

Hidrogeles inteligentes

Issa A. Katime Amashta

Grupo de Nuevos Materiales. Universidad del País Vasco (EHU/UPV). Facultad de Ciencias.

Departamento de Química Física. Campus de Leioa.

e-mail: qfpkaami@lg.ehu.es

Emplear la palabra "inteligente" para adjetivar a la materia no es más que un intento de llamar la atención sobre algunos logros que los científicos están obteniendo en los últimos años en el campo de los materiales. En realidad lo que se quiere decir es que han sido capaces de construir dispositivos capaces de reaccionar a algún estímulo externo como, por ejemplo, la luz, el calor, el pH, la radiación, etc. para realizar algún tipo de tarea específica.

Es bien conocido desde hace muchos años que la conformación de los polímeros gobiernan sus propiedades físico-químicas. De forma que si pudieramos controlar externamente y de forma reversible los cambios conformacionales de cualquier polímero, por ejemplo, mediante la aplicación de estímulos externos utilizando fotones, electrones, pH, temperatura, etc., podríamos modificar temporalmente sus propiedades físicas.

Pero ¿qué es un cambio conformacional?. La primera vez que se escucha esta pregunta, sobre todo si no se ha estudiado química-física de polímeros, comenzamos a hacer todo tipo de especulaciones hasta el punto que, con frecuencia, no es necesario ir al cine ni ver la TV para adentrarnos mentalmente en una aventura de Ciencia-Ficción. Una de las ventajas del conocimiento, es que nos ayuda a comprender como se comporta la materia sin necesidad de que nuestra imaginación nos lleven a ignotos mundos psíquicos, con el estéril propósito de explicar de forma enrevesada lo que en la práctica se puede hacer empleando modelos sencillos. Para entender lo que es una cambio conformacional basta con imaginar cualquier molécula compuesta de un cierto número de átomos de carbonos, que pueden ser muchos o muy pocos, ya que para explicar el fenómeno puede bastar con sólo 3 átomos) unidos entre sí como se muestra en la Figura 1.

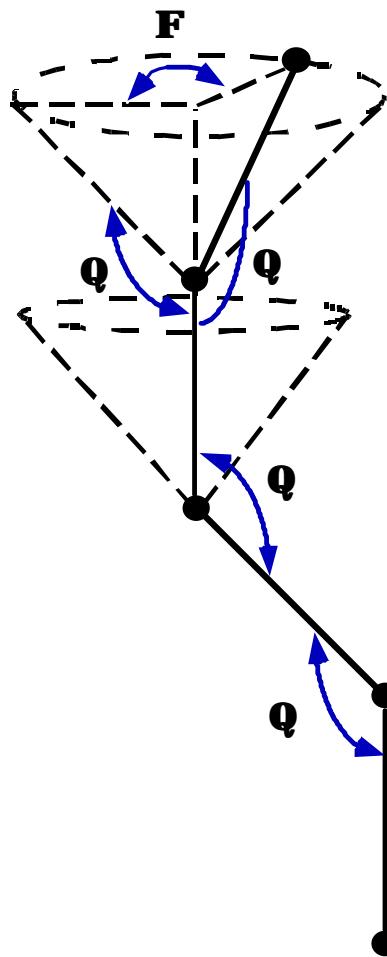


Figura 1. Ángulos de enlace y de rotación interna en una molécula hidrocarbonada.

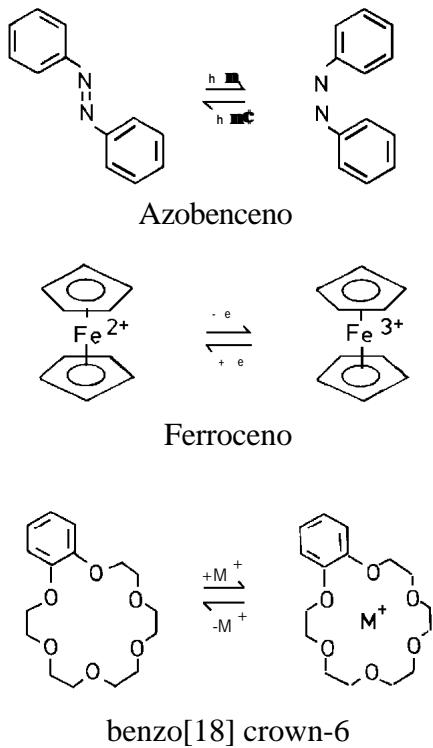
Como los ángulos tetraédricos C-C-C son constantes y característicos, la única posibilidad de que, por ejemplo, el átomo de carbono C_i pueda cambiar de conformación es moviéndose alrededor de su cono de valencia, de forma que cualquier posición que adopte mantiene constante el valor del ángulo Θ pero varíe el ángulo Φ . Entonces, se denomina cambio conformacional a cualquier cambio de posición de los átomos de carbono alrededor de sus respectivos conos de valencia. Seguro que ya alguien se estará imaginando que las posibles conformaciones para una cadena carbonada pueden ser infinitas. En teoría sí, pero en la práctica existen otros factores, de los que no hablaremos aquí, pero dejaremos constancia de su existencia que impiden que los átomos de C puedan adoptar en la práctica cualquier posición en su cono de valencia. Esto simplifica bastante el problema pero sigue siendo muy

difícil de resolver de forma exacta. Lo que en parte es bueno ya que permite a los que lo estudian poder justificar su sueldo de manera más simple. Oh terrible paradoja: algo muy complicado y teóricamente sin solución exacta permite resolver otros problemas diferentes pero muy humanos. Acaso no es esto también un signo de inteligencia.

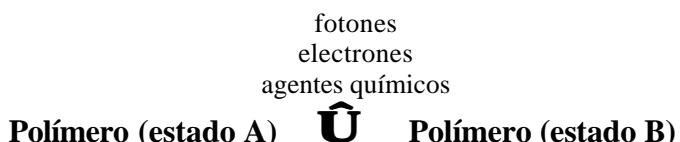
Nuestro Grupo de Investigación fue uno de los pioneros en demostrar que estos cambios conformacionales existen en los polímeros sintéticos a imagen y semejanza de lo que ocurre con las biomoléculas. El único problema que tuvimos que vencer fue buscar las condiciones adecuadas para que en los polímeros sintéticos se alcanzaran estas transiciones. El descubrimiento y estudio del fenómeno permitió entender el mecanismo de la transición conformacional y en estos momentos los químicos son capaces de modificar convenientemente las moléculas de forma que se facilite el cambio de conformación de manera más conveniente para el investigador. Ya habíamos hecho "inteligente" a la materia inanimada. !!Que lindo tema para los filósofos, jurista, religiosos y un largo etc.!!!. En la actualidad ya existen descritos en la bibliografía polímeros que modifican reversiblemente su conformación cuando son, por ejemplo, fotoirradiados. En estos casos los polímeros poseen grupos cromóforos fotoisomerizables que absorben los fotones modificando su conformación. La intensidad del cambio conformacional es proporcional a la concentración de estos grupos necesitando, sin embargo, la absorción de un número importante de fotones para que respondan eficazmente al estímulo fotoquímico recibido.

En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de moléculas capaces de inducir cambios conformacionales en los polímeros en los que estén situados. Así, por ejemplo, el azobenceno presenta una transición *trans-cis* cuando es irradiado con luz UV. Este cambio conformacional modifica su momento dipolar de forma importante (de 0,5 D a 3,1 D). Un ejemplo interesante es la oxidación electroquímica del ferroceno que provoca un aumento de su hidrofobicidad debido a que el Fe²⁺ cambia su carga a Fe³⁺. El ferroceno vuelve a su estado de oxidación inicial por reducción electroquímica. Otro ejemplo, es el comportamiento del benzo[18]crown-6 que es capaz de capturar cationes debido a su especial estructura molecular.

Tabla 1. Ejemplos de algunas moléculas receptoras.



La captura de cationes provoca también en esta molécula un incremento de su hidrofobicidad. Esto explica que cuando alguno de estos grupos se incorporen a los sustituyentes laterales de cualquier polímero podemos modificar sus propiedades según un esquema de este tipo:



En la Figura 2 se ilustra de forma esquemática como el cambio conformacional en el polímero induce una variación en sus propiedades físicas, cuando el parámetro intensivo que se aplica al hidrogel es la temperatura o un agente químico. En ausencia de estímulo externo el hidrogel cambia de estado a la temperatura T_a , mientras que después de aplicado el estímulo la transición se lleva a cabo a T_b . Entonces, si se aplica el estímulo externo al sistema a la temperatura T , intermedia entre T_a y T_b , el estado del sistema variará de Y a X .

isotérmicamente para un determinado valor de la concentración del agente químico, C_c (véase Figura 2b). Más adelante mostraremos como influye la temperatura y el pH en los hidrogeles y como se puede utilizar esta influencia para construir dispositivos útiles.

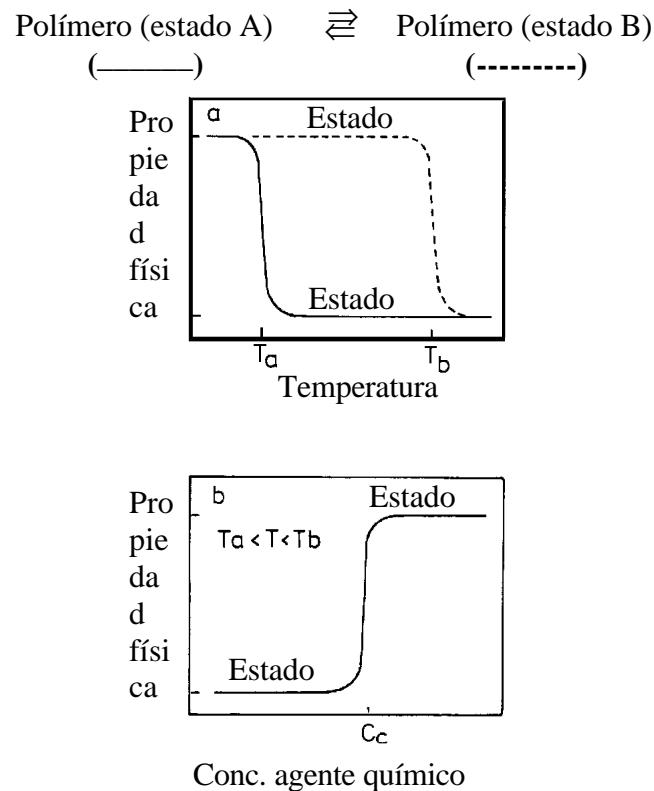


Figura 2. Representación esquemática de una transición de fase inducida en sistemas polímero: a) isotérmica y b) por un agente químico.

Hidrogeles termosensibles. En la última década se han sintetizado diferentes tipos de hidrogeles que son sensibles a los cambios de temperatura y pH. Se ha visto que la variación de cualquiera de estos dos parámetros provoca en el material cambios estructurales interesantes, fundamentalmente por su potencial aplicación en biomedicina. Tanaka observó la existencia de transiciones de fase en geles de poliacrilamida entrecruzados con N,N'-metilenbisacrilamida en mezclas binarias acetona-agua. Cuando la calidad termodinámica de la mezcla disminuye al aumentar la composición de acetona se observa un deshinchamiento del gel. Esto se debe a que la acetona es un disolvente pobre que hace que los segmentos de la red polimérica prefieran interaccionan entre sí que con las moléculas de la mezcla binaria. La importancia de este hecho radica en que a veces un cambio infinitesimal de una variable

intensiva del sistema puede producir un gran cambio en las propiedades extensivas del gel originándose una transición en el sistema. Como ejemplo de algunas de las aplicaciones podemos citar un sistema sensible a la glucosa que permite liberar insulina.

En la última década se han observado transiciones de fase en hidrogeles hidrófilos dependientes de la temperatura. Estas transiciones de fase se manifiestan en grandes cambios de volumen en los hidrogeles. Este comportamiento puede regularse mediante un adecuado control de las fuerzas hidrófobas e hidrófilas.

Entre las múltiples aplicaciones que se han diseñado esta la fabricación de sensores y manos artificiales. En la Figura 4 se muestran dos ejemplos de cómo a partir de la combinación de dos polímeros diferentes se pueden lograr efectos muy interesantes. Por ejemplo, la figura superior muestra como a partir de una banda formada por dos geles diferentes (poliacrilamida y PNIPA), en donde uno de ellos es sensible a la temperatura (la PNIPA) y el otro a un disolvente orgánico (acetona), se puede lograr que la banda se doble, por efecto de la temperatura, hasta formar un círculo. Un efecto similar se logra adicionando acetona. Un efecto similar se logra por adición de acetona. En este caso la orientación del ciclo sería en la dirección opuesta a la anterior. En el ejemplo de la figura inferior se muestra cómo se pueden obtener otro tipo de figuras geométricas. Este fenómeno que también se observa en los metales es, sin embargo, mayor con este tipo de material debido a que la diferencia de los coeficientes de expansión térmico en los polímeros es mayor. En la Figura 5 se muestra otra aplicación de este comportamiento: la posibilidad de fabricar manos artificiales.

También este comportamiento, como se muestra en la Figura 6, sirve para fabricar sistemas inteligentes de liberación de fármacos. Estos sistemas dependen de la temperatura del paciente en los que se ha implantado el hidrogel. Cuando la temperatura corporal rebasa un determinado valor (aumento de la temperatura) el hidrogel libera el fármaco, que comienza a actuar para restaurar la temperatura del paciente. Una vez reestablecida la temperatura corporal a valores normales, la salida del fármaco de la matriz polímera disminuye drásticamente o incluso se inhibe completamente debido a que el hidrogel recupera su volumen inicial. En definitiva, en estos sistemas la liberación del fármaco depende de la temperatura del sujeto en donde se implante el módulo.

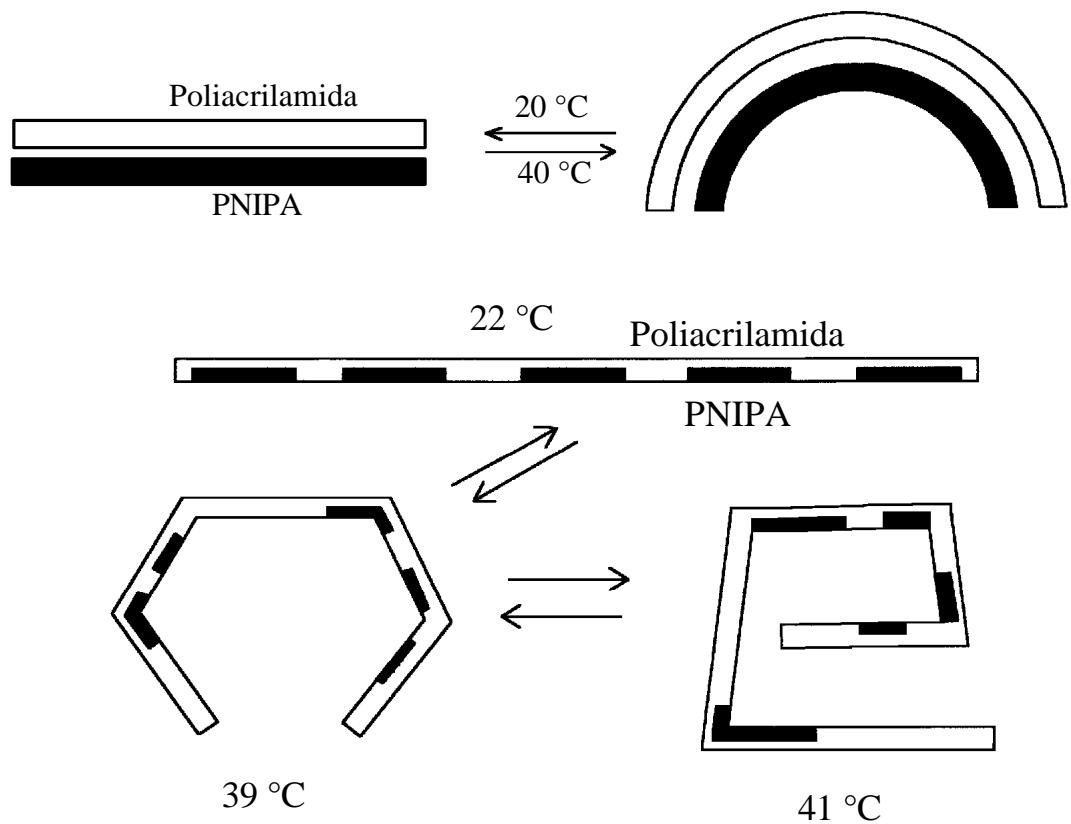


Figura 4. Ejemplos de cómo a partir de la combinación de dos polímeros diferentes se pueden lograr efectos geométricos interesantes.

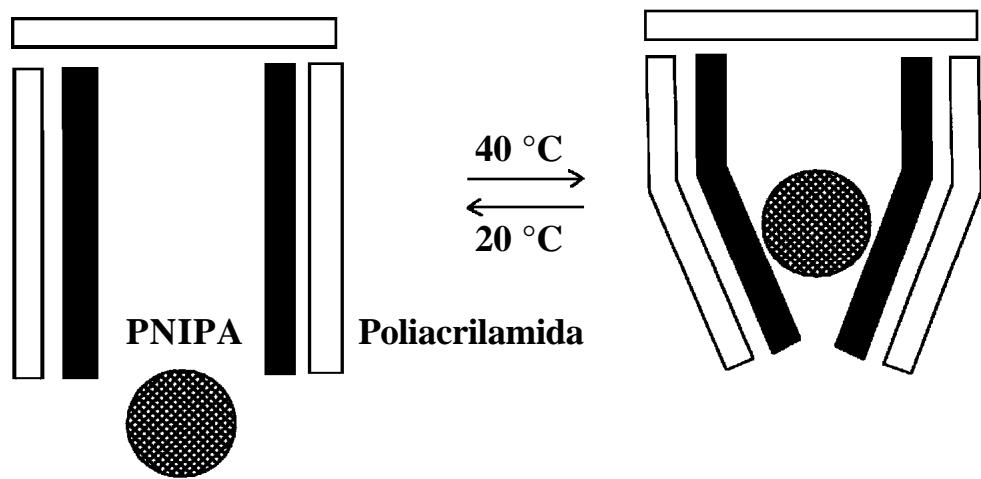


Figura 5. Dispositivo experimental que simula dedos robóticos.

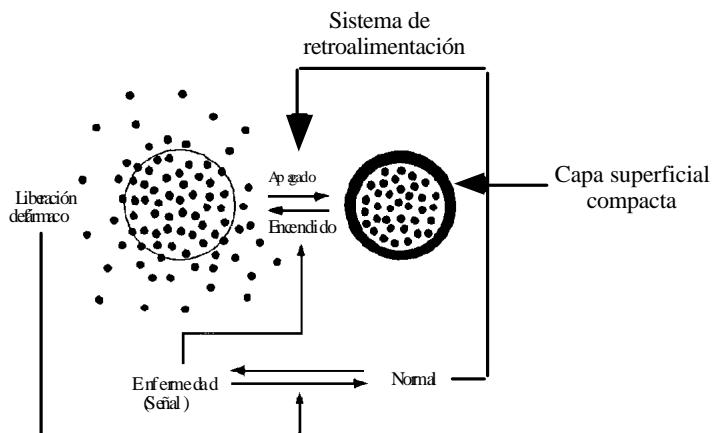


Figura 6. Representación esquemática del funcionamiento de los hidrogeles termosensibles en sistemas inteligentes de liberación de fármacos.

La Figura 7 muestra claramente la relación que existe entre los ciclos calentamiento-enfriamiento y la liberación de un determinado fármaco. Un interesante ejemplo del comportamiento de hidrogeles termosensibles son los copolímeros formados a partir de la N-isopropilacrilamida con distintos derivados metacrílicos (metacrilato de n-butilo, n-hexilo y laurilo).

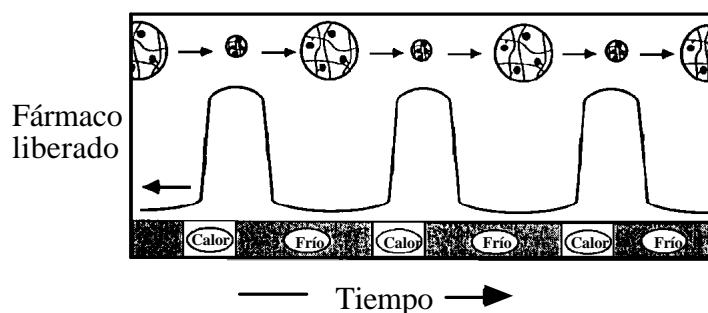


Figura 7. Relación entre los ciclos térmicos y la liberación de fármaco en hidrogeles termosensibles.

Como puede observarse en la Figura 8, estos hidrogeles copoliméricos se hinchan hasta que la temperatura alcanza los 30 °C. A partir de esta temperatura crítica se produce una fuerte contracción del hidrogel.

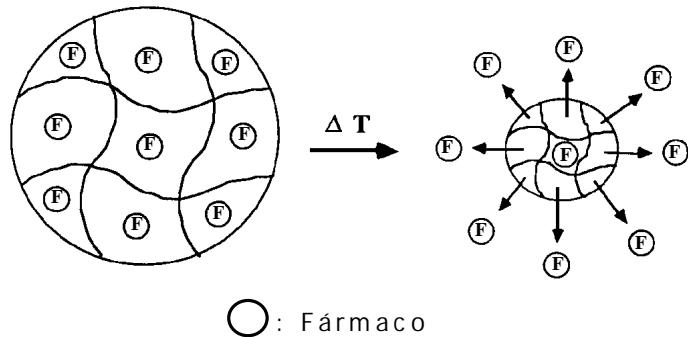


Figura 8. Representación esquemática del efecto térmico en un hidrogel contenido un fármaco (F).

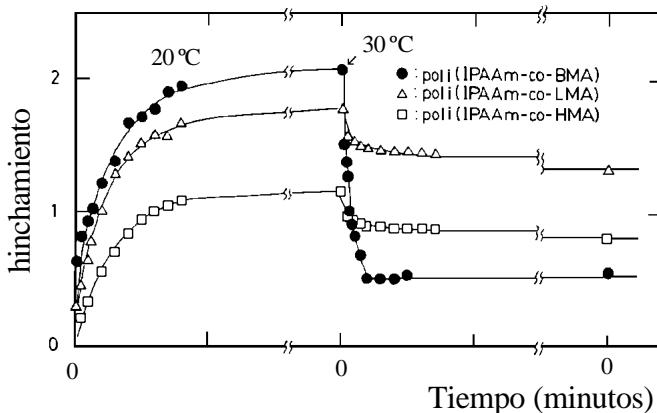


Figura 9. Cinética de hinchamiento-deshinchamiento de distintos copolímeros N-isopropil acrilamida con distintos derivados metacrílicos (●: n-butilo; ○: n-hexilo; □: laurilo) en el intervalo de temperatura 20-30 °C.

En la Figura 9 puede verse una representación esquemática de la influencia de la temperatura sobre el hidrogel. Por otra parte, se ha determinado que el comportamiento hinchamiento-deshinchamiento del hidrogel depende del tipo de comonómero que se utilice en su síntesis, lo que indica la enorme importancia que juega no sólo el tipo de comonómero que se emplee sino también el sustituyente lateral del mismo.

Este comportamiento se ha utilizado, como puede verse en la Figura 10, para liberar indometacina a partir de hidrogeles de poli(N-isopropil acrilamida-co-metacrilato de butilo). En esta figura se representa la cantidad de indometacina que se libera en función del tiempo y

de la temperatura del receptor. Como puede verse en esta figura, la liberación de indometacina depende de la temperatura a la que se encuentre el hidrogel.

En el tramo I el hidrogel a $T = 20^{\circ}\text{C}$, libera el fármaco de la forma que se indica en la figura. Si aproximadamente a las 4,5 horas se eleva la temperatura a 30°C , se observa una liberación constante del fármaco, la cual permanece prácticamente constante todo el tiempo que se mantiene la temperatura a 30°C (tramo II). Si nuevamente se disminuye la temperatura a 20°C , se observa un aumento brusco de la concentración de indometacina liberada (tramo III).

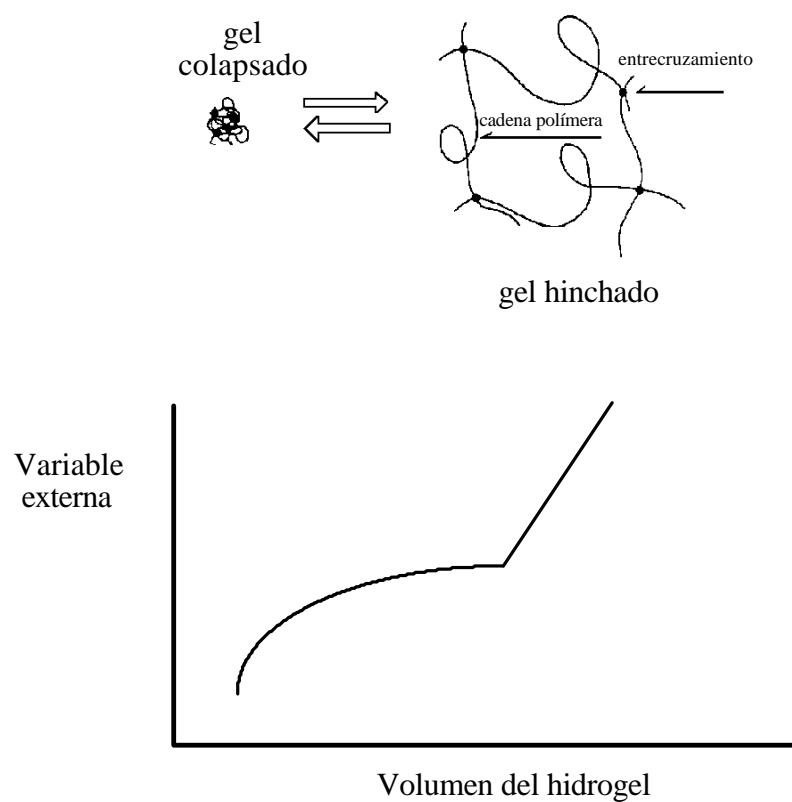


Figura 10. Representación esquemática de la transición gel colapsado \Leftrightarrow gel hinchado al variar las propiedades de la disolución en función de las variables extensas.

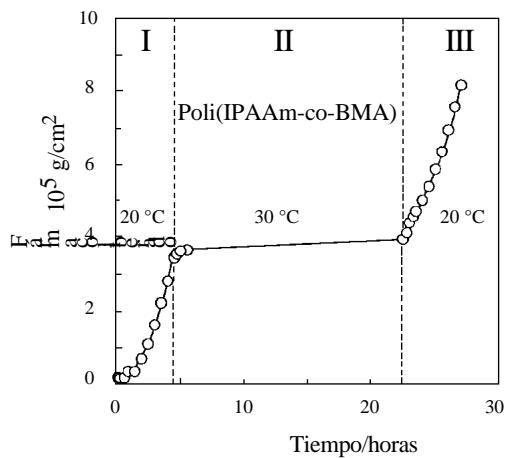


Figura 11. Indometacina liberada desde un hidrogel de poli(N-isopropil acrilamida-co-metacrilato de butilo en el intervalo de temperatura 20-30 °C.

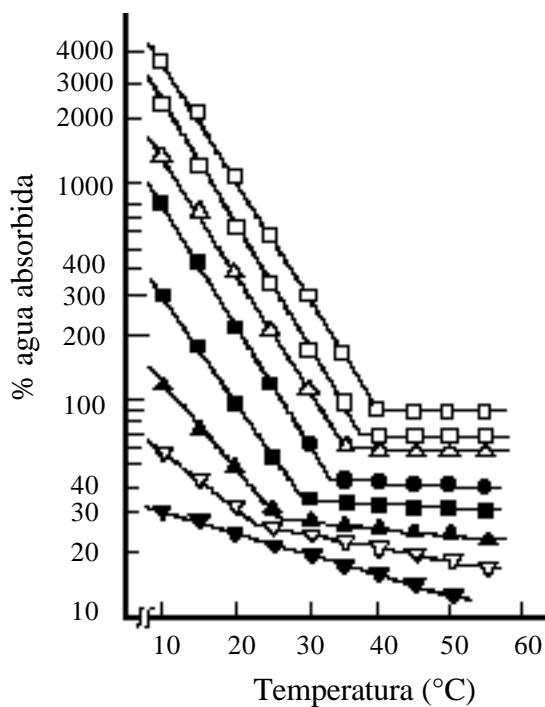


Figura 12. Efecto de los cambios de temperatura en hidrogeles de poli(metacriloil-L-alanina metil ester-co-metacrilato de 2-hidroxipropilo) con diferentes composiciones.

Otro ejemplo del efecto de la temperatura en los hidrogeles se muestra en la Figura 12, en donde puede verse como afecta la temperatura a la absorción de agua en el caso de hidrogeles de poli(metacriloil-L-alanina metil ester-co-metacrilato de 2-hidroxipropilo)

(poli(MA-L-AlaOMe-co-PHEMA) de diferentes composiciones. Aquí se muestra claramente como a medida que la composición de metacrilato de metil metacriloil-L-alanina en el hidrogel disminuye también lo hace la temperatura a la que se produce el cambio de pendiente en el proceso de desorción de agua, llegando incluso a desaparecer dicho fenómeno en los hidrogeles de PHEMA.

En la Figura 13 se muestra el fenómeno de hinchamiento-deshinchamiento para dos hidrogeles diferentes: el poli(metacriloil-L-alanina metil ester-co-metacrilato de 2-hidroxipropilo) (90/10) y el L-alanina metil ester cuando se le aplica ciclos térmicos entre 10 y 70 °C en intervalos de 24 hr para cada ciclo. Sin embargo, esta respuesta cíclica desaparece en el primer hidrogel después de algunos ciclos debido probablemente a que la estructura del hidrogel se colapsa. Este fenómeno puede evitarse sustituyendo el comonómero en estos hidrogeles.

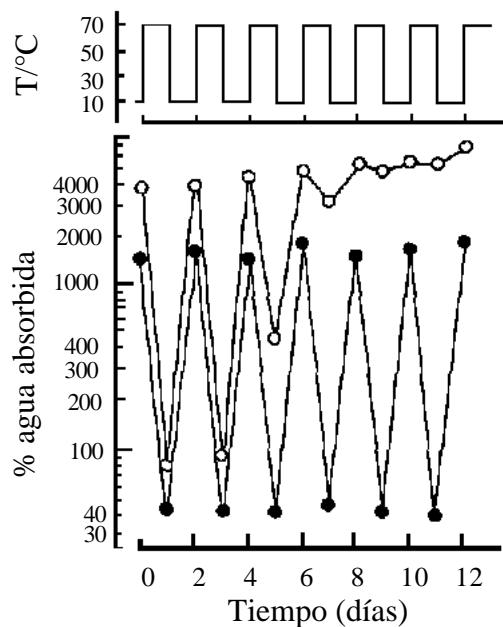


Figura 13. Procesos de hinchamiento-deshinchamiento en hidrogeles de poli(metacriloil-L-alanina metil ester-co-metacrilato de 2-hidroxipropilo) con diferentes composiciones inducidos por cambios en la temperatura entre 10 y 70 °C.

1.2. Hidrogeles sensibles a los cambios de pH. Si un hidrogel posee grupos funcionales ionizables entonces es muy probable que sea sensible a los cambios del pH del

medio. Por el contrario, si el hidrogel no posee ningún grupo funcional ionizable el pH no tiene ningún efecto sobre su hinchamiento. El pH afecta a algunos hidrogeles de forma similar que la temperatura. Este tipo de comportamiento se muestra de forma esquemática en la Figura 14 en donde, como puede verse, una determinada variación del pH del medio hace que el hidrogel se hinche, lo que conlleva un aumento del tamaño de los poros de la red polímera, lo que facilita la migración de las moléculas de fármaco hacia el exterior del hidrogel (liberación).

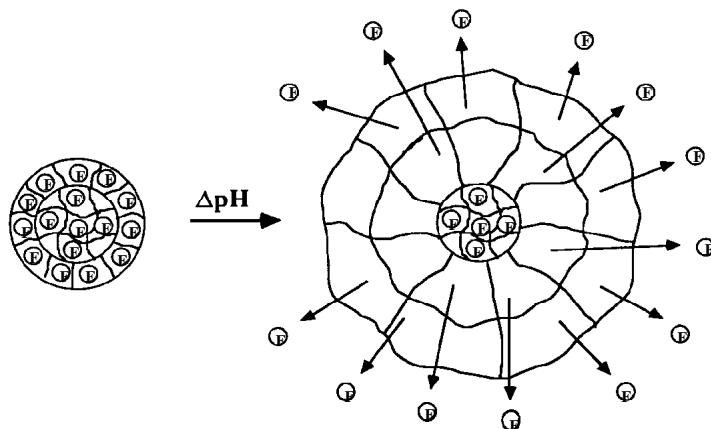


Figura 14. Representación esquemática del efecto del pH en un hidrogel contenido un fármaco.

En la Tabla 2 se muestran algunos de los grupos funcionales que son sensibles a los cambios de pH del medio. Dependiendo de la existencia y número de estos grupos en la estructura molecular de los monómeros que componen el hidrogel, se observará un mayor o menor hinchamiento del mismo.

En la Figura 1.25 se muestra como se hincha un hidrogel cuando se le somete a ciclos de pH. En este caso las variaciones de pH son sólo de una unidad, mientras que los cambios en el hinchamiento son prácticamente del 200%. Es interesante observar que en este caso no se producen fenómenos de histérisis cuando se somete el materiales a los cambios de pH.

Tabla 2. Grupos sensibles a los cambios del pH.

Grupos aniónicos	Grupos catiónicos
-COO-	-N ⁺ -
-OPO ₃ ⁻	-NH ⁺
-OSO ₃ ⁻	-NH ₂ ⁺
-SO ₃ ⁻	-NH ₃ ⁺
-OCS ₂ ⁻	-NRNH ₂ ⁺
-OP ₃ ²⁻	-NR ₂ H ⁺
-PO ₃ ²⁻	-NR ₃ ⁺
PO ₂ ²⁻	-S ⁺
-SiO ₂ ²⁻	-P ⁺ -

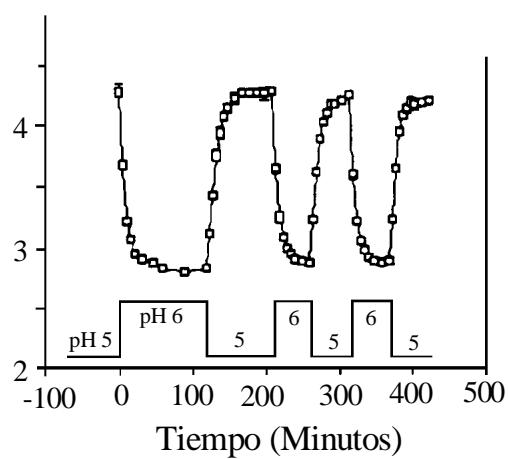


Figura 15. Variación de las condiciones de hinchamiento en un hidrogel para cambios de pH de una sola unidad.

En la Figura 16 se muestra cómo el hidrogel se va deshinchando por efecto del cambio de pH. El hidrogel se somete a pHs que van desde el valor 5,0 (ácido) hasta 7,0 (neutro), en intervalos de 0,5 unidades de pH. Cualquier aumento del pH hace que el material reaccione deshinchándose, de forma que cuando alcanza el pH neutro el hidrogel ha cambiado un 350% su volumen inicial. Sin embargo, también se observa otro fenómeno y es que a medida que el pH se va haciendo menos ácido, es necesario esperar más tiempo para que se alcance el equilibrio de hinchamiento en el hidrogel.

En la Figura 16 puede verse que el hidrogel se deshincha rápidamente cuando el pH pasa de 5,0 a 6,0 y de 6,0 a 6,5. Pero a partir de este pH, el hinchamiento es cada vez más lento. Este comportamiento parece indicar la existencia de un pH crítico en el proceso de hinchamiento-deshinchamiento del hidrogel. En todos los experimentos el pH se obtiene empleando soluciones tamponadas.

Katime y colaboradores han sintetizado distintos hidrogeles empleando derivados del ácido itacónico como comonomeros y han encontrado un fuerte efecto del pH en el hinchamiento. En la Figura 17 se muestra un ejemplo para el hidrogel poli(acrilamida-co-monoitaconato de etilo) en el intervalo de pH 3,04 a 11,57.

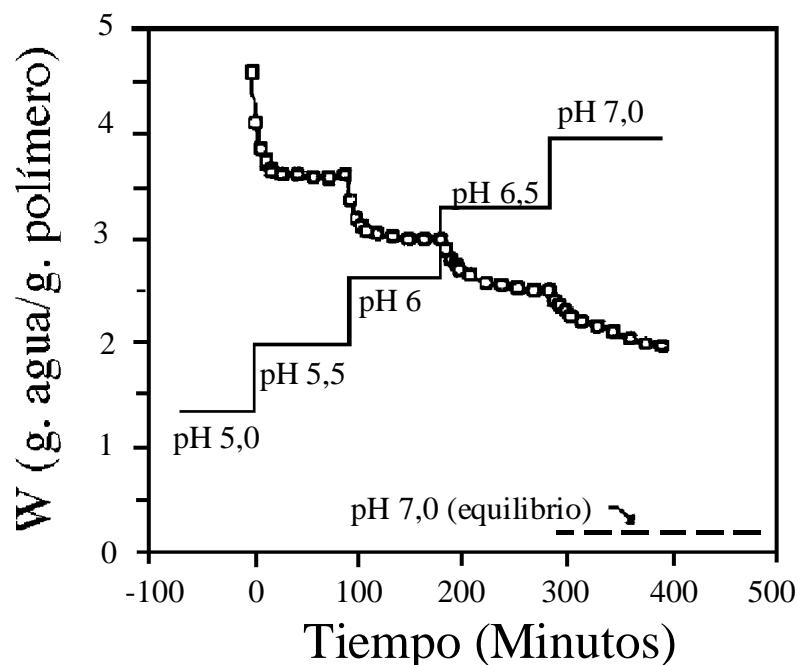


Figura 16. Variación del hinchamiento de un hidrogel en función del pH del medio.

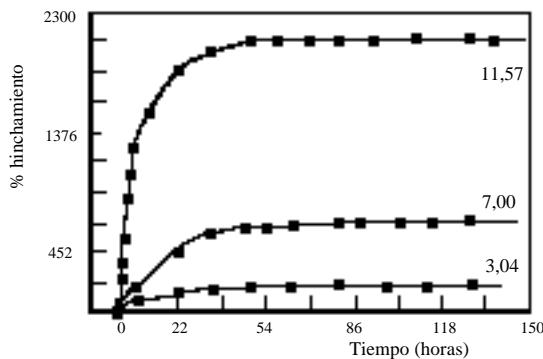


Figura 17. Efecto del pH del medio en el hinchamiento de un hidrogel de poli(acrilamida-co-monoitaconato de etilo).

La Figura 17 muestra como influye el pH en el hinchamiento de un hidrogel de poli(acrilamida-co-monoitaconato de isopropilo). A pH ácido el porcentaje de hinchamiento es cercano a 200, mientras que a pH = 11,6 se obtienen valores próximos a 2.800. Este aumento casi exponencial del grado de hinchamiento en este tipo de hidrogeles los hacen interesantes en aplicaciones como la fabricación de filtros y biosensores, como se discutirá en la siguiente sección. Como puede observarse cuanto mayor es el pH más elevado es el porcentaje de hinchamiento que experimenta el hidrogel. Este comportamiento es muy interesante ya que permite la utilización de un mismo hidrogel para diferentes aplicaciones.

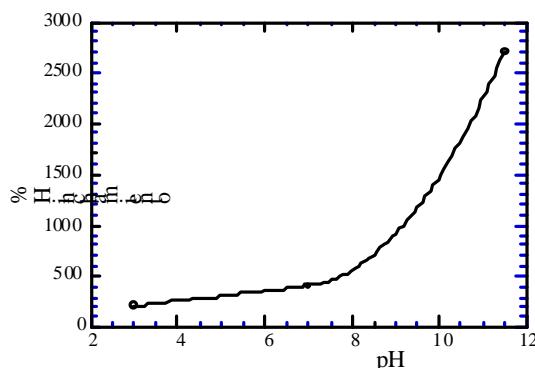


Figura 18. Variación del porcentaje de hinchamiento en hidrogeles de poli(acrilamida-co-monoitaconato de isopropilo) en función del pH del medio.

Una aplicación interesante de este tipo de comportamiento consiste en la fabricación de membranas de filtración de diámetro de poro variable con el pH, como se muestra en la Figura 19. Dependiendo del grado de hinchamiento que experimente el hidrogel con el pH se podrían construir dispositivos con diámetros internos muy pequeños e incluso nulos, útiles para determinadas aplicaciones.

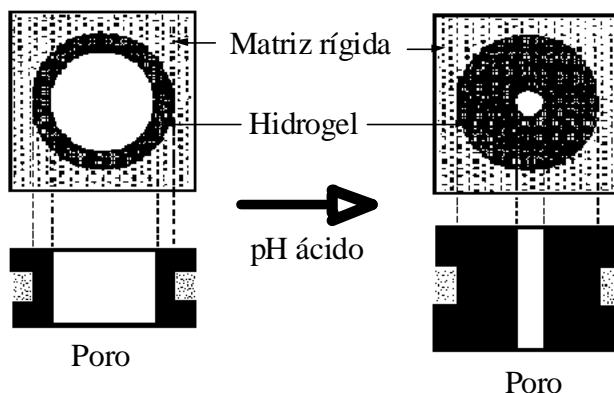


Figura 19. Disminución del tamaño de un poro por efecto del hinchamiento del hidrogel como consecuencia de la variación del pH del medio.

Asimismo, este tipo de hidrogeles se podrían emplear como válvulas de cierre inteligentes, control de flujo de fluidos, microbombas que operen sin necesidad de energía eléctrica, etc.

Efecto de las sales en el hinchamiento. La presencia de sales en el medio en el que se encuentre un hidrogel influye considerablemente su hinchamiento, dependiendo del tipo de sal que se trate. En general se observa que un hidrogel se deshincha cuando: i) la actividad del agua disminuye (todos los hidrogeles), ii) el hidrogel pierde grupos ionizables, iii) los grupos iónicos del hidrogel se apantanallan, y iv) se forman enlaces iónicos entre el hidrogel e iones polivalentes. Por otra, se observa un hinchamiento en el hidrogel si se impide la formación de enlaces intermoleculares entre los grupos iónicos del hidrogel y los iones del medio.

Hidrogeles superabsorbentes. Los hidrogeles superabsorbentes han comenzado a jugar

un papel muy importante en cuanto a aplicaciones a partir de 1978, cuando se comenzó a utilizar en Japón, como absorbentes de fluidos corporales y en productos para la higiene personal, primero en compresas para mujeres y, más tarde, en pañales para bebés y personas adultas afectadas de problemas de incontinencia urinaria. Su empleo se introdujo posteriormente en Europa (Alemania y Francia fueron los primeros países en utilizar este tipo de material) en la década de los ochenta y desde entonces, el consumo de los hidrogeles superabsorbentes ha ido creciendo de forma continua.

En la Figura 20 puede verse la evolución en el consumo mundial de hidrogeles superabsorbentes desde 1983. La demanda actual de este tipo de material se ha incrementado de forma espectacular, de manera que el consumo en 1998 era de más de 350.000 toneladas y se espera que esta demanda siga aumentando en los próximos años.

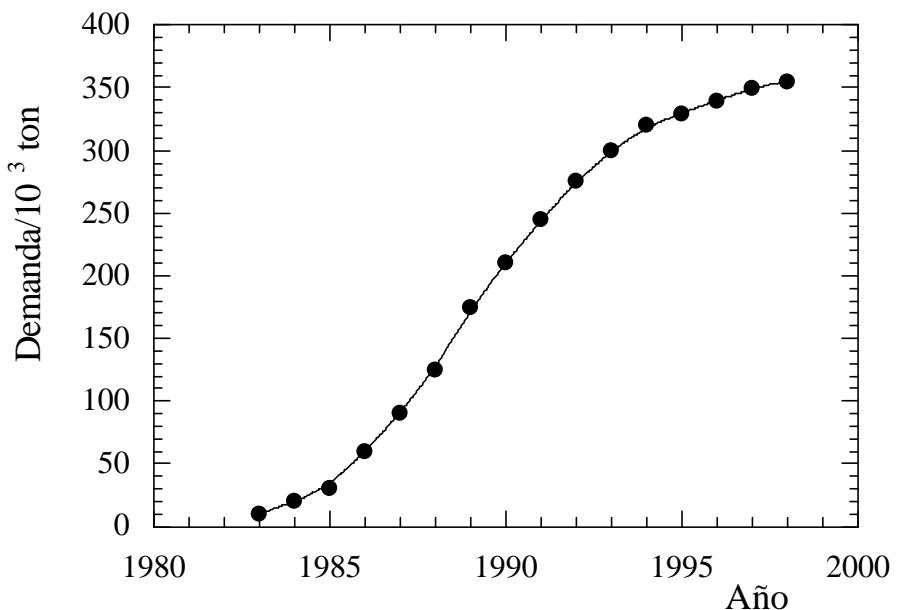


Figura 20. Demanda mundial de polímeros superabsorbentes en el período 1983-98.

No obstante, las aplicaciones de este tipo de material no se restringe únicamente al área de la higiene personal sino que también se han encontrado otras muchas e interesantes aplicaciones como, por ejemplo, en la agricultura y la horticultura, juegos para niños, comunicaciones, sellantes, desecantes industriales, aparatos de aire acondicionado, nieve artificial, aplicaciones biomédicas (liberadores de fármacos, biosensores, músculos artificiales), etc. Los hidrogeles superabsorbentes de interés comercial son generalmente sales

sódicas del poli(ácido acrílico) entrecruzado y copolímeros de injerto de este ácido con almidón. Estos superabsorbentes son estructuras entrecruzadas de carácter iónico, ya que poseen sustituyentes con grupos ionizables. El coste de fabricación de un material superabsorbente no es muy elevado, aunque si lo son la tecnología y el procesado de estos compuestos, sobre todo cuando se quieren conseguir unas determinadas propiedades.

Superdesecantes. Los hidrogeles superdesecantes están actualmente sustituyendo a los desecantes convencionales como, por ejemplo, el gel de sílice, debido a sus mejores prestaciones en la eliminación de la humedad ambiental. A modo de comparación, en la Figura 21 se muestra el aumento de peso que experimenta un hidrogel superdesecante, el poli(ácido acrílico), y el gel de sílice cuando se les coloca en recintos que contienen diferentes grados de humedad, a 20 °C. Como puede observarse en esta figura ambos materiales se comportan de forma similar en el intervalo 0 - 50% humedad, pero a porcentajes mayores, el hidrogel superabsorbente elimina de forma más eficaz el agua del ambiente, mientras que la eficacia del gel de sílice permanece prácticamente constante.

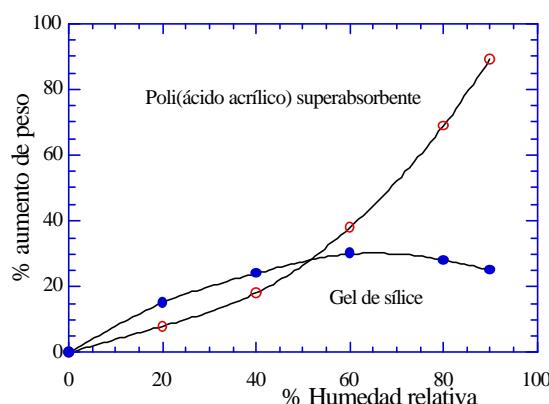


Figura 21. Absorción de agua de un hidrogel superabsorbente y un gel de sílice.

Los hidrogeles superabsorbentes típicos se hinchan en intervalos de tiempos muy pequeños (entre 5 y 10 segundos), aunque alcanzan el equilibrio de hinchamiento en tiempos mucho mayores. Asimismo, también se emplean los hidrogeles superabsorbentes en la eliminación de amoníaco, lo cual es muy interesante cuando estos materiales se utilizan en la confección de pañales de niños ya que permiten neutralizar el amoníaco de la orina. La Figura

22 muestra un ejemplo de cómo disminuye drásticamente el contenido de amoníaco con el tiempo cuando se coloca 1 g de un hidrogel superabsorbente como, por ejemplo, el poli(ácido acrílico) en un recipiente de 1 L que contiene 2 mL de una disolución de amoníaco al 1%. Como puede observarse en esta figura, en los momentos iniciales la concentración de amoníaco residual disminuye exponencialmente con el tiempo, llegando a alcanzarse valores menores del 10% en aproximadamente diez minutos.

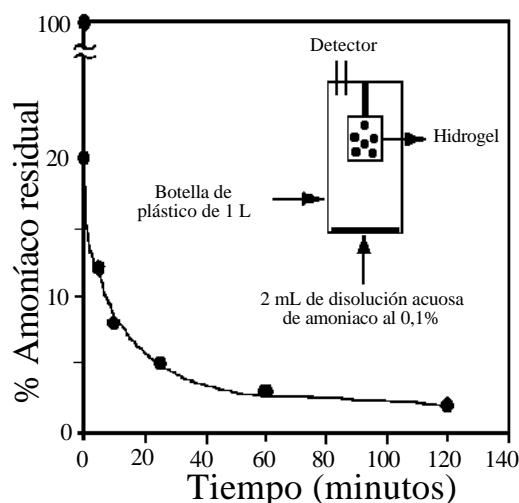


Figura 22. Adsorción de amoníaco por hidrogeles de poli(ácido acrílico).

Aplicaciones sanitarias. El empleo de hidrogeles superabsorbentes ha hecho posible la fabricación de pañales cada vez más delgados y ligeros. Los primeros pañales para bebés que se fabricaron en Japón contenían entre 55 a 60 g de algodón, que era el material absorbente principal, a los que se le agregaban como suplemento de 1 a 2 g de hidrogel superabsorbente, mientras que los que se confeccionan en la actualidad tienen una cantidad de algodón mucho menor (entre 30 a 35 g) y alrededor de 7 g de hidrogel. Esto representa una disminución del 40% de algodón, que puede emplearse para otros fines industriales.

También es importante la velocidad de absorción, que depende de la naturaleza del líquido, la cantidad de líquido que puede absorber y de la naturaleza química de los monómeros que constituyen el hidrogel. Además también influye la forma, el tamaño y la distribución de las partículas. En general, pequeñas partículas con una elevada relación superficie/volumen favorecen la velocidad de absorción. Un factor importante que condiciona

la velocidad de absorción así como la cantidad total de líquido que un hidrogel puede absorber, es el porcentaje de fracción soluble o parte de polímero que no está unida directamente a la red del hidrogel. La fracción soluble puede contribuir al hinchamiento siempre que sea retenida por la fase entrecruzada, ya que al contener unidades ionizables conduce a un aumento de la diferencia de potencial del agua contenida en el hidrogel y en la disolución externa, que es una de las fuerzas que condicionan la velocidad de hinchamiento.

En los modernos materiales superabsorbentes se ha ido reduciendo cada vez más el porcentaje de algodón. Además de que esto permite mejorar sus características mecánicas y absorbentes, se pueden fabricar compresas más delgadas y utilizar menos cantidad de materias primas. Esto significa la generación de menos desperdicios sólidos, un peso menor y costos de transporte más bajos. Actualmente se están empleando partículas de superabsorbentes que tienen una superficie muy entrecruzada y, por lo tanto, con excelentes propiedades mecánicas.

Otro parámetro de interés en este tipo de material es la cantidad de monómero residual que contiene el hidrogel. Así, por ejemplo, en el caso de hidrogeles superabsorbente de poli(ácido acrílico) el contenido en monómero residual ha disminuido de forma espectacular desde los valores de 1.600 ppm, que se admitían en 1983, hasta cerca de los 100 ppm en 1999. En la Figura 1.7 se muestra gráficamente como ha evolucionado la concentración de monómero residual en los hidrogeles superabsorbentes en el período 1983 a 1999. También es importante en este tipo de aplicaciones la eliminación de las partículas con diámetros inferiores a 50 micras así como la fracción de extraibles (polímero de bajo peso molecular y bajo entrecruzamiento).

Aplicaciones en la industria de las comunicaciones. Se espera que en el futuro las redes de comunicaciones compuestas por fibras ópticas sean capaces de proveer al usuario un servicio de alta calidad en la transmisión de datos e imágenes. Sin embargo, existen algunos problemas relacionados con esta tecnología como son una eficaz unión de las fibras ópticas involucradas en el servicio así como un adecuado mantenimiento durante el tiempo que estas redes presten servicio. Este servicio de mantenimiento es necesario ya que las fibras ópticas experimentan procesos de degradación debido a una variada clase de esfuerzos que sufren durante su vida útil. Estos procesos de degradación se ven aumentados si además el material

está expuesto al agua durante prolongados períodos de tiempo. Con el fin de impedir la penetración de agua se han diseñado diferentes tipos de cables de fibra óptica. A pesar de que estos sistemas tienen características mecánicas y de transmisión de la señal estables, sufren frecuentes cortocircuitos debido a la penetración de agua en los cables. Una parte sensible del sistema es la zona de unión de las fibras ópticas, debido a que en esas zonas la probabilidad de que se produzca un fallo como consecuencia de la entrada de agua aumenta en un factor de diez respecto a otras partes del sistema. Recientemente Hogari y Ashiya han desarrollado un nuevo sistema que detecta de manera eficaz la entrada de agua en las fibras ópticas de los cables de transmisión. Consiste en un sensor sensible al agua que utiliza hidrogeles superabsorbentes. El sistema sensor consiste básicamente en el empleo de un material absorbente (hidrogel) y una cuña móvil. Cuando el agua penetra en el sistema, el hidrogel se hincha y la cuña se desplaza hacia arriba doblando la fibra, que está conecta a un detector óptico. El doblamiento de la fibra provoca en ésta una pérdida de su poder óptico, que es detectada con un refractómetro óptico como un cambio brusco de la potencia óptica del material, tal y como se muestra en la Figura 23. Este tipo de detector presenta la ventaja de que puede fabricarse muy fácilmente, a muy bajo costo, es muy liviano y prácticamente no necesita ningún mantenimiento durante su vida útil de funcionamiento.

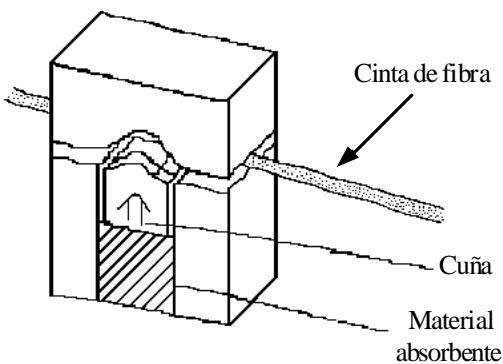


Figura 23. Estructura de un sensor de agua utilizando un hidrogel polimérico.

Músculos artificiales. Los sistemas que sufren cambios de forma y desarrollan fuerzas contráctiles en respuesta a estímulos externos se denominan sistemas mecanoquímicos. Estos sistemas termodinámicos son capaces de transformar energía química en trabajo mecánico o

viceversa. La conversión isotérmica de energía química en trabajo mecánico, sin etapas intermedias que generen calor, es inherente a todos los organismos vivos y un ejemplo de ello se da en los movimientos musculares, ciliares, etc. Todos estos movimientos biológicos se caracterizan por una extraordinaria alta eficacia en la conversión de energía en trabajo mecánico. Los sistemas mecanoquímicos son los únicos sistemas artificiales conocidos capaces de convertir energía química directamente en trabajo mecánico y pueden ser de gran utilidad en determinadas condiciones extremas como, por ejemplo, bajo el agua (a grandes profundidades marinas) o en el espacio exterior, donde es difícil disponer de fuentes de energía.

Los sistemas mecanoquímicos basados en geles polímeros se clasifican según el principio y el tipo de reacción que se establece en ellos, como:

1. Transferencia del ion de hidrógeno (músculo pH),
2. Intercambio iónico o formación de complejos,
3. Reacciones redox (músculo redox),
4. Isomerización estérica,
5. Transición de fase o transición orden-desorden,
6. Asociación o agregación polímero/polímero, y
7. Procesos electrocinéticos.

En las décadas de los ochenta y noventa se han estudiado diversos sistemas mecanoquímicos, entre los que podemos citar los que se expanden o contraen cambiando su solubilidad y/o su grado de ionización, fibras polímeras que colapsan al cambiar la temperatura, polímeros que se contraen reversiblemente al aplicarsele una corriente eléctrica o cuando son fotoirradiados, etc.

Los músculos artificiales que se están diseñando en la actualidad están hechos de materiales polímeros que cambian de volumen (más de 1.000 veces) cuando se les aplica una corriente eléctrica de bajo voltaje (entre 0 y 1 voltios). Así, se relajan o contraen de modo más o menos similar a como lo hacen los músculos naturales, lo que les permite por ejemplo, accionar dedos robóticos o mover palancas y mordazas. Músculos artificiales con fuerza y velocidades iguales a los de un humano pronto serán una realidad. Actualmente ya es posible,

empleando hidrogeles, lograr cambios de volumen muy elevados y de convertir energía química o eléctrica en trabajo mecánico aproximadamente iguales a los del músculo humano (fuerzas de 100 N/cm², y velocidades de contracción del orden del segundo). Por sus múltiples aplicaciones prácticas esta es una de las áreas de investigación de mayor crecimiento relativo en los últimos años ya que son la clave para poder construir robots que posean movimientos lo más parecidos a los del ser humano. Aunque es difícil conseguir estos objetivos, en los últimos años se ha logrado controlar la absorción de agua y la transición de fase del hidrogel (cambio de volumen) modificando adecuadamente parámetros tales como la temperatura, el pH, la composición del disolvente, la intensidad luminosa, el campo magnético y eléctrico, etc. La mayor dificultad que hay que vencer para alcanzar los objetivos propuestos es lograr que el hidrogel responda rápidamente a los estímulos anteriores y genere una determinada fuerza, manteniendo su estabilidad estructural y mecánica después de efectuar repetidos ciclos.

En la actualidad ya existen manos artificiales fabricadas con hidrogeles capaces de sujetar delicadamente, por ejemplo, un huevo sin romperlo. Estos músculos artificiales son capaces de levantar pesos de más de 7 gramos y variar su ángulo de operación hasta 180°, lo que lo hacen de enorme utilidad en la futura exploración espacial. De hecho, en el año 2002 se enviará una nave japonesa para explorar un asteroide marciano (expedición Muses-C) que llevará un minirobot que, entre otras funciones, realizará la toma de muestras sólidas en la superficie del asteroide.

Los polímeros capaces de responder a los estímulos eléctricos podrán emplearse en la construcción de robots capaces de cavar y operar de modo cooperativo como lo hacen las comunidades de hormigas, en suelos blandos como los gatos, o recorrer largas distancias como los saltamontes.

Chiarelli fue el primero en diseñar un esfínter artificial empleando un copolímero de poli(acrilonitrilo-co-pirrol) (PAN-PPY). El diseño de este esfínter puede verse en la Figura 24. Más tarde, Suzuki y Tanaka sintetizaron un hidrogel fotosensible que se utiliza también para sustituir el esfínter, pero que está controlado ópticamente.

Esta área es muy interesante y prometedora pero, solo veremos novedades espectaculares a partir de la próxima década, siempre y cuando los organismos

gubernamentales y la industria financien adecuadamente este tipo de proyectos.

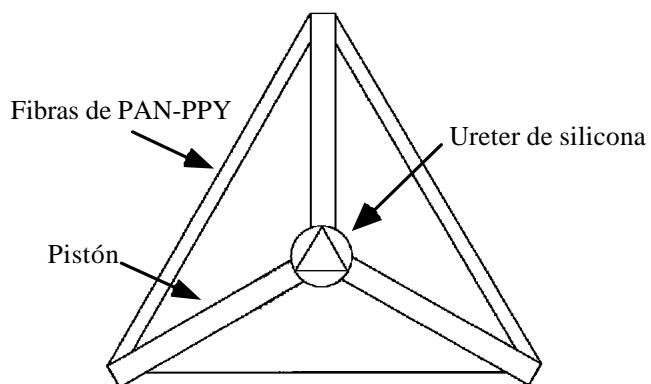


Figura 24. Esfínter artificial diseñado a partir de un hidrogel de poli(acrilonitrilo-co-pirrol).

Comportamiento contractil. Existen determinados geles polielectrolíticos que experimentan cambios de forma y de tamaño cuando se les aplica una corriente eléctrica continua, observándose que la velocidad del cambio es proporcional a la variación de densidad del gel polimérico. Este es probablemente el primer modelo de músculo artificial activado eléctricamente en un medio acuoso en condiciones isotérmicas. El dispositivo experimental es muy simple; consiste en insertar en un hidrogel polielectrolítico un par de electrodos conectados a un generador de corriente eléctrica continua. Cuando se hace pasar la corriente eléctrica a través del hidrogel, éste comienza a contraerse perdiendo en el proceso agua. En la figura 25 se muestra para el hidrogel poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico) (PAPMS) en distintas mezclas binarias agua/etanol, como este material pierde más del 70% de su peso inicial cuando pasa a través de él una corriente eléctrica continua de 6,3 V/cm ($0,7 \text{ mA/cm}^2$) durante 20 minutos. En este caso se ha observado que el valor mínimo de la corriente eléctrica que induce contracción en el hidrogel es de 1,6 V/cm (potencial umbral) y que la velocidad de liberación de agua en el hidrogel aumenta al hacerlo la corriente eléctrica que se le aplica.

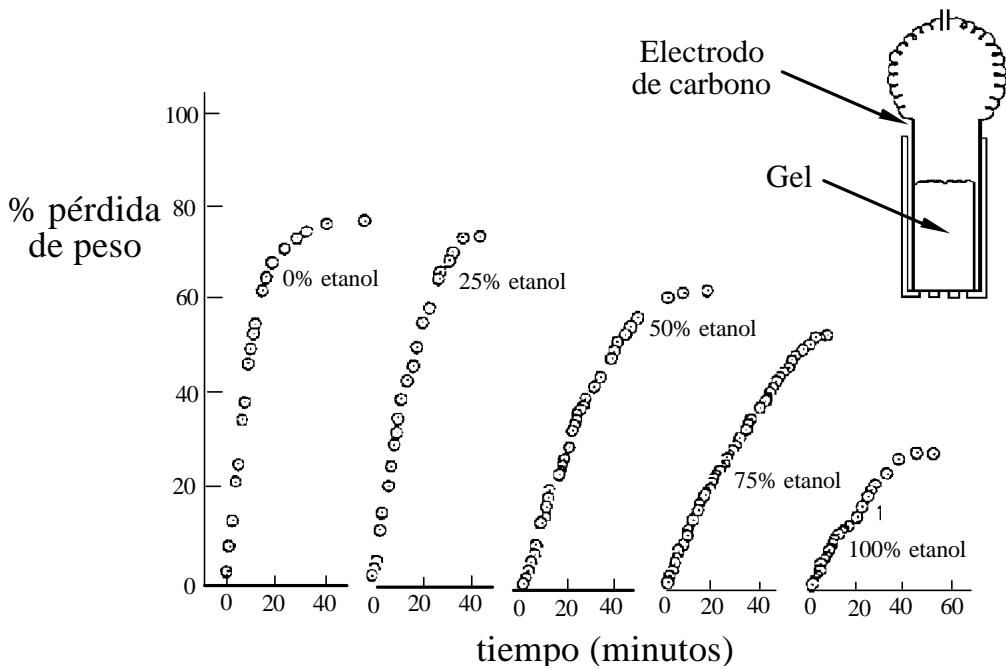


Figura 25. Pérdida de peso en función del tiempo para el hidrogel poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico) (PAPMS) en distintas mezclas binarias agua/etanol. Las dimensiones del hidrogel utilizado son $12 \times 19 \times 30 \text{ mm}^3$ y su masa de 5,6 g. Un gramo de este hidrogel seco absorbe 2.250 g de agua.

Este experimento nos muestra que también es muy importante el medio que se utiliza para hinchar el hidrogel. Cuando se emplea sólo agua la velocidad con que el material pierde peso es muy rápida comparada con los experimentos realizados a otras composiciones agua/etanol (compárense las pendientes de las distintas curvas de la Figura 25). En general, se observa que a medida que aumenta el porcentaje de etanol más tarda el hidrogel en perder peso. Por otra parte, también el porcentaje de pérdida de peso disminuye en el mismo sentido, siendo aproximadamente del 30% en etanol puro.

También se ha determinado la topología del hidrogel durante la aplicación de la corriente eléctrica. Se ha verificado experimentalmente que el material se contrae de forma muy acusada en las inmediaciones del ánodo mientras prácticamente varía muy poco cerca del cátodo. Osada y Kiski (1989) han propuesto que este comportamiento es esencialmente de tipo electrocinético con transporte de agua y carga eléctrica y apoyan su modelo basándose en los siguientes hechos experimentales:

1. No se observa ningún fenómeno de contracción en el caso de hidrogeles neutros (no cargados),
2. Cuando el hidrogel está cargado negativamente se hincha en las inmediaciones del ánodo y se contrae en el cátodo. se observa un comportamiento contrario cuando el hidrogel esta cargado positivamente, y
3. La velocidad de contracción del hidrogel es proporcional a la intensidad de corriente que circula a través de él.

Los sistemas mecano-químicos capaces de levantar y descargar cargas automática y repetidamente es la aplicación más sencilla de geles electrodesinchables. Un aspecto interesante de estos hidrogeles es que la velocidad de contracción aumenta al hacerlo la carga. Aunque inicialmente disminuye la velocidad de contracción al aumentar la carga, a partir de un cierto valor límite se observa el efecto contrario. Este comportamiento anómalo del hidrogel puede explicarse en función de una ionización espontánea de los grupos ionizables que produce un incremento espontáneo de la corriente eléctrica cuando el gel se estira (véase Figura 26).

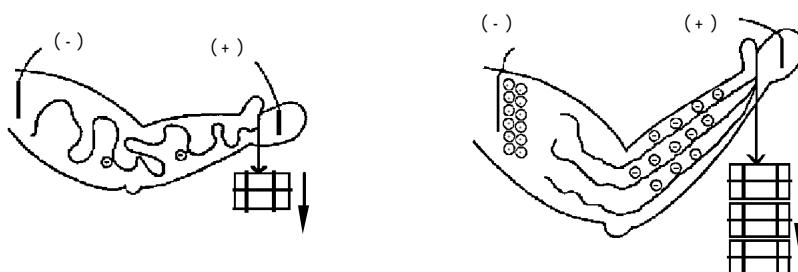


Figura 26. Representación esquemática del mecanismo de una contracción anómala.

Se conoce desde hace tiempo que la disociación de un polielectrolito débil conduce a una conformación más expandida de la macromolécula. Por otra parte, el estiramiento de una cadena polimérica cuando se le aplica una tensión induce a una ionización adicional. Este comportamiento también se observa que en las redes macromoleculares polielectrolíticas. De hecho, se ha observado la ionización de grupos carboxílicos cuando se le aplica una tensión, lo que se traduce en una disminución del pH del hidrogel. En la Figura 27 se muestra este

comportamiento para una muestra de poli(ácido acrílico) cuando se le somete a una tensión de elongación.

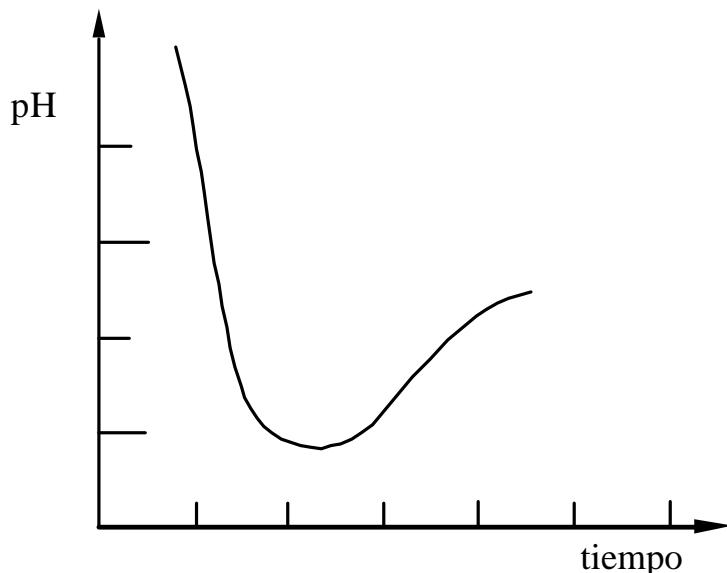


Figura 27. Variación del pH de un hidrogel de poli(ácido acrílico) sometido a estiramiento, en función del tiempo.

Ferrogeles. Actualmente se están investigando hidrogeles capaces de responder a las variaciones del campo magnético, originando una transición de fase de volumen. Estos compuestos se denominan ferrogeles y consisten en un hidrogel hinchado en un fluido férrico o fluido magnético, que es una dispersión coloidal de nanopartículas magnéticas. Su tamaño típico es de aproximadamente 10 nm, que exhiben comportamiento superparamagnético. En ausencia de un campo magnético los momentos de las nanopartículas magnéticas están orientadas al azar y el ferrogel no tiene un momento magnético neto. Si se le aplica un campo externo, los momentos magnéticos se alinean con el campo y se produce un momento magnético neto en el hidrogel.

En ausencia de campo magnético externo el ferrogel tiene un comportamiento mecánico similar a los de cualquier hidrogel que contenga en su interior partículas coloidales no-magnéticas. Este comportamiento puede aprovecharse para inducir en el ferrogel cambios de forma (cambio de curvatura, elongación y contracción) cuando se aplica un campo magnético externo no-uniforme, como se muestra en la Figura 28. Este tipo de comportamiento podría

utilizarse para diseñar, por ejemplo, sensores magnéticos blandos y originar movimientos semejantes al de los gusanos.

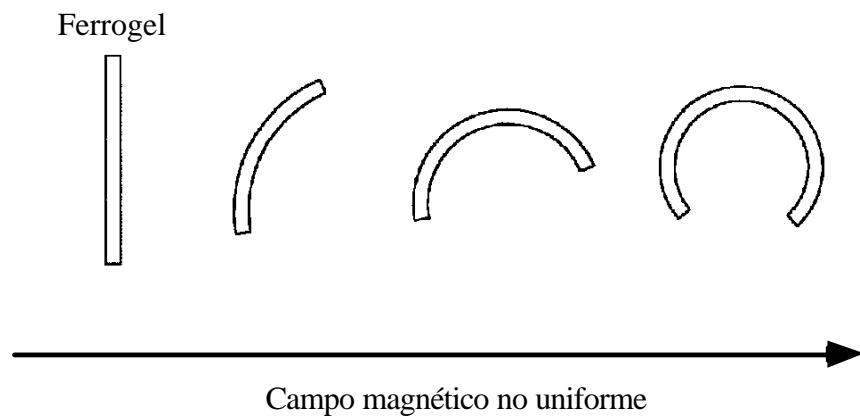


Figura 28. Variación de la forma de un ferrogel de 1-2 cm de diámetro y 10-20 cm de longitud sometido a un campo magnético externo no-uniforme cada vez mayor.

En la Figura 29 puede verse los movimientos de elongación y contracción de un ferrogel de poli(vinil alcohol)/ Fe_3O_4 sometido a un campo magnético variable a lo largo del eje Z (perpendicular al campo magnético). La Figura 29b muestra el desplazamiento que sufre el ferrogel al estar sometido a un determinado campo magnético.

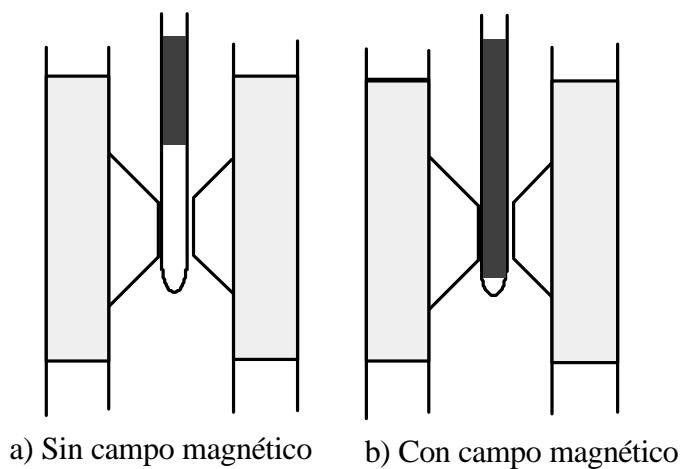


Figura 29. Elongación de un ferrogel sometido a un campo magnético: a) sin campo magnético y b) con campo magnético.

Agricultura y horticultura. El primer hidrogel superabsorbente fue reportado por el

Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América y lo aplicaron en la retención de humedad y en la liberación de sustancias nutrientes (abonos). Los hidrogeles se han empleado en agricultura para realizar estudios de crecimiento de plantas en el laboratorio, para el transplante en terrenos "sin tierra" y también para analizar su efecto sobre el consumo de agua y nutrientes en suelos cuidadosamente mantenidos. En esta última aplicación se han empleado para analizar el efecto de la frecuencia de riego y el suministro de nutrientes, observando características del material como la capacidad de retención de agua tanto destilada como con altos contenidos de sales. Se denominan nutrientes a aquellos componentes que son indispensables para el crecimiento de las plantas y con los que los suelos naturales cuentan en una cantidad bastante limitada. Los tres elementos principales para el desarrollo de las plantas son: 1) Nitrógeno, que promueve el desarrollo de tallos y hojas, 2) fósforo, que estimula el crecimiento y favorece la formación de frutas y semillas, y 3) potasio, esencial para la producción de azúcares, almidones y fibras. Estos elementos permanecen en equilibrio en los bosques y selvas naturales debido a que los residuos animales y vegetales los retoman continuamente del suelo. Por el contrario, en tierras cultivables, la fertilidad del suelo puede perderse si no se adicionan artificialmente estos elementos, que se van retirando paulatinamente al recoger las cosechas. Algunos cultivos requieren además de los elementos básicos, la adición de micronutrientes como calcio, magnesio, sodio y azufre, que generalmente se utilizan de manera local y en muy baja concentración. Entre las sales mas usadas como fuente de elementos nutrientes están la urea, el nitrato, sulfato y fosfato de amonio como fuente de nitrógeno; fosfatos de calcio y amonio como fuente de fósforo y sulfato de potasio como fuente de potasio.

Expresado por peso seco, el nitrógeno es el cuarto elemento más abundante de las plantas. Es constituyente esencial de proteínas, ácidos nucleícos, hormonas, clorofillas y de otros constituyentes primarios y secundarios de las plantas. La mayoría de las plantas obtienen el nitrógeno del suelo en forma de nitrato o de amonio, pero el aporte de nitrógeno en el pool del suelo está limitado y las plantas deben competir con una amplia variedad de microorganismos del suelo por el nitrógeno disponible. En la atmósfera, el 75% del volumen del aire consiste de nitrógeno, un gas sin olor y color.

El nitrógeno del suelo entra en la biomasa, principalmente en forma de nitrato, que se toma por las plantas o por los microorganismos. Una vez asimilado, el nitrógeno del nitrato es convertido en nitrógeno orgánico en forma de aminoácidos y otros esqueletos nitrogenados de las proteínas y macromoléculas. El nitrógeno se moviliza posteriormente en la cadena alimentaria o cadena trófica cuando los animales consumen o ingieren la materia vegetal. El nitrógeno retorna al suelo a través de los desechos animales y subsiguiente descomposición de todos los organismos.

En el proceso de descomposición y putrefacción de la materia orgánica, una variedad de microorganismos del suelo convierten el nitrógeno orgánico en amonio por el proceso conocido como amonificación. Parte del amonio puede volatilizarse y entrar de nuevo en la atmósfera, pero la mayoría se recicla a nitrato por las bacterias del suelo. El primer paso en la formación del nitrato es la oxidación del amonio a nitrito por las bacterias del género *Nitrosomonas* o *Nitrococcus*. Es el denominado proceso de nitritación. El nitrito es posteriormente oxidado a nitrato por miembros del género *Nitrobacter*. Este proceso se denomina nitratación. Estos dos grupos de bacterias se conocen como bacterias nitrificantes y el resultado de sus actividades se denomina nitrificación. En esta toma de nitrato del suelo, las plantas deben competir con las bacterias conocidas como desnitrificantes (*Thiobacillus denitrificans*, *Pseudomonas*). Por el proceso conocido como desnitrificación, estas bacterias reducen el nitrato a nitrógeno, el cual retorna a la atmósfera.

Las exigencias de cada planta son muy variadas, dependen de su estado de desarrollo, de su estrategia biológica de adaptación del medio, etc., mientras que los recursos que ofrecen los suelos no siempre garantizan su buen desarrollo. El estudio de materiales con propiedades especiales que permitan el aprovechamiento de estos suelos, ha encontrado en los hidrogeles una posible solución, siendo utilizados en terrenos desérticos para mantener la humedad, y en regiones montañosas, en las que las lluvias arrastran las sustancias necesarias para el desarrollo de cultivos, para la liberación controlada de sales orgánicas y abonos nitrogenados.

El empleo de hidrogeles superabsorbentes en aplicaciones agrícolas necesitan unos requerimientos mínimos, ya que no se puede utilizar al azar cualquier tipo de hidrogel sino que es necesario estudiar previamente su comportamiento antes de su empleo. El mal uso de los

hidrogeles puede provocar grandes pérdidas económicas o la desconfianza de la propia idea. Entre las características más importantes de los hidrogeles se encuentran su capacidad de absorción y retención de agua, que depende de la naturaleza de los comonómeros empleados en su síntesis y el grado de entrecruzamiento de la red macromolecular. Para aplicaciones agrícolas también es necesario que los hidrogeles posean buenas propiedades mecánicas.

En la Figura 30 puede verse como varía la liberación de un agente bioactivo en agroquímica dependiendo del tipo de sistema de aplicación que se emplee. La línea punteada superior marca el límite de concentración por encima del cual se dañaría a las plantas y la línea inferior punteada indica la concentración por debajo de la cual el agente bioactivo deja de ser eficaz. En el caso de los métodos de aplicación no controlada, el agente bioactivo se libera de la forma que se muestra en las curvas A y B. Estas dos curvas se diferencian únicamente en la concentración inicial de agente bioactivo utilizado ($c_B > c_A$). Cuando se emplea un sistema de liberación controlada (curva C) vemos que con una única aplicación la concentración del compuesto bioactivo permanece dentro de los niveles óptimo durante un tiempo considerablemente mayor que en el caso de las aplicaciones A o B.

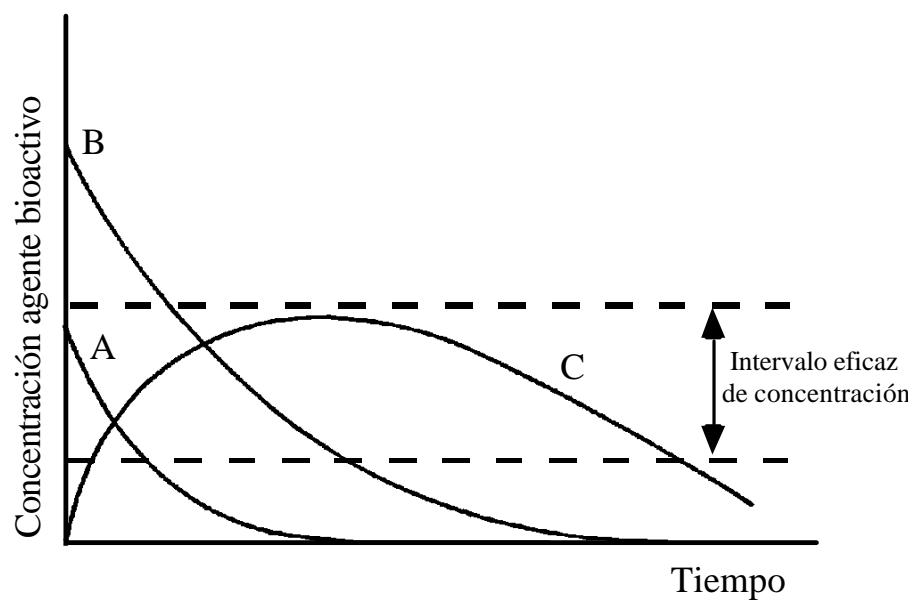


Figura 30. Variación de la concentración del agente agroquímico en función del tiempo: A) y B) formulaciones convencionales y C) Liberación controlada.

En el caso de que se parte de una concentración A vemos, como se muestra en la Figura

30, que inmediatamente después de la aplicación del hidrogel la planta se verá beneficiada por el elemento bioactivo, pero también rápidamente este efecto benéfico desaparece. Para la concentración B, se observa inicialmente que se ha partido de una situación en la que se ha sobrepasado el límite de concentración adecuado. Esta situación en vez de beneficiar el cultivo lo perjudica. Como puede verse, algunos de los efectos positivos de emplear este tipo de sistemas de liberación controlada, es la posibilidad de mantener durante un intervalo de tiempo mayores niveles de concentración adecuados de los agentes bioactivos. Esto permite una reducción importante de dinero y tiempo. Asimismo, se reduce posibles fenómenos de contaminación del suelo.

El empleo de hidrogeles superabsorbentes en agricultura y horticultura es una de las más importantes aplicaciones de este tipo de material, ya que proporciona la oportunidad de transformar áreas desertizadas en tierras fértiles. En este tipo de aplicación es muy importante controlar el tamaño de las partículas del hidrogel. El diámetro de las partículas de hidrogel que se emplean en aplicaciones higiénicas, de las que se han tratado anteriormente, es del orden de los 300 μm , aunque en este caso es más útil emplear partículas mayores, con diámetros que oscilen entre 1 y 3 mm y pueden aplicarse en forma seca o hinchados. En general, los procesos de hinchamiento-deshinchamiento son proporcionales al cuadrado del diámetro de la partícula. Pero resulta que cuanto mayor es el tamaño de la partícula mayor capacidad de absorción tendrían los hidrogeles, pero al mismo tiempo, antes perderán el agua que contiene. Para resolver esta contradicción es necesario modificar convenientemente la estructura molecular del hidrogel. Asimismo, es necesario que las propiedades mecánicas del hidrogel sean mayores, ya que si las partículas de los hidrogeles son pequeñas y blandas, éstas penetran en el suelo de forma más eficaz e impiden un mayor drenaje del agua y una más fácil penetración de las raíces. Por idénticos motivos, también es muy importante el porcentaje de hidrogel que se mezcla con la tierra. En la práctica se suele emplear alrededor del 0,1% en peso de hidrogel en este tipo de aplicaciones.

Por todos es conocido la función que tiene el agua en la vida de las plantas. En pocas palabras se puede decir que el agua transporta los nutrientes minerales, mantiene la presión celular responsable de que la planta crezca verticalmente y finalmente, y no menos importante,

participa en el proceso de fotosíntesis, mecanismo que proporciona la suficiente biomasa para que crezca la planta, es decir, lo que al final es más importante, para el crecimiento de la cosecha.

Normalmente las plantas sólo pueden utilizar eficientemente una pequeña parte del agua que se encuentra en la tierra. Por ejemplo, para producir un gramo de biomasa en el proceso de fotosíntesis, se requieren entre 0,3 a 1 kg de agua. La mayor parte del agua que se encuentra en el suelo desaparece por vías no productivas como ocurre, por ejemplo, en las tierras arenosas. En la Figura 31 se puede observar de manera esquemática los principales componentes en el balance del agua en el suelo.

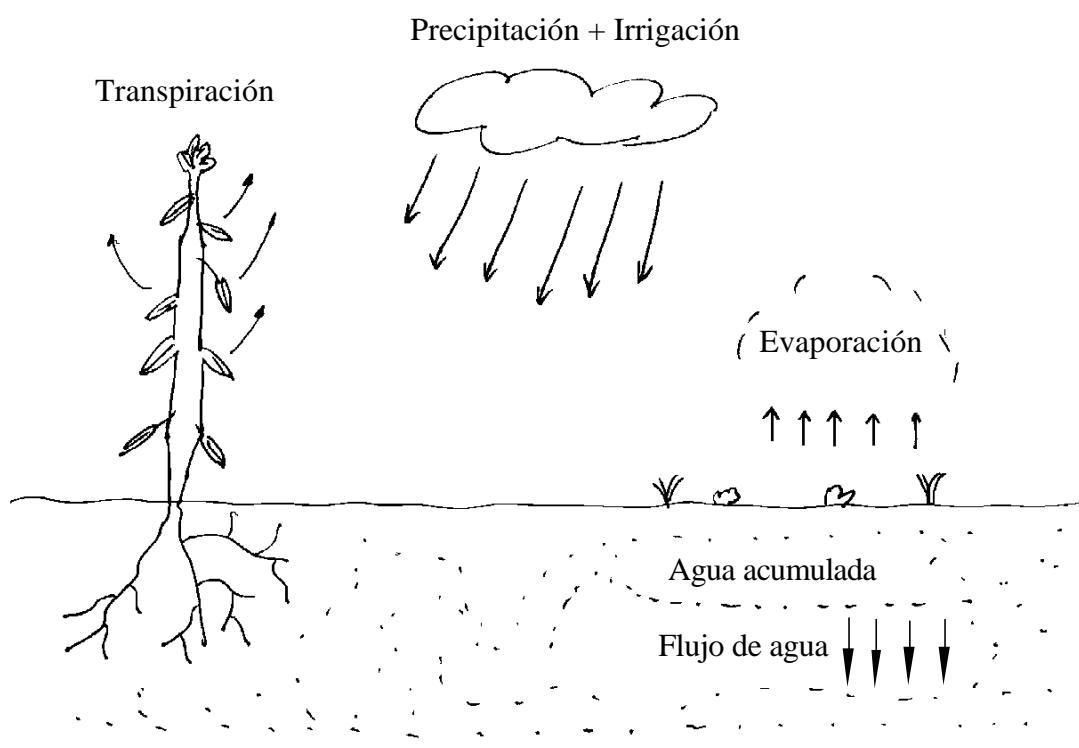


Figura 31. Esquema de los principales componentes que intervienen en el balance de agua en el suelo.

Los términos del balance de agua en el suelo se puede expresar matemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$W + T_r = (P_r + I_r) - (E_v + F_l)$$

La suma de los términos de la parte izquierda de esta ecuación representa la fracción útil de agua, que es la diferencia entre el agua aportada por precipitación (P_r) e irrigación (I_r) menos el agua que se pierde en los procesos de evaporación (E_v) y en el flujo a niveles de suelo inferiores por efecto de la gravedad (F_l). Por lo tanto, la función de los hidrogeles superabsorbentes viene determinada principalmente por su habilidad de aumentar la capacidad de retención de agua por parte del suelo (W) y disminuir todas las pérdidas que existan.

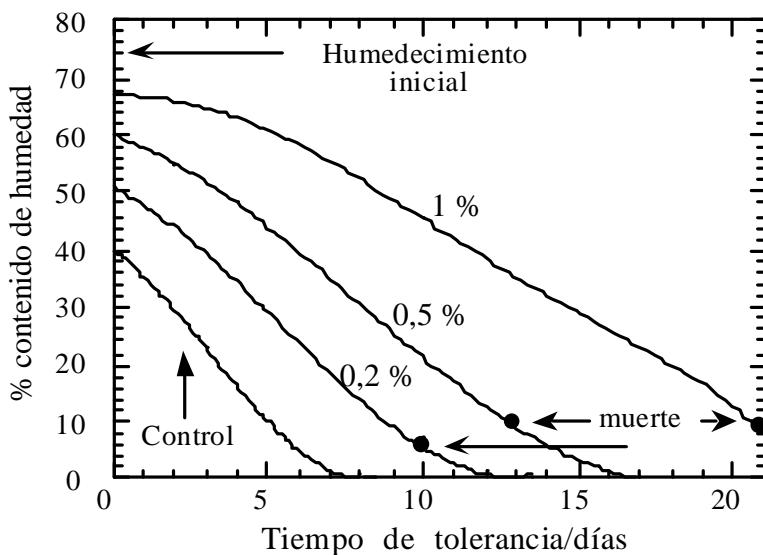


Figura 32. Efecto de la adición de hidrogeles superabsorbentes en el contenido de humedad del suelo.

En la Figura 32 se muestra la influencia de la cantidad de un hidrogel superabsorbente (poli(ácido acrílico)) en la retención de agua en el suelo. El contenido de humedad se determinó al inicio del experimento y durante el tiempo que duró el experimento no se volvió a añadir más agua. Como puede verse en esta figura, a medida que aumenta la cantidad de hidrogel que se añade al suelo, éste puede retener una mayor cantidad de agua durante un intervalo de tiempo mayor. Además, las plantas viven más tiempo a partir de la germinación. En ausencia de hidrogel, el suelo se seca rápidamente, impidiéndose el proceso de germinación.

El líquido en el cual el hidrogel se hincha suele tener, a menudo, sales disueltas. Su naturaleza y cantidad depende de la composición del estrato, el grado de salinidad, el tipo de agua o incluso de los fertilizantes que se hayan utilizado. Generalmente los componentes

mayoritarios suelen ser cationes alcalinos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) y aniones como Cl^- , Co_3^{2-} , SO_4^{2-} . Hay que tener en cuenta que los electrolitos disueltos ejercen una gran influencia en el grado de hinchamiento del hidrogel. Esto hace que entonces sea necesario emplear una cantidad mayor de hidrogel, lo que implica una disminución del rendimiento económico del proceso.

Absorción de agua en mezclas binarias. Con frecuencia es necesario eliminar el agua que puedan haber absorbido determinados compuestos orgánicos como, por ejemplo, los alcoholes. Ante este, a veces difícil problema, los hidrogeles superabsorbentes pueden resultar muy eficientes a la hora de eliminar el agua absorbida por el líquido orgánico, como se muestra en la Figura 33.

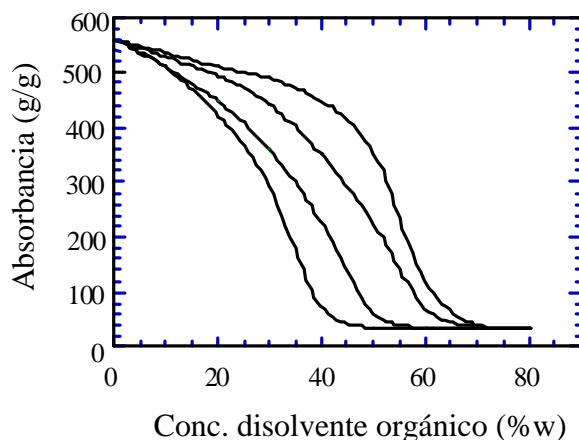


Figura 33. Absorción de agua en diferentes mezclas binarias alcohol/agua mediante el empleo de hidrogeles superabsorbentes.

La absorción de agua lógicamente depende del líquido orgánico y de las interacciones que se establezcan con él. Así, en la Figura 33 puede verse claramente que la afinidad del agua con el etanol es mucho mayor que para los otros líquidos orgánicos estudiados. Asimismo, la absorción de agua disminuye drásticamente a partir de una determinada composición de la mezcla binaria. Como es lógico, el fenómeno depende de parámetros como, por ejemplo, la temperatura, el pH, el campo eléctrico, etc..

Nieve artificial. La primera pista cubierta de ski artificial que se construyó en el

mundo, fue cerca de Tokyo en 1991. La pista tiene una pendiente de 50 m de ancho y 120 m de largo. La nieve artificial se prepara hinchando el hidrogel con una cantidad de agua 100 a 200 veces su masa y congelándolo "*in situ*". La capa de gel congelada se trata para darle un aspecto real, similar al obtenido con la nieve en polvo. Una vez obtenida se esparce hasta que la nieve alcance un espesor de 15 cm. Una de las ventajas de emplear hidrogeles superabsorbentes para la construcción de pistas de ski artificiales es que se puede mantener el edificio a temperaturas relativamente altas (~15 °C), mientras que con los sistemas convencionales esto no es posible, ya que en estos casos se necesita mantener el edificio a temperaturas menores de 5 °C, mejorando de esta forma el confort de los esquiadores.

Materiales compuestos superabsorbentes. Desde hace poco tiempo se están utilizando los hidrogeles para fabricar materiales compuestos para su aplicación en la construcción. Básicamente este tipo de material se prepara mezclando un hidrogel superabsorbente con un elastómero. Este tipo de mezcla no es fácil de preparar debido a que el hidrogel tiene propiedades hidrófilas mientras que los elastómeros, en su mayoría, son hidrófobos. Para paliar esta dificultad es necesario modificar adecuadamente la interficie de contacto de ambos componentes ya que una adhesión insuficiente en la interficie puede originar una separación completa de ambos componentes con la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas del material compuesto ("composite"). Es también importante que el tamaño de las partículas del hidrogel no sea demasiado grande. Este tipo de material se está empleando en las uniones de los bloques de hormigón de los túneles que se encuentran bajo el agua, de forma que cuando el material se hincha se sellan perfectamente los bloques y se impide la filtración de agua hacia el interior del túnel. Este tipo de material compuesto se ha utilizado profusamente en la construcción de túneles de metro y autopistas de diversos países de Europa. Un ejemplo reciente es el caso del Eurotúnel que une Inglaterra con el continente europeo.

Descontaminación medioambiental. Procesos de adsorción-desorción de cationes metálicos. Recientemente Katime ha investigado la posibilidad de eliminación de cationes metálicos presentes en las aguas residuales empleando hidrogeles con un alto contenido de

grupos hidrófilos. Han encontrado que para un mismo hidrogel el proceso de captura de los distintos cationes modifica considerablemente su morfología. Han investigado hasta el momento cationes como el Cu^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , etc. Asimismo, están estudiando las condiciones necesarias para la desorción selectiva de los cationes capturados. A diferencia de los hidrogeles polielectrolíticos, los no-iónicos son generalmente insensibles a la composición iónica del medio. En la Figura 34 se muestra un ejemplo de como varía el hinchamiento (expresado como cociente V/V_0) para diversos hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) con diferentes contenidos de ácido acrílico en disoluciones de Cu^{2+} .

Como puede observarse, en los hidrogeles estudiados el deshinchamiento no depende sólo de la concentración de CuCl_2 de la disolución (curva 0). Sin embargo, a medida que aumenta la composición de ácido acrílico en el hidrogel (curvas 1 a 4) se observa una fuerte dependencia del grado de deshinchamiento. Este comportamiento es debido a la presencia de grupos hidrolizables (grupos iónicos) en el hidrogel. Existe una composición crítica de contenido de ácido acrílico en el hidrogel (en este caso 145 y 212 mM) que provoca una transición de volumen (curvas 3 y 4) en el hidrogel, que se traduce en una discontinuidad de las curvas 3 y 4 para determinados concentraciones de Cu^{2+} .

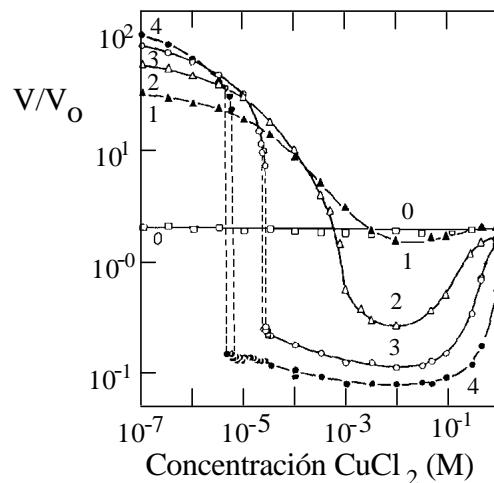


Figura 34. Variación del radio de hinchamiento de diversos hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) con diferentes contenidos de ácido acrílico en función de la concentración de CuCl_2 .

Un comportamiento similar se observa con otros cationes como, por ejemplo, Mg^{2+} ,

Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , y Cr^{3+} lo que permite utilizar este fenómeno para diseñar sistemas inteligentes para su utilización en determinadas aplicaciones. Los hidrogeles son, en el caso de que se empleen disoluciones de Cu^{2+} , de color azul intenso. Se ha observado que este proceso es reversible, de forma que se puede desorber los cationes Cu^{2+} modificando convenientemente el pH.

Cuando se emplean disoluciones de NiCl_2 no se observa esta transición de volumen, sino que las curvas que se obtienen son similares a las curvas 1 ó 2 de la Figura 1.33. Sin embargo, en la bibliografía existen varios trabajos en los que se describe la formación de complejos entre poliácidos y cationes Ni^{2+} . Un posible mecanismo de la incorporación de los cationes a la estructura molecular del hidrogel se muestra en la Figura 35.

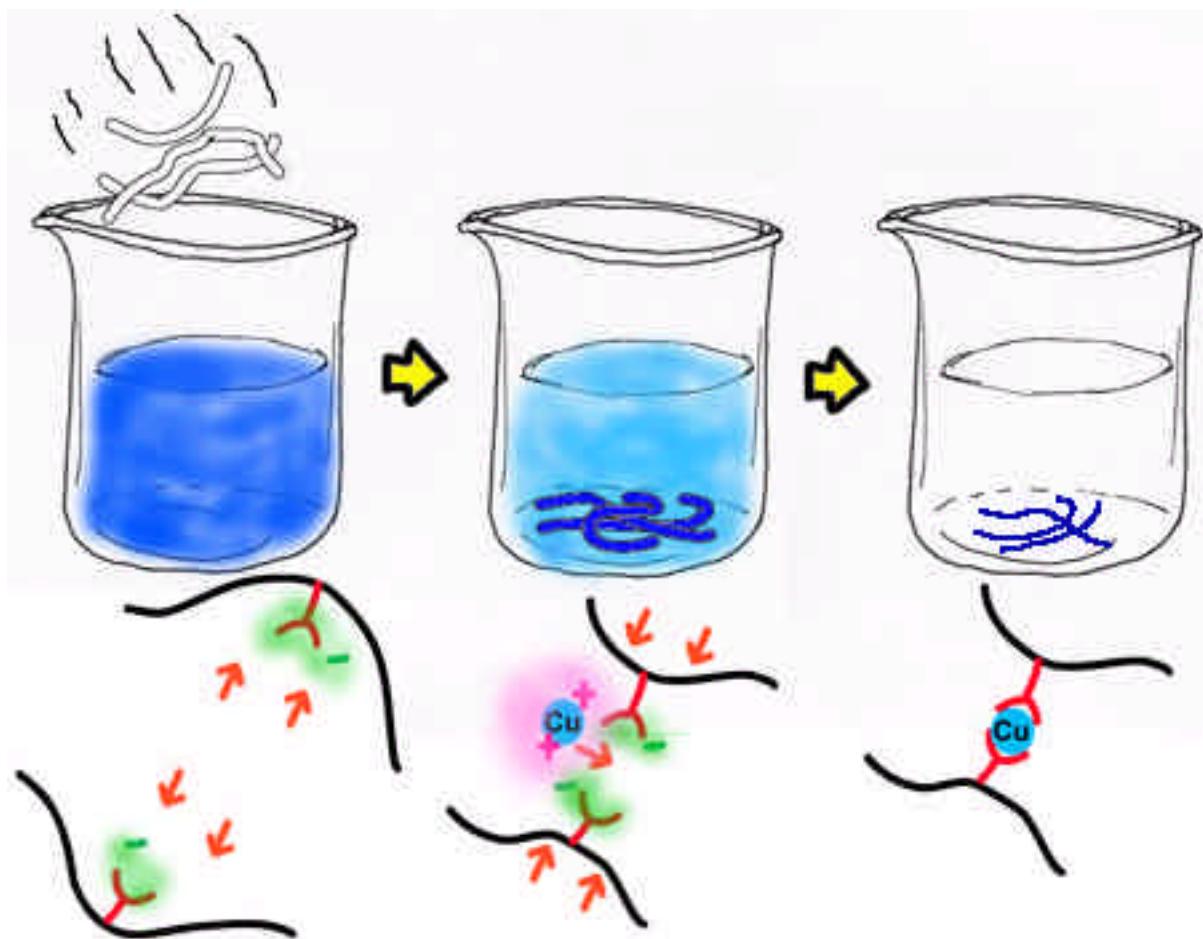


Figura 35. Ejemplo de eliminación de iones metálicos con hidrogeles. En la figura se ilustra un posible mecanismo de la captura de los iones Cu^{2+} por el hidrogel.

Katime utilizando medidas conductimétricas y pH-métricas han podido determinar la

cinética de captura de diversos iones metálicos empleando diferentes hidrogeles hidrófilos.

Nanopartículas. La eficacia de la administración de fármacos puede aumentarse de forma significativa empleando como portadores nanopartículas de polímeros hidrófilos reticulados. El grado de interacción, adhesión y asimilación de los fármacos a partir de nanopartículas de diversos tamaños, parece incrementarse a medida que disminuye el tamaño de las partículas portadoras de los fármacos. Este grado de interacción y asimilación por parte del paciente puede aumentarse de forma notable mediante el empleo de nanopartículas preparadas con hidrogeles "inteligentes", esto es, materiales sensibles a los cambios de pH o de temperatura. Un método de preparar nanopartículas de polímeros hidrófilos es por polimerización en microemulsión inversa.

Mediante este tipo de polimerización es posible sintetizar nanopartículas de polímeros hidrófilos con tamaños comprendidos entre 10 y 100 nm (denominados "microhidrogeles"), dependiendo de las condiciones de polimerización. Por otra parte, la distribución de tamaños de las partículas obtenidas es usualmente estrecha.

La mayor parte de los trabajos publicados corresponden a la síntesis, por polimerización en microemulsión inversa, de nanopartículas de poliacrilamida estabilizadas con el tensioactivo aniónico Aerosol OT (AOT = Sulfosuccianato de bis 2-etilhexil sodio). También se han publicado trabajos en los que se copolimeriza acrilamida con monómeros más hidrófilos como, por ejemplo, el ácido acrílico o el acrilato sódico. Este aspecto es importante debido a que el intervalo de temperatura de colapsamiento de los hidrogeles termosensibles como, por ejemplo, la poli(N-isopropilacrilamida) se puede modificar mediante la incorporación de otro monómero más hidrófilo.

Otras aplicaciones. Además de los hidrogeles mencionados anteriormente, la SunTek Corporation (USA) ha desarrollado "ventanas inteligentes" que se vuelven opacas cuando alcanzan una determinada temperatura y que se utilizan, por ejemplo, como pantallas solares autoregulables en claraboyas e invernaderos.

También se están diseñando espejos inteligentes basados en dispositivos

electrocrómicos, que pronto se emplearan en los espejos retrovisores de los coches.

Desde el punto de vista de la ingeniería química una de las aplicaciones más importante está en la utilización de los hidrogeles en los procesos de separación. Para la utilización de hidrogeles en procesos de concentración de disoluciones se han propuesto varios esquemas diferentes. Flodin et al. (1960), Vartak et al. (1983) y Anderson (1979) han propuesto la utilización de los geles para separar macromoléculas. De acuerdo con el método propuesto, el xerogel se añade a la disolución que se quiere concentrar; se deja que el gel absorba el disolvente y otras especies de bajo peso molecular y se retira después de la disolución. La concentración de los solutos de interés se consigue mediante la eliminación de disolvente de la disolución a concentrar.

Freitas y Cusler (1987b) y Cussler et al. (1984) propusieron la utilización de geles hidrófilos reversibles como una alternativa a la ultrafiltración. Estos hidrogeles presentan la ventaja adicional que pueden regenerarse para posteriores utilizaciones.

BIBLIOGRAFIA

- Ahmad MB y Huglin MB, *Polymer*, **35**, 1997 (1994)
Al-Karaki GN y Al-Raddad A, *Mycorrhiza*, **7**, 83 (1997)
Arshady R, *Polym. Eng. Sci.*, **30 (15)**, 1746 (1989)
Bauser H y Chmiel H "Polymer in Medicine: Biomedical and Pharmacological Applications", pag. 297. Editores E. Chiellini y P. Giusti. Plenum Press, New York 1983
Brooke D y Washkuhn FJ, *J. Pharm. Sci.*, **66**, 159 (1977)
González N, Vadillo I, Blanco MB, Trigo RM y Teijón JM, *Rev. Iberoamer. Polím.*, **1**, 79 (1992)
Katime I "Síntesis de hidrogeles poliméricos derivados del ácido itacónico". Documento CYTED. Bilbao 1995
Katime I, Díaz de Apodaca E, Novoa RM Mendizábal E y Puig JE "Influencia del efecto del porcentaje de comonómero y de entrecruzamiento en las propiedades mecano-dinámicas de diversos hidrogeles poliméricos". XI Congreso Nacional de Química. Bucaramanga (Colombia). Septiembre de 1998
Katime I, Mendizábal E, Puig JE, Teijón JM, Blanco MD y Moya M. "Propiedades de hinchamiento y liberación controlada de fármacos empleando hidrogeles polímeros biocompatibles". 10 años del CYTED. Cancún (Quintana Roo, México).

Octubre de 1994

Katime I, Novoa R, Díaz de Apodaca E, Meaurio E, Mendizábal E y Puig JE. "Síntesis y propiedades de hidrogeles poliméricos". XXII Congreso Latinoamericano de Química y XXI Jornadas Chilenas de Química, Concepción (Chile). Enero de 1996

Katime I, Novoa R, Díaz de Apodaca E, Mendizábal E y Puig J, *Polymer Testing*, **00**, 000 (1999)

Katime I, Novoa R, Díaz de Apodaca, Mendizábal E y Puig JE "Liberación controlada de fármacos utilizando hidrogeles biocompatibles", Macromoléculas97, La Habana (Cuba) Diciembre de 1987

Katime I, Novoa RM, Díaz de Apodaca E, Mendizábal E, Puig JE y Duarte M "Liberación de fármacos empleo hidrogeles de ácido acrílico/metacrilato de metilo". XI Congreso Nacional de Química. Bucaramanga (Colombia). Septiembre de 1998

Katime I, Quintana JR y Díaz E, *Recent Research Developments in Polymeric Science*, **1**, 000 (1997)