



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio para la síntesis de poliacrilatos con cationes monovalentes. Determinación de la influencia del catión en sus propiedades de absorber moléculas de agua, dada la importancia de estos compuestos en agricultura.

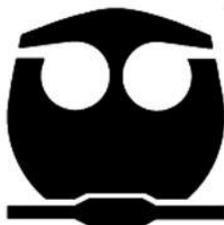
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U Í M I C A**

P R E S E N T A :

**OLIVIA NIETO RUEDA**



MÉXICO, D.F.

AÑO 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Jurado Asignado**

Presidente	<b>Consuelo García Manrique</b>
Vocal	<b>Ana Adela Sánchez Mendoza</b>
Secretario	<b>Fernando León Cedeño</b>
1er. Suplente	<b>José Manuel Méndez Stivalet</b>
2do. Suplente	<b>Daniel Méndez Iturbide</b>

División de Estudios de Posgrado, Departamento de Química Orgánica,  
Laboratorio 203, Edificio B, Facultad de Química UNAM.

**M.C. Fernando León Cedeño**

**Asesor**

**Olivia Nieto Rueda**

**Sustentante**

## *Agradecimientos*

A mi mamá Teresa Nieto Rueda, una mujer extraordinaria, quien me dio el regalo de la vida y dos hermanos maravillosos. A lo largo de nuestras vidas nos has dado tú amor, cariño, comprensión y con tú apoyo hemos realizado parte de nuestros sueños. Me siento muy orgullosa de ti y te agradezco la confianza que depositas en mí día con día y tus enseñanzas que me hicieron la mujer que soy. Te amo mucho y desde ahora te digo que estaré a tu lado para ayudarte a cumplir el camino que iniciaste.

A mis hermanos Marco y Verónica, quienes han estado conmigo para vivir los buenos momentos, pero sobre todo me han ayudado a superar los momentos más difíciles de este camino con sus palabras de aliento y con su amor. Me siento muy afortunada de ser parte de esta familia, los amo mucho y siempre contarán con mi amor y mi apoyo.

A ti mi Ale que desde el momento en que entraste a mi vida la has llenado de amor, alegría, emoción y conocimiento, sabes como ser un gran amigo, un compañero de aventuras, por cierto muy divertidas, pero sobre todo sabes como dar amor. Gracias por escucharme, confiar en mí y apoyarme en mis decisiones. Hoy me doy cuenta de que por muy pedregoso que este el camino siempre tendré tú mano para sostenerme y si me caigo se que me ayudarás a levantarme. ¡Oli Ama Ale!

A mis amigos Christian, Priyanca, Miriam, Alin quienes fueron parte importante de mi vida, y han dejado una huella imborrable y por cuestiones de la vida nos hemos ido alejando, aunque espero que sigamos siendo buenos amigos.

A mis amigos de la Prepa 5 Andy, Fany, Miguel, Jaquelin y Elive, con quienes compartí esa etapa de mi vida, haciéndola muy divertida, añoro esos días y espero que nuestra amistad perdure con los años.

A mis amigas del primer semestre Vero y Diana, quienes me ayudaron a ver lo bueno de un comienzo difícil y que entre tres es más fácil.

A mis amigos químicos Anita, Oscar, Nelly, Víctor, Hugo, Vero, Kenia, Rosalba y Grisel, que con su amistad y comprensión ayudaron a que este camino fuera más divertido y en algunos momentos más ligero, gracias por esas clascitas, para recordar lo que de pronto uno olvida.

A mis amigos del laboratorio 203 Cristina quien además de ser mi maestra fue mi amiga, a Héctor por ser un gran amigo quien me dio la confianza de pedir su ayuda y consejos, y que muchas veces fue la voz de mi conciencia, a Martha, Laura, Pedro, Mariana, Memo y Ulises.

Al profesor Fernando León, quien me dio la oportunidad de colaborar con el y me brindo todo lo que estuvo en sus manos para que pudiera realizarse este proyecto. Pero sobre todo me brindo su amistad.

A mis amigos Alan, David, Magy, Gela, Paco, Maru, Fercho, Balam y Sayda que quizá no estuvieron día a día conmigo en la escuela, pero su apoyo si estuvo, gracias por los buenos momentos, los viajes, las fiestas, pero sobre todo gracias por su amistad.

A mis amigos Arturo y Mildred, con quienes he compartido momentos muy agradables.

A mi maestra y amiga Alejandra Espinoza, quien fue parte importante de este proyecto y los conocimientos que recibí de ella van mas haya de lo académico, espero que en un futuro podamos realizar algún otro proyecto.

A la Universidad La Salle, por su apoyo al permitirme realizar las pruebas biológicas de este trabajo en las instalaciones del proyecto de hidroponia de esta universidad.

A la institución que me brindo la oportunidad de formarme en mi vida profesional y con lo cual me siento muy orgullosa, gracias a la **Universidad Nacional Autónoma de México**.

“La ciencia se construye a partir de aproximaciones  
que gradualmente se acercan a la verdad.”

*Issac Asimov*

# Índice general

<b>Capítulo 1 Introducción</b> .....	11
1.1 El cultivo de las plantas.....	12
1.2 Las plantas y sus necesidades.....	13
1.3 Hidrogeles.....	18
<b>Capítulo 2 Objetivos</b> .....	24
2.1 Objetivo general.....	24
2.2 Objetivos particulares.....	25
<b>Capítulo 3 Antecedentes</b> .....	26
3.1 Deshidratación de Alcoholes.....	26
3.2 Ácido Acrílico a partir de Ácido Láctico.....	30
3.3 Polímeros.....	33
3.4 Cultivo de acelga con hidroponia.....	46
<b>Capítulo 4 Hipótesis</b> .....	49
<b>Capítulo 5 Análisis de Resultados</b> .....	50
5.1 Síntesis de ácido acrílico.....	50
5.2 Síntesis del PAm por el método de suspensión inversa.....	53
5.3 Capacidad de absorción del PAm.....	56
5.4 Porcentaje de amoníaco en el PAm.....	57
5.5 Síntesis del PAmK por el método de suspensión inversa.....	58
5.6 Capacidad de absorción del PAmK.....	60
5.7 Porcentaje de amoníaco en el PAmK.....	61
5.8 Cultivo de acelgas utilizando PAm y PAmK mediante la técnica de hidroponia.....	62
<b>Capítulo 6 Desarrollo Experimental</b> .....	70
6.1 Preparación del catalizador.....	70
6.2 Síntesis del ácido acrílico.....	71
6.3 Síntesis del PAm por el método de suspensión inversa.....	72
6.4 Síntesis del PAmK por el método de suspensión inversa.....	74
6.5 Determinación de la capacidad de absorción del PAm y el PAmK.....	75
6.6 Determinación de amoníaco en el PAm y el PAmK.....	78
6.7 Cultivo de acelgas utilizando PAm y PAmK mediante la técnica de hidroponia.....	81
<b>Capítulo 7 Conclusiones</b> .....	90
<b>Bibliografía</b> .....	92
<b>Espectroscopía</b> .....	95

# Índice de esquemas

Esquema 1	Ruta sintética.....	24
Esquema 2	Reacción de deshidratación del ácido láctico 4.....	25
Esquema 3	Reacción de deshidratación del etanol 5.....	26
Esquema 4	Mecanismo de la reacción de deshidratación de alcoholes.....	26
Esquema 5	Reacción de deshidratación de un $\alpha$ -hidroxiácido 7.....	27
Esquema 6	Reacción de deshidratación de un $\beta$ -hidroxiácido 10.....	28
Esquema 7	Mecanismo de la reacción de esterificación usando un cloruro de ácido.....	28
Esquema 8	Mecanismo de la reacción de esterificación usando un anhídrido de ácido.....	29
Esquema 9	Reacción de formación de un éster tosilato 12.....	29
Esquema 10	Mecanismo de eliminación del grupo tosilato.....	29
Esquema 11	Obtención del ácido acrílico 1 a partir de la oxidación del propileno 13.....	30
Esquema 12	Rutas de conversión del ácido láctico.....	31
Esquema 13	Reacción general de la polimerización por adición.....	33
Esquema 14	Formación de un radical a partir de un iniciador del tipo peróxido	34
Esquema 15	Etapas de iniciación.....	34
Esquema 16	Etapas de propagación.....	35
Esquema 17	Pasos de iniciación.....	35
Esquema 18	Pasos de propagación.....	36
Esquema 19	Etapas de iniciación.....	37
Esquema 20	Etapas de propagación.....	37
Esquema 21	Ejemplos de polímeros de condensación.....	38
Esquema 22	Formación de radicales mediante un par redox.....	41
Esquema 23	Reacción de desprendimiento de amoníaco 31.....	44
Esquema 24	Digestión de Kjeldahl.....	45
Esquema 25	Síntesis del ácido acrílico 1.....	51
Esquema 26	Síntesis del PAm 33.....	56
Esquema 27	Reacción de desprendimiento de amoníaco 31.....	57
Esquema 28	Síntesis de PAmK 35.....	58

## Índice de figuras

Figura 1	Agricultor labrando la tierra.....	12
Figura 2	Algunos productos de la agricultura.....	12
Figura 3	Procesos de la planta.....	13
Figura 4	Anatomía de la planta.....	14
Figura 5	Fotosíntesis.....	14
Figura 6	Clasificación del suelo.....	17
Figura 7	Mecanismo de acción de un hidrogel.....	18
Figura 8	Proceso de liberación de un fertilizante.....	23
Figura 9	Clasificación de los polímeros con base a su estructura.....	40
Figura 10	Reflectancia Total Atenuada (ATR).....	43
Figura 11	Sistema de desprendimiento de amoníaco 31.....	45
Figura 12	Hidroponía con o sin sustrato.....	46
Figura 13	Crecimiento consecutivo de las acelgas con PAm.....	48
Figura 14	Crecimiento consecutivo de las acelgas con PAm.....	68
Figura 15	Crecimiento progresivo de las acelgas con PAmK.....	69
Figura 16	Sistema de polimerización.....	73
Figura 17	PAmK seco y PAmK hinchado con agua destilada.....	75
Figura 18	Equipo de destilación rápida marca LABCONCO.....	79
Figura 19	Maceta con sustrato y PAm lista para realizar el trasplante.....	82
Figura 20	A. Recipientes con las soluciones nutritivas; B. Conductímetro marca Myron L.....	84
Figura 21	Pasos para llevar a cabo el trasplante de acelga.....	85
Figura 22	Gráfico de temperatura y % de humedad relativa. Semana Junio 30 a Julio 7.....	86

## Índice de tablas

Tabla 1	Anatomía y fisiología vegetal.....	14
Tabla 2	Macronutrientes esenciales.....	16
Tabla 3	Micronutrientes esenciales.....	16
Tabla 4	Grupos más comunes en hidrogeles pH-sensibles.....	21
Tabla 5	Salas fertilizantes utilizadas en cultivos hidropónicos.....	47
Tabla 6	Condiciones probadas para la reacción de deshidratación del ácido láctico.....	50
Tabla 7	Espectroscopía de IR del ácido acrílico.....	52
Tabla 8	Espectroscopía de IR del PAm.....	55
Tabla 9	Resultados del porcentaje de hinchamiento del PAm.....	56
Tabla 10	Espectroscopía de IR del PAmK.....	59
Tabla 11	Resultados del porcentaje de hinchamiento del PAmK.....	60
Tabla 12	Resultados de los métodos y cantidad de PAm.....	63
Tabla 13	Resultados de temperatura y humedad relativa.....	64
Tabla 14	Resultados de talla y ancho de hoja de diferentes muestras de acelga.....	66
Tabla 15	Resultados del % de hinchamiento para el PAm con agua destilada....	76
Tabla 16	Resultados del % de hinchamiento para el PAm con la solución rica en iones.....	76
Tabla 17	Resultados del % de hinchamiento para el PAmK con agua destilada...	76
Tabla 18	Resultados del % de hinchamiento para el PAmK con la solución rica en iones.....	77
Tabla 19	Datos del método de Kjeldahl para el PAm.....	80
Tabla 20	Datos del método de Kjeldahl para el PAmK.....	80
Tabla 21	Formulación de la solución nutritiva para las acelgas con PAm.....	83
Tabla 22	Formulación de la solución nutritiva para las acelgas con PAmK.....	83
Tabla 23	Resultados de la temperatura y la humedad relativa.....	86
Tabla 24	Número de muestras utilizadas para cada tipo de cultivo.....	87
Tabla 25	Resultados de talla y ancho de hoja de las acelgas cultivadas con PAm	88
Tabla 26	Resultados de talla y ancho de hoja de las acelgas cultivadas con PAmK.....	88
Tabla 27	Resultados de talla y ancho de hoja de las acelgas patrón o hidropónicas.....	88
Tabla 28	Resultados de talla y ancho de hoja de las acelgas cultivadas en tierra.....	89

## Abreviaturas.

MBA: N,N'-metilenbisacrilamida

PAm: Poliacrilato de amonio

PAmK: Poliacrilato mixto de amonio-potasio

AL: Ácido Láctico

APF: Ácido Polifosfórico

CCF: Cromatografía en Capa Fina

ATR: Reflectancia Total Atenuada

# Capítulo 1

## Introducción

Uno de los problemas más agudos que limitan las posibilidades de la producción agrícola en las zonas áridas y semiáridas del mundo es la escasez de agua; tan solo en México más del 50 % de la superficie cultivada se localiza en este tipo de clima.

Entre las alternativas para aprovechar de manera eficiente el agua en estas zonas, se encuentran los riegos presurizados, la producción bajo invernadero, la hidroponía, las variedades resistentes a la sequía, la calendarización y la incorporación al suelo de materiales con una alta capacidad de retención de agua, entre otros.

Los materiales sintéticos, con una alta capacidad de retención de agua, conocidos como hidrogeles tienen una estructura química similar a la de la poliacrilamida y fueron investigados desde 1949 por la compañía Bayer. Estos materiales absorben entre 300 a 400 veces su peso en agua, formando un cuerpo gelatinoso. Se describen como super administradores de agua con diversos usos y beneficios. Se han usado primordialmente en jardines y campos de juego y también, aunque con menor frecuencia, en invernaderos, transporte de flores y plantas. A la fecha, su uso en la agricultura extensiva es incipiente.

En estudios de laboratorio y campo, los hidrogeles han presentado efectos muy prometedores para incrementar la disponibilidad de agua en los suelos; sin embargo, cabe señalar que su capacidad se ve afectada por el contenido de sales solubles del agua, colocación en el suelo, modo de hidratación, los substratos, los cultivos y la textura del suelo, entre otros. <sup>[1]</sup>

En este trabajo se describen los estudios realizados para llevar a cabo la síntesis de poliacrilatos, los cuales presentan la capacidad de retener agua y posteriormente la liberan junto con sales de amonio y potasio. También se

determinó si es posible obtener ácido acrílico, a partir de la deshidratación del ácido láctico.

La síntesis de los poliacrilatos se realizó en la Facultad de Química de la UNAM y los estudios del cultivo de acelga utilizando los poliacrilatos sintetizados se realizó en las instalaciones del proyecto de hidroponía de la Universidad La Salle A.C.

## 1.1 El cultivo de las plantas

La agricultura es la actividad agraria que comprende todo un conjunto de acciones humanas que transforma el medio ambiente natural, con el fin de hacerlo más apto para el crecimiento de las siembras. Es el arte de cultivar la tierra, refiriéndose a los diferentes trabajos de tratamiento del suelo y cultivo de vegetales.



**Figura 1. Agricultor labrando la tierra.**

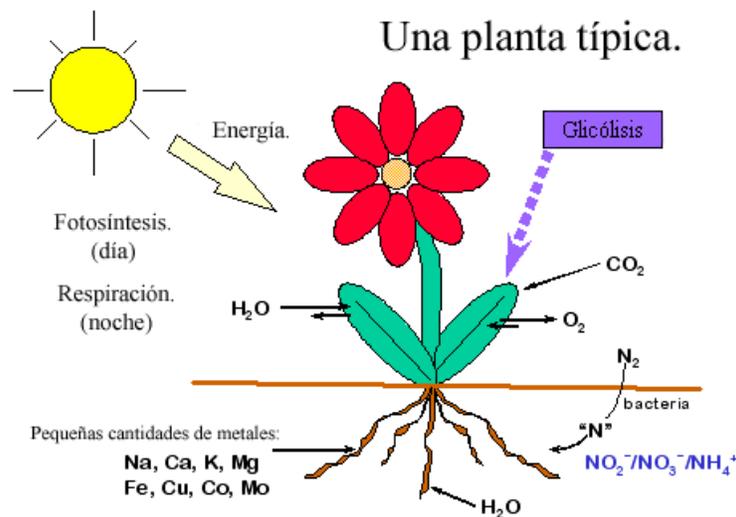
Por medio de la agricultura se cultivan plantas útiles para nuestra alimentación como las frutas, legumbres, cereales, hortalizas, etc.; otras, como el pasto y la alfalfa, constituyen el principal alimento de los animales herbívoros como el ganado. Otros son cultivos industriales como el algodón, de los cuales se fabrican telas. <sup>[2]</sup>



**Figura 2. Algunos productos de la agricultura.**

## 1.2 Las Plantas y sus necesidades

Las plantas son organismos autótrofos (producen su alimento), que necesitan de la luz solar y del dióxido de carbono para llevar a cabo un proceso químico llamado fotosíntesis. Además de estos factores también requieren de agua y nutrientes esenciales. Por medio de las hojas y las raíces, las plantas absorben los nutrientes contenidos en el aire y en el suelo.



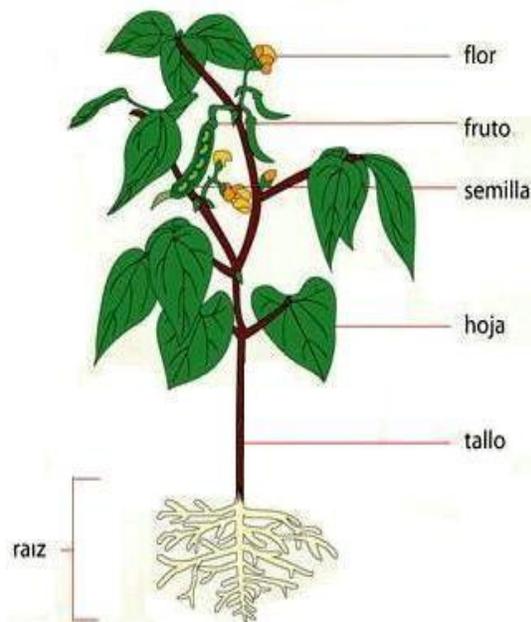
**Figura 3. Procesos de la planta.**

### 1.2.1 Anatomía y fisiología vegetal.

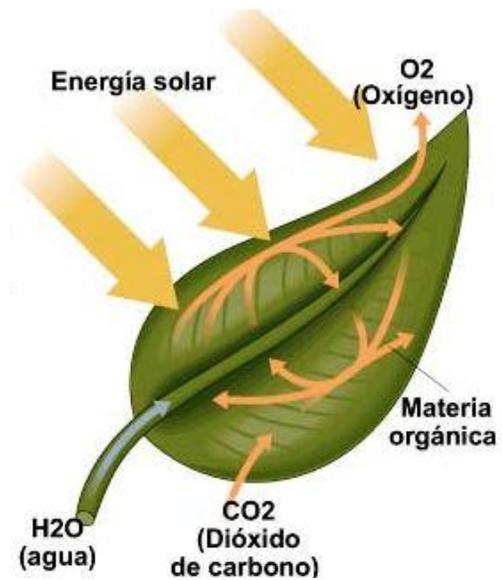
La anatomía vegetal estudia la estructura vegetal para examinar los órganos y la fisiología vegetal estudia el funcionamiento de los órganos y tejidos vegetales de las plantas. A continuación se mencionan los órganos de las plantas, sus funciones y sus procesos biológicos.

**Tabla 1. Anatomía y fisiología vegetal.**

Órgano	Función	Procesos Biológicos
Raíz	Anclaje, suministro de alimento a toda la planta	Absorción de los nutrientes esenciales (N, P, K, Mg), Respiración
Tallo	Sostén de la parte aérea de la planta	Conducción de agua, sales minerales y carbohidratos
Hojas	Intercambio de gases, centro de producción de alimentos orgánicos	Transpiración, fotosíntesis, respiración, absorción, nutrición orgánica
Flor	Producción de frutos y semillas	Reproducción y fertilización
Fruto	Almacenamiento de carbohidratos	Respiración
Semilla	Almacén de carbohidratos y proteínas	Germinación



**Figura 4. Anatomía de la planta.**



**Figura 5. Fotosíntesis.**

## 1.2.2 Relación Agua – Planta

El agua es un factor importante en la formación de los órganos de la planta. Es el mayor componente de estas, entre el 65 – 95%. Por medio del agua realizan procesos fisiológicos complejos a través de los cuales se efectúa su crecimiento y desarrollo normal. Sin la participación del agua es imposible la vida de las plantas.

El agua es importante en el sustrato porque es el disolvente más eficiente de todas las sales y de esta manera suministra a las plantas los iones necesarios para su alimentación inorgánica, pero también es importante el agua en el medio ambiente, porque influye en procesos importantes como lo es el caso de la fertilización (polinización) y la transpiración.

La humedad del medio ambiente, también llamada *humedad relativa* (HR), influye de manera positiva o negativa. Cuando se presenta una gran cantidad de humedad en el aire se evita la pérdida de agua en las plantas, pero también puede ocasionar daños porque estas condiciones favorecen el desarrollo de enfermedades especialmente fungosas (hongos).

Cuando se presenta el caso contrario, cuando la humedad del aire es baja, el gasto de agua por la planta aumenta. Una baja humedad relativa puede inhibir la fertilización de la flor y deformar los frutos.

## 1.2.3 Elementos esenciales

Una de las consideraciones que sirven para calificar a un elemento como “esencial” es que éste sea imprescindible para que la planta pueda completar su ciclo vital.

Hasta ahora se han reconocido 16 elementos como esenciales para el crecimiento de las plantas. Tres de ellos, carbono, hidrógeno y oxígeno, son suministrados por el agua y el aire (dióxido de carbono).

Los 13 restantes se consideran nutrientes vegetales y pueden agruparse en: seis macronutrientes necesarios en grandes cantidades y siete micronutrientes de los que las plantas sólo precisan trazas.

**Tabla 2. Macronutrientes esenciales.**

Elemento	Forma disponible	Funciones generales
Nitrógeno (N)	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$	Constituyentes de las proteínas
Fósforo (P)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$	
Azufre (S)	$\text{SO}_4^{2-}$	
Calcio (Ca)	$\text{Ca}^{2+}$	Forman parte de la estructura celular y participan en las reacciones bioquímicas
Magnesio (Mg)	$\text{Mg}^{2+}$	
Potasio (K)	$\text{K}^+$	

**Tabla 3. Micronutrientes esenciales.**

Elemento	Forma disponible	Funciones generales
Boro (B)	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Intervienen en los sistemas enzimáticos vegetales, forman parte de la estructura molecular de algunas enzimas, intervienen en reacciones de oxidación-reducción y en la producción de clorofila.
Cloro (Cl)	$\text{Cl}^-$	
Cobre (Cu)	$\text{Cu}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$	
Hierro (Fe)	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$	
Manganeso (Mn)	$\text{Mn}^{2+}$	
Molibdeno (Mo)	$\text{MoO}_4^{2-}$	
Zinc (Zn)	$\text{Zn}^{2+}$	

A continuación se mencionan las funciones particulares que tienen el nitrógeno y el potasio en las plantas, así como los síntomas que presentan estas mismas cuando hay una deficiencia de estos elementos.

### Nitrógeno

- Da el color verde intenso a las plantas.
- Promueve el desarrollo de hojas y tallos.
- Mejora la calidad en las legumbres que se cultivan por sus hojas.
- Aumenta el contenido de proteínas en los cultivos alimenticios y forrajeros.

*Deficiencia:* se observa en las hojas viejas, color verde-amarillento, debido a la pérdida de la clorofila. Desarrollo lento y escaso. Amarillamiento inicial y secado posterior de las hojas.

## Potasio

- Imparte mayor vigor y resistencia a las enfermedades y bajas temperaturas.
- Ayuda en la formación de proteínas y actúa como acelerador de la acción de las enzimas.
- Regula las condiciones del agua dentro de la célula de la planta y las pérdidas de agua por transpiración.

*Deficiencia:* las hojas de la parte más baja de la planta se queman en los bordes y puntas; asimismo presentan un doblez hacia el revés. <sup>[3]</sup>

La osmosis es el paso selectivo de moléculas del disolvente a través de una membrana porosa desde una disolución diluida hacia una de mayor concentración. Si dos disoluciones tienen la misma concentración y, por lo tanto, tienen la misma presión osmótica, se dice que son *isotónicas*. Si dos soluciones tienen diferente presión osmótica, se dice que la disolución de mayor concentración es *hipertónica* y la disolución más diluida se describe como *hipotónica*.

La presión osmótica es el mecanismo principal para el transporte ascendente del agua en las plantas. Como las hojas constantemente liberan agua al aire, mediante un proceso que se denomina transpiración, aumenta la concentración de soluto en los fluidos de las hojas. <sup>[4]</sup>

### 1.2.4 El Suelo

Es esencial para la vida de las plantas terrestres, ya que éste les proporciona los nutrientes que necesitan para vivir y desarrollarse. Además les sirve de sustrato sobre el que crecen. El suelo según su fertilidad se clasifica en:



Figura 6. Clasificación del suelo.

Los *suelos fértiles* son ricos en sales minerales y microorganismos que ayudan a proveer de nutrientes a las plantas que en éstos habitan. Estos suelos son esponjosos, permeables y guardan bien la humedad. En conclusión, son útiles para la agricultura.

Los *suelos estériles* son muy pobres en sales minerales, no contienen humus, son muy pedregosos y no tienen la capacidad de retener agua, por lo que no son aptos para la agricultura. Estos suelos pueden convertirse en suelos fértiles si se les abona y se les suministra agua continuamente. <sup>[5]</sup>

### 1.3 Hidrogeles

Los hidrogeles se pueden definir como materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional que puede ser de origen natural o sintético. Se hinchan en contacto con el agua formando materiales blandos y elásticos, y que retienen una fracción significativa de la misma en su estructura, y la cual no llega a disolverse.

Los sólidos poliméricos son especialmente aptos para formar geles gracias a su estructura de largas cadenas. La flexibilidad de estas cadenas hace posible que se deformen para permitir la entrada de moléculas de disolvente dentro de su estructura tridimensional.

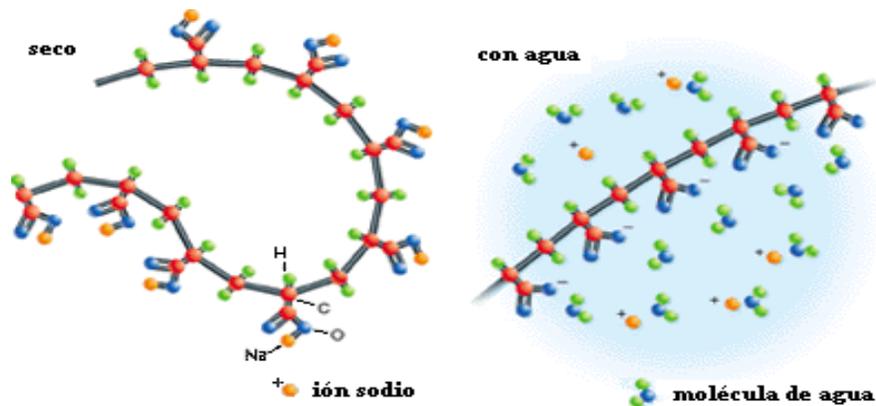


Figura 7. Mecanismo de acción de un hidrogel.

Los hidrogeles presentan una serie de características particulares como son:

- **Carácter hidrófilo:** debido a la presencia en la estructura de grupos solubles en agua (-OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CONH, SO<sub>3</sub>H).
- **Insolubles en agua:** debido a la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura.
- **Presentan una consistencia suave y elástica,** la cual está determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero.
- **Se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio químico-físico,** pero sin perder su forma.

El grado y la naturaleza del entrecruzamiento así como la cristalinidad del polímero son los factores responsables de las características en el estado hinchado. La forma no hidratada se denomina xerogel.

### 1.3.1 Clasificación

Los hidrogeles pueden clasificarse de varias formas dependiendo de qué características y propiedades particulares se tomen como referencia.

- I. *Con base a la naturaleza de los grupos laterales en:* neutros o iónicos (aniónicos, catiónicos, anfófilos).
- II. *Dependiendo del método de preparación en:* red homopolimérica, red copolimérica o red multipolimérica.
- III. *Con base a la estructura física de la red en:* amorfos o semicristalinos.

### 1.3.2 Síntesis de hidrogeles

Se necesita de un agente entrecruzante, el cual va a ser el responsable de la estructura reticulada del gel.

Al sintetizar un hidrogel se puede elegir entre un gran número de monómeros, los cuales se dividen en tres categorías:

1. *Monómeros con sustituyentes laterales no ionizables:* en esta categoría puede incluirse la acrilamida, la N-vinilpirrolidona, el metacrilato de 2-hidroxietilo.
2. *Monómeros con grupos funcionales ionizables:* como los ácidos acrílicos, los ácidos metacrílicos, sulfónicos y aminas; de los cuales se obtienen hidrogeles que absorben una gran cantidad de agua y tienen pobres propiedades mecánicas.
3. *Monómeros zwitteriónicos:* el sustituyente lateral consiste en dos grupos cargados y unidos a la cadena principal. Su característica primordial es que para el polímero entrecruzado el hinchamiento de la red es mayor en una disolución salina que en agua.

### 1.3.3 Geles sensibles al medio

Los hidrogeles a veces sufren cambios de volumen en respuesta a cambios en las condiciones externas. La red polimérica puede cambiar su volumen como una respuesta a un cambio en el medio como la temperatura, la composición del disolvente, la tensión mecánica, el campo eléctrico, la luz, el pH, la presión.

### 1.3.3.1 Geles sensibles al pH.

Si un gel posee grupos funcionales ionizables, es un gel sensible al pH, dado que la ionización está determinada por el pH en términos de la ionización de equilibrio.

**Tabla 4. Grupos más comunes en hidrogeles pH – sensibles.**

<b>Aniónicos</b>	-COO <sup>-</sup>	-OPO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
<b>Catiónicos</b>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NRH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>

### 1.3.3.2 Geles sensibles a la temperatura.

La temperatura es uno de los parámetros más significativos que afectan el comportamiento de fases de los geles.

Un estudio ha demostrado la posibilidad de producir geles con una temperatura de transición concreta o incluso desarrollar geles que presentan varias temperaturas de transición vítrea. [6]

### 1.3.4 Los hidrogeles en la agricultura

Los hidrogeles se han empleado en agricultura 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.

Con el empleo de estos polímeros en la agricultura, se logra incrementar la capacidad de retención de agua del suelo, favoreciendo así el desarrollo de las plantas. Se logra aprovechar mejor el agua de lluvia o riego, al perderse una menor cantidad de agua por filtración. Además, la utilización de polímeros también produce una mejora en la estructura del suelo y en la aireación del mismo. La liberación controlada de abonos nitrogenados, es otro de los usos que puede tener. [7,8]

### 1.3.5 Liberación controlada de fertilizantes

La llamada tecnología de liberación lenta y controlada ha adquirido una gran importancia tanto en el campo de la agricultura como en el de la medicina, siendo su principal objetivo la liberación lenta o gradual de un material activo desde una matriz orgánica al otro medio con el fin de conseguir sobre el mismo una acción determinada.

Según la Asociación Americana del Control Oficial de Plantas y Alimentos, los fertilizantes de acción lenta o controlada, son aquellos fertilizantes que disponen de los nutrientes para las plantas de las siguientes formas:

- A. Retardando y modulando la disponibilidad de éstos, al ser captados por las plantas.
- B. Permitiendo una disponibilidad adecuada de estos nutrientes para las plantas y que se mantenga por un período largo de tiempo con respecto a los nutrientes del fertilizante tradicional.

Con la aplicación de esta tecnología se busca aumentar la eficiencia de las sustancias aplicadas, alargando su acción por periodos mas largos de tiempo, evitando pérdidas como por lixiviación o por volatilización, contribuyendo así a la disminución de la contaminación ambiental.

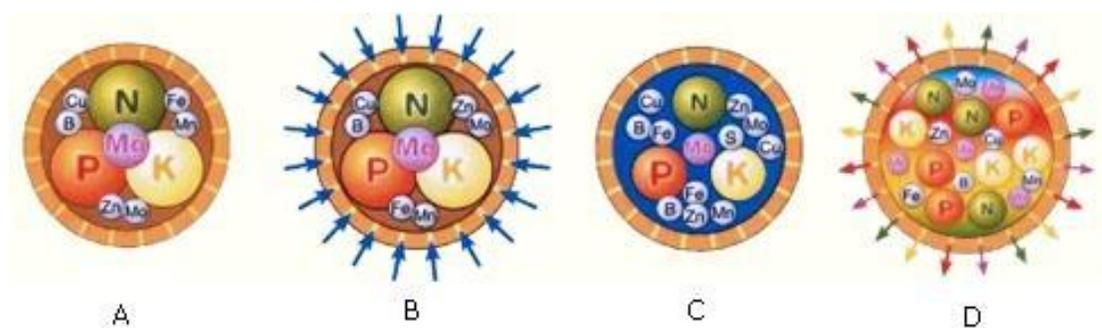
Normalmente, las plantas absorben los nutrientes a través de sus raíces. Sin embargo, la tierra y las plantas son dos sistemas antagónicos que compiten por la disponibilidad de los nutrientes que son aplicados en la tierra.

Se considera que el fertilizante ideal debe poseer al menos tres características fundamentales:

1. Que sólo necesite una única aplicación a lo largo del período de crecimiento de la planta, con la proporción adecuada de nutrientes requeridos para el desarrollo óptimo de la misma,
2. Presentar un máximo de productividad agronómica,
3. Tener efectos perjudiciales mínimos en la tierra, el agua y el medioambiente.

Los fertilizantes que se liberan en forma lenta y controlada pueden reunir estos requisitos para un fertilizante ideal cuando su cinética de liberación y las necesidades de las plantas se ajustan.

El principal proceso de obtención de los fertilizantes de liberación controlada está dado en proteger por recubrimiento o microencapsulación un fertilizante convencional, haciéndolo un material semipermeable, controlando la penetración del agua y la liberación de los nutrientes más solubles presentes en el fertilizante convencional, los cuales son utilizados por las plantas de acuerdo a sus necesidades. <sup>[9]</sup>



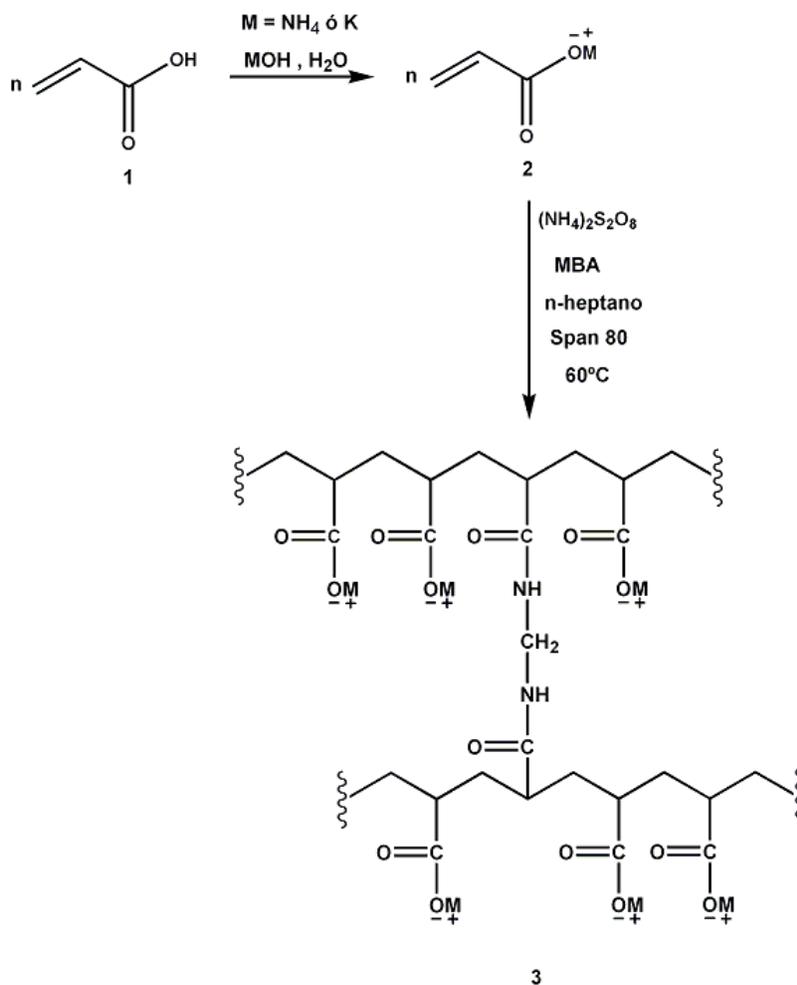
**Figura 8. Proceso de liberación de un fertilizante. A. Granulo recubierto; B. El agua penetra a través de los microporos de la cubierta; C. Disuelve los nutrientes formando una solución concentrada; D. Se inicia la liberación controlada de los nutrientes.**

# Capítulo 2

## Objetivo

### 2.1 Objetivo general

Sintetizar por primera vez un poliacrilato mixto de dos cationes, el poliacrilato mixto de amonio-potasio, además de sintetizar el poliacrilato de amonio **3**, utilizando como materia prima ácido acrílico **1**; para lo cual se propone la siguiente ruta sintética:



Esquema 1. Ruta sintética.

En esta ruta de síntesis se plantea efectuar la reacción ácido-base entre el ácido acrílico **1** y los hidróxidos de amonio y potasio, para formar los acrilatos **2** correspondientes del ácido acrílico **1**, los cuales se someterán a una reacción de polimerización utilizando persulfato de amonio como iniciador del proceso por radicales libres y *N,N'*-metilenbisacrilamida (MBA) como agente de entrecruzamiento, para finalmente obtener el poliacrilato de amonio **33** (PAm) y el poliacrilato mixto de amonio-potasio **35** (PAmK).

## 2.2 Objetivos particulares

1. Realizar la síntesis del PAm y PAmK en la Facultad de Química de la UNAM y evaluar su uso como suministros de agua y fuentes de nitrógeno y potasio en el cultivo de acelga, en las instalaciones del proyecto de hidroponía de la Universidad La Salle A.C..
2. Estudiar la reacción de polimerización del ácido acrílico **1** empleando persulfato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  como iniciador del proceso por radicales libres y MBA como agente de entrecruzamiento.
3. Determinar si mediante la reacción de deshidratación del ácido láctico **4**, se puede obtener el ácido acrílico **1**, el cual se utiliza como materia prima en la reacción de polimerización, para la obtención de los poliacrilatos **3**. Purificar y caracterizar el producto por métodos espectroscópicos.



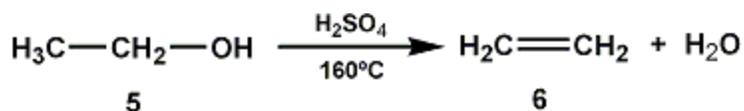
Esquema 2. Reacción de deshidratación del ácido láctico.

# Capítulo 3

## Antecedentes

### 3.1 Deshidratación de Alcoholes

La deshidratación de alcoholes es un método común de obtención de alquenos. La palabra *deshidratación* significa literalmente “pérdida de agua”. Requiere de un catalizador ácido para protonar el grupo hidroxilo del alcohol y convertirlo en un buen grupo saliente. Por ejemplo el etanol **5** reacciona con el ácido sulfúrico a 160 °C y genera el etileno **6** (Esquema 3).

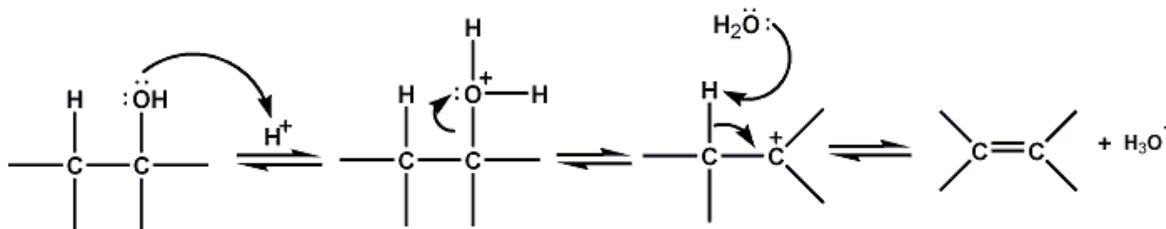


Esquema 3. Reacción de deshidratación del etanol **5**.

El ácido sulfúrico concentrado y/o el ácido fosfórico concentrado son los ácidos usados con más frecuencia en las deshidrataciones de los alcoholes.

La deshidratación es reversible y en la mayoría de los casos la constante de equilibrio no es grande. Para desplazar el equilibrio hacia la derecha, se elimina uno o los dos productos según se forman, bien destilando los productos de la mezcla de reacción o añadiendo un agente deshidratante para eliminar el agua.

La deshidratación de los alcoholes generalmente se produce por mecanismo E1 (Esquema 4).



Esquema 4. Mecanismo de la reacción de deshidratación de alcoholes.

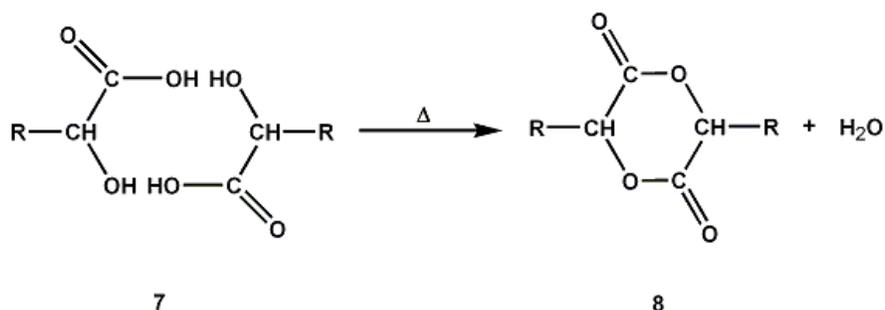
Como el paso limitante de la rapidez es la formación de un carbocatión, la facilidad de deshidratación sigue el mismo orden que la facilidad de formación de carbocationes:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ . Pueden producirse reordenamientos para dar lugar a carbocationes más estables.

Si se pueden formar dos o más alquenos por la desprotonación de un carbocatión, generalmente predominará el alqueno más sustituido (regla de Zaitsev).<sup>[10]</sup>

### 3.1.1 Los hidroxiácidos

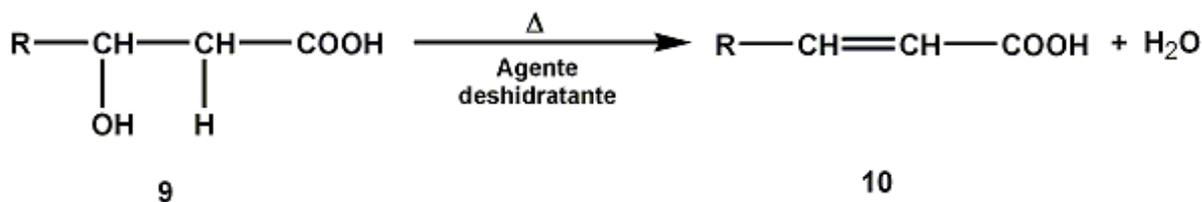
Son compuestos que contienen un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo, son sustancias muy reactivas, comportándose como alcoholes o como ácidos; pero además, cuando estos dos grupos están cercanos, sufren deshidratación y la estructura del producto obtenido depende de la posición del grupo  $-OH$  con respecto al  $-COOH$ .

Cuando dos moléculas de un  $\alpha$ -hidroxiácido **7** se calientan, se pierde agua, formándose un diéster cíclico, llamado lactida **8** (Esquema 5).



Esquema 5. Reacción de deshidratación de un  $\alpha$ -hidroxiácido **7**.

Los  $\beta$ -hidroxiácidos **9**, por calentamiento y en presencia de un agente deshidratante, pierden agua y dan ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados **10** (Esquema 6).<sup>[11]</sup>



Esquema 6. Reacción de deshidratación de un β-hidroxiácido 10.

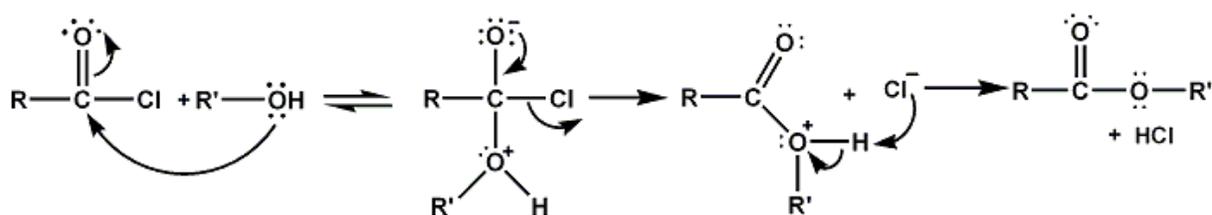
### 3.1.2 Los alcoholes como nucleófilos y electrófilos.

Una de las razones por la que los alcoholes son intermediarios químicos versátiles es porque reaccionan tanto como nucleófilos y como electrófilos.

El enlace O–H se rompe cuando un alcohol reacciona como nucleófilo; por el contrario, cuando un alcohol reacciona como electrófilo, es el enlace C–O el que se rompe.

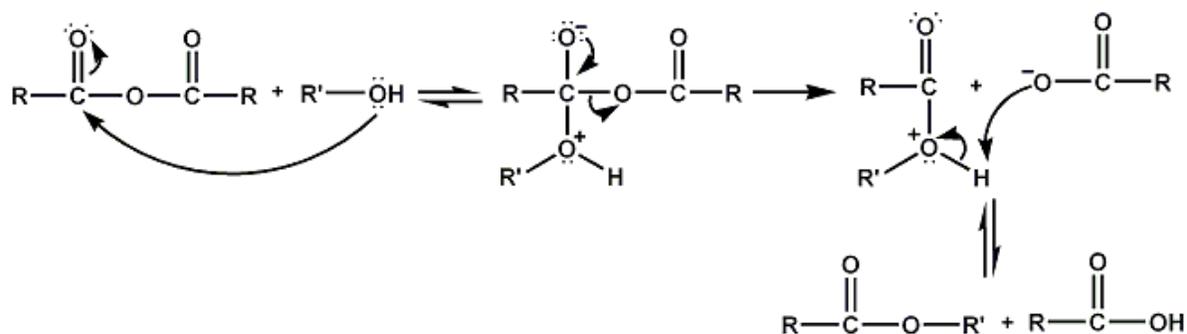
Cuando un alcohol actúa como nucleófilo, éste puede reaccionar con ácidos carboxílicos y sus derivados, tanto en condiciones ácidas como en básicas. Por ejemplo:

Un alcohol reacciona rápidamente con un cloruro de ácido en una reacción exotérmica para dar lugar a un éster. Se ha de tener cuidado y mantener la temperatura baja, para evitar la deshidratación del alcohol (Esquema 7).



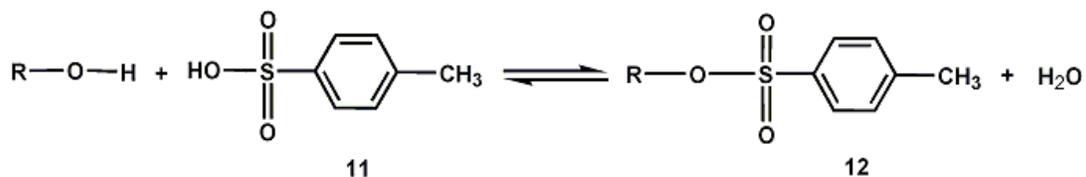
Esquema 7. Mecanismo de la reacción de esterificación usando un cloruro de ácido.

Los anhídridos de ácido no son tan reactivos como los cloruros de ácido. La reacción con un alcohol da lugar a un éster. Se puede observar cómo una de las dos subunidades de ácido del anhídrido se elimina como grupo saliente (Esquema 8).



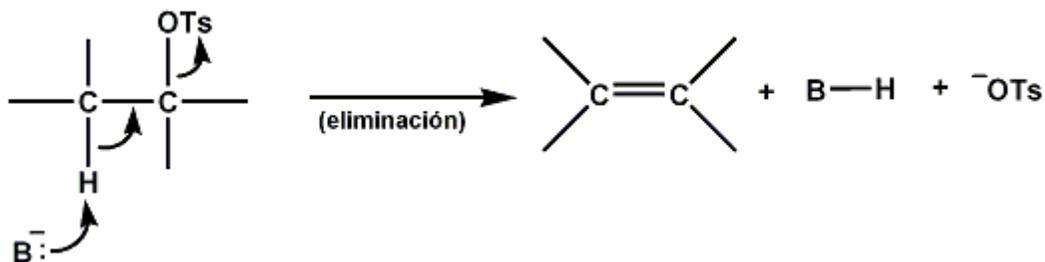
Esquema 8. Mecanismo de la reacción de esterificación usando un anhídrido de ácido.

Un éster tosilato **12** es el producto de la condensación de un alcohol con ácido p-toluensulfónico **11** (Esquema 9).



Esquema 9. Reacción de formación de un éster tosilato **12**.

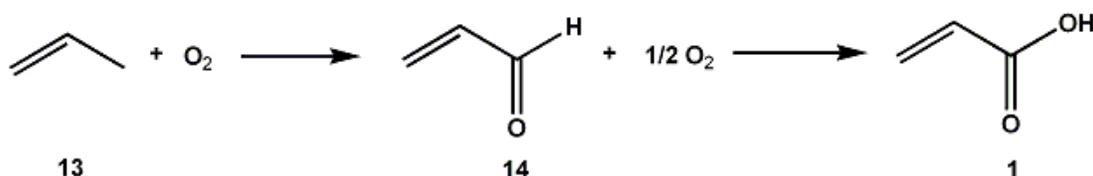
El grupo tosilato (OTs) es un excelente grupo saliente y los tosilatos de alquilo presentan reacciones de sustitución y eliminación (Esquema 10).<sup>[12]</sup>



Esquema 10. Mecanismo de eliminación del grupo tosilato.

### 3.2 Ácido Acrílico a partir de Ácido Láctico.

En la actualidad, la producción del ácido acrílico se lleva a cabo en la industria petroquímica por la oxidación del propileno **13**, en dos etapas. Primero se forma la acroleína **14** y después por una oxidación posterior se obtiene el ácido acrílico **1**. La producción a nivel mundial total es de más de 3 millones de toneladas por año (Esquema 11).



Esquema 11. Obtención del ácido acrílico **1** a partir de la oxidación del propileno **13**.

El alto precio del petróleo crudo promueve la investigación y el desarrollo en la producción de ácido acrílico a partir de nuevas materias primas con nuevas tecnologías. La deshidratación del ácido láctico para la producción de ácido acrílico es un proceso competitivo y ha atraído a muchos científicos e ingenieros para desarrollar nuevos procesos.

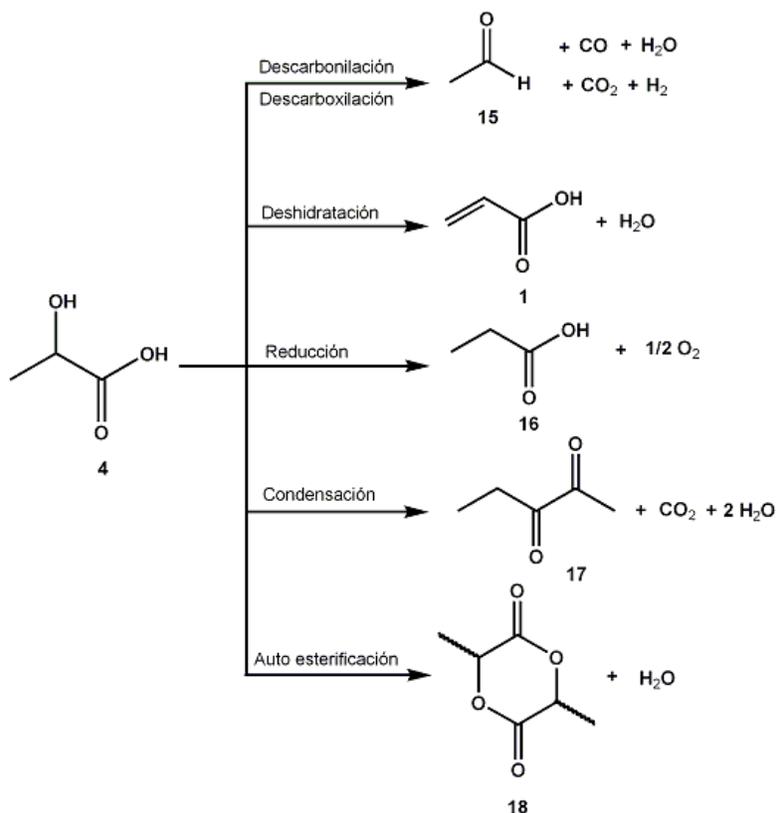
El ácido láctico se puede obtener por síntesis química o por vía fermentativa. En la actualidad se prefiere la vía fermentativa, debido a la necesidad de obtener ácido láctico ópticamente puro.

Debido al gran número de bacterias lácticas sólo son de interés los géneros que producen el ácido láctico en gran cantidad. Para la producción industrial de ácido láctico son de mayor importancia las bacterias lácticas homofermentativas, aquellas que sólo producen ácido láctico. Los mayores productores de ácido láctico pertenecen a las familias *Streptococcaceae* (géneros *Streptococcus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Aerobacter* y *Gemella*) y *Lactobacillaceae* (género *Lactobacillus*).

La principal desventaja de la producción por la vía fermentativa es el alto costo que presentan su aislamiento y purificación. Por esta razón las investigaciones se han enfocado en la disminución del costo de producción e incrementar la pureza óptica del ácido láctico obtenido.

El ácido láctico es considerado como una de las materias primas más importantes en la producción de polímeros biodegradables y otros compuestos con importantes aplicaciones, además de su uso tradicional en la industria de los alimentos.

Como tiene un grupo hidroxilo y una función ácido carboxílico en la misma molécula, el ácido láctico **4** tiene el potencial de transformarse en productos de mayor utilidad como el acetaldehído **15**, el ácido acrílico **1**, el ácido propanóico **16**, la 2,3 – pentanodiona **17** y el dilactido **18** (Esquema 12).



Esquema 12. Rutas de conversión del ácido láctico.

El ácido acrílico puede ser producido por la deshidratación catalítica del ácido láctico. A continuación, se mencionan algunos trabajos previos.

La conversión en fase vapor del ácido láctico a ácido acrílico se ha llevado a cabo en presencia de varios tipos de sales. La mezcla catalítica más efectiva fue  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con una proporción molar de 25:1. Se ha obtenido el ácido acrílico con un rendimiento del 54 %, a partir de una solución de ácido láctico al 10%, la cual pasa por un tubo con un flujo de 10 a 15 mL/hora a una temperatura de 400 °C. [13]

Se ha reportado un 58 % de rendimiento de ácido acrílico a 350 °C usando  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  sobre sílica/alúmina como catalizador con  $\text{NaHCO}_3$  con un pH ajustado. [14]

También se ha obtenido el ácido acrílico con un rendimiento del 43 % a 340 °C, cuando se emplea como catalizador el  $\text{AlPO}_4$  tratado con  $\text{NH}_3$ . En este proceso, se utiliza una solución de baja concentración de ácido láctico.

La formación de ésteres o de sales del ácido láctico antes de la conversión puede facilitar el proceso de deshidratación. Por ejemplo, se ha obtenido el 61 % de rendimiento de ácido acrílico usando el lactato de amonio, mientras que utilizando ácido láctico el rendimiento es sólo del 43 %. [15]

La principal reacción en competencia de la reacción de deshidratación, es la formación de los productos de auto-condensación, como una lactida, que posteriormente se descompone con facilidad en fragmentos como el monóxido de carbono, el acetaldehído y agua.

La sustitución previa del hidrógeno del grupo hidroxilo, podría utilizarse para mejorar el grupo saliente. [16,17]

## 3.3 Polímeros

Un polímero es una molécula de masa molecular elevada que está formada por muchas unidades más pequeñas (monómeros) que se van repitiendo, enlazándose unas a otras. El almidón, el ADN, la celulosa y las proteínas son ejemplos de polímeros naturales. Entre los muchos polímeros sintéticos están el nylon, el polietileno y la bakelita.

### 3.3.1 Reacciones de polimerización

Según sea la reacción a través de la cual se forman los polímeros se dividen en dos grandes grupos:

#### 3.3.1.1 Polímeros de adición

Se forman con reacciones del tipo (Esquema 13).



**Esquema 13. Reacción general de la polimerización de adición.**

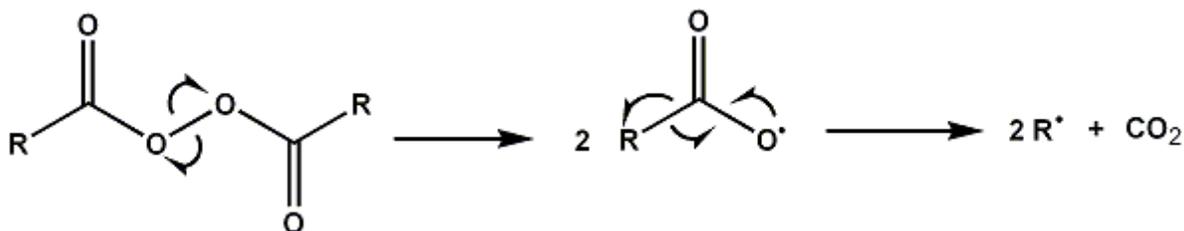
Donde el producto (A-B) conserva todos los átomos presentes en los dos reactivos (A + B). En la ecuación general, A y B son monómeros que reaccionan para formar el polímero. Cuando A = B, el resultado es un homopolímero. Cuando los dos monómeros son diferentes, el polímero es un copolímero. No es necesario que los dos componentes del copolímero estén presentes en cantidades equimolares.

También se les conoce como polímeros de crecimiento de cadena, ya que el crecimiento generalmente se produce en el extremo de una cadena. Los monómeros generalmente son alquenos y la polimerización implica adiciones sucesivas a los dobles enlaces.

Dependiendo del reactivo iniciador que se emplee, los polímeros de adición pueden obtenerse a través de:

### 3.3.1.1.1 Polimerización vía radicales libres

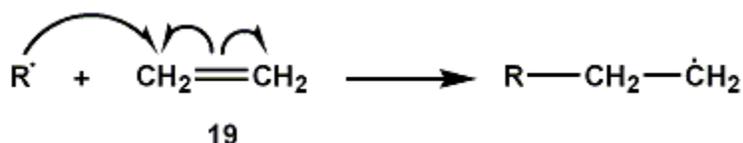
Este proceso involucra la formación de un radical libre como intermediario reactivo, es decir, los intermediarios que se forman en este tipo de reacciones es a través de una ruptura homolítica y no tienen carga. La formación de un radical libre se lleva a cabo a partir del iniciador (Esquema 14) ya sea por acción de la luz o por un aumento de la temperatura. Los iniciadores más comúnmente empleados son: peróxidos, persulfatos, compuestos azo o diazo. Un ejemplo de este tipo de polimerización es el que ocurre con el etileno **19**, del cual se obtiene el polietileno **20**.



Esquema 14. Formación de un radical libre a partir de un iniciador del tipo peróxido.

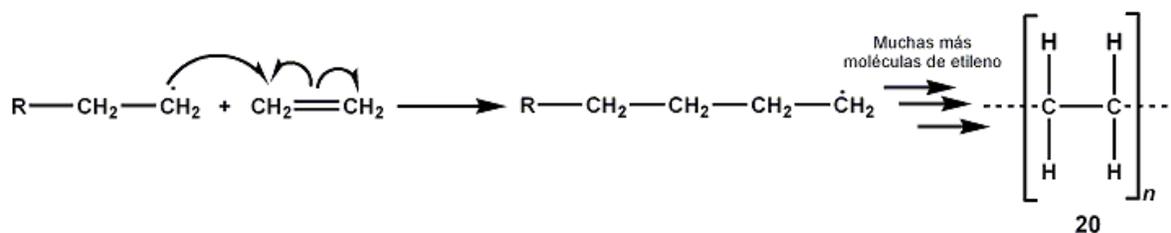
El mecanismo es el de una reacción en cadena y consta de tres etapas bien diferenciadas:

**Iniciación.** *El iniciador reacciona con el monómero para comenzar la cadena* (Esquema 15).



Esquema 15. Etapa de iniciación.

**Propagación.** Se adiciona otra molécula de monómero a la cadena polimérica (Esquema 16).



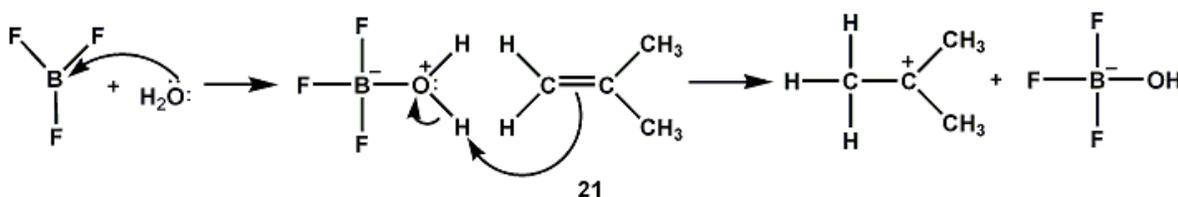
Esquema 16. Etapa de propagación.

**Terminación** la reacción en cadena se para, bien por el acoplamiento de dos cadenas o por la reacción con una impureza (como el oxígeno), o simplemente por agotamiento del monómero.

### 3.3.1.1.2 Polimerización catiónica

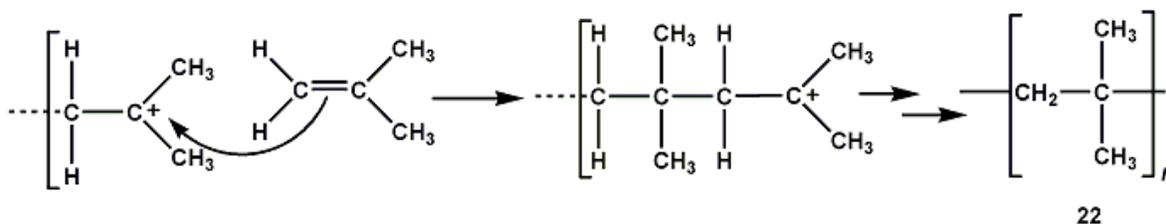
Se lleva a cabo con la participación de un carbocatión, y los compuestos que se emplean para la formación del iniciador son ácidos de Lewis, como el  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{SnCl}_4$ , con una base de Lewis, comunmente agua. Por ejemplo el polibutileno **22** se puede obtener mediante este tipo de polimerización, a partir del isobutileno **21**.

Pasos de iniciación: el catalizador protona al monómero, iniciando la cadena (Esquema 17).



Esquema 17. Pasos de iniciación.

Paso de propagación: se incorpora otra molécula de monómero a la cadena (Esquema 18).



Esquema 18. Pasos de propagación.

El proceso catiónico necesita un monómero que forme un carbocatión relativamente estable, cuando reaccione con el extremo catiónico de la cadena en crecimiento que constituye el paso de propagación.

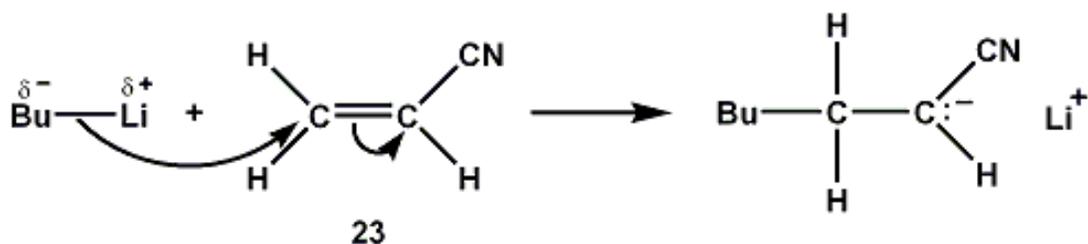
### 3.3.1.1.3 Polimerización aniónica

Tiene lugar a través de carbaniones como intermediarios. La polimerización aniónica efectiva requiere de un monómero que produzca un carbanión estabilizado cuando reaccione con el extremo aniónico de la cadena en crecimiento. Un buen monómero para la polimerización aniónica debería contener al menos un grupo electroattractor fuerte, como un grupo carbonilo, ciano o nitro.

Generalmente se inicia por la acción de un reactivo similar a un carbanión fuerte, como un reactivo organolítico o un reactivo de Grignard.

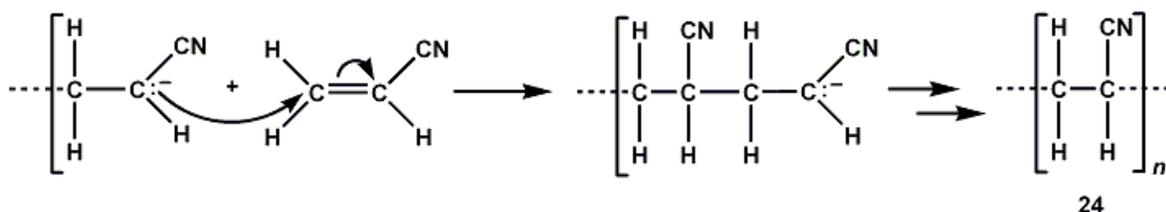
Un ejemplo de este tipo de polimerización es el que ocurre con el acrilonitrilo **23**, para la formación del poliacrilonitrilo **24**.

Paso de iniciación: el iniciador se adiciona al monómero para formar un anión (Esquema 19).



Esquema 19. Etapa de iniciación.

Paso de propagación: otra molécula de monómero se inserta en la cadena (Esquema 20).



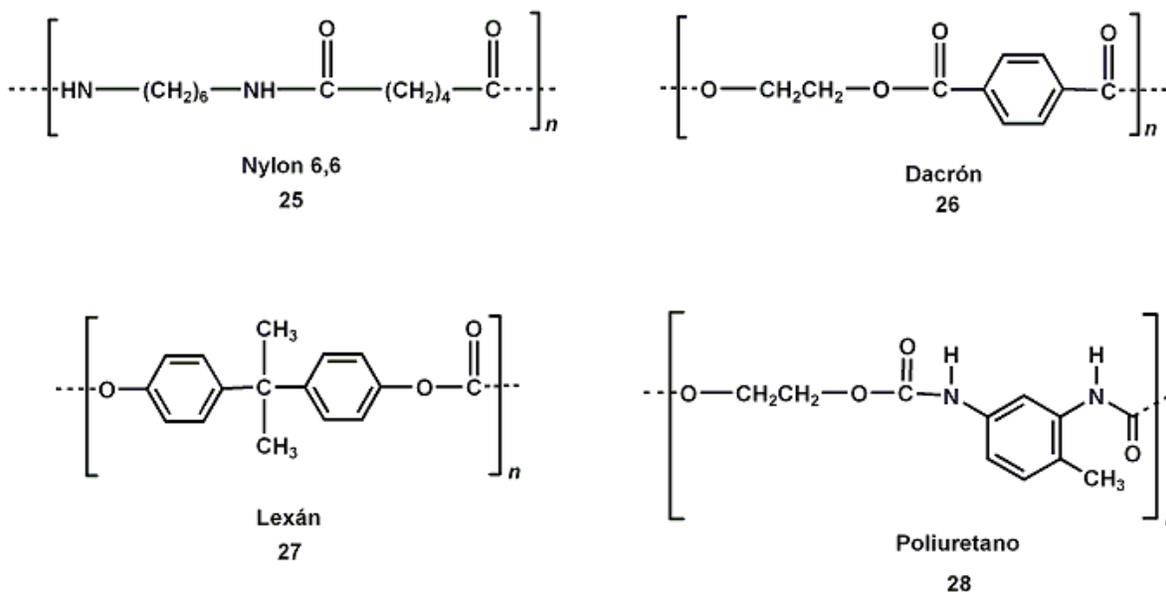
Esquema 20. Etapa de propagación.

### 3.3.1.2 Polímeros de condensación

Se preparan por la formación de un enlace covalente entre monómeros, acompañada por la pérdida de alguna molécula pequeña, como agua, un alcohol o un halogenuro de hidrógeno.

En una polimerización de condensación, cualquiera de las dos moléculas puede condensar, no necesitan estar en el extremo de la cadena. A estos polímeros a veces se les denomina *polímeros de crecimiento por pasos o etapas*, ya que cualquier par de moléculas de monómero puede reaccionar dando lugar a un paso en la condensación. Los polímeros de condensación más conocidos son las poliamidas, los poliésteres, los policarbonatos y los poliuretanos.

Las poliamidas generalmente se obtienen a partir de las reacciones entre diácidos y diaminas. La poliamida más frecuente es el Nylon-6,6 **25** [poli(hexametileno adipamida)]. El poliéster más frecuente es el Dacrón **26** [poli(tereftalato de etileno)], el cual se obtiene de la reacción entre el ácido tereftálico y el etilenglicol, se utiliza para hacer tejidos y cuerdas para los neumáticos. El Lexán **27** es un policarbonato que se obtiene a partir del diol denominado *bisfenol A*, el cual es un intermediario frecuente en la síntesis de poliésteres y poliuretanos, se utiliza en la formación de vidrios blindados y en los cascos para pilotos de motocicletas. Un poliuretano **28** se obtiene cuando un diol reacciona con un diisocianato, un compuesto con dos grupos isocianato. La espuma del poliuretano al enfriarse da lugar a un material esponjoso expandido de baja densidad, y con una gran capacidad como aislante térmico y amortiguador mecánico (Esquema 21).



Esquema 21. Ejemplos de polímeros de condensación.

### 3.3.2 Clasificación de los polímeros en base a su estructura

Los polímeros obtenidos con los mismos compuestos pueden tener distintas propiedades, de acuerdo a su proceso de formación. Esas diferencias de propiedades físicas son el resultado de diferencias en la *estructura* general de la cadena del polímero. Los tres principales tipos estructurales son:

#### 3.3.2.1 Polímeros Lineales.

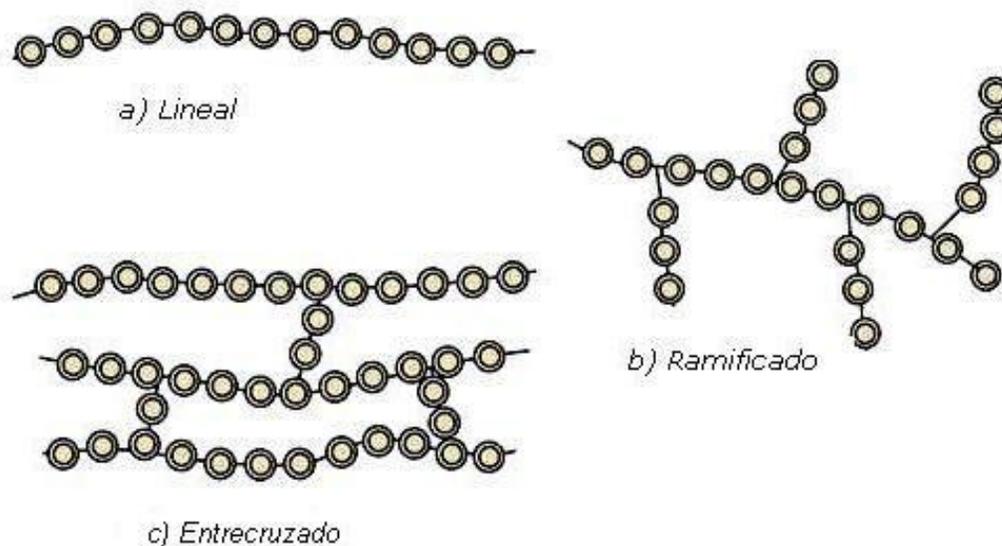
Tienen una cadena continua de unidades que se repiten. El conjunto de cadenas puede variar de aleatorias, hasta ordenadas. Los polímeros que pertenecen al extremo aleatorio se llaman amorfos, y los del extremo ordenado, cristalinos.

#### 3.3.2.2 Polímeros Ramificados.

Tienen ramificaciones que salen de la cadena principal. En general, al aumentar la ramificación se reduce la cristalinidad de un polímero y se alteran sus propiedades como por ejemplo la densidad.

#### 3.3.2.3 Polímeros Entrecruzados o de red.

Las cadenas en este tipo de polímero se unen entre sí por unidades de entrecruzamiento, que pueden ser largas o cortas y estar formadas por las mismas unidades repetitivas que la cadena principal u otras distintas. En general, el entrecruzamiento aumenta la rigidez, porque restringe el movimiento de las cadenas de polímero. <sup>[10,12]</sup>



**Figura 9. Clasificación de los polímeros con base a su estructura. a) Polímero lineal tiene una cadena continua; b) Polímero ramificado tiene ramificaciones relativamente cortas unidas con la cadena principal; c) Polímero entrecruzado tiene unidades de enlaces covalentes entre las cadenas.**

### 3.3.3 Técnica de polimerización en suspensión inversa.

El proceso de polimerización por suspensión inversa permite la obtención de polímeros hidrosolubles mediante la reacción de una solución monomérica acuosa dispersada, con ayuda de agitación, en un medio orgánico, en donde se forman gotas que se comportan como microreactores batch. El proceso recibe el nombre de suspensión inversa para diferenciarlo de la técnica tradicional, en donde los monómeros utilizados no son hidrosolubles y el agua se utiliza como medio continuo.

Al finalizar el proceso de polimerización se obtienen partículas sólidas de forma esférica. Esta forma se obtiene en las primeras etapas del proceso cuando las dos fases inmiscibles son agitadas a una velocidad alta.

Industrialmente la síntesis de superabsorbentes se prefiere llevar a cabo por los métodos tradicionales de masa y solución debido a su extensivo estudio, y a la obtención del polímero en forma de polvo se realiza por procesos de trituración y molienda. En dicho proceso las conversiones alcanzadas no son altas y existe pérdida de material debido a las manipulaciones a las cuales se somete.

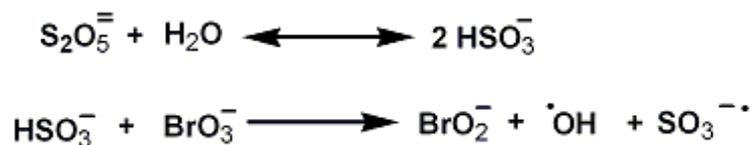
La nueva tendencia es llevar a cabo su obtención por el proceso de suspensión inversa, en el cual se puede presentar una mayor conversión del monómero y obtener el polímero con un tamaño deseado, por lo que se evitan etapas posteriores de transformación.

### 3.3.3.1 Tipos de iniciadores.

Se usan iniciadores completamente solubles en la fase de monómeros; el más usado es el persulfato de potasio, un iniciador de descomposición térmica. Este es un iniciador que forma radicales libres a partir de la molécula inicial por descomposición homolítica de los enlaces covalentes debido a la absorción de energía, en este caso de calor.

Otro tipo de iniciación muy empleado es el de formación de radicales mediante un par redox. Por lo general uno de los componentes contiene un electrón no apareado; durante la iniciación este electrón es transferido al otro compuesto (llamado el aceptor) presentándose una disociación de enlaces.

Un par redox utilizado frecuentemente es el conformado por el metabisulfito de sodio y bromato de potasio, cuya reacción se puede representar como (Esquema 22):



Esquema 22. Formación de radicales mediante un par redox.

### 3.3.3.2 Fase monomérica.

La fase de monómeros (acuosa) debe ser lo suficientemente insoluble en la fase continua (disolvente orgánico) para formar la dispersión. Las copolimerizaciones por esta técnica son habituales y se realizan mezclando monómeros similares o agregando agentes entrecruzantes.

Después de que se tiene la mezcla acuosa de monómeros e iniciador completamente homogénea, se agrega al medio de polimerización, adicionándose lentamente por goteo para que no se vayan a presentar aglomeraciones en el sistema. Este medio de polimerización contiene la fase continua, que se encuentra por lo general a la temperatura de reacción.

### 3.3.3.3 Fase continua.

Con el fin de formar la dispersión inicial y debido a que se trabaja con monómeros solubles en agua se selecciona como fase continua un disolvente orgánico que tenga una solubilidad muy baja en esta, por eso se prefiere el uso de hidrocarburos aromáticos o alifáticos. Los más utilizados son el n-heptano y el tolueno los cuales presentan solubilidades a 15 °C de 0.005 y 0.05 g por 100 mL de agua respectivamente.

Durante la polimerización las gotas de monómero tienden a formar una dispersión estable hasta que la reacción llega a una etapa donde se vuelven pegajosas (debido a la existencia de polímero dentro de ellas) y forman agregados.

Esta dispersión de partículas parcialmente polimerizadas debe mantenerse durante el período de reacción, y para esto se agrega un estabilizante de suspensión que previene la aglomeración. El estabilizante más utilizado es de tipo tensoactivo, que debido a su estructura puede darle cierto tipo de estabilización a la gota. En la suspensión inversa, los tensoactivos más utilizados son los ésteres derivados del sorbitán (derivado de la deshidratación del sorbitol) denominados Span, donde los más importantes son el 60 y 80 (monoestearato y monooleato).

[18,19]

### 3.3.4 Técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo

#### 3.3.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo nos permite obtener información de los grupos funcionales presentes en la molécula; pues dependiendo de los átomos presentes en el enlace, así como del tipo de enlace, la frecuencia de vibración al someterlos a la energía infrarroja es diferente.

Dependiendo del modo obtención de los espectros se pueden distinguir distintas técnicas entre las que destaca la reflectancia total atenuada (ATR).

La espectroscopía por Reflectancia Total Atenuada (ATR) se basa en el comportamiento del haz de radiación IR en un prisma con índice de refracción alto. Bajo estas condiciones el haz IR se refleja de forma total en la superficie interna del prisma procurando una onda de evanescencia por encima de esta. La interacción de la onda evanescente (radiación electromagnética) con la muestra resulta en un espectro de absorbancia.



Figura 10. Reflectancia Total Atenuada (ATR)

Se recomienda entonces este tipo de técnica FTIR con ATR por su limpieza, fácil uso así como la no destrucción de muestra para esta aplicación. <sup>[20]</sup>

### 3.3.4.2 Determinación de amoníaco en sus sales

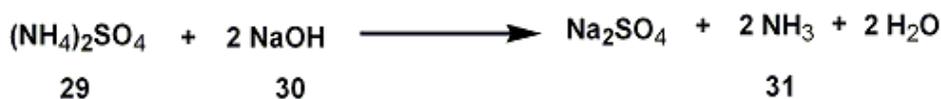
Los dos factores principales que influyen en la selección del método para determinar el amoníaco, son la concentración y la presencia de interferencias. Se pueden utilizar una técnica colorimétrica ó un método de titulación.

#### A. Método del azul de indofenol.

En un medio alcalino y en presencia de nitroprusiato de sodio, que actúa como catalizador, los iones amonio tratados por una solución de hipoclorito de sodio y fenol dan el azul de indofenol el cual puede ser cuantificado por una determinación colorimétrica.

#### B. Método de Kjeldahl.

Las titulaciones ácido-base se pueden aplicar para la determinación de nitrógeno mediante la titulación de amoníaco con un ácido fuerte. El procedimiento depende del estado de oxidación del nitrógeno en el compuesto que se va a analizar. Si el nitrógeno esta presente como sal de amonio **29**, su estado de oxidación es de -3 y el amoníaco **31** se puede liberar con la adición de una base fuerte **30** (Esquema 23).



Esquema 23. Reacción de desprendimiento de amoníaco **31**.

El amoníaco así desprendido se destila cuantitativamente y se absorbe en un volumen conocido de una solución ácida valorada; por titulación del ácido no neutralizado se calcula la cantidad de amoníaco desprendido.

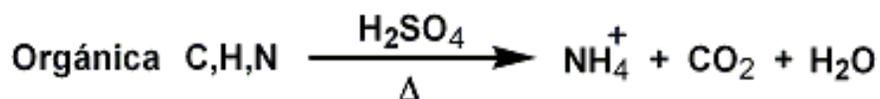
En este método se emplea un sistema como el que se muestra en la siguiente figura. La forma especial de la alargadera evita que pequeñas gotas de la solución cáustica, arrastradas durante la ebullición, pueda pasar al refrigerante falseando los resultados.



Figura 11. Sistema de desprendimiento de amoníaco 31.

Los cálculos se efectúan teniendo en cuenta: el peso de la muestra, los volúmenes de ácido y de hidróxido de sodio valorados, así como el miliequivalente de la sal de amonio que se dosifica; los resultados se pueden expresar en términos de N o de  $\text{NH}_3$ .

Pero si el nitrógeno se encuentra unido al carbono de compuestos orgánicos (proteínas, etc.) el amoníaco no se desprenderá con facilidad al calentar el compuesto con una base fuerte. Se requiere un tratamiento más drástico para romper el enlace carbono-nitrógeno. En 1883, Kjeldahl sugirió un tratamiento preliminar del compuesto nitrogenado empleando ácido sulfúrico concentrado caliente. El material orgánico se deshidrata, el carbón se oxida a dióxido de carbono y el nitrógeno se convierte en amonio (Esquema 24).



Esquema 24. Digestión de Kjeldahl.

Entonces la adición de una base fuerte libera el amoníaco, el cual se puede absorber y determinar su concentración por medio de una titulación como se menciono anteriormente. <sup>[21, 22]</sup>

### 3.4 Cultivo de acelga con hidroponia.

Los cultivos hidropónicos o hidroponia pueden ser definidos como la ciencia del crecimiento de las plantas sin utilizar el suelo, aunque usando un medio inerte, a los cuales se añade una solución de nutrientes que contiene todos los elementos esenciales para el crecimiento y desarrollo normal de una planta. Puesto que muchos de estos métodos hidropónicos emplean algún tipo de medio de cultivo, se les denomina a menudo “cultivo sin suelo”, mientras que el cultivo cuando se emplea solamente agua sería el verdadero cultivo hidropónico.



**Figura 12. Hidroponia con o sin sustrato. a) Cultivo de pepino, usando como sustrato una mezcla de agrolita y vermiculita; B) Cultivo de lechuga, sin el uso de ningún sustrato.**

#### 3.4.1 Sustrato.

El sustrato o medio de crecimiento tiene la función de proporcionar las condiciones para que las plantas se sostengan, absorban el agua y los nutrientes, impidan el paso de la luz hacia el sistema radical y permitan el intercambio de gases con las raíces. Algunos ejemplos de estos sustratos son: grava, arena, turba, vermiculita (silicato de aluminio con la estructura de la mica que contiene magnesio y fierro), agrolita (material volcánico natural con propiedades semejantes a la arena), piedra pómez y aserrín.

### 3.4.2 Solución Nutritiva

En los cultivos hidropónicos todos los elementos esenciales se suministran a las plantas disolviendo las sales fertilizantes en agua. Estas sales deberán tener una alta solubilidad, puesto que deben de permanecer en solución para que puedan ser utilizadas.

**Tabla 5. Sales fertilizantes utilizadas en cultivos hidropónicos.**

Nombre	Fórmula	Aporta
Fosfato monobásico de amonio	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	N, P
Sulfato de magnesio	$\text{MgSO}_4$	Mg, S
Nitrato de calcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Ca, N
Nitrato de potasio	$\text{KNO}_3$	K, N
Nitrato de amonio	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	N
Sulfato ferroso	$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	S, Fe
Sulfato de manganeso	$\text{MnSO}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	Mn
Ácido bórico	$\text{H}_3\text{BO}_3$	B
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	Cu
Sulfato de zinc	$\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	Zn

### 3.4.3 Conductividad Eléctrica

La conductividad es la medida de la capacidad que tiene una sal para conducir la corriente eléctrica. Las soluciones nutritivas contienen especies iónicas que llevan cargas y por lo tanto poseen esta habilidad. La medición de la conductividad eléctrica de una solución nutritiva tiene una relación directa con la cantidad de materiales sólidos disociados que están disueltos en ella.

La conductividad eléctrica se expresa en milimhos (mmhos) o milisiemens (mS) por centímetro. La conductividad eléctrica no establece ninguna diferencia entre los elementos presentes en la solución, tan sólo es un indicador general de la concentración total de todos los elementos presentes.

Por lo general, una solución de nutrientes puede tener una conductividad eléctrica de 1.5 a 3.0 mS/cm, dependiendo de las concentraciones de cada elemento presente.<sup>[3]</sup>

### 3.4.3 Acelga.

Una de las hortalizas más populares y más nutritivas que podemos encontrar en el mercado es la acelga. De origen mediterráneo, esta planta de hojas verdes destaca por su gran cantidad de componentes beneficiosos para el organismo. Es una planta bianual, que no forma raíz o fruto comestible. Las hojas constituyen la parte comestible, esta pueden ser ondulada y/o arrugada.



**Figura 13. Cultivo de acelga.**

La Acelga es una hortaliza de clima frío pero tolera tanto heladas como temperaturas altas y en México se puede explotar todo el año. La temperatura requerida para su germinación es de 10 a 25°C.

Es una verdura de hoja sumamente nutritiva, suele conocerse más por su uso culinario, que por sus valores nutricionales. Tiene muy bajo aporte calórico y es muy rica en minerales, contiene hierro, calcio, fósforo, magnesio, es muy rica en pro vitamina A y también en vitaminas del complejo B y vitamina C. <sup>[23]</sup>

## Capítulo 4

### Hipótesis

Es posible obtener el poliacrilato **3** de amonio (PAm) y el poliacrilato mixto de amonio-potasio (PAmK), mediante una reacción de polimerización, utilizando como materia prima el ácido acrílico **1**. Para cada poliacrilato se realizara un reacción de polimerización, en la cual se empleara persulfato de amonio como iniciador del proceso de radicales libres y MBA como agente de entrecruzamiento. Las condiciones de reacción se establecerán en base a estudios previos encontrados en la literatura.

- Temperatura de reacción
- Tiempo de reacción
- Cantidad de iniciador
- Cantidad de sustratos
- Cantidad de agente de entrecruzamiento
- Disolvente para la fase continua

Para llevar a cabo la síntesis de los poliacrilatos **3**, se requiere de un monómero, que en este caso es el ácido acrílico **1**, el cual se tratará de sintetizar mediante la reacción de deshidratación del ácido láctico **4**.

Para conocer si es factible utilizar el PAm y el PAmK como fuentes de agua así como una fuente de nitrógeno y potasio los cuales son elementos esenciales para el crecimiento de las plantas. Se cultivaran acelgas mediante la técnica de hidroponia, utilizando los poliacrilatos sintetizados.

# Capítulo 5

## Análisis de Resultados

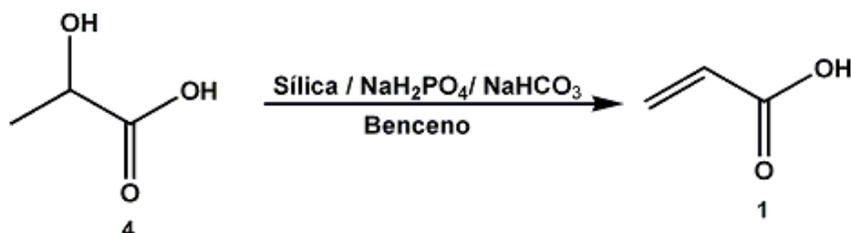
### 5.1 Síntesis de ácido acrílico.

Se estudiaron diferentes condiciones de reacción para sintetizar el ácido acrílico mediante la deshidratación del ácido láctico. En la tabla 6 se muestran los experimentos más representativos de cada una de las condiciones probadas y sus resultados.

**Tabla 6. Condiciones probadas para la reacción de deshidratación del ácido láctico.**

Método	Materia Prima	Catalizador	Condiciones de reacción	Producto
Química Verde	$6.67 \times 10^{-3}$ mol de AL	0.8 mL de APF	T y P ambiente, Agitación manual 8 minutos	Sólido blanco.
Dean-Stark	0.056 mol de AL	2.5 mL de APF y 3 g de zeolita	$T \leq 70$ °C, Presión normal, benceno seco, 5 horas.	Líquido amarillo su Rf es menor al del ácido acrílico por CCF.
Microondas	0.056 mol de AL	0.25 mL de APF	Agitación manual, 1 minuto	Líquido amarillo muestra un Rf menor al del ácido acrílico por CCF.
Microondas	0.056 mol de AL	$3.22 \times 10^{-3}$ mol de ácido p-toluensulfónico y 0.5009 g de zeolita	Agitación manual, 1 minuto	Líquido amarillo se queda retenido en el punto de aplicación por CCF
Horno de Carius	0.056 mol de AL	2 mL de APF	$T \geq 200$ °C, Alta presión, 20 minutos	Líquido café, en la CCF se observa una mezcla compleja.

Con base en los resultados de los experimentos previos y la información recopilada de algunos trabajos se propuso la siguiente reacción (Esquema 25) para llevar a cabo la deshidratación del ácido láctico:



Esquema 25. Síntesis del ácido acrílico 1.

El catalizador que se utilizó se preparó de acuerdo a lo descrito en la literatura <sup>[14]</sup> donde se menciona que una catálisis muy ácida lleva a la formación de otros productos y por lo tanto a un bajo rendimiento en la formación del ácido acrílico. De acuerdo a lo anterior, se eligió sílica gel como soporte, fosfato monobásico de sodio como el catalizador y bicarbonato de sodio como base.

Para ayudar a desplazar el equilibrio hacia la formación del producto de deshidratación, se formó el azeótropo benceno-agua, el cual destila a una temperatura de 69 °C, se colectó en una trampa de Dean-Stark. Al finalizar el experimento se tenían aproximadamente 1.6 mL de azeótropo.

El producto fue un líquido ligeramente amarillo, el cual se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo. El rendimiento obtenido en esta reacción fue de 25 %.

En el espectro de infrarrojo (Espectro 1) se observaron las señales que se indican y asignan en la tabla 7, con base a las cuales es posible identificar los grupos funcionales presentes en la molécula. El espectro se realizó con la técnica de película.

Tabla 7. Espectroscopia de IR del ácido acrílico.

Vibración	cm <sup>-1</sup>
O – H del COOH v	3424
C – H de C sp <sup>2</sup> v <sub>s</sub>	2988
C = O v	1722
C = C v	1636
C – O v	1127

La banda que aparece en 3424 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones del enlace oxígeno-hidrógeno del ácido carboxílico. Así mismo la banda en 2988 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones del enlace carbono-hidrógeno de un carbono sp<sup>2</sup>. La señal en 1636 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración carbono-carbono de carbonos sp<sup>2</sup> lo que confirma la presencia de un doble enlace en la molécula y con esto se comprueba que la reacción se llevó a cabo. En 1722 cm<sup>-1</sup> se presenta una banda, correspondiente a la vibración del enlace carbono-oxígeno del carbonilo del ácido carboxílico; finalmente la banda que aparece en 1127 cm<sup>-1</sup> pertenece a la vibración del enlace carbono-oxígeno del mismo grupo carbonilo.

Al observar este espectro se puede suponer que el compuesto no está totalmente puro o que pueda tener agua, esto basado en el hecho de que las bandas más representativas no presentan la intensidad que las caracteriza.

El interés por nuestra parte en realizar este estudio, es debido a que el ácido acrílico es la materia prima que se utiliza en la síntesis de los poliacrilatos, los cuales tienen muchas aplicaciones y en particular en el área de la agricultura.

Es importante comentar que este no fue el único experimento que se realizó en la síntesis de ácido acrílico a partir de ácido láctico, pero sí fue el que mostró los mejores resultados. Se podría optimizar esta reacción en estudios posteriores.

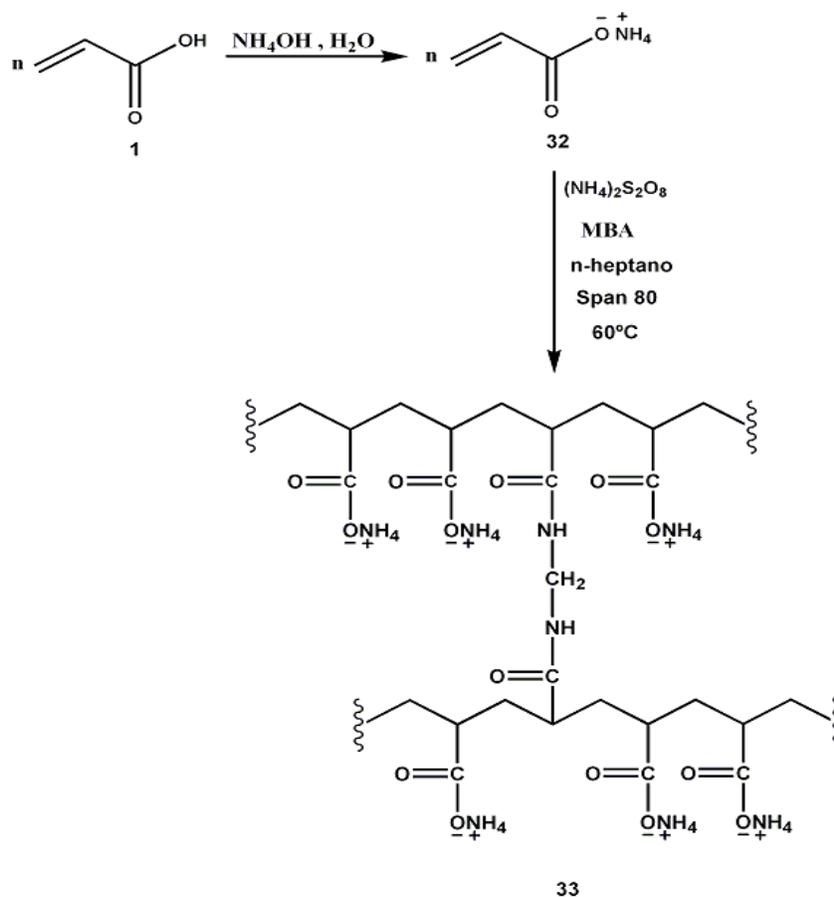
## 5.2 Síntesis del PAm por el método de suspensión inversa.

Las condiciones de reacción que se emplearon en la síntesis del PAm, fueron seleccionadas con base a condiciones ya descritas en la literatura, y pensando en las aplicaciones que se le querían dar a este polímero.

Uno de los parámetros que afecta este comportamiento es la concentración del iniciador en la mezcla monomérica. Se ha observado que la capacidad de absorción disminuye al aumentar la concentración del iniciador; esto es debido a que al haber una mayor cantidad de radicales libres en el sistema, se ven afectadas las longitudes de las cadenas entre los entrecruzamientos, lo cual da como resultado que existan espacios libres más reducidos en la red polimérica.

Al aumentar el grado de neutralización del ácido acrílico también aumenta la capacidad de absorción. El comportamiento en cuanto a la concentración del agente de entrecruzamiento es el esperado, ya que al estar presente en mayor cantidad forma una red de polímero mucho más densa disminuyendo los espacios libres y esto se refleja en la absorción.

Tomando en cuenta estos factores, se plantearon las condiciones más apropiadas para la síntesis del PAm (Esquema 26) y a continuación se muestran los resultados obtenidos:



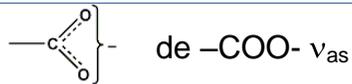
Esquema 26. Síntesis del PAm 33.

Como producto de la reacción de polimerización del acrilato de amonio se obtuvo éste como un sólido amorfo ligeramente amarillo. El rendimiento máximo obtenido con este método fue del 94 %.

En la caracterización de este compuesto sólido se empleó espectroscopía de infrarrojo, obteniendo la siguiente información:

En el espectro de infrarrojo (Espectro 2) fue posible asignar las señales que se muestran en la tabla 8, con base a las cuales es posible identificar los grupos funcionales presentes en la molécula. El espectro se realizó con la técnica de reflectancia ATR.

Tabla 8. Espectroscopia de IR del PAm.

Vibración	cm <sup>-1</sup>
Sal de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3189
C – H de CH <sub>2</sub> v <sub>as</sub>	2925
	1535
Sal de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1395
-CH <sub>2</sub> -	1314

La banda presente en 3189 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración del enlace nitrógeno-hidrógeno de la sal de amonio que se tiene en la molécula y se confirma su presencia con la banda que aparece en 1395 cm<sup>-1</sup>. Otra banda que confirma la existencia de esta sal, es la que aparece en 1535 cm<sup>-1</sup> que indica la vibración del enlace carbono-oxígeno del carboxilato. La banda que aparece en 2925 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración carbono-hidrógeno de los carbonos sp<sup>3</sup> de la cadena polimérica. La banda presente en 1314 cm<sup>-1</sup> corresponde a la cadena del polímero la cual tiene grupos polares terminales (los carboxilos).

### 5.3 Capacidad de absorción del PAm.

Uno de los objetivos de este trabajo es utilizar el PAm como una fuente de agua en cultivos, por esto es importante conocer sus capacidades de absorción.

Con este fin se diseñó un experimento en el laboratorio, con el cual se pudo determinar que porcentaje de absorción presenta el PAm. También se corroboró si la composición del agua afecta la capacidad de absorción del PAm, para esto se utilizó agua destilada y una solución rica en iones (que no es otra que la solución nutritiva que se utiliza en hidroponía).

Se observó que el agua remanente arrastraba gel que solo era visible al momento de filtrarla, por lo que se decidió filtrarla para evitar pérdidas. Una vez filtrado el gel se coloca en un frasco con tapa y se procede a pesarlo. El experimento se hizo cinco veces y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 9.

**Tabla 9. Resultados del porcentaje de absorción del PAm.**

<b>Agua con o sin sales</b>	<b>Peso promedio del PAm con agua [g]</b>	<b>Porcentaje de absorción</b>
Agua destilada	26.3925	2529 %
Solución rica en iones	23.2357	2222 %

En principio estos resultados muestran que el PAm sintetizado, presenta una alta capacidad de absorción, la cual es una propiedad deseable en nuestro polímero.

Se observa que el agua destilada, la cual no contiene sales disueltas, presenta una mayor absorción por parte del PAm con un porcentaje de absorción promedio de 2529 %. En cambio la solución rica en iones es absorbida en menor cantidad con un porcentaje de absorción promedio de 2222 %. Estos resultados muestran que la composición del agua si influye en la capacidad de absorción del PAm. Esto se debe a que existen interacciones electrostáticas entre el polímero y el agua que penetra en su estructura, por lo que al haber otros iones presentes en el agua estos interaccionan con el polímero lo que evita que entre una mayor cantidad de agua.

## 5.4 Porcentaje de amoníaco en el PAm.

Otro de los objetivos de este trabajo, fue el de emplear el PAm como fuente de nitrógeno en los cultivos. Por esta razón es importante conocer la cantidad de nitrógeno que esta presente en el PAm y establecer así la dosis más apropiada que se debe colocar en los cultivos dependiendo de sus necesidades.

El experimento que se realizó para conocer el contenido de nitrógeno en una muestra del PAm, se basa en la siguiente reacción (Esquema 27):



**Esquema 27. Reacción de desprendimiento de amoníaco 31.**

Donde se observa que se desprende amoníaco, el cual es destilado y absorbido en un volumen conocido de una solución de ácido valorada; posteriormente se titula el ácido no neutralizado y es así como se calcula la cantidad de amoníaco desprendido.

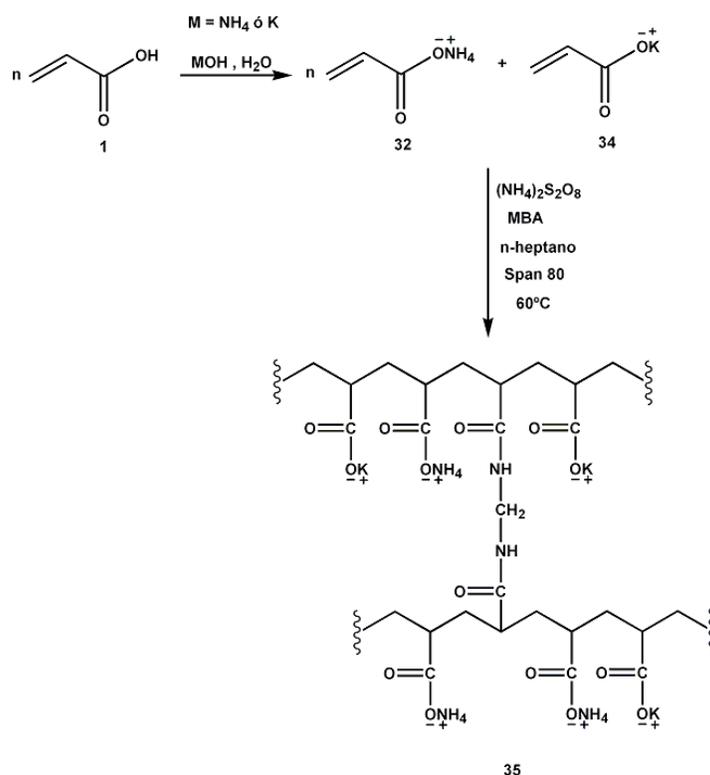
En nuestro caso se utilizó un equipo de destilación rápida marca LABONCO, el cual está diseñado para este tipo de determinaciones. Posteriormente se realizaron las titulaciones. El experimento se realizó por triplicado, obteniendo el siguiente resultado:

En 1 gramo de PAm se tiene 71% de  $\text{NH}_3$ .

Este porcentaje tan alto de amoníaco presente en el PAm puede ser a causa de un exceso en el momento de neutralizar el ácido acrílico y que durante la polimerización se quedara atrapado en la red polimérica que se formó.

## 5.5 Síntesis del PAmK por el método de suspensión inversa.

Para sintetizar el PAmK, las condiciones de reacción se establecieron en base a los factores que ya se mencionaron en el apartado 5.2 (Esquema 28). A continuación se presentan los resultados obtenidos:



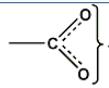
Esquema 28. Síntesis del PAmK 35.

Como producto de la reacción de polimerización del acrilato mixto de amonio-potasio se obtuvo un sólido amorfo de color blanco. El rendimiento máximo obtenido con esta técnica fue del 84 %, el cual es un rendimiento menor en comparación con el que se obtuvo en la síntesis del PAm, a pesar de que se utilizó la misma técnica bajo las mismas condiciones de reacción. Esto se puede deber a que al haber otro catión en el medio de reacción la solubilidad se vea afectada, con lo que las interacciones entre las moléculas no sean tan buenas, lo que se refleja en un menor rendimiento.

Para la caracterización de este sólido se empleó espectroscopía de infrarrojo, obteniendo la siguiente información:

En el espectro de infrarrojo (Espectro 3) se obtuvieron los siguientes datos, que son los más representativos para los grupos funcionales presentes en la molécula. El espectro fue obtenido por la técnica de reflectancia ATR.

**Tabla 10. Espectroscopia de IR del PAmK.**

Vibración	cm <sup>-1</sup>
Sal de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> v <sub>as</sub>	3196
Sal de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> v <sub>s</sub>	3038
C – H de CH <sub>2</sub> v <sub>as</sub>	2927
 de -COO <sup>-</sup> v <sub>as</sub>	1539
Sal de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1398
-CH <sub>2</sub> -	1315

Este espectro presenta dos bandas una en 3196 cm<sup>-1</sup> y otra en 3038 cm<sup>-1</sup>, las cuales se atribuyen a las vibraciones del enlace nitrógeno-hidrógeno de la sal de amonio, una de las razones por las cuales se pueden ver estas dos bandas es porque la molécula del PAmK es menos simétrica que la molécula del PAm, por esta razón al cambiar la simetría, se pueden activar algunas vibraciones que posiblemente no eran observables antes, así que la primera banda sería para una vibración de tipo asimétrica y la segunda de tipo simétrica. La banda que aparece en 1398 cm<sup>-1</sup> confirma la presencia de la sal de amonio.

La banda correspondiente a la vibración carbono-oxígeno del carboxilato aparece en 1539 cm<sup>-1</sup>, la banda que aparece en 2927 cm<sup>-1</sup> pertenece a la vibración carbono-hidrógeno de los carbonos sp<sup>3</sup>. Por último se observa una banda en 1315 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la cadena polimérica la cual tiene grupos polares terminales (grupos carboxilo). Como era de esperarse en el espectro de infrarrojo no se observa ninguna banda que pertenezca a la sal de potasio debido a que esta unido de manera electrostática al oxígeno del carboxilato y en su estructura no tiene ningún enlace que pueda vibrar y emitir una señal en el infrarrojo (en la región en la que se hizo la determinación).

## 5.6 Capacidad de absorción del PAmK.

Para nuestro estudio es importante conocer la capacidad de absorción que presenten los polímeros sintetizados, la cual también se hizo con el PAmK. En donde se analiza si la presencia del potasio hace alguna diferencia en la capacidad de absorción del PAmK. También se estudió el comportamiento que presenta en cuanto a la composición del agua que se absorbe, para esto se utilizó agua destilada y una solución rica en iones (la composición de esta solución es diferente a la que se utilizó con el PAm).

El experimento se realizó en las mismas condiciones que para el PAm y también se realizó cinco veces, en la tabla 11 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 11. Resultados del porcentaje de absorción del PAmK.**

<b>Agua con o sin sales</b>	<b>Peso promedio del PAmK con agua [g]</b>	<b>Porcentaje de absorción</b>
Agua destilada	36.3685	3534%
Solución rica en iones	29.7777	2876%

Con base en los porcentajes de absorción, se puede ver que la composición del agua también afecta la capacidad de absorción del PAmK, pues es mayor para el caso donde se utiliza agua destilada.

Además de que en el PAmK esta capacidad de absorción se ve más afectada en cuanto a la composición del agua, pues con la solución rica en iones se absorbe 1.22 veces menos agua.

Cabe destacar que a pesar de esto, el PAmK presenta una mayor capacidad de absorción frente al PAm pues absorbe 1.38 veces más agua destilada y 1.28 veces más solución rica en iones. Esto se puede deber a que el ión potasio (radio iónico 0.133 nm) es de menor tamaño que el ión amonio (radio iónico 0.143 nm) por lo cual ocupa menos espacio en la red polimérica del PAmK y por esta razón pueden entrar más moléculas de agua en la red polimérica. Esto muestra que la presencia del potasio en el PAmK si modifica su capacidad de absorción.

## 5.7 Porcentaje de amoníaco en el PAmK.

El objetivo de sintetizar el PAmK fue para determinar si serviría como suministro de agua, fuente de nitrógeno en forma de amonio y fuente de potasio en forma de iones  $K^+$ .

Se llevo a cabo la determinación de la cantidad de nitrógeno presente en el PAmK, mediante un experimento análogo al del PAm, utilizando el mismo equipo de destilación rápida y haciendo las titulaciones necesarias. De igual modo el experimento se realizó por triplicado, obteniendo como resultado que:

En 1 gramo de PAmK se tienen 25 % de  $NH_3$ .

Como era de esperarse el porcentaje de amonio presente en el PAmK es menor que en el PAm, debido a que en el PAmK además de tener amonio también se tiene dentro de su estructura iones potasio.

Es claro que si se quiere utilizar este poliacrilato en algún cultivo la cantidad que se debe poner, debe ser mayor para que el aporte de amonio sea igual a la del PAm.

## 5.8 Cultivo de acelgas utilizando PAm y PAmK, mediante la técnica de hidroponía.

Con la información obtenida hasta este momento acerca de los poliacrilatos sintetizados (PAm y PAmK), se planteó un experimento para analizar si en verdad podrían servir como fuentes de agua, nitrógeno y potasio para cultivos. Para lo cual se realizaron cultivos de acelga mediante la técnica de hidroponía.

Se eligió la técnica de hidroponía para realizar el experimento puesto que se puede controlar la cantidad y fuente de los nutrientes que se le suministran a las plantas, además este el hecho de que trabajar en un invernadero nos permite controlar la cantidad de agua de riego y conocer la variación de los factores ambientales que afectan el crecimiento de las plantas, tales como la temperatura y la humedad relativa.

### 5.8.1 Cantidad y técnica de aplicación del PAm y PAmK en el cultivo de acelga.

Un punto importante al momento de enriquecer un suelo con el uso de fertilizantes, es la cantidad que se debe usar así como la técnica que se empleara para aplicarlo. Esto depende de varios factores tales como: el tipo de cultivo que se realice, las condiciones climáticas y la calidad del suelo. Un mal uso de los fertilizantes puede ocasionar daños a las plantaciones y a sus raíces.

Es por esta razón que se propuso un experimento, mediante el cual se determinó la cantidad y forma como se aplicarían los poliacrilatos, en el cultivo de acelga. Se probaron dos métodos para colocar el PAm:

**Método A:** mezclar de forma manual el PAm con el sustrato.

**Método B:** concentrar el PAm en el surco que se hace para colocar la planta.

**Patrón:** cultivo hidropónico sin PAm.

En la tabla 12 se muestran los resultados del crecimiento de las hojas de acelga obtenidos para cada método:

**Tabla 12. Crecimiento de las hojas de acelga con los diferentes métodos y cantidades del PAm.**

[g] de PAm	Método A	Método B	Patrón
	Talla [cm]		
0	-	-	8.7
1	10.7	10.2	-
2	12.7	10.1	-
3	16.1	10.2	-

Con base en estos resultados, la mejor forma de colocar los poliacrilatos en las macetas es mediante el método A, pues bajo estas condiciones se observa un mayor crecimiento en las hojas de las acelgas para las tres condiciones que se plantearon.

En cuanto a la cantidad de PAm que se debe administrar a las plantas, los resultados muestran que con tres gramos se obtiene un mayor crecimiento, pero se debe de tomar en cuenta que estas acelgas ya tenían cierto tiempo de crecimiento por lo que sus requerimientos de nutrientes es mayor en comparación con las acelgas que estén recién plantadas. Por lo que se decidió probar con un gramo de PAm, pues aun con esta cantidad se observa un crecimiento mayor al de la acelga patrón.

### 5.8.2 Pruebas con PAm y PAmK en el cultivo de acelga.

Los resultados obtenidos anteriormente se pueden resumir de la siguiente manera: la cantidad de PAm que se utilizara para el cultivo de acelga será de un gramo y para el caso del PAmK en donde se esperaría tener la mitad de cada ion (amonio y potasio), se utilizaran dos gramos, además de que estos poliacrilatos se mezclarán manualmente con los sustratos, antes de sembrar las plantas.

Con el experimento anterior se puede determinar si estos poliacrilatos sintetizados en el laboratorio, pueden servir no solo como fuentes de agua, sino también como fuentes de nutrientes específicamente de nitrógeno y potasio.

Para confirmar esta hipótesis, se cultivaron 44 acelgas en un invernadero utilizando la técnica de hidroponia, de las cuales 20 se utilizaron para probar el PAm como fuente de nitrógeno y las otras 20 se utilizaron para probar el PAmK como fuente de nitrógeno y potasio. En cada caso se tuvieron dos patrones hidropónicos (el nitrógeno y el potasio, provenían de la solución nutritiva con la cual se regaban). Este experimento se siguió durante 7 semanas comenzando con el trasplante de las 44 acelgas las cuales ya tenían 3 semanas de crecimiento.

Para las últimas 4 semanas del experimento, se registraron las condiciones de temperatura y % de humedad relativa (durante el día y la noche). En la tabla 13 se muestra el promedio de los datos registrados a diferentes horas.

**Tabla 13. Resultados de temperatura y humedad relativa.**

Hora	Temperatura [°C]	Humedad Relativa [%]
12:00 a.m.	18.86	33.57
6:00 a.m.	17.21	38.43
12:00 p.m.	34.11	15.07
6:00 p.m.	27.39	18.43

De acuerdo a estos resultados, la temperatura máxima registrada fue de 34.11 °C y la temperatura mínima fue de 17.21 °C, como es de esperar el máximo porcentaje de humedad relativa que fue de 38.43 %, el cual se registro a las 6:00 a.m., hora en que la temperatura es mínima, en cambio, el mínimo porcentaje de humedad relativa que fue de 15.07 % se registro a las 12:00 p.m., cuando la temperatura es máxima. Estos datos son muy importantes, pues estas variables influyen en el desarrollo de las plantas.

También se registro la conductividad de las soluciones nutritivas que se utilizaron para regar las acelgas.

La solución nutritiva que no tiene ninguna fuente de nitrógeno, en la cual se utiliza PAm, presenta una conductividad de 1000 micromhos (microsiemens)/cm.

Mientras que la solución nutritiva que no contiene ninguna fuente de nitrógeno y potasio, con la cual se utiliza el PAmK presenta una conductividad de 400 micromhos (microsiemens)/cm.

### 5.8.3 Determinación de características físicas de las hojas de acelga.

Para realizar una observación comparativa de las plantas que crecieron con poliacrilatos, plantas que crecieron con solución nutritiva y plantas de tierra, se realizaron las determinaciones de características físicas como: la talla y el ancho de las hojas de acelga.

#### 5.8.3.1 Talla y ancho de la hoja de acelga.

La talla y el ancho de las hojas, son características físicas importantes para determinar si una planta tiene deficiencia de nitrógeno o potasio, pues estos elementos promueven el desarrollo de hojas y tallos. Los resultados obtenidos para diferentes muestras de acelga (dependiendo del tipo de cultivo), se muestran en la tabla 14 donde se representa la talla (ó altura) y ancho de las hojas a las 7 semanas después del trasplante.

**Tabla 14. Resultados de talla y ancho de hoja de diferentes muestras de acelga.**

Tipo de cultivo	Talla [cm]	Ancho de hoja [cm]
PAm	21.84	7.22
PAmK	22.54	7.94
Hidropónico	22.98	7.18
Tierra	20.30	7.10

En cuanto a la talla de las hojas, comparando únicamente los resultados de los cultivos con poliacrilatos, se observa que cuando se utiliza el PAmK el valor de la talla de la hoja que es de 22.54 cm, el cual es mayor comparado cuando se utiliza el PAm con una talla de hoja de 21.84 cm. Y lo mismo sucede en el caso del ancho de la hoja, donde una vez más se puede ver que utilizando el PAmK las hojas son más anchas, que cuando se emplea el PAm. Esto puede ser a causa de una deficiencia de nitrógeno o potasio, aunque esto solo se podría saber realizando algún experimento en el cual se cuantifique la cantidad de nitrógeno y potasio que tienen las hojas, pero esto quedara para otro trabajo.

Comparando ahora los dos poliacrilatos sintetizados con un sistema de cultivo hidropónico, (donde el nitrógeno y el potasio se suministran en forma de sales disueltas en agua), y el cultivo en tierra (fertilizada con humus de lombriz), se puede ver que las de mayor talla son las hidropónicas con un valor de 22.98 cm, pero no sucede lo mismo para el ancho de la hoja, pues en esta variable de crecimiento, las que presentan un valor mayor son las cultivadas con PAmK y la diferencia es significativa en comparación con los demás valores.

Es importante mencionar que durante las 7 semanas que se siguió este experimento, si se observaron algunos síntomas de deficiencia de nitrógeno por parte de las acelgas cultivadas con PAm y PAmK. Las hojas viejas de algunas acelgas presentaban un color verde-amarillo y posteriormente se secaban.

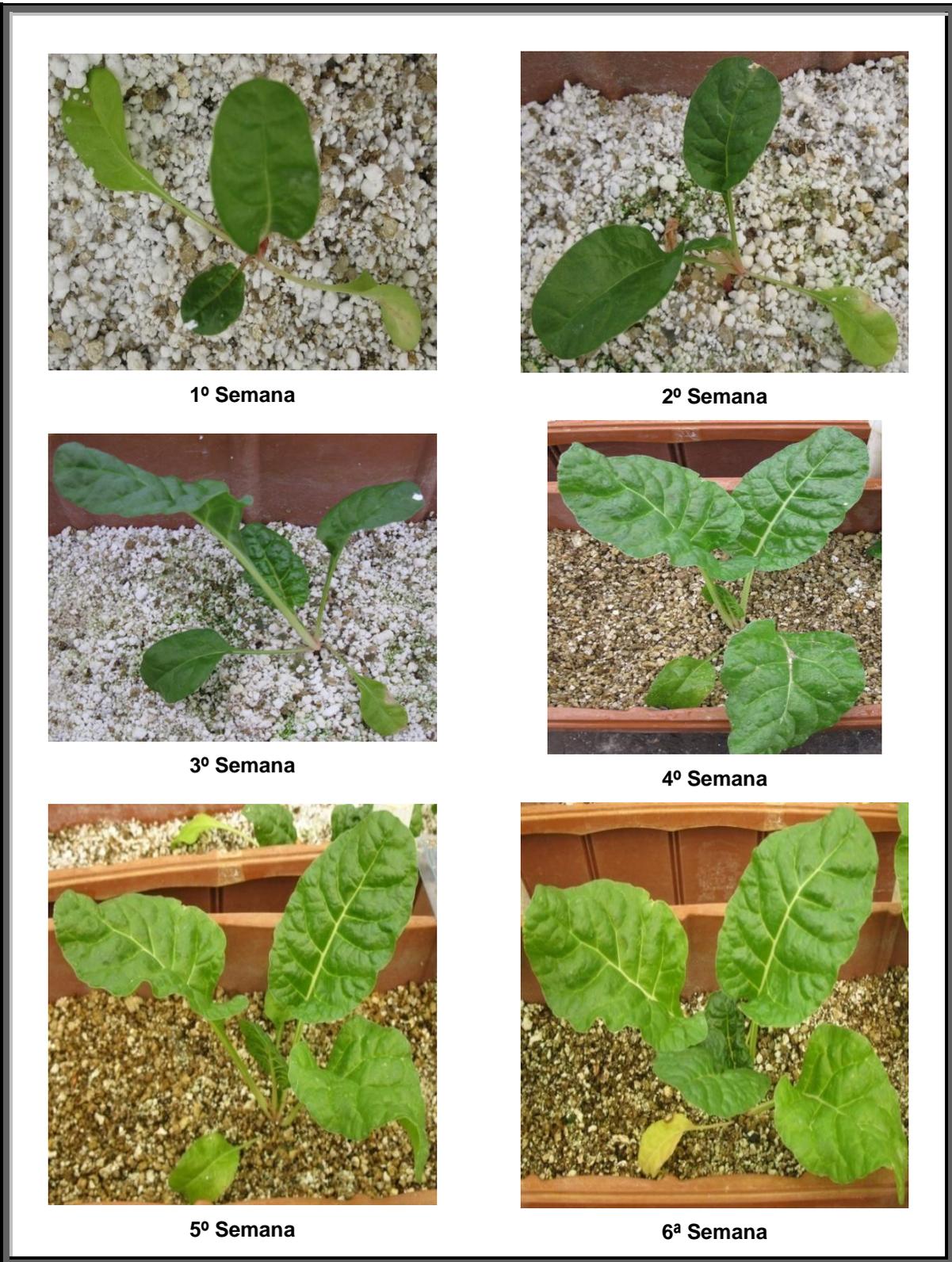


Figura 14. Crecimiento consecutivo de las acelgas con PAm.

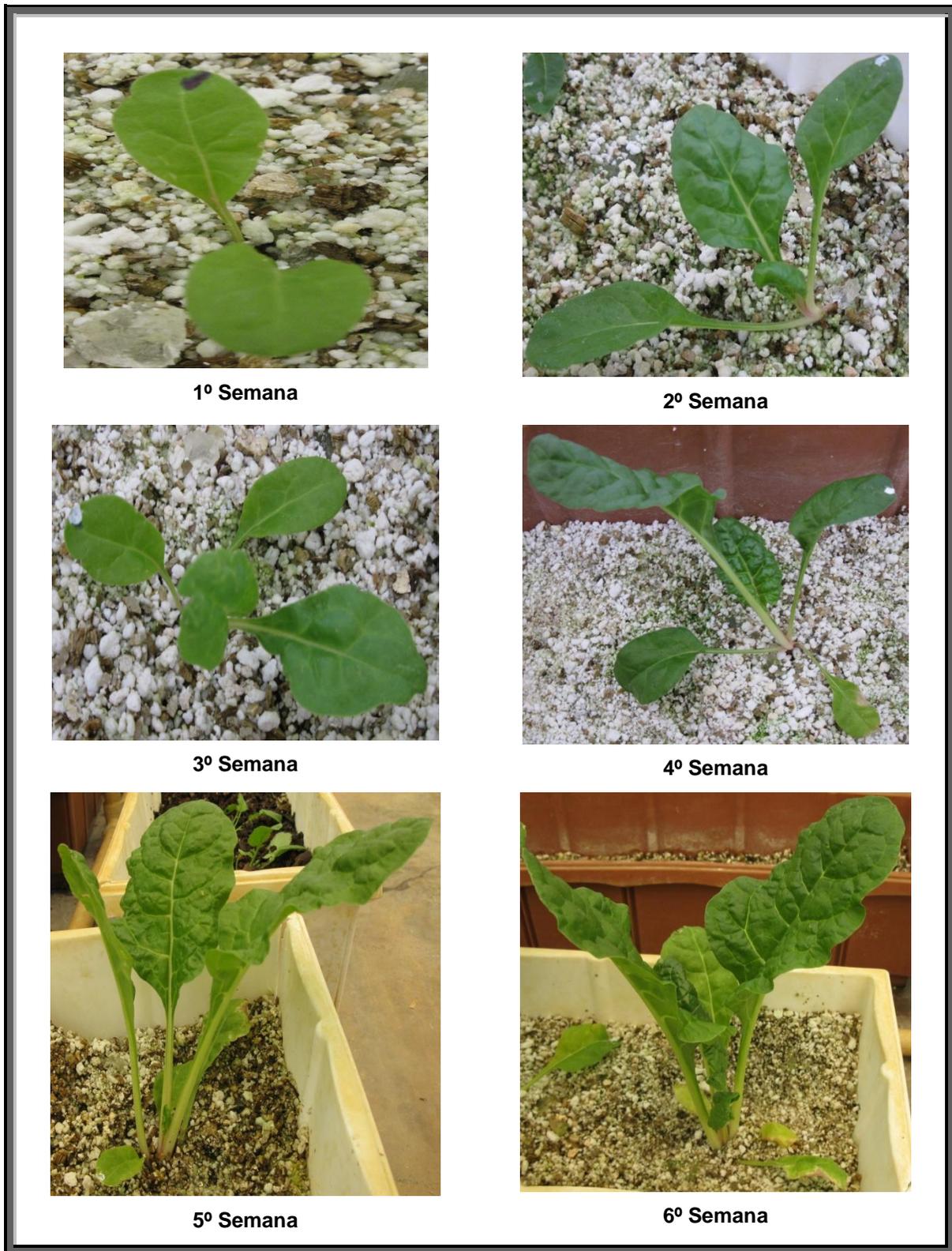


Figura 15. Crecimiento progresivo de las acelgas con PAmK.

# Capítulo 6

## Desarrollo Experimental

### 6.1 Preparación del catalizador.

En un matraz de fondo redondo con capacidad de 250 mL y con una barra de agitación magnética, se adicionan 10.0039 g de sílica, y se le agrega 6.0068 g (0.05 mol) de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  disueltos en 100 mL de agua destilada, y se deja agitando durante 12 horas. Se filtra al vacío y se coloca en un vaso de precipitados con capacidad de 250 mL y se coloca en la estufa de vacío a una temperatura de 100 °C durante toda la noche. Una vez seco se coloca en un matraz de fondo redondo con capacidad de 250 mL, con una barra de agitación magnética y se adicionan 1.5007 g ( $1.78 \times 10^{-2}$  mol) de  $\text{NaHCO}_3$  disueltos en 100 mL de agua destilada, se deja agitando durante 4 horas. Una vez transcurrido este tiempo se filtra al vacío y se coloca en la estufa de vacío a 100 °C por toda la noche. Se guarda en un frasco transparente con tapa.

## 6.2 Síntesis de ácido acrílico.

En un matraz de fondo redondo con capacidad de 100 mL y con una barra de agitación magnética, se adicionan 2.5013 g del catalizador, 8.8 mL (0.0997 mol) de ácido láctico al 85 % y 30 mL de benceno seco, posteriormente se adapta una trampa de Dean-Stark y se coloca un refrigerante en posición de reflujo. Una vez que el sistema esta montado se inicia la agitación y el calentamiento, se mantiene así durante 10 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se adicionan 15 mL de acetato de etilo y se filtra al vacío, se agregan 12 mL de NaOH al 10 % hasta un pH=9 (medido con papel pH), para posteriormente aislar el producto por medio de extracciones líquido-líquido con 3 fracciones de 10 mL de éter cada una, las fracciones acuosas se recolectan y se acidulan con 10 mL de HCl al 10 %, hasta un pH=3 (medido con papel pH), se realiza otra extracción líquido-líquido con 2 fracciones de 10 mL de diclorometano cada una. Las fracciones de diclorometano se recolectan y se secan con sulfato de sodio anhidro y posteriormente se elimina el disolvente por destilación al alto vacío. Como producto se obtuvieron 2.104 g de un líquido ligeramente amarillo el cual fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo. El rendimiento obtenido con esta técnica fue del 25 %.

IR (película);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3424, 2988, 1722, 1636, 1127

### 6.3 Síntesis del PAm mediante el método de suspensión inversa.

El ácido acrílico fue obtenido de Aldrich Chemical Company Inc., y se purificó mediante destilación al vacío a una  $T \leq 60$  °C, con el objeto de eliminar el inhibidor, que normalmente se utiliza para controlar el proceso de homopolimerización. El ácido acrílico destilado se envasa en un frasco ámbar y se pone en el refrigerador, para evitar que tanto la acción de la luz como el calor provoquen la homopolimerización.

De algunos trabajos previos, <sup>[24,25]</sup> se observó que para preparar éstos polímeros la cantidad óptima de iniciador térmico en nuestro caso  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  es 1% con respecto a la masa de la fase acuosa, el cual se disuelve en 2 mL de agua destilada, y de agente entrecruzante en este caso MBA es de 1 a 10 % de la masa de la fase acuosa. Y como fase continua se selecciona un disolvente orgánico poco soluble en agua, en este caso se utilizó n-heptano el cual presenta solubilidad a 15 °C de 0.005 g por 100 mL de agua. Se utiliza como agente estabilizante Span 80, del cual se agrega 1% de la masa de la fase continua.

El procedimiento para sintetizar este polímero fue el siguiente:

#### **Fase monomérica:**

En un matraz Erlenmeyer con capacidad de 250 mL y provisto con una barra de agitación magnética, se adicionan 68 mL (1 mol) del ácido acrílico destilado y 3 gotas de fenolftaleína (como indicador), se neutralizan con 80 mL de hidróxido de amonio concentrado (este procedimiento se realiza en un baño de hielo, para evitar que la temperatura llegue por encima de 40 °C), se disuelven 1.5419 g ( $1 \times 10^{-2}$  mol) de MBA.

En un vaso de precipitados con capacidad de 50 mL, se agregan 0.2285 g ( $1 \times 10^{-3}$  mol) de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  y se disuelven en 2 mL de agua destilada, para posteriormente agregarlos a la mezcla de reacción, que esta en el matraz Erlenmeyer. Por último esta mezcla de reacción (fase monomérica) se coloca en

un embudo de adición con capacidad de 250 mL y se burbujea con nitrógeno por 30 minutos.

### Fase continúa:

En un matraz de fondo redondo con tres bocas paralelas con capacidad de 1L, se adicionan 225 mL de n-heptano y 2.25 mL de Span 80, se monta en el baño de aceite de temperatura constante a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ , en una de las bocas se adapta un refrigerante en posición de reflujo, en la boca del centro se coloca el agitador mecánico a 200 rpm y se burbujeó con nitrógeno durante 30 minutos (para eliminar todo el oxígeno). Transcurrido este tiempo se coloca en la otra boca del matraz el embudo de adición que contiene la fase monomérica, se adiciona gota a gota la fase monomérica a la fase continua lo cual tarda 30 minutos estas condiciones se mantienen durante 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se coloca en un vaso de precipitados con capacidad de 500 mL y se agregan 100 mL de metanol (previamente destilado) y se agita durante 20 minutos, se aísla por medio de una filtración por gravedad, el precipitado se coloca en un matraz de fondo redondo con capacidad de 500 mL y se adicionan 200 mL de metanol fresco y se deja en agitación durante toda la noche. Por último se coloca en un recipiente de teflón y se deja secar en la estufa de vacío a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas. El rendimiento máximo obtenido con esta técnica fue de 94 % (67.382 g). El producto es un sólido amorfo ligeramente amarillo, fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo.

IR (reflectancia ATR);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3189, 2925, 1535, 1439, 1395.



Figura 16. Sistema de polimerización.

## 6.4 Síntesis del PAmK mediante el método de suspensión inversa.

En un matraz Erlenmeyer con capacidad de 150 mL y con una barra de agitación magnética, se adicionan 34 mL (0.5 mol) de ácido acrílico (destilado), 3 gotas de fenolftaleína y se neutraliza con 80 mL de hidróxido de potasio (4 M). De esta misma manera se neutralizan otros 34 mL (0.5 mol) de ácido acrílico con 40 mL de hidróxido de amonio concentrado, ambos procedimientos se realizan dentro de un baño de hielo.

Estas dos mezclas de reacción se colocan juntas en un matraz Erlenmeyer de 250 mL provisto con una barra de agitación magnética se adicionan 1.5399 g ( $1 \times 10^{-2}$  mol) de MBA. A parte en un vaso de precipitados se adicionan 0.2282 g ( $1 \times 10^{-3}$  mol) de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  y se disuelven en 2 mL de agua destilada, y se agrega a la mezcla de reacción.

Después de esto, se sigue el procedimiento descrito para el PAm en la sección 6.2. El rendimiento máximo obtenido con esta técnica fue de 84 % (60.197 g). El producto es un sólido amorfo de color blanco, el cual fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo.

IR (reflectancia ATR);  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3196, 3038, 2927, 1539, 1444, 1398.

## 6.5 Determinación de la capacidad de absorción del PAm y el PAmK.

La primera prueba de caracterización de los geles de los poliacrilatos obtenidos es la determinación de su capacidad de absorción, es decir, la cantidad máxima de agua que puede absorber dentro de la red formada. Para realizar esta caracterización se hizo lo siguiente:

En un vaso de precipitados con capacidad de 250 mL se coloca 1 g de PAm, y se agregan 50 mL de agua destilada y se deja reposar por 4 horas. Una vez transcurrido este tiempo se aísla por filtración por gravedad (para eliminar el agua remanente), con la espátula se coloca el gel en un frasco de vidrio con tapa y se toma el peso de la muestra. Este procedimiento se realiza por triplicado.



Figura 17. PAmK seco y PAmK con agua destilada.

Con los datos obtenidos se calcula el % de absorción del gel de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Absorción} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100$$

Donde:

$M_f$  = Peso del gel con agua

$M_i$  = Peso del gel seco

Para cada uno de los poliacrilatos (PAm y PAmK), se analizan 5 muestras utilizando tanto agua destilada, como una solución rica en iones. En las tablas 15, 16, 17 y 18 se muestran los resultados obtenidos para cada poliacrilato (PAm y PAmK) con agua destilada y con la solución rica en iones.

**Tabla 15. Resultados del % de absorción para el PAm con agua destilada.**

Muestra	PAm con agua destilada [g]	% de absorción del PAm con agua destilada
1	27.1060	2595.51
2	25.7252	2453.88
3	28.2693	2724.95
4	24.5165	2341.88
5	26.3456	2528.25
<b>Promedio</b>	<b>26.3925</b>	<b>2529.89</b>

**Tabla 16. Resultados del % de absorción para el PAm con la solución rica en iones.**

Muestra	PAm con la solución rica en iones [g]	% de absorción del PAm con la solución rica en iones
1	22.0878	2108.78
2	22.0950	2108.40
3	22.6384	2161.80
4	25.9158	2490.28
5	23.4416	2242.05
<b>Promedio</b>	<b>23.2357</b>	<b>2222.26</b>

**Tabla 17. Resultados del % de absorción para el PAmK con agua destilada.**

Muestra	PAmK con agua destilada [g]	% de absorción del PAmK con agua destilada
1	36.0889	3505.28
2	38.2727	3724.59
3	36.8593	3582.62
4	36.9169	3588.37
5	33.7045	3266.75
<b>Promedio</b>	<b>36.3685</b>	<b>3533.52</b>

Tabla 18. Resultados del % de absorción para el PAmK con la solución rica en iones.

Muestra	PAmK con la solución rica en iones [g]	% de absorción del PAmK con la solución rica en iones
1	29.1757	2816.69
2	29.4456	2842.50
3	31.0257	3000.71
4	29.1497	2813.51
5	30.0918	2906.77
<b>Promedio</b>	<b>29.7777</b>	<b>2876.04</b>

Para el PAm el porcentaje de absorción con agua destilada es de 2529 % y con la solución rica en iones fue de 2222 %. En el caso del PAmK el porcentaje de absorción con agua destilada es de 3533 % y con la solución rica en iones fue de 2876 %.

## 6.6 Determinación de amoníaco en el PAm y el PAmK.

Uno de los objetivos que persigue este trabajo es establecer si el PAm o el PAmK, pueden servir como una fuente de nitrógeno en forma de amonio, por lo que es importante saber que cantidad de éste tienen estos poliacrilatos sintetizados. Para esto, se realiza el siguiente experimento:

### **Muestra problema:**

En un matraz aforado con capacidad de 50 mL se colocan 0.4006 g de PAm, y se lleva al aforo con agua destilada.

### **Destilación Kjeldahl:**

En el equipo de destilación rápida marca LABCONCO, se colocan 5 mL de la muestra problema, 10 mL de una solución de hidróxido de sodio 0.1 M y 5 mL de agua destilada (que servirán para limpiar el tubo de adición y no perder parte de la muestra problema).

En un matraz Erlenmeyer con capacidad de 50 mL se colocan 10 mL de una solución valorada 0.1229 M de ácido clorhídrico con 3 gotas de solución de rojo de metilo (como indicador), este matraz se coloca en el extremo inferior del refrigerante (es aquí donde se absorberá el amoníaco que se desprenda).

Cuando todo esta montado, se inicia el calentamiento de la mezcla, y de acuerdo con la literatura se destilar 10 mL de la mezcla, para tener la seguridad de que el desprendimiento del amoníaco ha sido completo. Una vez que se termina la destilación y antes de suspender el calentamiento, se baja el matraz Erlenmeyer, para evitar que el ácido sea absorbido.

A continuación se titula el exceso de ácido clorhídrico, que no fue neutralizado por el amoníaco, con una solución valorada 0.0930 M de hidróxido de sodio.



Figura 18. Equipo de destilación rápida marca LABCONCO

Con los datos obtenidos, se calcula el % de amoníaco presente en el gel, utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Amoníaco} = \frac{0.017 \times V_n \times [\text{OH}] \times 100}{\text{Peso de la muestra}}$$

Donde:

**Miliequivalente de la sal de amonio** = 0.017

$V_n$  = volumen del ácido clorhídrico 0.1229 M neutralizado por el amoníaco desprendido

**[OH]** = 0.0930 M

Para cada uno de los poliacrilatos (PAm y PAmK), se analizan tres muestras, y se calcula el promedio de estas. En la tabla 19 se muestran los datos obtenidos para el PAm, y en la tabla 20 se muestran los datos obtenidos para el PAmK.

**Tabla 19. Datos del método de kjeldahl para el PAm.**

<b>Muestra</b>	<b>[mL] de NaOH 0.0930 M</b>	<b>[mL] neutralizados del HCl 0.1229 M</b>	<b>% NH<sub>3</sub> en 0.4 g de PAm</b>
1	4.3	0.7	29.7
2	4.3	0.7	29.7
3	4.4	0.6	25.5
<b>Promedio</b>			<b>28.3</b>

**Tabla 20. Datos del método de kjeldahl para el PAmK.**

<b>Muestra</b>	<b>[mL] de NaOH 0.0930 M</b>	<b>[mL] neutralizados del HCl 0.1229 M</b>	<b>% NH<sub>3</sub> en 0.4 g de PAmK</b>
1	4.8	0.2	8.5
2	4.6	0.4	17.0
3	4.9	0.1	4.2
<b>Promedio</b>			<b>9.9</b>

El resultado es que en 1 g de PAm se tiene 71 % de amoníaco; mientras que en 1 g de PAmK se tiene 25 % de amoníaco.

## 6.7 Cultivo de acelgas utilizando PAm y PAmK, mediante la técnica de hidropónia.

### 6.7.1 Cantidad y técnica de aplicación del PAm y PAmK en el cultivo de acelga.

La primera variable consistió en establecer el método con el que se colocaría el hidrogel; para lo cual se utilizan acelgas de 8 semanas de crecimiento y el método consistió en trasplantar las plantas a macetas individuales colocando una mezcla de agrolita-vermiculita (como sustrato en una proporción 50:50) y cierta cantidad del PAm, el cual se colocó en dos formas diferentes.

**Método A:** mezclar de forma manual el PAm con el sustrato.

**Método B:** concentrar el PAm en el surco que se hace para colocar la planta.

**Patrón:** cultivo hidropónico sin PAm.

Para cada método se utilizaron 3 plantas, además de tener un patrón. Para poder determinar que método era el más apropiado así como la cantidad de los poliacrilatos que se emplearía, se marco la hoja más joven de cada planta y se siguió su crecimiento durante 2 semanas. Al final de este tiempo se cortaron y se midió su talla.

El método A presentó un mayor crecimiento de las acelgas y con 1 g de PAm es suficiente para un buen crecimiento, se decidió poner 2 g de PAmK, tomando en cuenta que este debe tener aproximadamente la mitad de amonio.

### 6.7.2 Pruebas con PAm y PAmK en el cultivo de acelga

La siembra de acelga inicia con la germinación, la cual se realiza en un semillero, en donde solo será necesario mantener la humedad constante y no se administra solución nutritiva, ya que en este periodo la semilla es autosuficiente y consume las reservas nutritivas de las cuales está provista. Posteriormente cuando la planta tenga de 6 a 8 hojas se efectúa el trasplante al lugar definitivo en el cual crecerá. Es a partir de este punto donde comienza el experimento.

En macetas rectangulares de 85 cm de largo por 16 cm de ancho y 12 cm de profundidad, se adiciona una mezcla de agrolita-vermiculita la cual cubre dos terceras partes de su capacidad. En el surco donde se colocara la planta de acelga, se adiciona 1 g de PAm seco ó 2 g de PAmK seco, según sea el caso, y se mezcla con el sustrato. Por cada maceta se trasplantan 5 plantas de acelgas, para un total de 40.



**Figura 19. Maceta con sustrato y PAm lista para realizar el trasplante.**

Adicionalmente se preparan macetas circulares de 25 cm de diámetro por 20 cm de altura, las cuales se utilizan para los patrones.

### Preparación de las soluciones nutritivas:

La solución nutritiva que se utilizó para las acelgas cultivadas con PAm, se preparó disolviendo en 2 litros de agua de la llave las sales en las cantidades que se muestran en la tabla 21.

**Tabla 21. Formulación de la solución nutritiva para las acelgas con PAm.**

Nombre	Fórmula	Aporta	g
Fosfato ácido de calcio	CaHPO <sub>4</sub>	Ca, P	0.7482
Bicarbonato de potasio	KHCO <sub>3</sub>	K	1.5369
Sulfato de magnesio	MgSO <sub>4</sub>	Mg, S	0.9060
Sulfato ferroso	FeSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O	Fe	0.0115
Sulfato de manganeso	MnSO <sub>4</sub> × 4H <sub>2</sub> O	Mn	0.0406
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	B	0.0021
Sulfato de cobre	CuSO <sub>4</sub> × 5H <sub>2</sub> O	Cu	0.0024
Sulfato de zinc	ZnSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O	Zn	0.0025

Para la solución nutritiva que se utilizó en las acelgas cultivadas con PAmK, se preparó disolviendo en 2 litros de agua de la llave, las sales en las cantidades que se muestran en la tabla 22.

**Tabla 22. Formulación de la solución nutritiva para las acelgas con PAmK.**

Nombre	Fórmula	Aporta	g
Fosfato ácido de calcio	CaHPO <sub>4</sub>	Ca, P	0.7494
Sulfato de magnesio	MgSO <sub>4</sub>	Mg, S	0.9104
Sulfato ferroso	FeSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O	Fe	0.0101
Sulfato de manganeso	MnSO <sub>4</sub> × 4H <sub>2</sub> O	Mn	0.0418
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	B	0.0026
Sulfato de cobre	CuSO <sub>4</sub> × 5H <sub>2</sub> O	Cu	0.0023
Sulfato de zinc	ZnSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O	Zn	0.0023

Se registró la conductividad de ambas soluciones, utilizando un conductímetro marca Myron L Company, DS meter.

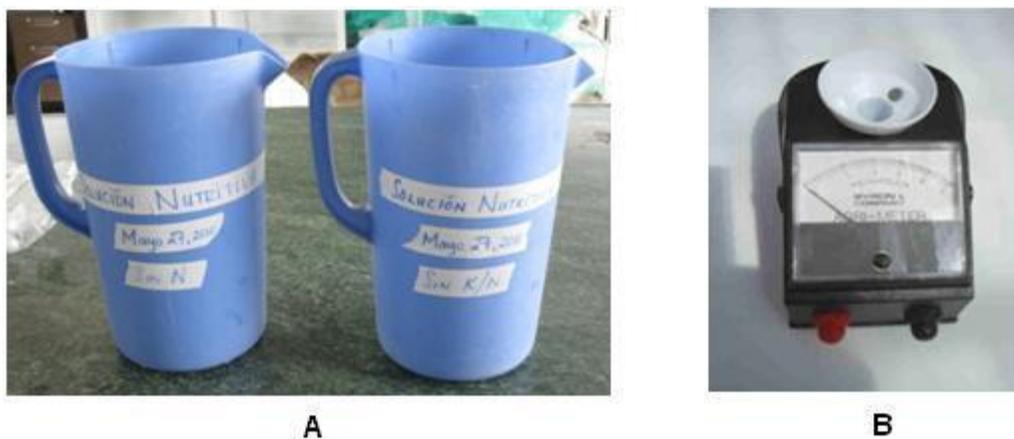


Figura 20. A. Recipientes con las soluciones nutritivas; B. Conductímetro marca Myron L.

Con todo esto preparado se procede a realizar el trasplante:

**Paso 1.** Con ayuda de una espátula, se retira del semillero una planta de acelga y si hay más de una se separan con cuidado para no maltratar las raíces, se retira lo más posible la vermiculita que tiene en las raíces.

**Paso 2.** En el surco que se hizo, se coloca la planta, evitando en lo posible el maltratar la raíz. Una vez colocada la planta, se procede a tapar la raíz con el sustrato.

**Paso 3.** Se riega con 50 mL de solución nutritiva diluida al 50 %. Las acelgas control se riegan con una solución nutritiva al 50 % que si contiene nitrógeno y potasio.

Para seguir el crecimiento de estas acelgas, se marca la hoja más joven de cada planta y se mide cada semana.

Los riegos se realizaron cada tercer día con una solución nutritiva y con un riego a la semana con agua natural.



**Paso 1**



**Paso 2**



**Paso 3**



**Marcado de la hoja más joven.**



**Muestra de una de las macetas, al final del trasplante.**

**Figura 21. Pasos para llevar a cabo el trasplante de acelga.**

Las condiciones de temperatura y humedad relativa se registraron semanalmente con un termohigrógrafo marca The Dickson Company modelo TH8-7F. Los gráficos obtenidos se interpretaron registrando la temperatura y humedad relativa por día a las 0, 6, 12 y 24 horas con la finalidad de obtener los rangos de temperatura del cultivo, así como la humedad relativa presente.

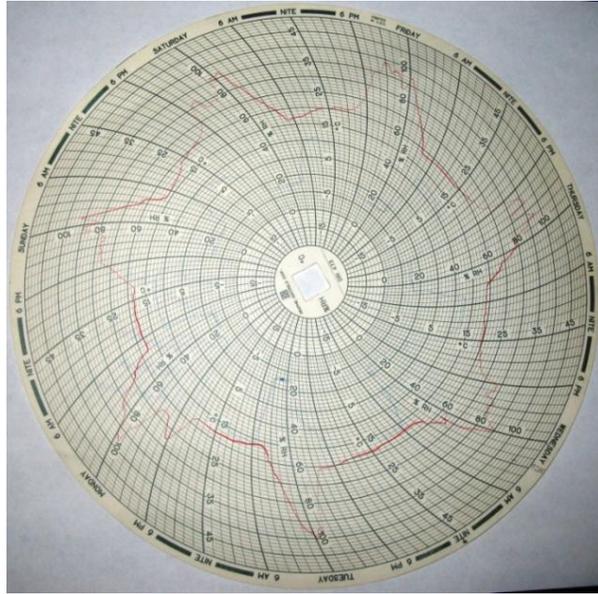


Figura 22. Gráfico de temperatura y % de humedad relativa. Semana junio 30 a julio 7.

En la tabla 23 se muestran los resultados promedio de temperatura y % de humedad relativa, que se tuvieron durante las cuatro semanas que se registraron estos parámetros.

Tabla 23. Resultados de temperatura y humedad relativa.

Hora	Temperatura [°C]	Humedad Relativa [%]
12:00 a.m.	18.86	33.57
6:00 a.m.	17.21	38.43
12:00 p.m.	34.11	15.07
6:00 p.m.	27.39	18.43

### 6.7.3 Determinación de características físicas de hojas de acelga.

Una manera cualitativa para conocer si una planta esta bien nutrida, es a través de ciertas características físicas, como son la talla, el ancho y el color de las hojas. Por lo cual se realizaron los siguientes experimentos, para determinar las características físicas las acelgas, además de compararlas con otras acelgas cultivadas de otra manera, por ejemplo en un medio hidropónico, en tierra y las que se venden en el supermercado.

#### 6.7.3.1 Talla y ancho de las hojas.

Para cada tipo de cultivo se obtuvieron la cantidad de muestras que están en la tabla 24. Se utilizo una regla de 30 cm de longitud, para llevar a cabo las mediciones.

**Talla:** se realizo desde la punta de la hoja hasta donde se hizo el corte, esto contempla el tallo de la hoja.

**Ancho:** se realiza en la parte media de la hoja.

**Tabla 24. Número de muestras utilizadas para cada tipo de cultivo.**

Tipo de cultivo	No. de muestras
Con PAm	5
Con PAmK	5
Patrón o hidropónico	4
Tierra	3

Con los datos obtenidos, se hace un promedio para cada tipo de cultivo y así poder compararlos, en las tablas 25, 26, 27 y 28 se muestran los resultados obtenidos de talla y ancho de hoja.

Tabla 25. Resultados de talla y ancho de hoja de las acelgas cultivadas con PAm.

Muestra	Talla [cm]	Ancho de hoja [cm]
1	22.9	7.3
2	20.8	6.5
3	19.1	6.8
4	22.5	7.1
5	23.9	8.4
<b>Promedio</b>	<b>21.84</b>	<b>7.22</b>

Tabla 26. Resultados de talla y ancho de hoja de las acelgas cultivadas con PAmK.

Muestra	Talla [cm]	Ancho de hoja [cm]
1	24.2	7.4
2	21.3	7.9
3	24.4	8.4
4	21.8	8.2
5	21.0	7.8
<b>Promedio</b>	<b>22.54</b>	<b>7.94</b>

Tabla 27. Resultados de talla y ancho de hoja de las acelgas patrón o hidropónicas.

Muestra	Talla [cm]	Ancho de hoja [cm]
1	17.9	6.6
2	23.5	6.5
3	27.0	7.9
4	23.0	7.7
<b>Promedio</b>	<b>22.85</b>	<b>7.18</b>

**Tabla 28. Resultados de talla y ancho de hoja de las acelgas cultivadas en tierra.**

<b>Muestra</b>	<b>Talla [cm]</b>	<b>Ancho de hoja [cm]</b>
1	19.5	7.2
2	17.8	7.1
3	23.6	7.0
<b>Promedio</b>	<b>20.3</b>	<b>7.1</b>

# Capítulo 7

## Conclusiones

- 1) Respecto a la síntesis del ácido acrílico **1** mediante la deshidratación del ácido láctico **4**, se estudiaron diferentes condiciones de reacción. Como resultado de este estudio se encontró una metodología a través de la cual se logró obtener el compuesto **4**. La principal diferencia con las otras técnicas que se probaron fue que en esta se utiliza una catálisis menos ácida. Se obtuvo un rendimiento del 25 %. Esta reacción no está optimizada.
- 2) Se sintetizó por primera vez un poliacrilato mixto de dos cationes, el Poliacrilato mixto de Amonio-Potasio (PAmK) **35** para lo cual se neutralizó una parte del ácido acrílico **1** con hidróxido de potasio y otra con hidróxido de amonio, se mezclaron ambos acrilatos y posteriormente se polimerizaron por radicales libres, se obtuvo un rendimiento del 84 %, se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo.
- 3) La síntesis del Poliacrilato de amonio (PAm) **33**, se llevó a cabo por medio de una reacción de polimerización por radicales libres. Primero se neutralizó el ácido acrílico **1** con hidróxido de amonio y posteriormente se polimerizó, se obtuvo un rendimiento del 94 % y se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo.
- 4) Para ambos poliacrilatos PAm **33** y PAmK **35**, se estudió su capacidad de absorción. Como resultado se encontró que la composición del agua afecta el porcentaje de absorción de estos poliacrilatos. Además de que el PAmK **35**, absorbe más agua que el PAm **33**.

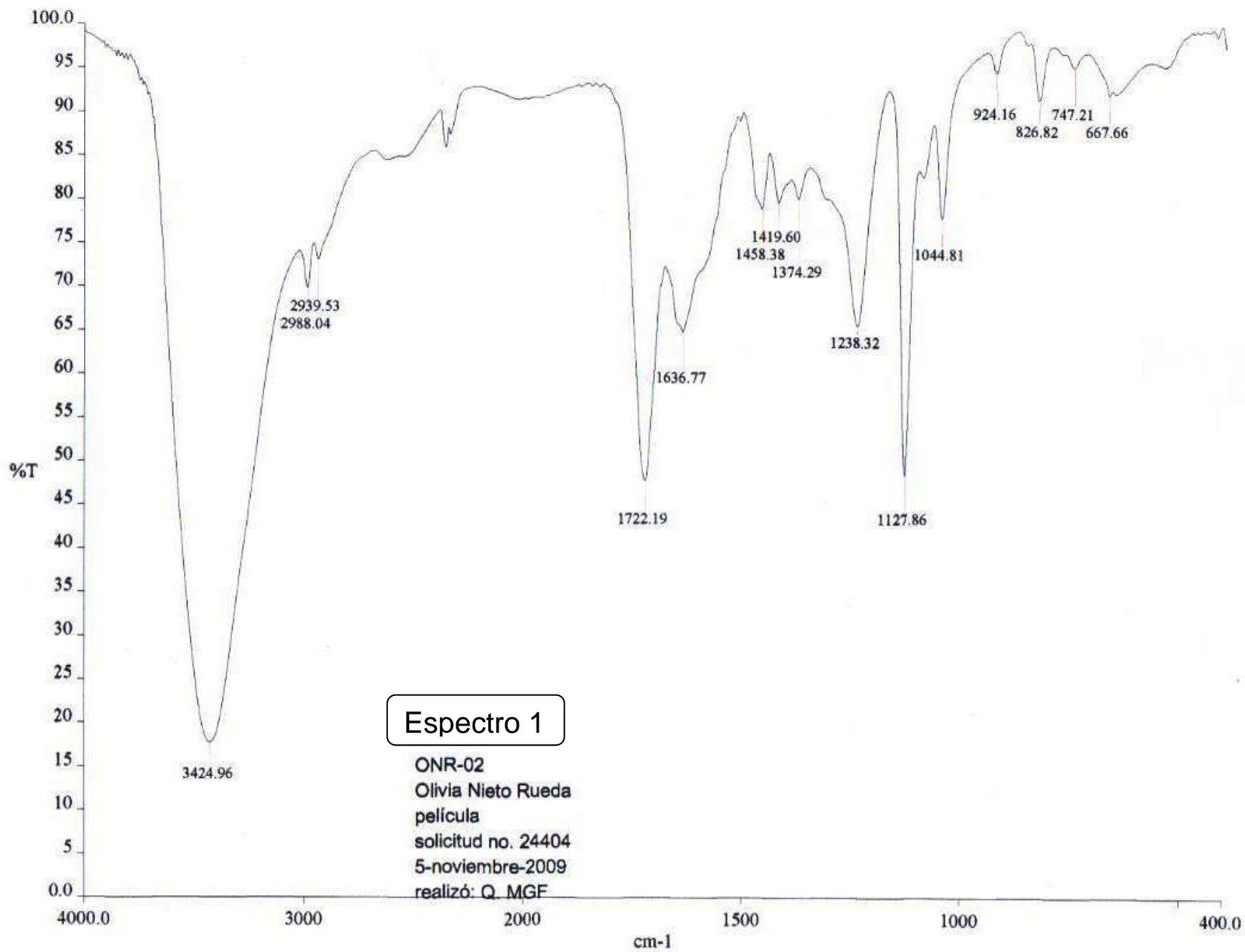
- 5) En el estudio del porcentaje de amonio presente en los poliacrilatos sintetizados PAm **33** y PAmK **35**. Se encontró que 1 g de PAm **33** tiene 71 % de amonio, mientras que 1 g de PAmK **35** tiene 25 % de amonio.
  
- 6) En el estudio para evaluar su uso como suministros de agua y fuentes de nitrógeno y potasio, se encontró que si es viable su uso, ya que las características físicas (talla y ancho de hoja) de las acelgas que se cultivaron con los poliacrilatos, son semejante a las que cultivaron en un sistema hidropónico e incluso superiores en comparación a las que se cultivaron en tierra.

## Bibliografía

1. Miramontes, B.F.; Arroyo, L.V.; Morales, M.G.; James, G.M. y Romero, A.M. Efecto de la poliacrilamida sobre el suministro de agua en suelos durante el crecimiento del frijol. *Información Tecnológica* **1997**, 8 (4), pags. 253-259.
2. Sáez, D.A. *La agricultura y su evolución a la agroecología*. Obrapropia, 2010; pags. 66.
3. Resh, M.H. *Cultivos Hidropónicos.*, 5ª ed.; Mundi-Prensa: España, 2001; pags. 558.
4. Chang, R. y Williams C. *Química.*, 7ª ed.; McGraw-Hill: Colombia, 2002; pags. 487-489.
5. Thompson, L.M.; Troeh, F.R. *Los suelos y su fertilidad.*, 4ª ed.; Reverté: España, 2002; pags. 639.
6. Sáez, V.; Hernáez, E. y Sanz, A.L. Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles. *Rev. Iberoam. Polim.* **2003**, 4 (1), 21-91.
7. Katime, A.I. Hidrogeles inteligentes. *Rev. Iberoam. Polim.* **2003**, 1-42.
8. Gascue, B.R.; Ramírez, M.; Aguilera, R.; Prin, J.L.; Torres, C. Los hidrogeles poliméricos como potenciales reservorios de agua y su aplicación en la germinación de semillas de tomate en diferentes tipos de suelos. *Rev. Iberoam. Polim.* **2006**, 7 (3), 199-210.

9. González, H.M.; Hernández, D.M.; Dupeyrón, M.D.; Rieumont, B.J.; Rodríguez, A.C.; Cuesta, E. y Sardiña, C. Síntesis y comportamiento de un material polimérico aplicado como recubrimiento en un fertilizante de liberación controlada. *Rev. Iberoam. Polim.* **2006**, 8 (4), 275-286.
10. Carey, F.A. *Química Orgánica*, 6ª ed.; Mc Graw Hill: México, 2003; pags. 206-214, 1217-1237.
11. Flores, L.T. y Ramírez, D.A. *Química Orgánica. Para nivel medio superior.*, 15ª ed.; Esfinge: México, 2003; pags. 297-299.
12. Wade, L.G. *Química Orgánica*, 5ª ed.; Pearson Prentice Hall: Madrid, 2004; pags. 464-467, 474-477, 1182-1195.
13. Holmen, R.E. Acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and acrylates. U.S. Pat. 2859240 (1958).
14. Sawicki, R.A. Catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid. U.S. Pat. 4729978 (1988).
15. Papparizos, C.; Dolhyj, S.; Shaw, W.G. Catalytic conversion of lactic acid and ammonium lactate to acrylic acid. U.S. Pat. 4786756 (1988).
16. Xiaobo, XU; Jianping, Lin; Cen, Peilin. Advances in the research and development of acrylic acid production from biomass. *Chinese J.Chem. Eng.* **2006**, 14 (4), 419-427.
17. Kirk.; Othmer. *Enciclopedia Temática de Química*; Limusa: México, 1998; pags. 31-33.
18. Lloreda, S.A. El proceso de polimerización por suspensión inversa del ácido acrílico y acrilamida. *Rev. Ingeniería e investigación* **2005**, 25 (1), 63-71.

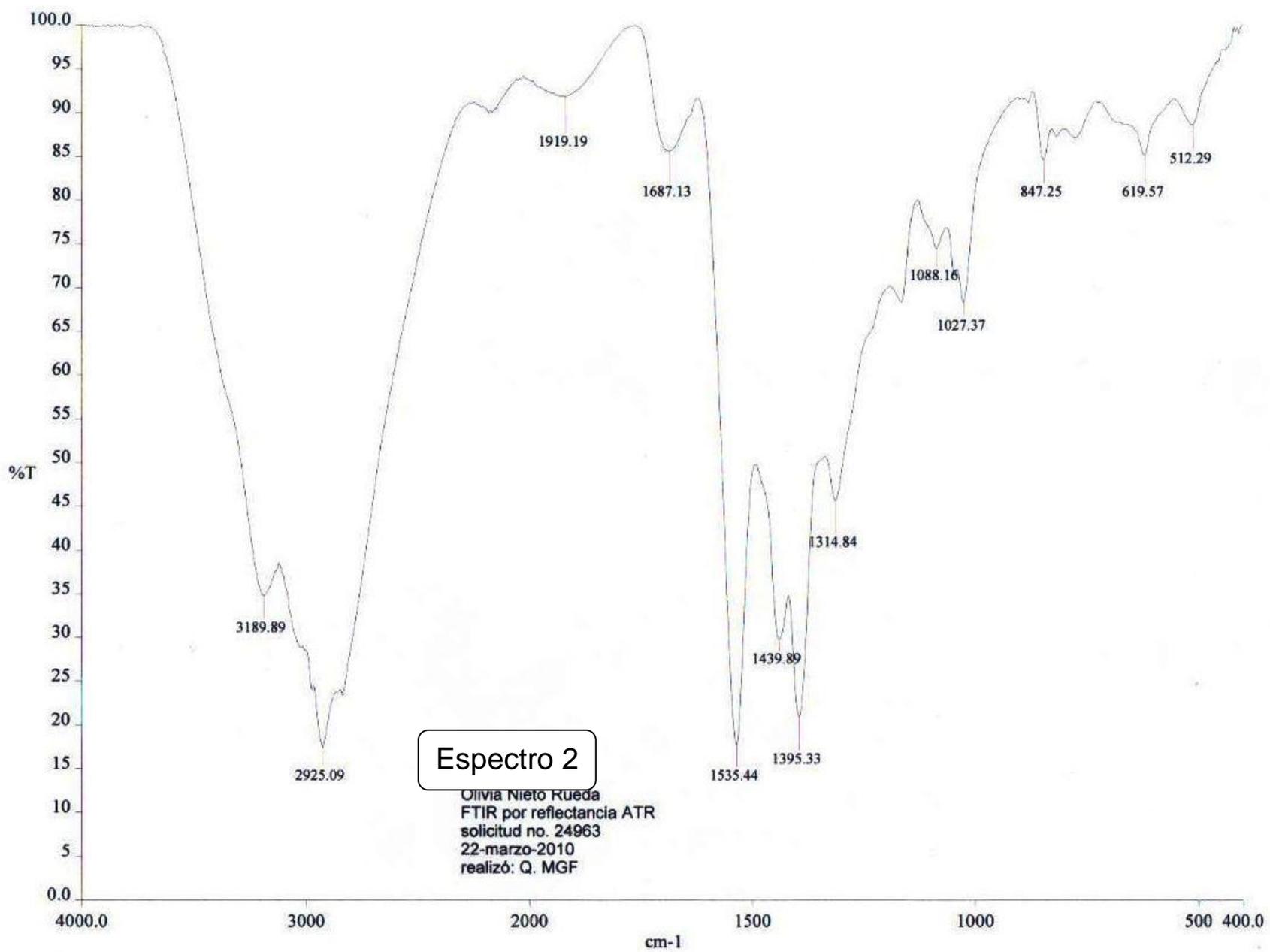
19. Cubero, N.; Monferrer, A. y Villalta, J. *Aditivos Alimentarios.*, Mundi-Prensa: España, 2002; pags. 182,183.
20. <http://www.izasa.es/wsite/descargas/publicaciones/lab9.pdf>
21. Rodier, J. Análisis de las aguas, aguas naturales, aguas residuales y agua de mar. Omega: España, pags. 137-140.
22. Orozco, D.F. *Análisis químico cuantitativo.* 19<sup>a</sup> ed.; Porrúa: México, 1993; pags. 224-227.
23. <http://www.siap.gob.mx/>
24. Kiatkamjornwong, S. y Phunchareon, P. Influence of reaction parameters on water absorption of neutralized poli(acrylic acid-co-acrylamide) synthesized by inverse suspension polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 72, 1349-1366.
25. Mayoux, C.; Dandurand, J.; Ricard, A. y Lacabanne, C. Inverse suspension polymerization of sodium acrylate: synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77, 2621-2630.
26. Nakanishi, K. *Infrared absorption spectroscopy.* 2<sup>a</sup> ed.; Holden-Day: San Francisco, 1964, pags. 15-57.



**Espectro 1**

ONR-02  
 Olivia Nieto Rueda  
 película  
 solicitud no. 24404  
 5-noviembre-2009  
 realizó: Q. MGF

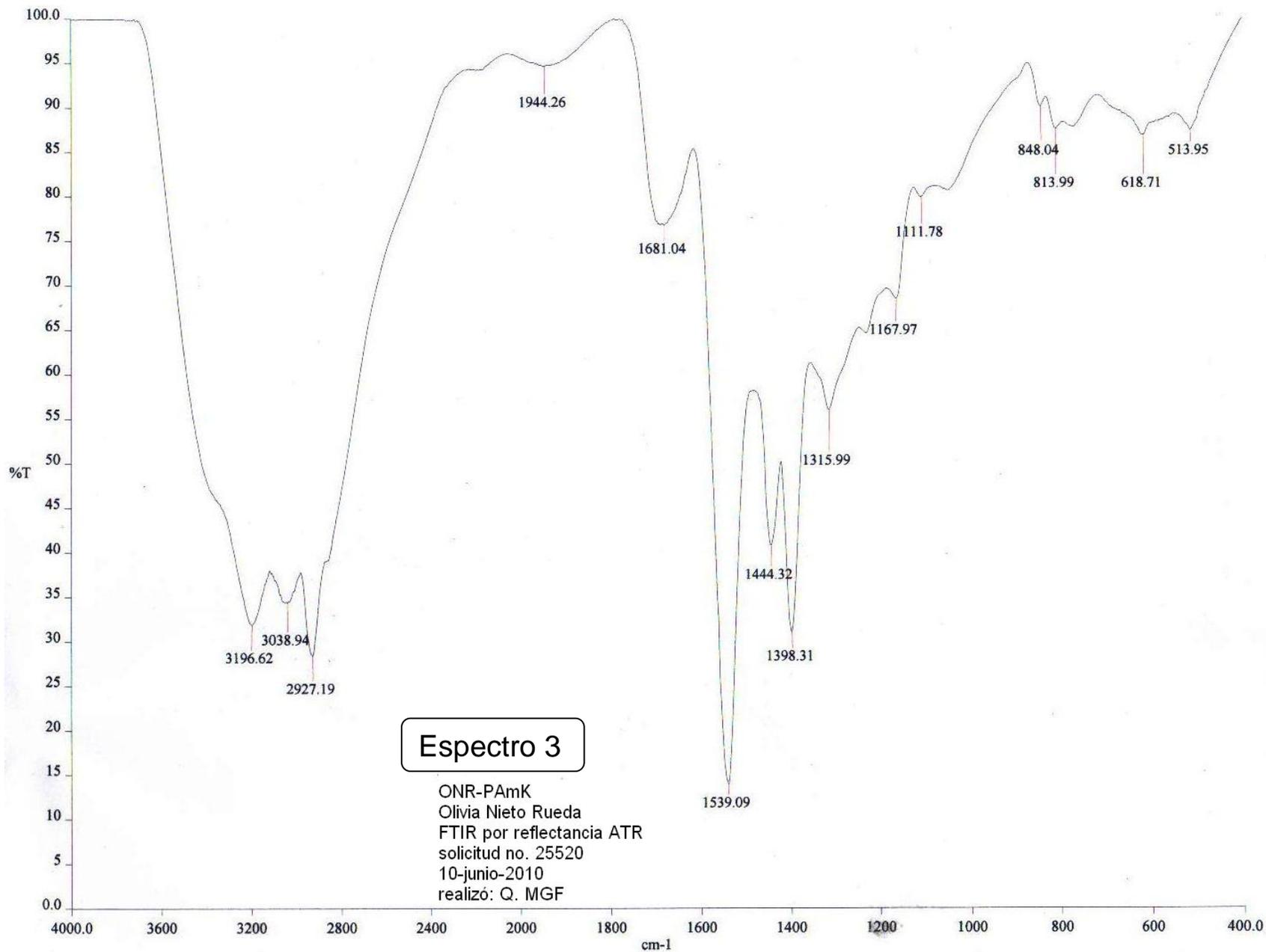
d:\pel\_data\spectra\organica\fernando leon\onr24404.sp - USAI, Facultad de Química, UNAM



Espectro 2

Olivia Nieto Rueda  
FTIR por reflectancia ATR  
solicitud no. 24963  
22-marzo-2010  
realizó: Q. MGF

c:\pel\_data\spectra\organica\fernando leon\onr24963.sp



c:\pel\_data\spectra\organica\fernando leon\onr25520.sp