

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE FASE INTERPENETRADA LIGNOCELULÓSICA Y LA COMPOSICIÓN SOBRE EL PROCESO DE HINCHAMIENTO Y SÍNTESIS DE HIDROGELES INTERPENETRADOS EN BASE A ACRILAMIDA

Carolina Chacón Vera^{1*}, Narciso Pérez², Marcos Sabino^{1*}

1: Grupo B⁵IDA, Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela. Correo electrónico: cchaconvera@gmail.com, msabino@usb.ve

2: Departamento de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

Recibido: Septiembre 2015; Aceptado Mayo 2016

RESUMEN

Se sintetizaron hidrogeles interpenetrados (IPN) mediante polimerización vía radical en solución acuosa de acrilamida (Aam) y anhídrido maleico (MAH) en presencia de peroxidisulfato de Amonio como iniciador, N,N'-metilen-bis-acrilamida como monómero entrecruzante y lignina comercial *Indulin AT* como fase interpenetrada. Se estudió, mediante un diseño factorial 2ⁿ, el efecto de la cantidad de fase interpenetrada tipo lignocelulósica y la composición de los hidrogeles sobre la síntesis y el proceso de hinchamiento de hidrogeles tipo IPN. Los resultados obtenidos demostraron que la estructura química del copolímero y la presencia de la fase interpenetrada, en lo que respecta a la cantidad de grupos funcionales hidrófilos presentes en la matriz o una mayor hidrofobia en el sistema, juegan un papel importante en la absorción de agua, pudiéndose alcanzar capacidades de hinchamiento por encima de 13.000% al variar la composición de las mezclas.

Palabras Claves: Hidrogel, red interpenetrada, acrilamida, lignina, súperabsorbentes.

ABSTRACT

Interpenetrated Polymer Network (IPN) Hydrogels were synthesized by radical polymerization of acrylamide (Aam) and maleic anhydride (MAH) in the presence of ammonium peroxydisulfate and initiator, N,N'-methylene-bis-acrylamide as crosslinking monomer and *Indulin AT* lignin as interpenetrating phase. The effect of the amount of lignocellulosic interpenetrating phase and composition of the IPN hydrogel on the synthesis and the process of swelling was studied using a factorial design 2ⁿ. The results showed that the chemical structure of the copolymer and the presence of the interpenetrating phase, with respect to the amount of hydrophilic functional groups on the matrix or a higher hydrophobicity in the system, play an important role in the sorption of water, being able to reach swelling capacities above 13,000% by varying the composition of the mixtures.

Keywords: Hydrogel, interpenetrated Polymer Network (IPN), acrylamide, lignin, superabsorbent.

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético [1], se obtienen mediante polimerización y entrecruzamiento simultáneo de uno o varios monómeros polifuncionales. Estos materiales destacan por sus propiedades de hinchamiento, morfología y resistencia a la compresión basadas en su composición química y condiciones de síntesis. En la mayoría de los casos, un solo monómero no proporciona, al mismo tiempo, buenas propiedades mecánicas y gran retención de agua y, por ello, es necesario recurrir a la copolimerización para poder obtener un mejor desempeño de estas propiedades [2].

Dependiendo del método de preparación, los hidrogeles pueden clasificarse de diversas maneras, una de ellas es como hidrogeles de red polimérica interpenetrada (IPN). Según Kim y

colaboradores [3], las redes poliméricas interpenetradas son una combinación de dos o más redes poliméricas sintetizadas en yuxtaposición, es decir, una mezcla de dos o más polímeros incompatibles, entrecruzados e interconectados físicamente, formando una estructura tridimensional entre los polímeros que la componen.

El uso de fases interpenetradas para la síntesis de hidrogeles mejora las propiedades y eficiencia de los materiales poliméricos, cuya aplicación depende principalmente del grado de hinchamiento máximo alcanzado y de la estabilidad del material hinchado que viene determinado por el grado de entrecruzamiento del hidrogel. Entre estas fases interpenetradas, la lignina, la cual es un polímero natural orgánico complejo que se encuentra presente en la mayoría de las plantas vasculares terrestres [4] presenta gran interés debido a que la gran cantidad de grupos funcionales presentes en su estructura podrían mejorar la interacción del polímero con el medio. De igual manera, la efectividad de la lignina en la remoción de iones metálicos ha sido ampliamente demostrada, encontrándose especial eficacia en la remoción de Cr [5,6], Cu [7-10], Pb [11-15], Zn [10,13,15], Ni [7,16-18], V[17,18], Cd [11,16], Hg [19-21].

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la cantidad de fase interpenetrada lignocelulósica y la composición sobre el proceso de hinchamiento y síntesis de hidrogeles de red interpenetrada en base a acrilamida vía polimerización radical en solución acuosa.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. Para la síntesis de los hidrogeles, se utilizaron como monómeros base acrilamida (Aam) (Grado Biología Molecular, *Promega Corporation*) y anhídrido *maleico* (MAH) (Químicas R.B. C.A), como agente entrecruzante se utilizó N, N`-Metilen-bis-acrilamida (NNMBA) (*Bio-Rad Laboratories*) y como iniciador peroxidisulfato de amonio (PSA) (*Fisher Scientific*). Como fase interpenetrada se utilizó lignina comercial *Indulin AT* de *Westvaco Corp.* (*Charleston, SC, USA*) la cual es una forma purificada de lignina *Kraft* de pino libre de material hemicelulósico.

Síntesis de los hidrogeles. Los hidrogeles fueron sintetizados mediante polimerización vía radical en solución acuosa. Se prepararon formulaciones de hidrogeles interpenetrados basados en acrilamida (AAm) y anhídrido maleico (AM). Como fase interpenetrada se utilizó lignina *Indulin AT* en diferentes cantidades (entre 0,25-1,00 g). Por otra parte, y con la finalidad de llevar a cabo el proceso de polimerización, se utilizó como agente entrecruzante N, N`-Metilen-bis-acrilamida (NNMBA) en diferentes proporciones (1-3% en peso de monómeros) y como iniciador, peroxidisulfato de amonio (PSA), el cual se mantuvo a una concentración constante (1% en peso de monómeros) para todas las formulaciones. Las composiciones de las mezclas de alimentación se

presentan en la Tabla 1, en donde se puede observar que las formulaciones F1 a F4 representan las muestras patrones sin la presencia de fase interpenetrada para cada uno de los sistemas formulados. Por otra parte, las formulaciones F5 a F12 son el resultado del diseño factorial 2ⁿ utilizado.

Tabla 1. Composición de los hidrogeles sintetizados

Formulación	Relación (% masa Aam/MAH)	Relación (% masa PSA/NNMBA)	Cantidad de Lignina (g)
F1	70/30	1/3	0,00
F2	70/30	1/1	0,00
F3	80/20	1/3	0,00
F4	80/20	1/1	0,00
F5	70/30	1/3	1,00
F6	70/30	1/1	1,00
F7	80/20	1/3	1,00
F8	80/20	1/1	1,00
F9	70/30	1/3	0,25
F10	70/30	1/1	0,25
F11	80/20	1/3	0,25
F12	80/20	1/1	0,25

Para la síntesis, se disolvió en agua destilada las cantidades necesarias, de acuerdo a la formulación, de los diferentes componentes de las mezclas de alimentación, con la ayuda de un agitador tipo *vortex* para favorecer la distribución homogénea de los componentes de la mezcla, la cual se calentó en un baño de agua a 65°C, hasta lograr la formación de los hidrogeles. Una vez terminada la polimerización y al enfriar el gel, el mismo se cortó en forma de discos de unos 3 mm de espesor, los cuales se sumergieron en agua destilada durante 5 días, a temperatura ambiente, con la finalidad de eliminar todo monómero residual que pudieran contener estos sistemas, por último, se dejaron secar sobre una malla fina a temperatura ambiente hasta alcanzar peso constante.

Caracterización de los hidrogeles. Con la finalidad de determinar la estructura química de los hidrogeles sintetizados, así como también cualquier cambio al incorporar la fase interpenetrada, los mismos fueron caracterizados mediante espectroscopia de absorción infrarroja empleando un espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de *Fourier FTIR Nicolet* (Modelo *Magna 750*). Los espectros FTIR fueron tomados utilizando una resolución de 4 cm⁻¹, en un intervalo de absorción de 4.000 a 400 cm⁻¹. Las muestras fueron preparadas usando pastillas de KBr.

Por otra parte, y con la finalidad de analizar la morfología interna de los hidrogeles, se

realizó una fractura transversal criogénica, se metalizaron las muestras y se usó la técnica de microscopía electrónica de barrido, empleando un microscopio electrónico de barrido fabricado por JEOL (Modelo JSM-6390).

Isotermas de absorción. El grado de hinchamiento de los hidrogeles se determinó gravimétricamente, midiendo la ganancia en masa con el tiempo de inmersión del gel en el agua hasta alcanzar el equilibrio a temperatura ambiente. Los ensayos para cada formulación fueron realizados por duplicado y se construyeron las isotermas de absorción, mediante la siguiente ecuación [22]:

$$H = \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right) * 100$$

donde H es el porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento en peso, M_t es el peso en gramos de la matriz hinchada en el tiempo t y M_0 es el peso en gramos de la matriz seca.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de los hidrogeles. En la Figura 1, se muestran los hidrogeles sintetizados, así como el cambio de volumen de los mismos desde su estado totalmente seco (xerogel) hasta alcanzar el equilibrio luego de siete días de experimentos de hinchamiento.

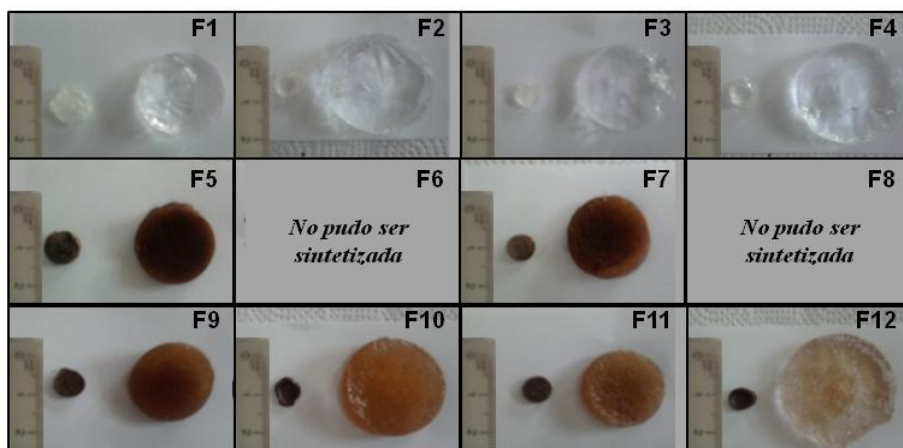


Figura 1. Apariencia física de los hidrogeles antes y después del proceso de sorción de agua.

En la Figura 1, se observa que las formulaciones sintetizadas mantuvieron su forma sin desintegrarse a pesar de haber logrado índices de hinchamiento bastante considerables. Sin embargo, se puede observar que las formulaciones que no presentan fase interpenetrada, así como aquellas que presentaron un mayor grado de hinchamiento se tornaron frágiles al finalizar el experimento debido a la gran elasticidad y alta capacidad de hidratarse que presentan los copolímeros utilizados en la

síntesis. Sin embargo, es evidente que la presencia de la fase interpenetrada lignocelulósica parece no influir en la estabilidad dimensional de los hidrogeles sintetizados, a pesar de alcanzar altos niveles de hinchamiento, debido a que no se observaron pérdidas del material a altos grados de hinchamiento en comparación a su formulación patrón.

Por otra parte, a excepción de las formulaciones F6 y F8, los hidrogeles sintetizados presentaron una consistencia y flexibilidad adecuada, así como una distribución homogénea de sus componentes. En la Figura 2, se muestran las micrografías (MEB) del corte criogénico y de la superficie realizadas a los hidrogeles sintetizados. En la Figura 1A, se muestra la formulación patrón que no posee fase interpenetrada, en esta figura se aprecia una superficie continua por la formación de una red sintética homogénea. Por otra parte, en las Figuras 1B y 1C se muestra el corte criogénico de dos formulaciones con diferentes cantidades de fase interpenetrada. Se observa la presencia de la lignina como una estructura porosa que se encuentran conectadas con la matriz posiblemente mediante interacciones químicas tipo *van der Waals* entre los grupos funcionales contenidos en la lignina y los que se encuentran presentes en la matriz. Por otra parte, en las Figuras 1D y 1E se puede observar la presencia de la lignina anclada en la superficie del hidrogel en mayor o menor cantidad dependiendo de la composición que presenta cada formulación.

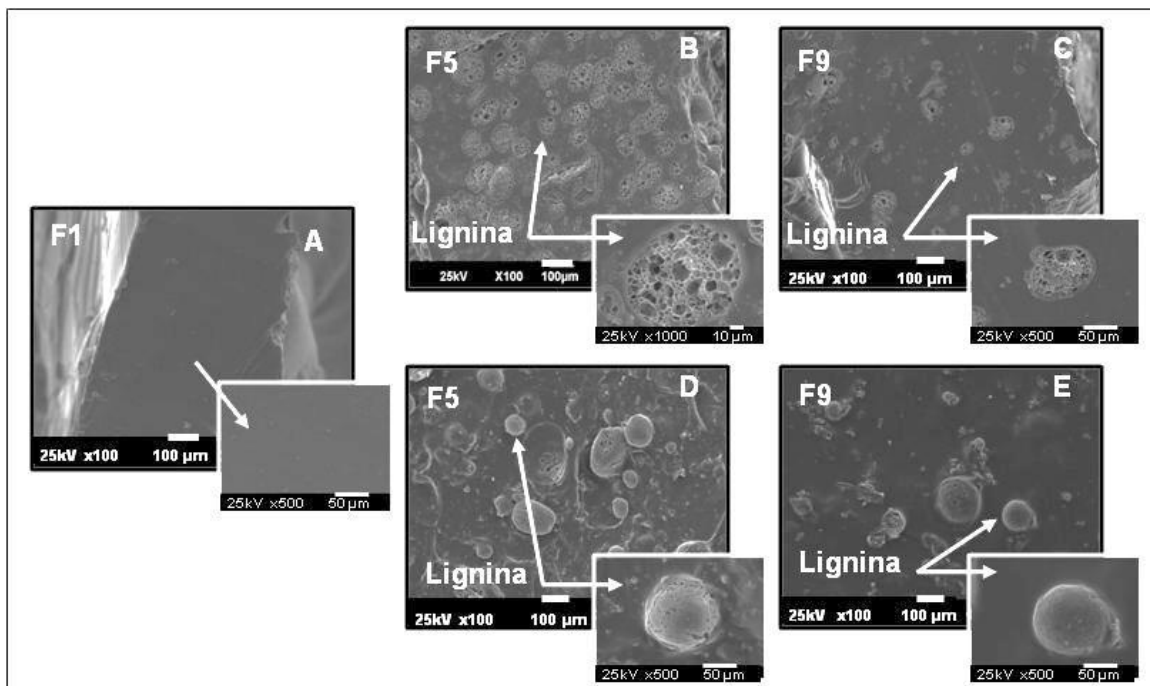


Figura 2. Micrografías del corte criogénico y de la superficie de los hidrogeles sintetizados.

Con la finalidad de evaluar el efecto de la incorporación de la fase interpenetrada en el hidrogel, en la Figura 3 se muestran los espectros IR de los hidrogeles sintetizados usando diferentes cantidades de fase interpenetrada compuesta por lignina *Indulin AT* (Formulaciones F7

y F11) en comparación con la formulación patrón que contenía acrilamida y anhídrido maleico sin fase interpenetrada (Formulación F3). En la Tabla 2, se identifican las bandas características del espectro IR de las formulaciones sintetizadas.

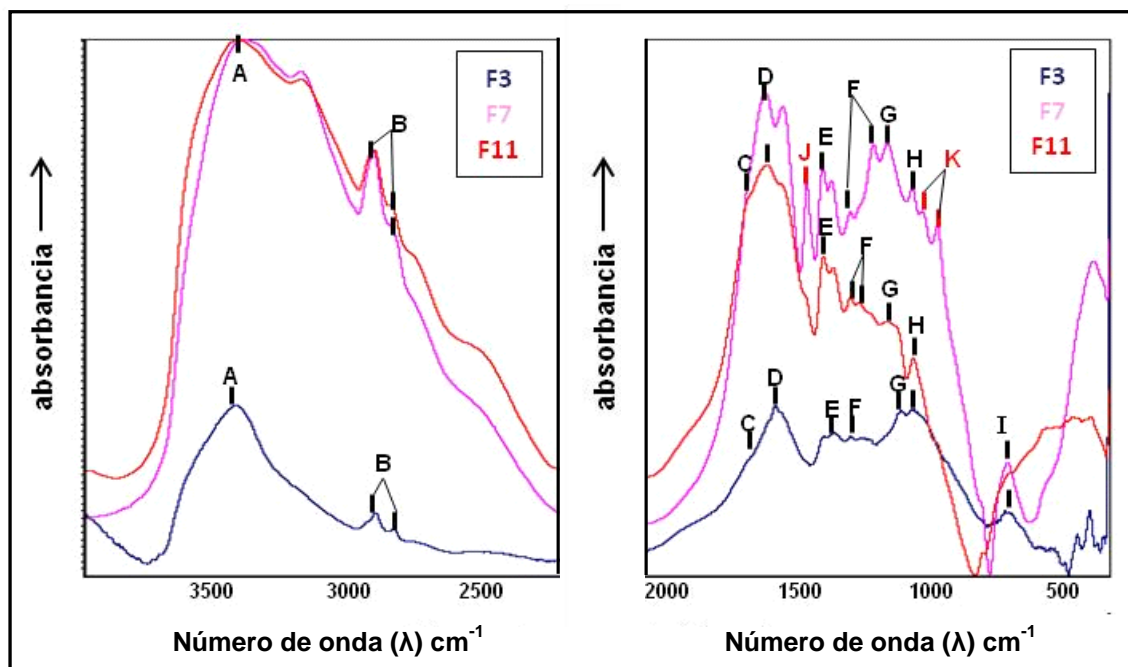


Figura 3. Espectro IR de formulaciones con diferentes cantidades de Lignina (F7 y F11) en comparación con su formulación patrón (F3)

Tabla 2. Identificación de las bandas características del espectro IR de las formulaciones sintetizadas [23].

<i>Banda</i>	<i>Descripción</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>
A	Estiramiento N-H	3.550 – 3.340
B	Estiramientos C _{sp³} -H	2.930 2.870
C	Estiramiento C=O (Banda Amida II)	1.730
D	Deformación N-H (Banda Amida I)	1.640
E	Estiramiento C-N	1.470-1.420
F	Estiramientos C(=O)-O-C(=O)	1.320 1.245
G	Estiramiento C-O-C asimétrico	1.210-1.190
H	Deformaciones C-H fuera del plano	1.110-1.050
I	Balanceo C-N fuera del plano	850-670
J	Vibraciones del esqueleto aromático (Lignina)	1.500
K	Estiramiento C-O-C asimétrico (Lignina) Estiramiento C-O-C simétrico (Lignina)	1.160-1.090 1.050

Tal y cómo puede observarse, en la Tabla 2, se muestran las bandas características del espectro IR de la lignina utilizada (Banda J y K) las cuales han sido identificadas en estudios

anteriores [24].

Por otra parte, debido a que no se aprecian cambios significativos en los espectros Infrarrojos de las formulaciones que presentan diferentes cantidades de Lignina *Indulin AT* en comparación con sus formulaciones patrón, se puede inferir que las cantidades de lignina empleadas en el presente estudio para la síntesis de las diferentes formulaciones, no produce cambios relevantes en la estructura química del hidrogel, pudiendo por ende estar anclada en la red, como una fase interpenetrada, lo cual pareciera ser una de las causas de que la densidad de entrecruzamiento del hidrogel disminuya a medida que incrementa la cantidad de lignina en el medio. Tal y como ocurrió con los hidrogeles cuyas formulaciones contenían la mayor cantidad de lignina (1 g) y el menor contenido de agente entrecruzante (1%) del diseño experimental formulado (F6 y F8), en cuyo caso las formulaciones no pudieron ser utilizadas debido a que no presentaban una consistencia adecuada. Este hecho pudiese entonces estar indicando que a partir de ciertas cantidades, la lignina interfiere en la formación de los enlaces o red entrecruzada entre las cadenas monoméricas y el agente entrecruzante, lo cual podría tener una repercusión en los procesos de absorción, como se analizará a continuación.

Isotermas de sorción. En la Figura 4, se muestran las cinéticas de hinchamiento obtenidas hasta las 100 horas del hidrogel en agua de las formulaciones F1 a F12 que pudieron ser sintetizadas, en ella se observa la variación del grado de hinchamiento en función del tiempo a temperatura ambiente.

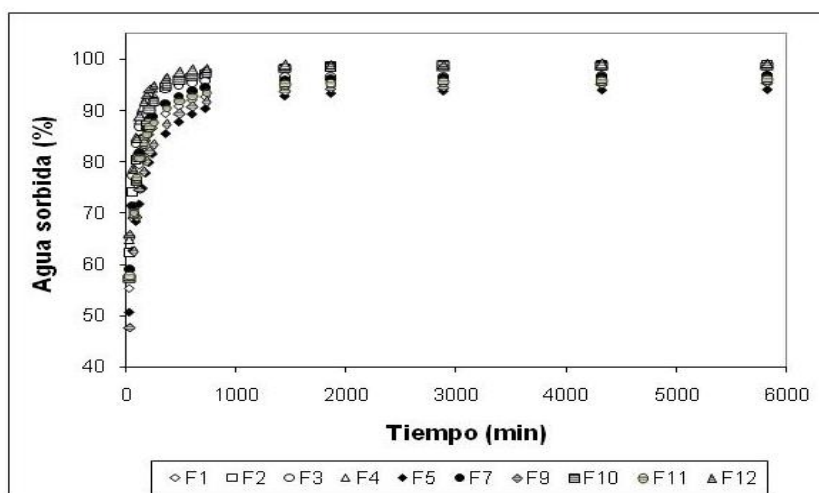


Figura 4. Porcentaje de agua sorbida a través del tiempo en las formulaciones sintetizadas.

Se puede observar que los hidrogeles sintetizados presentan valores de hinchamiento en el equilibrio cercanos al 100%, lo que indica que estas matrices poliméricas presentan una amplia capacidad para alojar grandes cantidades de agua en su interior. Para la mayoría de las muestras evaluadas, el máximo porcentaje de absorción de agua se obtuvo aproximadamente a las 72 horas

(4.320 minutos) de experimento, por lo que se asume éste como el tiempo que tardan estos hidrogeles en alcanzar el equilibrio durante el proceso de desorción. En este sentido, se observó que durante las primeras 4 horas de los experimentos se presentaron dos etapas, la primera, que ocurre durante los primeros 30 minutos, donde la absorción del agua primaria y secundaria es acelerada, ya que los hidrogeles tienen un mayor volumen libre y la segunda etapa, en la que la absorción se hace más lenta, debido a que el volumen libre disminuye hasta alcanzar el equilibrio termodinámico de hinchamiento. Se puede observar cómo inicialmente todas las curvas son bastante similares, sin embargo, el tiempo que tardan los diferentes hidrogeles en alcanzar el equilibrio y el porcentaje de agua sorbida depende de la composición del copolímero y por lo tanto de su entrecruzamiento. Resultados similares fueron obtenidos por *Gonzalez* y colaboradores [25], los cuales estudiaron la cinética de difusión en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida-co-ácido acrílico con turba y almidón.

Por otra parte, cuando se expresan los resultados como Índice de Hinchamiento, véase Figuras 5 y 6, se puede apreciar que el mayor porcentaje de hinchamiento lo obtuvo la formulación F12 con 13.343%, mientras que el menor porcentaje de hinchamiento y de agua absorbida lo obtuvo F5 con 1.624% (Aproximadamente 8 veces menor que F12).

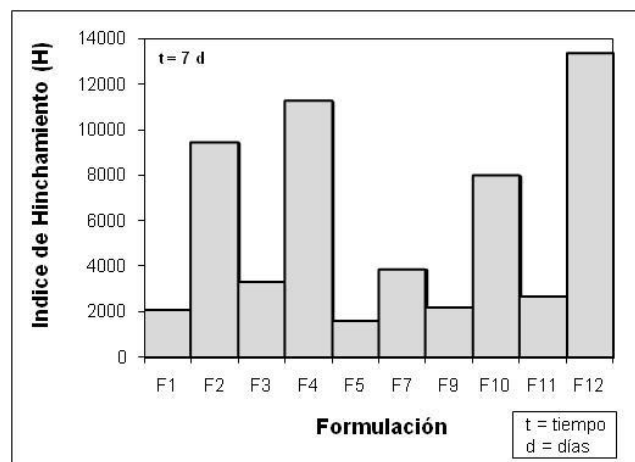


Figura 5. Índice de hinchamiento en peso en el equilibrio de las formulaciones sintetizadas.

En la Figura 5 se observa como para dos niveles de entrecruzamiento (1 y 3%), la absorción de agua disminuye al aumentar el porcentaje de alimentación de agente entrecruzante. Esto se atribuye a que la mayor densidad de entrecruzamiento en 3%, restringe la movilidad de las cadenas del hidrogel debido a que el agente entrecruzante le proporciona mayor rigidez a la estructura, limitando el espacio libre dentro de la red 3D del hidrogel, con lo cual se dificulta la difusión del agua a través de la misma, disminuyendo así su capacidad de hinchamiento. En este sentido, en la Figura 6 se muestra gráficamente el grado de hinchamiento alcanzado por los hidrogeles, cuyas formulaciones pudieron ser

sintetizadas, en función de la presencia o no de fase interpenetrada y de la composición de los mismos.

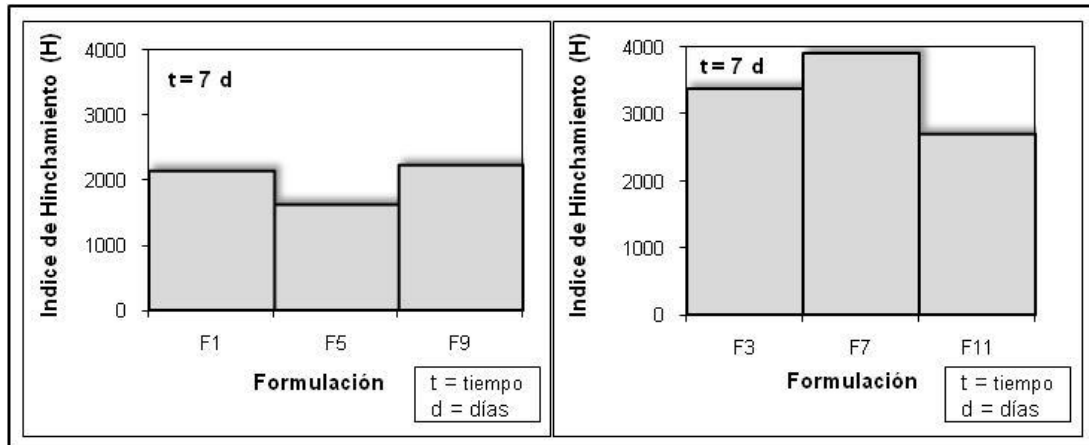


Figura 6. Efecto de la incorporación de la fase interpenetrada en el hidrogel sobre el Índice de hinchamiento.

Los resultados obtenidos demostraron que la estructura química del copolímero y la presencia de la fase interpenetrada, en lo que respecta a la cantidad de grupos funcionales hidrófilos presentes en la matriz o una mayor hidrofobia en el sistema, juegan un papel importante en el proceso de absorción. Resultados similares fueron obtenidos por Peñaranda y colaboradores [26], los cuales sintetizaron hidrogeles en base a acrilamida/almidón en presencia de lignina o turba, demostrando que la naturaleza hidrófoba de la fase dispersa y su concentración en el hidrogel facilitaban la difusión del agua dentro del material. De esta forma, en la Figura 6 se observa cómo en las formulaciones que presentan un mayor grado de reticulación (F1, F5 y F9), un aumento en el contenido de fase interpenetrada parece estar favoreciendo las interacciones tipo *van der Waals* entre los grupos funcionales contenidos en la lignina y los que se encuentran presentes en la matriz vinílica y/o las interacciones lignina/lignina, por lo cual la fase interpenetrada pudiera estar de alguna manera formando aglomeraciones (como se apreció por MEB), lo que podría estar promoviendo una mayor reticulación del hidrogel, dificultando la movilidad de las cadenas. De igual manera, el carácter hidrofóbico de la fase dispersa podría estar limitando la entrada de agua a la matriz, por lo que el grado de hinchamiento se ve disminuido al aumentar la cantidad de lignina y por las cantidades de agente entrecruzante (F5). Caso análogo ocurre en la formulación F11, la cual presenta proporciones parecidas a F5. Mientras que en las formulaciones como la de F9, no se ve disminuido el hinchamiento de los geles posiblemente porque una menor cantidad de lignina en el sistema no favorece las interacciones descritas anteriormente. Este efecto se ve de manera más marcada en la formulación F7, la cual al presentar un menor grado de reticulación, un aumento en la cantidad de lignina en el hidrogel podría estar contribuyendo con el aumento de la absorción de agua en el mismo, debido posiblemente a que bajo estas condiciones no se verían favorecidas las interacciones lignina/matriz. En este sentido,

los resultados obtenidos indican que la lignina esta actuando como un agente que interrumpe la continuidad de la red entrecruzada, por lo que a mayor cantidad de lignina, los nodos de reticulación son menores, existe mayor volumen libre y, por lo tanto, más espacio para que haya la difusión del agua primaria, secundaria y terciaria.

Mecanismos de transporte de agua de los hidrogeles. A partir de los resultados obtenidos durante la etapa inicial del proceso de absorción se determinaron los valores de las constantes de difusión, así como los del exponente difusional para los hidrogeles sintetizados (n y k) obtenidos a partir de la aplicación de la Ley de *Fick*, los cuales se reportan en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros n y k obtenidos al aplicar la teoría de *Fick* durante la etapa inicial del proceso de absorción.

Formulación	n	k (min^{-n})	R^2	%AgenteEntrecruzante
F1	0,6	0,014	0,9991	3
F2	0,9	0,001	0,9972	1
F3	0,8	0,007	0,9956	3
F4	0,9	0,001	0,9969	1
F5	0,6	0,015	0,9948	3
F7	0,7	0,007	0,9974	3
F9	0,6	0,011	0,9966	3
F10	0,9	0,001	0,9924	1
F11	0,6	0,011	0,9977	3
F12	0,9	0,001	0,9936	1

Como se puede observar en la Tabla 2, en todos los casos el valor de n se encuentra entre 0,5 y 1,0. Este resultado indica que durante la primera etapa de la absorción la difusión del agua hacia el interior de los hidrogeles sigue un comportamiento “no *Fickiano*”. Esto quiere decir que los procesos de difusión y relajación de tensiones de las cadenas tienen lugar en el mismo orden de tiempos [27]. Por su parte, el valor del parámetro k se relaciona con la velocidad a la cual ocurre el proceso difusional dentro de la red polimérica en medio acuoso. Se observa cómo para las formulaciones que presentan 3% de agente entrecruzante, se obtuvieron valores de k más elevados que para las formulaciones con 1% de agente entrecruzante. Estas diferencias están asociadas al grado de reticulación que presenta la red, ya que en los hidrogeles con menor grado de entrecruzamiento se presenta una mayor difusividad del disolvente debido a que el tamaño del poro de la red, que se encuentra en continuo crecimiento, facilita dicho proceso. Mientras que al estar limitado el paso de agua en las formulaciones con 3% de agente entrecruzante, las mismas retienen menores cantidades de agua por lo que el valor de k para las etapas iniciales de absorción es más elevado ya que para lograr el hinchamiento se requiere menor tiempo.

Por otra parte, en la Figura 7 se muestran las curvas de la representación lineal de la variación de la cantidad de agua absorbida por el hidrogel (M_t/M_f) en función de la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$), derivada de la ley de *Fick* integrada para las formulaciones que pudieron ser sintetizadas.

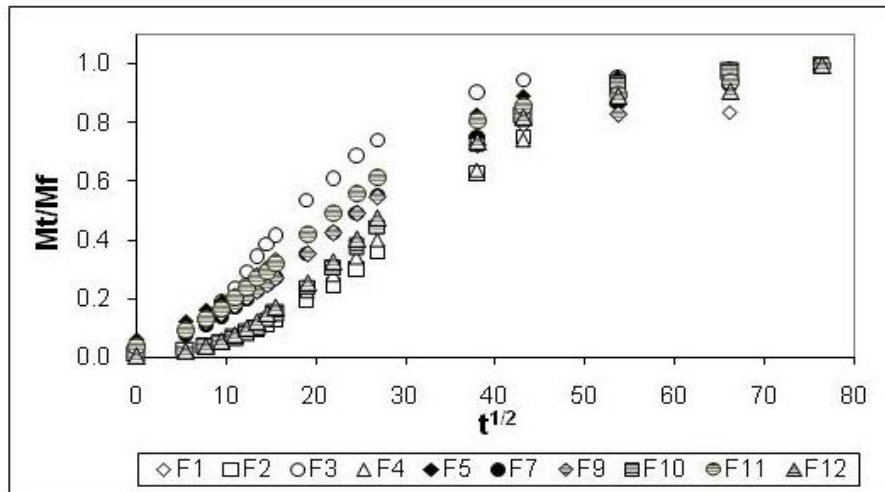


Figura 7. Variación de M_t/M_f en función de $t^{1/2}$ para las formulaciones sintetizadas.

En estas figuras se corrobora que el tipo de transporte que predomina para el flujo de agua a través de la red polimérica es el “no Fickiano”, ya que no se presenta una tendencia creciente hasta al alcanzar el equilibrio, típica de un régimen “Fickiano” donde predomina la difusión. Por el contrario, las curvas indican que los hidrogeles presentan un mecanismo de difusión *no-Fickiano*, mostrando que el proceso de liberación está controlado parcialmente por la relajación viscoelástica de la matriz del hidrogel durante la penetración del agua, la cual se incorpora como un flujo de convección (fluido *no-newtoniano*).

Absorción de iones metálicos. Se comparó la capacidad de absorción de iones níquel de los hidrogeles con la de la lignina reportada en estudios anteriores [24]. Los resultados demostraron que la capacidad de absorción de níquel de la formulación F3, asumiendo que se usara todo el cilindro, sería unas tres veces superior, aun cuando la síntesis de este hidrogel requirió 35% menos lignina que la reportada en ese estudio. Además, las proporciones utilizadas para la preparación de F3, así como la incorporación de esa cantidad de lignina, le confirieron mayor consistencia al hidrogel, lo que ayudó a evitar la ruptura del mismo durante el proceso de hinchamiento.

CONCLUSIONES

Se demostró que el grado de entrecruzamiento y la cantidad de grupos funcionales hidrófilos aportados por la lignina afectan tanto el proceso de síntesis como el grado de hinchamiento de hidrogeles tipo IPN. En este sentido, la presencia de la fase interpenetrada lignocelulósica en

diferentes cantidades, además de mejorar las propiedades mecánicas de los hidrogeles sintetizados, altera las interacciones entre el hidrogel y el agua disminuyendo o aumentando el hinchamiento alcanzado por los hidrogeles.

Agradecimientos. Al Decanato de Estudios de Postgrado de la *Universidad Simón Bolívar* por el financiamiento otorgado para la realización del presente trabajo de investigación.

REFERENCIAS

1. Hong-Ru, L. "Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiation: kinetics studies, temperature and pH dependence", *Eur. Polymer J.*, **37**, 1507 (2001)
2. Katime I, Katime O, Katime D "Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones". Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, España, 2004.
3. Kim S, Lee K, Kim S "Water sorption of poly(propylene glycol)/poly(acrylic acid) interpenetrating polymer network hydrogels", *Reactive and functional polymers*, **55**, 69 (2002)
4. Hatakka, Annele. "Biodegradation of Lignin", *Biopolymer Handbook*. Wiley-VCH Publishers, 2001, Vol. I, Münster, 129-145.
5. Lalvami SB, Hubbeer A, Wiltowski TS, Murphy D "Chromium Adsorption by Lignin", *Energy Sources*, **22**, 45.(2000)
6. Dupont, L.; Guillon, E. "Removal of hexavalent chromium white lignocellulosic substrate extracted from wheat Bran", *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**: 4235-4221.
7. Villaescusa, I.; Fiol, N.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serarols, J. "Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes". *Water Research*, 2004, **38**: 992-1002.
8. Sciban, M.; Klasnja, M. "Study of the Adsorption of Koper (II) Ions from Water onto Wood Sawdust, Pulp and Lignin". *Science and Technology*, 2004, **22**, (3): 195-206.
9. Acemiolu, B.; Samil, A.; Alma, M. H.; Gundoga, R. "Copper (II) removal from aqueous solutions by organosolv lignin and its recovery". *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **6**: 1537-1541.
10. Wieber, J.; Kulik, F.; Phetica, A.; Zuman, P. "Sorptions on lignin, wood and celluloses. copper (II) and zinc (II) ions". *Colloids and Surfaces*, 1988, **33**: 121-132.
11. Demirbas, A. "Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification". *Journal of Hazardous materials*, 2004, **B109**: 221-226.
12. Crist, R. H.; Martin, J. R.; Crist, R. D. "Use of a Novel Formulation of Kraft Lignin for Toxic Metal Removal from Process Waters". *Separation Science and Technology*, 2004, **39**(7): 1535-1545.
13. Lalvani, S. B.; Wiltowski, T.; Weston, A. "Metal ions removal from wastewater by adsorption". ACS. Division of Fuel Chemistry, IL, USA, 1997, **42**(3): 877-879.
14. Sandhya, B., Kurniawaa, T. A. "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review". *Journal of Hazardous materials*, 2003, **97**(1-3): 219-243.
15. Srivastava, S. K.; Singh, A. K.; Sharma, A. "Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor- a paper industry waste material". *Environmental Technology*, 1994, **15**(4): 353-361.
16. Basso, M.C.; Cerrella, E. G.; Cukierman A. L. "Lignocellulosic Material as Potentials Biosorbents of trace Toxics Metals from Wastewater". *Industrial Engineering Chemistry*, 2002, **41**: 3580-3585.
17. Pérez N, Rincón G, Delgado L, González N "Use of biopolymers for the removal of heavy metals produced by the oil industry -A feasibility study", *Adsorption*, **12**, 279 (2006a)
18. Urbina, R.; Casanova, J.; Pérez, N.; Fernández, J. "Evaluation of the adsorptive quality for Ni and V of Kraft lignin under different conditions". *Latin American Applied Research*, 2009, **39**(4): 361-366.
19. Koch, H. F.; Roundhill, D. M. "Removal of mercury (II) nitrate and other heavy metal ions from aqueous solution by a thiomethylated lignin material". *Separation science and technology*, 2001, **36**(1):137-143.
20. Zhuang, J. M.; Walsh, T.; Lam, T. "A new technology for the treatment of mercury contaminated water and soils". *Environmental Technology*, 2003, **24**(7): 897-902.
21. Ray, H. C.; Martin, R. J.; Crist, D. R. "Heavy metals Uptake by Lignin: Comparison of Biotic Ligand Models with an Ion-Exchange Process", *Environmental Science and Technology*, 2002, **63**: 1485-14590.
22. Ortiz, E.; Cruz, R.; Cruz, J.; Mendoza, A.; Morales, A. "Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a Partir de acrilamida y metilcelulosa". *Rev. Iberoam. Polim*, 2006, **7**(4): 247-253.
23. Chacón, C.; Sabino, M.; Pérez, N. "Síntesis y caracterización de hidrogeles interpenetrados en base a acrilamida usando lignina como fase interpenetrada", *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, **S3**, 24 (2011)
24. Pérez N, Delgado L, González J "Thermodynamic evaluation of the Ni and V adsorption process by precipitated lignins from kraft black liquor". *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2011, **32**(2): 168-181.
25. González, N.; Prin, J.; Benítez, J.; Ramírez, A.; García A.; Ramirez, M.; Sabino, M.; Rojas de Gáscue, B.

- “Estudio de la cinética de difusión en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida-co-ácido acrílico con turba y almidón vía calentamiento convencional y bajo radiación microondas”, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, **32**(1) (2012)
26. Peñaranda J, Sabino M “Effect of the presence of lignin or peat in IPN hydrogels on the sorption of heavy metal”, *Polym. Bull*, **65**(5), 495 (2010)
27. Brannon L, Peppas N, *Biomaterial*, **11**, 635 (1990)