

HIDROGELES BIOPOLIMÉRICOS POTENCIALMENTE APLICABLES EN AGRICULTURA

**Rodolfo F. Estrada Guerrero^{1,2}, Dafne Lemus Torres¹, Demetrio Mendoza Anaya³,
Ventura Rodríguez Lugo²**

1) Departamento de Física y Matemáticas, Universidad Iberoamericana.

Prolongación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe, Alvaro Obregón 01219, México D.F. México. Correo electrónico: rodolfo.estrada@uia.mx, rufusa65@hotmail.com

2) Centro Universitario de Vinculación, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Prol 24 Sur y Sn Claudio, Ciudad Universitaria, Sn Manuel 72570, Puebla, México.

3) Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Km 36.5 Carretera México-Toluca, Ocoyoacac Estado de México, México

RESUMEN

En este trabajo se estudia el comportamiento de hidrogeles absorbentes hechos con distintas concentraciones de gredetina entrecruzada con poli(ácido acrílico) de diferentes pesos moleculares. Los hidrogeles fueron modificados con nanotubos de carbono del tipo “unicapa” y “multicapa” para evaluar la capacidad de absorber y liberar agua para su posible aplicación en agricultura. Las pruebas de retención de agua mostraron que los hidrogeles son capaces de absorber el equivalente a 100% de su peso de agua. Cuando los hidrogeles se modifican con nanotubos de carbono presentan mayor capacidad de absorción de agua comparados con los hidrogeles a los que no se les incorporó nanotubos de carbono, en este caso la absorción de agua fue el equivalente de hasta un 300% de su peso seco. Las pruebas de liberación de agua mostraron que los hidrogeles sin nanotubos de carbono pierden agua de manera proporcional al tiempo de secado, en cambio, los hidrogeles modificados con nanotubos de carbono pierden agua de acuerdo a una función cuadrática del tiempo de secado.

Palabras clave: hidrogel, polimérico, liberación, retención

ABSTRACT

In this work the behavior of absorbent hydrogels made by the cross linking of gredetin and poly acrylic of different molecular weight acid is presented. The hydrogels were modified with carbon nanotubes of the type single walled (SW) and multiwalled (MW) to evaluate its ability to retain and release water for their possible application in agriculture. The analysis of water retention shows that the hydrogels are capable to absorb the equivalent of 100% of their weight of water. When the hydrogels are modified with nanotubes the ability to absorb water increase until a 300% of its weight of water. The test of water release shows that the hydrogels without carbon nanotubes releases the water following a linear behavior, but the hydrogels modified with carbon nanotubes releases the water following a quadratic function of the time of dried.

Keywords: Hydrogel, Polymeric, Release, Retention

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son polímeros que tienen la capacidad de absorber y ceder grandes cantidades de agua y otras soluciones acuosas sin disolverse. Dicho proceso ocurre a distintas velocidades de acuerdo al grado de polimerización del material.

La rápida multiplicación tanto de la variedad de compuestos utilizados, como de los mecanismos de síntesis, ha permitido la obtención de hidrogeles con mayor capacidad de absorción de agua y con diversas características físicoquímicas, estas últimas condicionan el hinchamiento del gel y, por lo tanto, su desempeño [1].

Debido al potencial comercial que presentan, en los últimos años se ha desarrollado un importante trabajo de investigación sobre ellos, lo cual ha derivado en la obtención de polímeros hidroabsorbentes aptos para usarse en nuevas y diversas aplicaciones. Es por esta razón que los

productos fabricados con dichos materiales han pasado a formar parte de nuestra vida cotidiana, su empleo abarca desde la elaboración de pañales hasta la de productos para la agricultura, prótesis médicas, así como aplicaciones en el área de la remediación ambiental, la industria alimenticia y las telecomunicaciones entre otros [2-5].

Desde hace 20 años se han realizando ensayos que demuestran que el uso extensivo de polímeros hidroabsorbentes mejora la capacidad de retención de agua en el suelo, favoreciendo el crecimiento de las plantas, al mezclar el polímero con el suelo se consigue aprovechar mejor el agua de lluvia o riego al perderse menor cantidad de agua por filtración, también se consigue disminuir la evaporación de la misma [3]. Estos dos factores mejoran la actividad biológica y aumentan la producción agrícola, es por esto que el uso de este tipo de polímeros permite la recuperación de zonas semiáridas o terrenos de cultivos abandonados y poco fértiles.

Por otro lado, las extraordinarias propiedades de los nanotubos de carbono (CNTs) dan la posibilidad de utilizar nanoestructuras carbonosas de manera novedosa [6,7]. Es por eso que en este trabajo se estudia el comportamiento de hidrogeles absorbentes hechos de grenetina entrecruzada con poli(ácido acrílico) para analizar la capacidad de absorber y liberar agua, también se modifican los hidrogeles con nanotubos de carbono para analizar las implicaciones que conlleva tanto en sus propiedades físicas como en la absorción-liberación de agua. Esto es posible ya que el campo de la Nanotecnología, en particular el de los CNTs, y el desarrollo de hidrogeles, representan un área reciente de investigación que puede redundar en aplicaciones en campos multisectoriales y multidisciplinares con importantes aportaciones para la ciencia y la tecnología [8,9]. También se plantea la posibilidad de aplicar estos materiales en agricultura debido a que este tipo de hidrogeles estudiados en este trabajo no deja residuos tóxicos para el medio ambiente, ya que los materiales constituyentes son biodegradables [10,11].

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de los hidrogeles se hizo disolviendo grenetina comercial comestible en agua bidestilada variando la concentración, en 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15 y 17 porciento en peso tomando como base 100 mL de agua para que la grenetina se disolviera uniformemente y evitar la saturación de la solución a una temperatura de 60°C, una vez disuelta la grenetina se entrecruzó con poli(ácido acrílico) (APA) (*Sigma Aldrich*) utilizando los pesos moleculares 15.000 g/mol y 30.000 g/mol. La solución se mantiene a esta temperatura durante una hora para permitir el entrecruzamiento de la grenetina y el poli(ácido acrílico). Las proporciones de cada reactivo se establecieron partiendo del hecho que el APA presenta mayor capacidad de absorción de agua que la grenetina, por lo tanto se aplica en mayor proporción. Después de diez pruebas hechas con cada una de las concentraciones se

encontró que las condiciones óptimas para hacer los hidrogeles fueron para las muestras clasificadas como 10_12, 12_14, 15_17 y 17_20. En la Tabla 1 se reportan las cantidades de los reactivos empleados.

Tabla 1. Proporciones de grenetina y APA utilizadas para la síntesis de los hidrogeles.

Muestra	Porcentaje en peso grenetina	Cantidad de APA mL
10_12	10	12
12_14	12	14
15_17	15	17
17_20	17	20

Se elaboraron dos tipos de hidrogeles: hidrogeles con ácido poliacrílico y grenetina e hidrogeles con poli(ácido acrílico), grenetina y nanotubos de carbono. Se utilizaron dos tipos de nanotubos de carbono sintetizados en nuestro laboratorio por la técnica de pirólisis a partir de ferroceno [4], estos fueron nanotubos de carbono multicapa y nanotubos de carbono unicapa. La concentración de nanotubos utilizada en los hidrogeles fue 0,5 y 0,25% en peso, los nanotubos se dispersaron dentro del hidrogel empleando un baño de ultrasonido a temperatura ambiente durante dos horas. Una vez obtenidos, los dos tipos de hidrogeles fueron secados durante 7 horas en un horno eléctrico con temperatura controlada a 38°C [12,13].

Para la fabricación de los hidrogeles con nanotubos de carbono se seleccionaron las proporciones de hidrogel (peso molecular, cantidad de APA y concentración de grenetina) que presentaron las condiciones óptimas de gelación en el baño de ultrasonido. Se encontró que para obtener una dispersión homogénea se podían emplear las proporciones 12_14 y 15_17 con APA de 15.000 y 30.000 g/mol.

Las pruebas de absorción de agua se hicieron de la siguiente manera: las muestras ya secas se sumergieron en agua durante cuatro horas midiendo el peso cada 30 minutos, la cantidad de agua absorbida se determinó por diferencia de peso entre la muestra seca y la muestra hidratada.

Para la prueba de liberación de agua las muestras se secaron durante cinco horas, se midió el peso de las muestras en intervalos de una hora, por diferencia de pesos se determinó la cantidad de agua liberada durante este periodo. A partir de los resultados obtenidos se determinó la relación que hay entre el tiempo de secado y la liberación de agua, estas pruebas se hicieron tanto para los hidrogeles sin nanotubos de carbono como para los que fueron modificados con nanotubos de carbono.

Dado que se pretende aplicar estos hidrogeles en agricultura, las pruebas de liberación de agua se limitaron a cinco horas simulando las condiciones de trabajo en condiciones de cielo despejado y máxima insolación en un campo de cultivo, ya que durante un día normal de trabajo, el tiempo de insolación máximo es de cinco horas en promedio a temperaturas variables y el tiempo que tendrían para cargarse de agua corresponde a las horas de rocío nocturno, lo cual equivale a nivel laboratorio a cuatro horas de inmersión en agua [3].

Las características de la superficie e internas de los hidrogeles fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (LVSEM) en un microscopio *Jeol* LV 5900. Las condiciones de operación fueron 20 kV de aceleración del haz de electrones, el ancho del haz fue de 40 micras a una presión de 40 Pa, el modo de detección fue electrones retrodispersos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los resultados más representativos de la prueba de absorción de agua para los hidrogeles de grenetina-APA.

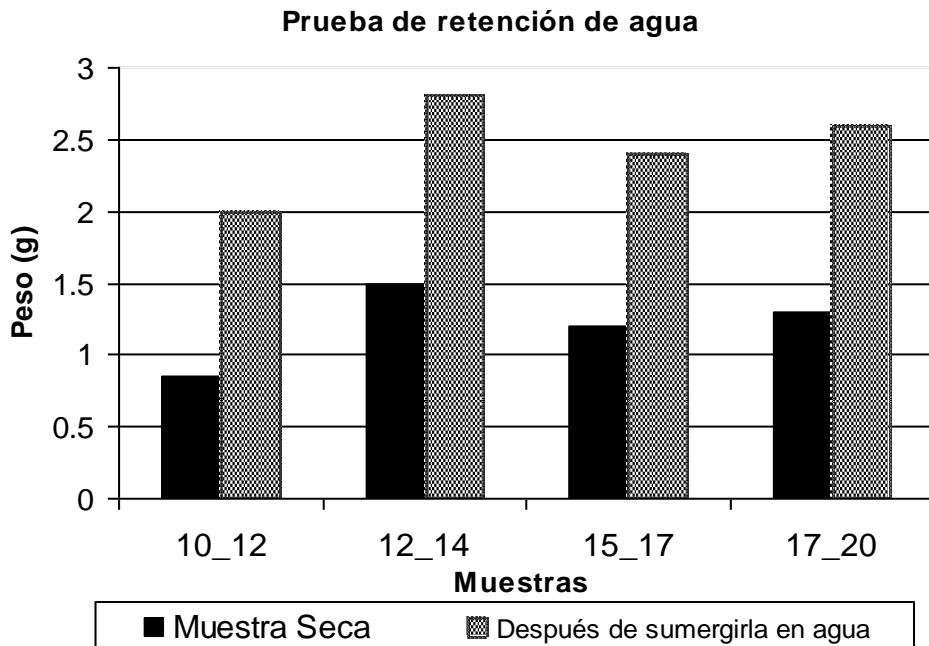


Figura 1. Representación en donde se muestran los resultados de la prueba de absorción de agua para hidrogeles de grenetina y APA.

Se observa que los hidrogeles hechos con grenetina entrecruzada con APA son capaces de absorber una cantidad de agua equivalente al doble de su peso seco. En la muestra que contiene 17% de grenetina y 20 mL de APA (muestra 17_20) la absorción de agua es ligeramente mayor al doble.

En la Figura 2 se presenta el comportamiento de los hidrogeles en lo que respecta a la liberación de agua durante el secado, como puede apreciarse la liberación de agua presenta un comportamiento lineal para las diferentes concentraciones de grenetina y para el APA con peso molecular de 15.000 y 30.000 g/mol. Esto quiere decir que en todo momento el peso de la muestra es proporcional al tiempo de secado, además, la cantidad de agua que se libera cada hora es casi la misma, lo cual nos indica que la rapidez de liberación de agua es constante.

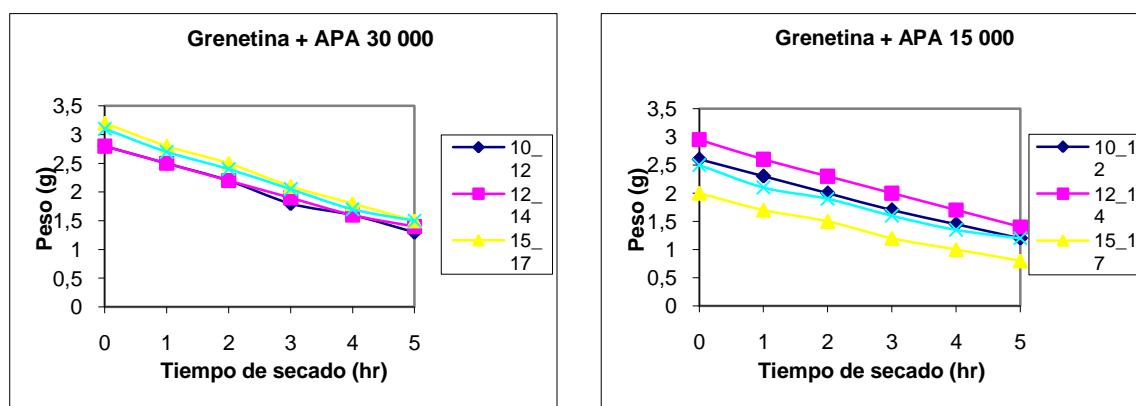


Figura 2. Representación de la prueba de liberación de agua para hidrogeles de grenetina y APA.

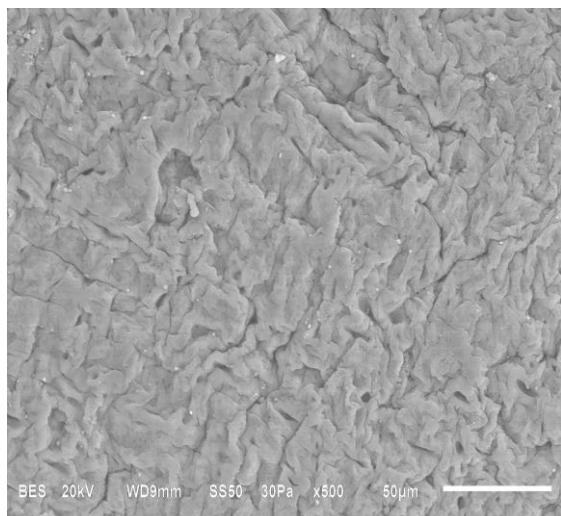
Los resultados de la caracterización por medio de microscopía electrónica de barrido (LVSEM) se muestran en las Figuras 3 y 4. En la Figura 3 se presentan los resultados de las muestras 15_17 con APA de diferentes pesos moleculares.

En esta figura se observa que, independientemente del peso molecular del APA que se utilice la superficie de los hidrogeles es lisa, con pequeñas ondulaciones en la superficie y sin formación de poros, por lo tanto, la absorción de agua dentro de cavidades porosas queda descartada.

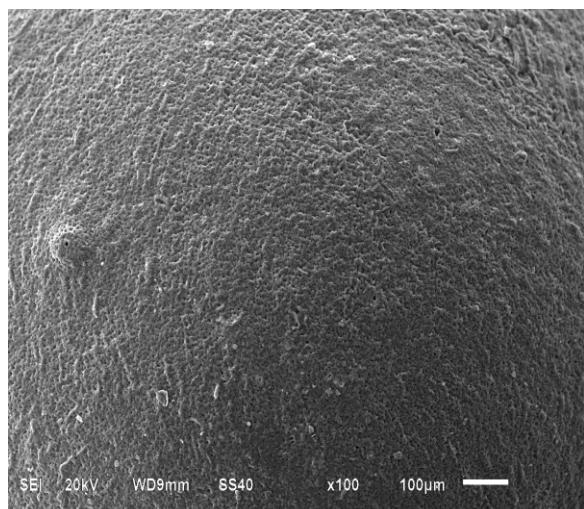
En la Figura 4 se presentan los resultados de las muestras con la proporción 17_20 para APA con peso molecular de 15.000 g/mol. En esta figura se puede apreciar el efecto que se produce en la superficie del hidrogel al aumentar la concentración de grenetina y de APA.

Se puede apreciar que para los hidrogeles con una concentración 17% en peso de grenetina y 20 mL de poli(ácido acrílico) se forman pequeños cráteres en la superficie, estos cráteres superficiales se producen por el aumento en la concentración del APA y durante el secado. En estos hidrogeles tampoco se observa la formación de cavidades porosas.

Teniendo en cuenta estos resultados se puede observar que el proceso por el cual los hidrogeles retienen agua es básicamente un fenómeno de absorción en donde el agua entra en el hidrogel debido a que existe un gradiente de presión del agua siendo mayor fuera del hidrogel

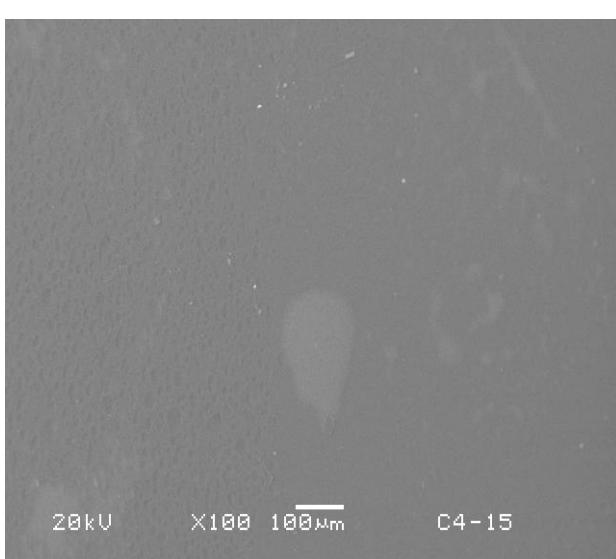


Grenetina-APA 15000 g/mol

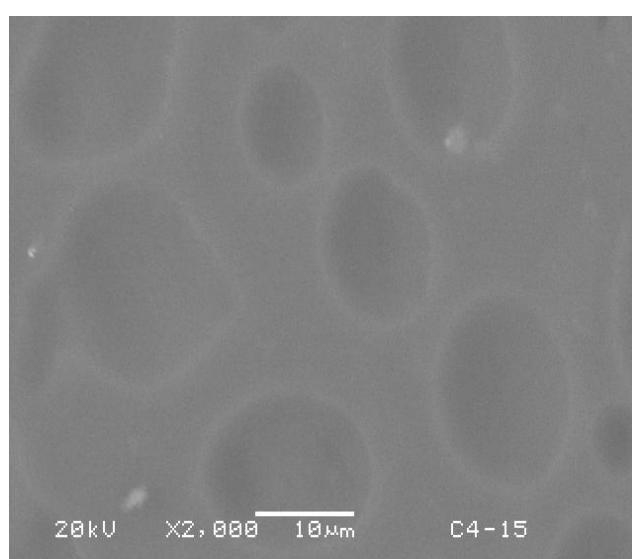


Grenetina-APA 30000 g/mol

Figura 3. Imagen LVSEM de los hidrogeles en la proporción 15_17 Grenetina-APA.



Grenetina-APA 15000 g/mol



Grenetina-APA 15000 g/mol

Figura 4. Imagen LVSEM de los hidrogeles con proporción 17_20 y APA de 15.000 g/mol.

En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos para la prueba de absorción de agua para los hidrogeles de grenetina-APA y nanotubos de carbono. Se utilizaron ambos tipos de nanotubos de carbono, los que se clasificaron como MW y los que se clasificaron como CN.

En esta figura se puede observar que los hidrogeles modificados con ambos tipos de nanotubos de carbono pueden absorber aproximadamente el triple de su peso en agua, lo cual muestra que la incorporación de nanotubos mejora considerablemente la absorción de agua. Además se esperaría que para el APA de peso molecular 30.000 g/mol los resultados de absorción de agua fueran mejores, sin embargo, las diferencias en los resultados para los hidrogeles con APA

de 30.000 g/mol y los de 15.000 g/mol son mínimas, por lo que el variar el peso molecular del APA no afecta considerablemente el comportamiento del hidrogel.

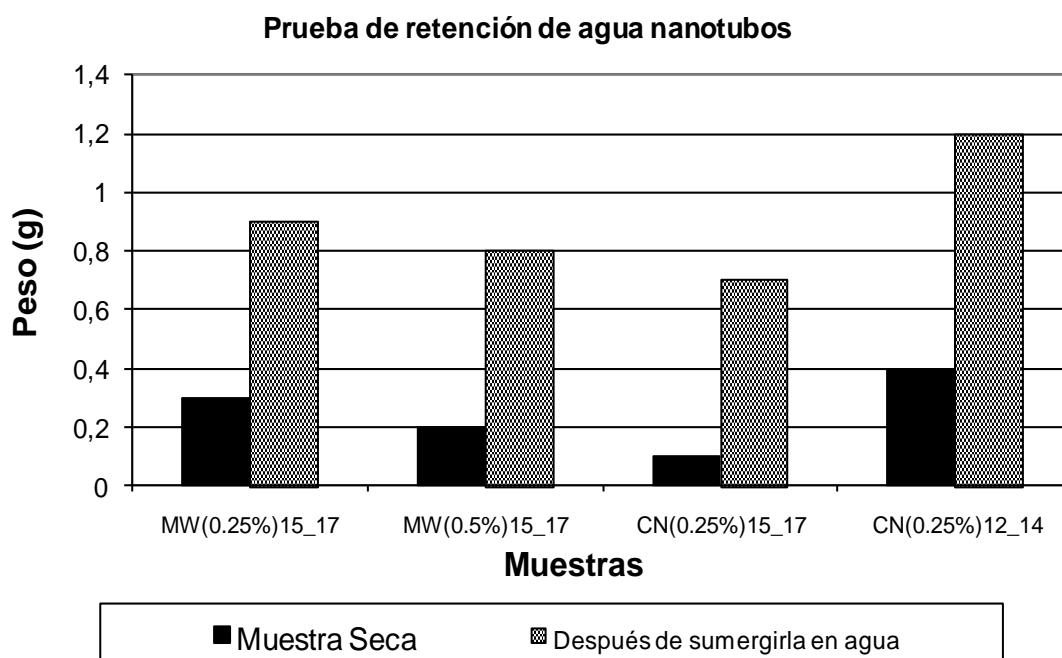


Figura 5. Prueba de retención de agua para hidrogeles de grenetina-APA-nanotubos.

La prueba de liberación de agua para los hidrogeles modificados con nanotubos de carbono da como resultado una curva de tendencia cuadrática, lo cual indica que la liberación de agua es más rápida durante las primeras horas de exposición al secado y más lenta durante las últimas horas. Dichas variaciones en la rapidez de pérdida de agua se presentan numéricamente en la Tabla 2.

Tabla 2. Variación en la rapidez de pérdida de agua en los hidrogeles modificados con nanotubos de carbono.

Horas de secado	Velocidad de pérdida de agua g/hr
1	0,590
2	0,418
3	0,288
4	0,199
5	0,151

En la Figura 6 puede verse la prueba de liberación de agua para los hidrogeles modificados con nanotubos de carbono.

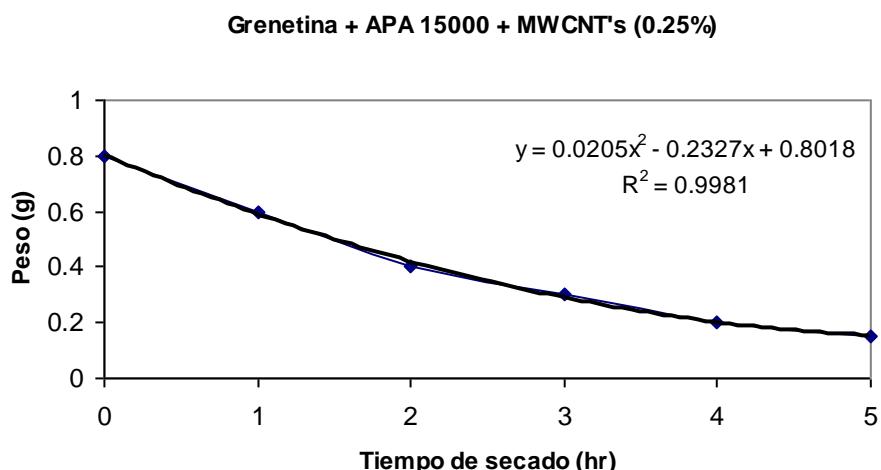
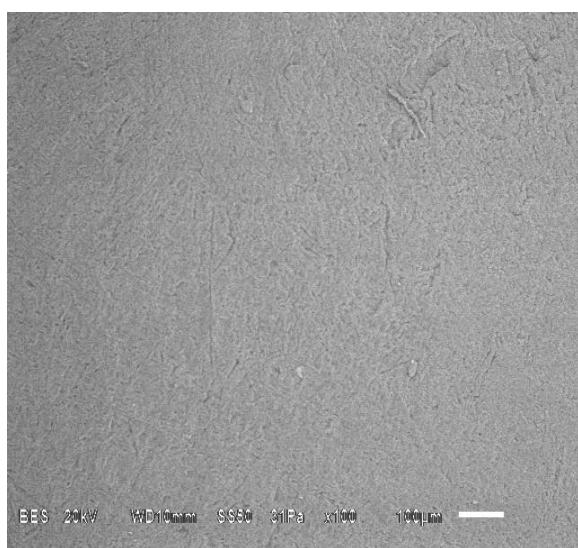


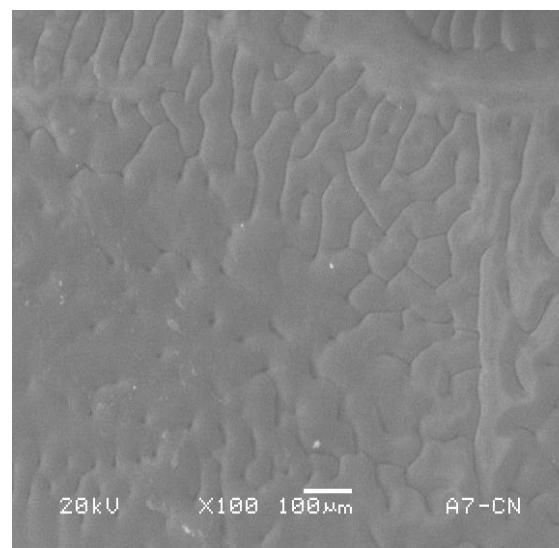
Figura 6. Representación de la prueba de liberación de agua para hidrogeles de grenetina-APA- nanotubos de carbono.

En algunos casos se llegó a observar que de una hora a otra el peso de la muestra no cambia. El mismo comportamiento se observa para todas las muestras independientemente del tipo de nanotubo que se utilice.

En la Figura 7 se muestra la comparación de la muestra de concentración 15_17 para los hidrogeles de grenetina-APA 15.000 g/mol contra la muestra de la misma concentración de grenetina y mismo APA modificada con nanotubos de carbono con una concentración de 0,03% en peso.



Grenetina + APA 15000 g/mol



Grenetina + APA 15000 g/mol + Nanotubos (MW)

Figura 7. Imagen LVSEM de los hidrogeles 15_17 con APA 15.000 g/mol para muestras sin nanotubos de carbono (izquierda) y muestras con nanotubos de carbono con una concentración de 0,03% en peso (derecha).

De estas imágenes se induce que, el hecho de agregar nanotubos de carbono modifica la estructura del hidrogel. Se puede observar que los hidrogeles de grenetina-APA siguen presentando una superficie lisa (imagen izquierda), mientras que los hidrogeles modificados con nanotubos presentan la formación de circunvoluciones (imagen derecha), lo cual sugiere que la estructura del hidrogel se reordena al azar de tal manera que presenta un arreglo entre los nanotubos, las cadenas moleculares de la grenetina y la cadena molecular lineal del APA. La aparición de dichas circunvoluciones hace que aumente el área superficial del hidrogel provocando un aumento en la capacidad de absorción de agua (muestra 15_17 con nanotubos CNXNT's a 0,03% en peso). Sin embargo la formación de circunvoluciones sólo se observa para concentraciones de nanotubos muy pequeñas, del orden de 0,03% en peso de nanotubos CNXNT's.

En las Figuras 8 y 9 se comparan los resultados obtenidos para los hidrogeles con nanotubos MWXNT's (Figura 8) y con nanotubos CNXNT's (Figura 9) de concentración 0,25% en peso, para las muestras 15_17 con APA de peso molecular 15.000 g/mol.

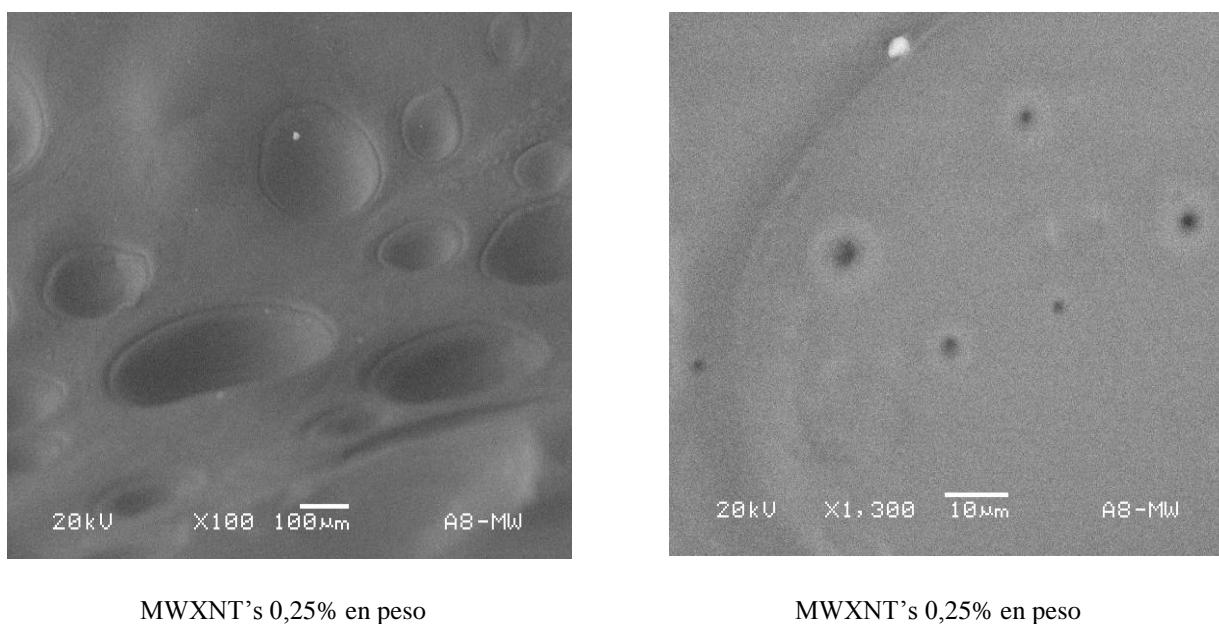


Figura 8. Imagen LVSEM de los hidrogeles 15_17 con APA 15.000 g/mol y nanotubos MWXNT's.

Para estas muestras con nanotubos de carbono del tipo MWXNT's se observa la formación de cráteres en la superficie del hidrogel (imagen izquierda), si se realiza un acercamiento a uno de los cráteres, se observa la formación de poros en su interior (imagen derecha).

En la Figura 9 se muestran los resultados para hidrogeles con nanotubos CNXNT's de concentración 0,25% en peso para las muestras 15_17 y APA de 15.000 g/mol.

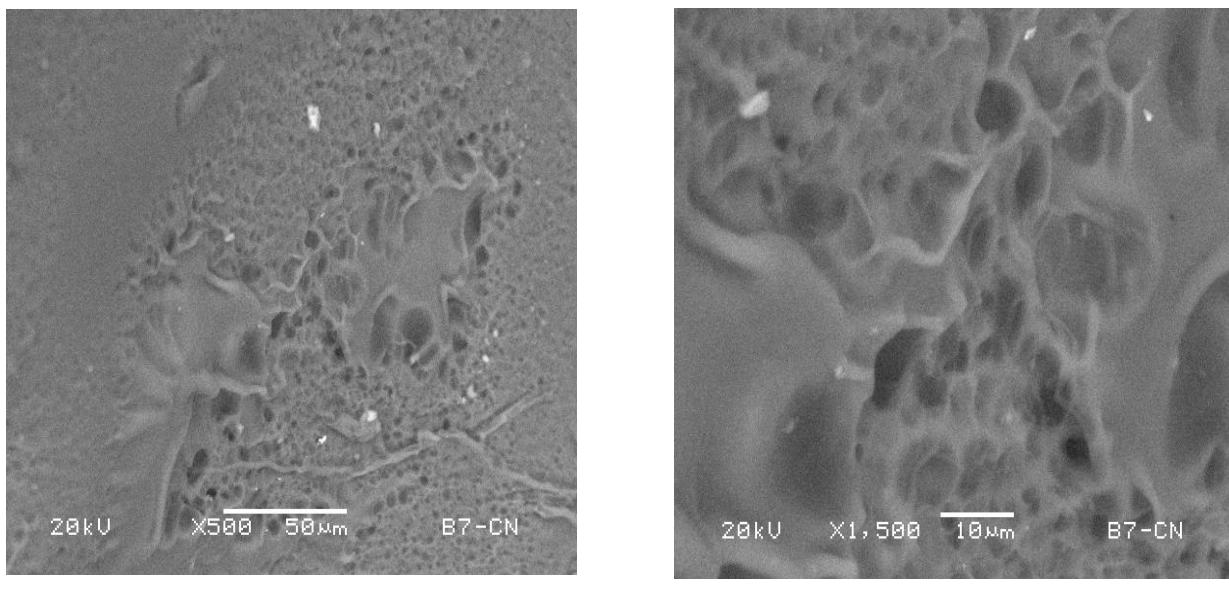


Figura 9. Imagen LVSEM de los hidrogeles 15_17 con APA 15 000 + nanotubos CNXNT's,

Para los hidrogeles con nanotubos CNXNT's se observa la formación de cavidades rugosas y la formación de poros en algunas regiones de la superficie.

Con base en los resultados obtenidos por LVSEM para los hidrogeles modificados con nanotubos de carbono en concentraciones de 0,25% en peso, los hidrogeles presentan formación de cavidades porosas, por lo cual la absorción de agua involucra la penetración del agua a través de los poros y también un movimiento difusivo del fluido que llena los poros. Los resultados encontrados en las pruebas de absorción-liberación de agua mostraron mayor absorción de agua en los hidrogeles con nanotubos porque la formación de cavidades porosas permite mayor almacenaje de ella.

Para las pruebas de liberación de agua el peso de ciertas muestra no varía de una hora a otra de secado, pero a partir de la tercera hora de secado la liberación fue mucho más lenta, esto es debido a que cierta cantidad de agua queda atrapada dentro de la estructura molecular del hidrogel formada por los poros profundos y no se libera hasta que el hidrogel se comprime mecánicamente debido al enfriamiento lo cual obliga a las moléculas de agua a salir. Sin embargo, en las primeras horas de la prueba hay un exceso de moléculas de agua que se liberan fácilmente con pequeños cambios térmicos en la estructura del hidrogel. La liberación del agua también se ve favorecida por la evaporación. Por otro lado, estos resultados son diferentes para concentraciones del orden de 0,5% en peso de nanotubos, en donde únicamente se observa la formación de cráteres pero no de porosidades.

En la Figura 10 se muestran los resultados de la caracterización de los hidrogeles hechos con grenetina, nanotubos CNXNT's al 0,25% y APA de distintos pesos moleculares.

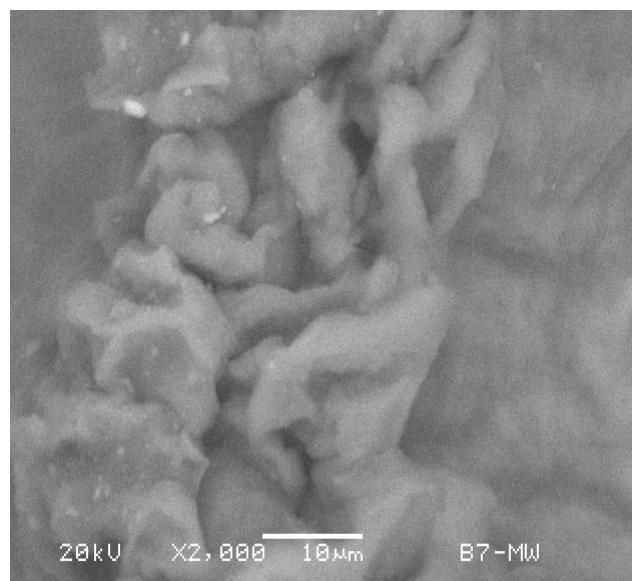
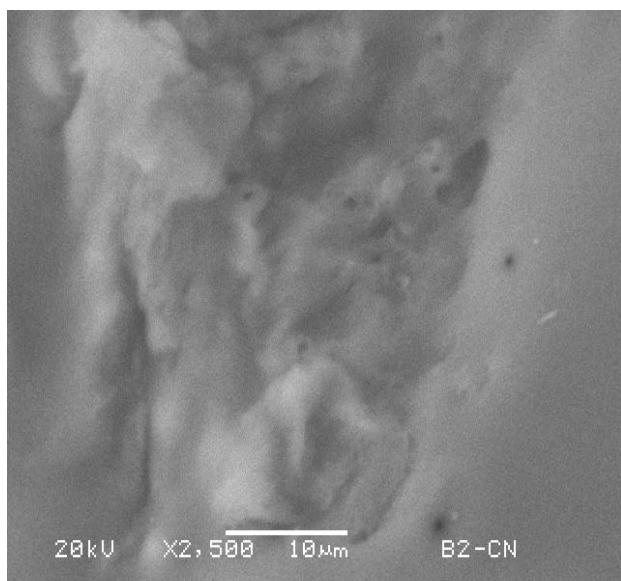


Figura 10. Imágenes LVSEM de los hidrogeles 15_17 + nanotubos CNXNT's de APA 30.000 g/mol (imagen izquierda) y de APA 15.000 g/mol (imagen derecha).

En estas imágenes se puede observar que ambas muestras presenta la formación de pequeños poros, la superficie presenta rugosidades casi en su totalidad, sin embargo dichas porosidades son menos abundantes en el caso de los hidrogeles hechos con APA de 30.000 g/mol.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos para los hidrogeles de grenetina-APA se puede concluir que para estos hidrogeles la absorción de agua se debe a la difusión desde la superficie del hidrogel hacia el interior del mismo, lo cual influye en que los hidrogeles sean capaces de absorber como máximo el doble de su peso en agua y que la liberación de la misma se efectúe de manera proporcional a la exposición térmica.

Los resultados obtenidos para los hidrogeles modificados con nanotubos de carbono indican que el fenómeno de absorción de agua se puede dar tanto por difusión como por penetración del agua a través de las cavidades porosas. Para dichos hidrogeles la formación de porosidades depende de la concentración de nanotubos de carbono en la muestra y no del tipo de nanotubo de carbono empleado o del APA utilizado durante la elaboración del hidrogel. También se observa que la capacidad de absorción de agua aumenta a una tasa que corresponde al triple de su peso seco, y la

rapidez de liberación de agua no es constante comparada con la liberación de agua de los hidrogeles sin nanotubos de carbono.

En general, los resultados indican que el modificar los hidrogeles con nanotubos de carbono aumenta la eficiencia en la absorción de agua, además la liberación de agua no es constante, se hace de manera gradual conforme al paso del tiempo de exposición al calor, por lo tanto, esta manera de liberar agua de los hidrogeles los hace ideales en la agricultura ya que el agua se puede aprovechar más eficientemente al irse liberando poco a poco.

Agradecimientos. Maestra *Lorena Pedraza Segura*. Utilización de las instalaciones y equipo del Laboratorio de Biotecnología. *Universidad Iberoamericana Santa Fe*, México

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Martinez M, Alcazar B, Bribiesca R “Elaboración de hidrogeles de ácido poliacrílico: Estudios preliminares de hinchamiento”, *Química e Industria*, Abril, 26 (1998)
- [2] Olea F “Algunas aplicaciones curiosas de los polímeros superabsorbentes”, *Química e Industria*, Enero, 18 (1997)
- [3] Cothem V, Lehtonen HS, Rotter RP, Kahiluoto MH “Hydrogel devices in agriculture”, *Soil Technology*, April, 183 (1991)
- [4] Yangyuoru M, Boateng E, Adiku SGK, Acquah D, Adjadeh TA, Mawunya F “Effects of Natural and Synthetic Soil Conditioners on Soil Moisture Retention and Maize Yield”, *West African J. Applied Ecology*, **9**, 1 (2006)
- [5] Dhodapkar R, Borde P, Nandy T “Super Absorbent Polymers in Environmental Remediation”, *Global NEST Journal*, **11(2)**, 223 (2009)
- [6] Mildred S “*Carbon nanotubes synthesis, structure, properties and applications*”, Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [7] Ebbesen TW “*Carbon nanotubes preparation and properties*”, Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [8] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS “*Physical properties of carbon nanotubes*”, Imperial College Press, England, 2003
- [9] Yan QZ, Weibing H, Wen KH, Terrones M, Grobert N, Hare JP, Kroto HW, Walton DRM, Terrones H “Tungsten oxide tree-like structures”, *Chemical Physical Letters*, August, 327 (1999)
- [10] Scot G “Polymers and Environment”, *Environmental Engineering and Management Journal*, **7(3)**, 345 (2008)
- [11] Puoci F, Spizzirri IF, Cirillo UG, Curcio M, Picci N “Polymer in agriculture: a Review”, *American Journal of Agricultural and Biological Science*, **3(1)**, 299 (2008)
- [12] Bhat NR, Al-Menaie H, Suleiman MK, Al-Mulla L “Polymer effectiveness at different temperature regimes under the arid environmental conditions of Kuwait”, *World Journal of Agricultural Science*, **2(4)**, 429 (2006)
- [13] Brydson JA “*Plastic materials*”. Butterworth Heinemann, England, 2000