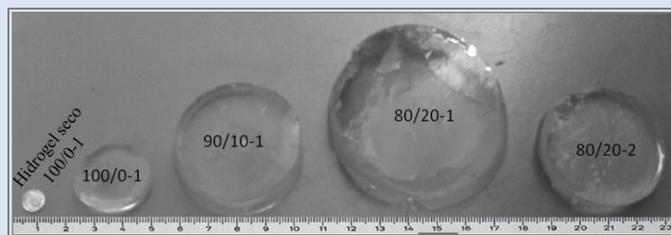


CINÉTICA DE ABSORCIÓN Y TRANSPORTE DEL AGUA EN HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE ACRILAMIDA Y ANHÍDRIDO MALEICO

José Luis Benítez^{1,2*}, Cristóbal Lárez Velásquez³ y Blanca Rojas de Gáscue¹

1: Laboratorio de Polímeros, Departamento de Ciencia de los Materiales, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai”, IIBCAUDO, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 2: Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 3: Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A, Venezuela.

*e-mail: jlbenitez@udo.edu.ve



RESUMEN

El transporte de moléculas de agua hacia el interior de los hidrogeles durante su hinchamiento tiene una importancia significativa en diferentes campos de la ciencia y la ingeniería, tales como medicina, medio ambiente y agricultura. Usando las definiciones dadas por Crank y Karadag et al. se estudió el mecanismo de penetración del agua hacia el interior de hidrogeles basados en acrilamida (AAM), anhídrido maleico (AnhM) y N,N'-metilenebisacrilamida (NNMBA). Se determinó que el índice de hinchamiento (H) y la velocidad de hinchamiento inicial (Vi) del hidrogel AAM/AnhM, con 1% de NNMBA, aumentaron significativamente de 27 a 676 y de 0,0331 a 0,3294 min⁻¹, respectivamente, con el aumento del contenido de AnhM en la mezcla de reacción inicial de 0 a 20%. Ello ocurre debido a la presencia creciente de grupos -COOH aportados por la hidrólisis del AnhM. Las mediciones de H como función de la fracción de grupos -COOH en las diferentes mezclas iniciales de polimerización estudiadas, claramente evidenciaron que su incorporación fue efectiva y que el comportamiento de hinchamiento resultante de la interacción agua/grupos amida (-CONH₂) en el hidrogel de poli(AAM) se desvía de la tendencia observada en los hidrogeles de poli(AAM-co-AnhM), donde las interacciones agua/grupos amida (-CONH₂) y agua/grupos carboxilos (-COOH) ocurren simultáneamente. Los valores experimentales obtenidos para el exponente difusional (n) están por encima de 0,5; implicando, de acuerdo con la segunda ley de Fick, que el mecanismo de transporte presenta un comportamiento anómalo, el cual surge de la contribución de dos procesos concomitantes: un proceso difusional acompañado simultáneamente por la relajación viscoelástica de las cadenas del polímero. Adicionalmente, mediante el uso de la ecuación combinada de Peppas y Sahlin, se demostró que para estos sistemas el proceso difusional del agua contribuye predominantemente sobre el proceso de relajación de las cadenas poliméricas en las etapas tempranas del hinchamiento.

Palabras claves: hidrogel; hinchamiento; difusión; relajación.

KINETIC ABSORPTION AND TRANSPORT OF WATER ON SYNTHESIZED HYDROGELS FROM ACRYLAMIDE AND MALEIC ANHYDRIDE

ABSTRACT

Transport of water molecules towards the interior of the hydrogels during swelling is of significant importance in different fields of science and engineering, such as medicine, environment and agriculture. By using definitions given by Crank and Karadag et al. the mechanism of water penetration into the interior hydrogels prepared from acrylamide (AAM), maleic anhydride (AnhM) and N,N'-methylenebisacrylamide (NNMBA) was studied. It was established that swelling index (H) and initial swelling speed (Vi) of the AAM/AnhM hydrogels with 1% NNMBA increased significantly from 27 to 676 and from 0.0331 to 0.3294 min⁻¹, respectively, when AnhM content in the initial reaction mixture was increased from 0 to 20%. It is postulated that this occurs due to the increasing presence of -COOH groups provided by the hydrolysis of AnhM. The H measurements as a function of the fraction of -COOH moieties in the different initial polymerization mixtures studied, clearly showed that their incorporation was effective and that the swelling behavior resulting from water/amide groups (-CONH₂) interactions in the hydrogel of poly (AAM) deviates from the observed trend on the hydrogels of poly (AAM-co-AnhM), where the water/amide groups (-CONH₂) and water/carboxyl groups (-COOH) interactions take place simultaneously. Obtained experimental values of the diffusional exponent (n) are above 0.5, implicating, according to Fick's second law, that water transport mechanism exhibits an anomalous behavior which emerge from the contribution of two concurrent processes: a diffusional process simultaneously accompanied by the viscoelastic relaxation of the polymer chains. Additionally, for these systems it was demonstrated by using the combined equation of Peppas and Sahlin that water diffusional process contributes predominantly upon the relaxation process of the polymer chains in the early stages of swelling.

Keywords: hydrogel; swelling; diffusion; relaxation.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son polímeros hidrófilos que poseen una red tridimensional que los hace insolubles en agua; su suavidad y elasticidad en estado hidratado se asocian con la hidrofiliidad de los monómeros y la densidad de entrecruzamiento [1]. Su principal propiedad se encuentra en su capacidad de absorción, que se manifiesta visualmente como un “hinchamiento” del material y que ocurre cuando se ponen en contacto con un disolvente compatible termodinámicamente, debido a la presencia en su estructura molecular de grupos afines al agua (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH-, -SO₃H) [2].

Cuando el material seco se sumerge en agua, ésta se difunde dentro de la red tridimensional, resultando el hinchamiento del sistema [3]. Así, un incremento de grupos hidrófilos en la estructura favorece una mayor interacción del hidrogel con el agua [4]. Sin embargo, en una estructura más rígida, generada por una alta densidad de entrecruzamientos, disminuye el volumen libre entre las cadenas del hidrogel y la misma no podrá ser expandida ni mantener una gran cantidad de agua [5]. De tal manera que la penetración de las moléculas de agua dentro de las redes de un hidrogel es una función de la estructura de la red. Igualmente, tienen la capacidad de cambiar su comportamiento de hinchamiento, en respuesta a estímulos externos, tales como pequeños cambios en el pH, la fuerza iónica y la temperatura [6]. A medida que se difunde el agua dentro del hidrogel, la respuesta de las cadenas no es inmediata [7]. El hinchamiento implica el movimiento de grandes segmentos de las cadenas del polímero para permitir la incorporación de moléculas de agua, lo que genera una separación macro-molecular [8]. La difusión de pequeñas moléculas de agua a través de los hidrogeles tiene una importancia significativa en diferentes campos de la ciencia y la ingeniería [9], tales como la medicina [10-13], medio ambiente [14-17], agricultura [18-21], entre otros.

El mecanismo de difusión del agua hacia los hidrogeles se ha venido estudiando utilizando diversos enfoques [22], algunos de los cuales intentan explicar los comportamientos anómalos que no pueden ser representados por la ley de Fick [23]. Recientemente, Lárez *et al.* [22], estudiaron los mecanismos de absorción de hidrogeles de poli (acrilamida-co-ácido maleico). Los autores reportaron estudios basados en diferentes modelos, en función de la fracción de agua adsorbida: i) la

ecuación de Crank [24], ii) la ecuación de Karadag [7, 19], iii) la ecuación de Buckley [25] y iv) las ecuaciones combinadas de Peppas y Sahlin [26]. Sus resultados más relevantes indican [22], que aunque el fenómeno de absorción (hinchamiento) de estos hidrogeles está controlado principalmente por una difusión de tipo Fickiano del agua hacia el interior del hidrogel (como han reportado otros autores previamente para otro tipo de hidrogeles); la relajación de las cadenas del polímero dentro del hidrogel aportan también una contribución significativa al proceso, la cual pudo ser estimada.

En este trabajo se evaluaron hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico en cuanto a la influencia de la composición y del agente de reticulación en el proceso de absorción. El tratamiento de los datos obtenidos del hinchamiento se enfocó en el estudio del mecanismo de transporte de agua en estos hidrogeles, para establecer las contribuciones procedentes del proceso de difusión del agua con respecto a la relajación viscoelástica de la red polimérica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Acrilamida (AAM) al 99% (Promega), anhídrido maleico (AnhM) al 99% (Riedel de Haën), N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) al 98% (Riedel de Haën), persulfato de amonio (NH₄)₂S₂O₈ al 98% (Riedel de Haën).

2.2 Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles se preparan en solución acuosa mediante polimerización por radicales libres de monómeros con un monómero divinil (agente entrecruzante) [27, 28]. Para esto, las cantidades correspondientes de AAM, AnhM y NNMBA (ver Tabla 1), fueron colocadas en un beaker de 50 ml, donde se disolvieron en agua desionizada. Durante 10 minutos, se agitó la mezcla completamente para formar una solución homogénea y se purgó con N₂ gaseoso, para liberar el oxígeno disuelto en la solución. A continuación, se agregó 0,01 g del iniciador, (NH₄)₂S₂O₈ y se agitó. Finalmente, la mezcla de reacción se trasvasó a un tubo de ensayo de 15 cm x 1,5 cm y se colocó en un baño de aceite a 80°C durante 3 horas, para permitir la polimerización y formación del hidrogel. Terminada la reacción, el hidrogel obtenido se extrajo, se cortó en forma de pequeñas pastillas cilíndricas que se

sumergieron en agua desionizada, se realizaron lavados cada 48 h para eliminar los monómeros residuales solubles en agua y copolímeros lineales, hasta ajustar el pH del agua a aproximadamente 7. Posteriormente, se dejaron secar a temperatura ambiente hasta que se estableció un peso constante de la muestra (estado hidrogel seco).

Tabla 1. Proporciones de alimentación utilizadas para la síntesis de los hidrogeles a partir de AAm, AnhM y NNMBA.

Hidrogel	AAm/AnhM- NNMBA	AAm (g)	AnhM (g)	NNMBA (g)
Poli(AAm)	100/0-1	2,0	0,0	0,02
	95/5-1	1,9	0,1	0,02
Poli(AAm- co-AnhM)	90/10-1	1,8	0,2	0,02
	80/20-1	1,6	0,4	0,02
	80/20-2	1,6	0,4	0,04

2.3 Caracterización mediante FTIR.

Cada hidrogel seco obtenido se pulverizó y se colocó en una estufa a 60°C por 7 días, para eliminar los restos del agua ocluida. Posteriormente, se mezcló con bromuro de potasio (KBr) grado analítico y se compactó en forma de pastilla, la cual se analizó en un espectrofotómetro FTIR, marca Perkin Elmer, modelo Paragon 1000 PC. Los espectros fueron obtenidos después de 24 barridos con una resolución de 2 cm⁻¹.

2.4 Estudio de la absorción de agua y la cinética de hinchamiento

El estudio de absorción se llevó a cabo en agua desionizada (28°C, pH = 7,75), midiendo gravimétricamente la ganancia de agua, por parte del hidrogel seco, con el tiempo de inmersión. Se sumergió una pastilla cilíndrica de 0,1000 ± 0,0001 g en un recipiente con 50 ml de agua desionizada, a un tiempo determinado se extrajo la pastilla, se secó cuidadosamente sus superficies con un papel de filtro, se pesó y se devolvió nuevamente al recipiente. Este procedimiento se realizó hasta que no hubo más ganancia de agua por parte del hidrogel, es decir, hasta que se alcanzó el equilibrio fisicoquímico. Las experiencias se hicieron por triplicado, y los valores que se reportan son los valores promedio de las tres mediciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los hidrogeles por FTIR

La figura 1 muestra los espectros FTIR correspondiente a los monómeros de AAm y AnhM, y de los hidrogeles secos de poli(AAm) y poli(AAm-co-AnhM) sintetizados. Los espectros de los hidrogeles sintetizados muestran bandas muy amplias, lo cual es característico de los sistemas poliméricos debido principalmente a las diferentes conformaciones de la cadena que existen en la muestra. La polimerización avanzó sobre los dobles enlaces de la AAm, porque las bandas correspondientes a los enlaces N-H que presenta la acrilamida se aprecian intensas en los espectros de las estructuras reticuladas de los hidrogeles.

Igualmente se observa, en la Figura 1, que las señales de 1850 cm⁻¹ (tensión asimétrica) y 1780 cm⁻¹ (tensión simétrica), características de los grupos C=O correspondientes al anillo de cinco miembros del AnhM, desaparecen en los hidrogeles. Para Yang *et al.* [29] durante la reacción de copolimerización, las unidades anhídridas del AnhM logran ser hidrolizadas o esterificadas. Además, en los espectros de los hidrogeles se observan las siguientes bandas: La banda alrededor de 1650 cm⁻¹ es atribuida a grupos C=O provenientes de la hidrólisis del anillo anhídrido y de los grupos amida. La banda cerca de 1605 cm⁻¹ es debida a los movimientos de flexión de grupos N-H. Las bandas de absorción mucho más amplias en las regiones de 3200 y 3340 cm⁻¹ son bandas de estiramiento N-H y O-H. Las bandas débiles entre 1100 y 1200 cm⁻¹ son bandas de grupos C-O y C-N. Las tensiones C-H aparecen entre 2850 y 2925 cm⁻¹, mientras que las bandas entre 1300 y 1450 cm⁻¹ corresponden a las flexiones de los grupos C-H en las cadenas.

Los espectros FTIR de los hidrogeles de poli(AAm-co-AnhM), muestran las mismas bandas de absorción, que los espectros FTIR de los copolímeros hidrogeles obtenidos a partir de AAm y ácido maleico (AM), reportados por otros autores [22, 30]. El AM es un monómero que es fácilmente obtenido a partir de la hidrólisis del AnhM. Por lo tanto, estos resultados indican que las unidades de AnhM lograron ser plenamente hidrolizadas, tal como ha sido reportado (Figura 2), durante el proceso de síntesis de los hidrogeles de poli (AAm-co-AnhM).

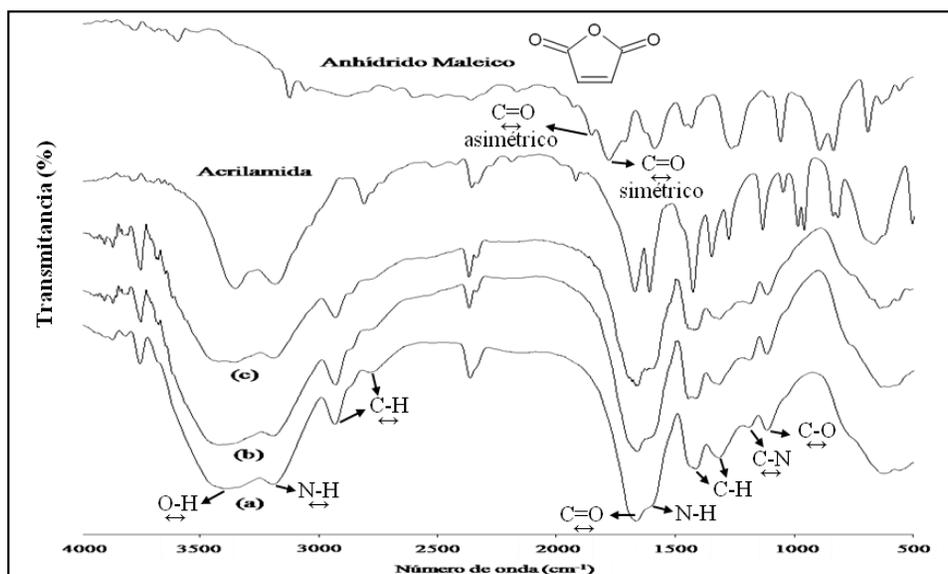


Figura 1. Espectros FTIR de AAm, AnhM, y de los hidrogeles secos de poli(AAm) y poli(AAm-co-AnhM) obtenidos a partir de una relación de alimentación de AAm/AnhM-NNMBA de: (a) 100/0-1, (b) 90/10-1 y (c) 80/20-1.

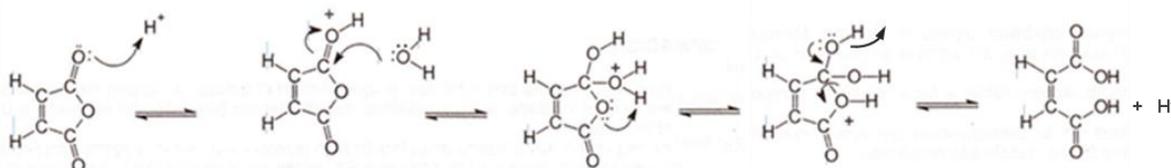


Figura 2. Mecanismo propuesto para la hidrólisis del AnhM por Bustos *et al.* 2000 [31].

De acuerdo con los resultados obtenidos de los espectros FTIR, en la Figura 3 se propone un esquema para la reacción de copolimerización entre la AAm y el AnhM.

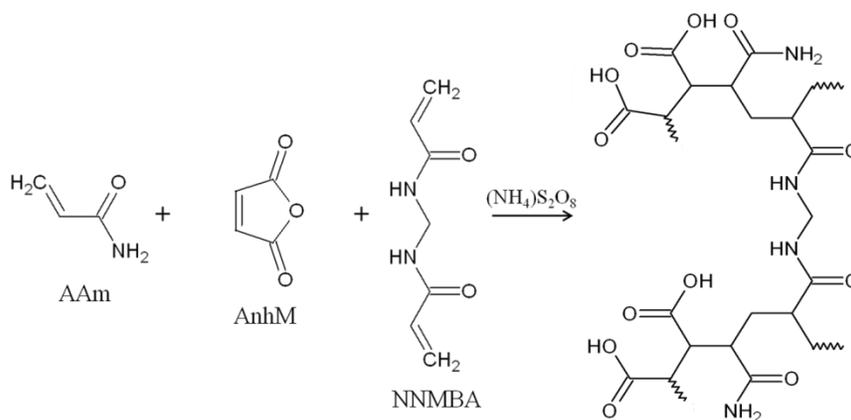


Figura 3. Esquema propuesto para la reacción de copolimerización entre la AAm y el AnhM en presencia de NNMBA.

3.2 Estudio de hinchamiento

El estudio de hinchamiento de los hidrogeles se llevó a cabo midiendo la cantidad de agua absorbida por el hidrogel con el tiempo (t), que se expresa como el índice de hinchamiento (H):

$$H = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \tag{1}$$

donde m_0 y m_t son las masas del hidrogel seco y del hidrogel hinchado en el tiempo t, respectivamente.

Por su parte, la velocidad de hinchamiento inicial (V_i), es el máximo grado de hinchamiento alcanzado por el hidrogel durante su etapa inicial de hinchamiento lineal con el tiempo. Este parámetro está definido por la ecuación:

$$V_i = \frac{H_i}{t_i} \tag{2}$$

donde H_i es el máximo grado de hinchamiento alcanzado por el hidrogel durante su etapa inicial de hinchamiento lineal con el tiempo (t_i).

La Figura 4 muestra la fotografía del hidrogel seco y de los hidrogeles, hinchados en equilibrio, de poli(AAm) y poli (AAm-co-AnhM). En ella se observa, un incremento en la capacidad de absorción de agua por parte de los hidrogeles, cuando se aumentó la cantidad de AnhM en la mezcla de reacción de 0 a 20%, esto se manifiesta en el incremento del radio, la escala se coloca para dar una idea cualitativa del aumento que se exhibe. Sin embargo, cuando se incremento la cantidad de agente entrecruzante en la mezcla de reacción de 1 a

2%, la capacidad de absorción de agua decreció al igual que el radio.

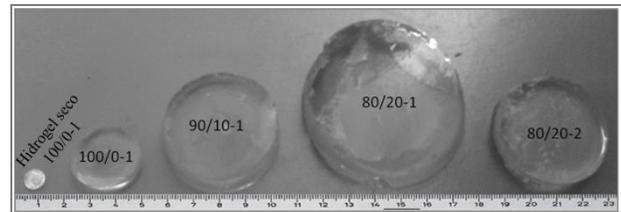


Figura 4. Fotografía del hidrogel seco y de los hidrogeles de AAm/AnhM-NNMBA, hinchados en equilibrio.

El índice de hinchamiento en equilibrio (H_{eq}) y la velocidad de hinchamiento inicial (V_i) de los hidrogeles de poli(AAm) y poli(AAm-co-AnhM) se muestran gráficamente en las Figuras 5a y 5b, respectivamente. En la Tabla 2 se observa que H_{eq} y V_i de los hidrogeles aumentaron de 27 a 676 y de 0,0331 a 0,3294 min^{-1} , respectivamente, con el aumento del contenido de AnhM en la mezcla de reacción de 0 a 20%, lo cual se atribuye a la presencia creciente de grupos carboxílicos aportados por la hidrólisis de los residuos de AnhM (ver Figura 2).

Por lo general, al incrementar la proporción de un monómero hidrófilo conduce a hidrogeles con mayor capacidad de absorción de agua. Es decir, al incrementar el contenido de monómero hidrófilo en la reacción de copolimerización, éste incorpora una mayor cantidad de grupos afines con las moléculas de agua a las cadenas del polímero, favoreciendo así una mayor interacción del hidrogel con el agua [32].

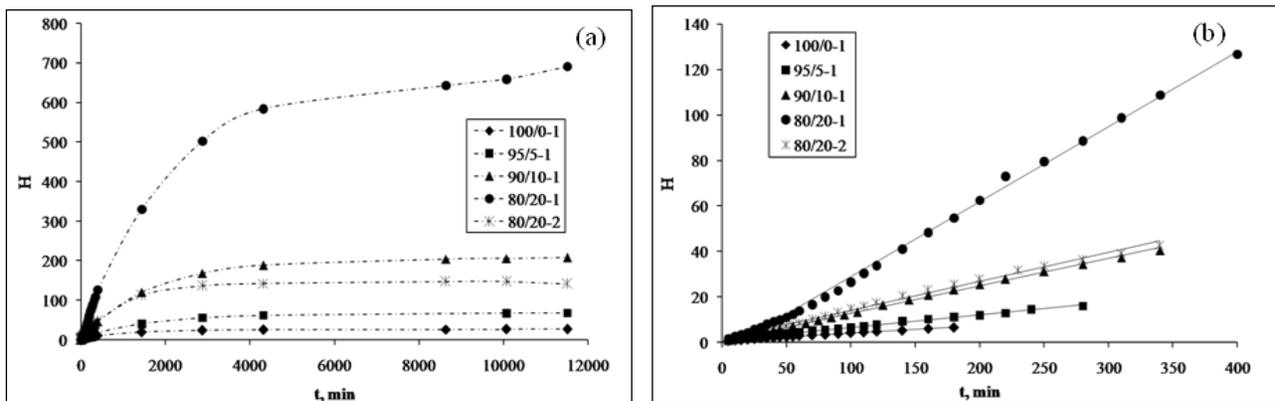


Figura 5. Curvas de hinchamiento en agua desionizada (28°C y pH = 7,75) de los hidrogeles AAm/AnhM-NNMBA. (a) Hinchamiento hasta el equilibrio, (b) Hinchamiento inicial (los primeros 400 min).

Tabla 2. Valores obtenidos de los datos de hinchamiento en agua desionizada (28°C y pH = 7,75) de los hidrogeles de AAm/AnhM-NNMBA.

Hidrogel	H_{eq}	V_i (min^{-1})	R^2
100/0-1	27	0,0331	0,9959
95/5-1	70	0,0555	0,9969
90/10-1	206	0,1203	0,9984
80/20-1	676	0,3294	0,9970
80/20-2	148	0,1537	0,9951

Por su parte, H_{eq} y V_i de los hidrogeles poli(AAm-co-AnhM) con 1 y 2% de NNMBA (Tabla 2), disminuyeron de 676 a 148 y de 0,3294 a 0,1537 min^{-1} , respectivamente, con el aumento del contenido de agente entrecruzante en la mezcla de reacción de 1 a 2%. Al incrementar la cantidad de agente entrecruzante en la mezcla de reacción inicial, la cantidad de puntos de entrecruzamiento aumenta. Es decir el hidrogel presenta poca elasticidad. Por lo que, una alta densidad de entrecruzamientos, disminuye los espacios entre las cadenas del hidrogel y la misma no podrá ser expandida, ni mantener una gran cantidad de agua. Lo hará menos flexible, y por consiguiente su capacidad para deformarse (y en consecuencia a hincharse) disminuye [1, 5-8, 33].

En la Figura 6 se presenta las mediciones de H_{eq} en función del número de grupos -COOH calculados a partir del AnhM alimentado (5, 10 y 20%), la tendencia evidencia que la incorporación de los grupos -COOH a la estructura del hidrogel fue efectiva, y la proporcionalidad obtenida para los últimos 3 puntos refleja la reproducibilidad de esta incorporación. El primer punto corresponde al hidrogel de poli(AAm) (Figura 7), donde sólo están presentes interacciones del agua con los grupos amida (-CONH₂). Es notable como este punto se desvía de la tendencia de los demás, que corresponden a interacciones simultáneas del agua con grupos amida (-CONH₂) y grupos carboxilos (-COOH) presentes en las cadenas de los hidrogeles de poli(AAm-co-AnhM) (Ver Figura 3).

Durante la reacción de copolimerización de los hidrogeles de poli(AAm-co-AnhM), existe la posibilidad de que no toda la concentración de AnhM alimentado en la reacción se incorpore completamente a la red polimérica. En este caso se

observa en la Figura 6, la tendencia clara de que al incrementar la cantidad de AnhM en la mezcla inicial de reacción, se incrementó la capacidad de hidrogel de absorber agua. De ello se infiere que los grupos carboxílicos obtenidos de la hidrólisis del AnhM efectivamente se incorporaron a la red polimérica.

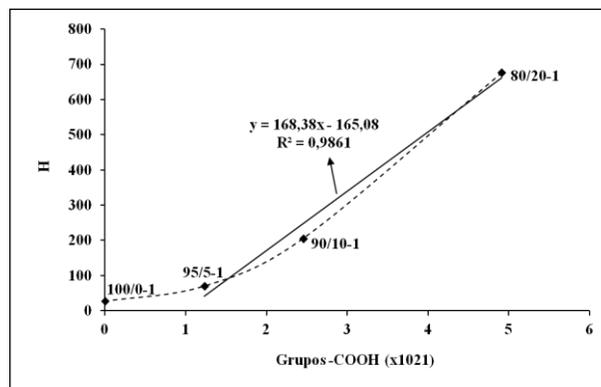


Figura 6. Índice de hinchamiento de los hidrogeles AAm/AnhM-NNMBA, en equilibrio, en función al número de grupos carboxilos (-COOH) presentes en la cantidad de AnhM utilizada en la alimentación.

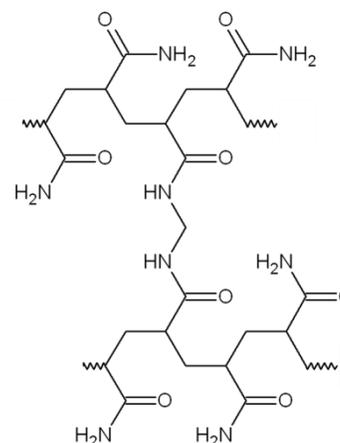


Figura 7. Representación esquemática del hidrogel de poli(AAm)

3.3 Estudio del mecanismo de penetración del agua en los hidrogeles

La difusión de pequeñas moléculas depende de las propiedades físicas de la red de polímero y las interacciones entre los segmentos de polímero y las moléculas pequeñas. De acuerdo con la segunda ley de Fick, la ecuación de la ley de potencia se puede usar para determinar el tipo de difusión del agua en

hidrogeles [25, 34].

$$F = kt^n \tag{3}$$

En donde F se expresa como una fracción relacionada con la cantidad de agua acumulada por el hidrogel en un momento dado, k es una constante relacionada con el sistema de red y el medio de hinchamiento y n es el exponente difusional, que rige el modo de transporte del agua.

Bajo esta perspectiva, y de acuerdo con las velocidades de difusión del agua con respecto a la velocidad de relajación de la matriz del polímero, el hinchamiento del sistema se analiza para establecer qué factores físicos determinan el mecanismo de penetración del agua en el hidrogel. Un valor de n cercano a 0,50 es indicativo de un mecanismo de transporte controlado por la difusión de Fick o caso I (la velocidad de difusión es mucho menor que la de relajación). Cuando n = 1, el mecanismo de transporte es controlado por una difusión caso II (la difusión es muy rápida en comparación con los procesos de relajación). Sin embargo, un valor de n entre 0,50 y 1,00 implica que el mecanismo de transporte presenta un comportamiento no Fickiano o anómalo, que surge de la contribución de los dos procesos concomitantes: el fenómeno de difusión simultáneamente acompañado por la relajación viscoelástica de las cadenas del polímero [35, 36]. La Ecuación 3 se aplica generalmente a las etapas iniciales del hinchamiento, es decir, hasta casi el 60% de aumento en la masa del hidrogel.

Se han reportado varias definiciones para F, entre las que más habitualmente se incluyen las definidas por Crank [24] y Karadag *et al.* [7, 19].

Para Crank [24], F_C viene dado por la siguiente expresión:

$$F_C = \frac{(m_t - m_0)}{m_\infty} = \frac{m_w}{m_\infty} \tag{4}$$

donde m_w indica la cantidad de agua que se difunde en el hidrogel en el tiempo t, y m_∞ la cantidad correspondiente, después de un tiempo infinito.

Para Karadag *et al.* [7, 19], F_K viene dada por:

$$F_K = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} = \frac{m_w}{m_0} \tag{5}$$

Utilizando la forma logarítmica de la Ecuación 3, y tomando en cuenta las definiciones de Crank [24] y

Karadag *et al.* [7, 19] para el parámetro F, se obtienen las curvas mostradas en la Figura 8. Se observa que, las curvas obtenidas muestran una excelente correlación lineal para valores menores al 60% de aumento en la masa del hidrogel.

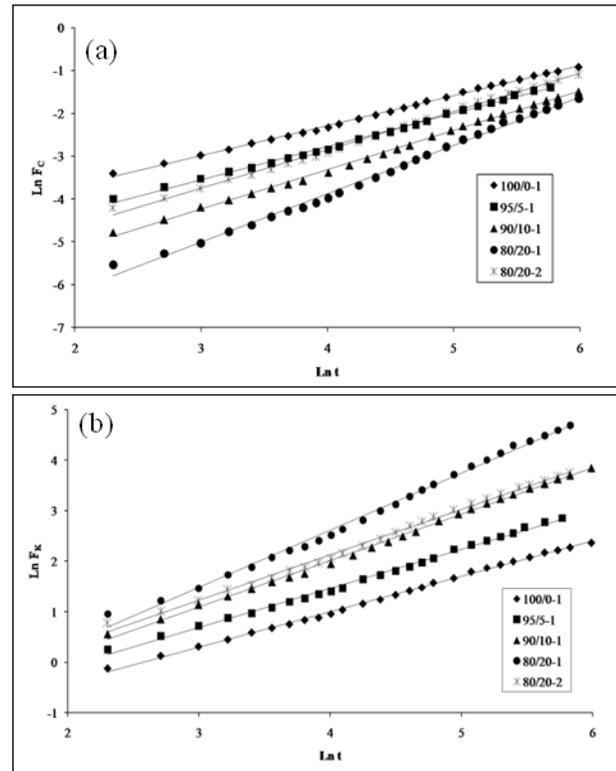


Figura 8. Región lineal para las curvas de Ln F vs Ln t obtenidas de los datos de hinchamiento de los hidrogeles AAm/AnhM-NNMBA. (a) Definición de Crank [24], (b) Definición de Karadag *et al.* [7, 19].

De acuerdo con los valores presentados en la Tabla 3, para todos los hidrogeles y para las definiciones de F dadas por Crank [24] y por Karadag *et al.* [7, 19], los valores obtenidos para n, están por encima de 0,5; lo que indica que el mecanismo de penetración de agua es del tipo no Fickiano o anómalo. Esto quiere decir que los procesos de difusión y relajación de tensiones de las cadenas tienen lugar en el mismo orden de tiempos, de forma tal que el predominio de un proceso sobre el otro esté relacionado cuanto mayor sea la desviación con respecto al comportamiento Fickiano [35-37]. Igualmente, se aprecia que el valor de n aumentó con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación, y disminuyó con el incremento de NNMBA. Por otro lado, de acuerdo a la definición de Crank [24], el valor obtenido para k

disminuyó con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación, y con la disminución del grado de reticulación de la red. Por su parte, de acuerdo a la definición de Karadag *et al.* [7, 19], el valor obtenido para *k* tiene una clara tendencia al aumento con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación. Sin embargo, el valor de este parámetro para la relación de alimentación 80/20-1 disminuyó, y luego aumentó con el aumento del grado de reticulación de la red. Estos valores indican que el proceso de absorción de agua, por el hidrogel, está siendo afectado a medida que se aumenta la cantidad de grupos hidrófilos y se aumenta el número de puntos de entrecruzamiento, similares resultados fueron reportados por otros autores [3, 37-39]. Para Caykara [40] la difusión de las moléculas de agua hacia el interior de un hidrogel es una función de la estructura de la red entrecruzada. Por consiguiente, los parámetros de difusión (*n* y *k*) se verán claramente afectados por cambios en la estructura del hidrogel.

Cuando un polímero es colocado en contacto con el

agua, éste sufre una transformación de un estado seco a uno más flexible, favoreciendo la movilidad de las cadenas y el hinchamiento del sistema [41]. Si las cadenas del polímero son muy flexibles, la penetración del disolvente es más fácil, sin embargo, si las cadenas del polímero no son suficientemente móviles, la penetración del disolvente en el polímero disminuye [34]. Por lo tanto, al incrementar el contenido de AnhM en la estructura del hidrogel de 0 a 20%, éste incorporó una mayor cantidad de grupos –COOH (afines a las moléculas de agua) a las cadenas, haciéndolas más flexibles y favoreciendo así una mayor interacción con el agua, por lo que se observa un incremento en el valor de *n*. Sin embargo, al incrementar el contenido de NNMBA en la estructura del hidrogel, la cantidad de puntos de entrecruzamiento aumentan y disminuyen los espacios entre las cadenas. Esto lo hará menos flexible, y por consiguiente su capacidad para deformarse (y en consecuencia a hincharse) disminuye [1, 5-8, 33]. Observándose en este caso una disminución en el valor de *n*.

Tabla 3. Valores obtenidos mediante el uso de la ecuación de la ley de potencia y las definiciones de Crank [24] y Karadag *et al.* [19, 25] para *F*, para los datos de hinchamiento de los hidrogeles de AAm/AnhM-NNMBA.

Hidrogel	Crank [24]			Karadag <i>et al.</i> [19, 25]		
	<i>n</i>	<i>k</i> (10 ⁻³ min ⁻ⁿ)	<i>R</i> ²	<i>n</i>	<i>k</i> (min ⁻ⁿ)	<i>R</i> ²
100/0-1	0,6994	6,1667	0,9983	0,6994	0,1653	0,9983
95/5-1	0,7744	2,7987	0,9964	0,7744	0,1949	0,9963
90/10-1	0,9193	0,9175	0,9981	0,9194	0,1893	0,9981
80/20-1	1,1275	0,2269	0,9953	1,1299	0,1484	0,9953
80/20-2	0,8953	1,6000	0,9962	0,8956	0,2325	0,9962

De acuerdo a las tendencias mostradas por los parámetros *n* y *k*, el proceso de difusión del agua hacia el interior de los hidrogeles se incrementa, debido al incremento de las interacciones entre los grupos funcionales hidrófilos que conforman el copolímero con el solvente, y al disminuir el grado de reticulación de la red.

3.4 Estudio del mecanismo de difusión anómalo

En un esfuerzo para cuantificar la contribución de los procesos de difusión y de relajación en el mecanismo de penetración del agua en el hidrogel,

los datos obtenidos del hinchamiento se analizaron mediante el uso de la ecuación:

$$F = k_1 t^{1/2} + k_2 t \tag{6}$$

La cual fue propuesta inicialmente por Peppas y Sahlin [26] para evaluar la contribución procedente de los procesos de difusión ($k_1 t^{1/2}$) y relajación ($k_2 t$) en el mecanismo global de liberación de un sistema medicamento/hidrogel.

De la Ecuación 6 se tiene que k_1 es una constante de proporcionalidad que está relacionada con la contribución del proceso de difusión del agua ($n =$

0,5) y k_2 es una constante de proporcionalidad relacionada con la contribución del proceso de relajación viscoelástica de las cadenas del polímero ($n = 1$). Para evaluar gráficamente la contribución de estos procesos, se transformó correctamente la Ecuación 6 dividiéndola por $t^{1/2}$:

$$\frac{F}{t^{1/2}} = k_1 + k_2 t^{1/2} \quad (7)$$

mediante el trazado de $F/t^{1/2}$ vs $t^{1/2}$ y tomando en

cuenta las definiciones de Crank [24] y Karadag *et al.* [7, 19] para el parámetro F, se obtienen las curvas mostradas en la Figura 9. Estas curvas, obtenidas para las definiciones de F dadas por Crank [24] (Figura 9a) y por Karadag *et al.* [7, 19] (Figura 9b), muestran una excelente correlación lineal para valores menores al 60% de aumento en la masa del hidrogel. Los principales resultados obtenidos de estas curvas se muestran en la Tabla 4.

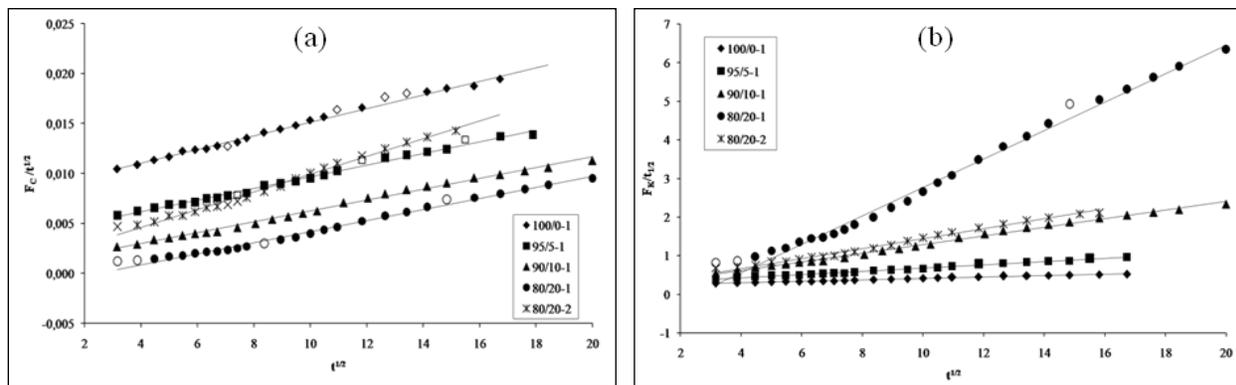


Figura 9. Región lineal para las curvas $F/t^{1/2}$ vs $t^{1/2}$ obtenidas de los datos de hinchamiento de los hidrogeles de AAm/AnhM-NNMBA. (a) Definición de Crank [24], (b) Definición de Karadag *et al.* [7, 19].

Tabla 4. Valores obtenidos para k_1 y k_2 mediante el uso de la ecuación propuesta por Peppas y Sahlin [26], y las definiciones de Crank [24] y Karadag *et al.* [7, 19] para el parámetro F, para los datos de hinchamiento de los hidrogeles AAm/AnhM-NNMBA.

Hidrogel	Crank [24]		R^2	Karadag <i>et al.</i> [19, 25]		
	k_1 (10^{-4} min^{-n})	k_2 (10^{-4} min^{-n})		k_1 (min^{-n})	k_2 (min^{-n})	R^2
100/0-1	83,28	6,80	0,9963	0,2239	0,0180	0,9956
95/5-1	38,61	5,81	0,9946	0,2613	0,0413	0,9939
90/10-1	8,14	5,42	0,9951	0,1677	0,1121	0,9951
80/20-1	13,47	5,54	0,9953	0,9231	0,3686	0,9948
80/20-2	10,66	8,88	0,9946	0,1540	0,1285	0,9925

Los valores obtenidos para k_1 y k_2 usando la definición de Crank [24] muestran una evidente tendencia a disminuir con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación y aumentan con el incremento del grado de reticulación de la red. Por otro lado, de acuerdo a la definición de Karadag *et al.* [7, 19], los valores obtenidos para k_1 y k_2 tienen una tendencia al aumento con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación, y disminuye al

aumentar el grado de reticulación de la red. Igualmente, se aprecia claramente, la preponderancia de la contribución del mecanismo de difusión de tipo Fickiano (k_1) sobre la contribución del mecanismo de relajación de las cadenas poliméricas (k_2). De esta forma, se demuestra que el mecanismo de difusión de tipo Fickiano es el que predomina y no el de relajación de las cadenas poliméricas, aunque es necesario tener en cuenta este proceso para obtener un ajuste adecuado. Por

otro lado, aunque las constantes k_1 son mucho mayores que k_2 en todos los casos (Tabla 4, no obstante los valores para el sistema 90/0-1 no parecen encuadrar en la tendencia general) la contribución de cada uno de los procesos también está afectada por su dependencia con el tiempo.

En la Figura 10 se representa gráficamente, de acuerdo a las definiciones de F dadas por Crank [24] (Figura 10a) y por Karadag *et al.* [7, 19] (Figura 10b), la contribución global (Ecuación 6), así como la procedente de los procesos de difusión ($k_1 t^{1/2}$ y $\%k_1 t^{1/2}$) y de relajación de las cadenas poliméricas ($k_2 t$) en las etapas iniciales del hinchamiento, para el hidrogel 80/20-1. En las figuras 10a y 10b, se observa claramente que la contribución del proceso de difusión del agua ($\%k_1 t^{1/2}$) hacia el interior del hidrogel es más importante en las etapas tempranas del proceso de hinchamiento.

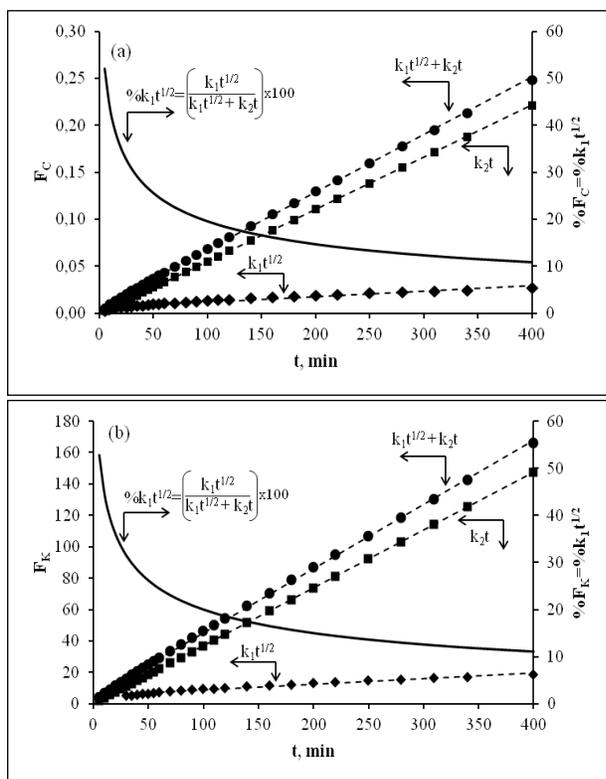


Figura 10. Contribución de los procesos involucrados en las etapas iniciales del hinchamiento, para el hidrogel 80/20-1, de acuerdo a las definiciones de F dadas por Crank [24] (Figura 10a) y por Karadag *et al.* [7, 19] (Figura 10b).

4. CONCLUSIONES

Las medidas del índice de hinchamiento en función del número de grupos -COOH presentes en cada uno de los sistemas estudiados, evidenciaron que la incorporación e isomerización de las unidades de anhídrido maleico fue efectiva y que las interacciones del agua en la poli(acrilamida) se desvían de la tendencia de los hidrogeles copolímeros donde ocurren interacciones del agua con grupos amida y con grupos carboxilos presentes en las cadenas de los hidrogeles de poli(AAm-co-AnhM). El índice de hinchamiento y la velocidad de hinchamiento inicial de los hidrogeles aumentaron con el aumento del contenido de AnhM en la mezcla inicial de reacción y con la disminución del grado de reticulación de la red. El proceso de difusión está controlado por un mecanismo anómalo. Se demostró que para estos sistemas el proceso difusional del agua contribuye predominantemente sobre el proceso de relajación de las cadenas poliméricas en las etapas tempranas del hinchamiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONACIT por el apoyo financiero a través del proyecto F-2013000395 y al Consejo de Investigación de la UDO a través del Proyecto CI-2-040400-1673/10. También a la Fundación Polar por el Financiamiento No. 112686-2013 para adquirir el equipo FTIR-ATR.

6. REFERENCIAS

- [1]. Katime I, Katime O, Katime D. Los Materiales Inteligentes de este Milenio: Los Hidrogeles Macromoleculares. Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España. 2004, 334 p.
- [2]. Mihăilescu C, Dumitrescu A, Simionescu B, Bulacovschi V. Synthesis of Polyacrylamide - Based Hydrogels by Simultaneous Polymerization/Crosslinking. Rev. Roum. Chim., 2007, 52(11), 1071–1076.
- [3]. Benítez J, Contreras D, Guzmán P, Ramírez A, Prin J, Rojas de Gáscue B. Estudio de la Difusión y Cinética de Hinchamiento en Hidrogeles de Poli(acrilamida). Rev. Iberoam. Polim., 2011, 12(6), 292-299.
- [4]. González N, Prin J, Benítez J, Ramírez A, García A, Ramírez M, Sabino M, Rojas de Gáscue B. 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. LatinAm. Metal. Mater., 2012, 32(1): 136-144.
- [5]. Caykara T, Kiper S, Demirel G. Thermosensitive Poly(N-Isopropylacrylamide-co-Acrylamide) Hydrogels: Synthesis, Swelling and Interaction with Ionic Surfactants. Eur. Polym. J., 2006, 42: 348-355.
- [6]. Caykara T, Dogmus M. Effects of Temperature and Surfactants on the Equilibrium Swelling Behavior of Poly[Acrylamide-co-(Itaconic Acid)] Hydrogels. Macromol. Mater. Eng., 2004, 289: 548-551.
- [7]. Karadag E, Saraydin D. Swelling of Superabsorbent Acrylamide/Sodium Acrylate Hydrogels Prepared Using Multifunctional Crosslinkers. Turk. J. Chem., 2002, 26: 863 - 875.
- [8]. Katime I, Mendizábal E. Swelling Properties of New Hydrogels Based on the Dimethyl Amino Ethyl Acrylate Methyl Chloride Quaternary Salt with Acrylic Acid and 2-Methylene Butane-1,4-Dioic Acid Monomers in Aqueous Solutions. Mater. Sci. Appl., 2010, 1: 162-167.
- [9]. Karimi M, Asadi F. Analyzing the Diffusion Process for Polymer Solution Using FTIR-ATR Technique: Special Considerations. J. Text. Polym., 2013, 1(1): 1-8.
- [10]. Kosmidis K, Rinaki E, Argyrakis P, Macheras P. Analysis of Case II Drug Transport with Radial and Axial Release from Cylinders. Int. J. Pharm., 2003, 254(2), 183-188.
- [11]. Bajpai A, Shukla S, Bhanu S, Kankane S. Responsive Polymers in Controlled Drug Delivery. Prog. Polym. Sci., 2008, 549, 1-31.
- [12]. Martínez A, Sánchez J, Becerra F, Cruz L, González A. Swelling Characterization and Drug Delivery Kinetics of Polyacrylamide-co-Itaconic Acid/Chitosan Hydrogels, eXPRESS Polym. Lett., 2009, 3(1): 25-32.
- [13]. Simões S, Figueiras A, Veiga F. Modular Hydrogels for Drug Delivery. J. Biomater. Nanobiotechnol, 2012, 3: 185-199.
- [14]. Kaşgöz H, Kaşgöz A, Şahin Ü, Yelda T, Bayat C. Hydrogels with Acid Groups for Removal of Copper(II) and Lead(II) Ions. Polym-Plast. Technol. Eng., 2006, 45: 117-124
- [15]. Bejarano L, Rojas B, Prin J, Mohsin M, García A, Mostue M, Rojas L, Ramírez M, Katime I. Síntesis y Estudio de Hidrogeles Obtenidos a Partir de Acrilamida, Poli(Ácido Acrílico) y Ácido Maleico como Potenciales Remediadores de Contaminantes Metálicos en Aguas Residuales. Rev. Iberoam. Polim., 2008, 9(3): 307-312.
- [16]. Solpan D, Duran S, Torun M. Removal of Cationic Dyes by Poly(Acrylamide-co-Acrylic Acid) Hydrogels in Aqueous Solutions. Radiat. Phys. Chem., 2008, 77: 447-452.
- [17]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin J, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I. Estudios en Copolímeros de Redes Expandibles (Hidrogeles) Obtenidos a Partir de Acrilamida y Su Potencial Aplicación como Remediadores de Aguas Residuales Industriales. Rev. LatinAm. Metal. Mater., 2010, 30 (1): 28-39
- [18]. Kim S, Iyer G, Nadarajah A, Frantz J, Sponberg A. Polyacrylamide Hydrogel Properties for Horticultural Applications. Int. J. Polym. Anal. Charact., 2010, 15: 307-318.
- [19]. Karadag E, Saraydin D, Caldiran Y, Güven O. Swelling Studies of Copolymeric Acrylamide/Crotonic Acid Hydrogels as Carriers for Agricultural Uses. Polym. Adv. Technol., 2000, 11: 59-68.
- [20]. Estrada R, Lemus D, Mendoza D, Rodríguez V. Hidrogeles Biopoliméricos Potencialmente Aplicables en Agricultura. Rev. Iberoam. Polim., 2010, 12(2): 76-87.
- [21]. Abed M, Haddad A, Hassen A, Sultan S. Preparation and Evaluation of New Hydrogels as New Fertilizer Delivery System. Basrah J. Sci.(C), 2006, 24(1): 103-114.
- [22]. Lárez C, Ramírez M, Millán E, Medina A. Swelling Studies and Adsorption of Safranin T by Acrylamide/Maleic Acid/Methylene-Bis-Acrylamide Based Hydrogels. e-polym. 2012, 1-15.
- [23]. Pinzón N, Espinosa A, Perilla J, Hernández E, Katime I. Modelamiento del Hinchamiento y Difusión de Solutos en Hidrogeles. Rev. Iberoam. Polim., 2002, 3(2): 38-54.
- [24]. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Segunda edición, Clarendon Press – Oxford. 1975, 411 p.
- [25]. Buckley D, Berger M. The Swelling of Polymer Systems in Solvents. II. Mathematics of Diffusion. J. Polym. Sci., 1962, 56(163): 175-188.
- [26]. Peppas N, Sahlin J. A Simple Equation for Description of Solute Release. III. Coupling of Diffusion and Relaxation. Inter. J. Pharm., 1989, 57: 169-172.
- [27]. Kuru E, Orakdogan N, Okay O. Preparation of Homogeneous Polyacrylamide Hydrogels by Free-Radical Crosslinking Copolymerization. Eur. Polym. J., 2007, 43: 2913-2921.
- [28]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin J, Lias J, Torres C, Katime I. Hydrogels Obtained from Acrylamide, Maleic Acid, Acrylic Acid and Octylmonoisotaconate:

- Synthesis, Absorbent Capacity and pH Variations in Copper Sulfate Solutions. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 2007, 30 (1): 74 – 84.
- [29]. Yang M, Liu B, Gao G, Liu X, Liu F. Poly(Maleic Anhydride-co-Acrylic Acid) / Poly(Ethylene Glycol) Hydrogels with pH and Ionic-Strength-Responses. *Chinese J. Polym. Sci.*, 2010, 28(6): 951-959.
- [30]. Saraydin D, Karadag E, Guven, O. Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels. *Polym. Adv. Technol*, 1995, 6: 719-726.
- [31]. Bustos C, Salgado G, Martínez R, Carrière F. Determinacion de la Configuracion E-Z de los Ácidos Fumárico y Maleico. Un Experimento Orientado a Incentivar el Desarrollo de la Investigación Científica en Alumnos de Pregrado. *Quím. Nova*, 2000, 23 (4): 568-570.
- [32]. Caykara T, Özyürek C, Kantoglu Ö, Güven O. Equilibrium Swelling Behavior of pH- and Temperature-Sensitive Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone-g-Citric Acid) Polyelectrolyte Hydrogels. *J. Polym. Sci. Pol. Phys*, 2000, 38: 2063–2071.
- [33]. Singh B, Sharma D, Gupta A. In Vitro Release Dynamics of Thiram Fungicide from Starch and Poly(Methacrylic Acid)-Based Hydrogels. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 154: 278–286.
- [34]. Masaro L, Zhu X. Physical Models of Diffusion for Polymer Solutions, Gels and Solids. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, 24(5): 731-775.
- [35]. Brazel C, Peppas N. Modeling of Drug Release from Swellable Polymers. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2000, 49: 47-58.
- [36]. Ganji F, Vasheghani-Farahani E. Hydrogels in Controlled Drug Delivery Systems. *Iran Polym. J.*, 2009, 18(1): 63-88.
- [37]. García D, Escobar J, Bocourt M, Bada N, Zaldiviar D, Katime I. Influencia del Agente Entrecruzante y Composición de Geles de Poli(Ácidoitacónico-co-Ácido Metacrilico). *Rev. Iber. Pol.*, 2003, 4(1): 93-105.
- [38]. Bennour S, Fatma L. Study of Swelling Properties and Thermal Behavior of Poly(N,N-Dimethylacrylamide-co-Maleic Acid) Based Hydrogels. *Adv. Chem.*, 2014, Volume 2014: 1-9.
- [39]. Saraydin D, Koptagel E, Ünver-Saraydin S, Karadağ E, Güven O. In Vivo Biocompatibility of Radiation Induced Acrylamide and Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels. *J. Mater. Sci.*, 2001, 36: 2473 – 2481.
- [40]. Caykara T. Effect of Maleic Acid Content on Network Structure and Swelling Properties of Poly(N-Isopropylacrylamide-co-Maleic Acid) Polyelectrolyte Hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 92: 763–769.
- [41]. Andreetta H. Fármacos de Acción Prolongada: Mecanismos de Liberación. Usos de Distintos Modelos. *Lat. Am. J. Pharm.*, 2003, 22(4): 355-364.