado y se repitió hasta que se alcanzó una concentración constante de iones nitrato.

Con el fin de determinar la cantidad de nitrato potásico que se encuentra en la superficie de los SLCs, se realizó un estudio de lavado colocando cada *xerogel* en un matraz con 100mL de agua destilada en un baño termostático a 25°C y 150rpm durante 3 minutos. Posteriormente, las muestras hinchadas se retiraron del medio y se tomó una alícuota de 1mL del medio de lavado para su análisis mediante *cromatografía iónica*.

2.5.1. Método analítico

2.5.1.1. *Parámetros instrumentales*

La concentración de iones nitrato se determinó mediante *cromatografía iónica* con un equipo Vertex Technics S.L. DX-120 (Barcelona, España). Las condiciones de operación y las variables del sistema se detallan a continuación:

- *Eluyente* o fase móvil: Na₂CO₃ 9mM (99%, Sigma-Aldrich) en agua Milli-Q
- Flujo del *eluyente*: 1mL/min

- Volumen de muestra inyectado: 1mL
- Presión: 2200-2400psi
- Columna de separación analítica: IonPac AS9-HC (4x250mm) (Dionex)
- Columna supresora: ASRS ULTRA II (4mm) (Dionex)
- Conductividad: 24-25 μ S
- Tiempo de retención del ion nitrato: 6,90-8,20 minutos

En la siguiente figura, se muestra un cromatograma experimental a modo de ejemplo para ilustrar que, con este método analítico, tanto la detección como la cuantificación del ion nitrato no están enmascaradas por otros tipos de especies iónicas:

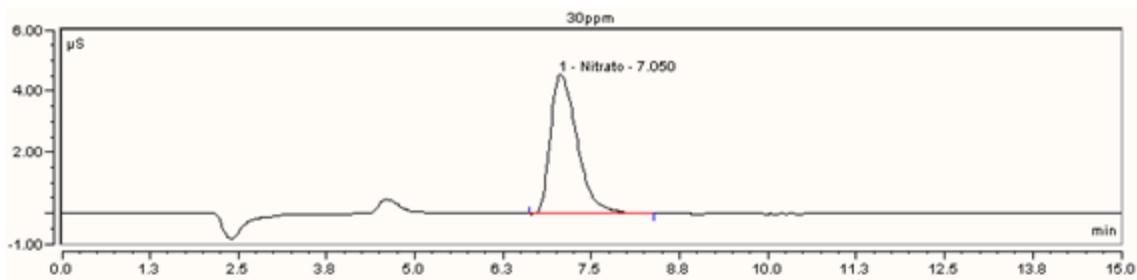


Figura 4. Cromatograma experimental de la detección y cuantificación del ion nitrato. Fuente: Elaboración de la propia autora.

2.5.1.2. Validación del método analítico

La validación de un método analítico es esencial para asegurar, con fundamentos estadísticos, que los resultados instrumentales obtenidos son fiables, y que el método analítico es, por tanto, el adecuado.

Con el objetivo de determinar mediante *cromatografía iónica* la concentración de iones nitrato que presentan las muestras, es necesario elaborar previamente la *recta de calibración* de dicho método, en la que se representan la señal cromatográfica (μ S \cdot min), correspondiente con el área de integración del pico que aparece dentro del rango del tiempo de retención del ion nitrato en el cromatograma, frente a la concentración teórica de iones nitrato (ppm).

Para ello, se prepararon 11 disoluciones patrón de nitrato sódico (NaNO_3 , 99%, Panreac) de concentraciones comprendidas entre 1-50ppm. Una vez preparadas, se inyectaron 5mL de cada disolución patrón en el cromatógrafo iónico en las condiciones anteriormente establecidas y se obtuvieron los cromatogramas correspondientes. Tras

integrar los picos resultantes y obtener sus áreas, a cada señal cromatográfica se le asignó la concentración teórica de iones nitrato correspondiente. Finalmente, se realizó el ajuste lineal de dichos datos, obteniéndose la *recta de calibración* que se muestra en la **Figura 5**.

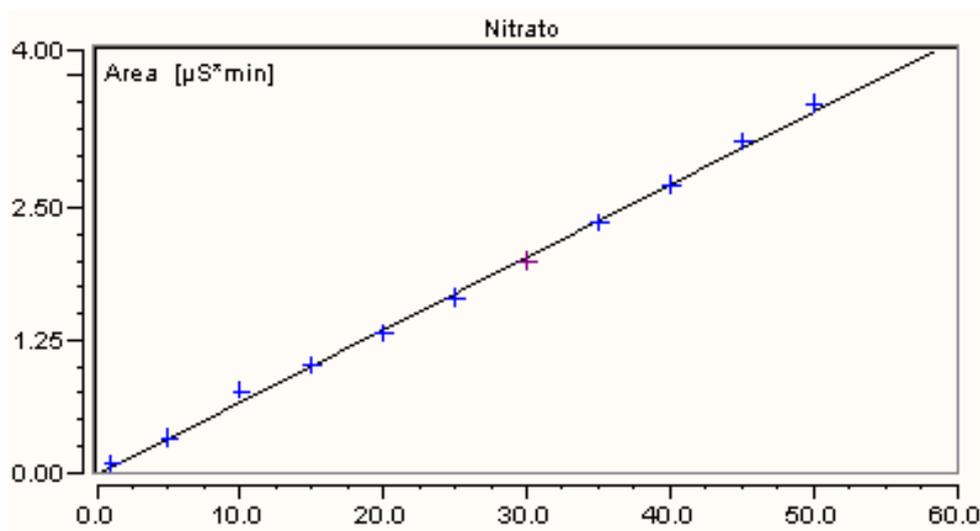


Figura 5. Recta de calibración. Fuente: Elaboración de la propia autora.

Conviene destacar que, el rango de concentración seleccionado incluye el *límite de cuantificación*.

a) Límites de detección y cuantificación

Los *límites de detección y cuantificación* se definen como la concentración mínima de analito que origina una señal en el instrumento significativamente diferente de la que producen el blanco o el ruido instrumental. Para el *límite de detección* o LD, la señal analítica es tres veces superior a la desviación estándar del blanco, y para el *límite de cuantificación* o LC, 10 veces superior a la desviación estándar del mismo [11].

De esta manera, se puede asegurar, con un nivel de confianza superior al 99%, que la señal analítica medida se debe al analito y no a las fluctuaciones aleatorias que se producen al medir el blanco [11].

Esto equivale a decir que el LD es el límite inferior del método en medidas cualitativas para la detección del analito, mientras que el LC es el límite inferior del rango lineal del método en medidas cuantitativas de pequeñas cantidades de analito.

Para blancos analíticos independientes, las concentraciones correspondientes a ambos límites se describen según las siguientes ecuaciones:

$$C_{LD} = \frac{\bar{x}_b + 3S_b - b}{a} \quad [6]$$

$$C_{LC} = \frac{\bar{x}_b + 10S_b - b}{a} \quad [7]$$

Donde \bar{x}_b y S_b son, respectivamente, la media y la desviación estándar de las señales cromatográficas medidas para los blancos, y a y b , la pendiente y la ordenada en el origen de la *recta de calibración*, respectivamente.

La media y la desviación estándar o típica son parámetros estadísticos que se calculan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad [8]$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad [9]$$

Donde x_i es la señal cromatográfica medida para cada blanco y n , el número total de blancos medidos.

Así, se inyectaron 10 blancos analíticos independientes de 5mL de agua Milli-Q cada uno en el cromatógrafo iónico en las condiciones anteriormente establecidas, y se obtuvieron los cromatogramas correspondientes. Tras integrar el rango del tiempo de retención del ion nitrato, se calcularon los parámetros estadísticos y los *límites de detección* y *cuantificación* a partir de las señales cromatográficas obtenidas.

b) *Linealidad*

La *linealidad* de un método analítico se define como su capacidad para dar un resultado instrumental proporcional a la cantidad de analito a determinar en una muestra dentro de un intervalo determinado.

Así, el rango lineal del método es el intervalo de concentraciones de analito en el que dicho método es aplicable, y en este caso, está comprendido entre 1-50ppm.

Como criterio estadístico aceptable para evaluar la *linealidad* del método, se considera que el coeficiente de determinación (R^2) de su *recta de calibración* sea mayor del 99%. Este parámetro indica la proporción de variación de los resultados que puede explicarse con el método y determina, en consecuencia, la calidad del mismo para replicar dichos resultados [11].

2.6. MODELOS MATEMÁTICOS

Con el objetivo de determinar la naturaleza del proceso de difusión de las moléculas de agua que son absorbidas por las estructuras reticulares de los sistemas poliméricos, y de los iones nitrato que son liberados al medio, los datos procedentes de los estudios cinéticos se ajustaron tanto a una cinética de primer orden (modelo de *Fick*) en las 4 primeras horas de los ensayos, como a una cinética de segundo orden (modelo de *Schott*) en el proceso completo.

2.6.1. Modelo de *Fick*

Con el fin de estudiar los mecanismos de difusión o transporte, se utilizaron las ecuaciones de *Ritger-Peppas (1987)* para moléculas pequeñas (**Ecuaciones 10 y 11**), las cuales están basadas en las leyes de *Fick*. Estas leyes permiten determinar matemáticamente y de forma cuantitativa el flujo de partículas que se produce durante el gradiente de concentración de una sustancia [12–18]:

$$\frac{M_t}{M_e} = kt^n \quad [10]$$

$$\frac{M_t}{M_e} = 4 \left(\frac{D}{\pi l^2} \right)^{0,5} \cdot t^{0,5} \quad [11]$$

Donde M_t y M_e son las cantidades de la especie objeto de estudio en un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente, n es el exponente de difusión que determina el tipo de mecanismo, k es la constante cinética de difusión que depende de las características estructurales y geométricas del sistema polimérico, D es el coeficiente de difusión que

representa la facilidad con la que cada especie se mueve en un disolvente determinado, y l^2 , el área del *xerogel*.

Conviene señalar que, se ha considerado la cuarta hora de los ensayos como el tiempo de equilibrio, ya que estas ecuaciones sólo se aplican en los estados iniciales de los procesos de hinchamiento y liberación, y en el caso de los SLCs, cuando el 60% del fertilizante agroquímico ha sido liberado [19,20].

Atendiendo a los valores que toma el exponente de difusión (n), el mecanismo de transporte para una lámina polimérica fina (l^2) se puede clasificar en:

Tabla 2. Clasificación de los mecanismos de difusión.

n	Mecanismo de difusión
$n < 0,5$	Casi Fickiano
$n = 0,5$	Fickiano
$0,5 < n < 1$	No Fickiano o Anómalo
$n = 1$	Caso II
$n > 1$	Supercaso II

Es importante destacar que, los valores del exponente de difusión que delimitan los distintos tipos de mecanismos de transporte (**Tabla 2**), varían según la forma geométrica del *xerogel* [17,21].

Dado que la *geometría cónica* no se ha encontrado en la amplia revisión bibliográfica realizada, y que el coeficiente de difusión (D) sólo se puede determinar para una lámina polimérica fina (l^2) que siga un mecanismo *Fickiano* ($n = 0,5$), con el fin de determinar dicho parámetro, la autora de la presente memoria propone adaptar la **Ecuación 11** para cualquier tipo de mecanismo de difusión en sistemas poliméricos de *geometría cónica*, dando como resultado la siguiente ecuación [22]:

$$\frac{M_t}{M_e} = 4 \left[\frac{D}{\pi^2 r(g+r)} \right]^n \cdot t^n \tag{12}$$

Donde r y g son el radio y la generatriz del *xerogel* de *geometría cónica*, respectivamente.

2.6.2. Modelo de Schott

A diferencia del modelo anterior, basado en las leyes de *Fick*, donde el proceso de difusión de una sustancia es proporcional a su gradiente de concentración (cinética de primer orden), este modelo matemático describe el proceso de difusión de la especie objeto de estudio desde una perspectiva global, es decir, considera que en el estado inicial de este proceso, la difusión se produce a mayor velocidad, y posteriormente, se ralentiza de forma progresiva hasta alcanzar y mantener un estado final constante, ya que físicamente no es posible que la cantidad absorbida o liberada de una sustancia sea constante desde el inicio de dicho proceso (cinética de orden cero).

Además, las ecuaciones que describen este modelo, correspondiente con una cinética de segundo orden, tienen en cuenta, no sólo que la velocidad de difusión de la especie objeto de estudio es directamente proporcional al porcentaje de hinchamiento o de liberación de iones nitrato que todavía no ha tenido lugar a un tiempo determinado, sino también al área total interna del sistema polimérico donde todavía no se ha producido ningún proceso para el mismo tiempo dado [23,24].

Este área interna engloba todas las zonas de la red polimérica que aún no han interactuado con las moléculas de agua absorbidas, pero que se hidratarán e hincharán a su debido tiempo. Asimismo, este área también es directamente proporcional al porcentaje de hinchamiento o de liberación de iones nitrato que aún no se ha producido en un tiempo concreto [23,24].

Por último, la ecuación resultante propuesta por *Schott (1992)* que describe el comportamiento global del proceso de difusión, viene dada por [5,15,23–26]:

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{K_{ap}} + \frac{t}{C_e} \quad [13]$$

Donde C_t y C_e son las cantidades del medio absorbido o del fertilizante liberado en un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente, y K_{ap} , la constante de velocidad aparente del proceso en el equilibrio.

2.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Ostrowska Czubenko, M. Pieróg, M. Gierszewska Drużyńska, State of water in

- noncrosslinked and crosslinked hydrogel chitosan membranes – DSC studies, *Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv.* 16 (2011) 147–156.
- [2] W. Li, F. Xue, R. Cheng, States of water in partially swollen poly(vinyl alcohol) hydrogels, *Polymer*. 46 (2005) 12026–12031. 10.1016/j.polymer.2005.09.016.
- [3] I. Katime, A. Álvarez–Bautista, L.G. Guerrero–Ramírez, E. Mendizábal, Water uptake and urea release of hydrogels based on acrylamide, methyl methacrylate and N,N'–methylene–bis–acrylamide, *Topol. Supramol. Polym. Sci.* 1 (2014) 17–30. 10.7726/tsps.2014.1002.
- [4] F.J. Sánchez, R.M. Novoa, Obtención de hidrogeles derivados del ácido itacónico, *Ing. e Investig.* (1995) 106–113.
- [5] I.A. Katime Amashta, D. Katime Trabanca, Ó. Katime Trabanca, Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España, 2004.
- [6] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Spectral Data Base System for Organic Compounds. https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi (último acceso: 30 Enero 2020).
- [7] N. González, J. Contreras, F. López Carrasquero, A. El Halah, C. Torres, J.L. Prin, J. Benítez, B. Rojas de Gáscue, Estudio de la síntesis y caracterización de hidrogeles semi-ipn obtenidos a partir de poliacrilamida y el biopolímero poli(hidroxitbutirato-co-hidroxitvalerato), *Interciencia*. 38 (2013) 430–436.
- [8] J.L. Prin, N. González, H. Villarroel, M. Ramírez, B. Rojas de Gáscue, El secado de punto crítico (SPC) como técnica aplicada en la preparación de geles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) por microscopía electrónica de barrido, *Rev. Lat. Met. Mat.* S5 (2012) 20–23.
- [9] J.L. Benítez, C. Lárez Velásquez, B. Rojas de Gáscue, Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 35 (2015) 242–253.

- [10] M.D. Ureña-Amate, N. Debbagh Boutarbouch, M.M. Socías-Viciano, E. González-Pradas, Controlled release of nitrate from hydrotalcite modified formulations, *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 368–373. 10.1016/j.clay.2011.03.018.
- [11] R. Avidad Castañeda, I. de Orbe Payá, *Análisis Químico*, Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada, Granada, España, 2006.
- [12] P.L. Ritger, N.A. Peppas, A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-Fickian release from non-swelling devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs, *J. Control. Release.* 5 (1987) 23–36.
- [13] Y. Wang, J. Wang, Z. Yuan, H. Han, T. Li, L. Li, X. Guo, Chitosan cross-linked poly(acrylic acid) hydrogels: Drug release control and mechanism, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 152 (2017) 252–259. 10.1016/j.colsurfb.2017.01.008.
- [14] M. Gierszewska-Drużyńska, J. Ostrowska-Czubenko, Mechanism of water diffusion into noncrosslinked and ionically crosslinked chitosan membranes, *Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv.* 2012 (2012) 59–66.
- [15] N. González, J.L. Prin, J.L. Benítez, A. Ramírez, A. García, M. Ramirez, M. Sabino, B. Rojas de Gáscue, 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 microondas, *Rev. Lat. Met. Mat.* 32 (2012) 136–144.
- [16] V. Papadopoulou, K. Kosmidis, M. Vlachou, P. Macheras, On the use of the Weibull function for the discernment of drug release mechanisms, *Int. J. Pharm.* 309 (2006) 44–50. 10.1016/j.ijpharm.2005.10.044.
- [17] J. Siepmann, N.A. Peppas, Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), *Adv. Drug Deliv. Rev.* 48 (2001) 139–157.
- [18] L. Masaro, X.X. Zhu, Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 731–775.
- [19] J. Siepmann, F. Siepmann, Mathematical modeling of drug delivery, *Int. J.*

- Pharm. 364 (2008) 328–343. 10.1016/j.ijpharm.2008.09.004.
- [20] J.L. Escobar, D.M. García, D. Zaldivar, I. Katime, Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos, *Rev. Iberoam. Polím.* 3 (2002) 1–25.
- [21] P.A. Sandoval H., Y. Baena, M. Aragón, J.E. Rosas, L.F. Ponce D'León, Mecanismos generales de cesión de principios activos a partir de matrices monolíticas hidrofílicas preparadas con éteres de celulosa, *Rev. Colomb. Ciencias Químico-Farmacéuticas.* 37 (2008) 1–15.
- [22] M.M. Urbano-Juan, M.M. Socías-Viciano, M.D. Ureña-Amate, Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *React. Funct. Polym.* 141 (2019) 82–90. 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007.
- [23] H. Schott, Swelling kinetics of polymers, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 31 (1992) 1–9. 10.1080/00222349208215453.
- [24] H. Schott, Kinetics of swelling of polymers and their gels, *J. Pharm. Sci.* 81 (1992) 467–470.
- [25] B. Rojas de Gáscue, M. Ramírez, A. García, R. Aguilera, M. Gabriela de Souza, J.L. Prin, L. Rojas de Astudillo, M. Murillo, H. Astudillo, F. Muñoz, L. Quintero, I. Katime, 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, *Rev. Iberoam. Polím.* 17 (2016) 1–19.
- [26] H. El Hamshary, Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 4830–4838. 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.018.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1.1. Calorimetría diferencial de barrido

En las siguientes figuras, se muestran los termogramas de los hidrogeles con el objetivo de determinar las cantidades de *agua congelable* y *no congelable* que se encuentran en las muestras.

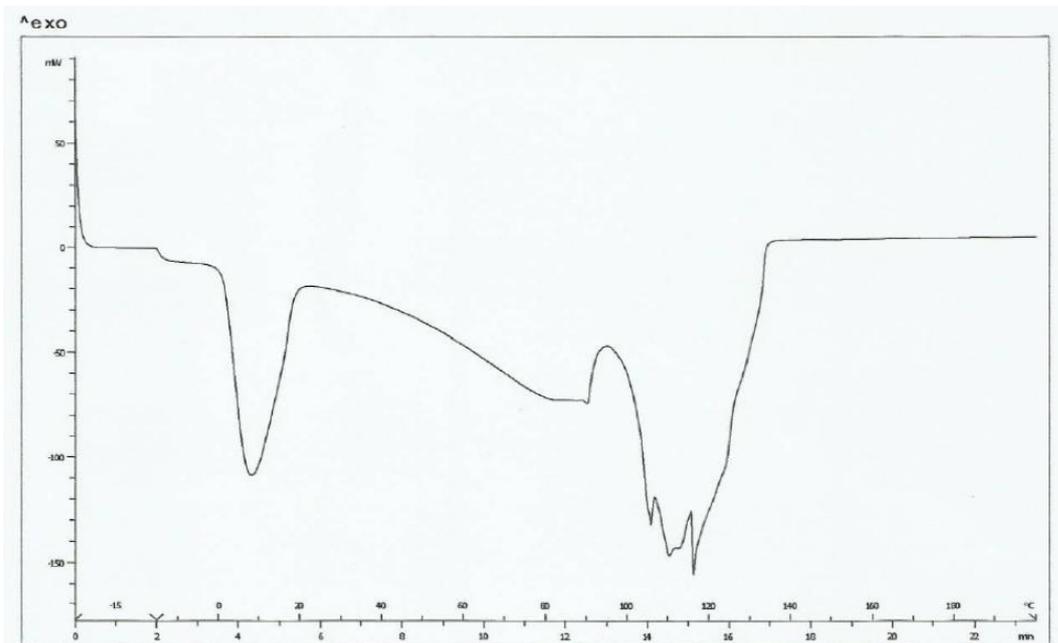


Figura 1. Termograma del HDME/61.

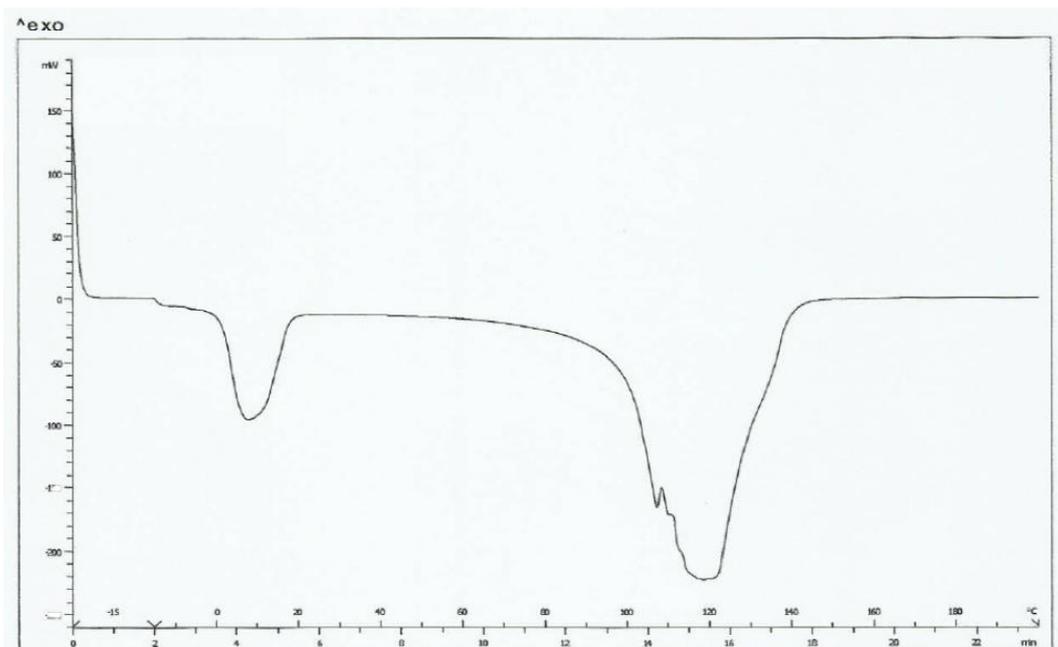


Figura 2. Termograma del H1MBA/61.

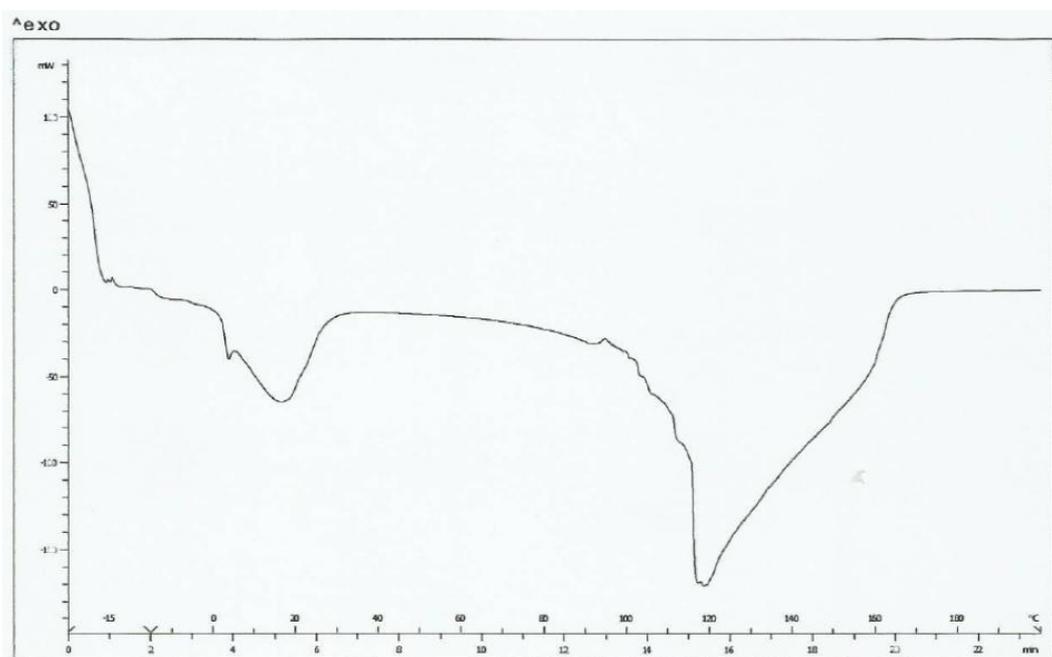


Figura 3. Termograma del H2MBA/61.

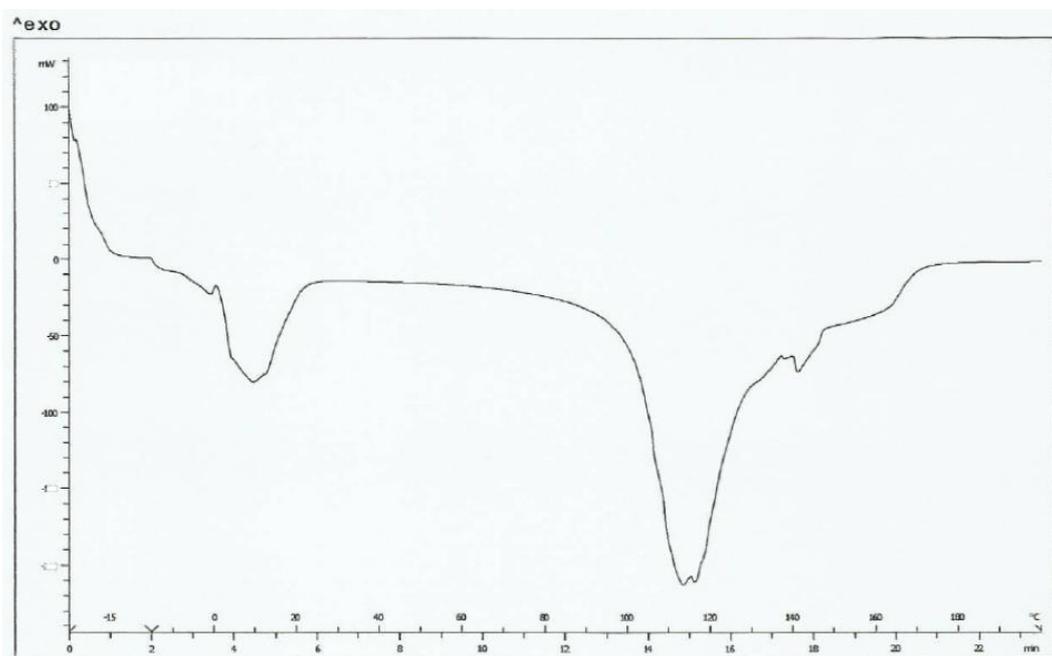


Figura 4. Termograma del H4MBA/61.

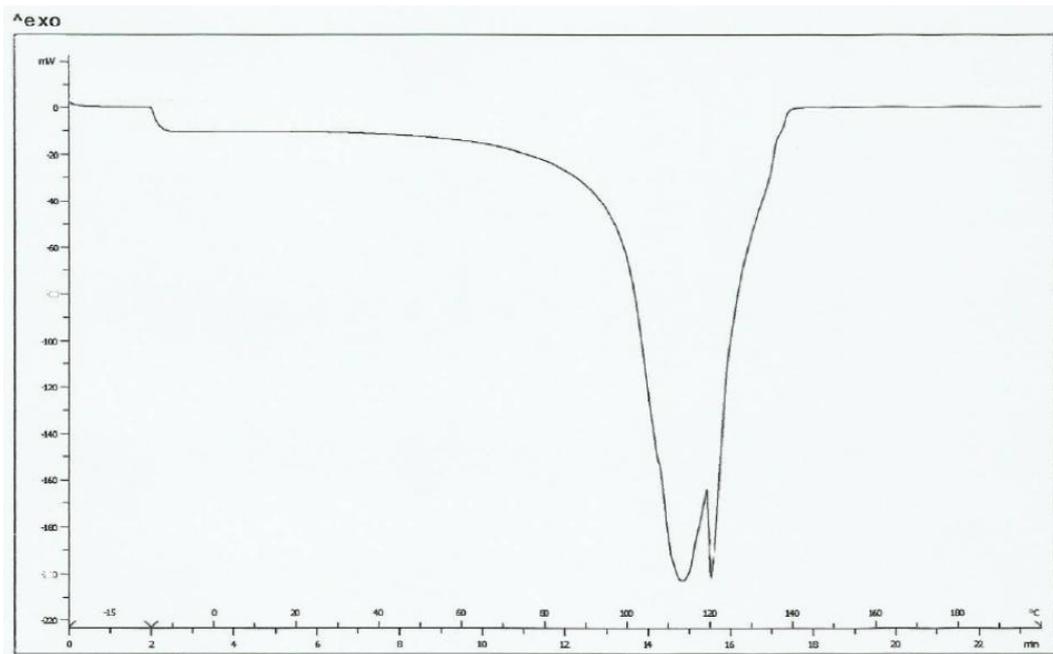


Figura 5. Termograma del H1MBA/70.

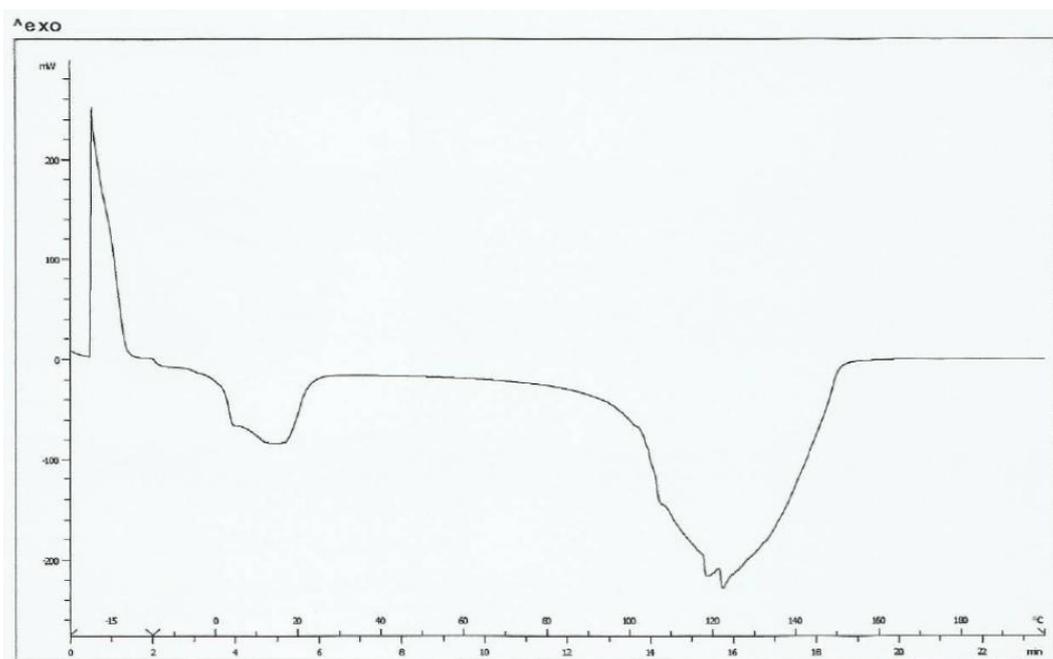


Figura 6. Termograma del H1,5MBA/65.

Los termogramas obtenidos ponen de manifiesto el estado amorfo que presentan todos los sistemas poliméricos, ya que no aparecen picos exotérmicos a partir de -10°C . La ausencia de dichos picos exotérmicos podría deberse a que el proceso de enfriamiento fue demasiado rápido como para que tuviera lugar el proceso de *cristalización* durante las síntesis de los distintos hidrogeles [1–3].

Igualmente, también se puede observar cómo, a excepción del H1MBA/70, todos los sistemas poliméricos presentan dos picos endotérmicos: el primero a baja temperatura (0-20°C), cuyo área se corresponde con la entalpía de fusión (ΔH_f) del *agua congelable* contenida en las muestras, y el segundo a alta temperatura (100-140°C), correspondiente con la entalpía de deshidratación del propio hidrogel.

La ausencia del primer pico endotérmico en el termograma del H1MBA/70 (**Figura 5**) indica que el valor de la entalpía de fusión para esta muestra es cero, por lo que todo el agua que contiene este hidrogel es *no congelable* (**Tabla 1**).

Por otra parte, el segundo pico endotérmico podría deberse al proceso de deshidratación global que tiene lugar como consecuencia de la alcoxi-deshidroxilación de los grupos hidroxilo que se encuentran en las cadenas poliméricas de los hidrogeles, tal y como se muestra en la siguiente reacción:



Dado que en este tipo de reacción química, se forman éteres en la propia estructura reticular de los hidrogeles, y a la vez, se produce una pérdida importante de grupos funcionales hidroxilo, se podría asumir que los hidrogeles se degradan a altas temperaturas [4].

A partir de los datos obtenidos en los termogramas y aplicando las ecuaciones indicadas en el apartado 2.3.1, se calcularon las cantidades de cada tipo de agua en los distintos hidrogeles, recogiendo en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Agua congelable y no congelable en los hidrogeles preparados.

<i>Sistema polimérico</i>	ΔH_f (J/g)	<i>Agua congelable</i> (g/g xerogel)	<i>Agua no congelable</i> (g/g xerogel)	<i>Agua total</i> (g/g xerogel)
HDME/61	308,76	111,61	7,94	119,55
H1MBA/61	312,98	15,76	0,03	15,79
H2MBA/61	299,45	13,97	0,59	14,56
H4MBA/61	283,20	5,92	0,05	5,97
H1MBA/70	0	0	19,21	19,21
H1,5MBA/65	299,22	9,05	0,04	9,09

A la vista de la tabla, se puede observar que el HDME/61 es el sistema que presenta, con gran diferencia, el mayor contenido en agua total, siguiendo los demás hidrogeles el siguiente orden de variación:

$$\text{H1MBA/70} > \text{H1MBA/61} > \text{H2MBA/61} > \text{H1,5MBA/65} > \text{H4MBA/61}$$

Es interesante destacar que la mayor parte del agua contenida en todos los sistemas es *agua congelable*, excepto para el H1MBA/70. En este caso, la mayor cantidad de acrilamida presente en este sistema da lugar a que todas las moléculas de agua se encuentren como *agua fuertemente asociada*, justificando así, la ausencia del primer pico endotérmico en la **Figura 5**.

Este hecho influye de manera muy significativa en la estructura de este sistema, ya que, de forma general, una mayor cantidad de *agua no congelable* conlleva una mejora en las propiedades mecánicas del hidrogel, lo cual determina que la red polimérica sea más estable [5]. Esto pone de manifiesto la aparición de un fenómeno conocido como el efecto *anti-plastificante* del agua, en el que a bajos contenidos de humedad, las primeras moléculas de agua absorbidas pueden aumentar el orden estructural, la compactación y la rigidez de los sistemas poliméricos [6].

Según la cantidad de *agua congelable* que presentan el resto de los sistemas poliméricos, se puede observar el siguiente orden de variación:

$$\text{HDME/61} \gg \text{H1MBA/61} > \text{H2MBA/61} > \text{H1,5MBA/65} > \text{H4MBA/61}$$

Atendiendo al tipo de agente entrecruzante empleado, se comprueba que el DME presenta, con diferencia, mayor cantidad de *agua congelable* en relación a los sistemas que contienen MBA, justificando así, su gran capacidad de absorción de moléculas de agua.

Por último, al comparar los resultados obtenidos para los hidrogeles sintetizados con MBA, se aprecia que la cantidad de *agua congelable* contenida disminuye conforme aumentan las cantidades de agente entrecruzante y de acrilamida, presentando el H4MBA/61 el menor contenido de *agua congelable*. Así, aumentar el grado de entrecruzamiento y la densidad de la red polimérica implica una clara disminución de la capacidad de absorción de las moléculas de agua por parte de los hidrogeles.

3.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier*

En las siguientes figuras, se muestran los espectros de infrarrojo de los reactivos (ácido itacónico, acrilamida, DME y MBA) adquiridos de la base de datos *Spectral Data Base System for Organic Compounds* (SDBS) [7] (**Figuras 8 a 11**), así como de los hidrogeles y SLCs de los distintos sistemas poliméricos. Estos últimos se han organizado de tal manera que el análisis realizado atiende a los criterios de: tipo de agente entrecruzante (**Figura 12**), variación de la cantidad de MBA (**Figura 13**), variación de la cantidad de acrilamida (**Figura 14**) y variación conjunta de las cantidades de MBA y acrilamida (**Figura 15**). Además, los números de onda de los grupos funcionales correspondientes se encuentran resumidos en las **Tablas 2 y 3**.

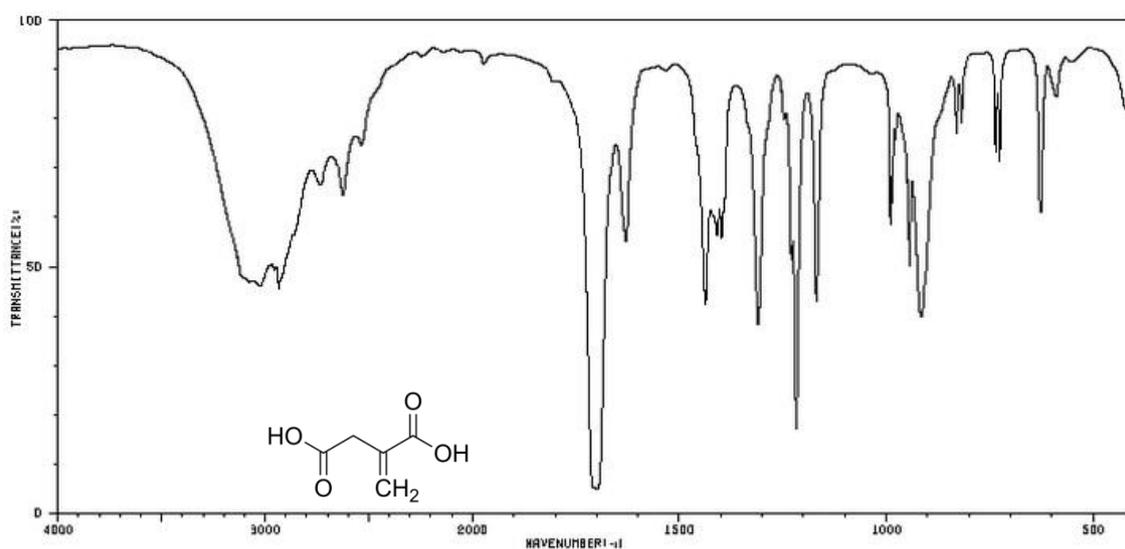


Figura 8. Espectro FTIR del ácido itacónico.

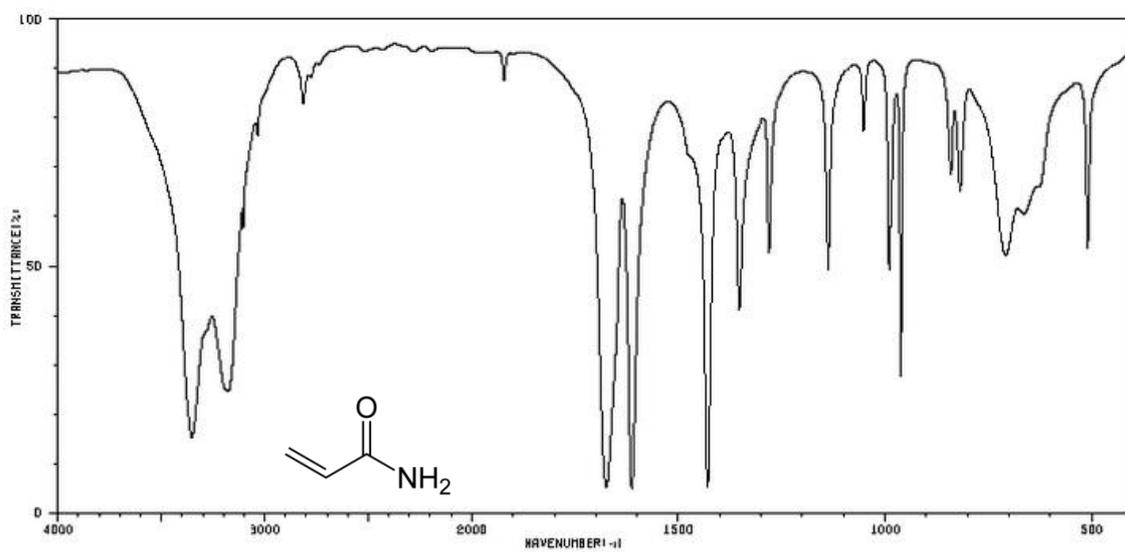


Figura 9. Espectro FTIR de la acrilamida.

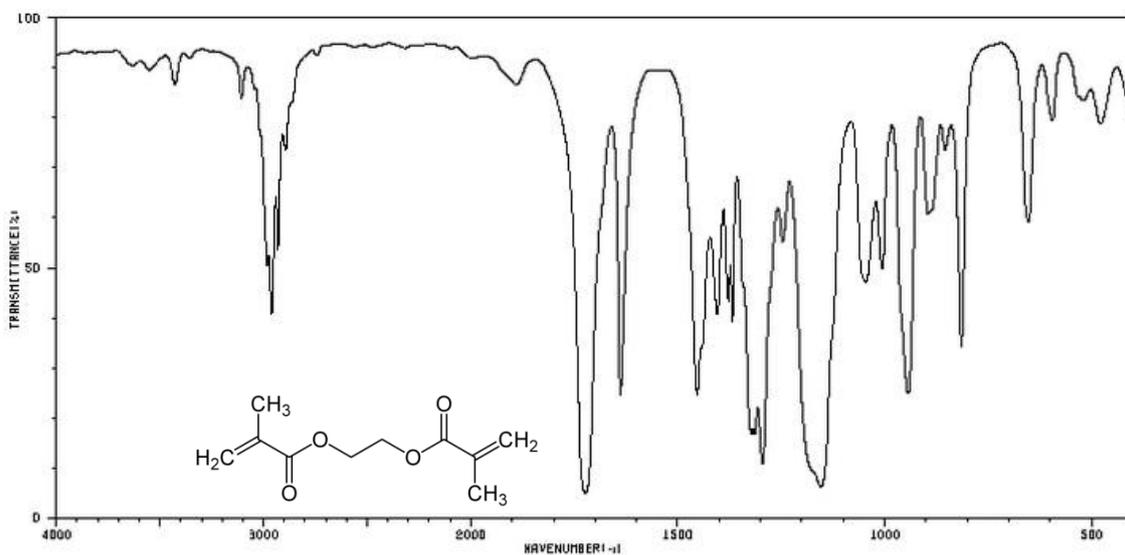


Figura 10. Espectro FTIR del DME.

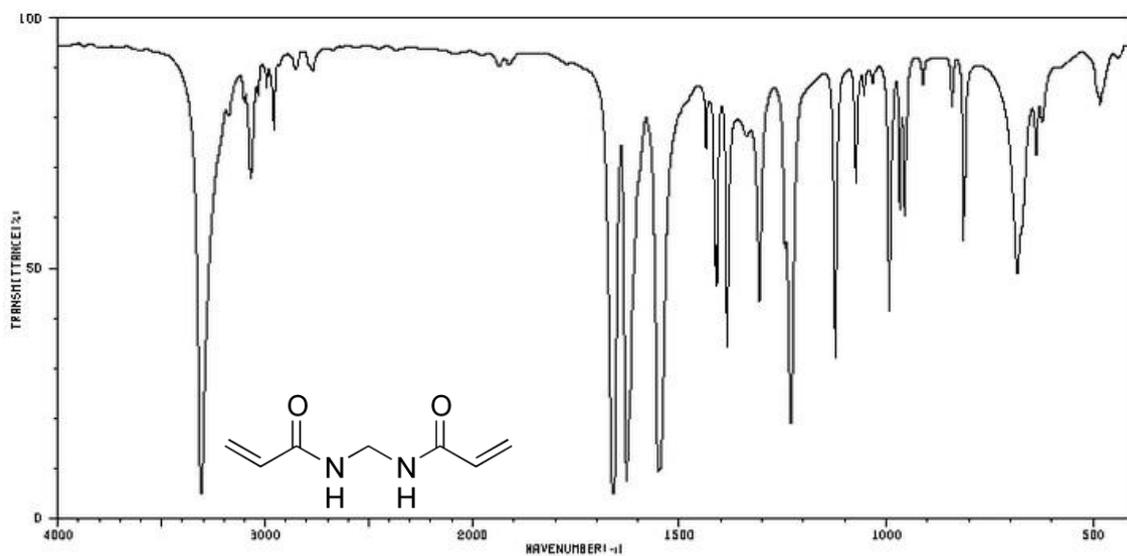


Figura 11. Espectro FTIR del MBA.

Tabla 2. Números de onda (cm^{-1}) de los grupos funcionales que presentan los reactivos.

		<i>Grupo funcional</i>								
		O-H y N-H	C-H			C=C	=C-H	C=O	C-O	C-N
Reactivo	Ácido itacónico	2934	2734	2624	2536	1708	916	1629	1218	-
	Acrilamida	3362 3179	2813	-	-	1676	962	1613	1281	1138
	DME	-	2960	2930	2894	1723	944	1639	1296	-
	MBA	3309	2967	2852	2769	1660	993	1628	1231	1123

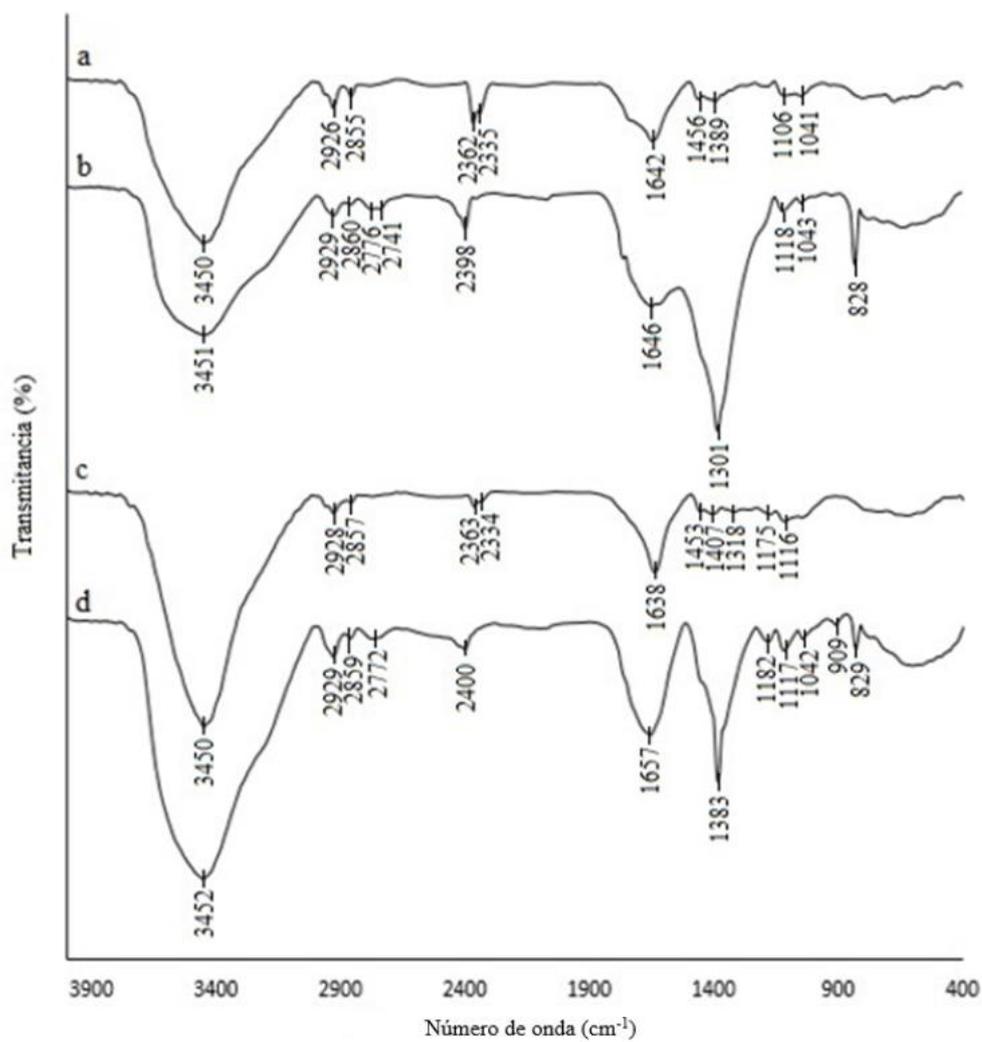


Figura 12. Espectros FTIR de los sistemas: (a | b) HDME/61 | SLC-DME/61 y (c | d) H1MBA/61 | SLC-1MBA/61.

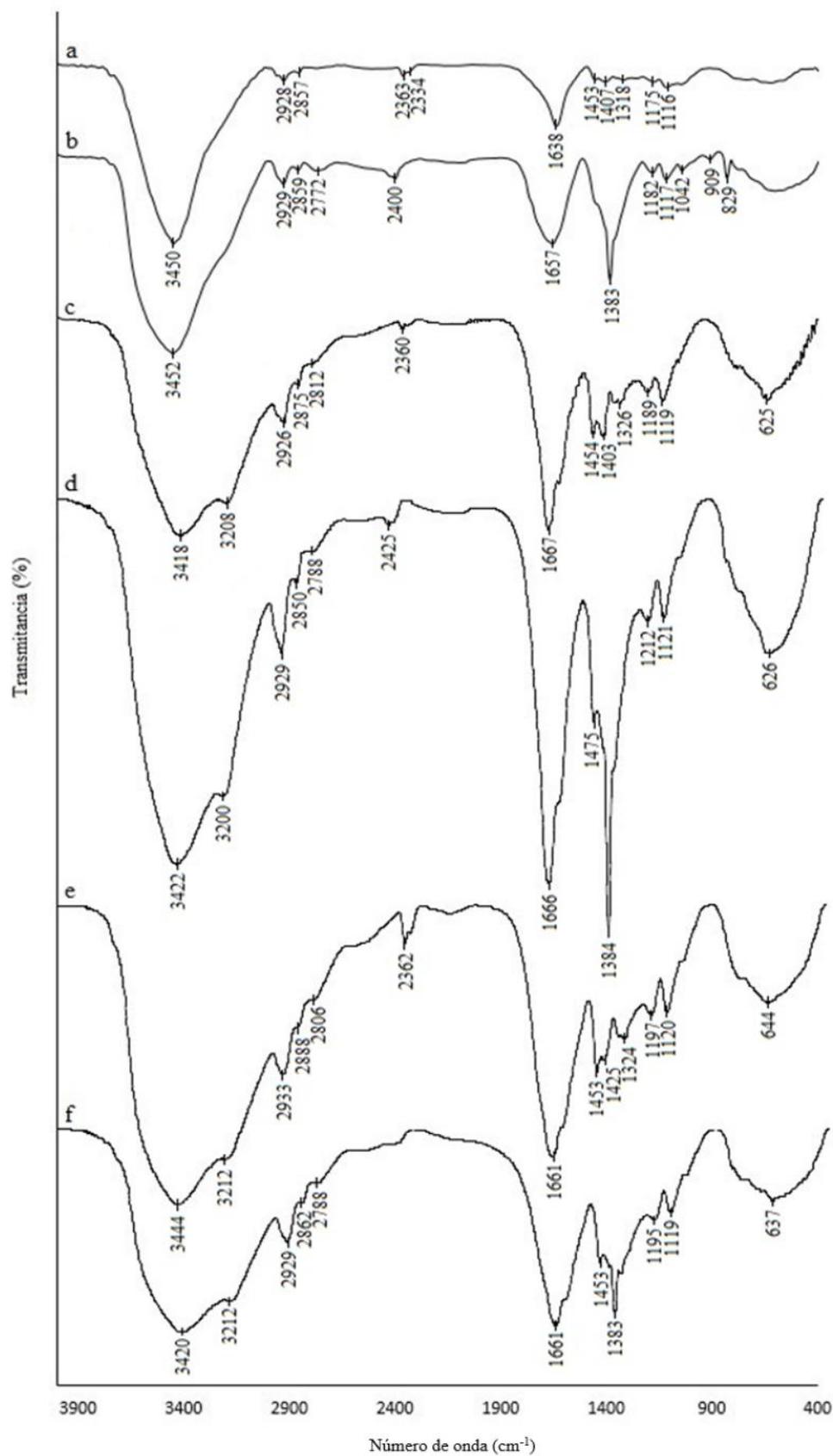


Figura 13. Espectros FTIR de los sistemas: (a | b) H1MBA/61 | SLC-1MBA/61, (c | d) H2MBA/61 | SLC-2MBA/61 y (e | f) H4MBA/61 | SLC-4MBA/61.

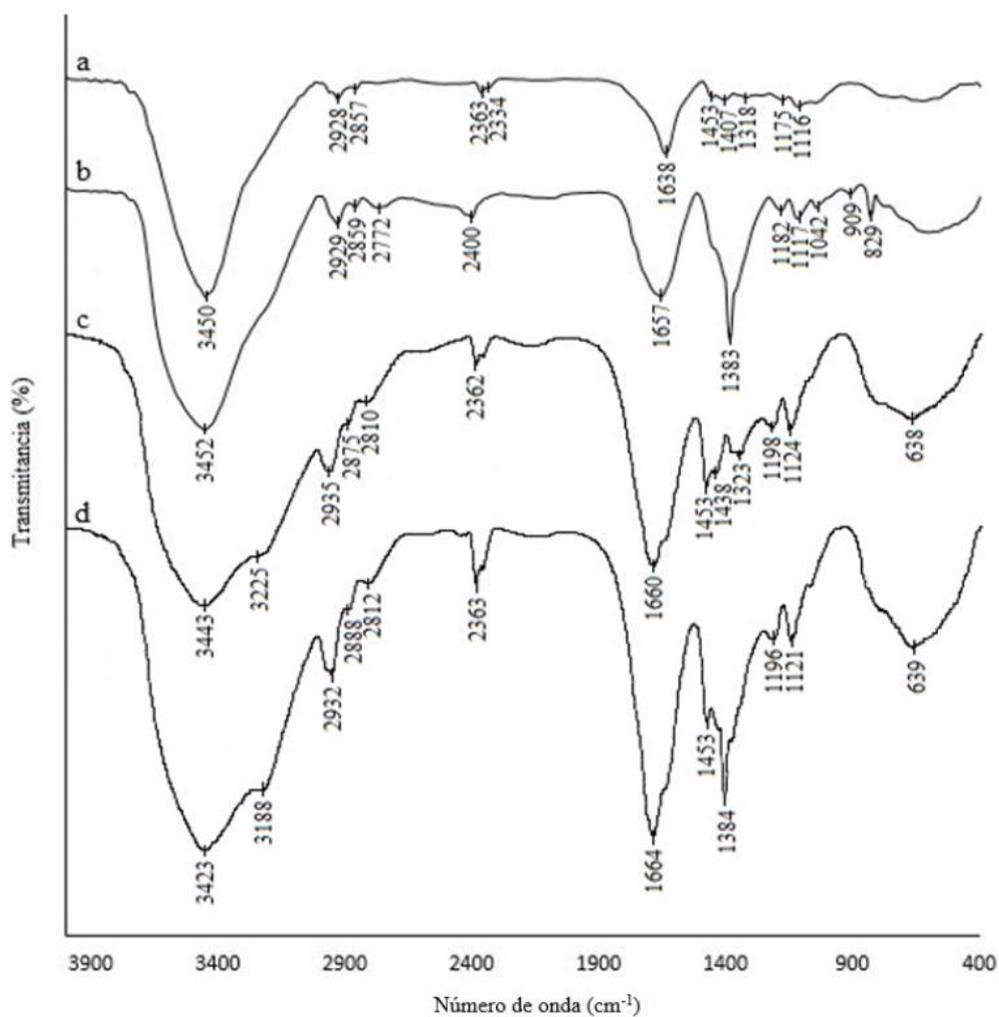


Figura 14. Espectros FTIR de los sistemas: (a | b) H1MBA/61 | SLC-1MBA/61 y (c | d) H1MBA/70 | SLC-1MBA/70.

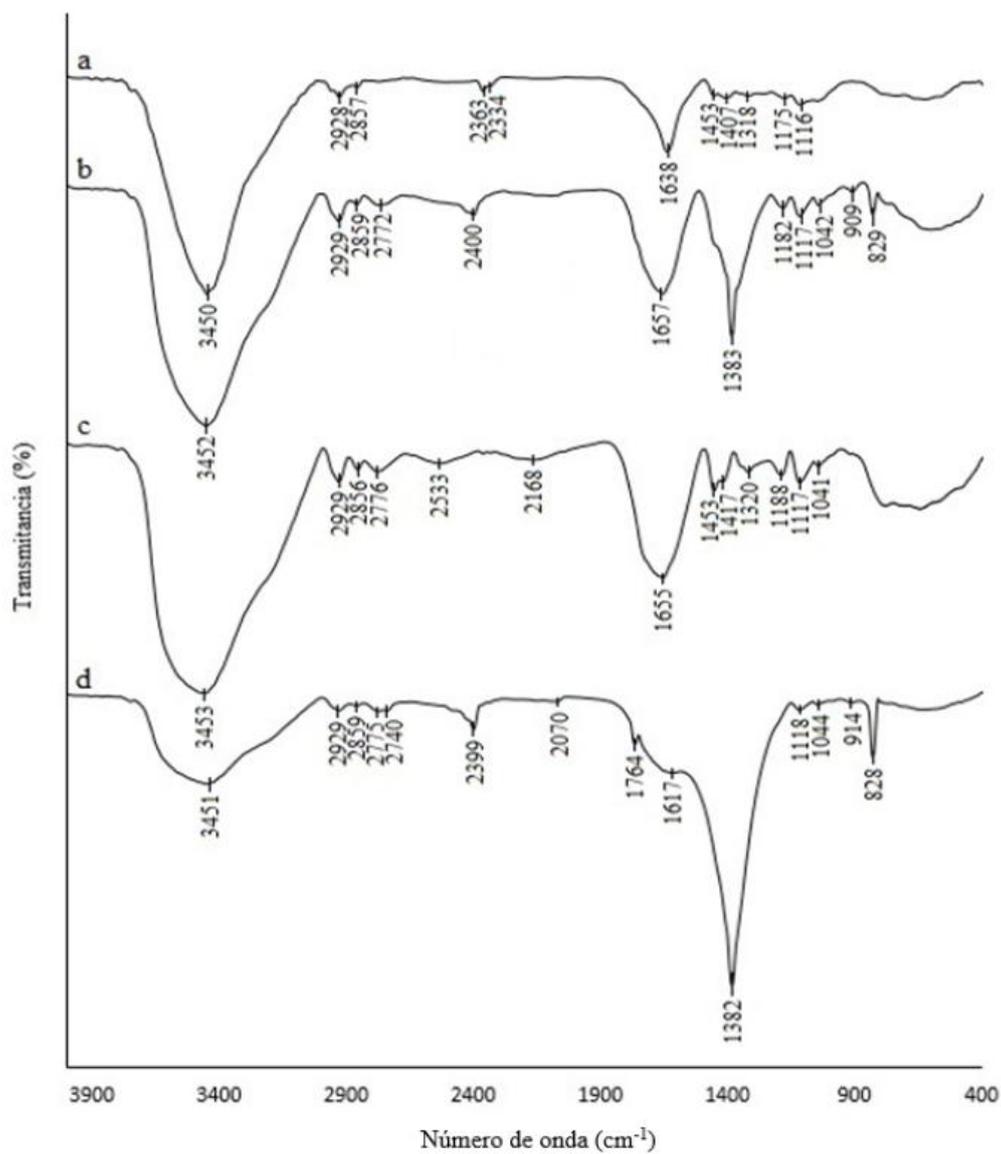


Figura 15. Espectros FTIR de los sistemas: (a | b) H1MBA/61 | SLC-1MBA/61 y (c | d) H1,5MBA/65 | SLC-1,5MBA/65.

Tabla 3. Números de onda (cm^{-1}) de los grupos funcionales que presentan los sistemas poliméricos.

		Grupo funcional								
		O-H y N-H	C-H			C=O	C-O	NO_3^-		C-N
Sistema polimérico	HDME/61	3450	2926	2855	-	1642	1389	-		1106
	SLC-DME/61	3451	2929	2860	2776	1646	-	1301	828	1118
	H1MBA/61	3450	2928	2857	-	1638	1318	-		1116
	SLC-1MBA/61	3452	2929	2859	2772	1657	-	1383	829	1117
	H2MBA/61	3418	2926	2875	2812	1667	1326	-		1119
	SLC-2MBA/61	3422	2929	2850	2788	1666	-	1384	-	1121
	H4MBA/61	3444	2933	2888	2806	1661	1324	-		1120
	SLC-4MBA/61	3420	2929	2862	2788	1661	-	1383	-	1119
	H1MBA/70	3443	2935	2875	2810	1660	1323	-		1124
	SLC-1MBA/70	3423	2932	2888	2812	1664	-	1384	-	1121
	H1,5MBA/65	3453	2929	2856	2776	1655	1320	-		1117
	SLC-1,5MBA/65	3451	2929	2859	2775	1617	-	1382	828	1118

Atendiendo a las figuras anteriores, se puede observar que los espectros de infrarrojo de los reactivos presentan bandas estrechas y bien definidas, mientras que los sistemas poliméricos presentan bandas más anchas debido a la *conjugación* de los grupos funcionales presentes en las estructuras reticulares de los distintos *copolímeros* [8].

A la vista de las figuras y tablas anteriores, se puede observar que tanto los sistemas que contienen DME como los que contienen MBA en su composición, presentan una banda intensa muy ancha localizada a 3450cm^{-1} aproximadamente, que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo O-H del ácido itacónico y amida N-H del MBA y la acrilamida [9–14]. Sin embargo, esta banda se desplaza hacia los 3420cm^{-1} en el sistema 2MBA/61, y en los SLC-4MBA/61 y SLC-1MBA/70 (**Figuras 13 y 14**). Teniendo en cuenta que, las redes poliméricas de estos sistemas presentan un mayor grado de entrecruzamiento o una mayor densidad, este hecho se justifica por la formación de un mayor número de enlaces de hidrógeno

intermoleculares [15,16].

En el rango de número de onda comprendido entre 2935cm^{-1} y 2770cm^{-1} , se localizan una serie de bandas de muy baja intensidad que corresponden a la vibración de estiramiento C-H para cadenas alifáticas largas, es decir, grupos CH_2 y CH_3 alifáticos [10,11].

Cabe destacar la ausencia de dos bandas a 1680cm^{-1} y $990\text{-}890\text{cm}^{-1}$ aproximadamente en todos los sistemas poliméricos, que corresponden a las vibraciones de estiramiento C=C y flexión fuera del plano =C-H, respectivamente, de los grupos vinilo y metileno terminales, indicando que tanto los monómeros (ácido itacónico y acrilamida) como los agentes entrecruzantes (DME y MBA) han reaccionado completamente durante el proceso de polimerización [12,13,17,18].

Dichas bandas intensas se pueden observar claramente en los espectros de infrarrojo de los reactivos (**Figuras 8 a 11**) en el rango de número de onda comprendido entre $1725\text{-}1660\text{cm}^{-1}$ y $995\text{-}915\text{cm}^{-1}$.

Por otra parte, en torno a los 1670cm^{-1} y 1615cm^{-1} se puede apreciar una banda intensa correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo C=O de ácido carboxílico, éster y amida [18–21]. El desplazamiento que presenta esta banda hacia menores números de onda confirma la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares en las estructuras reticulares de los distintos sistemas poliméricos [15].

Es interesante resaltar que, los hidrogeles presentan una banda de muy baja intensidad entre 1390cm^{-1} y 1315cm^{-1} que no se observa en los SLCs. Esta banda corresponde a la vibración de estiramiento C-O de ácido carboxílico, éster y amida [9,12,13,22].

Entre $1385\text{-}1300\text{cm}^{-1}$, se observa una banda muy intensa en todos los SLCs, mientras que a 830cm^{-1} aproximadamente, sólo se observa una banda intensa en los espectros de infrarrojo de los SLC-DME/61, SLC-1MBA/61 y SLC-1,5MBA/65 (**Figuras 12 y 15**). Dichas bandas están asignadas al ion nitrato, lo que confirma su incorporación en las redes poliméricas al realizar las síntesis de los distintos SLCs [10,11,14,21].

Por último, todos los sistemas presentan una banda de muy baja intensidad en

torno a los $1125\text{-}1105\text{cm}^{-1}$, correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo amida C-N del MBA y la acrilamida [9,22,23].

3.1.3. Microscopía electrónica de barrido

Siguiendo el procedimiento para la preparación de las muestras descrito en el apartado 2.3.3, se realizaron micrografías de los hidrogeles y SLCs en los estados *xerogel* y *aerogel*.

3.1.3.1. Estudio de las muestras en estado *xerogel*

Las **Figuras 16 a 18** muestran las micrografías obtenidas de los sistemas que contienen DME y MBA cuando las muestras se encuentran en estado *xerogel*.

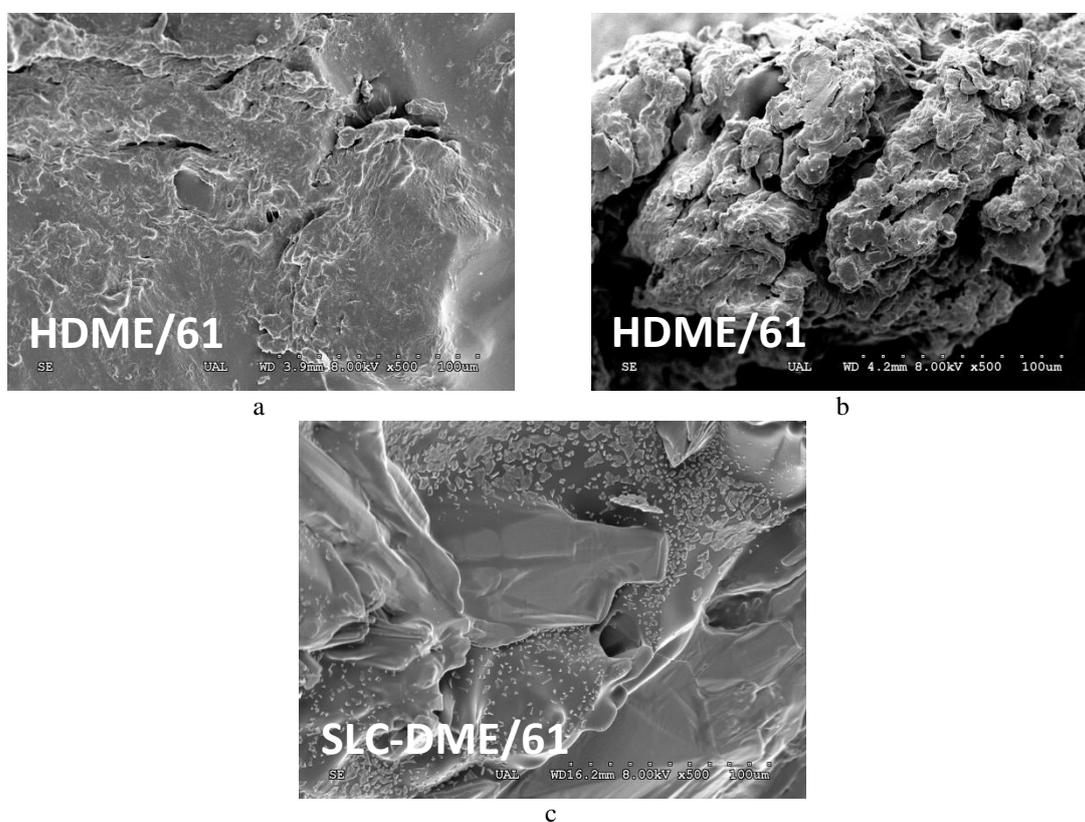


Figura 16. Imágenes SEM del sistema DME/61 en estado *xerogel*: (a) Superficie del HDME/61, (b) Sección transversal del HDME/61 y (c) Superficie del SLC-DME/61.

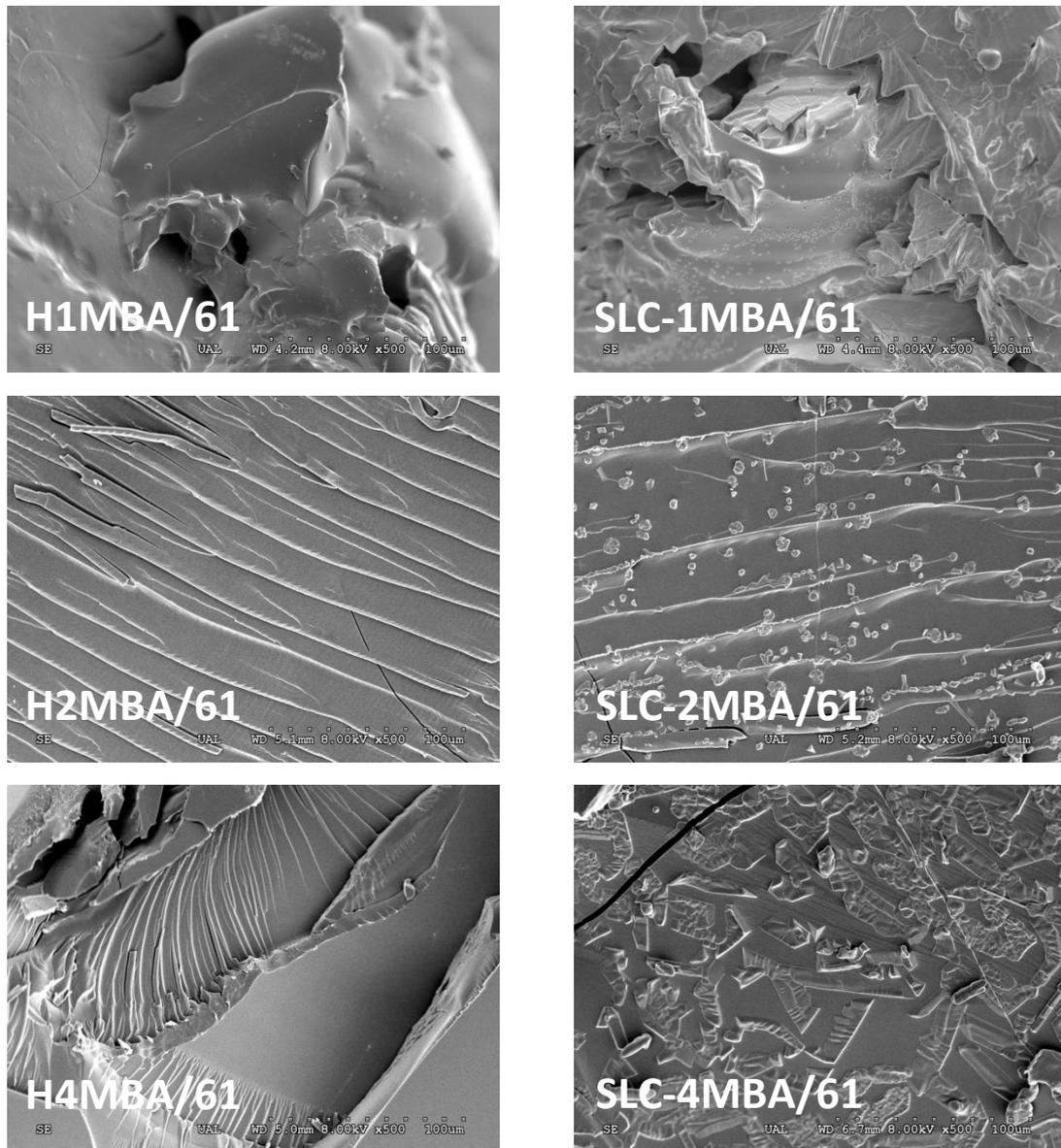


Figura 17. Imágenes SEM de los sistemas 1MBA/61, 2MBA/61 y 4MBA/61 en estado *xerogel*.

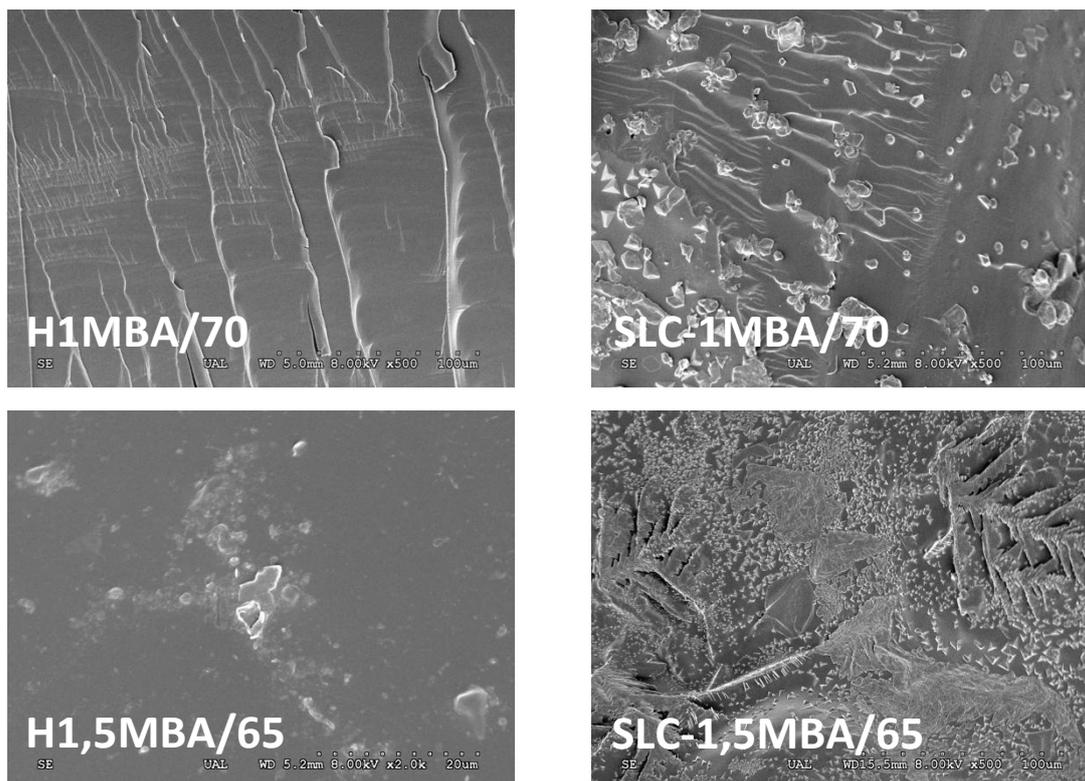


Figura 18. Imágenes SEM de los sistemas 1MBA/70 y 1,5MBA/65 en estado *xerogel*.

A la vista de las figuras anteriores, y a excepción de los sistemas DME/61 (**Figura 16**) y 1MBA/61 (**Figura 17**), se pueden apreciar estructuras colapsadas de aspecto laminar con ausencia de poros. Este hecho podría deberse a los mayores grados de entrecruzamiento y densidad que presentan las redes poliméricas de los sistemas con mayor contenido en MBA y/o acrilamida.

En relación con las micrografías correspondientes a los SLCs, se pueden observar cristales de nitrato potásico adheridos a la superficie de las estructuras poliméricas.

3.1.3.2. Estudio de las muestras en estado aerogel

a) Hidrogeles

Las siguientes figuras muestran dos micrografías de cada tipo de hidrogel tras aplicarles la técnica de SPC y convertirlos en *aerogeles*.

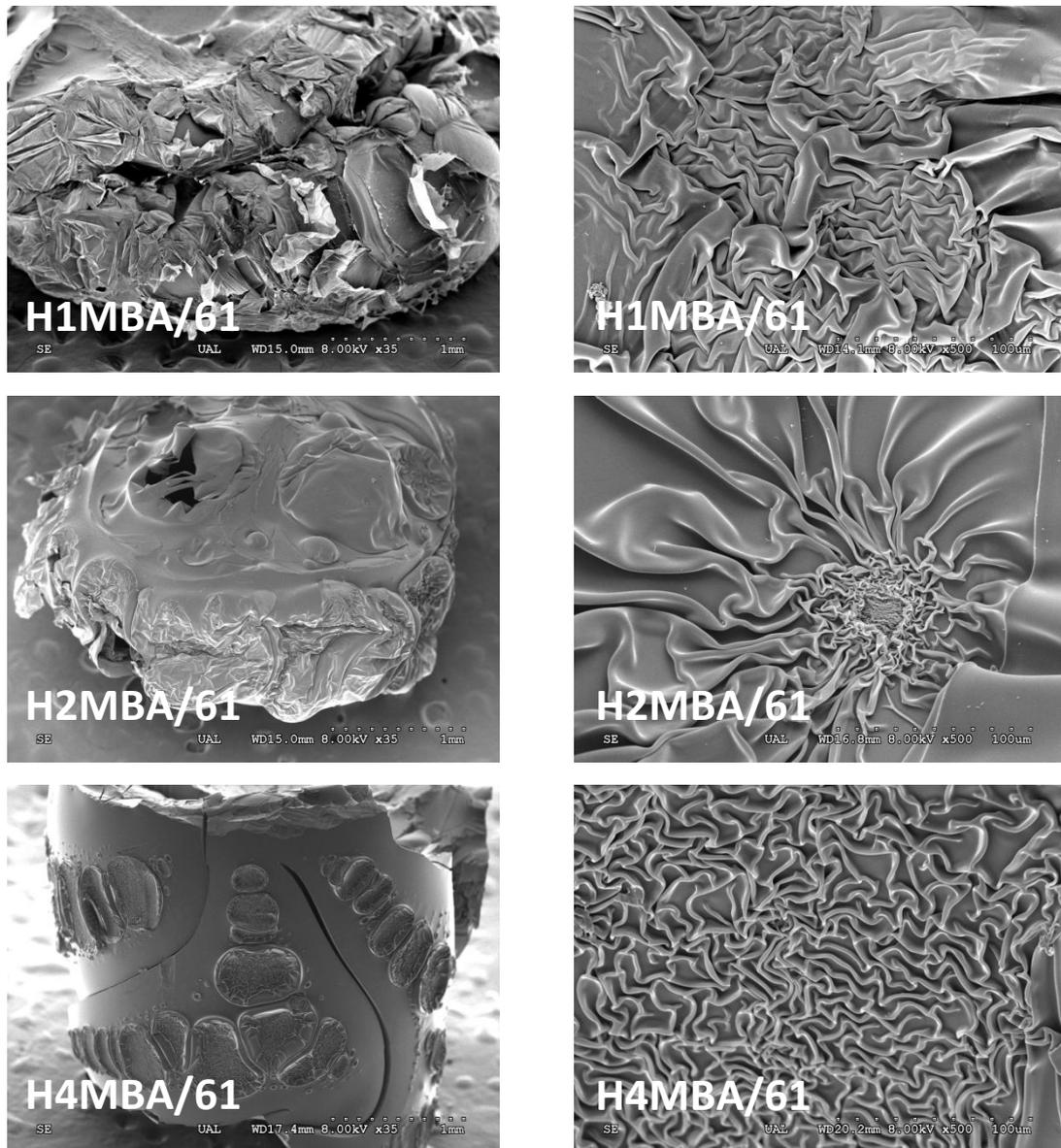


Figura 19. Imágenes SEM de los H1MBA/61, H2MBA/61 y H4MBA/61 en estado aerogel.

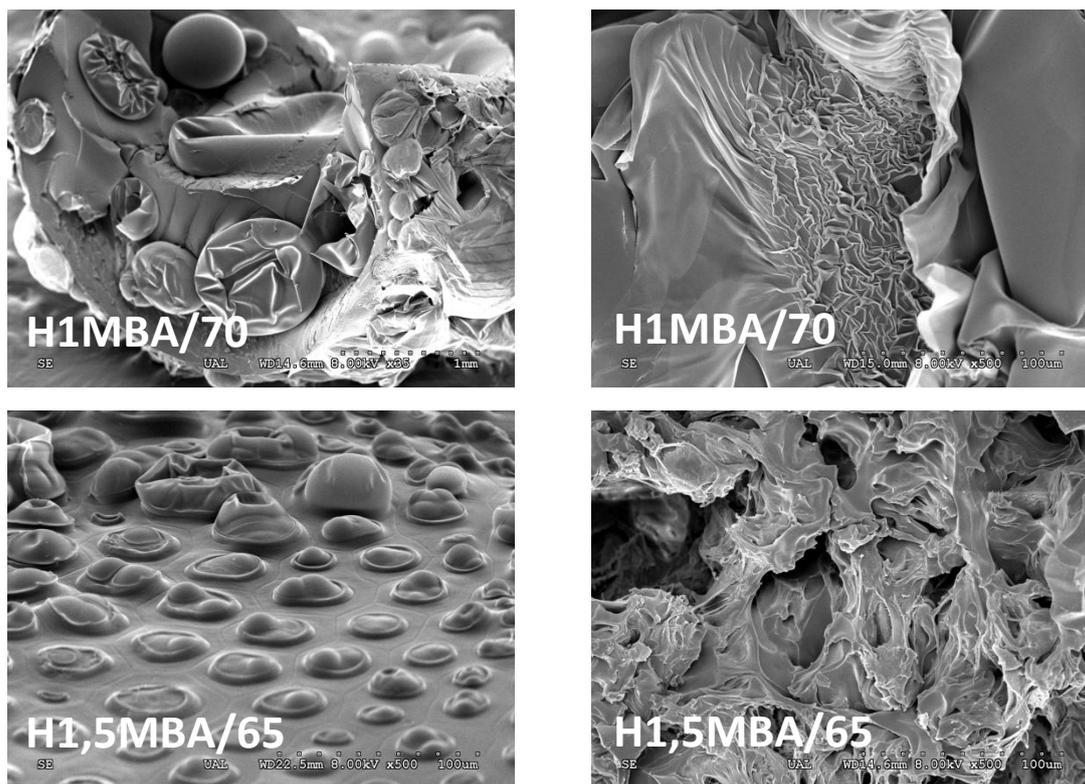


Figura 20. Imágenes SEM de los H1MBA/70 y H1,5MBA/65 en estado *aerogel*.

Cabe destacar que, no se pudo obtener la micrografía del HDME/61 en estado *aerogel*, ya que éste se disolvió completamente en una de las mezclas hidroalcohólicas al terminar el proceso de sustitución del agua Milli-Q por etanol absoluto, antes de aplicar la técnica de SPC.

A diferencia de lo observado en las muestras en estado *xerogel*, la aplicación de la técnica de SPC permitió ver la morfología de los hidrogeles tras el proceso de hidratación, observándose vesículas y numerosos plegamientos superficiales, así como huellas y marcas de los canales interconectados de las redes poliméricas [24].

Por otra parte, al incrementar la cantidad de MBA (**Figura 19**), se observa que aumenta el número de plegamientos superficiales, haciéndose éstos cada vez más pequeños y uniformes debido a que la longitud de las cadenas poliméricas entre *nudos* disminuye con este incremento del agente entrecruzante [9].

Además, las micrografías muestran vesículas que mantienen su forma, sin romperse, a medida que aumenta la cantidad de acrilamida (**Figura 20**), y por tanto, la rigidez estructural del sistema polimérico.

La técnica de SPC permitió, igualmente, analizar con mayor detalle tanto el

tamaño como la geometría de las celdas que presentan los H1MBA/61, H1MBA/70 y H1,5MBA/65 (Figura 21).

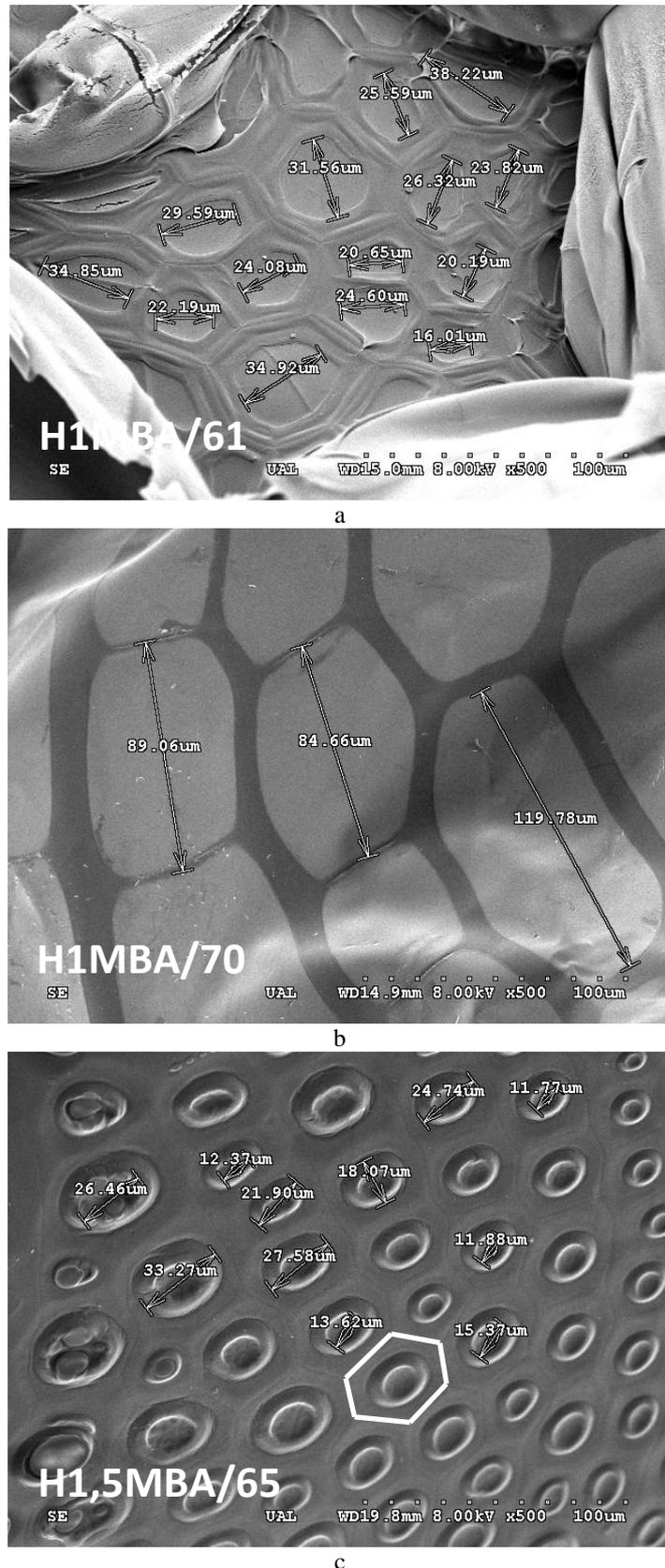


Figura 21. Imágenes SEM de los H1MBA/61, H1MBA/70 y H1,5MBA/65 en estado aerogel.

Así, a la vista de la figura anterior, claramente se puede apreciar que la estructura de estos hidrogeles está definida en forma de malla, donde la celda presenta una geometría hexagonal [24].

En la **Figura 21a**, se puede observar, al romperse una de las vesículas, la estructura interna de la malla y la presencia de los canales interconectados que darían lugar a los huecos y poros de la red polimérica, oscilando el tamaño de estos posibles poros entre 16-38 μm y 12-33 μm para los H1MBA/61 y H1,5MBA/65, respectivamente (**Figuras 21a** y **21c**). Para el sistema H1,5MBA/65, se observa que el tamaño de poro que presentan sus celdas es ligeramente inferior debido a su mayor grado de entrecruzamiento y densidad reticular. Resultados similares respecto al tamaño de poro del H1MBA/61 han sido obtenidos por otros autores utilizando hidrogeles análogos al aquí estudiado [24,25].

Sin embargo, en la muestra del H1MBA/70 (**Figura 21b**), se observan celdas de gran elongación con un tamaño comprendido entre 85-120 μm . Se hace evidente entonces que, aumentar el contenido de acrilamida en los hidrogeles da lugar a que éstos presenten celdas de tamaños muy superiores, a la vez que también se incrementa la densidad reticular del sistema [26]. Es en estas condiciones, cuando el movimiento de las moléculas de agua a través de los canales interconectados se ve favorecido por la mayor longitud de las cadenas poliméricas entre *nudos*.

b) Sistemas de liberación controlada

En la **Figura 22**, se muestran las micrografías correspondientes a los SLCs una vez que se les aplicó la técnica de SPC para convertirlos en *aerogeles*.

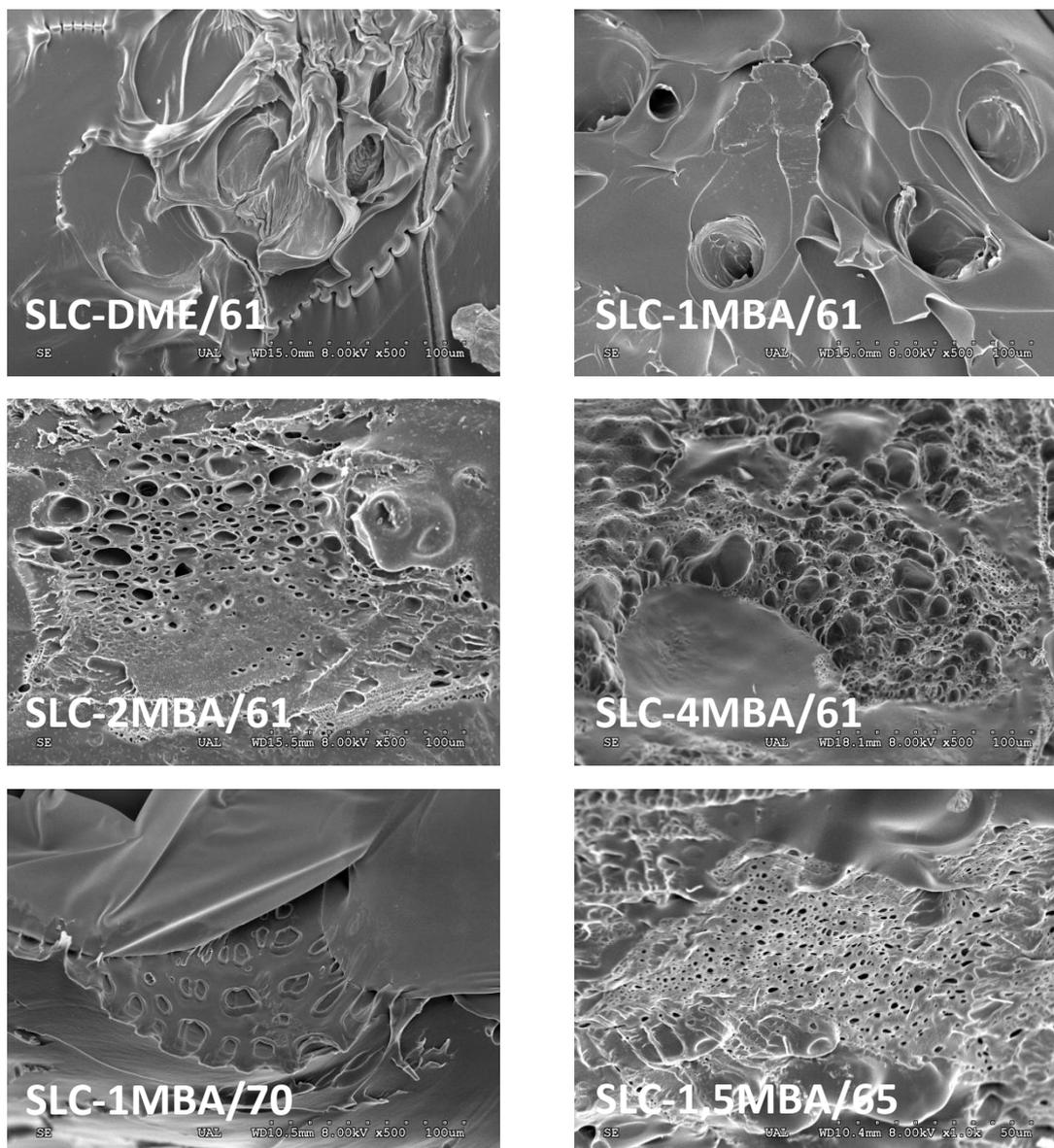


Figura 22. Imágenes SEM de los SLC-DME/61, SLC-1MBA/61, SLC-2MBA/61, SLC-4MBA/61, SLC-1MBA/70 y SLC-1,5MBA/65 en estado *aerogel*.

De forma general, se puede observar que la presencia de nitrato potásico en los SLCs origina una red porosa bien definida, en comparación con los hidrogeles bajo las mismas condiciones.

Por otra parte, los SLC-2MBA/61, SLC-4MBA/61 y SLC-1,5MBA/65 presentan redes porosas más extensas y mejor detalladas que las correspondientes para los SLC-DME/61, SLC-1MBA/61 y SLC-1MBA/70.

En la **Tabla 4**, se muestran los rangos de tamaño de poro medios calculados para cada SLC, excepto para el SLC-DME/61, debido a que su red porosa apenas se encuentra definida.

Tabla 4. Tamaños de poro medios de los SLCs en estado *aerogel*.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Tamaño de poro medio (µm)</i>
SLC-DME/61	-----
SLC-1MBA/61	15,84-39,73
SLC-2MBA/61	3,22-20,30
SLC-4MBA/61	0,99-11,10
SLC-1MBA/70	2,42-12,65
SLC-1,5MBA/65	1,21-2,48

El análisis de los datos indica que, aumentar las cantidades de MBA y/o acrilamida tiene como consecuencia una disminución del tamaño de los poros que conforman la red polimérica, apreciándose el siguiente orden de variación:

$$\text{SLC-1MBA/61} > \text{SLC-2MBA/61} > \text{SLC-4MBA/61} \sim \text{SLC-1MBA/70} \gg \text{SLC-1,5MBA/65}$$

Al comparar los datos obtenidos de los hidrogeles y SLCs, se observa que los segundos presentan tamaños de poro muy inferiores, a excepción del sistema 1MBA/61.

Por último, hay que indicar que, en ninguna de las micrografías de los SLCs en estado *aerogel*, se observan cristales de nitrato potásico adheridos a la superficie de las estructuras poliméricas, y ello es debido al tratamiento hidroalcohólico al que las muestras fueron sometidas previamente.

3.1.4. Bibliografía

- [1] J.F. Mano, Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la Ciencia de Materiales e Ingeniería – Estudios DSC sobre poli(tereftalato de etileno), J. Mater. Educ. 25 (2003) 155–170.
- [2] A. Douillard, P. Dumazet, B. Chabert, J. Guillet, A comparative model for anisothermal and isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate), Polymer. 34 (1993) 1702–1708.
- [3] J.C. Cañadas Lorenzo, Capítulo 6: Cristalización fría mediante TSS, Estudio del

- efecto de la cristalización fría y del envejecimiento físico en las relajaciones de los polímeros mediante la técnica de corrientes estimuladas térmicamente, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, 133–166.
- [4] M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms and structure*, Sixth, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, United States of America, 2007.
- [5] C.E. Echeverri, C. Vallejo, M.E. Londoño, Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/descongelamiento para aplicaciones médicas, *Rev. EIA*. (2009) 59–66.
- [6] A. Cova, A.J. Sandoval, E. Laredo, A.J. Müller, Efecto plastificante y anti-plastificante del agua en sistemas a base de almidón, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater. S2* (2009) 45–46.
- [7] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Spectral Data Base System for Organic Compounds. https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi (último acceso: 30 Enero 2020).
- [8] M. Carrillo, M. Vivas, L. Jiménez, L. Hernández, M. Ramirez, I. Katime, Síntesis de hidrogeles de poli(ácido itacónico-co-metacrilato de metilo), *Rev. Iberoam. Polím.* 10 (2009) 188–195.
- [9] B. Rojas de Gáscue, M. Ramírez, A. García, R. Aguilera, M. Gabriela de Souza, J.L. Prin, L. Rojas de Astudillo, M. Murillo, H. Astudillo, F. Muñoz, L. Quintero, I. Katime, 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, *Rev. Iberoam. Polím.* 17 (2016) 1–19.
- [10] S. Chakraborty, M. Kumar, K. Suresh, G. Pugazhenth, Influence of organically modified Ni-Al layered double hydroxide (LDH) loading on the rheological properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)/LDH blend solution, *Powder Technol.* (2014) 1–36. 10.1016/j.powtec.2014.02.035.

- [11] H. Wang, Z. Wang, B. Zhu, Preparation and properties of new non-loading and superhigh ammonium nitrate loading hydrogels, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 225–232. 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.11.004.
- [12] W.F. Lee, Y.C. Chen, Effects of intercalated hydrotalcite on drug release behavior for poly(acrylic acid-co-N-isopropylacrylamide)/intercalated hydrotalcite hydrogels, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1634–1642. 10.1016/j.eurpolymj.2006.01.014.
- [13] W.F. Lee, Y.C. Chen, Effect of intercalated hydrotalcite on swelling and mechanical behavior for poly(acrylic acid-co-N-isopropylacrylamide)/hydrotalcite nanocomposite hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 1572–1580. 10.1002/app.22164.
- [14] A.K. Bajpai, A. Giri, Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical, *Carbohydr. Polym.* 53 (2003) 271–279. 10.1016/S0144-8617(03)00071-7.
- [15] L.C. Cesteros Iturbe, Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero, *Rev. Iberoam. Polím.* 5 (2004) 111–132.
- [16] F. Louzri, S. Bennour, Swelling behavior of poly(N-hydroxymethylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels and release of potassium nitrate as fertilizer, *J. Polym. Eng.* (2017) 1–11. 10.1515/polyeng-2017-0074.
- [17] H. El Hamshary, Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 4830–4838. 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.018.
- [18] W.F. Lee, S.C. Lee, Effect of hydrotalcite on the swelling and mechanical behaviors for the hybrid nanocomposite hydrogels based on gelatin and hydrotalcite, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 500–507. 10.1002/app.23219.
- [19] D. Shi, Y. Gao, L. Sun, M. Chen, Superabsorbent poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogel microspheres: Preparation, characterization and absorbency, *Polym. Sci. Ser. A.* 56 (2014) 275–282. 10.1134/S0965545X14030146.

- [20] A. Ramírez, H. Astudillo, J.L. Prin, L. Moya, B. Rojas de Gáscue, Evaluación de hidrogeles de acrilamida-co-ácido itacónico en la disminución de iones de Fe con potenciales usos en plantas para tratamiento de aguas potabilizadas, *Rev. Lat. Met. Mat.* S5 (2012) 32–35.
- [21] Y. Zheng, A. Wang, Nitrate adsorption using poly(dimethyl diallyl ammonium chloride)/polyacrylamide hydrogel, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 3494–3500. 10.1021/je100169r.
- [22] A. Ramírez, J.L. Benítez, L. Rojas de Astudillo, B. Rojas de Gáscue, Materiales polímeros de tipo hidrogeles: Revisión sobre su caracterización mediante FTIR, DSC, MEB y MET, *Rev. Lat. Met. Mat.* 36 (2016) 108–130.
- [23] J.L. Benítez, C. Lárez Velásquez, B. Rojas de Gáscue, Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 35 (2015) 242–253.
- [24] C. Urbina de Navarro, M. Ramírez, G. Bolívar, R. Rodríguez, D. Contreras, A. Ramírez, J.L. Prin, B. Rojas de Gáscue, Análisis morfológico comparativo de hidrogeles copolímeros por microscopía electrónica de barrido, *Acta Microsc.* 25 (2016) 111–120.
- [25] A. Ramírez, D. Contreras, J.L. Prin, B. Rojas de Gáscue, Entrecruzamientos iónicos en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) postulados a partir del análisis de su morfología y de su cinética de absorción, *Acta Microsc.* 22 (2013) 205–209.
- [26] M. Gabriela de Souza, Y. Figueroa de Gil, A.L. Ramírez, J.L. Prin, P.J. Guzmán, B. Otero, C. Rodríguez, I. Katime, B. Rojas de Gáscue, Hidrogeles de poli(acrilamida): Evaluación de su comportamiento en fluido fisiológico simulado (SBF), *Rev. Iberoam. Polím.* 15 (2014) 198–210.

3.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE HINCHAMIENTO

3.2.1. Evaluación de DME y MBA como agentes entrecruzantes

3.2.1.1. Influencia de la fuerza iónica

Para mayor claridad a la hora de abordar la discusión de los resultados, éstos se han considerado, dentro de cada apartado y tomando éste como ejemplo, según el orden que aparece a continuación:

- Influencia del agente entrecruzante
- Influencia de la fuerza iónica del medio
- Estudio comparativo entre hidrogeles y SLCs

Los resultados obtenidos en la realización del estudio cinético en agua Milli-Q y en disolución salina a 25°C para los hidrogeles y SLCs de DME y MBA, se muestran en las **Figuras 1** y **2**, respectivamente. Igualmente, en la **Tabla 1** se indican los datos de los porcentajes de hinchamiento (H) determinados a las 48 horas, así como las velocidades lineales iniciales de hinchamiento (V_i) para cada uno de los sistemas objeto de estudio de este apartado, junto con sus coeficientes de determinación (R^2).

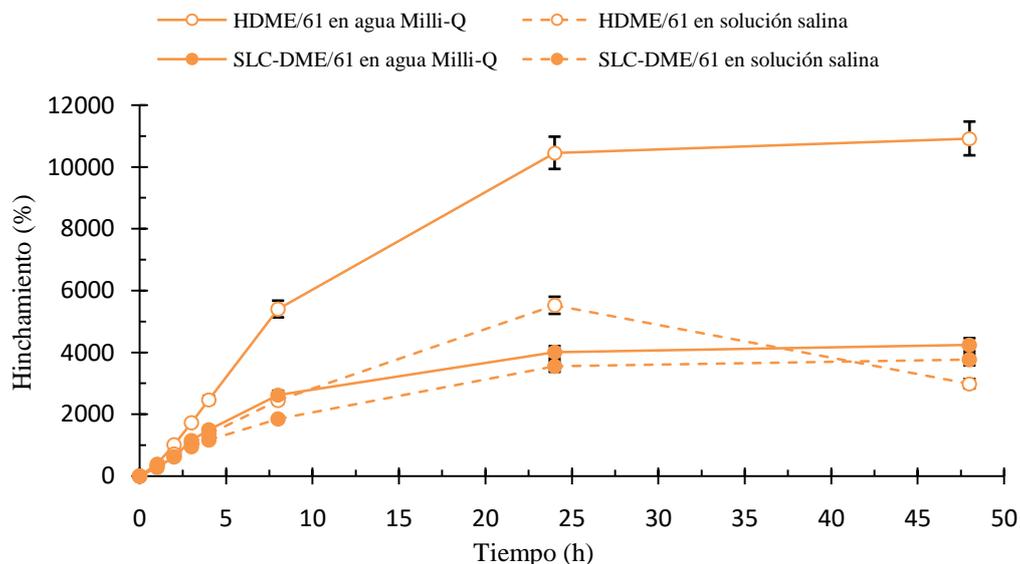


Figura 1. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los HDME/61 y SLC-DME/61.

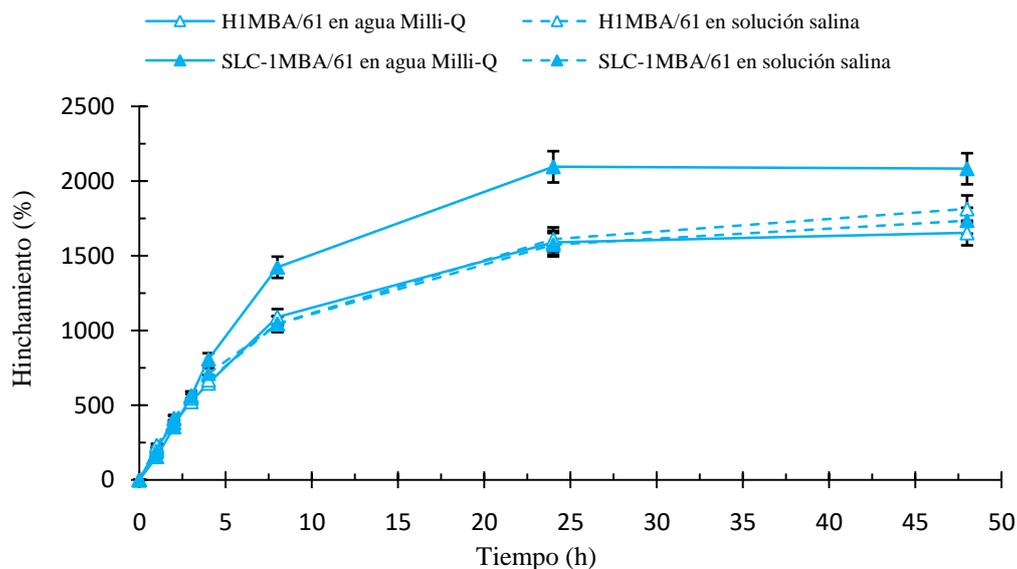


Figura 2. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los HIMBA/61 y SLC-1MBA/61.

Tabla 1. Porcentajes de hinchamiento a las 48 horas y velocidades lineales iniciales de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>H (%)</i>	<i>V_i (h⁻¹)</i>	<i>R² (%)</i>
HDME/61	Agua Milli-Q	10923	6,94	99,81
	Solución salina	-----	3,31	99,86
SLC-DME/61	Agua Milli-Q	4249	4,20	99,13
	Solución salina	3766	2,82	99,48
HIMBA/61	Agua Milli-Q	1653	1,45	99,48
	Solución salina	1814	1,45	99,23
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	2084	2,16	99,68
	Solución salina	1736	1,70	98,95

Una visión general de las figuras anteriores y de la **Tabla 1**, nos permite establecer una serie de comportamientos diferenciados en los siguientes aspectos:

Se puede observar que los sistemas que contienen DME presentan velocidades y porcentajes de hinchamiento muy superiores a los formulados con MBA en los dos medios estudiados. Las mayores pendientes obtenidas en las primeras horas de

hinchamiento se deben a la gran diferencia entre los potenciales químicos del agua presente en el interior de la red y el disolvente puro, dando lugar a las mayores velocidades de hinchamiento.

La presencia de sales en el medio afecta notablemente al comportamiento de los polímeros que contienen DME. En la **Tabla 1**, se puede comprobar la disminución de V_i en presencia de sales para el HDME/61, siendo esta disminución más ligera para el SLC-DME/61.

En la **Figura 1**, se observa que el HDME/61 en medio salino experimenta una caída en el porcentaje de hinchamiento a partir de las 24 horas, debido a que sufre un proceso de disolución que se hace completo a las 48 horas de iniciar la experiencia.

Por otro lado, a la vista de la **Figura 2**, se observa que los valores de H para los H1MBA/61 son independientes del contenido en sales del medio hasta las 24 horas. Pasado este tiempo, el porcentaje de absorción en medio salino se hace superior, incrementándose estas diferencias al llegar a las 48 horas (**Tabla 1**).

Con respecto a los SLCs, la fuerza iónica del medio produce en los SLC-1MBA/61 una disminución en el porcentaje de hinchamiento, aunque no tan acusada como la que tiene lugar en los SLC-DME/61.

En lo que se refiere a las V_i , y a la vista de la tabla anterior, hay que indicar que las velocidades lineales iniciales de hinchamiento en los sistemas con MBA apenas son alteradas por la presencia de sales.

Según el tipo de entrecruzante, podemos señalar, por un lado, el caso de los SLC-DME/61 en los que la presencia de nitrato potásico produce en los dos medios estudiados una disminución de la velocidad inicial de hinchamiento, así como de la capacidad de absorción en comparación con sus respectivos hidrogeles. Y, por otro lado, el caso de los sistemas que contienen MBA en los que se comprueba que en agua Milli-Q, el SLC-1MBA/61 se hincha más que el H1MBA/61, mientras que disminuye en medio salino.

Atendiendo a todo lo expuesto con anterioridad, la mayor capacidad de retención de agua de los sistemas que contienen DME podría explicarse en base a dos hechos: en primer lugar, el agente entrecruzante DME tiene menos carácter hidrofílico que el

MBA, lo que implicaría menor reactividad con los grupos activos del ácido itacónico y la acrilamida, obteniéndose como resultado una estructura más abierta de la red polimérica, reduciéndose el grado de entrecruzamiento y, permitiendo de esta forma una mayor penetración de las moléculas de agua en comparación con el MBA. En segundo lugar, al comparar las estructuras químicas de estos agentes entrecruzantes (**Figuras 10 y 11** del apartado 3.1.2), se observa que ambos presentan el mismo número de grupos funcionales disponibles para la formación potencial de enlaces de hidrógeno, es decir, son tetrafuncionales. No obstante, la presencia de grupos metilo como ramificaciones en el DME sería probablemente, en parte, la responsable de generar redes con un mayor volumen libre donde las moléculas de agua podrían penetrar [1–3].

En relación con los H1MBA/61 y su menor capacidad de hinchamiento, la presencia de los grupos NH pertenecientes al agente entrecruzante les permite, a diferencia de los HDME/61, la posibilidad de interactuar con los grupos hidrofílicos del ácido itacónico, así como de la acrilamida, generando *entrecruzamientos adicionales* por formación de enlaces de hidrógeno. Este incremento en el número de *entrecruzamientos adicionales* da lugar a una estructura más rígida y cerrada que justifica su menor capacidad para absorber las moléculas de agua del medio [1]. En este sentido, existen estudios previos que apoyan esta hipótesis. Los autores *Vallés y col. (2000)*, observaron al estudiar las propiedades mecánicas y de hinchamiento de hidrogeles de acrilamida copolimerizada con ácido itacónico y ésteres del mismo, empleando como agente entrecruzante MBA, cómo los polímeros que contenían ácido itacónico presentaban grados de hinchamiento más bajos y módulos de elasticidad más altos de lo esperado. Este hecho fue justificado por la gran capacidad de formación de enlaces de hidrógeno del ácido itacónico, que incrementó su densidad de entrecruzamiento efectiva en el estado de hinchamiento [4].

En la siguiente figura, se muestra un esquema representativo de las posibles *interacciones adicionales* que se darían en la estructura de los hidrogeles con MBA.

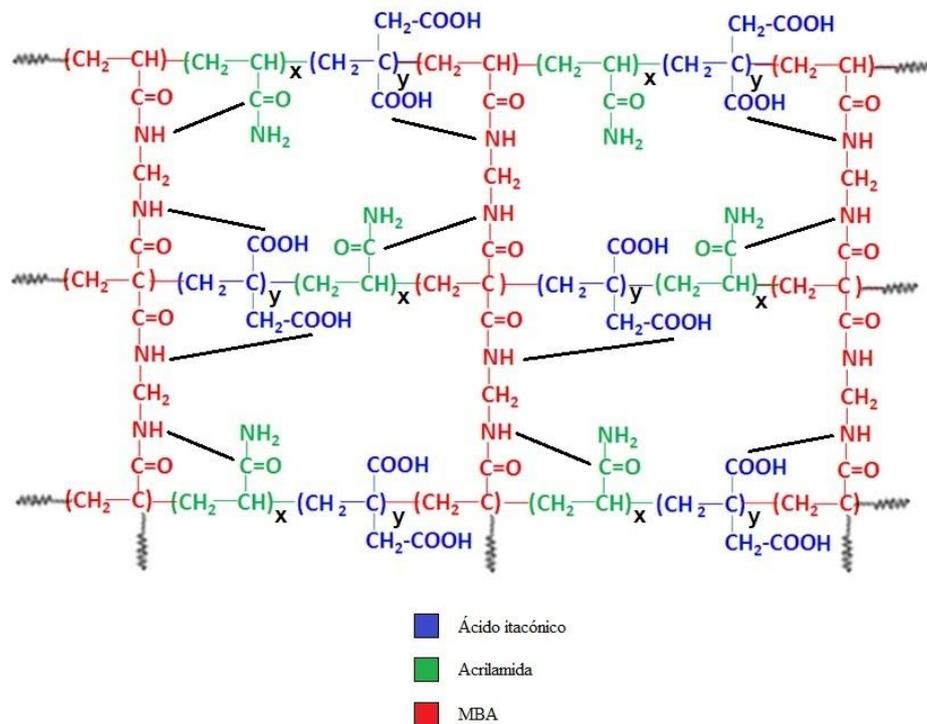


Figura 3. Esquema propuesto de la estructura de los hidrogeles con MBA. Adaptación de la autora según la fuente: A. Ramírez, J. Benitez, D. Contreras, P. Guzman, B. Rojas de Gáscue, Interacciones de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) estudiadas en soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Rev. Iberoam. Polím. 12 (2011) 308–316.

La disminución de la capacidad de hinchamiento en presencia de sales tanto del HDME/61, así como de los SLC-DME/61 y SLC-1MBA/61, se justifica si tenemos en cuenta que, al aumentar la fuerza iónica, se reduce la diferencia de concentración de iones móviles entre el interior y el exterior del hidrogel, lo que origina una disminución de la presión osmótica y, por tanto, una menor entrada de moléculas de agua hacia el interior. Por otro lado, la presencia de iones dentro de las cavidades de la estructura apantalla las repulsiones electrostáticas entre los grupos funcionales de las cadenas poliméricas, disminuyendo la distancia entre las mismas y, cerrando la estructura [5–8]. Resultados similares fueron obtenidos por *El-Hamshary* (2007) en uno de los sistemas preparados con acrilamida y ácido itacónico conteniendo MBA como agente entrecruzante, y como iniciadores, persulfato sódico y N,N,N',N'-tetrametilendiamina [9].

Cabe mencionar que, desde la primera hora de contacto del HDME/61 con el medio salino, se pudo observar el inicio de un proceso de degradación en su superficie, que llegó a producir su total disolución después de 48 horas, efecto conocido como

salting-in. La concentración de sales utilizada para generar el medio iónico (0,006M), el tipo de iones (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Na^+) y el carácter hidrofóbico-hidrofílico de la superficie del HDME/61, dieron lugar a que los iones del medio se comportaran de forma *caotrópica*, desorganizando las interacciones intermoleculares no covalentes de las cadenas poliméricas y provocando finalmente la completa disolución del hidrogel [1,10–12].

El comportamiento un tanto singular del H1MBA/61 en relación con el incremento del porcentaje de hinchamiento en medio salino a partir de las 24 horas, podría ser justificado si consideramos que, en ese tiempo, se ha producido la entrada de suficiente cantidad de iones del medio exterior como para interrumpir un gran número de *entrecruzamientos adicionales* por enlaces de hidrógeno, permitiendo una mayor entrada de moléculas de agua y, aumentando, por tanto, su capacidad para hincharse.

La disminución observada, tanto en la velocidad inicial de hinchamiento como en la capacidad de absorción de los SLC-DME/61 en los medios estudiados en relación con sus respectivos hidrogeles, nos llevó a considerar que, los iones nitrato y potasio en estos sistemas no sólo compiten con las moléculas de agua por los grupos funcionales más hidrofílicos de las cadenas poliméricas, sino que, además, apantallan las repulsiones electrostáticas entre las mismas, dando lugar a un menor grado de hinchamiento [13–16].

Cabe mencionar que, el SLC-DME/61 en medio salino no se disolvió, aunque perdió consistencia estructural. En este caso, el menor volumen de agua en su interior debido a la presencia de nitrato potásico, podría ser la justificación de que no se llevara a término el efecto *salting-in* [1,8].

Para poder explicar el hecho de que el porcentaje de hinchamiento del SLC-1MBA/61 en medio acuoso sea bastante superior al que presenta el H1MBA/61, a diferencia de lo que ocurre en medio salino (**Tabla 1**), hay que recordar que, por un lado, el MBA permite la formación de múltiples *entrecruzamientos adicionales* por enlaces de hidrógeno en presencia de ácido itacónico, y por otro, que los iones nitrato y potasio pueden ejercer dos efectos opuestos en las redes poliméricas: uno, impidiendo la formación de enlaces intermoleculares, y otro, apantallando las repulsiones entre las cadenas. El resultado del primero da lugar a un aumento del hinchamiento, mientras que se consigue el efecto contrario en el segundo caso.

En esta situación, se hace evidente que en agua Milli-Q para el SLC-1MBA/61 predomina el primer efecto, de modo que la presencia de nitrato potásico impediría la formación de enlaces de hidrógeno y, por tanto, el *entrecruzamiento adicional*, aportando una mayor movilidad a las cadenas poliméricas y, permitiendo una mayor entrada de agua en el sistema. Por el contrario, en presencia de sales, el resultado neto de todos los efectos, incluido el cambio de presión osmótica, hace que el hinchamiento de los SLCs e hidrogeles disminuya.

En la siguiente figura, se representa un esquema de algunas de las posibles interacciones intermoleculares entre los iones nitrato y potasio con la estructura de los SLCs que contienen MBA.

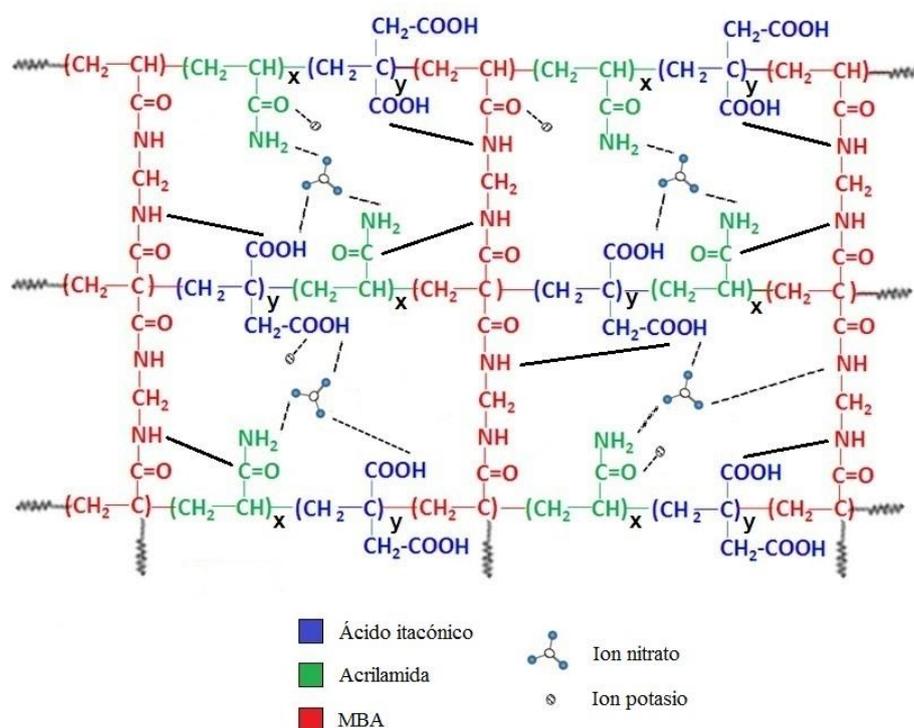


Figura 4. Esquema propuesto de la estructura de los SLCs con MBA. Adaptación de la autora según la fuente: A. Ramírez, J. Benitez, D. Contreras, P. Guzman, B. Rojas de Gáscue, Interacciones de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) estudiadas en soluciones de Ca(NO₃)₂, Rev. Iberoam. Polím. 12 (2011) 308–316.

3.2.1.2. Influencia del pH

Siguiendo el método experimental descrito en el apartado 2.4.1, se determinaron los porcentajes de hinchamiento en función del tiempo a los pH seleccionados a 25°C para los distintos sistemas poliméricos. Los resultados obtenidos para los sistemas que

contienen DME (S-DME) se muestran en la **Figura 5**, mientras que para los sistemas que contienen MBA (S-MBA) se han representado en las **Figuras 6 y 7**. Por otra parte, en la **Tabla 2** se muestran los porcentajes de hinchamiento a las 48 horas de todos los sistemas junto con las velocidades lineales iniciales a las 4 horas.

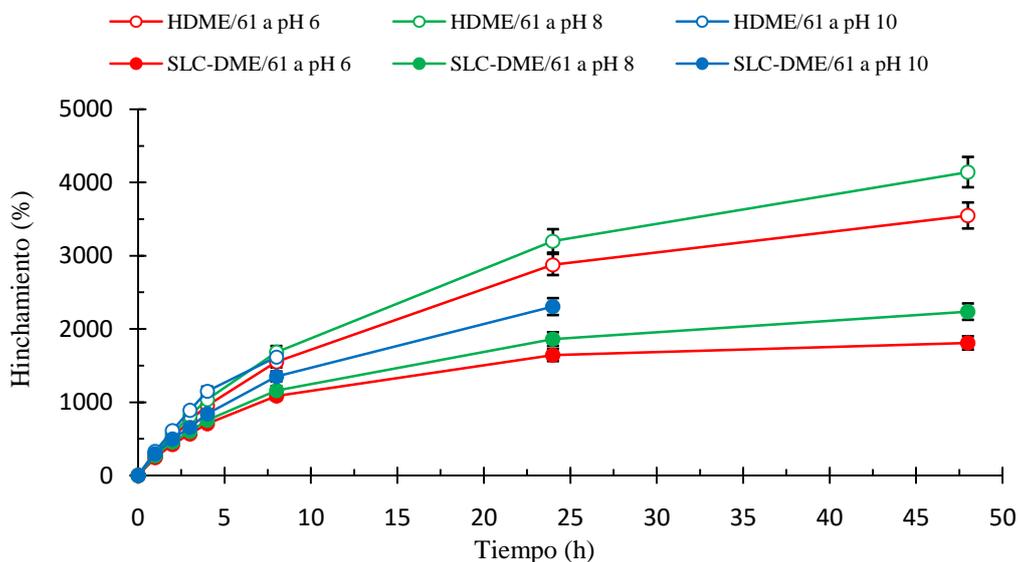


Figura 5. Cinéticas de hinchamiento de los HDME/61 y SLC-DME/61 obtenidas a diferentes pH.

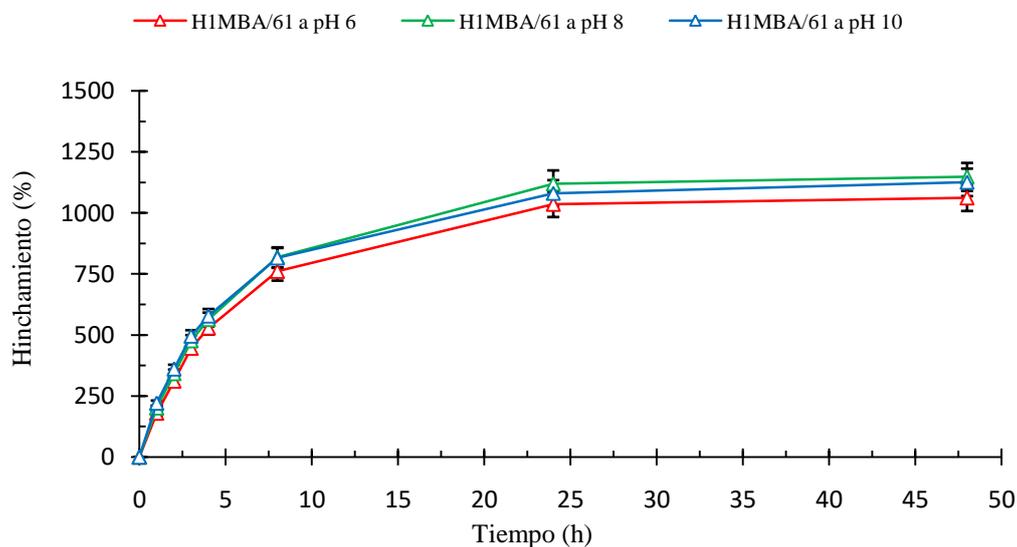


Figura 6. Cinéticas de hinchamiento de los H1MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

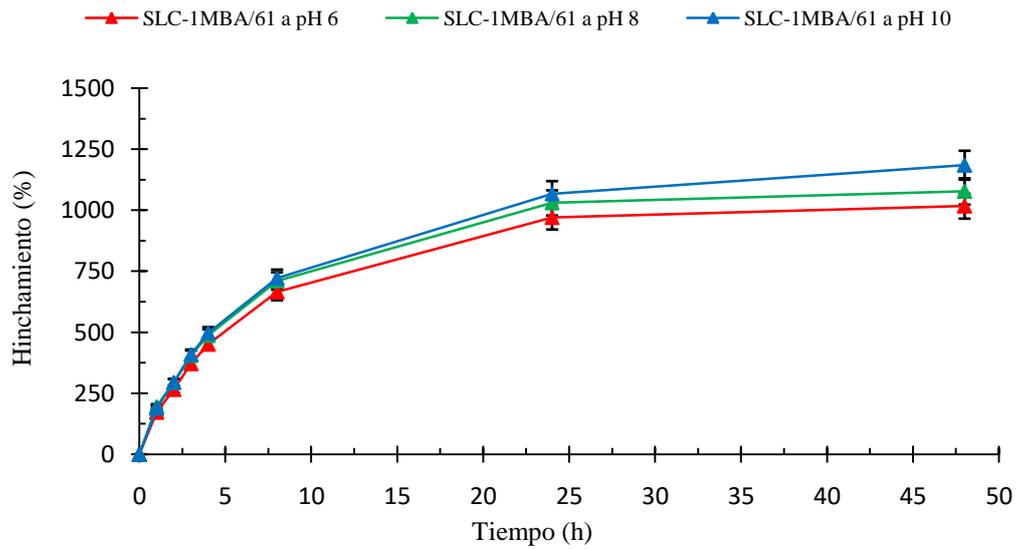


Figura 7. Cinéticas de hinchamiento de los SLC-1MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

Tabla 2. Porcentajes de hinchamiento a las 48 horas y velocidades lineales iniciales de hinchamiento a diferentes pH.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>pH</i>	<i>H (%)</i>	<i>V_i (h⁻¹)</i>	<i>R² (%)</i>
HDME/61	6	3550	2,36	99,68
	8	4142	2,46	99,82
	10	-----	2,76	99,95
SLC-DME/61	6	1809	1,54	99,55
	8	2236	1,59	99,62
	10	-----	1,79	99,83
H1MBA/61	6	1062	1,18	98,95
	8	1148	1,22	98,95
	10	1126	1,21	98,74
SLC-1MBA/61	6	1017	0,94	99,73
	8	1078	0,99	99,69
	10	1185	1,04	99,72

A la vista de las citadas figuras y de la **Tabla 2**, se observan notables diferencias de comportamiento entre los materiales poliméricos sintetizados con DME y los que contienen MBA, destacando el hecho de que los S-DME no tienden a estabilizarse.

Los resultados obtenidos muestran que los S-DME presentan valores de V_i y H superiores a sus homólogos de MBA. Por otra parte, y a diferencia de los S-MBA, se comprueba la gran influencia del pH en los S-DME, en los que el cambio de 6 a 8 produce un aumento en torno a 500 unidades en el porcentaje de hinchamiento. Sin embargo, es de señalar que, al aumentar el pH del medio, las velocidades iniciales de hinchamiento aumentaron, en general, muy ligeramente.

Igualmente, se puede observar cómo la presencia de nitrato potásico en los SLC-DME/61 reduce prácticamente a la mitad su capacidad de hinchamiento en comparación con los HDME/61 a pH 6 y 8, produciéndose nuevamente el efecto *salting-in* a pH 10 en ambos sistemas. La disolución total tuvo lugar a partir de las 8 y de las 24 horas para el HDME/61 y SLC-DME/61, respectivamente [1,10–12].

Al comparar los valores obtenidos de H y V_i entre los H1MBA/61 y los SLC-1MBA/61, se aprecia, en general, una ligera disminución de los mismos en los sistemas que contienen nitrato potásico.

En literatura, podemos encontrar numerosa información relativa al comportamiento de los hidrogeles en el proceso de hinchamiento en función del pH y cómo este comportamiento depende de numerosos factores [9,12,15,17–24].

En el caso de hidrogeles que contienen entre sus grupos funcionales ácidos carboxílicos, cuando los valores de pH del medio están por encima del pKa de los mismos, aparecen repulsiones de tipo electrostático entre los grupos carboxilato, aumentando la distancia entre las cadenas y, provocando de esta manera, un incremento en su capacidad de hinchamiento. Es evidente que, a medida que el pH sigue incrementándose, el grado de ionización aumentará y dará lugar a mayores repulsiones entre las cadenas poliméricas, por lo que el hidrogel se irá hinchando más hasta llegar al 100% de ionización, momento en el que se estabiliza, y con ello, su capacidad de hinchamiento [9,12,15,17,18,21,25].

Teniendo en cuenta que, nuestros sistemas poliméricos contienen ácido itacónico, y que el intervalo de pH estudiado se encuentra por encima de los pKa del

mismo ($pK_{a1} = 3,85$ y $pK_{a2} = 5,44$) [12,23], es de esperar que un aumento de pH conduzca a un mayor grado de hinchamiento. Sin embargo, este aumento sólo es observado claramente en los sistemas que contienen DME en el intervalo de pH de 6 a 8, como se ha indicado anteriormente. El hecho de que los polímeros que contienen como agente entrecruzante MBA apenas se vean afectados por estos incrementos de pH, se podría justificar en base a la menor flexibilidad de sus cadenas, y además, a los *entrecruzamientos adicionales* por enlaces de hidrógeno, que limitarían su expansión. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores utilizando sistemas análogos a los aquí estudiados [9].

El ligero aumento de V_i observado conforme el pH del medio aumenta, podría justificarse teniendo en cuenta la mayor apertura de la red generada por el efecto de repulsión anteriormente indicado, facilitándose la entrada de moléculas de agua hacia el interior.

3.2.1.3. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de hinchamiento

Los datos experimentales obtenidos en el seguimiento de las cinéticas de hinchamiento en las diferentes condiciones estudiadas (fuerza iónica y pH), se ajustaron linealmente a los modelos matemáticos de *Fick* y *Schott*, con objeto de obtener a partir de las pendientes y ordenadas en el origen, los parámetros que se muestran en las **Tablas 3 y 4**.

Tabla 3. Parámetros de los modelos de *Fick* y *Schott*: influencia de la fuerza iónica.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>Modelo de Fick</i>				<i>Modelo de Schott</i>			
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ² (%)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>R</i> ² (%)	<i>H_e</i> (%)	<i>K_{ap}</i> (h ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)
HDME/61	Agua Milli-Q	1,33	0,16	99,98	0,19	99,96	16393	8,04	93,15
	Solución salina	0,96	0,27	99,95	0,13	99,90	-----	-----	-----
SLC-DME/61	Agua Milli-Q	1,26	0,18	99,52	0,28	98,90	5128	5,77	99,32
	Solución salina	0,92	0,29	99,83	0,18	99,66	4902	3,84	99,05
H1MBA/61	Agua Milli-Q	0,81	0,33	99,88	0,09	99,87	1957	2,55	99,52
	Solución salina	0,77	0,35	99,84	0,08	99,81	2146	2,52	99,97
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	1,18	0,19	99,97	0,19	99,93	2494	3,22	98,41
	Solución salina	0,94	0,28	99,19	0,14	99,17	2045	2,55	99,80

Tabla 4. Parámetros de los modelos de *Fick* y *Schott*: influencia del pH.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>pH</i>	<i>Modelo de Fick</i>				<i>Modelo de Schott</i>			
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ² (%)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>R</i> ² (%)	<i>H_e</i> (%)	<i>K_{ap}</i> (h ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)
HDME/61	6	0,97	0,27	99,82	0,13	99,74	4808	2,87	99,82
	8	0,90	0,29	99,96	0,12	99,95	5682	3,12	99,93
	10	0,91	0,28	100	0,12	100	-----	-----	-----
SLC-DME/61	6	0,77	0,34	99,92	0,14	99,93	2123	2,70	99,94
	8	0,74	0,36	99,94	0,13	99,94	2681	2,69	99,88
	10	0,75	0,35	99,94	0,13	99,89	-----	-----	-----
H1MBA/61	6	0,79	0,34	99,74	0,09	99,48	1190	2,36	99,80
	8	0,76	0,36	99,80	0,08	99,61	1285	2,58	99,82
	10	0,71	0,38	99,77	0,07	99,56	1242	2,78	99,93
SLC-1MBA/61	6	0,70	0,38	99,68	0,09	99,72	1160	1,91	99,83
	8	0,66	0,40	99,56	0,08	99,63	1220	2,14	99,84
	10	0,70	0,38	99,76	0,09	99,78	1355	1,98	99,96

a) Modelo de *Fick*

Los coeficientes de determinación (R^2) obtenidos de los ajustes lineales de los datos correspondientes a las primeras 4 horas, fueron superiores al 98,90%, lo que indica una muy buena fiabilidad de este modelo, siguiendo una cinética de primer orden.

Los valores del parámetro n fueron superiores a 1 para el HDME/61, SLC-DME/61 y SLC-1MBA/61 en agua Milli-Q (**Tabla 3**), indicando que el mecanismo de transporte fue tipo *Supercaso II*. Este mecanismo es un caso extremo de la difusión *Caso II* ($n = 1$), donde la difusión del medio es mucho más rápida que el proceso de relajación de las cadenas poliméricas.

El resto de los sistemas obtuvieron valores de n comprendidos entre 0,5 y 1, independientemente de la presencia de sales en el medio, así como de la variación del pH, indicando que presentaban un mecanismo de penetración de agua tipo *No Fickiano* o *Anómalo*, que surge de la contribución de dos procesos concomitantes: el fenómeno

de difusión y el de relajación viscoelástica de las cadenas del polímero. Estos procesos tienen lugar en el mismo orden de tiempo, de tal forma que el predominio de uno sobre el otro dependerá de la desviación con respecto al comportamiento *Fickiano* [26].

El efecto de la fuerza iónica puede apreciarse claramente en aquellos sistemas cuyo mecanismo de difusión cambia de *Supercaso II* a transporte *No Fickiano*. Según algunos autores, el tamaño de poro de los hidrogeles disminuye en disolución salina en comparación con el agua Milli-Q, lo que ralentiza y justifica este cambio de mecanismo [27,28].

En relación con el parámetro k , se puede comprobar que, en general, los valores obtenidos para los S-MBA fueron mayores que los correspondientes a los S-DME, lo que según el criterio de *Crank (1975)*, valores más altos de la constante de difusión indicarían un mayor grado de reticulación [26,29]. Este grado de entrecruzamiento describe tanto el entrecruzamiento polimérico como el *adicional*. Igualmente, se observa que los valores de k son superiores en medio salino en relación con los obtenidos en agua Milli-Q, no observándose una diferencia significativa en el rango de pH estudiado.

Por otro lado, los valores obtenidos de este parámetro para los HDME/61 fueron, en todos los casos, inferiores a los obtenidos para sus correspondientes SLCs. Este hecho no fue observado, sin embargo, en los S-MBA.

Los datos obtenidos para el coeficiente de difusión (D) pusieron de manifiesto, tanto en el estudio de la influencia de la fuerza iónica como del pH, valores más altos para los S-DME. Esto quedaría justificado en base al menor grado de entrecruzamiento de sus redes poliméricas, que facilitaría la difusión a mayor velocidad de las moléculas de agua en su interior. Por otra parte, y a la vista de los resultados, se puede inferir que es la presencia de sales en el medio la que produce en los sistemas que contienen DME una disminución más significativa de los valores de D , confirmando la ralentización del mecanismo de difusión. Estos valores de D resultaron ser unas 100 veces superiores a los encontrados por otros autores en estudios de hinchamiento y difusión en agua para sistemas similares a los aquí estudiados [9].

b) Modelo de *Schott*

Los datos de hinchamiento de los sistemas preparados se ajustaron con una alta fiabilidad al modelo de *Schott* (R^2 superiores al 93,15%), señalando que los procesos de hinchamiento obedecen a una cinética de segundo orden. Este comportamiento es característico de los procesos donde la difusión está controlada por la relajación de las cadenas, considerando el proceso global [30,31].

Los valores del porcentaje de hinchamiento en equilibrio (H_e) calculados a partir de este modelo, fueron superiores a los medidos a las 48 horas (**Tablas 1 y 2**), y su análisis confirma todo lo indicado en los apartados 3.2.1.1 y 3.2.1.2 en relación con la influencia del tipo de agente entrecruzante, presencia de sales e influencia del pH en el proceso de hinchamiento. Igualmente, del análisis de los valores de las constantes de velocidad aparente en el equilibrio (K_{ap}) indicadas en las **Tablas 3 y 4**, que permiten comparar directamente las velocidades de hinchamiento de los diferentes sistemas [32], nuevamente se pone de manifiesto que, la mayor rapidez del proceso de hinchamiento se produce en los sistemas que contienen DME y en ausencia de sales.

Por último, el hecho de que tanto los valores de H_e como de K_{ap} obtenidos en los estudios de pH sean inferiores a los obtenidos en los ensayos de fuerza iónica, se justifica en base a la mayor fuerza iónica de la disolución *buffer* de *Britton-Robinson* (0,540M) frente a la disolución salina o simulada de suelo (0,042M). En estas nuevas condiciones, se produce una gran disminución de la presión osmótica, que sería el factor dominante en justificar los valores más bajos de las capacidades de hinchamiento de todos los sistemas poliméricos.

3.2.1.4. *Bibliografía*

- [1] M.M. Urbano-Juan, M.M. Socías-Viciano, M.D. Ureña-Amate, Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *React. Funct. Polym.* 141 (2019) 82–90. 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007.
- [2] G.C. Santos, R.R. Janot Pacheco, M.E.S.R. Silva, R.G. Sousa, R.F.S. Freitas, Comparison of crosslinking agents on the swelling capacities of hydrogels based on acrylamide and sodium methacrylate, Porto de Galinhas, PE, Brazil, 2014.

- [3] T. Çaykara, E. Turan, Effect of the amount and type of the crosslinker on the swelling behavior of temperature-sensitive poly(N-tert-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels, *Colloid Polym. Sci.* 284 (2006) 1038–1048. 10.1007/s00396-006-1478-7.
- [4] E. Vallés, D. Durando, I. Katime, E. Mendizábal, J.E. Puig, Equilibrium swelling and mechanical properties of hydrogels of acrylamide and itaconic acid or its esters, *Polym. Bull.* 44 (2000) 109–114. 10.1007/s002890050580.
- [5] A.M. Elbarbary, M.M. Ghobashy, Controlled release fertilizers using superabsorbent hydrogel prepared by gamma radiation, *Radiochim. Acta.* (2017). 10.1515/ract-2016-2679.
- [6] D. Shi, Y. Gao, L. Sun, M. Chen, Superabsorbent poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogel microspheres: Preparation, characterization and absorbency, *Polym. Sci. Ser. A.* 56 (2014) 275–282. 10.1134/S0965545X14030146.
- [7] G.M. Eichenbaum, P.F. Kiser, S.A. Simon, D. Needham, pH and ion-triggered volume response of anionic hydrogel microspheres, *Macromolecules.* 31 (1998) 5084–5093.
- [8] D.C. Bowman, R.Y. Evans, J.L. Paul, Fertilizer salts reduce hydration of polyacrylamide gels and affect physical properties of gel-amended container media, *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 115 (1990) 382–386. 10.21273/jashs.115.3.382.
- [9] H. El Hamshary, Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 4830–4838. 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.018.
- [10] B. Fernández-d'Arlas, Series liotrópicas en la Química Macromolecular, *An. Química.* 112 (2016) 79–94.
- [11] V. Blasques Bueno, R. Bentini, L.H. Catalani, D.F. Siqueira Petri, Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 1091–1099. 10.1016/j.carbpol.2012.10.062.
- [12] M. Pulat, H. Eksi, Determination of swelling behavior and morphological

- properties of poly(acrylamide-co-itaconic acid) and poly(acrylic acid-co-itaconic acid) copolymeric hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 5994–5999. 10.1002/app.25182.
- [13] B. Rojas de Gáscue, M. Ramírez, A. García, R. Aguilera, M. Gabriela de Souza, J.L. Prin, L. Rojas de Astudillo, M. Murillo, H. Astudillo, F. Muñoz, L. Quintero, I. Katime, 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, *Rev. Iberoam. Polím.* 17 (2016) 1–19.
- [14] A. Ramírez, H. Astudillo, J.L. Prin, L. Moya, B. Rojas de Gáscue, Evaluación de hidrogeles de acrilamida-co-ácido itacónico en la disminución de iones de Fe con potenciales usos en plantas para tratamiento de aguas potabilizadas, *Rev. Lat. Met. Mat.* S5 (2012) 32–35.
- [15] E. Orozco Guareño, S.L. Hernández, S. Gómez Salazar, E. Mendizábal, I. Katime, Estudio de hinchamiento de hidrogeles acrílicos terpoliméricos en agua y en soluciones acuosas de ión plumboso, *Rev. Mex. Ing. Química.* 10 (2011) 465–470.
- [16] H. Wang, Z. Wang, B. Zhu, Preparation and properties of new non-loading and superhigh ammonium nitrate loading hydrogels, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 225–232. 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.11.004.
- [17] A. Rashidzadeh, A. Olad, Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite, *Carbohydr. Polym.* 114 (2014) 269–278. 10.1016/j.carbpol.2014.08.010.
- [18] J. Cornejo, E. Mendizábal, M. Rentería, I. Katime, Caracterización de hidrogeles con base de ácido itacónico para la liberación de ciclosporina, *Rev. Iberoam. Polím.* 14 (2013) 143–152.
- [19] Y. Zheng, A. Wang, Nitrate adsorption using poly(dimethyl diallyl ammonium chloride)/polyacrylamide hydrogel, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 3494–3500. 10.1021/je100169r.
- [20] S. Chatterjee, S.H. Woo, The removal of nitrate from aqueous solutions by

- chitosan hydrogel beads, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1012–1018. 10.1016/j.jhazmat.2008.09.001.
- [21] R. Liang, H. Yuan, G. Xi, Q. Zhou, Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 181–187. 10.1016/j.carbpol.2008.12.018.
- [22] F. Yang, G. Li, Y.G. He, F.X. Ren, G.X. Wang, Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydr. Polym.* 78 (2009) 95–99. 10.1016/j.carbpol.2009.04.004.
- [23] T. Çaykara, M. Doğmuş, Ö. Kantoğlu, Network structure and swelling-shrinking behaviors of pH-sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 2586–2594. 10.1002/polb.20129.
- [24] A.K. Bajpai, A. Giri, Water sorption behaviour of highly swelling (carboxymethylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical, *Carbohydr. Polym.* 53 (2003) 271–279. 10.1016/S0144-8617(03)00071-7.
- [25] B. Kim, K. La Flamme, N.A. Peppas, Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 1606–1613. 10.1002/app.12337.
- [26] J.L. Benítez, C. Lárez Velásquez, B. Rojas de Gáscue, Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 35 (2015) 242–253.
- [27] Y. Wang, J. Wang, Z. Yuan, H. Han, T. Li, L. Li, X. Guo, Chitosan cross-linked poly(acrylic acid) hydrogels: Drug release control and mechanism, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 152 (2017) 252–259. 10.1016/j.colsurfb.2017.01.008.
- [28] M. Gierszewska-Drużyńska, J. Ostrowska-Czubenko, Mechanism of water diffusion into noncrosslinked and ionically crosslinked chitosan membranes, *Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv.* XVII (2012) 59–66.
- [29] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Second, Oxford University Press,

Oxford, England, 1975.

- [30] M. Bocourt Povea, J. Cruz Rignack, N. Bada Rivero, C. Peniche Covas, Síntesis y caracterización de hidrogeles biocompatibles interpenetrados de quitosana y poliacrilamida, *Rev. CENIC Ciencias Químicas*. 39 (2008) 70–74.
- [31] N. Martínez-Vázquez, R. del C. Antonio-Cruz, A. Álvarez-Castillo, A.M. Mendoza-Martinez, A.B. Morales-Cepeda, Swelling kinetic of hydrogels from methyl cellulose and poly(acrylamide), *Rev. Mex. Ing. Química*. 6 (2007) 337–345.
- [32] A. Barón Cortés, I.X. Barrera Ramírez, L.F. Boada Eslava, G. Rodríguez Niño, Evaluación de hidrogeles para aplicaciones agroforestales, *Ing. e Investig.* 27 (2007) 35–44.

3.2.2. Estudio de la variación del porcentaje de MBA

3.2.2.1. Influencia de la fuerza iónica

En las **Figuras 1 a 3**, se presentan las cinéticas de hinchamiento a 25°C de los hidrogeles y SLCs sintetizados con diferentes cantidades de MBA (1MBA/61, 2MBA/61 y 4MBA/61) tanto en agua Milli-Q como en solución salina. Además, en la **Tabla 1** se muestran sus correspondientes porcentajes de hinchamiento a las 48 horas, así como las velocidades lineales iniciales de hinchamiento.

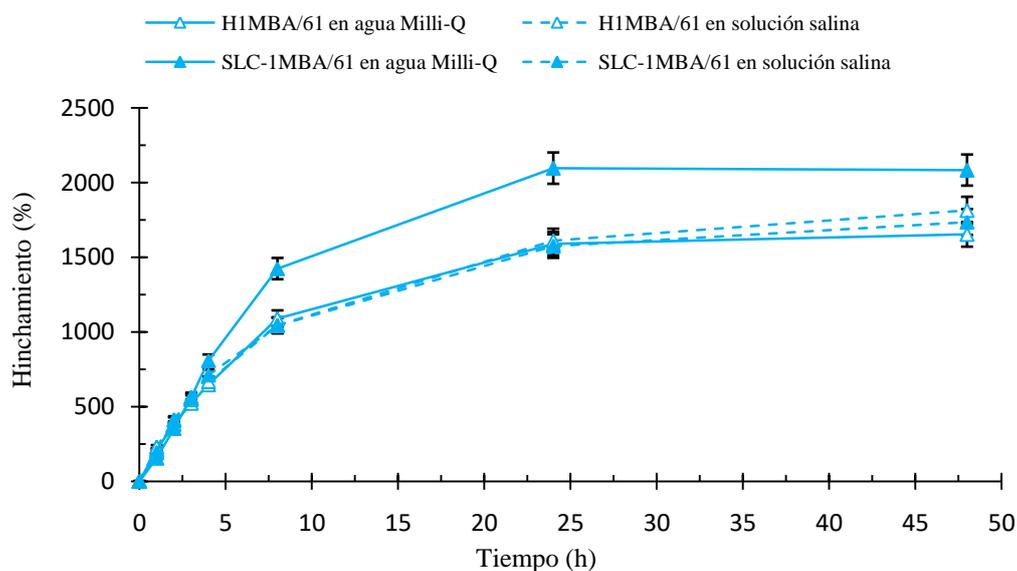


Figura 1. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los H1MBA/61 y SLC-1MBA/61.

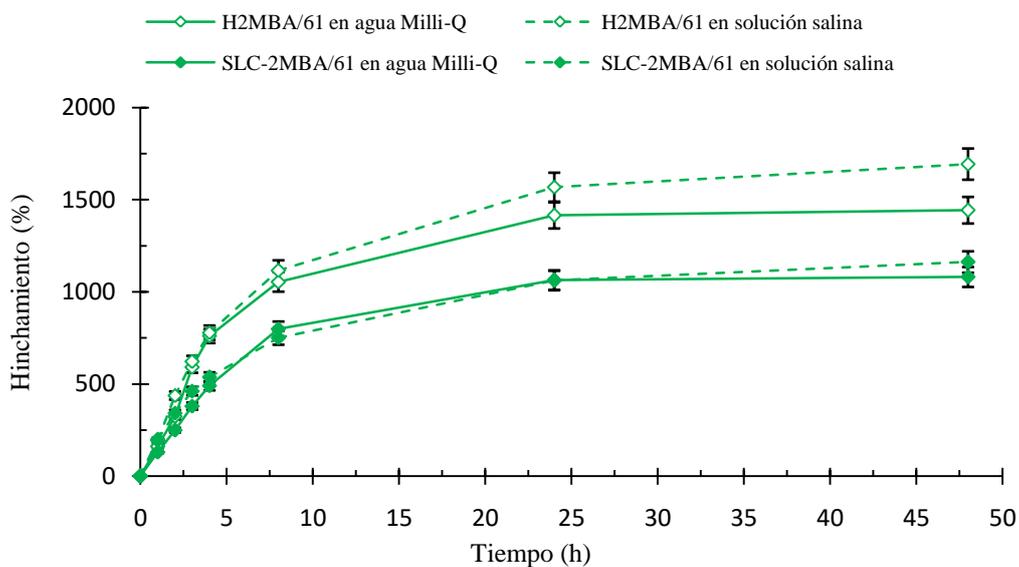


Figura 2. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los H2MBA/61 y SLC-2MBA/61.

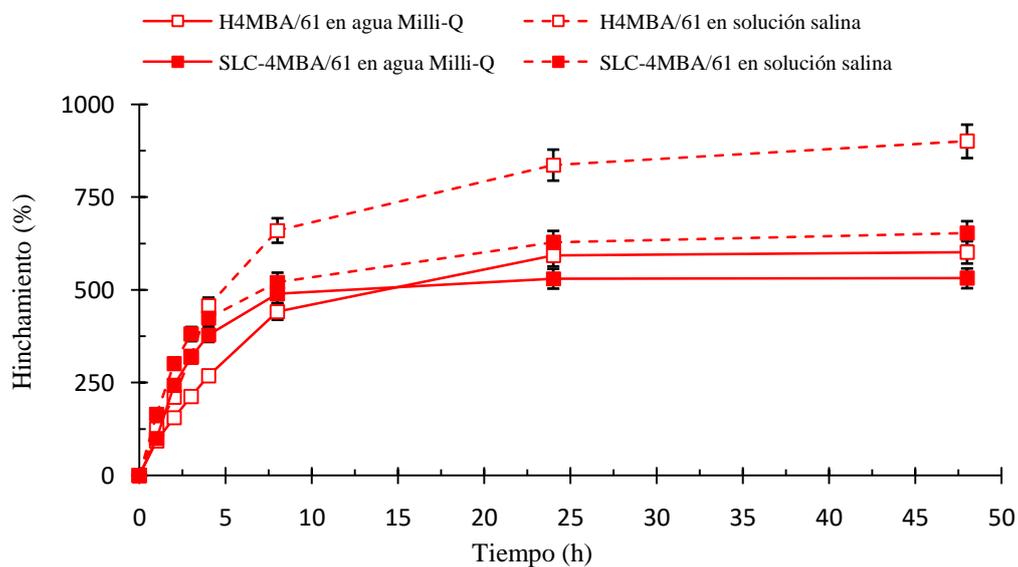


Figura 3. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los H4MBA/61 y SLC-4MBA/61.

Tabla 1. Porcentajes de hinchamiento a las 48 horas y velocidades lineales iniciales de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>H (%)</i>	<i>V_i (h⁻¹)</i>	<i>R² (%)</i>
H1MBA/61	Agua Milli-Q	1653	1,45	99,48
	Solución salina	1814	1,45	99,23
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	2084	2,16	99,68
	Solución salina	1736	1,70	98,95
H2MBA/61	Agua Milli-Q	1443	2,06	99,03
	Solución salina	1694	1,94	98,98
SLC-2MBA/61	Agua Milli-Q	1081	1,21	99,90
	Solución salina	1162	1,13	98,19
H4MBA/61	Agua Milli-Q	602	0,58	99,92
	Solución salina	901	1,11	99,01
SLC-4MBA/61	Agua Milli-Q	532	0,91	95,85
	Solución salina	653	0,86	94,51

A la vista de la **Tabla 1** y de las figuras anteriores, se puede observar que a medida que aumenta la cantidad de agente entrecruzante, los porcentajes de hinchamiento disminuyen tanto en los hidrogeles como en los SLCs, independientemente del medio estudiado.

Los datos correspondientes a las velocidades iniciales de hinchamiento en los dos medios estudiados permiten comprobar cómo, para el caso de los hidrogeles, ésta disminuye únicamente en el sistema que contiene la mayor cantidad de MBA (H4MBA/61). Sin embargo, en los SLCs hay una disminución progresiva de V_i a medida que aumenta la cantidad de MBA.

En relación con la presencia de sales y a la vista de las **Figuras 1 a 3**, se observa cómo la diferencia en el hinchamiento entre el agua Milli-Q y el medio salino para los hidrogeles aumenta conforme incrementa la cantidad de MBA, y cada vez tiene lugar a tiempos más cortos. Así, en la **Figura 1** se puede apreciar que para el H1MBA/61 este hecho se produce a partir de las 24 horas, mientras que para los H2MBA/61 y

H4MBA/61 (**Figuras 2 y 3**), ocurre a partir de las 4 horas y desde el inicio de los ensayos, respectivamente.

Sin embargo, se puede observar que los SLCs experimentan un cambio de comportamiento: El hinchamiento del SLC-1MBA/61 en medio salino presenta valores de H inferiores a los correspondientes en agua Milli-Q, en el SLC-2MBA/61 son prácticamente iguales hasta las 24 horas, momento en el que aumenta ligeramente, y por último, en el SLC-4MBA/61 se observa que desde el inicio del estudio, la curva de absorción en medio salino es superior al agua Milli-Q.

La velocidad lineal inicial apenas se ve afectada por la presencia de fuerza iónica, a excepción del H4MBA/61 y el SLC-1MBA/61, donde las diferencias estructurales entre ambos sistemas justificarían el diferente comportamiento observado.

Al comparar los resultados obtenidos de los hidrogeles con sus respectivos SLCs, se observa, que a diferencia del sistema 1MBA/61, la presencia de nitrato potásico en los sistemas poliméricos 2MBA/61 y 4MBA/61 disminuye de forma significativa sus capacidades de hinchamiento independientemente del medio, no observándose una tendencia clara en las velocidades lineales iniciales.

La disminución de los porcentajes de hinchamiento en los sistemas con mayores cantidades de MBA, se justifica si tenemos en cuenta que, aumentar la cantidad de agente entrecruzante implica un mayor grado de entrecruzamiento de la red polimérica, así como un menor tamaño de poro. De esta manera, aumenta la tensión de las cadenas poliméricas y su movilidad queda limitada, lo que dificulta la entrada de las moléculas de agua hacia el interior de la red, y como consecuencia, el grado de hinchamiento disminuye [1–5].

El aumento de H producido en presencia de fuerza iónica para todos los sistemas, a excepción del SLC-1MBA/61, se debe a que la presencia de sales interrumpe el *entrecruzamiento adicional* por formación de enlaces de hidrógeno característico de los sistemas poliméricos que contienen MBA en su composición, y permitiendo así, la entrada de un mayor número de moléculas de agua conforme transcurre el tiempo [6–8].

El hecho de que a medida que aumenta la cantidad de MBA, la diferencia entre las cinéticas de hinchamiento en los distintos medios se produzca a tiempos más bajos,

confirmaría el mayor número de *enlaces adicionales* susceptibles de ser interrumpidos en presencia de sales, facilitando así el hinchamiento.

El descenso observado en el grado de hinchamiento de los SLC-2MBA/61 y SLC-4MBA/61, en comparación con sus respectivos hidrogeles, en ambos medios y el SLC-1MBA/61 en medio salino, podría justificarse en base a la competencia existente entre los iones nitrato y potasio con las moléculas de agua por los grupos funcionales más hidrofílicos de la estructura, y al apantallamiento que ejercen dichos iones sobre las repulsiones electrostáticas presentes en ella [3,9–11], a diferencia del SLC-1MBA/61 en agua Milli-Q, donde predomina el efecto de interrupción de los *entrecruzamientos adicionales* [6].

3.2.2.2. Influencia del pH

A continuación, se muestran las cinéticas de hinchamiento a 25°C para los sistemas con distinta proporción de MBA a pH 6, 8 y 10. Las **Figuras 4** y **5** corresponden a los hidrogeles y SLCs de los sistemas 1MBA/61 ya descritos en el apartado 3.2.1.2, mientras que las **Figuras 6** y **7** muestran los resultados obtenidos para los sistemas 2MBA/61 y 4MBA/61, respectivamente. Igualmente, en la **Tabla 2** se indican las velocidades lineales iniciales y los porcentajes de hinchamiento de todos estos sistemas medidos a las 48 horas.

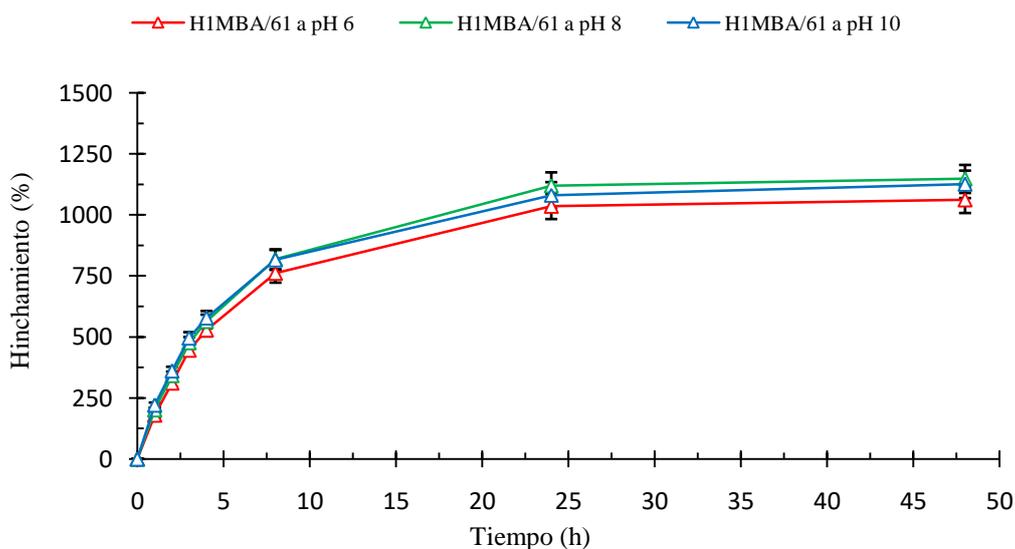


Figura 4. Cinéticas de hinchamiento de los H1MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

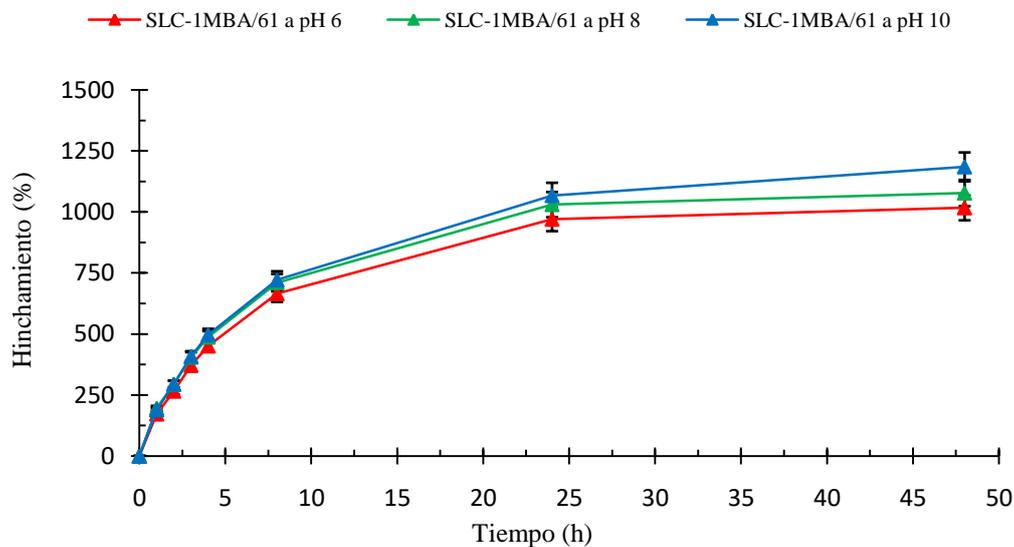


Figura 5. Cinéticas de hinchamiento de los SLC-1MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

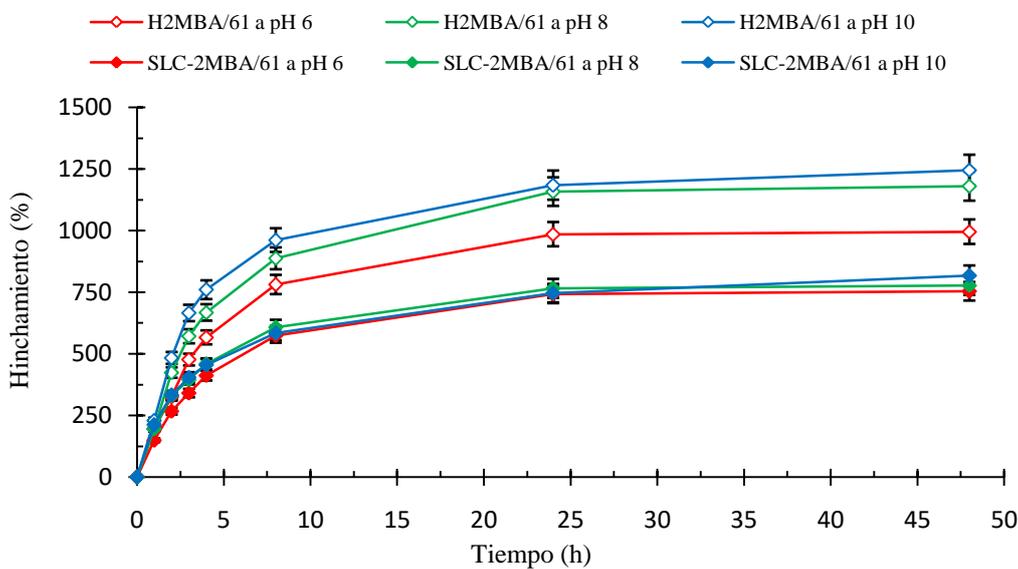


Figura 6. Cinéticas de hinchamiento de los H2MBA/61 y SLC-2MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

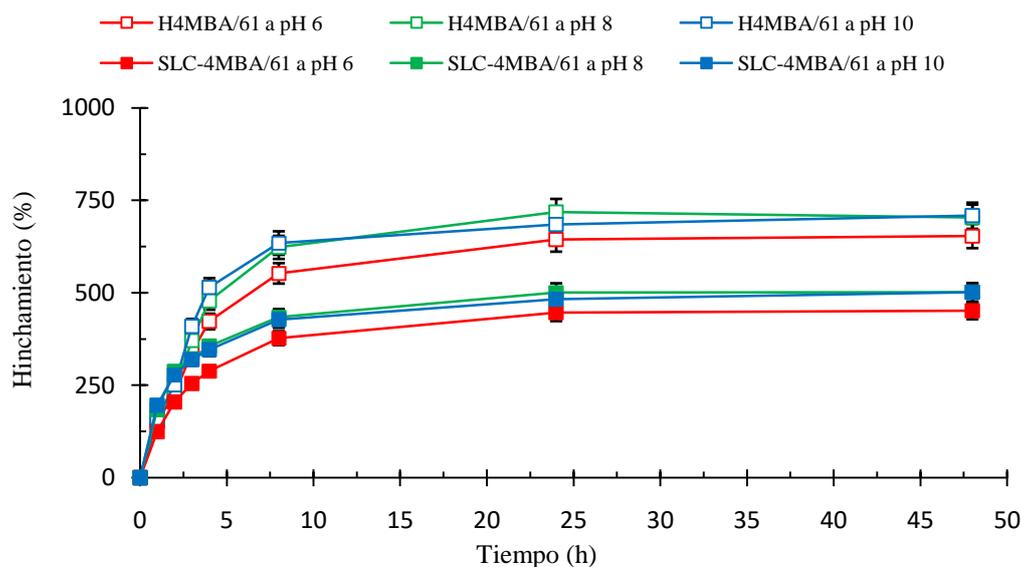


Figura 7. Cinéticas de hinchamiento de los H4MBA/61 y SLC-4MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

Tabla 2. Porcentajes de hinchamiento a las 48 horas y velocidades lineales iniciales de hinchamiento a diferentes pH.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>pH</i>	<i>H (%)</i>	<i>V_i (h⁻¹)</i>	<i>R² (%)</i>
H1MBA/61	6	1062	1,18	98,95
	8	1148	1,22	98,95
	10	1126	1,21	98,74
SLC-1MBA/61	6	1017	0,94	99,73
	8	1078	0,99	99,69
	10	1185	1,04	99,72
H2MBA/61	6	995	1,26	99,10
	8	1180	1,56	96,57
	10	1245	1,77	96,10
SLC-2MBA/61	6	754	0,86	98,36
	8	778	0,85	95,95
	10	818	0,80	96,15
H4MBA/61	6	654	0,92	99,43
	8	704	1,07	98,86
	10	709	1,22	98,98
SLC-4MBA/61	6	452	0,54	96,48
	8	502	0,55	91,09
	10	502	0,49	93,65

Del análisis de los datos correspondientes a los diferentes hidrogeles, se observan los siguientes órdenes de variación de H atendiendo a la cantidad de agente entrecruzante:

$$H1MBA/61 > H2MBA/61 > H4MBA/61 \quad (\text{pH} = 6)$$

$$H1MBA/61 \sim H2MBA/61 > H4MBA/61 \quad (\text{pH} = 8)$$

$$H1MBA/61 < H2MBA/61 > H4MBA/61 \quad (\text{pH} = 10)$$

Según esto, y atendiendo a los datos de la **Tabla 2**, se comprueba que tanto los valores de H como de V_i obtenidos para los H4MBA/61, en general, son inferiores a los de los otros sistemas independientemente del pH, tal y como era de esperar, según lo indicado anteriormente, no existiendo diferencias muy significativas para el resto de sistemas.

Nuevamente, se vuelve a observar una gran disminución de los valores de H comparados con los obtenidos en los estudios de la influencia de la fuerza iónica del medio, tal y como se indicó y justificó en el apartado 3.2.1.3b. Sin embargo, la similitud en las capacidades de hinchamiento de los H1MBA/61 y H2MBA/61, quedaría justificada en base a, por un lado, la disminución de la presión osmótica producida por la alta fuerza iónica del medio empleado, y por el otro, la menor distancia existente entre las cadenas poliméricas del H2MBA/61 generada por el mayor contenido en agente entrecruzante. A pH más elevados (8 y 10), estas cadenas experimentan un ligero distanciamiento consecuencia de la aparición de un mayor número de grupos ionizados que ejercen entre sí efectos de repulsión, favoreciendo la entrada de las moléculas de agua y justificando, por tanto, el hecho de que el hinchamiento del H2MBA/61 claramente supere al que presenta el H1MBA/61 a pH 10 [1,5,7,12–15]. Sin embargo, estos efectos de repulsión entre las cadenas están limitados en los sistemas 4MBA/61 debido a su gran rigidez estructural, razón por la que el grado de hinchamiento prácticamente no varía en el rango de pH estudiado.

La influencia de la cantidad de agente entrecruzante en los SLCs queda claramente puesta de manifiesto tanto en los valores de H como de V_i , siguiendo el siguiente orden de variación para todos los pH estudiados:

$$\text{SLC-1MBA/61} > \text{SLC-2MBA/61} > \text{SLC-4MBA/61}$$

De forma general, al comparar el comportamiento entre hidrogeles y SLCs al cambiar el pH del medio, se observa que los H1MBA/61 y H2MBA/61 experimentan los mayores aumentos en los porcentajes de hinchamiento al variar el pH de 6 a 8, a diferencia de sus respectivos SLCs, donde el mayor cambio se produce al pasar de pH 8 a 10. Esta diferencia de comportamiento podría ser debida a que en los SLCs, el nitrato potásico impide la formación de *entrecruzamientos adicionales* por enlaces de hidrógeno, aumentando, por tanto, el número de grupos carboxilo susceptibles de ser ionizados a pH más elevados, favoreciendo la aparición de nuevas fuerzas de repulsión que permiten un mayor hinchamiento [15].

3.2.2.3. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de hinchamiento

El ajuste lineal de los datos experimentales de las cinéticas de hinchamiento en los estudios de la influencia de la fuerza iónica y el pH a los modelos de *Fick* y *Schott*, dio como resultado los parámetros que se muestran en las **Tablas 3 y 4**.

Tabla 3. Parámetros de los modelos de *Fick* y *Schott*: influencia de la fuerza iónica.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>Modelo de Fick</i>				<i>Modelo de Schott</i>			
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ² (%)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>R</i> ² (%)	<i>H_e</i> (%)	<i>K_{ap}</i> (h ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)
H1MBA/61	Agua Milli-Q	0,81	0,33	99,88	0,09	99,87	1957	2,55	99,52
	Solución salina	0,77	0,35	99,84	0,08	99,81	2146	2,52	99,97
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	1,18	0,19	99,97	0,19	99,93	2494	3,22	98,41
	Solución salina	0,94	0,28	99,19	0,14	99,17	2045	2,55	99,80
H2MBA/61	Agua Milli-Q	1,14	0,21	99,27	0,16	99,05	1675	2,61	98,67
	Solución salina	1,01	0,26	99,12	0,14	98,94	1957	2,85	99,58
SLC-2MBA/61	Agua Milli-Q	0,96	0,26	99,95	0,15	99,92	1266	1,86	99,06
	Solución salina	0,73	0,38	99,57	0,10	99,29	1299	2,33	99,99
H4MBA/61	Agua Milli-Q	0,76	0,34	99,97	0,10	99,95	691	1,16	99,49
	Solución salina	0,92	0,26	98,80	0,14	98,70	1029	1,66	99,51
SLC-4MBA/61	Agua Milli-Q	0,97	0,28	96,91	0,18	96,09	567	2,23	99,58
	Solución salina	0,69	0,41	97,73	0,10	96,94	691	2,61	99,98

Tabla 4. Parámetros de los modelos de *Fick* y *Schott*: influencia del pH.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>pH</i>	<i>Modelo de Fick</i>				<i>Modelo de Schott</i>			
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ² (%)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>R</i> ² (%)	<i>H_e</i> (%)	<i>K_{ap}</i> (h ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)
H1MBA/61	6	0,79	0,34	99,74	0,09	99,48	1190	2,36	99,80
	8	0,76	0,36	99,80	0,08	99,61	1285	2,58	99,82
	10	0,71	0,38	99,77	0,07	99,56	1242	2,78	99,93
SLC-1MBA/61	6	0,70	0,38	99,68	0,09	99,72	1160	1,91	99,83
	8	0,66	0,40	99,56	0,08	99,63	1220	2,14	99,84
	10	0,70	0,38	99,76	0,09	99,78	1355	1,98	99,96
H2MBA/61	6	0,78	0,34	99,66	0,09	99,45	1092	2,80	99,79
	8	0,90	0,31	97,98	0,11	97,27	1297	3,16	99,75
	10	0,88	0,32	98,00	0,11	96,93	1344	3,79	99,86
SLC-2MBA/61	6	0,73	0,37	99,38	0,10	99,38	827	2,07	99,85
	8	0,61	0,44	98,41	0,07	98,31	835	2,70	99,94
	10	0,56	0,48	98,98	0,05	98,80	872	2,48	99,95
H4MBA/61	6	0,74	0,35	98,47	0,10	98,84	704	2,26	99,80
	8	0,77	0,33	97,19	0,11	97,96	760	2,60	99,59
	10	0,86	0,30	98,24	0,13	98,69	755	2,76	99,72
SLC-4MBA/61	6	0,62	0,44	98,97	0,08	98,74	479	1,90	99,94
	8	0,48	0,54	96,36	0,04	95,89	523	3,01	99,96
	10	0,42	0,58	98,33	0,03	98,08	520	2,97	100

a) Modelo de *Fick*

Los altos valores que toma el coeficiente de determinación (R^2 superiores al 95,89%), ponen de manifiesto que este modelo aplicado en las 4 primeras horas de las cinéticas de hinchamiento presenta una fiabilidad muy buena.

Los resultados obtenidos para los valores del exponente de difusión indican que todos los sistemas presentan un mecanismo *No Fickiano*, excepto para el SLC-1MBA/61 en agua Milli-Q y el H2MBA/61 en ambos medios, que presentan el

mecanismo *Supercaso II* (**Tabla 3**). En cualquier caso, la relajación de las cadenas sería el factor limitante del proceso de hinchamiento, ya que los valores de n son iguales o muy próximos a 1. Además, se puede observar que el mecanismo para el SLC-4MBA/61 a pH 8 y 10 es *Casi Fickiano* (**Tabla 4**), que es un caso extremo del mecanismo *Fickiano*. Teniendo en cuenta que a los pH seleccionados, el porcentaje de ionización es el más elevado, las cadenas poliméricas se encontrarán más distanciadas por efecto de las repulsiones electrostáticas, contribuyendo así a su relajación. Es por ello que en el sistema con mayor rigidez estructural, el proceso que limita el hinchamiento es la difusión del medio.

De forma general, se puede comprobar que los altos valores del parámetro k ponen de manifiesto el mayor grado de reticulación que presentan estos sistemas de acuerdo al criterio de *Crank (1975)* [16,17], siendo los SLCs en el estudio de pH los que presentan valores más altos que sus respectivos hidrogeles (**Tabla 4**). Esto indica cómo la presencia de nitrato potásico afecta a nivel estructural, acercando las cadenas poliméricas y disminuyendo el volumen de las cavidades.

En relación con el coeficiente de difusión, se puede observar que la gran similitud de los valores de D en las distintas condiciones estudiadas y para todos los sistemas no aportó información relevante.

b) Modelo de *Schott*

Los valores obtenidos del coeficiente de determinación para estos sistemas poliméricos justifican la alta fiabilidad del ajuste de los datos de hinchamiento a una cinética de segundo orden, ya que éstos son superiores al 98,41% en todos los casos, por tanto, en todos estos sistemas el proceso global de difusión está gobernado por la relajación de las cadenas poliméricas [18,19].

Nuevamente, se observa cómo los valores del porcentaje de hinchamiento en equilibrio (H_e) obtenidos en este modelo, difieren de los experimentales (**Tablas 1 y 2**). Sin embargo, el análisis detallado de los mismos corrobora todo lo indicado en relación a la influencia del aumento de agente entrecruzante, la fuerza iónica y los estudios de pH discutidos anteriormente. Por último, del análisis de las K_{ap} , no se pudo obtener información relevante.

3.2.2.4. *Bibliografía*

- [1] M.A. Radwan, O. Al-Sweasy, M.A. Sadek, H.A. Elazab, Investigating the agricultural applications of acryl amide based hydrogel, *Int. J. Eng. Technol.* 7 (2018) 168–171. 10.14419/ijet.v7i4.29.21711.
- [2] S. Ganguly, N.C. Das, Water uptake kinetics and control release of agrochemical fertilizers from nanoclay-assisted semi-interpenetrating sodium acrylate-based hydrogel, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 56 (2017) 744–761. 10.1080/03602559.2016.1233268.
- [3] B. Rojas de Gáscue, M. Ramírez, A. García, R. Aguilera, M. Gabriela de Souza, J.L. Prin, L. Rojas de Astudillo, M. Murillo, H. Astudillo, F. Muñoz, L. Quintero, I. Katime, 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, *Rev. Iberoam. Polím.* 17 (2016) 1–19.
- [4] G.C. Santos, R.R. Janot Pacheco, M.E.S.R. Silva, R.G. Sousa, R.F.S. Freitas, Comparison of crosslinking agents on the swelling capacities of hydrogels based on acrylamide and sodium methacrylate, Porto de Galinhas, PE, Brazil, 2014.
- [5] S. Bennour, F. Louzri, Study of swelling properties and thermal behavior of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-maleic acid) based hydrogels, *Adv. Chem.* 2014 (2014) 1–10. 10.1155/2014/147398.
- [6] M.M. Urbano-Juan, M.M. Socías-Viciano, M.D. Ureña-Amate, Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *React. Funct. Polym.* 141 (2019) 82–90. 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007.
- [7] S. Li, H. Huang, M. Tao, X. Liu, T. Cheng, Frontal polymerization preparation of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/activated carbon composite hydrogels for dye removal, *J. Appl. Polym. Sci.* (2013) 3737–3745. 10.1002/app.39139.
- [8] B.A. Firestone, R.A. Siegel, Kinetics and mechanisms of water sorption in hydrophobic, ionizable copolymer gels, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 901–914.

- [9] A. Ramírez, H. Astudillo, J.L. Prin, L. Moya, B. Rojas de Gáscue, Evaluación de hidrogeles de acrilamida-co-ácido itacónico en la disminución de iones de Fe con potenciales usos en plantas para tratamiento de aguas potabilizadas, *Rev. Lat. Met. Mat.* S5 (2012) 32–35.
- [10] E. Orozco Guareño, S.L. Hernández, S. Gómez Salazar, E. Mendizábal, I. Katime, Estudio de hinchamiento de hidrogeles acrílicos terpoliméricos en agua y en soluciones acuosas de ión plumboso, *Rev. Mex. Ing. Química.* 10 (2011) 465–470.
- [11] H. Wang, Z. Wang, B. Zhu, Preparation and properties of new non-loading and superhigh ammonium nitrate loading hydrogels, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 225–232. 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.11.004.
- [12] G.A. Muñoz, F. Zuluaga, Síntesis de hidrogeles a partir de acrilamida y ácido alimalónico y su utilización en la liberación controlada de fármacos, *Rev. Académica Colomb. Ciencias.* XXXIII (2009) 539–548.
- [13] H. El Hamshary, Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 4830–4838. 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.018.
- [14] C. Ko Shao, K. Yuan An, L. Hong Ru, Y. Tsong Rong, S. Dey Chyi, C. Tim Mo, L. Feng Huei, Preparation and characterization of pH sensitive poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) copolymer hydrogels, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 484–489. 10.1016/j.matchemphys.2004.12.037.
- [15] A.K. Bajpai, A. Giri, Water sorption behaviour of highly swelling (carboxymethylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical, *Carbohydr. Polym.* 53 (2003) 271–279. 10.1016/S0144-8617(03)00071-7.
- [16] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Second, Oxford University Press, Oxford, England, 1975.
- [17] J.L. Benítez, C. Lárez Velásquez, B. Rojas de Gáscue, Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido

- maleico, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 35 (2015) 242–253.
- [18] M. Bocourt Povea, J. Cruz Rignack, N. Bada Rivero, C. Peniche Covas, Síntesis y caracterización de hidrogeles biocompatibles interpenetrados de quitosana y poliacrilamida, *Rev. CENIC Ciencias Químicas.* 39 (2008) 70–74.
- [19] N. Martínez-Vázquez, R. del C. Antonio-Cruz, A. Álvarez-Castillo, A.M. Mendoza-Martinez, A.B. Morales-Cepeda, Swelling kinetic of hydrogels from methyl cellulose and poly(acrylamide), *Rev. Mex. Ing. Química.* 6 (2007) 337–345.

3.2.3. Estudio de la variación del porcentaje de acrilamida

3.2.3.1. Influencia de la fuerza iónica

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos de los estudios de hinchamiento a 25°C en agua Milli-Q y en solución salina de los sistemas 1MBA/61 y 1MBA/70, y en la **Tabla 1**, los correspondientes porcentajes de hinchamiento a las 48 horas y velocidades lineales iniciales con el objetivo de realizar un análisis comparativo de ambos sistemas.

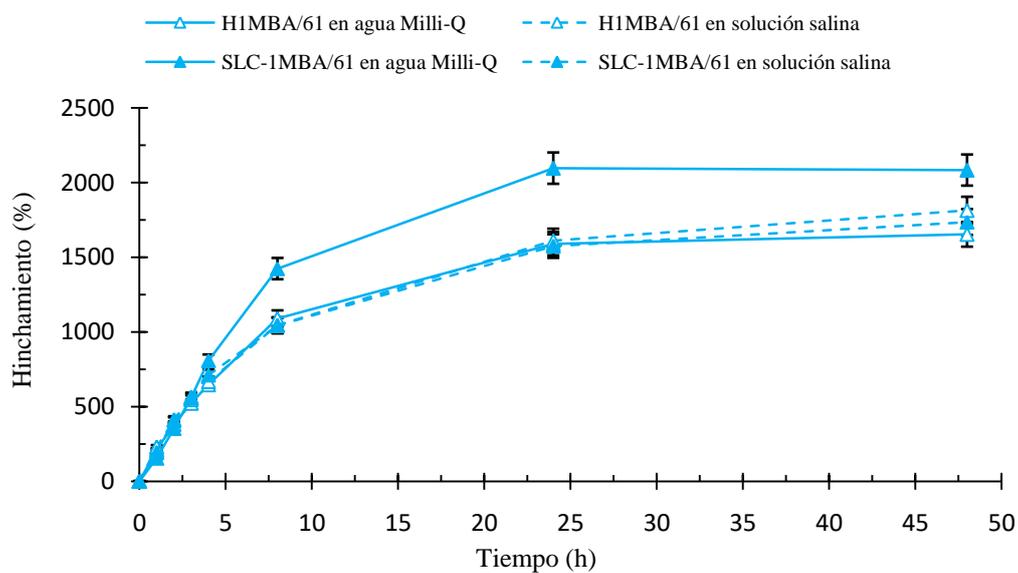


Figura 1. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los H1MBA/61 y SLC-1MBA/61.

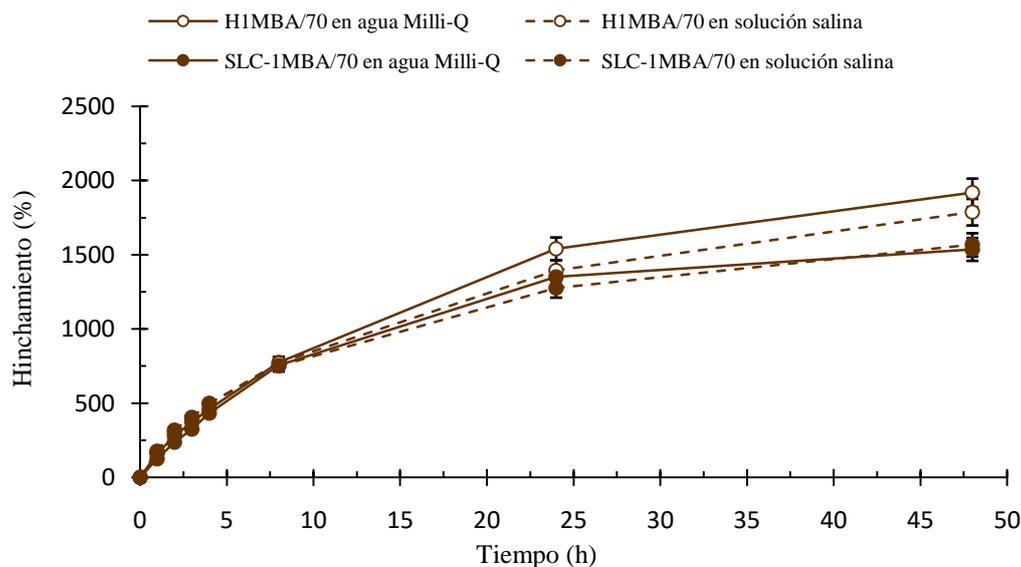


Figura 2. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los H1MBA/70 y SLC-1MBA/70.

Tabla 1. Porcentajes de hinchamiento a las 48 horas y velocidades lineales iniciales de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>H (%)</i>	<i>V_i (h⁻¹)</i>	<i>R² (%)</i>
H1MBA/61	Agua Milli-Q	1653	1,45	99,48
	Solución salina	1814	1,45	99,23
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	2084	2,16	99,68
	Solución salina	1736	1,70	98,95
H1MBA/70	Agua Milli-Q	1918	1	99,44
	Solución salina	1788	1,06	99,44
SLC-1MBA/70	Agua Milli-Q	1537	1,01	99,81
	Solución salina	1568	1,06	98,41

A la vista de las figuras anteriores, es interesante destacar que, a diferencia de los sistemas 1MBA/61, en los sistemas 1MBA/70 su hinchamiento no tiende a estabilizarse.

Según los datos de la **Tabla 1**, el valor del porcentaje de hinchamiento del H1MBA/70 en agua Milli-Q supera claramente al correspondiente para el H1MBA/61,

siendo los valores parecidos en medio salino. Sin embargo, estos valores de H son inferiores en los SLC-1MBA/70 en ambos medios en relación con los SLC-1MBA/61.

Por otro lado, al comparar el comportamiento entre hidrogeles y SLCs de los sistemas objeto de estudio de este apartado, se observa cómo, a diferencia del sistema 1MBA/61, la capacidad de hinchamiento en agua Milli-Q y en solución salina de los SLC-1MBA/70 es inferior a la de sus respectivos hidrogeles, observándose este comportamiento diferenciado a partir de las 8 horas (**Figura 2**).

En relación con los valores de las velocidades lineales iniciales de los sistemas 1MBA/70, éstos son inferiores respecto al sistema 1MBA/61 y prácticamente iguales entre ellos, indicando que estos sistemas no se ven afectados por la fuerza iónica del medio en las primeras horas del estudio cinético.

A la vista de los resultados obtenidos, podemos observar cómo aumentar la cantidad de uno de los monómeros implica una mayor densidad de la estructura reticular. En estas condiciones, las moléculas de agua tienen mayor dificultad de movimiento, lo que justificaría los menores valores de V_i . La mayor cantidad de acrilamida en el sistema 1MBA/70 origina cadenas poliméricas más largas, que al presentar un mayor número de grupos amida capaces de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, provocan que este sistema no se estabilice. Este hecho se puede comprobar a la vista de la micrografía correspondiente a la **Figura 21b** del apartado 3.1.3.2a, donde se puede observar cómo este sistema presenta cavidades de gran elongación [1–3].

El descenso observado en el grado de hinchamiento de los H1MBA/70 al aumentar la fuerza iónica, podría deberse, no sólo a la disminución generada de la presión osmótica y al efecto de apantallamiento de las sales, sino además, al impedimento de la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos amida y las moléculas de agua provocado por las mismas [3,4].

Por otra parte, el hecho de que en el interior de los SLC-1MBA/70 haya iones nitrato y potasio, compensa los efectos producidos por la fuerza iónica indicados anteriormente, motivo por el cual la capacidad de hinchamiento es muy parecida a la que presenta en agua Milli-Q [2,5–7].

3.2.3.2. Influencia del pH

En las siguientes figuras se presentan los estudios cinéticos de hinchamiento a 25°C de los sistemas 1MBA/61 y 1MBA/70 a los pH seleccionados, y en la **Tabla 2**, sus correspondientes velocidades lineales iniciales junto con los porcentajes de hinchamiento a las 48 horas.

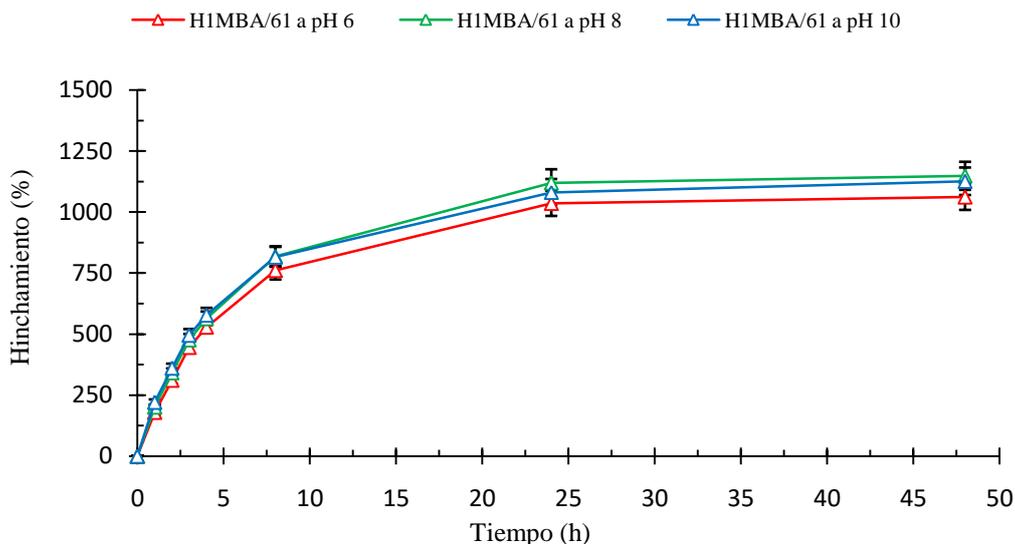


Figura 3. Cinéticas de hinchamiento de los H1MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

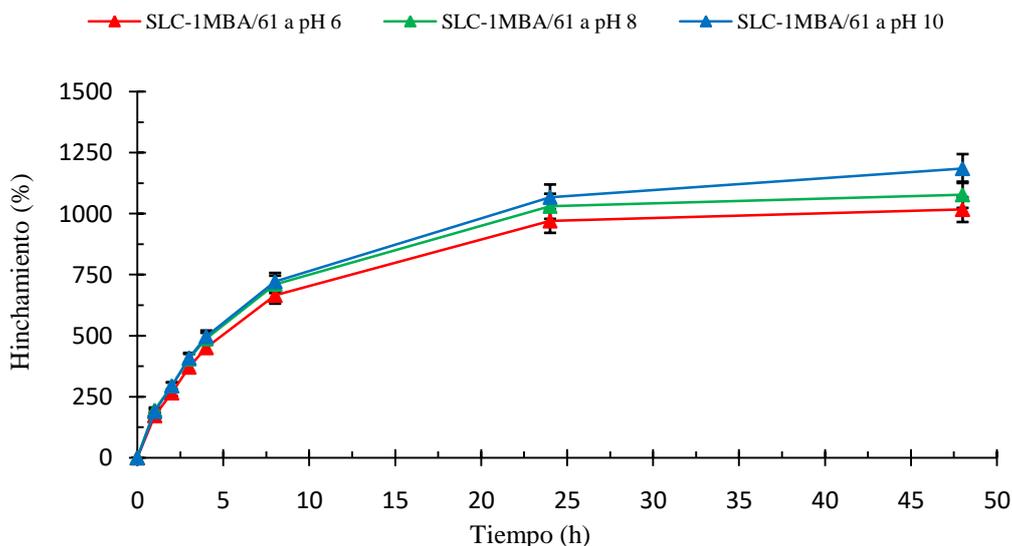


Figura 4. Cinéticas de hinchamiento de los SLC-1MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

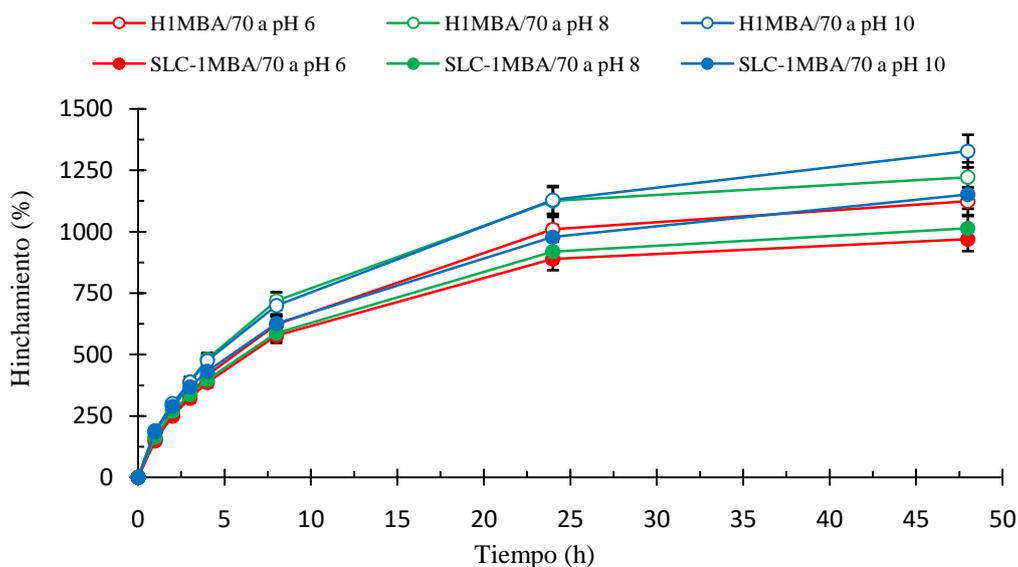


Figura 5. Cinéticas de hinchamiento de los H1MBA/70 y SLC-1MBA/70 obtenidas a diferentes pH.

Tabla 2. Porcentajes de hinchamiento a las 48 horas y velocidades lineales iniciales de hinchamiento a diferentes pH.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>pH</i>	<i>H (%)</i>	<i>V_i (h⁻¹)</i>	<i>R² (%)</i>
H1MBA/61	6	1062	1,18	98,95
	8	1148	1,22	98,95
	10	1126	1,21	98,74
SLC-1MBA/61	6	1017	0,94	99,73
	8	1078	0,99	99,69
	10	1185	1,04	99,72
H1MBA/70	6	1124	0,86	99,90
	8	1222	0,99	99,81
	10	1328	0,95	99,66
SLC-1MBA/70	6	970	0,79	98,74
	8	1013	0,77	98,23
	10	1151	0,82	98,70

Es interesante destacar que, como se ha indicado anteriormente, los sistemas con el mayor contenido en acrilamida no se estabilizan, a diferencia de los 1MBA/61.

Según se puede apreciar en la **Tabla 2**, los H1MBA/70 presentan valores de H superiores a los obtenidos para los H1MBA/61, siendo esta diferencia más acusada conforme aumenta el pH del medio. La mayor capacidad de hinchamiento de los H1MBA/70 se justificaría en base al aumento del número de grupos amida, tal y como se indicó en el apartado anterior. Por otra parte, las mayores diferencias en el grado de hinchamiento conforme aumenta el pH, se justificarían porque en esas condiciones, se produce la hidrólisis parcial de los grupos amida, que conduce a la formación de grupos carboxilato, tal y como se muestra en la siguiente figura:

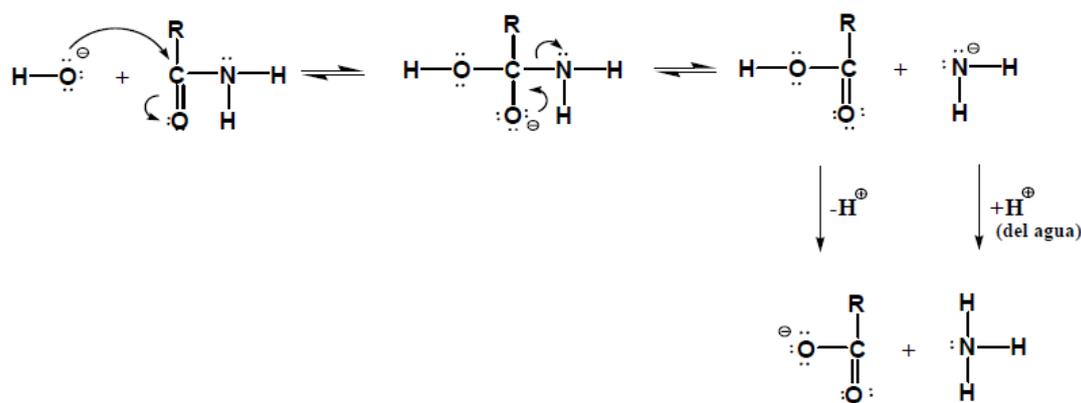


Figura 6. Mecanismo de hidrólisis de los grupos amida de la acrilamida. Fuente: M. Bocourt Povea, N. Bada Rivero, W. Argüelles-Monal, C. Peniche Covas, Síntesis y caracterización de redes poliméricas interpenetradas de quitosana-poli(ácido acrílico-co-acrilamida), Rev. CENIC Ciencias Químicas. 40 (2009) 81–88.

De esta manera, el número de *entrecruzamientos adicionales* de la red polimérica disminuye al haber menos grupos amida disponibles, aumentando la densidad de carga negativa de las cadenas y la hidrofilia del sistema, dando como resultado final el mayor aumento en su capacidad de hinchamiento conforme se incrementa el pH [3,8,9].

En cambio, los SLC-1MBA/70 presentan H ligeramente inferiores a los de los SLC-1MBA/61. Las menores diferencias observadas entre éstos, comparados con los obtenidos en el estudio de la fuerza iónica, se deberían a la mayor concentración de sales generadas por el empleo de la disolución *buffer* de *Britton-Robinson*. En estos casos, la presencia de nitrato potásico en el interior de la estructura reticular es responsable del impedimento de la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos

amida y las moléculas de agua, por lo que su capacidad de hinchamiento se ve disminuida.

Nuevamente se pone de manifiesto que, a diferencia del sistema 1MBA/61, los SLC-1MBA/70, independientemente del pH del medio, presentan menor capacidad de hinchamiento que sus respectivos hidrogeles.

De los datos mostrados en la **Tabla 2**, se puede inferir que, independientemente del pH, los valores de las V_i para los sistemas 1MBA/70 son inferiores a los correspondientes para los 1MBA/61. Así, queda claramente de manifiesto el efecto que ejerce la mayor densidad de la red polimérica en la ralentización del proceso de hinchamiento en las primeras horas del estudio cinético.

3.2.3.3. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de hinchamiento

Los parámetros obtenidos del ajuste lineal de los datos experimentales a los modelos de *Fick* y *Schott* se muestran en las **Tablas 3** y **4**, que corresponden a los estudios de la fuerza iónica y el pH en el proceso de hinchamiento, respectivamente.

Tabla 3. Parámetros de los modelos de *Fick* y *Schott*: influencia de la fuerza iónica.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>Modelo de Fick</i>					<i>Modelo de Schott</i>			
		<i>n</i>	<i>k</i>	R^2 (%)	D (cm ² /s)	R^2 (%)	H_e (%)	K_{ap} (h ⁻¹)	R^2 (%)	
H1MBA/61	Agua Milli-Q	0,81	0,33	99,88	0,09	99,87	1957	2,55	99,52	
	Solución salina	0,77	0,35	99,84	0,08	99,81	2146	2,52	99,97	
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	1,18	0,19	99,97	0,19	99,93	2494	3,22	98,41	
	Solución salina	0,94	0,28	99,19	0,14	99,17	2045	2,55	99,80	
H1MBA/70	Agua Milli-Q	0,76	0,35	99,89	0,09	99,90	2611	1,50	99,46	
	Solución salina	0,76	0,35	99,90	0,09	99,91	2273	1,63	99,51	
SLC-1MBA/70	Agua Milli-Q	0,89	0,29	99,88	0,12	99,81	2053	1,38	99,44	
	Solución salina	0,75	0,36	99,30	0,09	99,32	1901	1,75	99,70	

Tabla 4. Parámetros de los modelos de *Fick* y *Schott*: influencia del pH.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>pH</i>	<i>Modelo de Fick</i>				<i>Modelo de Schott</i>			
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ² (%)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>R</i> ² (%)	<i>H_e</i> (%)	<i>K_{ap}</i> (h ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)
H1MBA/61	6	0,79	0,34	99,74	0,09	99,48	1190	2,36	99,80
	8	0,76	0,36	99,80	0,08	99,61	1285	2,58	99,82
	10	0,71	0,38	99,77	0,07	99,56	1242	2,78	99,93
SLC-1MBA/61	6	0,70	0,38	99,68	0,09	99,72	1160	1,91	99,83
	8	0,66	0,40	99,56	0,08	99,63	1220	2,14	99,84
	10	0,70	0,38	99,76	0,09	99,78	1355	1,98	99,96
H1MBA/70	6	0,70	0,38	99,93	0,08	99,92	1330	1,57	99,86
	8	0,69	0,38	99,97	0,08	99,96	1422	1,91	99,86
	10	0,66	0,40	99,97	0,07	99,94	1560	1,78	99,77
SLC-1MBA/70	6	0,69	0,39	99,72	0,08	99,72	1120	1,57	99,91
	8	0,64	0,42	99,58	0,06	99,57	1166	1,65	99,86
	10	0,62	0,43	99,87	0,06	99,85	1323	1,72	99,71

a) Modelo de *Fick*

Los valores de R^2 obtenidos, superiores al 99,17%, indican que este modelo, aplicado en las 4 primeras horas de los ensayos, presenta muy buena fiabilidad.

Los valores del exponente de difusión para todos los sistemas están en el intervalo comprendido entre 0,5 y 1, por lo que el tipo de mecanismo es *No Fickiano*, a excepción del SLC-1MBA/61 en agua Milli-Q, como ya se ha indicado anteriormente. Cabe destacar que, la etapa que regula principalmente el proceso de hinchamiento en el estudio de la fuerza iónica es la relajación de las cadenas poliméricas (**Tabla 3**), mientras que la difusión del medio es el factor limitante al estudiar la influencia que ejerce el pH, ya que los valores de n están más próximos a 0,5 (**Tabla 4**), salvo en el H1MBA/61 a pH 6 y 8.

A la vista de los valores del parámetro k presentados en las **Tablas 3** y **4**, el ligero aumento observado para el sistema 1MBA/70, confirma su mayor grado de reticulación [10,11].

Sin embargo, los valores que toma el coeficiente de difusión (D) en los sistemas 1MBA/70 no presentan diferencias significativas, por lo que este parámetro no aporta información relevante.

b) Modelo de *Schott*

Al aplicar el modelo de *Schott* a los datos cinéticos experimentales, se vuelve a confirmar su alta fiabilidad, dado que el coeficiente de determinación toma valores superiores al 98,41%, siguiendo los estudios de hinchamiento una cinética de segundo orden, y por tanto, la relajación de las cadenas es el factor dominante en el proceso global [1,12].

Los valores obtenidos de H_e confirman que el H1MBA/70 se hincha más en agua Milli-Q que el H1MBA/61, mientras que, tanto la presencia de sales como de nitrato potásico en el interior de la estructura, hace que el comportamiento de los sistemas 1MBA/61 y 1MBA/70 sea muy parecido.

Por otra parte, los valores de la constante de velocidad aparente en el equilibrio (K_{ap}) del sistema 1MBA/70 son, en todos los casos e independientemente del estudio, inferiores a los correspondientes para el sistema 1MBA/61, confirmando que el mayor contenido en acrilamida ralentiza el proceso de hinchamiento.

3.2.3.4. Bibliografía

- [1] M. Bocourt Povea, J. Cruz Rigñack, N. Bada Rivero, C. Peniche Covas, Síntesis y caracterización de hidrogeles biocompatibles interpenetrados de quitosana y poliacrilamida, *Rev. CENIC Ciencias Químicas*. 39 (2008) 70–74.
- [2] H. Wang, Z. Wang, B. Zhu, Preparation and properties of new non-loading and superhigh ammonium nitrate loading hydrogels, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 225–232. 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.11.004.
- [3] A.K. Bajpai, A. Giri, Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical, *Carbohydr. Polym.* 53 (2003) 271–279. 10.1016/S0144-8617(03)00071-7.
- [4] J. Bucarito, M.V. Fuentes, J.L. Prin, A. García, L. Rojas de Astudillo, E. Barrios,

- B. Rojas de Gáscue, Síntesis y uso de hidrogeles de poliacrilamida para la evaluación de metales biodisponibles en aguas intersticiales de los sedimentos del Golfo de Cariaco (Venezuela), *Rev. Iberoam. Polím.* 15 (2014) 7–20.
- [5] B. Rojas de Gáscue, M. Ramírez, A. García, R. Aguilera, M. Gabriela de Souza, J.L. Prin, L. Rojas de Astudillo, M. Murillo, H. Astudillo, F. Muñoz, L. Quintero, I. Katime, 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, *Rev. Iberoam. Polím.* 17 (2016) 1–19.
- [6] A. Ramírez, H. Astudillo, J.L. Prin, L. Moya, B. Rojas de Gáscue, Evaluación de hidrogeles de acrilamida-co-ácido itacónico en la disminución de iones de Fe con potenciales usos en plantas para tratamiento de aguas potabilizadas, *Rev. Lat. Met. Mat. S5* (2012) 32–35.
- [7] E. Orozco Guareño, S.L. Hernández, S. Gómez Salazar, E. Mendizábal, I. Katime, Estudio de hinchamiento de hidrogeles acrílicos terpoliméricos en agua y en soluciones acuosas de ión plumboso, *Rev. Mex. Ing. Química.* 10 (2011) 465–470.
- [8] M.M. Urbano-Juan, M.M. Socías-Viciana, M.D. Ureña-Amate, Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *React. Funct. Polym.* 141 (2019) 82–90. [10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007).
- [9] M. Bocourt Povea, N. Bada Rivero, W. Argüelles-Monal, C. Peniche Covas, Síntesis y caracterización de redes poliméricas interpenetradas de quitosana-poli(ácido acrílico-co-acrilamida), *Rev. CENIC Ciencias Químicas.* 40 (2009) 81–88.
- [10] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Second, Oxford University Press, Oxford, England, 1975.
- [11] J.L. Benítez, C. Lárez Velásquez, B. Rojas de Gáscue, Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 35 (2015) 242–253.

- [12] N. Martínez-Vázquez, R. del C. Antonio-Cruz, A. Álvarez-Castillo, A.M. Mendoza-Martinez, A.B. Morales-Cepeda, Swelling kinetic of hydrogels from methyl cellulose and poly(acrylamide), *Rev. Mex. Ing. Química*. 6 (2007) 337–345.

3.2.4. Estudio de la variación de los porcentajes de MBA y acrilamida

3.2.4.1. Influencia de la fuerza iónica

En las siguientes figuras, se presentan las cinéticas de hinchamiento a 25°C en agua Milli-Q y en solución salina correspondientes a los sistemas 1MBA/61 y 1,5MBA/65. La **Tabla 1** muestra las velocidades lineales iniciales y los porcentajes de hinchamiento medidos a las 48 horas de ambos sistemas.

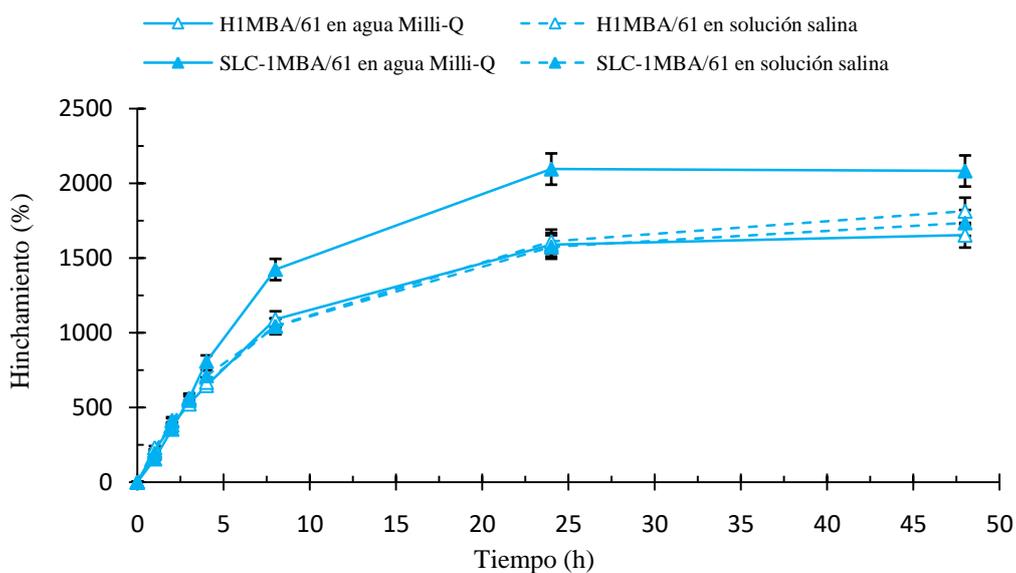


Figura 1. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los H1MBA/61 y SLC-1MBA/61.

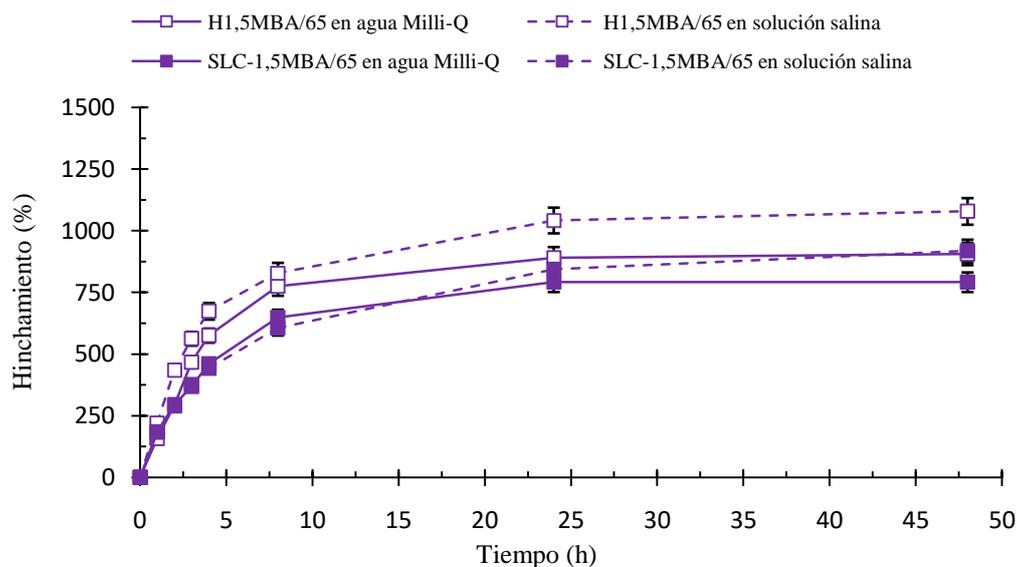


Figura 2. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los H1,5MBA/65 y SLC-1,5MBA/65.

Tabla 1. Porcentajes de hinchamiento a las 48 horas y velocidades lineales iniciales de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>H (%)</i>	<i>V_i (h⁻¹)</i>	<i>R² (%)</i>
H1MBA/61	Agua Milli-Q	1653	1,45	99,48
	Solución salina	1814	1,45	99,23
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	2084	2,16	99,68
	Solución salina	1736	1,70	98,95
H1,5MBA/65	Agua Milli-Q	907	1,42	99,32
	Solución salina	1079	1,48	97,50
SLC-1,5MBA/65	Agua Milli-Q	792	0,90	99,43
	Solución salina	918	0,86	98,97

A la vista de la **Tabla 1** y de las figuras anteriores, se puede observar que hay una diferencia notable entre los porcentajes de hinchamiento de los sistemas 1,5MBA/65 y 1MBA/61, siendo en todos los casos el sistema 1MBA/61 el que presenta mayores valores de H , independientemente del medio de estudio.

En relación con la presencia de sales, se puede apreciar cómo las mismas dan lugar a un aumento en el grado de hinchamiento, tal y como se ha observado e indicado también en los apartados 3.2.2.1 y 3.2.3.1.

Los datos relacionados con las velocidades lineales iniciales ponen de manifiesto que los hidrogeles, en general, presentan valores muy similares entre sí, sin verse apenas afectados por la fuerza iónica del medio en las primeras horas del estudio cinético. En cambio, los SLC-1,5MBA/65 presentan valores muy inferiores respecto a los SLC-1MBA/61.

Al comparar los resultados obtenidos de los hidrogeles con sus respectivos SLCs, cabe destacar que la presencia de iones nitrato y potasio en los sistemas 1,5MBA/65 disminuye tanto las V_i como los grados de hinchamiento en ambos medios.

Conviene resaltar que, aumentar las cantidades de agente entrecruzante y acrilamida conlleva un mayor grado de entrecruzamiento y una mayor densidad de la red polimérica. Así, el grado de hinchamiento de los sistemas 1,5MBA/65 disminuye por la mayor dificultad que presentan las moléculas de agua para acceder al interior de la estructura reticular [1–8].

En relación con la influencia de la fuerza iónica en el proceso de hinchamiento, el incremento de los valores de H en todos los sistemas se debe a la interrupción del *entrecruzamiento adicional* por enlaces de hidrógeno causada por el apantallamiento que generan las sales del medio, permitiendo de esta manera, la entrada de un mayor número de moléculas de agua [9,10].

3.2.4.2. *Influencia del pH*

En este apartado, se muestran las figuras correspondientes a los estudios de hinchamiento a 25°C de los sistemas 1MBA/61 y 1,5MBA/65 a los diferentes pH seleccionados, además de los H medidos a las 48 horas y las V_i en la **Tabla 2**.

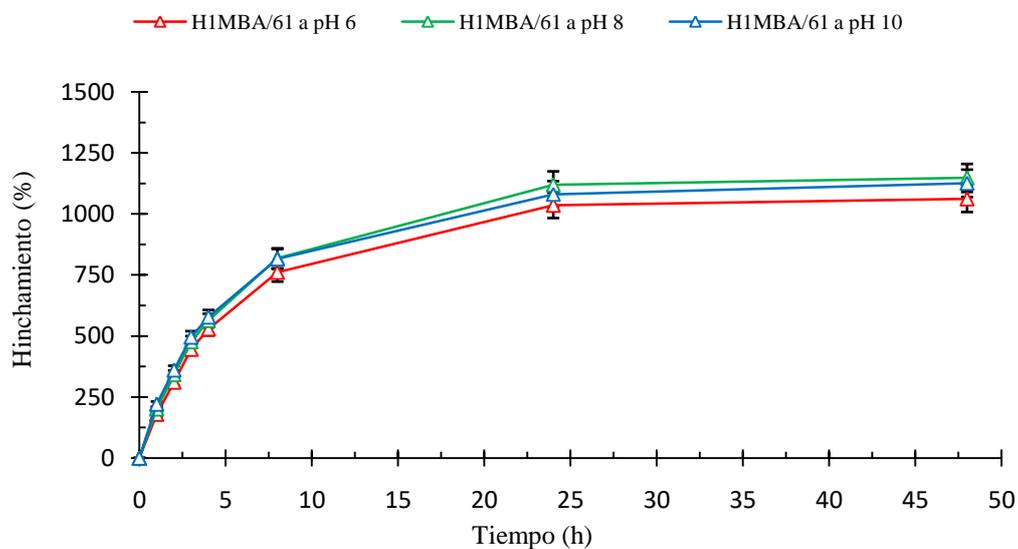


Figura 3. Cinéticas de hinchamiento de los H1MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

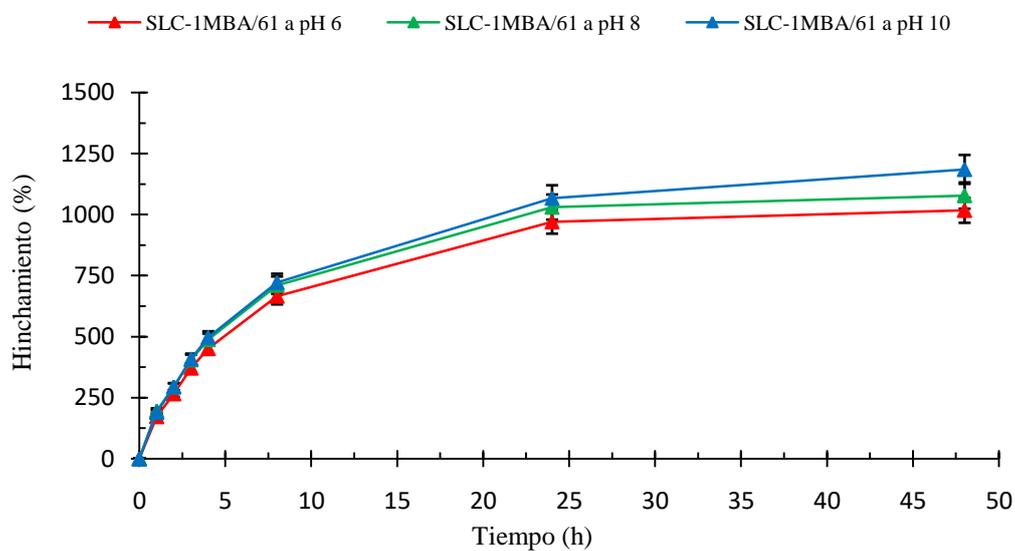


Figura 4. Cinéticas de hinchamiento de los SLC-1MBA/61 obtenidas a diferentes pH.

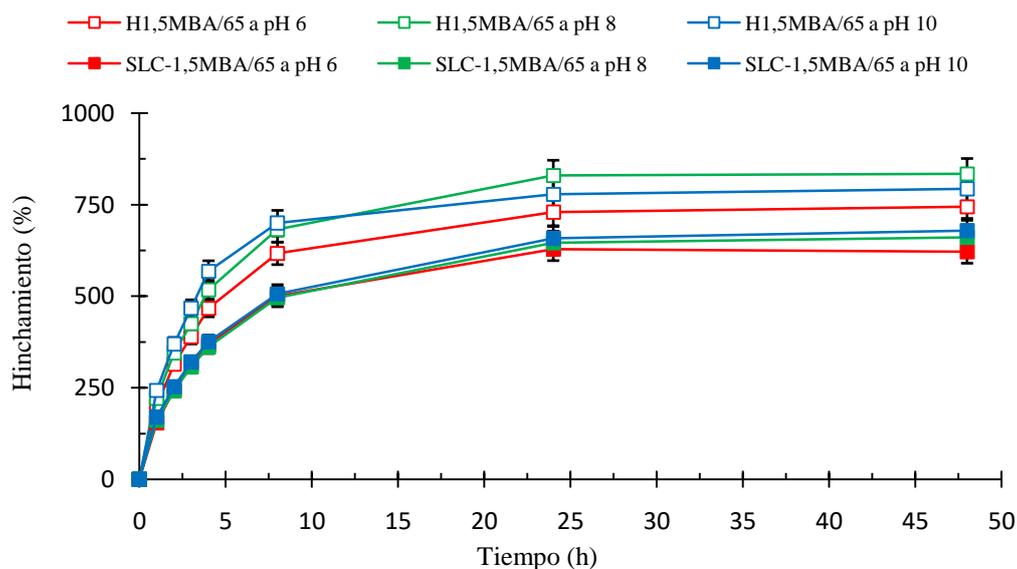


Figura 5. Cinéticas de hinchamiento de los H1,5MBA/65 y SLC-1,5MBA/65 obtenidas a diferentes pH.

Tabla 2. Porcentajes de hinchamiento a las 48 horas y velocidades lineales iniciales de hinchamiento a diferentes pH.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>pH</i>	<i>H (%)</i>	<i>V_i (h⁻¹)</i>	<i>R² (%)</i>
H1MBA/61	6	1062	1,18	98,95
	8	1148	1,22	98,95
	10	1126	1,21	98,74
SLC-1MBA/61	6	1017	0,94	99,73
	8	1078	0,99	99,69
	10	1185	1,04	99,72
H1,5MBA/65	6	745	0,88	98,93
	8	835	0,97	99,18
	10	794	1,07	99,65
SLC-1,5MBA/65	6	622	0,72	98,84
	8	661	0,67	99,28
	10	679	0,68	99,13

A la vista de las figuras anteriores, se puede apreciar que los sistemas 1,5MBA/65 presentan un comportamiento cinético muy similar a los sistemas 1MBA/61, aunque su capacidad para absorber moléculas de agua es claramente inferior.

De los datos mostrados en la **Tabla 2**, se puede comprobar no sólo que los valores de H para los sistemas 1,5MBA/65 son menores que los correspondientes para los sistemas 1MBA/61, sino además, que los valores de las velocidades lineales iniciales también son inferiores. Esto queda justificado en base a los mayores grado de entrecruzamiento y densidad reticular que presentan estos sistemas al aumentar las cantidades de MBA y acrilamida, respectivamente.

En relación con el aumento del pH del medio, se observa que la capacidad de hinchamiento de los H1,5MBA/65 y SLC-1,5MBA/65 apenas se ve afectada, al igual que el sistema 1MBA/61. Este hecho se podría justificar dadas la menor flexibilidad y la mayor cantidad de *entrecruzamientos adicionales* por enlaces de hidrógeno que presentan sus cadenas poliméricas, que limitan su expansión [9].

Por otra parte, al comparar los valores obtenidos de H y V_i entre los H1,5MBA/65 y los SLC-1,5MBA/65, se aprecia una disminución de los mismos en los sistemas con nitrato potásico, confirmando el efecto ya descrito que ejercen estos iones en estos sistemas.

3.2.4.3. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de hinchamiento

Los parámetros que se muestran en las **Tablas 3 y 4**, son el resultado de ajustar linealmente los datos experimentales de hinchamiento en los estudios de fuerza iónica y pH a los modelos de *Fick* y *Schott*.

Tabla 3. Parámetros de los modelos de *Fick* y *Schott*: influencia de la fuerza iónica.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>Modelo de Fick</i>				<i>Modelo de Schott</i>			
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ² (%)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>R</i> ² (%)	<i>H_e</i> (%)	<i>K_{ap}</i> (h ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)
H1MBA/61	Agua Milli-Q	0,81	0,33	99,88	0,09	99,87	1957	2,55	99,52
	Solución salina	0,77	0,35	99,84	0,08	99,81	2146	2,52	99,97
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	1,18	0,19	99,97	0,19	99,93	2494	3,22	98,41
	Solución salina	0,94	0,28	99,19	0,14	99,17	2045	2,55	99,80
H1,5MBA/65	Agua Milli-Q	0,95	0,27	99,65	0,14	99,38	989	2,73	99,56
	Solución salina	0,80	0,34	98,70	0,10	98,54	1161	3,50	99,92
SLC-1,5MBA/65	Agua Milli-Q	0,65	0,40	99,79	0,08	99,69	860	2,54	99,81
	Solución salina	0,64	0,42	99,93	0,08	99,90	1014	2,03	99,98

Tabla 4. Parámetros de los modelos de *Fick* y *Schott*: influencia del pH.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>pH</i>	<i>Modelo de Fick</i>				<i>Modelo de Schott</i>			
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ² (%)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>R</i> ² (%)	<i>H_e</i> (%)	<i>K_{ap}</i> (h ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)
H1MBA/61	6	0,79	0,34	99,74	0,09	99,48	1190	2,36	99,80
	8	0,76	0,36	99,80	0,08	99,61	1285	2,58	99,82
	10	0,71	0,38	99,77	0,07	99,56	1242	2,78	99,93
SLC-1MBA/61	6	0,70	0,38	99,68	0,09	99,72	1160	1,91	99,83
	8	0,66	0,40	99,56	0,08	99,63	1220	2,14	99,84
	10	0,70	0,38	99,76	0,09	99,78	1355	1,98	99,96
H1,5MBA/65	6	0,61	0,43	99,84	0,06	99,84	794	2,85	99,94
	8	0,60	0,43	99,83	0,06	99,78	894	3,10	99,90
	10	0,61	0,43	99,94	0,06	99,89	833	3,96	99,95
SLC-1,5MBA/65	6	0,63	0,42	99,90	0,08	99,87	672	2,17	99,82
	8	0,58	0,44	100	0,06	100	718	1,95	99,91
	10	0,58	0,45	99,99	0,06	99,98	735	2,04	99,94

a) Modelo de *Fick*

Todos los valores obtenidos del coeficiente de determinación son superiores al 98,54%, por lo que además de presentar muy buena fiabilidad, se puede confirmar que este modelo sigue una cinética de primer orden en las 4 primeras horas de los estudios de hinchamiento.

Los valores obtenidos del exponente de difusión para todos los sistemas independientemente de la fuerza iónica y el pH, están comprendidos entre 0,5 y 1, indicando un mecanismo de transporte *No Fickiano*, excepto para el SLC-1MBA/61 en agua Milli-Q (**Tabla 3**), que, como ya se ha indicado a lo largo de esta memoria, presenta el mecanismo *Supercaso II*. Conviene resaltar que, la difusión del medio es el factor limitante en el proceso de hinchamiento para los sistemas 1,5MBA/65, ya que los valores de n son próximos a 0,5, salvo en el caso del H1,5MBA/65 al estudiar la influencia de la fuerza iónica, donde predomina el proceso de relajación de las cadenas poliméricas (**Tabla 3**).

En relación con los resultados obtenidos para la constante de difusión (k), se puede observar que sus valores son, en general, ligeramente superiores en el sistema 1,5MBA/65, poniendo de manifiesto sus mayores grado de entrecruzamiento y densidad de reticulación [11,12].

Por último, y atendiendo a los valores que toma el parámetro D , se observa que apenas presentan diferencias significativas al estudiar la influencia tanto de la fuerza iónica como del pH del medio.

b) Modelo de *Schott*

Todos los valores obtenidos para el coeficiente de determinación son superiores al 98,41%, confirmándose, por un lado, la alta fiabilidad del ajuste lineal, y por el otro, que la relajación de las cadenas poliméricas es el factor dominante en el proceso global [6,13].

Atendiendo a los valores que toma el porcentaje de hinchamiento en equilibrio, se puede comprobar que los obtenidos con el modelo de *Schott* son superiores a los medidos a las 48 horas (**Tablas 1 y 2**). No obstante, la tendencia general observada permite confirmar todo lo indicado anteriormente con respecto al aumento de las cantidades de MBA y acrilamida y a las influencias que ejercen la fuerza iónica y el pH.

Por último, el análisis de los valores correspondientes a la constante de velocidad aparente en el equilibrio, indicados en las **Tablas 3 y 4**, permite comprobar cómo para el H1,5MBA/65, sus valores son superiores respecto al H1MBA/61 independientemente del estudio realizado, no observándose una tendencia clara en los SLC-1,5MBA/65. Teniendo en cuenta la mayor hidrofilia del H1,5MBA/65 al presentar un mayor número de grupos amida, se ve favorecida la entrada de las moléculas de agua hacia el interior de la red polimérica. Sin embargo, dada su mayor rigidez estructural, su capacidad de hinchamiento es, a la vez, limitada.

3.2.4.4. *Bibliografía*

- [1] M.A. Radwan, O. Al-Sweasy, M.A. Sadek, H.A. Elazab, Investigating the agricultural applications of acryl amide based hydrogel, *Int. J. Eng. Technol.* 7 (2018) 168–171. 10.14419/ijet.v7i4.29.21711.
- [2] S. Ganguly, N.C. Das, Water uptake kinetics and control release of agrochemical fertilizers from nanoclay-assisted semi-interpenetrating sodium acrylate-based hydrogel, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 56 (2017) 744–761. 10.1080/03602559.2016.1233268.
- [3] B. Rojas de Gáscue, M. Ramírez, A. García, R. Aguilera, M. Gabriela de Souza, J.L. Prin, L. Rojas de Astudillo, M. Murillo, H. Astudillo, F. Muñoz, L. Quintero, I. Katime, 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, *Rev. Iberoam. Polím.* 17 (2016) 1–19.
- [4] G.C. Santos, R.R. Janot Pacheco, M.E.S.R. Silva, R.G. Sousa, R.F.S. Freitas, Comparison of crosslinking agents on the swelling capacities of hydrogels based on acrylamide and sodium methacrylate, Porto de Galinhas, PE, Brazil, 2014.
- [5] S. Bennour, F. Louzri, Study of swelling properties and thermal behavior of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-maleic acid) based hydrogels, *Adv. Chem.* 2014 (2014) 1–10. 10.1155/2014/147398.
- [6] M. Bocourt Povea, J. Cruz Rigñack, N. Bada Rivero, C. Peniche Covas, Síntesis y caracterización de hidrogeles biocompatibles interpenetrados de quitosana y poliacrilamida, *Rev. CENIC Ciencias Químicas.* 39 (2008) 70–74.

- [7] H. Wang, Z. Wang, B. Zhu, Preparation and properties of new non-loading and superhigh ammonium nitrate loading hydrogels, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 225–232. 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.11.004.
- [8] A.K. Bajpai, A. Giri, Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical, *Carbohydr. Polym.* 53 (2003) 271–279. 10.1016/S0144-8617(03)00071-7.
- [9] M.M. Urbano-Juan, M.M. Socías-Viciana, M.D. Ureña-Amate, Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *React. Funct. Polym.* 141 (2019) 82–90. 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007.
- [10] S. Li, H. Huang, M. Tao, X. Liu, T. Cheng, Frontal polymerization preparation of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/activated carbon composite hydrogels for dye removal, *J. Appl. Polym. Sci.* (2013) 3737–3745. 10.1002/app.39139.
- [11] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Second, Oxford University Press, Oxford, England, 1975.
- [12] J.L. Benítez, C. Lárez Velásquez, B. Rojas de Gáscue, Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico, *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 35 (2015) 242–253.
- [13] N. Martínez-Vázquez, R. del C. Antonio-Cruz, A. Álvarez-Castillo, A.M. Mendoza-Martinez, A.B. Morales-Cepeda, Swelling kinetic of hydrogels from methyl cellulose and poly(acrylamide), *Rev. Mex. Ing. Química.* 6 (2007) 337–345.

3.3. ESTUDIO DEL PROCESO DE LIBERACIÓN DE IONES NITRATO

3.3.1. Validación del método analítico

3.3.1.1. Límites de detección y cuantificación

En la **Tabla 1**, se muestran los resultados obtenidos tanto para los parámetros estadísticos calculados con las **Ecuaciones 8** y **9** del apartado 2.5.1.2a (la media y la desviación estándar o típica de las señales cromatográficas medidas para los blancos) como para los *límites de detección y cuantificación* calculados a partir de las **Ecuaciones 6** y **7** del mismo apartado, cuando se inyectaron 10 blancos analíticos independientes de 5mL de agua Milli-Q cada uno en el cromatógrafo iónico.

Tabla 1. Parámetros estadísticos y *límites de detección y cuantificación*.

<i>Blancos analíticos independientes</i>	
n	10
\bar{x}_b	$7,16 \cdot 10^{-3} \mu\text{S} \cdot \text{min}$
S_b	$4,70 \cdot 10^{-3} \mu\text{S} \cdot \text{min}$
C_{LD}	0,6176ppm
C_{LC}	1,0967ppm

3.3.1.2. Linealidad

En la siguiente tabla, se muestran los parámetros característicos de la *recta de calibración* utilizada:

Tabla 2. Parámetros de la *recta de calibración*.

<i>Recta de calibración</i>	
Pendiente (a)	$(0,0687 \pm 0,0011)(\mu\text{S} \cdot \text{min})/\text{ppm}$
Ordenada en el origen (b)	$(-0,0212 \pm 0,0314)\mu\text{S} \cdot \text{min}$
Ecuación de la recta	$y = 0,0687x - 0,0212$
Coefficiente de determinación (R^2)	99,79%

Los resultados obtenidos en la **Tabla 2** ponen de manifiesto que el coeficiente de determinación es superior al 99%, indicando, por tanto, que el método analítico descrito en el rango de concentración seleccionado sigue una tendencia lineal con una fiabilidad muy buena.

3.3.2. Influencia de la fuerza iónica

Con el objetivo de comparar los perfiles de liberación de los sistemas objeto de estudio, en las siguientes figuras se presentan las cinéticas de liberación de iones nitrato hasta las 48 horas en agua Milli-Q y en solución salina a 25°C. Por otra parte, dado que los mayores porcentajes de liberación (L) se producen a lo largo de las primeras 4 horas, dentro de cada figura se muestra una ampliación que nos permite analizar con más detalle el comportamiento de estos formulados. Por último, en la **Tabla 1** se muestran los valores de L correspondientes a las primeras horas de los ensayos, en las que tienen lugar la mayor velocidad y el máximo de liberación.

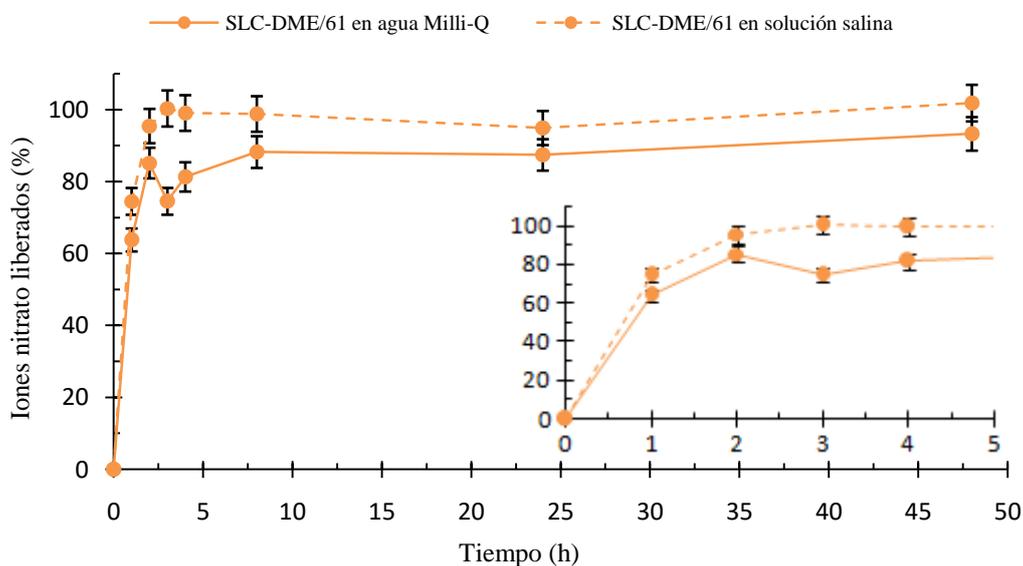


Figura 1. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q y solución salina de los SLC-DME/61.

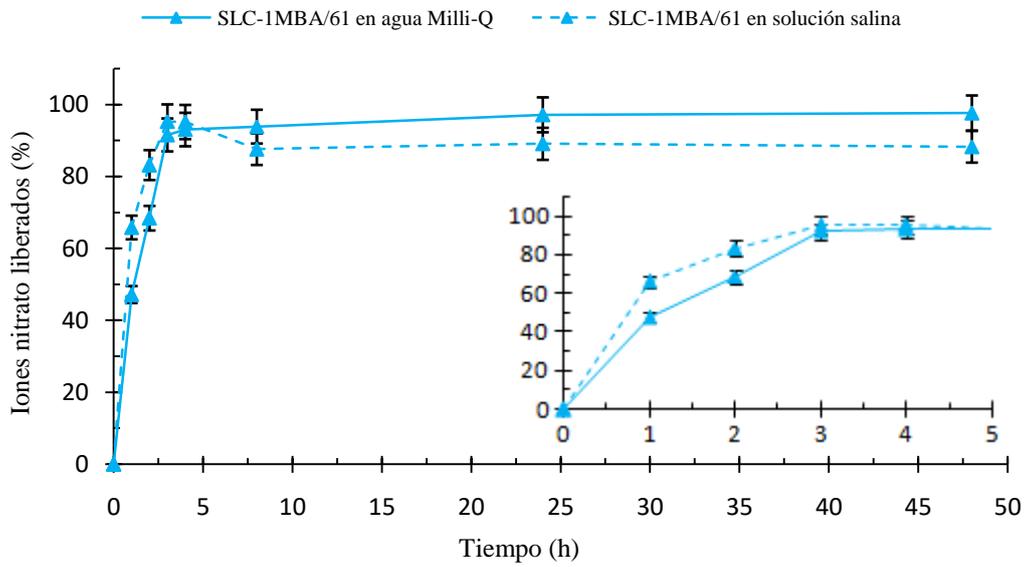


Figura 2. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q y solución salina de los SLC-1MBA/61.

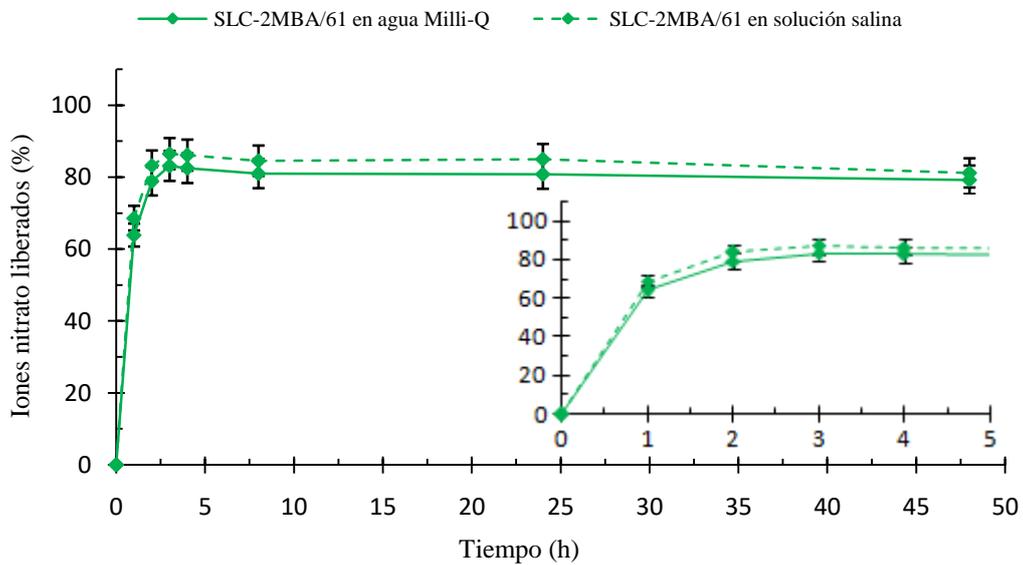


Figura 3. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q y solución salina de los SLC-2MBA/61.

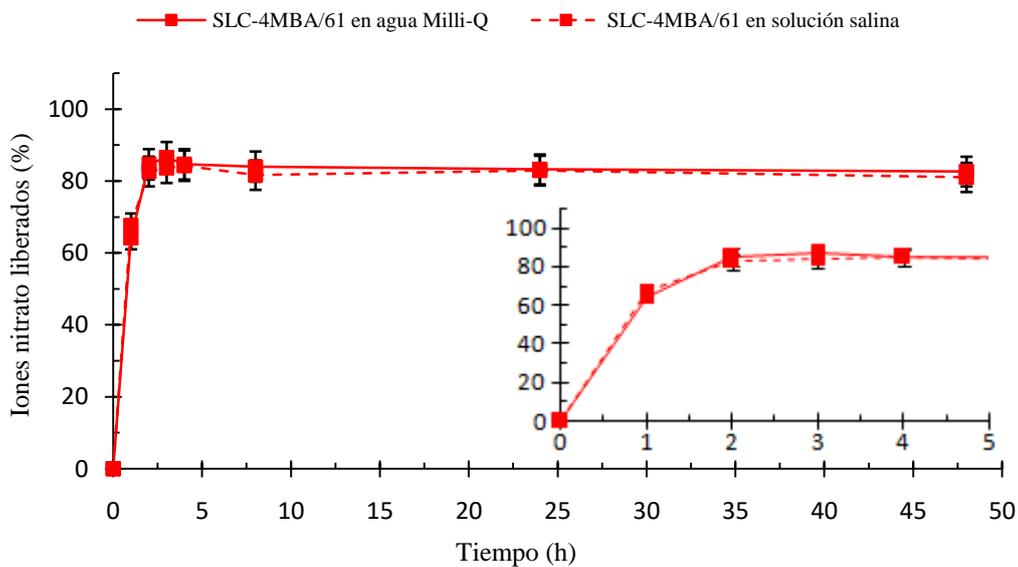


Figura 4. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q y solución salina de los SLC-4MBA/61.

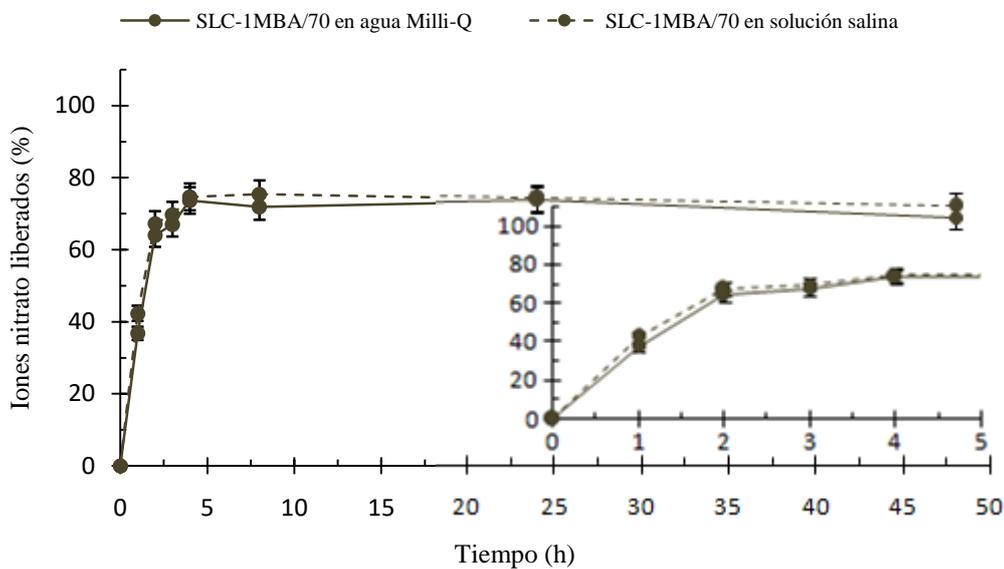


Figura 5. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q y solución salina de los SLC-1MBA/70.

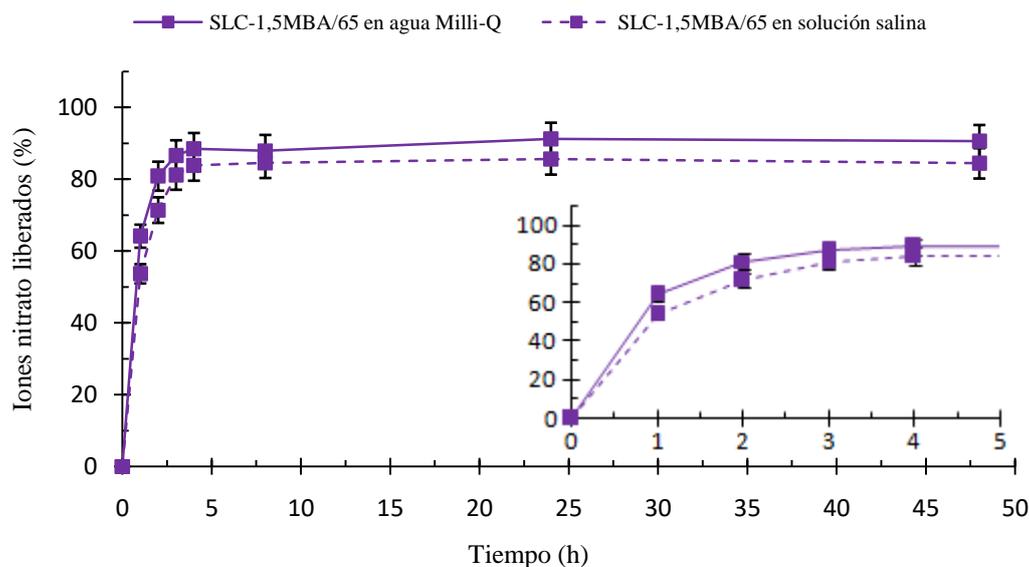


Figura 6. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q y solución salina de los SLC-1,5MBA/65.

Tabla 1. Porcentajes de liberación en agua Milli-Q y solución salina.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>L 1h (%)</i>	<i>L 2h (%)</i>	<i>L 3h (%)</i>	<i>L 4h (%)</i>	<i>L 48h (%)</i>
SLC-DME/61	Agua Milli-Q	63,81	85,19	74,55	81,33	93,29
	Solución salina	74,54	95,47	100,35	99,10	101,84
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	47,20	68,43	91,57	93,07	97,66
	Solución salina	65,84	83,20	95,30	95,16	88,28
SLC-2MBA/61	Agua Milli-Q	63,88	78,82	83,08	82,45	79,24
	Solución salina	68,58	83,22	86,52	86,10	81,15
SLC-4MBA/61	Agua Milli-Q	64,25	84,68	86,57	84,68	82,66
	Solución salina	67,63	82,68	83,68	84,29	81,04
SLC-1MBA/70	Agua Milli-Q	36,72	63,94	66,96	73,61	68,57
	Solución salina	42,28	67,27	69,75	74,61	71,62
SLC-1,5MBA/65	Agua Milli-Q	64,14	80,86	86,54	88,46	90,58
	Solución salina	53,66	71,41	81,13	83,78	84,43

A la vista de las figuras anteriores, se puede apreciar que las cinéticas de liberación de los SLCs presentan grandes similitudes, pudiéndose distinguir en todas ellas dos fases: una primera, muy rápida, caracterizada por altas pendientes y

comprendida en el intervalo de las 4 primeras horas y otra segunda, más lenta, hasta las 48 horas.

En la primera fase, que se puede visualizar en las ampliaciones que presenta cada figura, se comprueba cómo todos los SLCs liberan una gran cantidad de iones nitrato en la primera hora, siendo este intervalo de tiempo el que presenta la mayor velocidad de liberación.

Con el objetivo de comprobar si los altos porcentajes de liberación de la primera hora se deben, no sólo a la liberación de iones nitrato, sino también a la disolución de los cristales de nitrato potásico adheridos a la superficie de estos SLCs (**Figuras 16c, 17 y 18** del apartado 3.1.3.1), se procedió a realizar un estudio de lavado, tal y como se indica en el apartado 2.5, mostrándose los resultados obtenidos en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Porcentajes de iones nitrato lavados.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Iones nitrato (%)</i>
SLC-DME/61	28,89
SLC-1MBA/61	25,25
SLC-2MBA/61	28,54
SLC-4MBA/61	29,36
SLC-1MBA/70	13,98
SLC-1,5MBA/65	25,25

A la vista de la tabla, se puede observar que los porcentajes de iones nitrato lavados para todos los SLCs son muy similares entre sí (25-30%), excepto para el SLC-1MBA/70, que presenta el valor más bajo (14%).

Es interesante resaltar que, el sistema polimérico con mayor cantidad de acrilamida es el que presenta la menor cantidad de iones nitrato adheridos a su superficie.

Conviene destacar la importancia de este estudio de lavado, ya que no sólo brinda información en cuanto al porcentaje de los iones nitrato que se encuentran

adheridos a la superficie de los sistemas poliméricos, sino también de la cantidad de iones nitrato que contiene cada SLC.

En este sentido, se podría asegurar que la eficacia en la encapsulación de los iones nitrato se encuentra en torno al 70-75%, salvo para el SLC-1MBA/70, que presenta un 86%.

Esta gran diferencia en el contenido de iones nitrato se justificaría por el mayor número de grupos amida y la gran elongación de las cadenas poliméricas que presenta el SLC-1MBA/70, que le permitirían la formación de un mayor número de enlaces de hidrógeno entre los grupos funcionales de la estructura reticular y los iones nitrato, dando como resultado un porcentaje de retención superior.

Un análisis más detallado de los perfiles de liberación en esta primera fase muestra que la mayoría de los SLCs experimentan una ligera caída del porcentaje de liberación en las primeras horas de los estudios cinéticos, no observándose esta tendencia en el SLC-1MBA/61 en agua Milli-Q (**Figura 2**), el SLC-1MBA/70 en solución salina (**Figura 5**) y el SLC-1,5MBA/65 en ambos medios (**Figura 6**).

No obstante, conviene resaltar el comportamiento que presenta el SLC-DME/61 en agua Milli-Q (**Figura 1**): En este sistema, se puede observar una disminución muy acusada y en torno a un 10% de los porcentajes de liberación entre la segunda y la tercera horas, aumentando posteriormente la liberación de iones nitrato de forma gradual hasta alcanzar, con un 93,29%, la cantidad máxima liberada a las 48 horas [1].

Este comportamiento, aparentemente anómalo, podría deberse a un proceso de absorción de iones nitrato que coincide con el aumento tan significativo de la velocidad de hinchamiento a las 2 horas que experimenta este mismo SLC, el cual se debe a la entrada de una gran cantidad de moléculas de agua, tal y como se muestra en la siguiente figura:

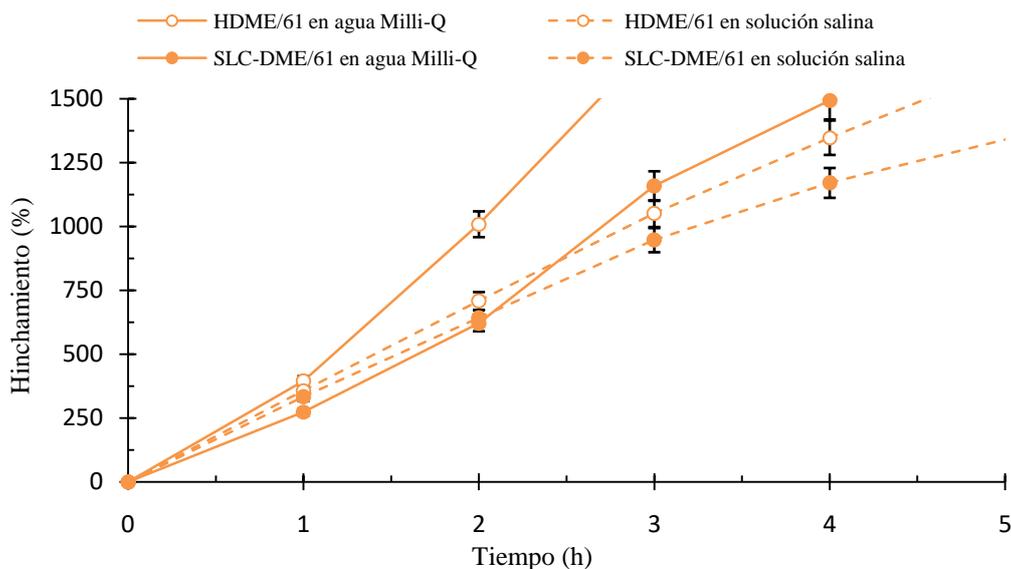


Figura 7. Cinéticas de hinchamiento en agua Milli-Q y solución salina de los HDME/61 y SLC-DME/61 hasta las 5 horas.

Estas moléculas de agua no sólo impiden la salida de los iones nitrato desde el interior de la red polimérica, sino que también arrastran con ellas los iones nitrato presentes en el medio [2]. Es a partir de la tercera hora y debido al gradiente de concentración, cuando los iones nitrato contenidos en la estructura del SLC comienzan nuevamente su difusión hacia el medio acuoso.

Según los datos experimentales de la **Tabla 1**, se observa que la mayoría de los sistemas, en los dos medios estudiados, liberan prácticamente la máxima cantidad de iones nitrato a las 3 horas.

En relación con la influencia del tipo de agente entrecruzante sobre la liberación de los iones nitrato, en las **Figuras 8 y 9** se muestran conjuntamente las cinéticas de liberación de los SLC-DME/61 y SLC-1MBA/61 en los dos medios estudiados hasta las 5 y 48 horas, respectivamente.

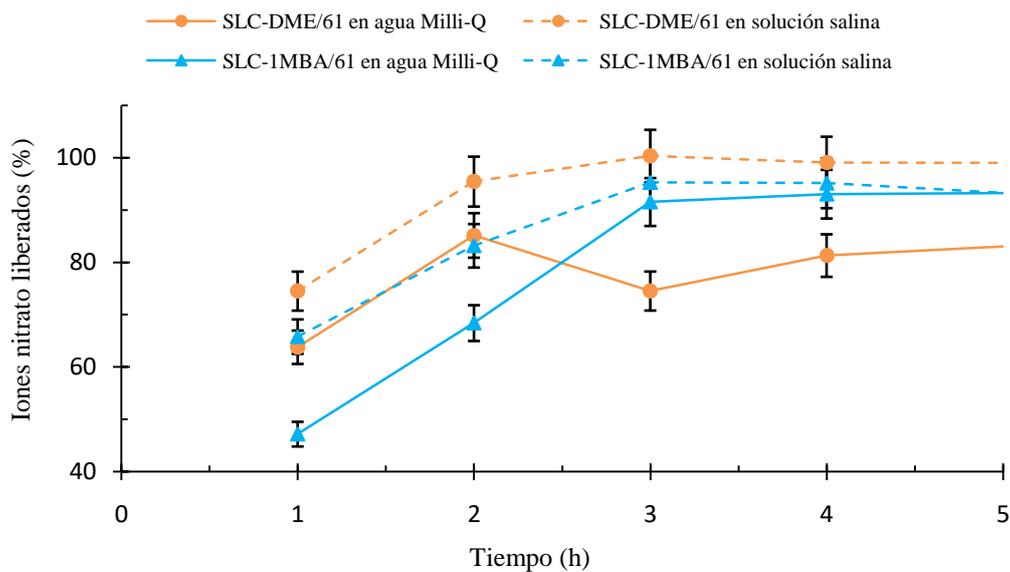


Figura 8. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q y solución salina de los SLC-DME/61 y SLC-1MBA/61 hasta las 5 horas.

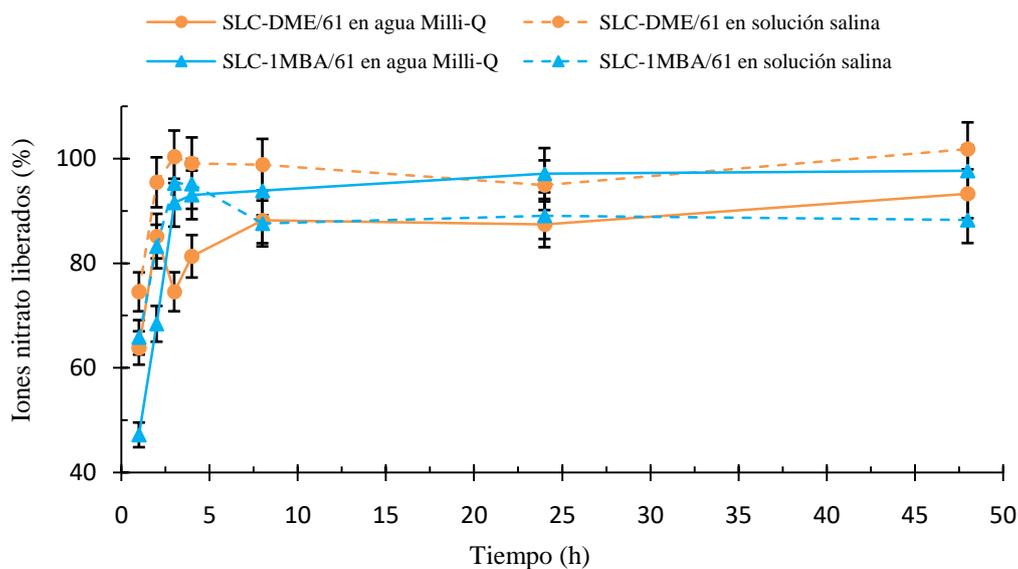


Figura 9. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q y solución salina de los SLC-DME/61 y SLC-1MBA/61.

Como se puede observar, el SLC-DME/61, independientemente del medio, libera la mayor cantidad de iones nitrato en las 2 primeras horas. Por otra parte, debido al fenómeno de entrada masiva de moléculas de agua indicado anteriormente, es a partir de la tercera hora cuando el SLC-DME/61 en agua Milli-Q ralentiza su liberación en relación al SLC-1MBA/61 en el mismo medio. La mayor apertura de la red polimérica

de los sistemas que contienen DME podría justificar los mayores porcentajes de liberación que presentan.

En relación con la influencia de la fuerza iónica del medio, a la vista de las figuras anteriores, se observa que la presencia de sales en el medio aumenta los porcentajes de liberación, aunque en el caso de los SLC-1MBA/61 a partir de las 4 horas, debido al proceso de absorción de iones nitrato, la cantidad liberada es inferior. Por otra parte, hay que destacar que en los dos medios estudiados, los porcentajes de liberación en el SLC-DME/61 son superiores a los SLC-1MBA/61.

Si bien se observa que las sales ejercen una mayor influencia sobre los sistemas con DME en comparación con los SLC-1MBA/61, los valores de L para los SLC-DME/61 sólo difieren, aproximadamente, en un 10%, mientras que en el sistema que contiene MBA, estos valores se incrementan en torno a un 20% durante las 3 primeras horas del estudio cinético (**Tabla 1**).

En las **Figuras 10 a 13**, aparecen representados los perfiles cinéticos correspondientes a los estudios de la influencia de la cantidad de MBA y/o acrilamida en agua Milli-Q y medio salino hasta las 5 y 48 horas.

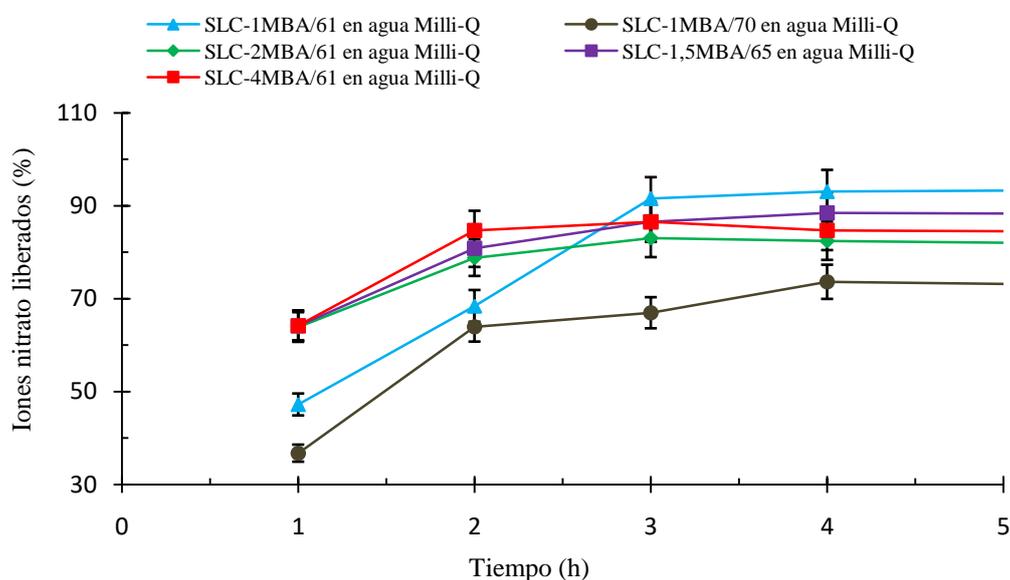


Figura 10. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q de los SLC-1MBA/61, SLC-2MBA/61, SLC-4MBA/61, SLC-1MBA/70 y SLC-1,5MBA/65 hasta las 5 horas.

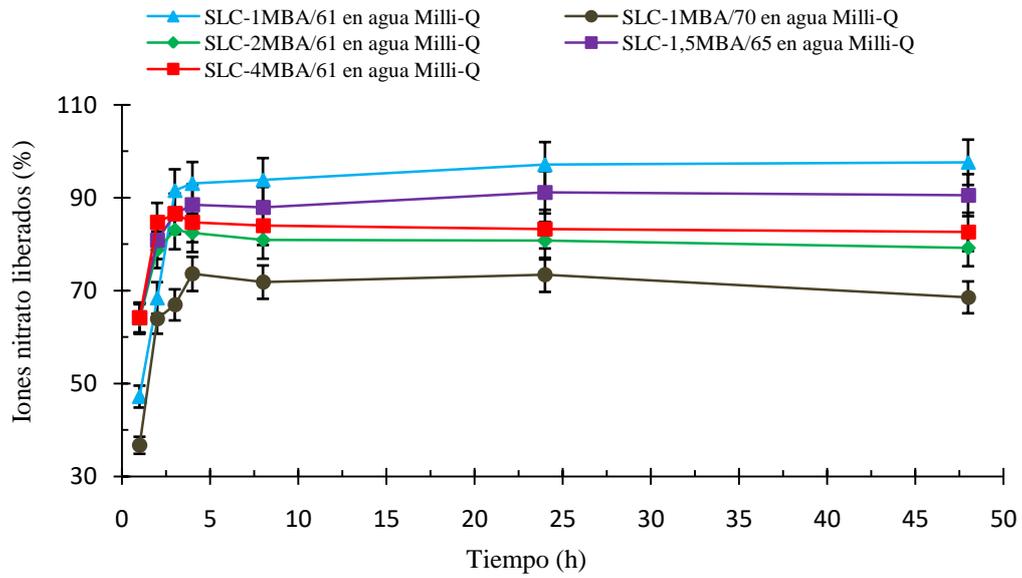


Figura 11. Cinéticas de liberación en agua Milli-Q de los SLC-1MBA/61, SLC-2MBA/61, SLC-4MBA/61, SLC-1MBA/70 y SLC-1,5MBA/65.

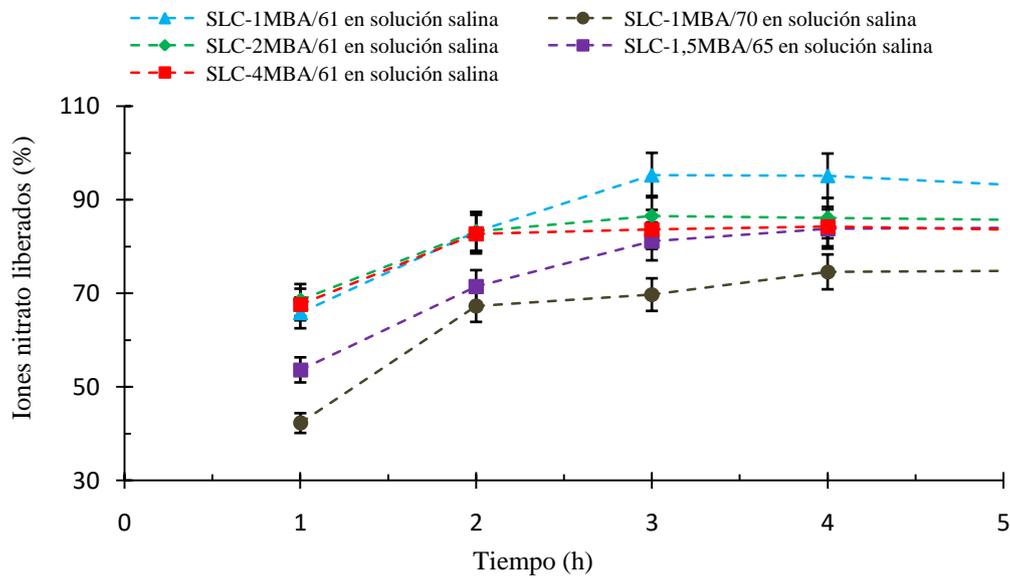


Figura 12. Cinéticas de liberación en solución salina de los SLC-1MBA/61, SLC-2MBA/61, SLC-4MBA/61, SLC-1MBA/70 y SLC-1,5MBA/65 hasta las 5 horas.

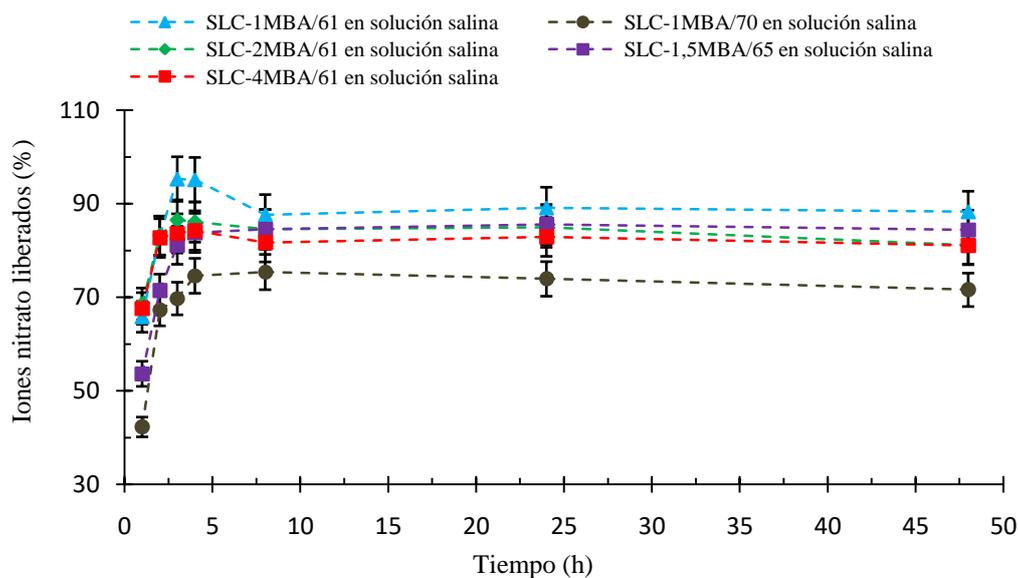


Figura 13. Cinéticas de liberación en solución salina de los SLC-1MBA/61, SLC-2MBA/61, SLC-4MBA/61, SLC-1MBA/70 y SLC-1,5MBA/65.

A la vista de las figuras anteriores, se puede apreciar cómo, por un lado y de forma general, los valores de L del SLC-1MBA/61 son superiores a los correspondientes para los demás sistemas, y por el otro, que los porcentajes de liberación del SLC-1MBA/70 son, en todo el intervalo de tiempo estudiado y en ambos medios, inferiores, presentando el resto de sistemas un comportamiento intermedio.

Teniendo en cuenta que, aumentar la cantidad de uno de los monómeros tiene como resultado una mayor densidad reticular, y que incrementar la cantidad de acrilamida retiene una mayor cantidad de iones nitrato por la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos amida, la salida de los iones nitrato desde el interior de la red polimérica hacia el medio se ve muy obstaculizada, lo que conlleva a la disminución de los porcentajes de liberación del SLC-1MBA/70 [3].

En la **Figura 10**, se puede observar que el sistema SLC-1MBA/61, que tiene una estructura polimérica más abierta, es el que presenta la velocidad de liberación más alta en medio acuoso.

De la misma manera que ocurre con el hinchamiento, las restricciones que sufren las cadenas poliméricas por los mayores grado de entrecruzamiento y densidad reticular que presentan los sistemas con mayores cantidades de MBA y acrilamida, que dan lugar a una mayor rigidez estructural, no sólo dificultan la entrada de las moléculas de agua,

sino también la salida de los iones nitrato que se encuentran en el interior de las estructuras, teniendo como consecuencia la disminución de sus porcentajes de liberación [3–5].

Por último, aunque la similitud morfológica de los iones nitrato con los iones SO_4^{2-} y CO_3^{2-} presentes en el medio salino podría favorecer su liberación por procesos de intercambio iónico [6], la concentración de sales empleada en el estudio de la fuerza iónica del medio (0,006M), no parece tener una influencia clara en el proceso de liberación de iones nitrato, al menos en las condiciones empleadas en estos estudios.

3.3.2.1. Bibliografía

- [1] M.M. Urbano-Juan, M.M. Socías-Viciano, M.D. Ureña-Amate, Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *React. Funct. Polym.* 141 (2019) 82–90. 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007.
- [2] Y. Zheng, A. Wang, Nitrate adsorption using poly(dimethyl diallyl ammonium chloride)/polyacrylamide hydrogel, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 3494–3500. 10.1021/je100169r.
- [3] P. Calcagnile, T. Sibillano, C. Giannini, A. Sannino, C. Demitri, Biodegradable poly(lactic acid)/cellulose-based superabsorbent hydrogel composite material as water and fertilizer reservoir in agricultural applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 1–9. 10.1002/app.47546.
- [4] J.J. Perez, N.J. Francois, Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers, *Carbohydr. Polym.* 148 (2016) 134–142. 10.1016/j.carbpol.2016.04.054.
- [5] A. Pourjavadi, S. Sadat Afjeh, F. Seidi, H. Salimi, Preparation of acrylated agarose-based hydrogels and investigation of their application as fertilizing systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 2424–2432. 10.1002/app.34341.
- [6] W. Kong, Q. Li, X. Li, Y. Su, Q. Yue, B. Gao, A biodegradable biomass-based polymeric composite for slow release and water retention, *J. Environ. Manage.* 230 (2019) 190–198. 10.1016/j.jenvman.2018.09.086.

3.3.3. Influencia del pH

En las siguientes figuras, se presentan las cinéticas de liberación de iones nitrato hasta las 48 horas a 25°C de los SLCs en el rango de pH seleccionado (6, 8 y 10), de tal manera que en la **Figura 1** se puede analizar la influencia del tipo de agente entrecruzante (SLC-DME/61 y SLC-1MBA/61), en la **Figura 2**, el aumento de la cantidad de agente entrecruzante (SLC-1MBA/61, SLC-2MBA/61 y SLC-4MBA/61), y en la **Figura 3**, el incremento de las cantidades de MBA y/o acrilamida (SLC-1MBA/61, SLC-1MBA/70 y SLC-1,5MBA/65).

Además, en las figuras también se muestran las ampliaciones hasta las 4 primeras horas de los distintos estudios cinéticos realizados para poder comparar el comportamiento de estos SLCs más detalladamente respecto al efecto que ejerce el pH en la liberación de los iones nitrato.

Así mismo, la **Tabla 1** resume los porcentajes de liberación de dichas cinéticas que se corresponden con los intervalos de tiempo donde se producen la mayor velocidad y el máximo de liberación.

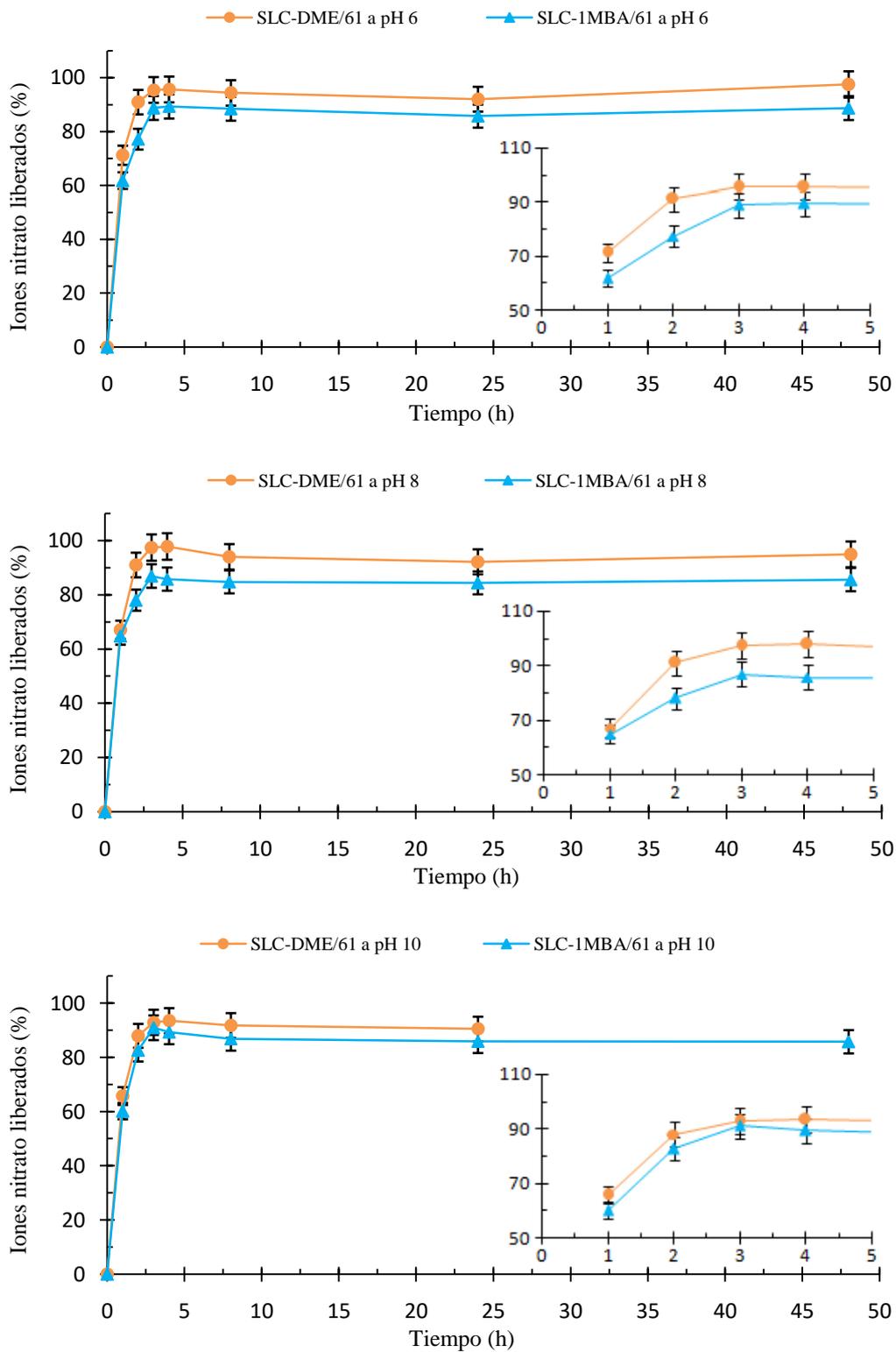


Figura 1. Cinéticas de liberación de los SLC-DME/61 y SLC-1MBA/61 obtenidas a pH 6, 8 y 10.

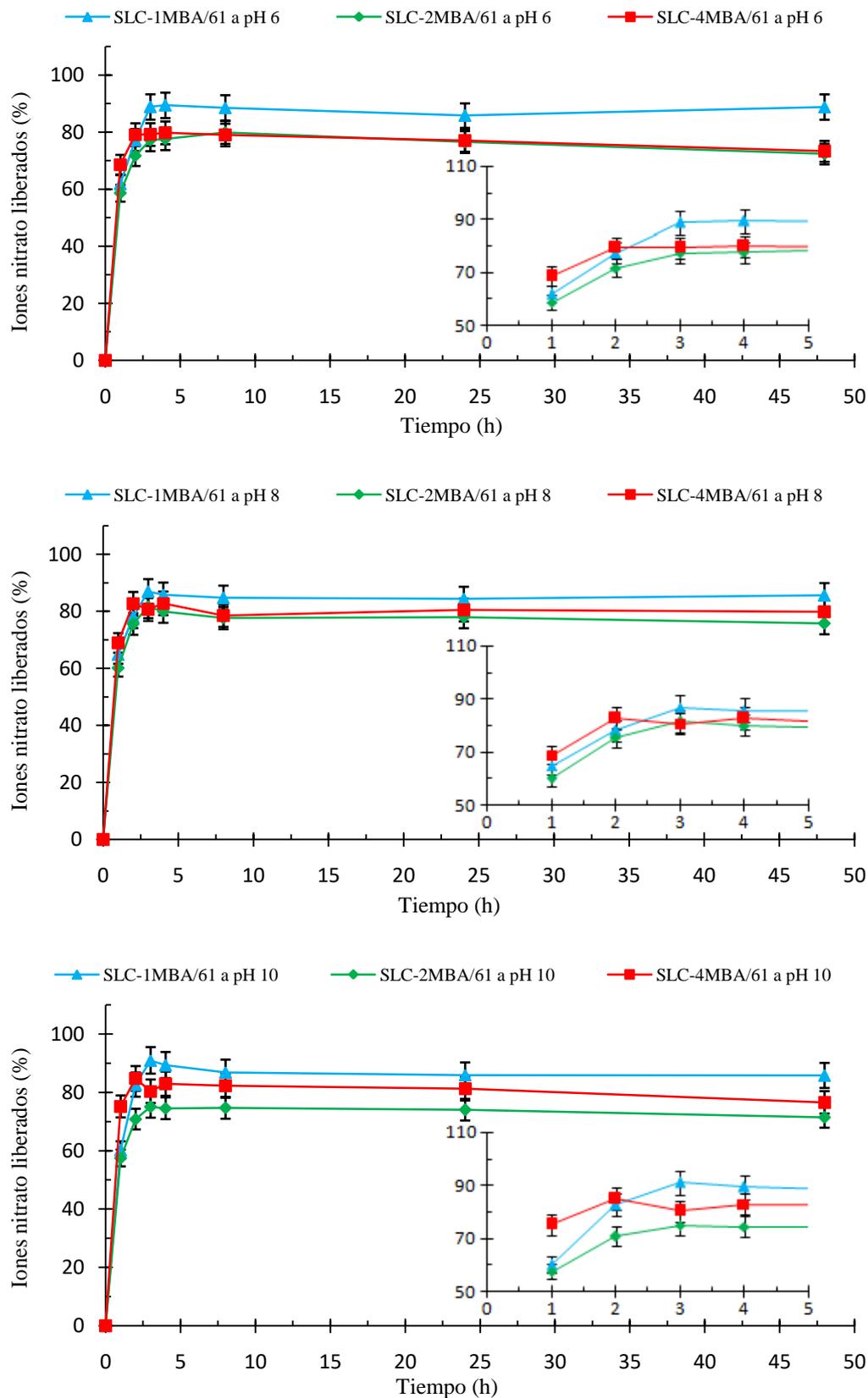


Figura 2. Cinéticas de liberación de los SLC-1MBA/61, SLC-2MBA/61 y SLC-4MBA/61 obtenidas a pH 6, 8 y 10.

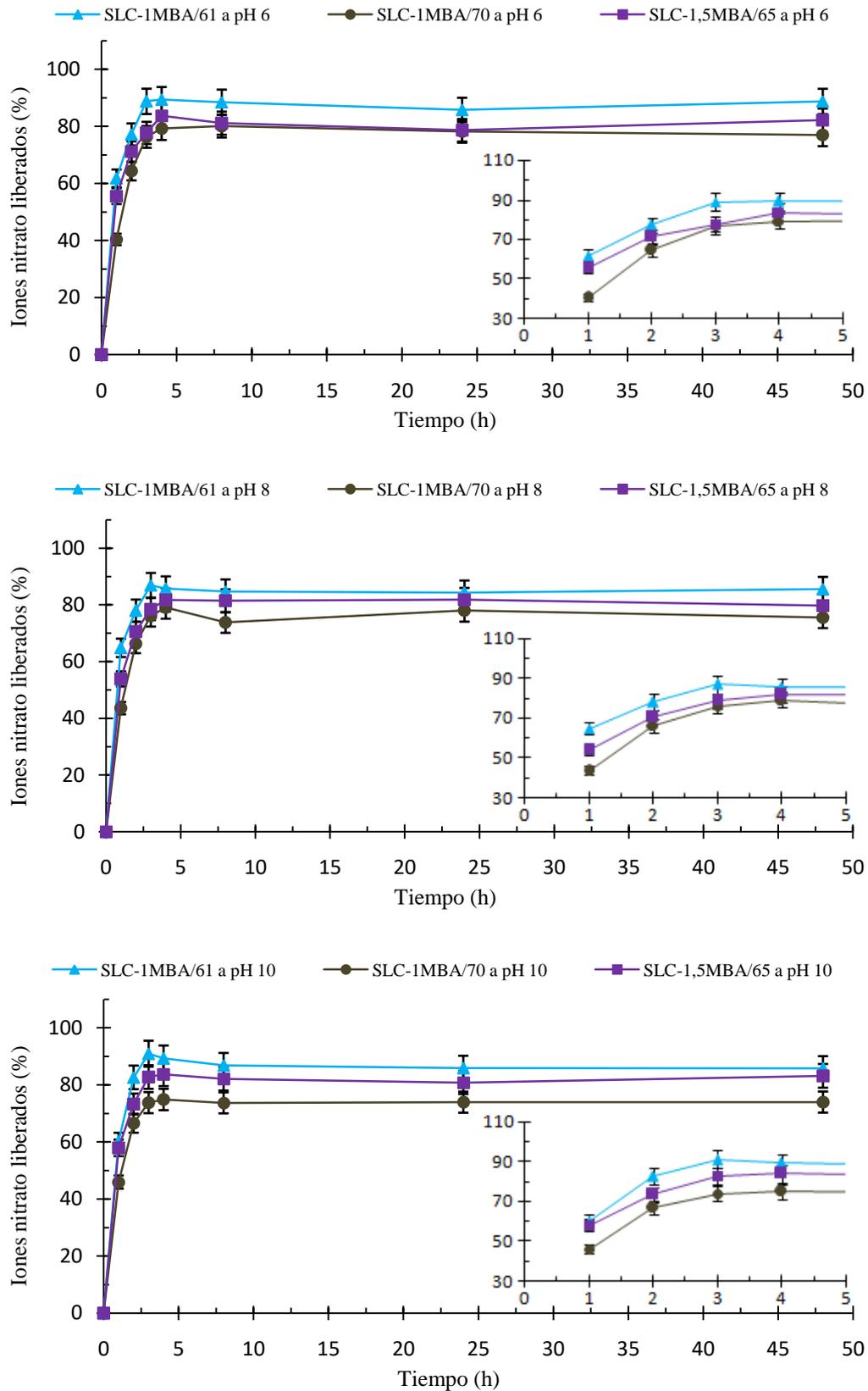


Figura 3. Cinéticas de liberación de los SLC-1MBA/61, SLC-1MBA/70 y SLC-1,5MBA/65 obtenidas a pH 6, 8 y 10.

Tabla 1. Porcentajes de liberación a diferentes pH.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>pH</i>	<i>L 1h (%)</i>	<i>L 2h (%)</i>	<i>L 3h (%)</i>	<i>L 4h (%)</i>	<i>L 48h (%)</i>
SLC-DME/61	6	71,26	90,98	95,52	95,70	97,56
	8	67,11	91,01	97,44	97,85	94,94
	10	65,76	87,96	92,95	93,50	-----
SLC-1MBA/61	6	61,86	77,23	88,82	89,38	88,79
	8	64,85	78,02	86,96	85,80	85,63
	10	60,20	82,63	90,93	89,34	85,78
SLC-2MBA/61	6	58,62	71,74	77,19	77,59	72,34
	8	60,12	75,56	81,68	79,97	75,74
	10	57,48	70,82	75,06	74,53	71,43
SLC-4MBA/61	6	68,62	79,14	79,17	79,75	73,28
	8	68,92	82,66	80,65	82,80	79,85
	10	75,15	84,74	80,36	82,94	76,56
SLC-1MBA/70	6	40,43	64,34	76,36	79,25	76,97
	8	43,57	66,29	76,19	79,10	75,62
	10	45,94	66,56	73,77	74,87	73,97
SLC-1,5MBA/65	6	55,61	71,24	77,76	83,78	83,78
	8	53,89	70,57	78,57	81,75	81,75
	10	57,91	73,29	82,76	83,76	83,76

De forma análoga al estudio de la influencia de la fuerza iónica y a la vista de las figuras anteriores, también se pueden diferenciar dos fases en estas cinéticas de liberación de iones nitrato: a lo largo de las 4 primeras horas, tiene lugar una primera fase caracterizada por una alta velocidad de liberación, mientras que en la segunda fase, la velocidad de liberación se ralentiza hasta las 48 horas.

Además, es interesante resaltar que, independientemente del rango de pH seleccionado, los SLCs experimentan una ligera disminución de los porcentajes de liberación en las primeras horas de los ensayos. Este descenso en los valores de *L* se debe al proceso de absorción de iones nitrato, que posteriormente son liberados de nuevo al medio.

Según los datos experimentales de la tabla anterior, se observa que el SLC-DME/61 presenta porcentajes de liberación superiores a los correspondientes para el resto de los sistemas poliméricos, independientemente del valor que tome el pH, y que el SLC-1MBA/70 es el sistema que libera la menor cantidad de iones nitrato en las 2 primeras horas de los estudios cinéticos.

Igualmente, se puede observar que en la mayoría de los SLCs, el máximo de liberación se alcanza prácticamente a las 3 horas del inicio de los ensayos.

En relación con la influencia del pH en cada SLC (**Tabla 1**), se puede apreciar que no existen diferencias significativas en las cinéticas de liberación para un mismo sistema en el rango de pH seleccionado, por lo que se podría asumir que ese rango de pH no ejerce una influencia notable en la liberación de iones nitrato de los SLCs preparados en las condiciones experimentales empleadas en este estudio.

Teniendo en cuenta que el rango de pH seleccionado se encuentra por encima del pK_{a2} del ácido itacónico ($pK_{a1} = 3,85$ y $pK_{a2} = 5,44$) [1,2], un gran porcentaje de los ácidos carboxílicos de los SLCs están desprotonados, por lo que aumentan el grado de ionización y las repulsiones electrostáticas entre las cadenas poliméricas, dando como resultado que la salida de los iones nitrato al medio apenas se vea obstaculizada porque las estructuras reticulares de los SLCs se encuentran lo suficientemente abiertas como para no poder retenerlos [1,3–8].

Atendiendo a las figuras anteriores, se puede apreciar la influencia del tipo de agente entrecruzante en la liberación de iones nitrato independientemente del pH del medio, ya que los porcentajes de liberación que presenta el SLC-DME/61 son superiores a los correspondientes para el SLC-1MBA/61 en todos los casos, siendo a pH 6 y 8 donde se observan las diferencias más notables, en torno a un 10%, entre sus cinéticas de liberación.

Por otra parte, y tal y como ya se mencionó en el estudio de hinchamiento correspondiente, el SLC-DME/61 a pH 10 se disuelve por completo a partir de las 24 horas por el efecto *salting-in* [1,9–11].

En relación con el incremento de MBA (**Figura 2**), queda claramente de manifiesto que el aumento de las cantidades de MBA en los SLCs conlleva una disminución en la liberación de iones nitrato, ya que los porcentajes de liberación del

SLC-1MBA/61 son, independientemente del rango de pH, superiores a los que presentan los SLC-2MBA/61 y SLC-4MBA/61 a partir de las 3 horas.

Atendiendo a los valores de L en la primera hora (**Tabla 1**), es interesante destacar que, en todo el rango de pH, el SLC-4MBA/61 libera la mayor cantidad de iones nitrato. Este hecho se podría justificar teniendo en cuenta que la mayor cantidad de MBA que contiene, genera una mayor densidad de entrecruzamiento y un menor tamaño de poro, dando como resultado un SLC con una mayor superficie específica, lo cual propicia que haya una mayor cantidad de cristales de nitrato potásico adheridos a su superficie (aproximadamente un 30% según el estudio de lavado), tal y como se puede observar en la micrografía correspondiente del apartado 3.1.3.1.

Por otra parte, el efecto que ejerce el pH sobre la liberación de iones nitrato en estos SLCs queda claramente de manifiesto en la **Figura 2**. A pH 6 no existen diferencias significativas entre los valores de L del SLC-2MBA/61 y del SLC-4MBA/61, al contrario de lo que sucede a pH superiores.

Conforme aumenta el pH del medio, se observa una diferenciación progresiva entre las cinéticas de liberación del SLC-4MBA/61 con respecto del SLC-2MBA/61, presentando el SLC-4MBA/61 porcentajes de liberación superiores a los correspondientes para el SLC-2MBA/61. Este comportamiento es el resultado de dos procesos que se dan de forma simultánea: por un lado, la rigidez estructural que presenta el SLC-4MBA/61 le hace más propenso a sufrir fracturas en la red polimérica a pH 8 y 10, dando como resultado mayores valores de L que el SLC-2MBA/61, y por el otro, la gran diferencia existente en el gradiente de concentración a pH 10 entre los aniones que se encuentran en el medio y la cantidad de iones nitrato en el interior del SLC-2MBA/61, que dificulta aún más su salida de la red polimérica [12,13].

A la vista de la **Figura 3** y de los datos que aparecen en la **Tabla 1**, se puede apreciar que el sistema que contiene la mayor cantidad de acrilamida presenta porcentajes de liberación inferiores a los correspondientes para los SLC-1MBA/61 y SLC-1,5MBA/65 desde el inicio de los ensayos, observándose que conforme aumenta el pH del medio, se incrementan las diferencias entre las cinéticas de liberación, presentando el SLC-1,5MBA/65 un comportamiento intermedio entre el SLC-1MBA/61 y el SLC-1MBA/70.

Por último, cabe destacar que las diferencias entre los porcentajes de liberación de los SLC-1MBA/61 y SLC-1MBA/70 de la primera hora son de un 20% aproximadamente en todo el rango de pH estudiado.

3.3.3.1. Bibliografía

- [1] M. Pulat, H. Eksi, Determination of swelling behavior and morphological properties of poly(acrylamide-co-itaconic acid) and poly(acrylic acid-co-itaconic acid) copolymeric hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 5994–5999. 10.1002/app.25182.
- [2] T. Çaykara, M. Doğmuş, Ö. Kantoğlu, Network structure and swelling-shrinking behaviors of pH-sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 2586–2594. 10.1002/polb.20129.
- [3] A. Rashidzadeh, A. Olad, Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite, *Carbohydr. Polym.* 114 (2014) 269–278. 10.1016/j.carbpol.2014.08.010.
- [4] J. Cornejo, E. Mendizábal, M. Rentería, I. Katime, Caracterización de hidrogeles con base de ácido itacónico para la liberación de ciclosporina, *Rev. Iberoam. Polím.* 14 (2013) 143–152.
- [5] E. Orozco Guareño, S.L. Hernández, S. Gómez Salazar, E. Mendizábal, I. Katime, Estudio de hinchamiento de hidrogeles acrílicos terpoliméricos en agua y en soluciones acuosas de ión plumboso, *Rev. Mex. Ing. Química.* 10 (2011) 465–470.
- [6] R. Liang, H. Yuan, G. Xi, Q. Zhou, Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 181–187. 10.1016/j.carbpol.2008.12.018.
- [7] H. El Hamshary, Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 4830–4838. 10.1016/j.eurpolymj.2007.08.018.
- [8] B. Kim, K. La Flamme, N.A. Peppas, Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 1606–

1613. 10.1002/app.12337.
- [9] M.M. Urbano-Juan, M.M. Socías-Viciano, M.D. Ureña-Amate, Evaluation of nitrate controlled release systems based on (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *React. Funct. Polym.* 141 (2019) 82–90. 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.007.
- [10] B. Fernández-d'Arlas, Series liotrópicas en la Química Macromolecular, *An. Química.* 112 (2016) 79–94.
- [11] V. Blasques Bueno, R. Bentini, L.H. Catalani, D.F. Siqueira Petri, Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 1091–1099. 10.1016/j.carbpol.2012.10.062.
- [12] A. Pourjavadi, S. Sadat Afjeh, F. Seidi, H. Salimi, Preparation of acrylated agarose-based hydrogels and investigation of their application as fertilizing systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 2424–2432. 10.1002/app.34341.
- [13] O. Rojas, M. Moya, M. Sibaja, C. Ruepert, J. Vega Baudrit, Estudio de la liberación controlada de plaguicidas incorporados en hidrogeles de ácido itacónico, *Rev. Iberoam. Polím.* 5 (2004) 133–143.

3.3.4. Aplicación de modelos matemáticos al proceso de liberación

Con el objetivo de analizar en profundidad los perfiles de liberación de iones nitrato de los distintos SLCs, a continuación se estudian los mecanismos de difusión o transporte de los iones nitrato en las 4 primeras horas de los ensayos y el orden de las cinéticas de liberación, mostrándose en las siguientes tablas los parámetros resultantes de los ajustes lineales de los datos experimentales a los modelos matemáticos de *Fick* y *Schott*, tanto para los estudios de la influencia de la fuerza iónica como para los del pH.

Tabla 1. Parámetros de los modelos de *Fick* y *Schott*: influencia de la fuerza iónica.

<i>Sistema polimérico</i>	<i>Medio</i>	<i>Modelo de Fick</i>				<i>Modelo de Schott</i>			
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ² (%)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>R</i> ² (%)	<i>L_e</i> (%)	<i>K_{ap}</i> (h ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)
SLC-DME/61	Agua Milli-Q	0,15	0,83	49,65	5,32.10 ⁻⁵	44,10	93,53	1,52	99,91
	Solución salina	0,22	0,78	85,93	1,33.10 ⁻³	83,68	101,22	3,39	99,88
SLC-1MBA/61	Agua Milli-Q	0,52	0,51	96,94	0,04	94,73	99,07	1,69	99,97
	Solución salina	0,28	0,70	95,43	4,78.10 ⁻³	94,00	88,45	169,49	99,98
SLC-2MBA/61	Agua Milli-Q	0,19	0,80	88,51	4,97.10 ⁻⁴	86,88	79,43	12,42	99,99
	Solución salina	0,17	0,82	87,18	1,95.10 ⁻⁴	85,63	81,51	4,46	99,95
SLC-4MBA/61	Agua Milli-Q	0,21	0,80	77,81	9,61.10 ⁻⁴	74,22	82,75	29,24	99,99
	Solución salina	0,16	0,83	83,55	1,33.10 ⁻⁴	81,80	81,27	13,19	99,98
SLC-1MBA/70	Agua Milli-Q	0,50	0,53	90,27	0,03	88,13	69,57	31,65	99,83
	Solución salina	0,41	0,60	89,19	0,02	87,01	72,23	14,35	99,94
SLC-1,5MBA/65	Agua Milli-Q	0,24	0,74	94,39	1,98.10 ⁻³	93,64	91,22	3,97	99,99
	Solución salina	0,33	0,66	97,02	0,01	96,27	85,16	3,85	99,98

Tabla 2. Parámetros de los modelos de Fick y Schott: influencia del pH.

Sistema polimérico	pH	Modelo de Fick				Modelo de Schott			
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> ² (%)	<i>D</i> (cm ² /s)	<i>R</i> ² (%)	<i>L_e</i> (%)	<i>K_{ap}</i> (h ⁻¹)	<i>R</i> ² (%)
SLC-DME/61	6	0,22	0,77	88,64	1,51.10 ⁻³	86,96	97,16	3,44	99,92
	8	0,28	0,71	89,77	5,99.10 ⁻³	87,84	94,76	7,18	99,97
	10	0,26	0,73	88,82	4,08.10 ⁻³	86,91	90,97	16,21	99,96
SLC-1MBA/61	6	0,28	0,70	96,46	4,69.10 ⁻³	95,30	88,74	4,09	99,97
	8	0,22	0,77	93,68	1,12.10 ⁻³	92,15	85,72	6,10	99,99
	10	0,30	0,70	89,26	6,26.10 ⁻³	86,66	85,90	35,71	99,99
SLC-2MBA/61	6	0,21	0,77	93,72	9,28.10 ⁻⁴	92,73	72,72	2,81	99,91
	8	0,22	0,78	88,72	1,23.10 ⁻³	86,60	75,98	6,97	99,97
	10	0,20	0,79	89,50	5,73.10 ⁻⁴	87,96	71,75	5,85	99,96
SLC-4MBA/61	6	0,11	0,88	80,90	2,10.10 ⁻⁶	79,48	73,45	2,38	99,94
	8	0,13	0,86	75,74	1,24.10 ⁻⁵	73,56	79,96	476,19	99,99
	10	0,09	0,89	84,47	1,33.10 ⁻⁵	84,03	76,84	2,41	99,92
SLC-1MBA/70	6	0,50	0,53	95,35	0,04	93,73	77,69	4,03	99,94
	8	0,44	0,57	94,99	0,02	93,61	76,42	4,32	99,94
	10	0,36	0,64	92,33	0,01	90,49	74,36	3,99	99,98
SLC-1,5MBA/65	6	0,30	0,67	98,71	6,01.10 ⁻³	98,67	82,12	2,91	99,95
	8	0,31	0,67	97,20	7,52.10 ⁻³	96,69	80,42	9,17	99,97
	10	0,28	0,70	96,32	4,89.10 ⁻³	95,32	83,20	3,83	99,98

3.3.4.1. Modelo de Fick

De forma general, los altos valores obtenidos para el coeficiente de determinación (R^2) en las primeras 4 horas de los estudios cinéticos ponen de manifiesto una buena fiabilidad de los modelos de transporte en los procesos de liberación, a excepción del SLC-DME/61 en agua Milli-Q, que presenta una fiabilidad moderada. En este caso, los valores de R^2 del 49,65% y del 44,10% quedan justificados por la disminución en los porcentajes de liberación entre la segunda y la tercera horas del ensayo, debida al proceso de absorción de iones nitrato como consecuencia directa de la

entrada masiva de moléculas de agua en la red polimérica, tal y como se ha indicado anteriormente en el apartado 3.3.2.

Por otra parte, los valores del coeficiente de determinación en torno al 70-80% obtenidos para el SLC-4MBA/61 podrían deberse a las fracturas que sufre este SLC como consecuencia de la mayor rigidez que presenta su estructura.

Los resultados obtenidos para los valores el exponente de difusión (n) indican que todos los SLCs, independientemente de la presencia de sales en el medio, así como de la variación del pH, presentan un mecanismo *Casi Fickiano* ($n < 0,5$), excepto para el SLC-1MBA/61 en agua Milli-Q, cuyo mecanismo de transporte es *No Fickiano* o *Anómalo* ($0,5 < n < 1$), y el SLC-1MBA/70 en agua Milli-Q y a pH 6, que presenta un mecanismo *Fickiano* o *Caso I* ($n = 0,5$). En cualquiera de los casos, la difusión de los iones nitrato a través de las estructuras reticulares de los SLCs es, en mayor o menor medida, el factor limitante que regula los procesos de liberación, es decir, que este fenómeno predomina sobre el proceso de relajación de las cadenas poliméricas porque transcurre más lentamente.

En relación con la constante cinética (k), se puede observar que este parámetro presenta, independientemente del medio de estudio, altos valores que oscilan entre $0,51 < k < 0,89$, indicando que la liberación de iones nitrato se produce de forma descontrolada, fenómeno conocido como *burst effect* [1–3]. Este efecto se debe, principalmente, a la liberación inmediata de los iones nitrato que se encuentran en la superficie de los SLCs.

Los valores del coeficiente de difusión (D) obtenidos se encuentran comprendidos entre $2,10 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ y $0,04 \text{cm}^2/\text{s}$, tanto en el estudio de la influencia de la fuerza iónica como del pH [4].

En la **Tabla 1**, se puede apreciar que los SLC-2MBA/61 y SLC-4MBA/61 presentan valores de D similares entre sí, pero unas 10 o 100 veces menores que los correspondientes para el SLC-1MBA/61. Esto indica que la difusión de los iones nitrato desde el interior de las estructuras reticulares se encuentra más obstaculizada y no es uniforme, existiendo una fuerte interacción entre los iones nitrato y los SLCs debido a su paso preferencial a través de los poros interconectados que conforman las redes poliméricas de estos SLCs, por lo que aumentar la cantidad de agente entrecruzante da como resultado la ralentización del proceso de difusión de los iones nitrato [5,6].

Sin embargo, en la **Tabla 2** se puede observar que, en general, los valores que toma el coeficiente de difusión son aproximadamente de la misma magnitud, excepto para el SLC-2MBA/61 a pH 6 y 10, el SLC-4MBA/61 y el SLC-1MBA/70, siendo el SLC-4MBA/61 el que presenta los valores de D más bajos y el SLC-1MBA/70, los más altos. Esto pone nuevamente de manifiesto que el incremento de la cantidad de MBA ralentiza la difusión de los iones nitrato. Por el contrario, aumentar la cantidad de acrilamida conlleva una mayor velocidad de difusión por el mayor tamaño de poro que presenta este SLC.

Por último, todo lo analizado anteriormente sobre los parámetros de difusión y las cinéticas de liberación en las 4 primeras horas, indican que el proceso de difusión de los iones nitrato contenidos en el interior de los SLCs cuando éstos se liberan al medio, apenas se ve afectado por la presencia de sales o el rango de pH estudiado, por lo que no se puede afirmar que la fuerza iónica o el pH ejerzan una influencia notable en la liberación de los iones nitrato [7].

3.3.4.2. *Modelo de Schott*

Los valores obtenidos para el coeficiente de determinación, tanto en el estudio de la influencia de la fuerza iónica como del pH, son superiores al 99,83%, por lo que los datos de liberación se ajustan, con una fiabilidad muy buena, a una cinética de segundo orden, siendo entonces la difusión de los iones nitrato el factor que predomina en el proceso global.

Al analizar los valores que toma el porcentaje de liberación en equilibrio (L_e), se puede comprobar que no hay diferencias significativas con los datos experimentales medidos a las 48 horas del inicio de los estudios cinéticos, por lo que se corrobora todo lo indicado anteriormente en los apartados 3.3.2 y 3.3.3 en relación con las influencias del tipo de agente entrecruzante y del aumento de los porcentajes de MBA y/o acrilamida, así como de la presencia de sales y del pH en los procesos de liberación de iones nitrato de estos SLCs.

Atendiendo a los resultados obtenidos para la constante de velocidad aparente en el equilibrio (K_{ap}), en la **Tabla 1** se puede observar que al estudiar la influencia del tipo de agente entrecruzante, ésta presenta mayores valores en solución salina. Sin embargo, al aumentar el grado de entrecruzamiento y la densidad reticular de los SLCs para estudiar la influencia del porcentaje de MBA y/o acrilamida, es en agua Milli-Q donde

presenta mayores valores. Así, la presencia de sales en el medio ralentiza el proceso de liberación de iones nitrato en aquellos SLCs cuyas redes poliméricas presentan menores tamaños de poro, al contrario de lo que ocurre con los SLC-DME/61 y SLC-1MBA/61.

Por otra parte, en el análisis del efecto del pH (**Tabla 2**), se puede apreciar que la K_{ap} aumenta conforme incrementa el pH del medio en los SLC-DME/61 y SLC-1MBA/61 [8], mientras que ésta presenta los valores más altos a pH 8 para los demás SLCs. Este hecho podría justificarse teniendo en cuenta que, al aumentar el pH del medio, se incrementan el porcentaje de ionización y las repulsiones electrostáticas. Los SLCs con mayores grados de reticulación, al presentar una mayor rigidez estructural, ésta no les permite aumentar su tamaño de poro como para que el proceso de liberación sea más rápido a pH 10, produciéndose la liberación de los iones nitrato más rápidamente en el pH intermedio [9].

3.3.4.3. Bibliografía

- [1] P. Milani, D. França, A. Gambaro Balieiro, R. Faez, *Polymers and its applications in agriculture*, *Polímeros*. 27 (2017) 256–266. 10.1590/0104-1428.09316.
- [2] B. Ni, M. Liu, S. Lü, *Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations*, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 892–898. 10.1016/j.cej.2009.08.025.
- [3] P.A. Sandoval H., Y. Baena, M. Aragón, J.E. Rosas, L.F. Ponce D'León, *Mecanismos generales de cesión de principios activos a partir de matrices monolíticas hidrofílicas preparadas con éteres de celulosa*, *Rev. Colomb. Ciencias Químico-Farmacéuticas*. 37 (2008) 1–15.
- [4] D. An, L. Yang, B. Liu, T.J. Wang, C. Kan, *Diffusion performance of fertilizer nutrient through polymer latex film*, *J. Agric. Food Chem.* 65 (2017) 10868–10874. 10.1021/acs.jafc.7b04225.
- [5] J.L. Souza, A. de Campos, D. França, R. Faez, *PHB and montmorillonite clay composites as KNO₃ and NPK support for a controlled release*, *J. Polym. Environ.* 27 (2019) 2089–2097. 10.1007/s10924-019-01498-9.

- [6] J. Pushpamalar, S.J. Langford, M.B. Ahmad, Y.Y. Lim, K. Hashim, Eco-friendly smart hydrogels for soil conditioning and sustain release fertilizer, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 15 (2018) 2059–2074. 10.1007/s13762-017-1598-2.
- [7] S. Ganguly, N.C. Das, Water uptake kinetics and control release of agrochemical fertilizers from nanoclay-assisted semi-interpenetrating sodium acrylate-based hydrogel, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 56 (2017) 744–761. 10.1080/03602559.2016.1233268.
- [8] N.A. Maziad, F.I. Abou El Fadl, N.A. El-Kelesh, S.H. El-Hamouly, I.F. Zeid, H.M. Gayed, Radiation synthesis and characterization of super absorbent hydrogels for controlled release of some agrochemicals, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 307 (2016) 513–521. 10.1007/s10967-015-4201-7.
- [9] A. Pourjavadi, S. Sadat Afjeh, F. Seidi, H. Salimi, Preparation of acrylated agarose-based hydrogels and investigation of their application as fertilizing systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 2424–2432. 10.1002/app.34341.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Se han preparado hidrogeles de *geometría cónica* basados en acrilamida y ácido itacónico, utilizando dos agentes entrecruzantes diferentes (DME y MBA) y variando las proporciones de sus distintos componentes, mediante el método de copolimerización al azar. Los sistemas poliméricos obtenidos se han caracterizado empleando diversas técnicas y se ha evaluado su potencial uso como SLCs de iones nitrato en diferentes medios. Las principales conclusiones de esta memoria son:

1. La eficacia en la encapsulación de los iones nitrato resultó ser de un 86% para el SLC-1MBA/70, mientras que para el resto de los sistemas, se encontró en torno al 70-75%.

Estudios de caracterización:

2. La calorimetría diferencial de barrido permitió confirmar que:
 - Los sistemas poliméricos sintetizados presentan una configuración estructural amorfa.
 - El HDME/61 es el sistema que, con gran diferencia, presenta un mayor contenido en agua total y en *agua congelable*.
 - El incremento de las cantidades de MBA y/o acrilamida en los hidrogeles disminuye su contenido en agua total y en *agua congelable*.
 - El H1MBA/70 es el único sistema que contiene exclusivamente *agua no congelable* en su estructura reticular.
 - Los sistemas poliméricos empleados pueden ser utilizados en un amplio intervalo de temperatura, ya que los procesos de degradación térmica se producen a temperaturas superiores a 90°C.
3. La espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier* permitió corroborar lo siguiente:
 - La *conjugación* de los grupos funcionales de los sistemas poliméricos ensancha sus bandas en los espectros de infrarrojo en comparación con los reactivos, que presentan bandas estrechas y bien definidas.
 - La formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares *adicionales* en los sistemas que contienen MBA se pone de manifiesto en los desplazamientos observados de las bandas hacia menores números de onda.

- La ausencia de las bandas correspondientes a los enlaces C=C y =C-H en los espectros de infrarrojo de los sistemas poliméricos confirmó que los reactivos empleados han reaccionado completamente durante el proceso de polimerización.
 - La presencia de las bandas correspondientes al ion nitrato permitió confirmar su incorporación en las redes poliméricas de los distintos SLCs sintetizados.
4. La microscopía electrónica de barrido permitió comprobar que:
- Los *xerogels* de los sistemas poliméricos sintetizados presentan estructuras colapsadas, y en la mayoría de los casos, de aspecto laminar con ausencia de poros, observándose para los SLCs, cristales de nitrato potásico en su superficie.
 - El uso de la técnica de SPC mostró que la estructura reticular interna de los sistemas poliméricos está definida en forma de malla con canales interconectados, presentando poros de geometría hexagonal. Asimismo, las micrografías obtenidas para el sistema H1MBA/70 pusieron de manifiesto la mayor rigidez de este sistema y la mayor elongación de sus celdas.
 - El tamaño de poro disminuye en los sistemas con mayor cantidad de MBA, así como en presencia de nitrato potásico.

Estudios de hinchamiento:

5. Las curvas de las cinéticas de hinchamiento de los hidrogeles y de los SLCs presentan una primera fase muy rápida en las 4 primeras horas de los ensayos y una segunda fase más lenta hasta las 48 horas.
6. El empleo de DME como agente entrecruzante dio lugar a sistemas poliméricos con la mayor capacidad de hinchamiento, ya que sus estructuras son más flexibles y abiertas.
7. Los sistemas que contienen DME no pueden ser evaluados a pH superiores a 10 debido a que se disuelven completamente por el efecto *salting-in*.
8. La estructura química del MBA permite la formación de *entrecruzamientos adicionales* provocados por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos NH del MBA y los grupos C=O del ácido itacónico y la

acrilamida, que dan lugar a hidrogeles y SLCs con estructuras poliméricas más rígidas y cerradas.

9. El aumento de las cantidades de MBA y de acrilamida (sistemas 2MBA/61, 4MBA/61 y 1,5MBA/65) conlleva un incremento en el grado de entrecruzamiento, la densidad reticular y la rigidez estructural de los sistemas poliméricos, que implica la disminución del tamaño de poro de sus redes, y como consecuencia, disminuye la capacidad de hinchamiento.
10. La mayor capacidad de hinchamiento del sistema H1MBA/70 con respecto al sistema H1MBA/61, se debe a la mayor elongación del tamaño de sus celdas y a su mayor contenido en grupos amida disponibles para la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua.
11. El nitrato potásico contenido en los SLCs puede ejercer dos efectos contrapuestos: impedir la formación de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, abriendo la estructura polimérica, y a la vez, apantallar las repulsiones electrostáticas de los grupos funcionales de las cadenas poliméricas, cerrando dicha estructura. En cualquier caso, el nitrato potásico disminuye el tamaño de poro de los sistemas poliméricos, ya que los SLCs se hinchan menos que los hidrogeles.
12. En los sistemas con estructuras más abiertas (DME/61 y 1MBA/70), la presencia de sales en el medio disminuye su capacidad de hinchamiento, produciéndose el efecto contrario en los sistemas con mayor contenido en MBA.
13. En relación con la influencia del pH, el incremento del pH de 6 a 8 produce un aumento significativo en la capacidad de hinchamiento de los sistemas con DME, no quedando claramente definido el comportamiento para los sistemas que contienen MBA.

Estudios de liberación:

14. Los perfiles de liberación de iones nitrato obtenidos mostraron nuevamente dos fases diferenciadas: una fase inicial muy rápida en las 4 primeras horas y otra segunda más lenta hasta las 48 horas.

15. La mayor liberación de iones nitrato en las primeras horas de los estudios se debe al fenómeno conocido como *burst effect*, que consiste en la liberación descontrolada de los iones nitrato que se encuentran adheridos a la superficie.
16. Estos estudios igualmente mostraron cómo todos los sistemas poliméricos alcanzan el máximo de liberación de iones nitrato a las 3 horas del inicio de los ensayos, independientemente del medio.
17. Los sistemas con DME liberaron la mayor cantidad de iones nitrato debido a la mayor apertura de sus redes poliméricas, independientemente del medio.
18. Al igual que lo indicado en los estudios de hinchamiento, el aumento de las cantidades de MBA y/o acrilamida en los sistemas poliméricos origina estructuras con una mayor rigidez que dificulta la salida de los iones nitrato, siendo el sistema SLC-1MBA/70 el que claramente libera la menor cantidad de iones nitrato.
19. La fuerza iónica del medio y el rango de pH seleccionado no ejercen una influencia notable en el proceso de liberación de iones nitrato, al menos en las condiciones experimentales empleadas en estos estudios.

Modelos matemáticos:

20. Los modelos matemáticos de *Fick* y *Schott* describen, con muy buena fiabilidad, el comportamiento dinámico de las moléculas de agua en el proceso de hinchamiento, así como el de los iones nitrato en el proceso de liberación para los sistemas poliméricos de *geometría cónica* presentados en esta memoria.
21. El modelo de *Fick* confirma que las cinéticas de hinchamiento y de liberación de iones nitrato de todos los sistemas poliméricos en las 4 primeras horas de los estudios se ajustan a una cinética de primer orden, siendo la relajación de las cadenas poliméricas el factor limitante en el proceso de hinchamiento, mientras que el proceso de liberación está controlado únicamente por la difusión de los iones nitrato. Sin embargo, para el sistema 1,5MBA/65, el proceso de hinchamiento está gobernado por la difusión de los iones nitrato debido a sus mayores grado de entrecruzamiento, densidad reticular y rigidez estructural.

22. El modelo de *Schott* corrobora que las cinéticas de hinchamiento y de liberación de iones nitrato de todos los sistemas poliméricos desde el inicio de los ensayos hasta las 48 horas se ajustan a una cinética de segundo orden.

Los estudios preliminares realizados en esta memoria han permitido obtener distintos sistemas poliméricos cuyos perfiles de liberación de iones nitrato apenas han sido afectados por la fuerza iónica o el pH del medio. Este hecho es de gran interés dado que existen un gran número de factores a tener en cuenta a la hora de satisfacer de forma responsable las necesidades nutricionales de las plantas. Será necesario, en un futuro, el diseño de experimentos de liberación de iones nitrato en régimen dinámico, empleando columnas de suelo, así como su evaluación en planta piloto. De esta manera, se podrá seleccionar la matriz polimérica que regule más adecuadamente el aporte de nitrato potásico para una mayor variedad de tipologías de suelo, y cumplir así, con los requerimientos de un cultivo específico a lo largo de su ciclo de crecimiento.