

MODELADO DEL PROCESO DE HINCHAMIENTO Y REPRECIPITACIÓN DE POLIACRILATO DE SODIO BASADO EN LA TEORÍA DE CONTROL Y ECUACIONES FENOMENOLÓGICAS

R.A. Fajardo-Muñoz¹, Y. Estrada-Girón¹, V.V.A. Fernández-Escamilla²,
P. Ortega-Gudiño¹, A. Martín-del-Campo^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Col. Olímpica, 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

²Departamento de Ciencias Tecnológicas, Centro Universitario de la Ciénega, Av. Universidad 1115, Col. Lindavista, 47820, Ocotlán, Jalisco, México.

Correo electrónico: angelina.martindelcampo@academicos.udg.mx

Recibido: Septiembre 2023; Aceptado: Octubre 2023

RESUMEN

El problema de la expansión de los poli-iones en solución surgido el siglo pasado, es analizado con diversos modelos fenomenológicos basados en analogías de cinética bacteriana y la teoría de control, intentando encontrar una correspondencia con el fenómeno de hinchamiento y reprecipitación, así como analizar si es posible obtener más información de la física del sistema a partir de los coeficientes de estas ecuaciones. Se encontraron ciertas deficiencias en cada modelo particular, además de haber una concordancia con la presión que se obtiene de la teoría de control de 2do orden, de acuerdo al análisis de la disminución abrupta de esta presión en el punto de inflexión del diámetro, para finalmente encontrar un modelo capaz de describir en su totalidad la zona de reprecipitación, quedando el ejercicio de la búsqueda del valor del coeficiente de afinidad iónico adecuado para alcanzar el valor máximo que reporte el experimento.

Palabras Clave: Hidrogeles, presión de hinchamiento, presión osmótica, teoría de control, modelo de Flory.

ABSTRACT

The problem of the expansion of poly ions in solution, which arose last century, is analyzed with various phenomenological models based on analogies of bacterial kinetics and control theory, trying to find some correspondence with the phenomenon of swelling and reprecipitation, as well as analyze if it is possible to obtain more information about the physics of the system from the coefficients of these equations. Certain deficiencies were found in each particular model, in addition to having an agreement with the pressure obtained from the 2nd order control theory, according to the analysis of the abrupt decrease in this pressure at the inflection point of the diameter, to finally find a model capable of fully describing the reprecipitation zone, leaving the exercise as the search for the appropriate value of the ionic affinity coefficient to reach the maximum value reported by the experiment.

Keywords: Hydrogels, swelling pressure, osmotic pressure, control theory, Flory model.

1. INTRODUCCIÓN

Los ácidos poliacrílicos y sus sales corresponden a los polielectrolitos más utilizados, desde aplicaciones en la industria, así como de uso común, que van desde agricultura, generando sustratos con mejor capacidad de retención de agua; en medicina, liberando fármacos de manera controlada; técnicas de nanotecnología, mejorando las propiedades del concreto, etc.^[1-4].

Los polímeros superabsorbentes (SAPs), son materiales hidrofílicos tridimensionales capaces de absorber grandes cantidades de agua, hasta 1000 veces su propio peso^[5], que al encontrarse sumergidos en agua forman los hidrogeles, redes entrecruzadas de cadenas de polímeros solvatadas^[6].

Las cadenas poliméricas contienen grupos ácidos y básicos en su misma estructura, de forma que el pH juega un rol muy relevante, debido a la deprotonación de estos, a pH elevados para los grupos ácidos y viceversa^[7],

así que la capacidad de hinchamiento de estos materiales se atribuye a grupos hidrofílicos como OH⁻, CONH⁻, COOH⁻ [8].

El mecanismo de hinchamiento de estos geles ha sido descrito en diversos artículos, aludiendo principalmente a la estructura molecular de la cadena, que cuando los cationes de sodio se difunden hacia el medio acuoso, los grupos carboxilatos se repelen entre sí, propiciando el estiramiento del enredado polimérico^[9], dependiendo así del grado de ionización de la cadena y la rigidez de esta^[6,7].

Está bien establecido que el origen del fenómeno de hinchamiento es de naturaleza principalmente electrostática^[10], por la repulsión entre los mismos grupos funcionales del polión. Partiendo de esto, existe una variedad de diversas teorías e interpretaciones del mismo proceso de hinchamiento, y se pueden clasificar principalmente en tres categorías: modelos de difusión Fickiana, modelos termodinámicos con propiedades en el equilibrio, y modelos basados en la viscosidad intrínseca^[11].

Existen diversas propuestas para cada clasificación, como el modelo que describe el cambio de tamaño del gel con la formulación de un lagrangiano para la difusión de Fick y la ecuación de Nernst-Planck^[12], o un modelo donde la difusión de Fick es independiente de la relajación polimérica^[13]. Otros se basan en la viscosidad intrínseca, así como en la dependencia de la masa molecular con el tamaño del enredado polimérico y de la viscosidad intrínseca con la fuerza iónica^[14-16].

En el trabajo de Flory, se identifican tres fuerzas que intervienen en la dinámica de hinchamiento de los geles de polielectrolitos, la fuerza de contracción del polímero, esto es, la elasticidad; la interacción entre las hebras de polímero y el solvente, y la presión del ion disociado, la suma de esas tres fuerzas conforma la presión osmótica^[15,17]. Esta presión surge, en el caso del poliacrilato de sodio (PANa), de la interacción de los iones de sodio, debido al apantallamiento electrostático entre los iones que los hace estar en una fase inestable al entrar en contacto con el agua, apareciendo una fuerza desde el seno del polímero, que empuja el sistema para que permita entrar el agua y estos puedan estabilizarse. Sin embargo, una fuerza contraria surge e intenta comprimir las cadenas de polímeros, además que del primer momento que entra agua a la estructura del polímero, este se solvata, cambiando la constante dieléctrica, y por tanto la intensidad del campo eléctrico.

Se puede postular, además, con base en las energías libres de mezclado, del módulo de elasticidad y la de los iones móviles^[18], siendo el fenómeno de hinchamiento resultado de que las *fuerzas de mezclado* sean menores a la osmótica, y el equilibrio se alcance en el punto de transición al caso contrario, cuando ambas fuerzas se igualan^[15].

Finalmente, los modelos basados en el equilibrio consisten en propiedades fenomenológicas, principalmente en registrar las dimensiones al inicio, sin hinchado, y al final cuando ya se ha saturado, así se pueden encontrar modelos que sólo muestran el porcentaje de expansión del gel, así como la AUL (Absorbency Under Load) que se representa en gramos de polímero entre gramos de agua absorbidos^[19-22].

$$AUL = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \quad (1)$$

Otros modelos de la misma rama de pensamientos, el más utilizado en la actualidad para predecir el comportamiento del hinchamiento, es el de Voigh, que se basa en la capacidad de absorción $S(t)$, diversas referencias presentan modelos ligeramente diferentes, con o sin ciertas constantes^[23], sea cual sea, en general la dinámica parte de la ecuación

$$S(t) = S_e(1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

Si bien esta teoría es la más utilizada a nivel fenomenológico, no es capaz de dilucidar el mecanismo por el que sucede la absorción, en ese aspecto, los modelos basados en la viscosidad intrínseca y la fuerza iónica son capaces de brindar más información.

Así bien, las propiedades del gel, y su capacidad de absorción dependen de factores como la concentración de sales en el solvente, pH y la temperatura^[6].

A pesar de su gran variedad de aplicaciones, y el amplio estudio realizado por diversos autores, poco se conoce acerca del comportamiento mecánico, y de los modelos teóricos para estos polímeros porosos^[7], además de que estas mismas teorías no son válidas para polielectrolitos con valores pequeños de fuerza iónica^[24].

Si bien los modelos del siglo pasado tratan de descubrir el mecanismo de hinchamiento con el efecto de la presión osmótica, y la difusión de especies entre las fases coexistentes, apenas han tenido un acercamiento cualitativo a los resultados experimentales, y cuantitativamente errados, es por eso que los modelos con mayor éxito en la actualidad son meramente fenomenológicos, con propiedades, que en efecto, se reconocen dependientes de variables del sistema, pero no se trata la dinámica de estas como funciones con una forma definida, sino como parámetros que se pueden ajustar para describir cómo es el comportamiento cuantitativo.

El presente trabajo consiste en un análisis y comparación del modelo de Voigh ajustado para el diámetro desde el paradigma completo de la teoría de control, y el modelo propuesto de la cinética de Monod con los datos experimentales del hinchamiento de esferas de PANa en soluciones acuosas con diferentes cationes, así como tratar de modelar el fenómeno de reprecipitación e intentar darles un sentido físico a los coeficientes de las ecuaciones subyacentes de las teorías.

2. METODOLOGÍA

2.1 Experimental

Existen diversos esquemas experimentales, para los cuales se proponen modelos teóricos particulares, en su mayoría parten del comportamiento del polímero a granel, con polvos, lo que hace particularmente eficiente un tipo de modelos específicos, por ejemplo, en los casos de considerar la capacidad de absorción, donde la variable extensiva, y la medición es un cambio en el peso de la muestra. Los métodos tradicionales más utilizados, son de contacto completo del polímero con una solución, y van desde llenar una de las bolsas de té con el polímero, el método del tamiz o el método de filtración, que permiten obtener información de la cantidad de solución que se extrae del gel^[25].

En general estos métodos suelen ser complejos, de modo que la información detallada del proceso de absorción no es fácil de estudiar, debido a la rapidez del mismo^[26], así como mostrar una dinámica compleja en los inicios de la función, pareciendo una dependencia cúbica en esta zona, de forma que se propone trabajar con un sistema en el que el polímero se encuentra compactado en una geometría esférica, si bien esta configuración resulta viable y cómoda para su uso, en la bibliografía resulta una investigación más extensa en el sistema a granel, además de que al considerar esta geometría, el proceso es más controlado y lento, pudiendo tener una mayor fiabilidad con las mediciones experimentales.

Las esferas de PANa son sumergidas en agua destilada, una solución de 0.1M de CaCl₂ y 0.1M de KOH, para registrar el cambio en sus diámetros durante amplios rangos de tiempo.

2.2 Teórica

Ante la falla cuantitativa y cualitativa de los modelos existentes para intentar describir el hinchamiento de estos sistemas, es que los modelos fenomenológicos se abren paso, que debido a la dificultad de las mediciones

se propone migrar el sistema de una propiedad extensiva a otra. Así, a diferencia de los modelos de Voigh y el AUL, centrados en la capacidad de absorción, en el que se suele trabajar con polímero a granel, el sistema de esferas de polímero permite modificar esta teoría para basarse en otra propiedad, el diámetro.

De modo que la variable extensiva en este paradigma se puede considerar como el diámetro ϕ , siendo esta función del tiempo, y el subíndice *sat* hace alusión al diámetro de saturación esto es, el punto en el que el polímero ha llegado a sus máximas dimensiones y ya no puede absorber más agua.

Algo particular de cambiar la dependencia de la capacidad de absorción (g/g), que al estar normalizada inicia en el origen; a pasar a depender del diámetro (mm), es que en el caso de este último no hay tal normalización, la gráfica no puede iniciar en el cero ya que la esfera de polímero ya tiene una dimensión específica, esto es, que en $t=0$, el diámetro es mayor a cero, por lo que basta con sumar el valor del diámetro inicial

$$\phi(t) = \phi_e(1 - e^{-kt}) + \phi_0 \quad (3)$$

Donde k se puede obtener por ajuste con los datos experimentales. Por las dimensiones que debe de cumplir ($1/s$), se considera como un tiempo característico del sistema, y resulta pertinente preguntarse si es que los parámetros de ajuste en los modelos fenomenológicos pueden representar alguna o varias propiedades físicas como fuerza iónica o la presión osmótica, y así buscar un camino diferente al tomado el siglo pasado, para intentar dilucidar el mecanismo que llevan a cabo la absorción, o es que el uso de estos modelos limitan la cantidad de información física que se puede obtener.

Ante esta situación se propone generar una analogía entre el modelo de Voigh ajustado a la teoría de control de primer orden (3)^[27] con otro modelo basado en el crecimiento bacteriano, la ecuación de Monod^[28], y así poder analizar los parámetros de ajuste.

$$\phi(t) = \phi_0 + \gamma \frac{t}{K + 1} \quad (4)$$

$$\gamma = \phi_{sat} - \phi_0 ; K = t_{\gamma/2}$$

Donde γ es sólo la resta del diámetro inicial al de saturación, y K es el valor del tiempo cuando el diámetro ha crecido la mitad de la ganancia, para el modelo de Voigh ajustado, k (desde ahora $1/\tau$) es equivalente a K , sólo que es el tiempo en el que se ha llegado a un 63% del crecimiento total (0.63γ).

Los minerales disueltos llegan a limitar la capacidad de retención de agua hasta un 75% en el caso de iones monovalentes, y un 90% para bivalentes^[5], así, no sólo depende de las propiedades del soluto, sino también de la concentración, que comprime al polímero parcialmente disociado^[29], de forma que algunos autores establecen un factor de sensibilidad al electrolito en el medio.

Es claro que la fuerza motriz del fenómeno de hinchamiento es la presión osmótica debida a la concentración de iones en el polímero, en el PANa, los iones carboxilatos $-\text{COO}^-$ y los cationes metálicos Na^+ , pero, en medios altamente concentrados, o con electrolitos más selectivos a reaccionar con los grupos del polímero se da lugar al fenómeno de reprecipitación, mismo que no ha sido modelado satisfactoriamente.

La forma que tiene el factor de sensibilidad^[20] no muestra la dependencia de la concentración de sal de manera directa, a pesar de que a todas las concentraciones se puede ajustar para llegar al valor final, siendo que una misma sal a mayores concentraciones tiene un mayor impacto, el modelo no presenta información adecuada, ya que se pierde información del pico que muestra el experimento.

La teoría de control permite extender el modelo a sistemas de polímeros en los que existe la reprecipitación como consecuencia de la fuerza iónica generada por el electrolito en la solución, si bien cuando el pH de una solución es mayor a 9, las cadenas se repelen y expanden el gel, en caso contrario la fuerza iónica de la solución

no permite tal expansión de la esfera de poliacrilato, inclusive llega a comprimirlo, este fenómeno es muy selectivo respecto al catión en solución, teniendo una mayor dependencia con la carga, así, la reprecipitación llega a ser más notoria con iones bivalentes, esto debido a que estos cationes unen dos cadenas de polímeros independientes, enredando de manera diferente el poliacrilato y generando una compresión en las dimensiones. Además, se puede apreciar que, para cationes univalentes con pequeñas masas de polímero, la relación 1:1 con los carboxilatos no es suficiente para superar la barrera elástica, es necesario incrementar la concentración para que el apantallamiento electrostático venza la rigidez, de dicha cantidad de polímero, y finalmente se pueda enredar^[30].

La ecuación de la teoría de control de segundo orden para una entrada con un escalón unitario en el dominio del tiempo es

$$\frac{a_2}{a_0} \frac{d^2\phi}{dt^2} + \frac{a_1}{a_0} \frac{d\phi}{dt} + \phi(t) = K_p U_a(t) \quad (5)$$

El escalón unitario puede interpretarse como el estar sumergido en la solución, esto es, es la unidad al estar inmerso y por tanto se hincha, y es cero cuando no lo está. La solución para la ecuación en un sistema subamortiguado

$$\phi(t) = K_p \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1-\zeta^2}} e^{-\frac{\zeta t}{\tau}} \sin \left(\omega t + \tan^{-1} \frac{\sqrt{1-\zeta^2}}{\zeta} \right) \right) \quad (6)$$

Con K_p como la ganancia en la teoría de control, equivalente a γ en el modelo ajustado de Monod. Donde la frecuencia de oscilación

$$\omega = \frac{\sqrt{1-\zeta^2}}{\tau} \quad (7)$$

Así que el problema pasa a depender de dos variables, el periodo natural de las oscilaciones τ y el factor de amortiguamiento, que para poder conocerlos se tiene que hacer un análisis en el sobredisparo, el máximo de tamaño del polímero antes de reprecipitar, que sigue la siguiente forma

$$\frac{\phi_{max} - \phi_{eq}}{\phi_{sat} - \phi_0} = \exp \left(-\frac{\pi\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} \right) \quad (8)$$

Esta ecuación muestra la relación de la longitud en exceso que tiene el sistema antes de precipitar y llegar al valor de equilibrio, que usualmente es mayor a la inicial, y a partir de los datos experimentales conocer el valor de ζ .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos experimentales obtenidos para los diámetros de las esferas en un rango de tiempo de 12 horas se presentan en la *Figura 1*, se aprecia, como era de esperar, que a pesar de tener la misma concentración el catión de calcio impidió más la expansión de la esfera y ligeramente se observa una disminución característica de la precipitación.

En las gráficas posteriores (*Figuras 2, 3, 4 y 5*) se presentan los ajustes de los modelos propuestos para cada caso particular, de agua destilada, 0.1M KOH y 0.1M CaCl₂.

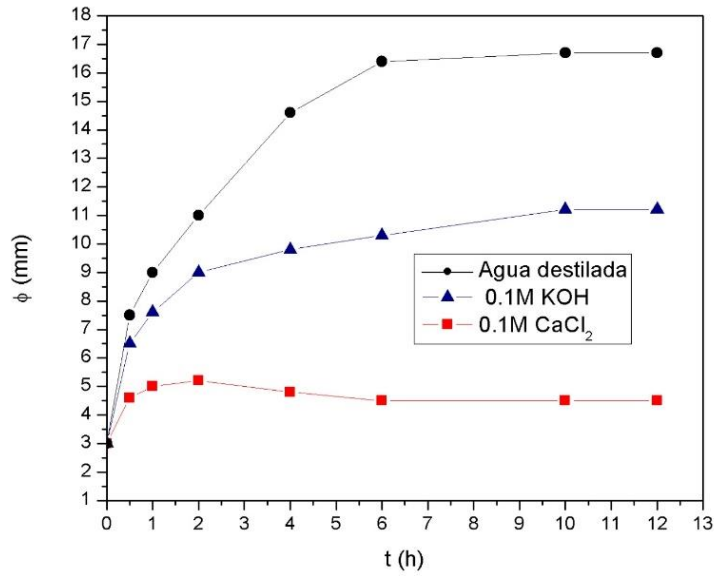


Figura 1: Curvas diámetro vs tiempo, PANa en 0.1M KOH y 0.1M CaCl₂ y en agua destilada.

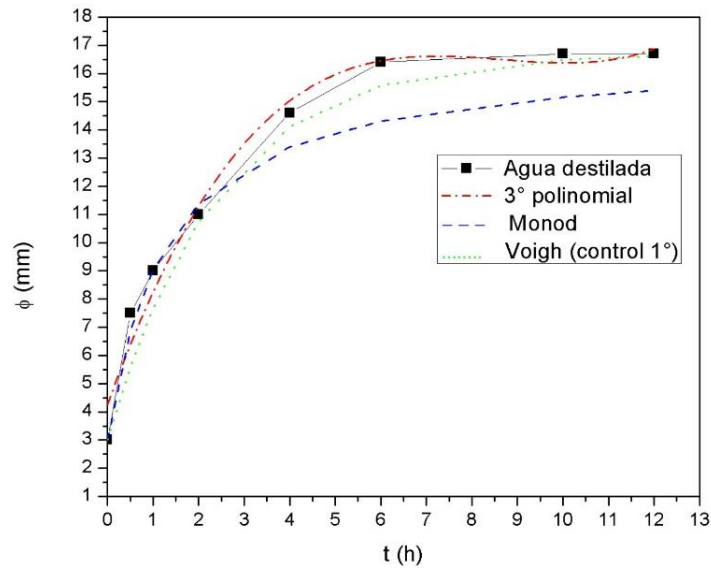


Figura 2: Curva diámetro vs tiempo, PANa en agua destilada, propuesta de modelo, su ajuste polinomial de 3er orden, modelo de Monod y teoría de control.

Si bien el potasio pertenece al mismo grupo que el sodio, tiene la misma carga, pero el tamaño es mayor, por lo que la saturación disminuye, esto es absorbe menor cantidad de agua.

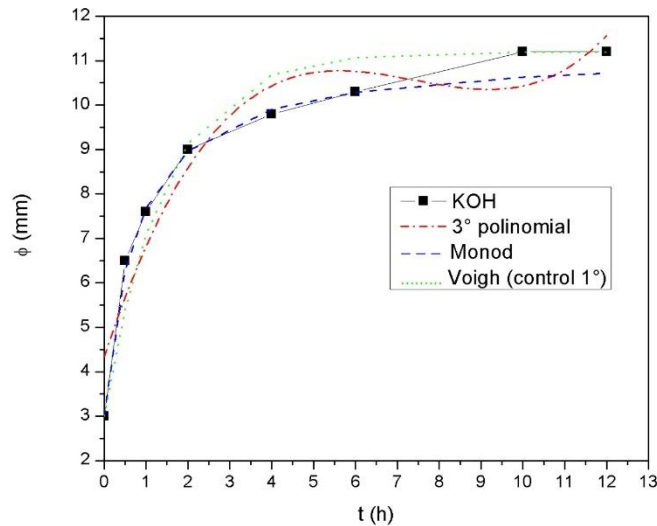


Figura 3: Curva diámetro vs tiempo, PANa en solución de KOH modelo de Monod, teoría de control y su ajuste polinomial de 3er orden.

En el caso de los iones de calcio, la disminución en las capacidades de absorción resulta más evidente, pasa incluso hasta disminuir el diámetro, esto es, sucede un crecimiento de la perla, para después disminuir hasta su valor de equilibrio, reprecipitando el poliacrilato. En ciertas referencias^[29], se trata la idea del grado de contracción de los embobinados de PANa, es decir, la formación de estas estructuras depende de la concentración de sal inerte de la solución en la que se encuentra. Los iones bivalentes como lo es el calcio, a diferencia de los iones con carga menor, interactúan específicamente con los carboxilatos del poliacrilato teniendo como resultando la precipitación y la formación de un embobinado más compacto del mismo. Así, respecto a los datos experimentales, e información de las referencias, se puede relacionar la disminución en la curva de diámetro vs tiempo como una transición de precipitación del PA.

En la Figura 4, se muestra el modelo de la teoría de control de segundo orden y la dependencia de la función respecto al periodo natural de oscilación, que al incrementar recorre el pico máximo hacia valores de tiempo más grandes. De acuerdo a este paradigma, el valor de ζ se calculó al considerar el pico de precipitación como un sobredisparo, y τ se obtiene al analizar el periodo de oscilación, encontrando la frecuencia, y con el factor de amortiguamiento obtener el valor final, debido a que en los datos experimentales no aparece dicha oscilación en el tiempo, sino un punto de inflexión, no es posible proponerlo de manera sencilla, por lo que se procede a considerar un valor aproximado a la mitad del pico de precipitación (T=1.2) lo que no parece ser un valor adecuado, por lo que se busca la magnitud que más se amolde, encontrándose una correspondencia en el pico del sobredisparo experimental a valores de 0.6s.

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \quad ; \quad \tau = 0.185$$

La forma estándar de la de ecuación respecto a esta teoría define los coeficientes del sistema, seleccionando τ en promedio de 0.6s

$$\tau^2 \frac{d^2\phi}{dt^2} + 2\zeta\tau \frac{d\phi}{dt} + \phi(t) = K_p u_a(t) \quad (9)$$

$$\frac{a_2}{a_0} = \tau^2 = 0.36s \quad \frac{a_1}{a_0} = 2\zeta\tau = 0.283s$$

Donde el coeficiente de la segunda derivada proporciona información sobre el punto de inflexión de la función, esto es, en el máximo antes de precipitar, y siendo el punto en el cual la teoría del segundo orden es capaz de describir el sistema.

Por medio del análisis dimensional de los coeficientes a_0 , a_1 y a_2 , que son la rigidez, el amortiguamiento y la inercia del sistema, con unidades de inversa de la longitud, inversa de velocidad e inversa de aceleración respectivamente, se propone un modelo que pueda ajustarse y dar información en ese punto donde la función puede describirlo, siendo la inercia el factor relevante.

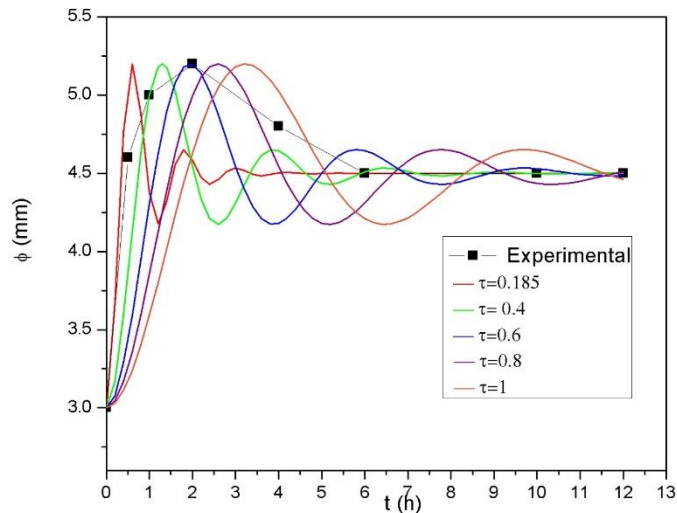


Figura 4: Efecto de τ en la respuesta del sistema de control de segundo orden.

El coeficiente b representa la magnitud de la entrada, que al ser una función escalón con valores 1 o 0 (sumergido o no sumergido), b también será 1, de modo que la rigidez del sistema es la inversa de la ganancia y así se puedan obtener los valores de los demás parámetros. Ya que la ganancia máxima es 2.2

$$a_0 = \frac{b}{K_p}$$

ζ	0.2358
τ	0.6
a_0	2.2^{-1}
a_1	0.129
a_2	0.164

Al trabajar con el coeficiente a_2 , se propuso un modelo de acuerdo con la homogeneidad dimensional que hace alusión a la aceleración provocada por la presión osmótica (en el sentido de Flory) al interior del polímero, misma que se efectúa en su área envolvente y a una masa de polímero constante, o como tal, la presión que ejerce una zona de humectada de polímero con masa m y un volumen asociado a lo largo de una distancia

$$a_2 = 0.164 = \frac{\rho}{\Pi} r_h = \frac{1}{\Pi} \frac{3m}{4\pi r_h^2} \quad (10)$$

Ya que la zona humectada de la esfera es de 2.2mm, se puede obtener el valor del radio humectado r_h y poder así calcular la presión osmótica para analizar si existe una correspondencia con los valores cotidianos.

En un sentido clásico, la presión dentro del poliacrilato debe seguir una dinámica que exprese cómo en la zona de expansión es mayor a la de la solución, y al llegar al punto de inflexión, al comenzar a comprimir, sólo puede ser menor, de modo que debe existir una discontinuidad en la función, misma propiciada por la transición de fase de poliacrilato a poliacrilato de calcio, ya que si la función fuese continua, la presión en la zona de precipitación sería mayor que la externa y por tanto imposible la compresión de las dimensiones de la esfera. Consecuentemente, después de la discontinuidad la presión interna debe crecer para llegar al equilibrio.

La transición de fase en los sistemas físicos usualmente es acompañada por discontinuidades en las propiedades termodinámicas^[31], así como un cambio abrupto en la densidad puede cambiar de manera drástica la presión, o como en este caso, una reacción química que cambia a naturaleza y la estructura del sistema.

A partir de la fuerza iónica de los iones de calcio en solución se obtuvo la actividad con la teoría de *Debye – Hückel* y así su presión osmótica, obteniendo un valor de $71738.1Pa$, de modo que físicamente, en la zona donde la función ϕ es cóncava hacia arriba, y existe una expansión, la presión del polímero debe ser mayor a la de la solución, y es en el punto de inflexión donde la función es discontinua. Inmediatamente después, el valor pasa a ser extremadamente bajo en comparación con la zona anterior, o con la solución misma, ya que la reacción entre los iones calcio y el poliacrilato ejerce una fuerza instantánea demasiado rápida hacia el interior del polímero, siendo que la compresión, en vez de ser efecto de la presión osmótica externa (diferente a la que existe en el sentido de Flory), sea consecuencia de la reacción, y por tanto la deionización de las cadenas, sacando el agua de la red polimérica.

Así que, en el modelo propuesto, al describir el punto de inflexión, debe ser inválido ya que se trabaja en la discontinuidad de la función, sin embargo, presenta un valor de $22.02Pa$, que, de acuerdo con el análisis anterior, coincide con ser más bajo que en la zona de expansión y la presión de la solución misma, lo que genera la compresión.

Si bien, ha llegado a existir un cierto tipo de malentendido con algunos conceptos relacionados a los hidrogeles, por ejemplo la presión de hinchamiento y la presión osmótica, como se muestra en los comentarios respecto al artículo^[32] (*Razmjou et al., 2013*), donde se critica el uso de la presión osmótica como la presión que se ejerce desde el polímero, aludiendo que esta propiedad coligativa sólo depende del soluto disociado en el medio, sea agua o polímero; y que la presión de hinchamiento es aquella que realmente considera los aspectos de la elasticidad y la electrostática entre el polímero y el agua, poniendo ambos fenómenos en diferente orden^[33,34]. Sin embargo, si se remonta a las bases de la teoría, Flory define la presión osmótica en un SAP como la contribución de dichas fuerzas, por lo que en esencia la presión de hinchamiento es equivalente a la osmótica en el sentido de Flory, estas críticas van acompañadas con la idea de que dichas presiones nunca son iguales (osmótica coligativa y de hinchamiento).

Por definición la presión de hinchamiento es la presión necesaria para mantener el volumen constante, y la presión osmótica real en el SAP sólo depende de los iones, el soluto en el medio, y dicho valor iría incrementando conforme el volumen del medio vaya disminuyendo, siendo un factor que en esencia, está empujando el sistema para evitar la compresión, por lo que se pueden identificar las dos regiones separadas por la discontinuidad como la zona de expansión debida a la presión osmótica interna y de mezclado, y la zona de precipitación como consecuencia de la transición de fase, en la cual, la presión osmótica interna sigue ejerciendo una fuerza con dirección expansiva.

De acuerdo con la ecuación (11), los factores contribuyentes en la presión de hinchamiento, establecidos por el modelo de Flory, compiten en las diferentes zonas del proceso, siendo en que en la zona de expansión la presión osmótica coligativa, la intrusión de agua en la red (mezclado) y el estiramiento del polímero, empujan

el sistema a hincharse, y donde esta última contribución es la que va frenando el sistema, limitando el valor final, y es en el punto de inflexión donde cambia de signo, de modo que ahora ejerce una presión hacia el interior, expulsando agua de la red y concentrando los iones en la misma, lo que incrementa la presión osmótica, siendo esta segunda zona donde los primeros dos factores son mucho menores que la compresión elástica. La presión osmótica está constantemente empujando para expandir, pero es despreciable cuando el polímero precipita y la fuerza elástica comprime el polímero.

$$P_h = \Pi_{Na^+} + \Pi_{mz} + \Pi_{el} \quad (11)$$

Siguiendo la línea de ideas expuestas, se puede deducir que la presión osmótica por sí misma, no es la fuerza motriz del fenómeno de hinchamiento-precipitación, sino que es la contribución de la hidratación y la ionización de los grupos presentes^[35] aceptando así que la presión de hinchamiento nunca será igual a la presión osmótica de la solución^[33] y que es necesario conocer más sobre el proceso de hidratación para dar con un modelo adecuado, y un mecanismo de expansión más allá del de la presión osmótica.

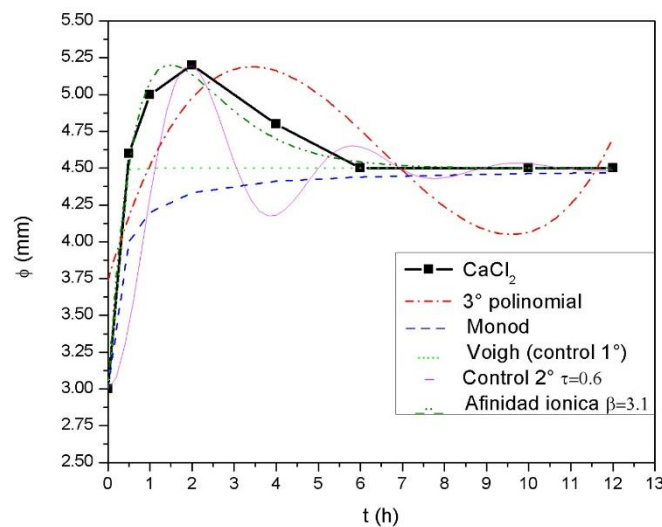


Figura 5. Curva diámetro vs tiempo, PANa 0.1M CaCl₂ ajuste de 3er orden, modelo de Monod, ajuste de Voigh, el ajuste de control de segundo orden con τ de 0.6s y Modelo β de afinidad iónica.

Los modelos presentados en la Figura 5, que van desde el ajuste polinomial de 3er grado, los modelos de Monod, control 1er y 2do orden, además de una nueva propuesta de un modelo basado en la siguiente ecuación, en adelante llamado modelo de afinidad iónica.

$$\phi(\theta) = (\phi_0 - \phi_{sat})e^{-\theta} + \beta\theta e^{-\theta} + \phi_{sat} \quad (12)$$

Para la que se definió un tiempo adimensional con la misma magnitud que el convencional $\theta = t/1h$ con la finalidad de que haya homogeneidad en las dimensiones, y resultando así β como un parámetro de ajuste para que coincida con los datos experimentales. Con la elección adecuada de dicho parámetro es posible describir de manera correcta el fenómeno de precipitación, en el caso de los iones de calcio a 0.1M toma un valor de 3.1.

En el sentido matemático, los ajustes realizados al modelo dificultan la obtención de las dependencias exactas de las variables físicas, aun así, se puede asociar el parámetro β a las propiedades del sistema en la zona del pico máximo de la función. Así dicho valor se relaciona con la disminución de las dimensiones debida a la reprecipitación, fenómeno dependiente de la concentración de la solución, y de la interacción del soluto con los grupos funcionales del polímero, así que este *coeficiente de afinidad iónica* puede definir la rapidez con la que reprecipita y crece el gel, así como el tamaño máximo.

4. CONCLUSIONES

Se realizaron las mediciones experimentales para obtener las gráficas del cambio del tamaño de las perlas de poliacrilato de sodio, y comparar los modelos fenomenológicos de Monod, la teoría de control de 1er y 2do orden, sus ajustes polinomiales de tercer orden y la propuesta de un nuevo modelo, así como la interpretación análoga y un análisis dimensional de los coeficientes proponiendo una posible manera de obtener información física del sistema.

Respecto a estos ajustes, para el sistema de agua destilada y el KOH, el polinomial tiene una forma más aceptable, a pesar de que en el segundo se encuentran curvaturas que no están presentes en el experimento. En cambio, los modelos de control de 1er orden y de Monod son muy acertados a la forma experimental, pero la convergencia de este segundo sucede cuando t tiende a infinito, por lo que es el modelo de control el que converge de manera más rápida al valor de equilibrio.

Para el caso del sistema con cloruro de calcio, el ajuste polinomial es muy pobre, de forma que, si se extiende en el tiempo, se verá que no hay una convergencia específica. Por su parte, la analogía del sistema de control de 1er orden y la cinética de Monod son capaces de converger al equilibrio, y resulta que a ganancias pequeñas de diámetro no existe gran discrepancia entre el valor al que converge Monod con el experimental, sin embargo, el modelo de control parece menos eficiente en las situaciones de ganancia pequeña, ya que no presenta el incremento gradual del sistema y aproximándose a una función escalón unitario.

Sea cual sea de esos modelos, son incapaces de describir la zona de reprecipitación, cosa que se analizó con la analogía de 2do orden y si bien se pudo describir el máximo y el punto de inflexión de la función, en general resultó siendo una mala aproximación al sistema de hinchamiento, ya que no presenta concordancia alguna con las demás zonas.

Con el modelo obtenido del análisis dimensional correspondiente a los coeficientes, a pesar de intentar describir la discontinuidad, muestra valores acertados respecto al análisis físico de lo que debería suceder en el momento de una transición de fase, sin embargo, no es una cantidad que se haya demostrado experimentalmente, se piensa en su veracidad respecto al camino que debe seguir la función de la presión, que en la precipitación inmediatamente pasa a valores extremadamente bajos a comparación de la presión externa, pero es necesario proponer modelos más especializados en los fenómenos de solvatación y ionización para poder obtener valores más exactos y diseñar un experimento capaz de brindar esa información.

El modelo β del coeficiente de afinidad iónica propuesto muestra una concordancia aceptable respecto a los datos experimentales, remarcando que es posible describir el pico de reprecipitación y por tanto la interacción polímero-electrolito a una concentración dada, mostrando que es un método capaz de describir el proceso de hinchamiento e incluso más general, ya que a ciertos valores de β el modelo pasa a comportarse como una dinámica de primer orden, un sistema en el que no hay reprecipitación.

A pesar del gran acierto en la descripción del fenómeno, este modelo carece de la capacidad de extraer más información física del sistema, cayendo de nuevo a los modelos fenomenológicos que, si bien son útiles para la mayoría de los casos comunes, no permiten el estudio de sus propiedades microscópicas.

En general, la presión osmótica externa y la de hinchamiento son iguales en el equilibrio pero se rigen con una naturaleza completamente distinta, es por eso que para lograr definir con argumentos físico-matemáticos la discontinuidad, y toda la presión en el rango de tiempo, es necesario conocer, primeramente, la física del estado de transición, así como comprender las interacciones con el solvente y la ionización de los grupos del polímero, mientras no se logre, el modelo de afinidad iónica será la mejor herramienta para modelar la reprecipitación.

5. REFERENCIAS

1. Banedjschafie, S., & Durner, W. (2015). Water retention properties of a sandy soil with superabsorbent polymers as affected by aging and water quality. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 178(5), 798–806. <https://doi.org/10.1002/jpln.201500128>
2. Li, X., He, J.-Z., Hughes, J. M., Liu, Y.-R., & Zheng, Y.-M. (2014). Effects of super-absorbent polymers on a soil-wheat (*Triticum aestivum* L.) system in the field. *Applied Soil Ecology*, 73, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2013.08.005>
3. Ong, B. C., Leong, Y. K., & Chen, S. B. (2008). Yield stress-zeta potential relationship of oxide dispersions with adsorbed polyacrylate — Steric effect and zeta potential at the flocculated-dispersed transition state. *Powder Technology*, 186(2), 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.11.047>
4. Dang, J., Zhao, J., & Du, Z. (2017). Effect of Superabsorbent Polymer on the Properties of Concrete. *Polymers*, 9(12), 672. <https://doi.org/10.3390/polym9120672>
5. Lejcuś, K., Śpitalniak, M., & Dąbrowska, J. (2018). Swelling Behaviour of Superabsorbent Polymers for Soil Amendment under Different Loads. *Polymers*, 10(3), 271. <https://doi.org/10.3390/polym10030271>
6. Tanaka, T. (1986). Kinetics of phase transition in polymer gels. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 140(1–2), 261–268. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(86\)90230-X](https://doi.org/10.1016/0378-4371(86)90230-X)
7. De, S. K., Aluru, N. R., Johnson, B., Crone, W. C., Beebe, D. J., & Moore, J. (2002). Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: models, experiments, and simulations. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 11(5), 544–555. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2002.803281>
8. Laftah, W. A., Hashim, S., & Ibrahim, A. N. (2011). Polymer Hydrogels: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(14), 1475–1486. <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.593082>
9. Celis, M.-T., Calderón, J., Manchego, L., Mercado, R., Avendaño, J., & Salager, J.-L. (2009). Inversión de emulsiones incluyendo acrilatos en la formulación. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 30(3), 201–210.
10. Takahashi, Akira., & Nagasawa, Mitsuru. (1964). Excluded Volume of Polyelectrolyte in Salt Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 86(4), 543–548. <https://doi.org/10.1021/ja01058a003>
11. Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., & Vasheghani-Farahani, E. (2010). Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. *Iranian Polymer Journal*, 19(5), 375–398.
12. Chu, Y., Varanasi, P. P., McGlade, M. J., & Varanasi, S. (1995). pH-induced swelling kinetics of polyelectrolyte hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(12), 2161–2176. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070581203>
13. Berens, A. R., & Hopfenberg, H. B. (1978). Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer*, 19(5), 489–496. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90269-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90269-0)
14. Schweins, R., Hollmann, J., & Huber, K. (2003). Dilute solution behaviour of sodium polyacrylate chains in aqueous NaCl solutions. *Polymer*, 44(23), 7131–7141. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.07.005>
15. Flory, P. J., & Osterheld, J. E. (1954). Intrinsic Viscosities of Polyelectrolytes. Poly-(acrylic Acid). *The Journal of Physical Chemistry*, 58(8), 653–661. <https://doi.org/10.1021/j150518a014>
16. Stockmayer, W. H., & Fixman, M. (1963). On the estimation of unperturbed dimensions from intrinsic viscosities. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1(1), 137–141. <https://doi.org/10.1002/polc.5070010109>
17. Sakohara, S., Muramoto, F., & Asaeda, M. (1990). Swelling and shrinking processes of sodium polyacrylate-type super-absorbent gel in electrolyte solutions. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, 23(2), 119–124. <https://doi.org/10.1252/jcej.23.119>
18. Takeno, H., Kimura, Y., & Nakamura, W. (2017). Mechanical, Swelling, and Structural Properties of Mechanically Tough Clay-Sodium Polyacrylate Blend Hydrogels. *Gels*, 3(1), 10. <https://doi.org/10.3390/gels3010010>

19. Ramazani-Harandi, M. J., Zohuriaan-Mehr, M. J., Yousefi, A. A., Ershad-Langroudi, A., & Kabiri, K. (2006). Rheological determination of the swollen gel strength of superabsorbent polymer hydrogels. *Polymer Testing*, 25(4), 470–474. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.01.011>
20. Mahon, R., Balogun, Y., Oluyemi, G., & Njuguna, J. (2020). Swelling performance of sodium polyacrylate and poly(acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt. *SN Applied Sciences*, 2(1), 117. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1874-5>
21. Pourjavadi, A., Jahromi, P. E., Seidi, F., & Salimi, H. (2010). Synthesis and swelling behavior of acrylated starch-g-poly (acrylic acid) and acrylated starch-g-poly (acrylamide) hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 933–940. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.021>
22. Sadeghi, M., & Hosseinzadeh, H. (2008). Synthesis of Starch—Poly(Sodium Acrylate-co-Acrylamide) Superabsorbent Hydrogel with Salt and pH-Responsiveness Properties as a Drug Delivery System. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 23(4), 381–404. <https://doi.org/10.1177/0883911508093504>
23. Cheng, W.-M., Hu, X.-M., Wang, D.-M., & Liu, G.-H. (2015). Preparation and Characteristics of Corn Straw-Co-AMPS-Co-AA Superabsorbent Hydrogel. *Polymers*, 7(11), 2431–2445. <https://doi.org/10.3390/polym7111522>
24. Kay, P. J., & Treloar, F. E. (1974). The intrinsic viscosity of poly(acrylic acid) at different ionic strengths: Random coil and rigid rod behaviour. *Die Makromolekulare Chemie*, 175(11), 3207–3223. <https://doi.org/10.1002/macp.1974.021751114>
25. Zhang, K., Feng, W., & Jin, C. (2020). Protocol efficiently measuring the swelling rate of hydrogels. *MethodsX*, 7, 100779. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.100779>
26. Ogawa, I., Yamano, H., & Miyagawa, K. (1993). Rate of swelling of sodium polyacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 47(2), 217–222. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070470204>
27. Kluever, C. A. (2020). *Dynamic Systems: Modeling, Simulation, and Control*. John Wiley & Sons.
28. Fogler, H. S. (2010). *Essentials of Chemical Reaction Engineering*. Pearson Education.
29. Schweins, R., & Huber, K. (2001). Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions. *The European Physical Journal E*, 5(1), 117–126. <https://doi.org/10.1007/s101890170093>
30. Volk, N., Vollmer, D., Schmidt, M., Oppermann, W., & Huber, K. (n.d.). *Conformation and Phase Diagrams of Flexible Polyelectrolytes* (pp. 29–65). <https://doi.org/10.1007/b11348>
31. Pathria, R. K. (2016). *Statistical Mechanics*. Elsevier.
32. Razmjou, A., Liu, Q., Simon, G. P., & Wang, H. (2013). Bifunctional Polymer Hydrogel Layers As Forward Osmosis Draw Agents for Continuous Production of Fresh Water Using Solar Energy. *Environmental Science & Technology*, 47(22), 13160–13166. <https://doi.org/10.1021/es403266y>
33. Zhao, S. (2014). Osmotic Pressure versus Swelling Pressure: Comment on “Bifunctional Polymer Hydrogel Layers As Forward Osmosis Draw Agents for Continuous Production of Fresh Water Using Solar Energy.” *Environmental Science & Technology*, 48(7), 4212–4213. <https://doi.org/10.1021/es5006994>
34. Wang, H., Wei, J., & Simon, G. P. (2014). Response to Osmotic Pressure versus Swelling Pressure: Comment on “Bifunctional Polymer Hydrogel Layers As Forward Osmosis Draw Agents for Continuous Production of Fresh Water Using Solar Energy.” *Environmental Science & Technology*, 48(7), 4214–4215. <https://doi.org/10.1021/es5011016>
35. Wang, J., Gao, S., Tian, J., Cui, F., & Shi, W. (2020). Recent Developments and Future Challenges of Hydrogels as Draw Solutes in Forward Osmosis Process. *Water*, 12(3), 692. <https://doi.org/10.3390/w12030692>