



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CD. MADERO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOGELES Y
MICROGELES A PARTIR DE DERIVADOS DE CELULOSA Y
POLI(ACRILATOS)”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTADA POR:

M. C. Carlos Fernando Castro Guerrero

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

CD. MADERO, TAM., MÉX.

JUNIO DE 2009



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CD. MADERO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOGELES Y MICROGELES A PARTIR
DE DERIVADOS DE CELULOSA Y POLI(ACRILATOS)”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTADA POR:

M. C. Carlos Fernando Castro Guerrero

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

MIEMBROS DEL JURADO:

PRESIDENTE:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA	I. T. C. M.
SECRETARIO:	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN	I. T. C. M.
VOCAL 1:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA	I. T. C. M.
VOCAL 2:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA	I. T. C. M.
VOCAL 3:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR	I. T. C. M.

CD. MADERO, TAM., MÉX.

JUNIO DE 2009

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

SEP

Cd. Madero, Tamps. a 04 de Junio de 2009

OFICIO No.: U1. 470/09
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. M.C. CARLOS FERNANDO CASTRO GUERRERO
PRESENTE**

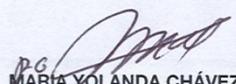
Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOGEL Y MICROGEL A PARTIR DE DERIVADOS DE CELULOSA Y POLI(ACRILATOS)”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

“60 Años de Excelencia en Educación Tecnológica”


**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN**

c.p.: Archivo

MYCHC #EEDAS 'aygc'



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I T C M

DEDICATORIA

A Dios Nuestro Señor, Creador, Redentor e Inspirador, por darme fuerza, vida y salud, por haberme permitido concluir este reto y por guiarme.

A mis padres Beatriz Eugenia y Luis Martín, por apoyarme en todo momento, por su cariño y confianza, por su amor y sus consejos que tan útiles me han sido.

A mis hermanos Luis Martín y David Emmanuel, por estar junto a mí y por su apoyo.

A mis abuelos Lilia, Carlos, Raquel y Pablo, por alentarme y por su cariño dados a mí.

A mis tíos y a mis primos por su apoyo y la confianza que me brindan.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para realizar estudios de postgrado, con clave 181581.

A SEP por el apoyo otorgado mediante el proyecto M035-P, a DGEST por la beca con clave 082007011EST para la estancia en la universidad de Jena.

A la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda por su asesoría y su ayuda brindadas para la realización de este proyecto.

Al Dr. Andreas Koschella por su ayuda, su tiempo y su paciencia, al Dr. Thomas Heinze, por el apoyo y el tiempo dedicado al proyecto.

A la Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz y a la Dra. Oxana Kharissova por la ayuda, el tiempo y los conocimientos prestados para este trabajo.

Al I. T. C. M. por prestar sus instalaciones para la realización de este trabajo.

A los maestros de la D. E. P. I.: y Dr. Aarón Melo, M. C. Martina Martínez Martínez, Dra. Nancy Díaz, Dra. Claudia Ramos, M. C. Yolanda Chávez, Dr. Hugo de Alva Salazar, Dr. Juan Gabriel Robledo, Dr. José Luis Rivera Armenta, Dr. Sergio Robles, Dra. Rebeca Silva, Dr. Ricardo García, Dra. Ana María Mendoza, Dr. Stephanie Hesse-E., Dr. Katrin Petold-W, Dr. Timm Liebert, Dr. Brigitte Heublein, por la ayuda y todos los conocimientos brindados.

A mis amigos y compañeros Domínik, José Luis, Jorge Alberto, Fabiola L., Karla, Jorge, Juan José, Juan Carlos, Pablo (mi exbecario), Esther, Hainan, Vico, Alfredo, Caro, Consi, Esther R., Stephan, Martin, Stephanie, Marcel, Yin X., Shazia S., Nico, Karin, Anett, Michael S., Jana, Holger, Katrin, Matthias P., Monica, Marcel, Peggy, Sarah, Kristin, Sina R., , Emilio, Victor R., Rocío, Ma. Gabriela, Fer, Paco, Teo, Laura, Alejandro, Ricardo, Ruth y Rodrigo por su amistad y los bonitos momentos que hemos compartido. En especial gracias a Vero Leyva y a Pablo Galaviz, por los gratos instantes que compartimos en Jena. Extiendo también mis agradecimientos a Sophie Hähnel, por haberme alegrado cada momento de mi estadía en Jena.

A todas las personas que de alguna u otra forma colaboraron para sacar adelante este proyecto de investigación.

RESUMEN

La hidroxipropil celulosa (HPC) es un material que tiene tendencia a formar estructuras en forma nanométrica, la hidroxietil celulosa (HEC) tiene una tendencia menos marcada. La HPC ha sido estudiada por otros investigadores que han logrado sintetizar nanogeles y microgeles. En este trabajo se hicieron geles a base de HPC, HEC, poli(ácido acrílico) (PAA) y poliacrilamida (PAAm), para trabajar los acrilatos se partió del monómero. Los geles resultantes fueron flexibles y semiflexibles. Los geles de HPC/PAAm son blanquecinos, los geles alcalinos no tienen una gran diferencia, excepto por los geles con una gran cantidad de PAAm y los de pH alcalino, mientras que los geles de HEC/PAA tienen un color amarillento. Los geles fueron caracterizados mediante FTIR; los geles sintetizados con HPC/PAA exhibieron las bandas características de los enlaces OH, C=O, y C-S (por la presencia de la divinil sulfona, DVS), en muchos geles el pico C-O fue el más fuerte, lo cual sugiere que el entrecruzamiento se llevó a cabo por una reacción entre los OH del ácido acrílico y de los derivados de celulosa y los enlaces vinílicos de los entrecruzantes. Los geles sintetizados con HPC/PAAm mostraron los picos del NH, OH, C=O, C-O y los principales picos de los reactivos. Una característica notable es que los geles con un pH neutro y aquellos con uno alcalino presentaban las mismas bandas pero diferían en intensidad, lo que sugiere que los geles con un pH alcalino tenían un mayor grado de entrecruzamiento. Los geles de HPC/PAAm dieron porcentajes de absorción de agua muy altos, llegando a 2929% peso. Los geles fueron analizados mediante microscopía de fuerza atómica para poder estudiar su morfología. El análisis de turbidimetría mostró la presencia de una temperatura crítica de solubilidad inferior (LCST) y una temperatura crítica de solubilidad superior (UCST) en solución acuosa, el punto de turbidez depende de la concentración; éste último fenómeno no se había visto antes en las soluciones de HPC y de PAAm. Los geles mostraron formación de nanoestructuras con micelas. Las micelas medían unos 160, 314 y 784 Å. Los ángulos de las micelas van de 11 a 30° y las alturas van de 150 a 180 Å, éstas micelas tienen un orden regular y una orientación, las nanoestructuras vistas con el AFM son similares a aquellas reportadas por Godinho y col. (2002) y Arrighi (2002). El tamaño de los geles en solución está dado en micrómetros.

ABSTRACT

Nanostructures from hydroxypropyl cellulose (HPC) have been studied widely in the literature. HPC has tendency to form nanostructures and nanogels. In this work gels from HPC, hydroxyethyl cellulose (HEC), poly (acrylic acid) (PAA), and polyacrylamide (PAAm). The resulting gels are flexible to semi-flexible. Gels from HPC/PAA have a slight yellow color, given by the acrylic acid and a white color when working at alkaline pH. Gels from HPC/PAAm are whitish, alkaline gels have no major difference, except for gels with a large quantity of PAAm and alkaline pH which are thick with a yellow color. Gels from HEC/PAA have a yellow color. FTIR analysis was done to the samples. Gels done with HPC/PAA exhibited the characteristic peaks of OH, C = O and C – S (due to crosslinker) bonding, in most gels the C – O peak was the strongest, suggesting that a crosslinking was done between the OH from acrylic acid and C = C of crosslinkers. Gels from HPC/PAAm showed the peaks of NH and OH, C = O, C- O and the main peaks of its reactives. A notable remark is that gels with neutral and alkaline pH had the same peaks but they varied in intensity, suggesting that gels with alkaline pH had a bigger degree of crosslinking. Analysis with AFM was done in order to study the morphology of gels. The gels made from HPC and PAAm gave high water absorption percentages, one of the absorbed up to 2929% wt. The gels were characterized with turbidimetry and showed a LCST and a UCST when dissolved in water, the cloud pointed depended on the gel concentration; an UCST have been never seen before on HPC solutions. The gels showed nanostructures with lamellae formation. The lamellae had a size of about 160, 314 and 784 Å. The angles of lamellae were from 11 to 30° and the height of them was from 150 to 180 Å. The lamellae had a regular order and orientation. The nanostructures seen by AFM were similar to those reported by Godinho et al (2002) and Arrighi (2002). Gels with diameters in size of micrometers were obtained.

ÍNDICE

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	3
1.1. Generalidades de los hidrogeles	4
1.2. Biopolímeros	8
1.3. Carbohidratos.....	8
1.4. Celulosa	21
1.5. Derivados de celulosa.....	29
1.6. Hidroxietil celulosa	39
1.7. Hidroxipropil celulosa	40
1.8. Cristales líquidos	49
1.9. Polímeros	52
1.10. Solubilidad de hidroxipropil celulosa y poliacrilamida	57
1.11. Agentes quelantes.....	58
1.12. Propiedades de otros hidrogeles.....	61
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	64
2.1. Metodología	65
2.2. Diseño de experimento	69
2.3. Rendimiento de la reacción	71
2.4. Nomenclatura de las muestras	71
2.5. Técnicas de caracterización	72

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
3.1. Síntesis	80
3.2. Errores de medición	81
3.3. Cinética de polimerización	82
3.4. Pruebas de hinchamiento	84
3.5. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	90
3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	104
3.7. Análisis Dinámico mecánico (DMA)	108
3.8. Turbidimetría	110
3.9. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	127
3.10. Aplicaciones.....	131
CONCLUSIONES	139
ANEXO	144
A. Relación de geles sintetizados por combinación de reactivos.....	145
B. Cálculos de la densidad de entrecruzamiento, ν , y masa molar de cadena, M_c ..	149
C. Determinación de las dimensiones de un polímero por dispersión de luz.....	150
BIBLIOGRAFÍA	153

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
CAPÍTULO I.	
Figura 1.1.- Diferentes tipos de interacciones que se pueden establecer en un hidrogel polímero.....	5
Figura 1.2.- Tipos de enlace de hidrógeno en moléculas.....	7
Figura 1.3.- Estructura de la glucosa.....	9
Figura 1.4.- Estructura de la fructosa.....	9
Figura 1.5.- Estructura de la sucrosa.....	10
Figura 1.6.- Estructura de la celulosa.....	10
Figura 1.7.- Estructura de un ácido tecoico.....	11
Figura 1.8.- Patrones estructurales de las cadenas poliméricas de polisacáridos.....	13
Figura 1.9.- Estructura de la amilosa.....	14
Figura 1.10.- Esquemas de Mananos.....	19
Figura 1.11.- Diferentes diseños de estructuras de proteoglicanos.....	21
Figura 1.12.- Arreglo de la celulosa.....	22
Figura 1.13.- Estructura de la D-glucosa.....	24
Figura 1.14.- Conformaciones de silla.....	25
Figura 1.15.- Mecanismo esquematizado de la conversión de la D-glucosa a UDPG....	28
Figura 1.16.- Esquema biosintético involucrado en la síntesis de celulosa.....	28
Figura 1.17.- Deoxicelulosas.....	30
Figura 1.18.- Obtención de la HEC a partir del óxido de etileno y de la celulosa.....	39
Figura 1.19.- Obtención de la HPC a partir de la celulosa y del óxido de propileno.....	42
Figura 1.20.- Estructura idealizada de la HPC con un promedio de tres grupos de hidroxipropilo por residuo de anhidroglucosa.....	42
Figura 1.21.- Espectro ^{13}C NMR de la 2,3- <i>O</i> -hidroxipropil celulosa (2.1) en dimetil sulfóxido- <i>d</i> ₆ a 40°C.....	43

Figura 1.22.-	Diagrama indicando la apariencia del sistema HPC/agua como función de la temperatura y concentración.....	44
Figura 1.23.-	Diferentes mesofases de un cristal líquido.....	50
Figura 1.24.-	Sistema liótrópico.....	51
Figura 1.25.-	Sistema termotrópico.....	51
Figura 1.26.-	Polimerización por adición con radicales libres.....	54
Figura 1.27.-	Reacción entre el APS y el TEMED.....	56
Figura 1.28.-	Esquemas de ligantes y metales de transición.....	60
Figura 1.29.-	Ligante con anillo, como en los quelados.....	60
Figura 1.30.-	Configuraciones observadas normalmente para complejos de metales de transición.....	61

CAPÍTULO II.

Figura 2.1.-	Solución de HPC/PAAm con APS, MBAm y TEMED.....	68
Figura 2.2.-	Equipo TA Instruments modelo 2010 para DSC.....	74
Figura 2.3.-	Equipo para DMA.....	75
Figura 2.4.-	Equipo Tepper modelo TP1 para turbidimetría.....	76

CAPÍTULO III.

Figura 3.1.-	Muestra AE112.....	80
Figura 3.2.-	Gráfica de cinética de polimerización del poli(ácido acrílico).....	83
Figura 3.3.-	Gráfica de cinética de polimerización de la poliacrilamida.....	84
Figura 3.4.-	Porcentajes de absorción de las muestras de HPC/PAA.....	85
Figura 3.5.-	Porcentajes de absorción de agua de los geles HPC/PAAm.....	87
Figura 3.6.-	Porcentajes de absorción de agua de los geles HPC/PAAm.....	87
Figura 3.7.-	Espectro IR de la muestra AE111.....	91
Figura 3.8.-	Espectro IR de la muestra AF122.....	92
Figura 3.9.-	Espectro IR de la muestra BG121.....	93
Figura 3.10.-	Espectro IR de la muestra BG122.....	94

Figura 3.11.-	Espectro IR de la muestra BG131.....	95
Figura 3.12.-	Espectro IR de la muestra BG132.....	96
Figura 3.13.-	Comparación de los espectros IR de la muestra BG131 antes y después de hinchamiento.....	97
Figura 3.14.-	Comparación de los espectros IR de la muestra BG132 antes y después de hinchamiento.....	98
Figura 3.15.-	Espectro IR de la muestra BE232.....	99
Figura 3.16.-	Espectro IR de la muestra BF132.....	100
Figura 3.17.-	Espectro IR de la muestra CE111.....	101
Figura 3.18.-	Espectro IR de la muestra CE112.....	102
Figura 3.19.-	Espectro IR de la muestra DE111.....	103
Figura 3.20.-	Espectro IR de la muestra DE112.....	104
Figura 3.21.-	Termograma DSC de la muestra AE112.....	104
Figura 3.22.-	Termograma DSC de la muestra BE111.....	105
Figura 3.23.-	Termograma DSC de la muestra BG132.....	106
Figura 3.24.-	Termograma DSC de la muestra CE111.....	107
Figura 3.25.-	Termograma DSC de la muestra CE112.....	107
Figura 3.26.-	Termograma DSC de la muestra DE112.....	108
Figura 3.27.-	Curvas de Análisis dinámico mecánico del gel AE111.....	109
Figura 3.28.-	Curvas de Análisis dinámico mecánico del gel BG132.....	110
Figura 3.29.-	Curva del módulo de pérdida del gel BG132.....	110
Figura 3.30.-	Curvas de turbidez de la muestra BF111 al 0.1% en agua.....	111
Figura 3.31.-	Efecto de la concentración de DVS en la LCST de los geles de HPC/PAAm 75/25 a pH 7 al 0.1% peso en agua.....	112
Figura 3.32.-	Efecto de la concentración de HPC en la LCST de los geles de HPC/PAAm con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7 y al 0.1% peso en agua.....	113
Figura 3.33.-	Efecto de la concentración de HPC en la LCST de los geles de HPC/PAAm con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7 y al 0.1% peso en agua.....	114
Figura 3.34.-	Efecto de la concentración de DVS en la LCST de los geles de HPC/PAA 75/25 a pH 7 al 0.1% peso en agua.....	115

Figura 3.35.-	Efecto de la concentración del gel BE111 (HPC/PAAm 50/50 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7) en la LCST.....	116
Figura 3.36.-	Efecto de la concentración del gel BF111 (HPC/PAAm 75/25 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7) en la LCST.....	117
Figura 3.37.-	Efeco de la concentración del gel BE131 (HPC/PAAm 50/50 con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7) en la LCST.....	118
Figura 3.38.-	Curvas de turbidez de la muestra BE131 (HPC/PAAm 50/50 con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7) al 3% peso en agua.....	119
Figura 3.39.-	Distribución de los diámetros de partícula del gel BE111.....	123
Figura 3.40.-	Efecto de la concentración del DVS para los geles HPC/PAAm 50/50 sintetizados a pH 7.....	124
Figura 3.41.-	Efecto de la concentración del DVS para los geles HPC/PAAm 75/25 sintetizados a pH 7.....	125
Figura 3.42.-	Efecto de la concentración de HPC en los diámetros de los geles de HPC/PAAm con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7.....	126
Figura 3.43.-	Efecto de la concentración de HPC en el diámetro de los geles de HPC/PAAm con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7.....	126
Figura 3.44.-	Micrografía de fuerza atómica del gel AE111.....	127
Figura 3.45.-	Perfil de tamaño de partícula de la muestra AE111.....	128
Figura 3.46.-	Perfil de ángulo y altura de las partículas de la muestra AE111.....	128
Figura 3.47.-	Micrografía de fuerza atómica de la muestra AE111 si esta fuera totalmente regular.....	129
Figura 3.48.-	Micrografía de fuerza atómica de la muestra BG132.....	130
Figura 3.49.-	Micrografía de fuerza atómica del gel CE111.....	130
Figura 3.50.-	Micrografía de fuerza atómica de la muestra DE111.....	131
Figura 3.51.-	Isotermas de adsorción del plomo.....	132
Figura 3.52.-	Gráficas de Langmuir para la adsorción de Pb (II) en el gel BG132 a diferentes pH's.....	133
Figura 3.53.-	Gráficas de Freundlich para la adsorción de Pb (II) en el gel BG132 a diferentes pH's.....	133

Figura 3.54.-	Esquema resumiendo el comportamiento en solución del gel BE111 en agua.....	135
Figura 3.55.-	Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BE111, 30% peso en agua, imagen a 10X.....	135
Figura 3.56.-	Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BE111, 80% peso en agua, imágenes a 10X.....	136
Figura 3.57.-	Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BE111, 90% peso en agua, imágenes a 2.5X y 10X.....	137
Figura 3.58.-	Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BF131, 80% peso en agua, imagen a 10X.....	138
Figura 3.59.-	Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BF131, 80% peso en agua, imagen a 50X.....	138

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA		PÁGINA
CAPÍTULO I.		
Tabla 1.1.-	Fuerza tensil de la celulosa.....	23
Tabla 1.2.-	Módulos elásticos de algunas celulosas.....	23
Tabla 1.3.-	Propiedades físicas selectas de la celulosa.....	24
Tabla 1.4.-	Propiedades típicas de la CMC de sodio.....	34
Tabla 1.5.-	Propiedades típicas de la CMHEC.....	35
Tabla 1.6.-	Propiedades de los éteres de metil celulosa.....	36
Tabla 1.7.-	Propiedades físicas de la etil celulosa (EC).....	37
Tabla 1.8.-	Propiedades físicas de la EHEC.....	37
Tabla 1.9.-	Propiedades típicas de la Celquat.....	38
Tabla 1.10.-	Propiedades típicas de la HEC.....	40
Tabla 1.11.-	Propiedades de las películas de HPC.....	40
Tabla 1.12.-	Propiedades típicas de la HPC.....	41
Tabla 1.13.-	Concentraciones mínimas de HPC requeridas para la formación de mesofases en varios solventes.....	45
Tabla 1.14.-	Valores para χ_1 y χ_2 para la HPC, de los datos de Bergmann y Sundelöf...	47
CAPÍTULO II.		
Tabla 2.1.-	Combinaciones de derivados de celulosa y poliacrilatos.....	69
Tabla 2.2.-	Cantidades y concentraciones en por ciento peso de reactivos para 5 gramos.....	70
Tabla 2.3.-	Cantidades de DVS	70
Tabla 2.4.-	pH a usar y nomenclatura.....	70
Tabla 2.5.-	Relación de Grupos Funcionales y Posición en el Infrarrojo de los grupos a buscar en el gel.....	73

CAPÍTULO III.

Tabla 3.1.-	Resumen del E_M	82
Tabla 3.2.-	Datos de cinética de polimerización de los acrilatos.....	83
Tabla 3.3.-	Valores del cociente $R_p/[M][APS]^{0.5}[TEMED]^{0.5}$ para la polimerización de los acrilatos.....	84
Tabla 3.4.-	Cinética de hinchamiento de los geles HPC/PAAm	89
Tabla 3.5.-	Valores del modelo de Fick para los geles HEC/PAA.....	90
Tabla 3.6.-	Solubilidad de las muestras de HPC/PAAm en diferentes solventes.....	111
Tabla 3.7.-	Efecto de la concentración de la DVS en la LCST de los geles de HPC/PAAm 75/25 al 0.1% en agua.....	112
Tabla 3.8.-	Efecto de la concentración de HPC en los geles de HPC/PAAm con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7 al 0.1% peso en agua.....	113
Tabla 3.9.-	Efecto de la concentración de HPC en los geles de HPC/PAAm con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7 al 0.1% peso en agua.....	114
Tabla 3.10.-	Efecto de la concentración de la DVS en la LCST de los geles de HPC/PAAm 75/25 y pH 7 al 0.1% en agua.....	115
Tabla 3.11.-	Efecto de la concentración del gel BE111 en la LCST	116
Tabla 3.12.-	Efecto de la concentración del gel BF111 en la LCST.....	117
Tabla 3.13.-	Efecto de la concentración del gel BE131 en la LCST.....	118
Tabla 3.14.-	Punto de turbidez (LCST y UCST) de las muestras analizadas.....	120
Tabla 3.15.-	Tamaños calculados de partícula.....	122
Tabla 3.16.-	Parámetros de adsorción de Pb(II) para el gel BG132 para diversos pH's...	134

ANEXO.

Tabla A.1.-	Geles sintetizados en la serie 1, HPC/PAA.....	144
Tabla A.2.-	Geles sintetizados en la serie 2, HPC/PAAm.....	146
Tabla A.3.-	Geles sintetizados en la serie 3, HEC/PAA.....	147
Tabla A.4.-	Geles sintetizados en la serie 4, HEC/PAAm.....	148

Introducción

Los polisacáridos son materiales que se componen de varias unidades de sacáridos unidas entre sí (Klemm, 2001, Dumitru, 2005). La ventaja de los polisacáridos es que son materiales naturales no tóxicos, biocompatibles y degradables, con propiedades interesantes. Un polisacárido común es la celulosa, que se deriva en múltiples compuestos, entre ellos la hidroxipropil celulosa (HPC) y la hidroxietil celulosa (HEC). Ambos materiales tienen tendencia a formar nanocompuestos.

La definición de materiales nanocompuestos se ha ampliado significativamente para abarcar una extensa variedad de sistemas tales como uni-dimensional, bi-dimensional, tri-dimensional y materiales amorfos, hechos a partir de distintos componentes y trabajados a escala nanométrica.

El tipo general de materiales orgánicos / inorgánicos de nanocompuestos es una área de investigación de rápido crecimiento. Esfuerzos significativos se centran en la habilidad de obtener el control de las estructuras a nanoescala vía aproximaciones sintéticas innovadoras. Las propiedades de los materiales nanocompuestos dependen no solo de las propiedades de sus patrones individuales sino también de su morfología y de sus características interfaciales.

La rápida expansión de este campo está generando muchos materiales nuevos e interesantes con propiedades novedosas, como los nanotubos de carbón. Lo último puede derivarse de la combinación de propiedades a partir de las materias constituyentes en un solo material. Hay también la posibilidad de nuevas propiedades las cuales son desconocidas en los materiales constituyentes: propiedades como la conductividad eléctrica, color y elasticidad son diferentes a escala nanométrica y normal para un mismo material.

La HPC es un material derivado de la celulosa en el cual varios grupos OH son substituidos por grupos hidroxipropilo mediante la reacción entre la celulosa y óxido de propileno. La HPC presenta actividad óptica (Werbowyj, 1980) y tendencia a formar nanopartículas (Gao, 2001). En solución forma cristales líquidos, dependiendo de la concentración y forma mesofases. Es soluble en agua, pero arriba de los 45°C se torna insoluble en este solvente, esto debido a la interacción entre los grupos propilo y oxhidrilo de los substituyentes, a éste fenómeno se le conoce como temperatura mínima de solución crítica

(LCST). Se usa como agente coloidal estabilizante en la industria alimenticia y en medicina como agente demulcente con el nombre comercial de Lacrisert.

La HEC es otro material derivado de la celulosa en el cual ésta reacciona con óxido de etileno, también tiene tendencia a formar nanopartículas en agua. Tanto la HPC como la HEC están aprobadas por la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) de Estados Unidos para consumo humano y uso en medicamentos.

Los materiales acrílicos, poli(ácido acrílico), PAA y poliacrilamida, PAAm, son importantes médicamente, ya que se usan para combatir tumores y elaborar geles, los cuales se pueden aplicar directamente en la parte deseada o pueden llevar fármacos. Normalmente ambos se polimerizan a 60°C, pero se trabajaron para polimerizarlos a 40°C con la ayuda de un co-catalizador para evitar problemas con la LCST de la HPC.

Tanto el PAA y la PAAm se utilizan extensivamente en la industria para liberar fármacos y absorber y desorber líquidos. Ejemplos concretos de ésta última aplicación son los pañales para bebé y los geles utilizados en la agricultura para optimizar el uso del agua, a veces éstos geles se cargan con fertilizantes para nutrir a la planta a la vez de hidratarla.

En éste proyecto se prepararon geles a partir de HPC, HEC, PAAm y PAA, una vez obtenidos se sometieron a caracterización.

CAPÍTULO I.- MARCO TEÓRICO

1.1.- Generalidades de los Hidrogeles.

Un gel se define como una red tridimensional de cadenas flexibles, constituida por unos elementos conectados de una determinada manera e hinchada por un líquido. Un organogel es aquel que contiene un disolvente orgánico, es entonces fácil deducir que un hidrogel es un gel que contiene agua.

Existen dos tipos de geles, en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen: físicos y químicos. Los hidrogeles son polímeros que poseen unas características particulares. Son hidrófilos, insolubles en agua, blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan, aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma; en estado deshidratado (xerogel) son cristalinos (Lee, 1985). Los hidrogeles comenzaron a desarrollarse a partir del trabajo de Wichterle y Limm (1960), sobre el empleo del poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA) y sus derivados en algunas aplicaciones biomédicas. Las características particulares de los hidrogeles son consecuencia de los siguientes factores:

- a) su carácter hidrófilo es debido a la presencia en su estructura molecular de grupos funcionales hidrófilos como, por ejemplo: OH, COOH, CONH₂, CONH, SO₃H, etc.
- b) su insolubilidad en agua es originada por la existencia de una malla o red tridimensional en su estructura polímera. Este entrecruzamiento puede ser debido a la existencia de fuerzas cohesivas débiles (como fuerzas de Wan der Waals y enlaces de hidrógeno) y a enlaces covalentes o iónicos (Bruck, 1973).
- c) su tacto suave y consistencia elástica se encuentra determinada por el monómero hidrófilo de partida y su baja densidad de entrecruzamiento (Ratner y Hoffman, 1976; Chatterj, 1990; Allen y col., 1992), y
- d) el estado de equilibrio del hidrogel hinchado es el resultado del balance entre las fuerzas osmóticas originadas por el agua al entrar en la red macromolecular y las fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares que se oponen a esa expansión (Kudella, 1987).

La capacidad para absorber agua e iones, sin que pierdan su forma, es de gran importancia en algunos hidrogeles naturales como los que se encuentran en los músculos, tendones, cartílagos, intestinos y la sangre. Los geles ionogénicos o geles cargados forman un

grupo especial para los cuales el grado de hinchamiento y las propiedades relacionadas con la fuerza dependen del pH del medio (González y col., 1992).

En la síntesis de un hidrogel, además de un monómero, se precisa de un sistema iniciador, que será el responsable de la formación de los radicales libres monoméricos que van a permitir el crecimiento de las cadenas macromoleculares, y un agente entrecruzante, ya que una característica de cualquier hidrogel es su estructura reticulada, la cual se consigue con la ayuda de dicho agente (Ratner y Hoffman, 1976; González y col., 1992). Entre otras cosas, esa estructura tridimensional permite la presencia de disolvente en su interior (agua), que sirve tanto de medio para la reacción de polimerización como de disolvente, que provoca el hinchamiento del hidrogel.

Las fuerzas cohesivas que producen el entrecruzamiento del polímero no son sólo de carácter covalente; también intervienen otras fuerzas, como por ejemplo las electrostáticas, hidrófobas, interacciones dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno (Ross-Murphy y col., 1986; Janáček, y col., 1975). Se ha comprobado que tanto el grado, como la naturaleza del entrecruzamiento, la tacticidad y la cristalinidad del polímero, son los responsables de las características que aparecen en el hinchamiento del hidrogel. En la figura 1.1 se muestra de forma esquemática algunos ejemplos de los diferentes tipos de interacciones que se pueden establecer en un hidrogel polímero.

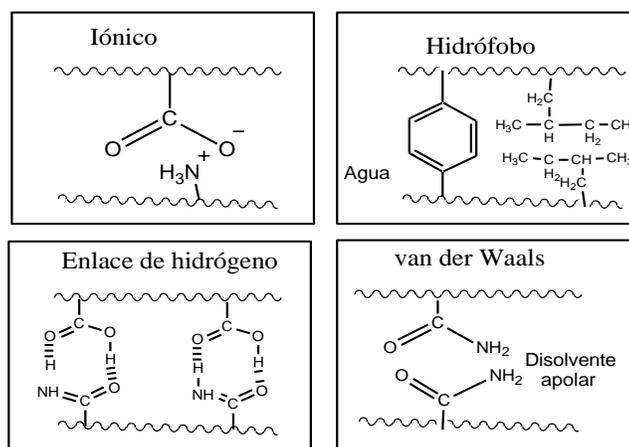


Figura 1.1.- Diferentes tipos de interacciones que se pueden establecer en un hidrogel polímero.

Fuerzas de van der Waals. T. Tanaka (Tanaka y col., 1980) encontraron que un gel de acrilamida, parcialmente ionizado, sufre una transición fase en volumen en mezclas de agua/acetona. La principal afinidad polímero-polímero es debida a las fuerzas de van der Waals. La acetona, un disolvente no polar, se agrega al agua para aumentar las interacciones atractivas entre los polímeros en las redes. La transición fue también observada al variar la temperatura mientras la composición del disolvente permanecía constante: el gel se hinchaba a temperaturas altas y se deshinchaba cuando ésta disminuía.

Interacción hidrófoba. Las moléculas de agua en las inmediaciones de los segmentos hidrófobos del polímero tienen muchos enlaces de hidrógeno y forman unas estructuras ordenadas, llamadas “icebergs” (montañas de hielo), debido a la aparición de múltiples enlaces de las cuales son similares a la estructura de las moléculas de agua en el hielo. Después de la formación del “iceberg”, disminuyen tanto la entalpía como la entropía de mezcla, siendo este proceso exotérmico. Esta es la denominada interacción hidrófoba, cuya energía es muy pequeña, pero juega un papel muy importante en la estabilización de la configuración de los biopolímeros. En el caso de los polímeros sintéticos, estas interacciones se pueden controlar substituyendo el grupo lateral en las unidades monoméricas en la síntesis del hidrogel.

Puente de hidrógeno. Cuando un átomo de hidrógeno está localizado entre dos átomos próximos con una alta electronegatividad, tales como oxígeno y nitrógeno, se puede formar un enlace de hidrógeno. La energía de este enlace intermolecular (13 – 38 kJ/mol) es muy pequeña comparada con la de un enlace covalente (209 – 420 kJ/mol), pero mucho mayor que la determinada por las fuerzas de van der Waals y juega un papel muy importante en las propiedades físicas y químicas de los biopolímeros. Además, para que se forme un enlace de hidrógeno se requiere una configuración característica, ya sea de la secuencia local del polímero (enlace intramolecular) o de los polímeros (enlace intermolecular). Por el contrario, la formación del enlace de hidrógeno estabiliza dicha configuración. En la figura 1.2 se muestran algunos ejemplos típicos de formación de enlaces de hidrógeno.

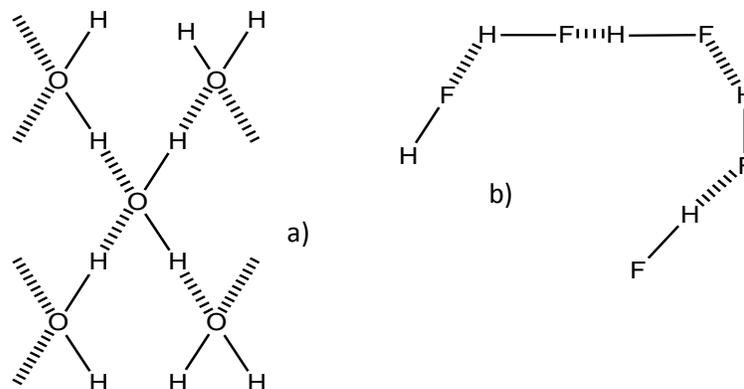


Figura 1.2.- Tipos de enlace de hidrógeno en moléculas: a) en el agua, b) en el ácido fluorhídrico.

Una transición de volumen, inducida por la formación de enlaces de hidrógeno, fue demostrada para una red de polímero interpenetrada (IPN), formada por dos redes independientes entremezcladas (Ilmain y col., 1991). Una de ellas correspondía al PAA y la otra a la PAAm. El gel fue sintetizado por Okano y colaboradores (Bae, Okano y col., 1990), quienes encontraron que el hidrogel se deshincha a bajas temperaturas mientras que su volumen aumentaba a medida que lo hacía la temperatura. Determinaron que la interacción más importante es el enlace de hidrógeno, aunque también propusieron que el efecto cremallera, que describe la naturaleza cooperativa de la interacción entre dos polímeros, contribuía a la aparición del fenómeno.

Interacción electrostática. La interacción electrostática es inversamente proporcional a la constante dieléctrica del medio. En los polímeros sintéticos se pueden introducir cargas en la cadena mediante procesos de copolimerización o de ionización parcial, lo que origina una fuerte repulsión en el sistema. Como las cargas no pueden desplazarse al estar unidas a la cadena, los contraiones tienden a estar localizados cerca de ellas para mantener la electroneutralidad del sistema. Como resultado, se crea un potencial de *Donnan* entre el interior y el exterior del gel, prevaleciendo la presión osmótica, por lo que el hidrogel se hincha.

Los hidrogeles son materiales con gran variedad de aplicaciones, entre las cuales se cuentan la de mantener la humedad de la tierra cultivada, materiales absorbentes (pañales), membranas, recubrimientos, microcápsulas, productos auxiliares para la industria del papel, soportes para catalizadores, ligantes de productos farmacéuticos, aislamiento y fragmentación

de biopolímeros y análisis, destacan aquellas que podemos enmarcar dentro del campo de la biomedicina. Para que un hidrogel pueda ser usado en medicina deben cumplirse algunos requisitos como son biocompatibilidad con los tejidos, inalterabilidad frente a procesos degradativos y que presenten resistencia y propiedades mecánicas adecuadas para cada uso.

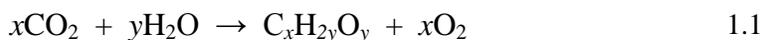
Una aplicación de los geles son los lentes de contacto (Pedley y col., 1980; Refojo, 1987; Tighe, 1986; Wichterle, 1960). La lente debe ser suave pero firme, permitir el paso del oxígeno a la córnea y que el fluido lacrimal forme una película entre la córnea y la lente y, por último, que dicha lente resista la fuerza del párpado para evitar posibles inestabilidades visuales. Las primeras lentes de contacto basadas en hidrogeles se sintetizaron empleando el monómero hidroxietil metacrilato (HEMA) entrecruzado ligeramente con metacrilato de glicol. Actualmente se fabrican lentes de contacto hechas de un hidrogel que contiene un compuesto sintético similar a la fosforilcolina.

1.2.- Biopolímeros

Muchas sustancias que tienen un papel biológico importante son polímeros, ejemplos importantes son los hidratos de carbono (carbohidratos), las proteínas y los ácidos nucleicos. Las proteínas se encuentran repartidas por todo el organismo y desempeñan una gran variedad de funciones. Algunas proteínas son los componentes estructurales de la piel, los músculos y el cabello; otras controlan la transmisión de los impulsos nerviosos y las hay que catalizan procesos biológicos (enzimas). El ácido nucleico DNA (o ADN), es la molécula en la que los organismos almacenan la información genética y a través de la que se transmite esta información de una generación a otra (Gillespie, 1990).

1.3.- Carbohidratos

Los carbohidratos (o hidratos de carbono) son sintetizados por las plantas verdes a partir de CO_2 y H_2O , en presencia de la luz solar, en un proceso denominado *fotosíntesis*, catalizado por la *clorofila*, de fórmula $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$.



Dado que su fórmula empírica puede escribirse como $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, en un principio se pensó que los carbohidratos eran hidratos de carbono (y de aquí su nombre). Los

carbohidratos pueden clasificarse en tres grupos principales: monosacáridos, disacáridos y polisacáridos.

De entre los monosacáridos hay una veintena que se encuentran en la naturaleza. Se les conoce como *azúcares*. Dos ejemplos importantes son la *glucosa* y la *fructosa*. Ambos tienen la misma fórmula molecular, $C_6H_{12}O_6$, y la diferencia entre ellos es estructural. La glucosa tienen un anillo molecular de seis miembros de los que cinco son átomos de carbono y el sexto un átomo de oxígeno; posee cinco grupos OH y esto explica su solubilidad en agua (ver figura 1.3). Existe en dos formas diferentes denominadas α -glucosa y β -glucosa, que únicamente difieren en la orientación de un de los grupos OH con respecto al anillo; en la α -glucosa éste grupo está perpendicularmente dispuesto al plano medio del anillo, en la β -glucosa este grupo OH se encuentra, aproximadamente, en la dirección del plano medio del anillo. Por su parte, el anillo molecular de la fructosa tienen cinco miembros, de los que cuatro son átomos de carbono y el quinto es un átomo de oxígeno (figura 1.4).

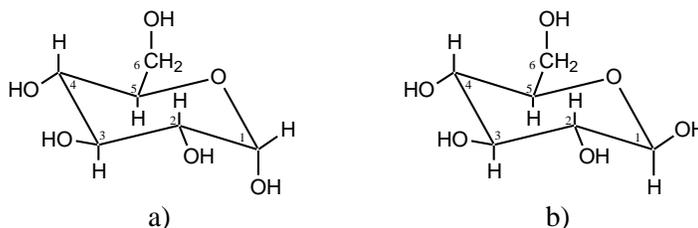


Figura 1.3.- Estructura de la glucosa. Las formas a) y b) de la glucosa difieren en la orientación del grupo OH unido al carbono-1.

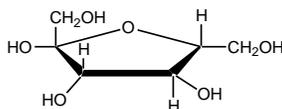


Figura 1.4.- Estructura de la fructosa.

Un disacárido común es la sucrosa o sacarosa (el azúcar de mesa ordinario). La sucrosa se forma por condensación (con eliminación de una molécula de agua) de una molécula de glucosa y otra de fructosa (ver figura 1.5). Las dos unidades monosacáridas quedan unidas así mediante un enlace de tipo éter. La reacción de condensación mediante la que se forma la sucrosa a partir de glucosa y fructosa se invierte en el estómago por una

reacción catalizada por la enzima *sucrasa*. De ésta forma, cuando se digiere la sucrosa se generan glucosa y fructosa y éstas son absorbidas por la sangre.

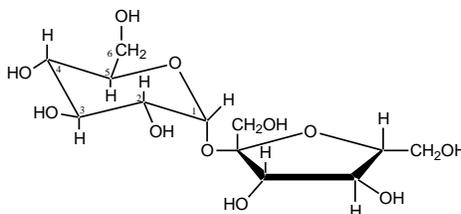


Figura 1.5.- Estructura del disacárido sucrosa.

La oxidación de la glucosa en las células vivas (metabolismo aeróbico) es una fuente importante de energía para todos los animales. Es un proceso que transcurre en muchas etapas catalizadas por enzimas y que conduce finalmente a la formación de CO_2 y agua:



1.3.1.- Polisacáridos

Los polisacáridos son carbohidratos poliméricos que aparecen en la naturaleza (Kroschwitz, 1990) en los cuales los residuos monosacáridos están unidos directamente a través de enlaces glucosídicos. Los polisacáridos se encuentran en los reinos planta, animal y fungi, donde sirven como almacenamiento de energía, como materiales estructurales, o les confieren propiedades biológicas específicas como reacciones inmunológicas. A los polisacáridos se les llama así por la glucosa, el primer polisacárido conocido, la glucosa es el componente principal del azúcar, de allí el nombre sacaros, azúcar en griego antiguo, de esa palabra deriva el sustantivo polisacárido. En la figura 1.6 se muestra la celulosa, la cual es el polisacárido más abundante en la naturaleza y es representativa de éste grupo.

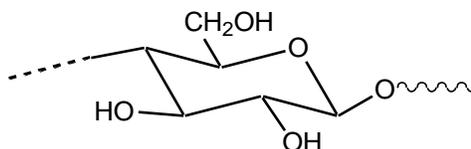
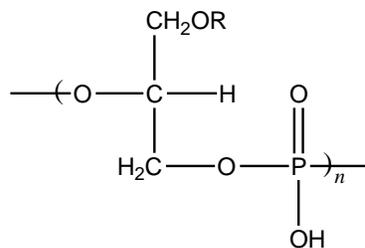


Figura 1.6.- Estructura de la celulosa.

En algunos pocos casos (por ejemplo los ácidos teicoicos, ver figura 1.7), las unidades de carbohidratos no están unidas directamente a la otra sino a través de un poliol y de un grupo fosfato.



donde R = glicosilo

Figura 1.7.- Estructura de un ácido teicoico.

Técnicamente, estos materiales no son polisacáridos, pero son incluidos en ésta categoría muy a menudo por conveniencia, mientras que los polinucleótidos, los cuales representan una situación análoga, no lo son; esto es debido a cuestiones de uso y convenciones.

1.3.2.- Nomenclatura de carbohidratos

Reglas detalladas de nomenclatura de carbohidratos aprobadas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) y la Unión Internacional de Bioquímica (IUB) han sido publicadas.

Monosacáridos. Los monosacáridos son compuestos polihidroxi carbonílicos y son clasificados como tetrasas, pentosas, hexosas, etc., de acuerdo al número de átomos de carbono en la molécula con un prefijo para indicar la naturaleza del grupo carbonilo; ejemplos son la aldohexosa y la cetohehexosa (hexulosa).

Glicanos. El nombre genérico de los polisacáridos es glicanos, con el sufijo característico “ano”. Estrictamente, los nombres de todos los polisacáridos deben terminar así (p. ej., D-glucano, D-manano, etc.) y algunos nombres triviales han sido modificados de acuerdo con este sistema (p. ej., laminarano en lugar de laminarino). Como en otras áreas de la química orgánica, ciertos nombres históricos como celulosa, amilosa, y amilopectina han sido retenidos.

1.3.3.- Estructura

Dado que los polisacáridos son biopolímeros y son producidos por sistemas vivientes muchos parámetros afectarán los detalles de la estructura de un polisacárido. El peso molecular (M_w) de un polímero aumentará con la edad del organismo.

El tejido de una planta joven es a veces rico en sustancias pécticas, y los cambios en la naturaleza de un polisacárido en un junco parecido al bambú *Arundo donax* han sido estudiados como una función de la evolución y la longitud de los brotes individuales. Asimismo, no se debe asumir que las hojas y tallos de las plantas tienen composiciones similares.

En algunas plantas puede existir variación diurna en el contenido de polisacárido, pero cambios debido a la estación son más comunes.

Cuando se comparan los datos de polisacáridos aislados de fuentes humanas (y de otros animales), es particularmente importante conocer si la fuente era infante, niño o adulto.

Los biopolímeros pueden ser lineales como en la figura 1.8a, o ciertas unidades constituirán puntos de ramas para dar un polímero con una cadena lateral larga como en (b), o muchas cadenas laterales (c) que pueden o no estar arregladas en una manera estereorregular. Las cadenas laterales mismas podrían estar ramificadas, dando origen entonces a una estructura similar a un árbol (d). Asimismo comúnmente sólo hay una cadena lateral en un residuo monosacárido, en algunos casos se conocen con dos de éstos substituyentes, dando un patrón similar a una cruz (e).

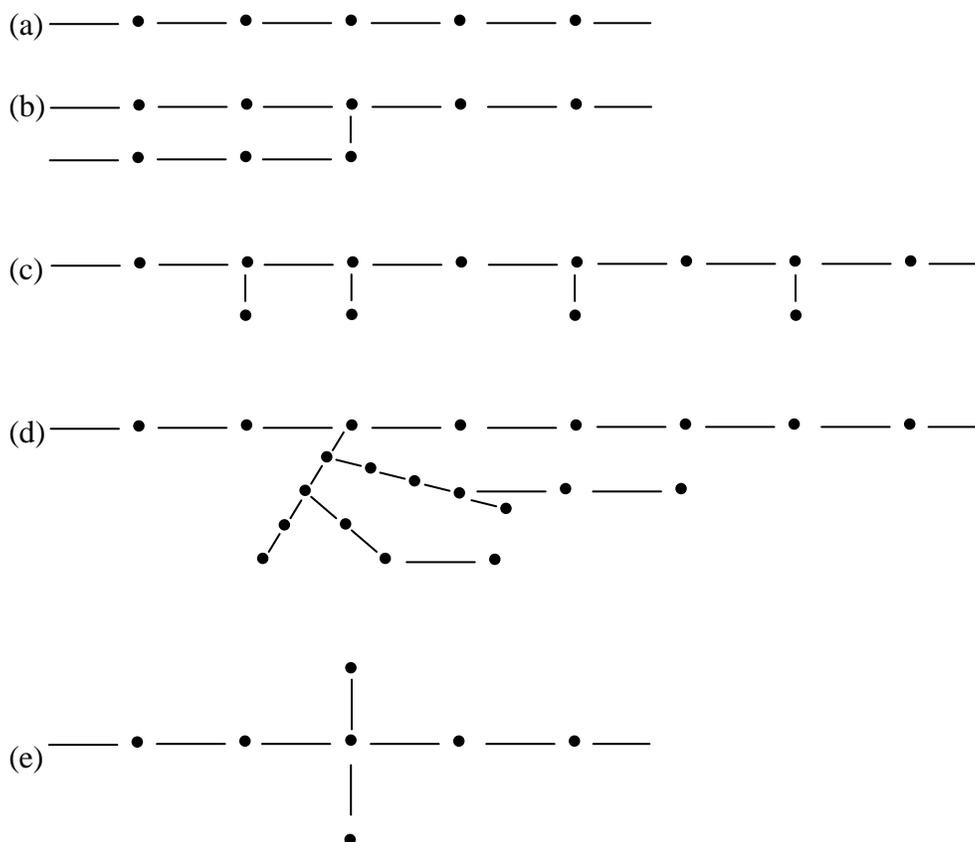


Figura 1.8.- Patrones estructurales de las cadenas poliméricas de polisacáridos (Kroschwitz, 1990).

1.3.4.- Determinación estructural

Desde 1970 ha habido grandes avances en la metodología de la determinación de la estructura de los polisacáridos, y las estructuras publicadas antes de esa fecha, aunque son correctas en general, sufrieron de varios grados de inexactitud con respecto a los detalles. Muchas investigaciones de polisacáridos bacteriales han sostenido el concepto de una unidad repetitiva asociada con una estructura regular (Kroschwitz, 1990). En contraste, la mayoría de los polisacáridos de origen vegetal adolecen de una regularidad bien definida.

La determinación de la estructura de un polisacárido debe ser hecha en el material puro, aislado de su fuente natural con un mínimo de degradación. Métodos generales para la determinación de estructuras de los polisacáridos han sido revisados e incluyen la extracción, purificación, composición vía hidrólisis, resonancia magnética nuclear (RMN), metilación, oxidación periodada, β -eliminación alcalina, hidrólisis parcial y degradaciones enzimáticas.

1.3.5.- Polisacáridos vegetales

Éste grupo incluye los polisacáridos industriales más importantes, almidón y celulosa, junto con la hemicelulosa, pectinas y exudados de planta.

Almidón. Es la reserva principal de alimentos en las plantas y sirve como fuente principal de carbohidratos en la dieta del hombre y animales. Comercialmente se obtiene de granos de cereales como maíz y trigo, además de las patatas.

El almidón es una mezcla de dos polisacáridos, amilosa y amilopectina; ambos son D-glucanos en donde los residuos de azúcar están unidos por enlaces α -(1 \rightarrow 4), pero el último también contiene algunos enlaces α -(1 \rightarrow 6) y, en vista de esto, presenta un parecido superficial al glicógeno. La amilosa del almidón es un polímero lineal que contiene, por término medio, 200 unidades de α -glucosa (figura 1.9); las cuales se despolimerizan en el aparato digestivo en una serie de etapas catalizadas por enzimas.

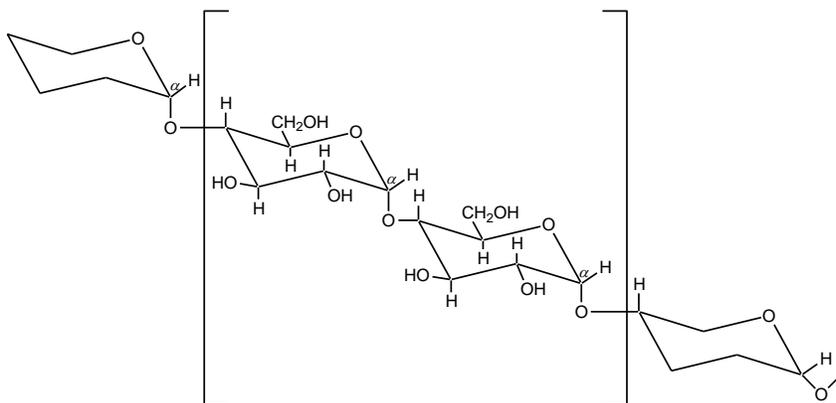


Figura 1.9.- Estructura de la amilosa, componente básico del almidón, URC entre corchetes.

La mayoría de los usos del almidón capitalizan la alta viscosidad de su solución y sus características gelantes. Estas propiedades pueden ser alteradas por modificaciones físicas o químicas. Las últimas modificaciones mencionadas incluyen condiciones de secado o, por calentamiento más extendido, degradación a dextrinas. Químicamente, el almidón puede ser convertido a derivados éster o éter, comúnmente acetato o hidroxietil o hidroxipropil, a derivados amino, y a ésteres inorgánico como los fosfatos y sulfatos. El almidón es una fuente importante de jarabe de maíz y azúcar de maíz (dextrosa o D-glucosa).

Celulosa. La celulosa es un $(1\rightarrow4)\text{-}\beta\text{-D}$ -glucano comúnmente obtenido del algodón o madera, en donde asciende a menos de 50%, (para más detalles ver sección 1.4 sobre celulosa).

Hemicelulosa. Asociada con la celulosa en muchas plantas hay un grupo de polisacáridos estructuralmente similares; aquellos de la madera, pastos y cereales han sido estudiados.

La composición de la mezcla de hemicelulosa depende de la fuente, y para árboles de hoja caduca, el componente principal es el tipo glucomanano con algunos glucuronoxilanos. Los árboles coníferos proporcionan menos del glucomanano, y el xilano tiene cadenas laterales tanto arabinofuranosilo como acídicas.

La hemicelulosa de plantas anuales, como las plantas y cosechas de cereales, son predominantemente del tipo xilano con diferentes grados de substitución.

La obtención de pasta para producir pulpa de celulosa es hecha con uno de los dos objetivos principales en vista. La pulpa puede ser usada para la manufactura de papel, ya sea fino o cartón, o para disolver pulpa.

Arabinogalactanos. La madera de la mayoría de los árboles coníferos contienen un L-arabino-D-galactano soluble en agua generalmente presente sólo en pequeñas cantidades, pero en el género *Larix* (alerce) debe ascender a un 25% de la madera. A pesar de su cantidad en la madera presenta poca similaridad estructural a la hemicelulosa, pero se parece más al exudado de las plantas.

Pectinas. Las sustancias pécticas comprenden un grupo de polisacáridos vegetales en los cuales el ácido D-galacturónico es el componente principal. El término pectina es usado para los geles hidrosolubles que forman polisacáridos de éste grupo; los ácidos pectínicos tienen una porción de los grupos ácidos urónicos esterificados, usualmente como ésteres metílicos, y los ácidos pécticos son materiales acídicos desprovistos de grupos ésteres.

Las sustancias pécticas se encuentran primordialmente en la pared celular de las plantas de tierra, y las fuentes comerciales incluyen cortezas cítricas (30% de contenido). Las pectinas son ampliamente usadas para gelar frutas y jugos, como en la manufactura de embutidos y mermeladas.

La estructura básica de un ácido péctico es un polímero de residuos de ácido $\alpha\text{-D}$ -galacturónico $(1\rightarrow4)$ unidos, pero una gran variedad de estructuras diferentes es posible,

dependiendo de la frecuencia con que las unidades de ramnosa están insertadas en la cadena y del grado en que ambos residuos son substituidos por cadenas de azúcares neutros.

Exudados de planta. Una goma es cualquier material que se hincha o disuelve en agua y exhibe características gelantes, actúa como un emulsificante o posee propiedades adhesivas. Éste término amplio cubre no sólo gomas de plantas sino también materiales como los alginatos, derivados de celulosa (carboximetilcelulosa) y almidones modificados. Es conveniente distinguir entre exudados de planta y gomas obtenidas a partir de semillas o corteza ya que las estructuras químicas de los dos grupos son diferentes.

Desde el punto de vista de la estructura química, los exudados de planta pueden ser divididos en tres grupos principales y uno de menor importancia. El grupo A tiene una cadena principal $\rightarrow 3)-\beta\text{-D-Gal-(1}$ con cadenas secundarias consistentes de $\beta\text{-D-GlcA-(1}\rightarrow 6)-\beta\text{-D-Gal-(1}$, con algunas $\alpha\text{-L-Araf}$ y/o $\alpha\text{-L-Arap}$ (p. ej., goma arábica). El grupo B tiene una cadena principal $\rightarrow 4)-\beta\text{-D-GlcA-(1}\rightarrow 2)-\text{D-Man-(1}$ con cadenas laterales conteniendo L-Arap y/o D-Gal y/o D-GlcA (p. ej., goma Ghatti). El grupo C tiene una cadena principal $\rightarrow 4)-\alpha\text{-D-GalA-(1}$, o $\rightarrow 4)-\alpha\text{-D-GalA-(1}\rightarrow 2)-\alpha\text{-L-Rha}$ con cadenas laterales de ácido D-glucurónico o su éter 4-metilico y/o D-Gal (p. ej., goma tragacanta).

Mucílagos de semilla y corteza. Los polisacáridos de éstas fuentes pueden ser divididos en los que son neutros y los que son ácidos. Miembros importantes del primer grupo son D-galacto-manano y D-gluco-D-manano , de los cuales el guarano o goma guar, un galactomanano es comercialmente importante.

1.3.6.- Polisacáridos de algas

Las algas representan una fuente de varios polisacáridos diferentes, algunos de los cuales son de importancia comercial, p. ej., ácido algínico, un poliurónido, y agar y carragenina, galactanos sulfatados. Hay tres familias principales de algas, la *Phaeophyceae* (café), *Rhodophyceae* (roja), y *Chlorophyceae* (verde), cada una con su propia mezcla característica de polisacáridos.

Poliurónidos. El alginato es usado ampliamente en la industria alimenticia, en donde fue introducido en 1929 como un estabilizador para el helado. Debido a sus propiedades de retención de agua, gelación y emulsificación, también se usa en el recubrimiento de papel, la manufactura de explosivos y en emulsiones de látex.

El ácido algínico es encontrado en todas las algas cafés a profundidades no mayores de 40 m, que es la profundidad hasta la cual penetra la luz solar. La fuente principal es la alga gigante *Macrocystis pyrifera* que se encuentra en las costas de Norte y Suramérica, Nueva Zelanda, Australia y África.

Galactanos Sulfatados. Hay tres especies principales, conocidas como agar, porfirano y carragenina, las cuales representan ejemplos específicos de un rango de enlaces (1→3) y (1→4) de unidades de galactosa que difieren en detalles pequeños.

Agar. El agar es obtenido de las especies *Gelidium* y *Gracilaria* con Japón como el productor principal; otros productores son Corea, Rusia, España y Estados Unidos. El agar es una mezcla de agarosa y agarpectina con el contenido de la primera variando del 28% (*Acanthopeltis japonica*) a más del 80% (*Gelidium subcostatum*); el promedio parece ser de 55 a 65%. El agar se compone de unidades D-galactosa y 3,6-anhidro-L-galactosa.

Porfirano. El porfirano es otro sulfato de galactano que se parece a la agarosa en que están presentes el 3-6-anhidro-L-galactosa y el 6-O-metil-D-galactosa, y también la carragenina por el contenido de sulfato de 6-galactosa, el cual es de la L-configuración.

Carragenina. La carragenina difiere del agar en que el 3,6-anhidro- α -D-galactosa reemplaza el L enantiómero y existe un contenido de sulfato más alto (aprox. 24%). Debido a su solubilidad en frío, la carragenina es usada como estabilizador o coloide protectorio, como en el chocolate con leche.

1.3.7.- Polisacáridos bacteriales

El reino bacteria es fuente de muchos tipos de polisacáridos, algunos de los cuales han alcanzado importancia comercial, y la mayoría son de interés médico debido a su comportamiento como antígenos y su uso en la preparación de vacunas. Los polisacáridos bacteriales a menudo contienen azúcares raros e inusuales.

Las bacterias son clasificadas como Gram-positivo o Gram-negativo, y la naturaleza de los carbohidratos poliméricos producidos por los dos grupos es diferente. Las bacterias Gram-positivo, como por ejemplo *Streptococcus pneumoniae*, se caracterizan por una pared celular gruesa consistente de peptidoglicano, en donde las cadenas de polisacárido están entrecruzadas

por cadenas cortas de péptidos, formando una red bidimensional. Las paredes celulares y membranas contienen también ácidos tecoicos.

Las bacterias Gram-negativas a menudo contienen dos tipos distintos de polímero carbohidrato. Los lipopolisacáridos están presentes en la pared celular y representan el antígeno somático u *O*-antígeno y, en muchos casos, está presente también un polisacárido capsular correspondiente al *K*-antígeno. Algunas cepas de bacterias producen tanto polisacárido capsular que el exceso, arriba de la cantidad requerida para formar una cápsula, es elaborada en el medio de crecimiento como baba. La composición del polisacárido bacterial y la baba ha mostrado ser la misma.

1.3.8.- Fungi y liquen

Los miembros del reino fungi producen una gran variedad de polisacáridos, a menudo mezclas, lo cual hace difícil el aislamiento de los polímeros puros.

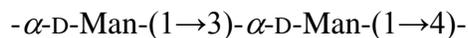
Glucanos. *α -D-Glucanos.* La amilosa y el glicógeno han sido detectados en muchas preparaciones fungal aunque ellos no son fuentes importantes de éstos compuestos.

β -D-Glucanos. Los polisacáridos con un enlace simple incluyen celulosa, la cual está ampliamente distribuida, y el paquimano, un hongo de árboles podridos que es predominantemente un polímero con un 3-enlace pero contiene unos pocos enlaces 1→6. Muchos de los *β -D-glucanos* tienen mezclas bien definidas de enlaces, p. ej., 1→3 y 1→6 o 1→3 y 1→4.

Mananos. *Manopiranos lineales.* Cuando el medio de crecimiento es privado de fosfato, especies de la levadura *Hansenula* producen mananos lineares con enlaces 1→2 y 1→6 (figura 1.10a), y especies de *Rhodotorula* forman un manano linear con enlaces 1→3 y 1→4 alternados (figura 1-10b).



(a)



(b)

Figura 1.10.- Esquemas de Mananos, (a) especie *Hansenula*, (b) especie *Rhodotorula*.

Manopirananos ramificados. Un gran número de levaduras producen mananos con unidades α -D-manopiranosilo 6-enlazadas en la cadena principal substituidas en O-2 con otros residuos manopiranosilos. Las cadenas laterales serían una sola o varias unidades en longitud y dos series distintas serán reconocidas: aquellas en las cuales las cadenas laterales están unidas por enlaces- α y aquellas con enlaces- β .

Fosfomananos. Muchas levaduras producen fosfatos que contienen mananos con proporciones de manosa a fosfato típicamente en el rango de 10 ó 20 a 1.

Heteroglicanos con Mananos en la cadena principal. Los heteromananos se reconocen porque las cadenas secundarias contienen ramnosa, glucosa, galactosa, xilosa, arabinosa, 2-acetamido-2-deoxiglucosa, ácido glucurónico y fucosa.

1.3.9.- Polisacáridos de mamíferos.

Dos homopolímeros son encontrados en animales, glicógeno y quitina, pero la mayoría de los polisacáridos originados en mamíferos son heteroglicanos (glicosaminoglicanos) basados en una unidad repetitiva de disacárido.

Glicógeno. Este D-glucano tiene ambos enlaces α -(1 \rightarrow 4) y α -(1 \rightarrow 6). La estructura es similar a la de la amilopectina, pero la longitud promedio de la cadena (CL) es de 10 a 12 unidades de α -D-glucopiranosilo. En lugar de los 20 a 25 del polisacárido de almidón. Éste mayor grado de ramificación da al glicógeno un mayor grado de solubilidad en agua fría que la amilopectina. La concentración más grande de glicógeno se encuentra en el músculo, pero las mayores cantidades se encontrarán en el hígado, el tejido del cual normalmente se aísla.

Quitina. Éste homopolímero tiene unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glucosa (*N*-acetilglucosamina) enlazadas en forma de 1→4 en la β -configuración; es entonces un amino azúcar análogo de la celulosa. El material natural usualmente exhibe diferentes grados de *N*-acetilación y el término quitosán es usado para un polímero que ha sido *N*-deacetilado. La quitina es ampliamente distribuida y se encuentra en bacterias, fungi y crustáceos, pero sólo los crustáceos son una importante fuente comercial.

1.3.10.- Proteoglicanos

Los proteoglicanos son polímeros carbohidrato-proteína en los cuales varias cadenas de polisacárido están covalentemente unidas al núcleo de la proteína; el porcentaje de proteína es bajo, tal cual se refleja en el nombre. El nombre proteoglicano es ahora preferido al término histórico mucopolisacárido. Varios patrones diferentes de anexos son posibles (figura 1.11). Los proteoglicanos están ampliamente distribuidos en mamíferos, especialmente en tejido conectivo, cartílago, tendón y fluido sinovial. La heparina es un anticoagulante poderoso. Los componentes de carbohidratos son referidos como glicosaminoglicanos.

1.3.11.- Gliconjugados.

Los glicoconjugados, por ejemplo, las glicoproteínas y glicolípidos, son biopolímeros sobre los cuales se ha investigado mucho en los últimos años. La construcción de sus nombres indica que el carbohidrato es el componente menor.

Glicoproteínas. Como el nombre lo implica, la porción de proteína constituye la mayor parte de la molécula, pero el descubrimiento de que el contenido de carbohidrato es responsable de muchas de las actividades específicas biológicas, fisiológicas y enzimáticas ha resultado en estudios detallados de éstos polímeros. Los enlaces entre los segmentos de carbohidrato y proteína de los tipos O- y N-glucósidos como en los proteoglicanos, y muchas glicoproteínas tienen en común una secuencia de cinco azúcares referidas como la fracción “inv” (invariante). Cada glicoproteína específica se distingue por modificaciones a ésta estructura básica por la incorporación de las fracciones “var” (variable) las cuales toman la forma de extensiones, no necesariamente iguales, en las dos unidades manosa y/o por la

introducción de una rama adicional. Éstos patrones son referidos como las estructuras di- y tri- antenaria.

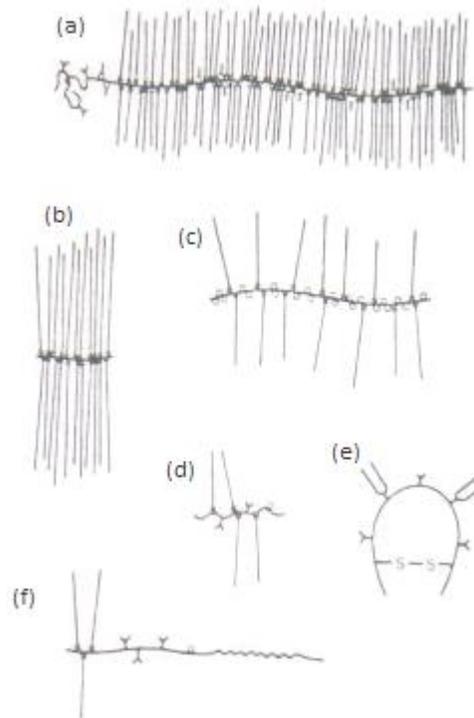


Figura 1.11.- Diferentes diseños de estructuras de proteoglicanos: (a) proteoglicano de cartílago; (b) proteoglicano de la heparina; (c) sulfato de proteodermatano; (d) sulfato-condroitina; (e) sulfato de proteoqueratano; (f) sulfato de proteoheparano.

Glicolípidos. En éstos glicoconjugados, una unidad glicosilo es enlazada covalentemente a un lípido. En comparación a las glicoproteínas, éstos compuestos son de bajo peso molecular, no son polímeros.

1.4.- Celulosa

En un estricto sentido científico, el término celulosa se aplica sólo al β -(1 \rightarrow 4)-D-glucano aislado de las paredes celulares de las plantas. Éste material tiene una estructura que es representada por (a) o (b) como se muestra en la figura 1.12. Los materiales descritos como celulosa incluyen típicamente montos más pequeños de hemicelulosa y lignina. Idealmente, el material designado como celulosa debe ser identificado por una fuente y tratamientos fisicoquímicamente recibidos.

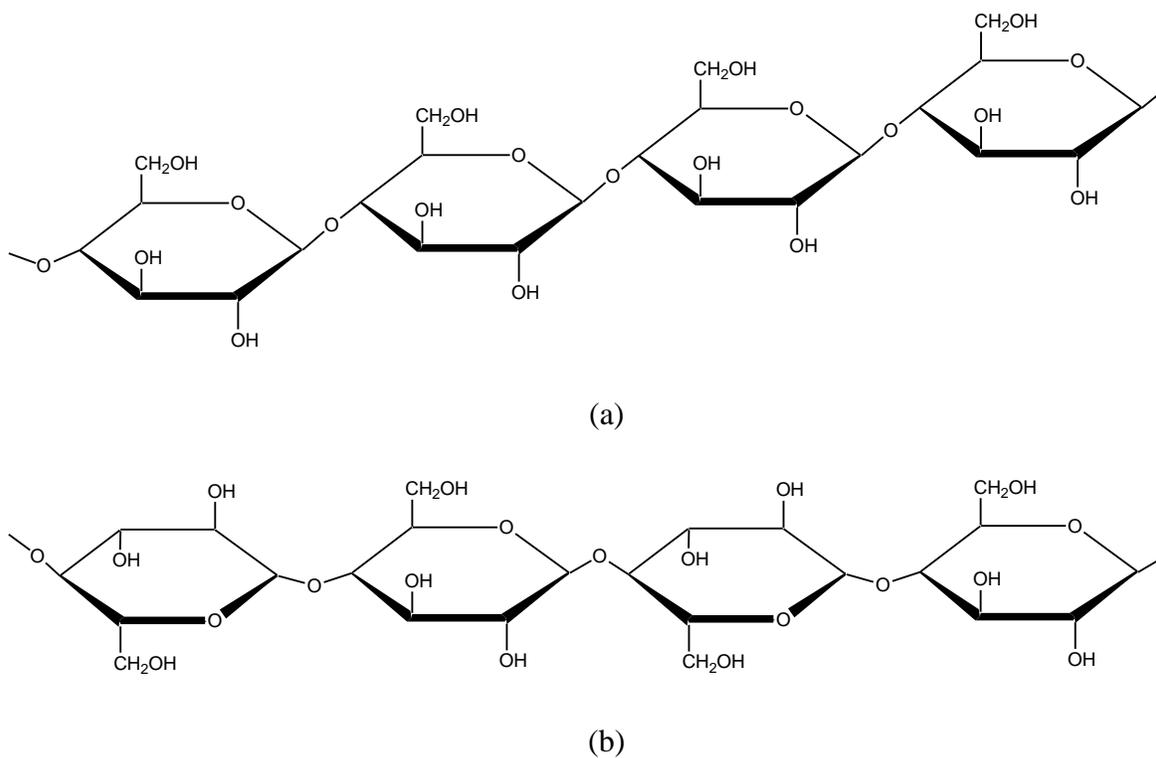


Figura 1.12.- La estructura de la celulosa con D-glucosa unida a través de enlaces β -glicosídicos. (a) orientación tradicional de Haworth, (b) arreglo lineal de anillos.

Comúnmente se encuentran términos como *celulosa nativa*, la cuál es la celulosa que ocurre *in vivo*; *celulosa regenerada*, la cual se precipita de una solución usualmente alcalina; *holocelulosa*, material de la pared celular de plantas menos el no carbohidrato, lignina (holocelulosa = celulosa + hemicelulosa); y *hemicelulosa*, polisacáridos no celulósicos de la pared celular que es fácilmente extraíble por una álcali disuelto en agua.

1.4.1.- Propiedades fisicoquímicas

Las variadas modificaciones cristalinas tienen diferentes propiedades físicas y reactividades químicas. La fuerza tensil, fuerza relativa mojado-seco y porcentaje de extensión al momento de la ruptura se muestran en la tabla 1.1, el módulo elástico para diferentes celulosas se da en la tabla 1.2. Otras constantes físicas selectas aparecen en la tabla 1.3.

Tabla 1.1.- Fuerza tensil de la celulosa (Kroschwitz, 1990).

Forma	Fuerza tensil, MPa		Fuerza relativa mojado-seco, %	Extensión al momento de la ruptura, %	
	Seco	Mojado		Seco	Mojado
Ramio	900	1060	117	2.3	2.4
Algodón	200–800	200–800	105	16–12	6–13
Lino	824	863	105	1.8	2.2
Rayón viscosa	200–400	100–200	50	8–26	13–43
Rayón viscosa, altamente orientada	610	520	86	9	9
Acetato de celulosa	150–200	100–200	65	21–30	29–30

Tabla 1.2.- Módulos elásticos de algunas celulosas (Kroschwitz, 1990).

Forma	Módulo, GPa
Lino nativo	78 – 108
Cáñamo nativo	59 – 78
Ramio nativo	48 – 69
Ramio mercerizado	80
Rayón orientado	33
Película de acetato de celulosa	4

1.4.2.- Ocurrencia y usos

De los grandes montos de celulosa producidos por la naturaleza anualmente, sólo un pequeño porcentaje es usado por los humanos. La celulosa ocurre naturalmente en la cosecha de alimentos, y es usada como combustible o madera, la celulosa purificada se usa para la producción de papel y textiles, y los derivados de celulosa, los cuales se emplean ampliamente en la manufactura de pegamentos, barnices, películas, papel de aluminio, agentes espesantes y plásticos (Kroschwitz, 1990). Algunos animales, como las vacas y los ciervos, poseen bacterias intestinales que tienen las enzimas necesarias para despolimerizar la celulosa a glucosa; los humanos, por el contrario carecen de ellas y no la pueden digerir (Gillespie, 1990).

La producción comercial de celulosa se concentra en las fuentes naturales de alta pureza como el algodón o de materias primas fácilmente cosechadas como la madera. De las dos áreas principales de consumo de celulosa, fibras y papel, más celulosa es usada en la manufactura del papel y sus derivados (Kroschwitz, 1990).

Tabla 1.3.- Propiedades físicas selectas de la celulosa.

Propiedad	Valor
gravedad específica	
en benceno	1.570
en agua	1.604 – 1.609
celulosa regenerada	1.522
densidad de rayos x, g/mL	
porción cristalina	1.590 – 1.630
porción amorfa	1.482 – 1.489
cristalinidad promedio, %	
Nativa	70
Regenerada	40
calor específico, J/g·°C	1.22
punto de ignición, °C	>280
calor de combustión, kJ/g	17.43
constante dieléctrica	
hojas de pulpa	2.2 – 2.3
porción cristalina	5.7
valor aislante, kV/cm	500

1.4.3.- Estructura química

El bloque fundamental en la construcción de la celulosa es el monosacárido D-glucosa de composición $C_6H_{12}O_6$, enlazados en la forma de β -glucosa (unidad repetitiva constitucional, URC) con unas 3,000 unidades de la URC por término medio. En la figura 1.13 se muestran a la izquierda la estructura de Fischer y a la derecha la proyección Haworth. La D-glucosa se arregla en forma de silla con dos conformaciones, tal y como aparecen en la figura 1.14.

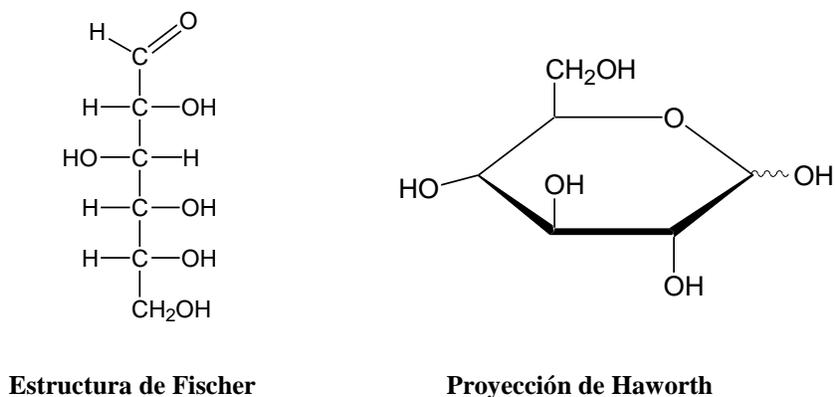


Figura 1.13.- Estructura de la D-glucosa.

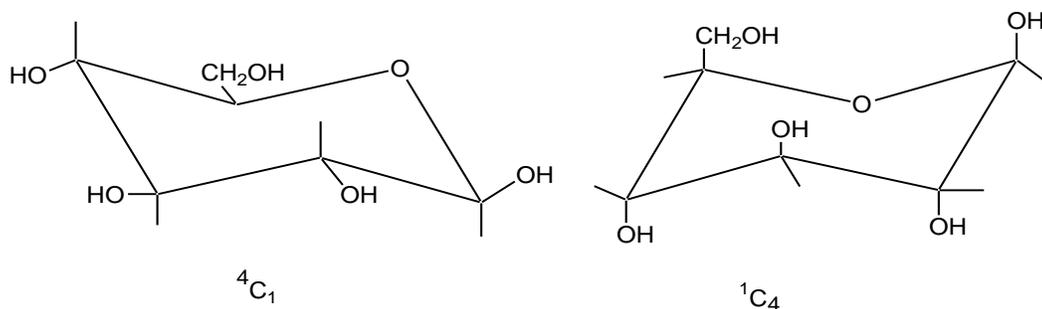


Figura 1.14.- Conformaciones de silla.

1.4.4.- Estructura física.

Cristalinidad. Los estudios de espectroscopia infrarrojo y de difracción de rayos X de la organización de la celulosa en plantas revelan que una porción importante de celulosa se arregla en micelas cristalinas o cristalitos, con regiones amorfas intercaladas de bajo grado de orden. El análisis de rayos X muestra que la celulosa nativa I tiene una unidad monoclinica de celulosa que es alterada por el hinchamiento en álcalis fuertes, como en la conversión a celulosa II.

Accesabilidad. Las áreas accesibles de celulosa se definen como las áreas amorfas más las superficies de las micelas cristalinas.

1.4.5.- Propiedades de dispersión

Adsorción. La adsorción de agua por celulosa es un proceso importante porque la adsorción o desorción está comúnmente involucrada en el procesamiento de pulpa, papel o textiles. Diferentes grados de uniones de agua se encuentran; la más firmemente contenida es agua de constitución, la cual es liberada en la pirólisis de celulosa. Ésta agua no es adsorbida, sino que se une covalentemente. El agua unida monomolecularmente que está enlazada por puente de hidrógeno a los grupos hidroxilos primarios y secundarios en las regiones amorfas y en las superficies de las regiones cristalinas está unida menos firmemente. El enlace menos firme, y por eso el más disponible, es el agua adsorbida polimolecularmente. Ésta agua es a menudo referida como capilarmente condensada, pero es mejor representada como una solución sólida de agua en la matriz de celulosa.

Hinchamiento. El hinchamiento de celulosa en agua y otros reactivos reduce la cristalinidad y aumenta la accesabilidad. Éstos son factores importantes para la subsecuente modificación química o enzimática o degradación de celulosa.

Solubilidad. Debido a que la celulosa es un polímero tanto polar como cristalino es difícil encontrarle un buen solvente. Los hidróxidos alcalinos son solventes útiles de celulosa.

La celulosa puede ser disuelta por dispersión indirecta, la cual involucra la conversión a un derivado de celulosa como el nitrato, acetato o xantato, y la disolución en un solvente compatible. Más comúnmente, la dispersión directa de celulosa no modificada en hidróxido de cobre (II) amonio, cuprietilén diamina, ácidos minerales, hidróxidos de tetraalquilamonio, o soluciones de complejos metálicos pesados (Cadoxeno o ácido ferro tartárico) producen soluciones de celulosa. En la industria y en los laboratorios de investigación se utilizan comúnmente los productos llamados cellosolve, como el butilcellosolve y el etilcellosolve (Kroschwitz, 1990)

1.4.6.- Degradación

Hidrólisis ácida. Como todos los carbohidratos glicósidos, la celulosa está sujeta a hidrólisis ácida. El grado de susceptibilidad varía de acuerdo a la región, amorfa o cristalina, concentración y tipo de ácido y temperatura.

Degradación alcalina. Éste proceso tiene una gran importancia industrial tanto en la cocina como en el refinamiento de pulpa de madera. La degradación alcalina es más prominente en el proceso soda, pero también ocurre en el proceso kraft. Bajo condiciones alcalinas a temperatura elevada, la celulosa es sujeta a β -eliminación, desunión, para producir compuestos de la degradación de celulosa.

Degradación térmica. Los estudios de degradación térmica son importantes debido a las interesantes pequeñas moléculas producidas durante el proceso, así también como la contribución para el entendimiento de la pérdida térmica de propiedades deseables en el papel y productos textiles.

Degradación por radiación electromagnética. La celulosa puede ser degradada fotoquímicamente en varias maneras, incluyendo la degradación secuencial que sigue a la fotólisis de agua, fotosensitización por colorantes u óxidos metálicos, o por fotólisis directa.

Degradación enzimática de celulosa. La degradación de celulosa por enzimas, particularmente el sistema de celulasas de las especies *Trichoderma*, es importante en la preservación de madera y textiles, la descomposición de biomasa celulósica para producir materias primas, y muchas otras áreas. El ataque por la celulasas causa muchos cambios en la celulosa, incluyendo pérdida en la fuerza tensil, menor grado de polimerización (DP), aumento en la absorción de humedad y fragmentación en cadenas cortas.

1.4.7.- Entrecruzamiento de celulosa.

El entrecruzamiento de celulosa es importante en la industria textil. Muchas de estas reacciones de entrecruzamiento son heterogéneas y por lo tanto proceden más lentamente que las reacciones homogéneas de celulosa.

El entrecruzamiento de textiles para mejorar la estabilidad dimensional, resistencia a las arrugas, y propiedades de prensado durables se ha logrado con los compuestos de *N*-hidroximetilo, los cuales son preparados por la reacción de varios compuestos de nitrógeno con formaldehído en condiciones de pH neutro o ligeramente alcalino.

El entrecruzamiento tiene muchos efectos en la celulosa o en compuestos que la contienen, como por ejemplo, los textiles. La celulosa entrecruzada se hinchará en los reactivos apropiados como en álcalis, pero no es soluble en tales solventes, ya que la celulosa sin derivar no lo es. La reactividad química es disminuida grandemente, probablemente debido a la menor susceptibilidad al hinchamiento.

1.4.8.- Biosíntesis de celulosa.

Aunque la celulosa es un material biológicamente ubicuo, los aspectos bioquímicos y físicos de la biosíntesis en las células apenas comienzan a entenderse. En nuestros días el conocimiento bioquímico es extenso y seguro, pero lejos de ser completo. Varios organismos han sido usados en el estudio de la síntesis de celulosa, entre ellos el *Acetobacter xylinum*, el cual es específicamente útil ya que se conoce mucho sobre su metabolismo de los carbohidratos. Algunas algas, como la *Valonia* y *Oocystis* han sido investigadas, al igual que la baba del moho, y casi toda la evidencia sugiere que la UDP-glucosa tiene un papel

importante en la síntesis de β -(1→4)-glucanos. La glucosa, que es la materia prima, se transforma a difosfoglucosa de uridina (UDPG) por el método clásico, figura 1.15.

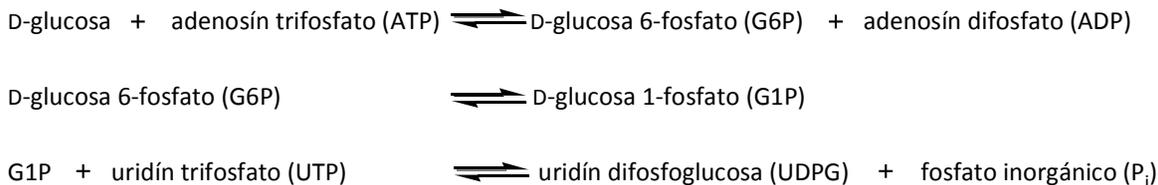


Figura 1.15.- Mecanismo esquematizado de la conversión de la D-glucosa a UDPG.

Existe evidencia circunstancial e inconclusa de que los residuos activados de glucosa son sucesivamente transferidos de UDPG a un portador lípido fosforilatado tanto en las bacterias como en las plantas verdes para formar un compuesto transiente que contiene ya sea celobiosa o celotriosa. Subsecuentemente, la celobiosa se divide del lípido intermedio y se anexa a una cadena creciente, intracelular de 1→4- β -glucano. Si éste mecanismo prueba ser uno más general, entonces la celobiosa debe ser visto como el monómero biosintético de la celulosa más que la glucosa. En las bacterias activamente metabolizantes, los 1→4- β -glucanos son rápidamente transportados afuera de las células a través de poros terminales relativamente grandes. Sin embargo, bajo condiciones en dónde la formación extracelular de microfibrilas de celulosa es controlada, como en las colonias, los glucanos internos tienden a acumularse como glóbulos opacos, esféricos u ovoides. La intermediación de la UDPG en la síntesis de la celulosa y otros detalles del proceso son sumariados en la figura 1.16

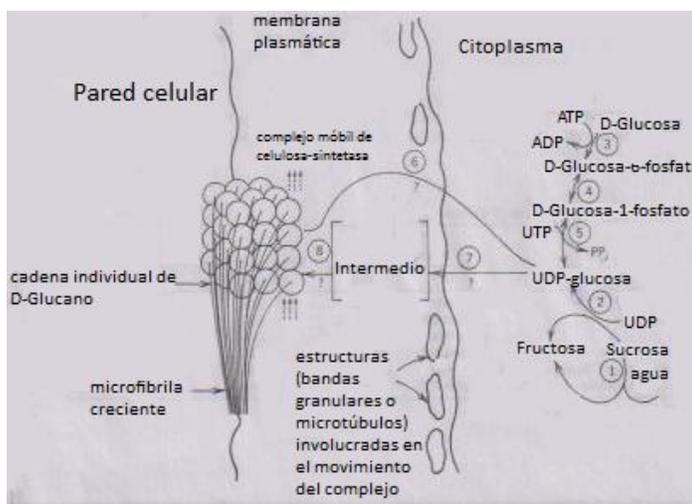


Figura 1.16.- Esquema biosintético involucrado en la síntesis de celulosa.

1.4.9.- Físicoquímica

Como un prelude a un bosquejo de los mecanismos posibles para la formación física de las microfibrilas, un hecho debe resaltarse: a pesar de la extensa investigación y literatura del tema, no hay un consenso de cómo se ensamblan las microfibrilas.

Sobre el tema han sido propuestos mecanismos simplificados para la formación extracelular de microfibrilas de celulosa que se dividen en dos grandes categorías: una en la cual se piensa que la microfibrila se moldea o modela por una estructura especial (poro) o por un gránulo ordenado (complejo terminal o glóbulo terminal); y un segundo mecanismo en el cual se cree que la formación de la microfibrila resulta espontáneamente de la operación de fuerzas físico-químicas en cadenas poliméricas transientes previamente sintetizadas. La primera idea es llamada la hipótesis del gránulo ordenado y la segunda es la hipótesis de la asociación cristalina.

1.4.10.- Prospectos para la aplicación técnica

Por manipulación adecuada de las condiciones de crecimiento en las bacterias que producen celulosa o por la introducción de plásmidos para los glucanos en las bacterias que no producen celulosa, debe ser posible acumular los polímeros en cantidad apreciable. Probablemente con más dificultad, la acumulación de tales polímeros de cultivos de células de plantas verdes debe ser factible. Las soluciones o suspensiones de los polímeros intermedios deben entonces dar nuevas propiedades de acabado, digestibilidad, absorbencia o permeabilidad a productos hechos de una proporción de celulosa convencional.

1.5.- Derivados de celulosa

1.5.1.1.- Nomenclatura

Las deoxicelulosas denota unidades anhidroglucosa en la cual los tres grupos hidroxilos son parcialmente o completamente reemplazados por otros grupos funcionales que no contienen un átomo de oxígeno unido al átomo de carbono del anillo, esto es, R = H, halógeno, NHR, SR, etc. Las anhidrocelulosas son unidades de anhidroglucosa en las cuales

una estructura de anillo intramolecular es formada por la pérdida de una mol de agua para producir una estructura de 2,3-epóxido o una de 3-6-tetrahidrofurano. Ejemplos se muestran en la figura 1.17.

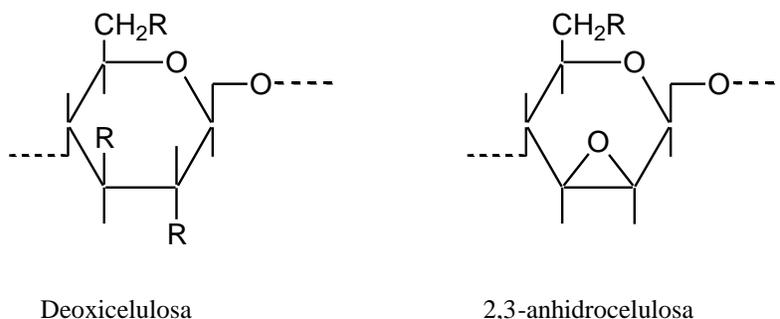


Figura 1.17.- Deoxicelulosas.

1.5.1.2.- Deoxicelulosas

Varias reacciones han sido usadas para preparar deoxicelulosas. Muchas de estas reacciones utilizan el desplazamiento de un grupo funcional como el tosilato o mesilato para formar el deoxi derivado deseado (Kroschwitz, 1990). Sin embargo, nuevos métodos sintéticos han sido adaptados para la preparación de éstos derivados. Las reacciones se clasifican como:

1. Substitución nucleofílica en átomos de carbono saturados.
2. Halogenación.
3. Reacciones con celulosas con grupos carbonilo.
4. Otros métodos que no caen dentro de las categorías anteriores.

Halodeoxicelulosas. El método más usado para preparar halodeoxicelulosas (cell-X donde cell es celulosa y X = F, Cl, Br o I) es el desplazamiento nucleofílico de grupos funcionales por haluros en varios solventes.

Deoxi derivados con nitrógeno. Aminodeoxicelulosas y derivados del mismo tipo se sintetizan por el desplazamiento de grupos de halógeno o tosilato y por la reducción de derivados de celulosa como hidrazonas, ázidas y oximas.

Tiodeoxicelulosas. La introducción de grupos tiol en las unidades de anhidroglucosa y la subsecuente oxidación a entrecruzamientos de disulfuro se logran con tosilato de celulosa (cell-OTs) o clorodeoxicelulosa.

Deoxicelulosas con fósforo. La mayoría de las investigaciones en ésta área se han dirigido a la preparación de deoxicelulosas resistentes a la flama con enlaces C–P que son resistentes a la hidrólisis.

Reacciones y derivados organometálicos. C-Alquildeoxicelulosas, como la *n*-butildeoxicelulosa, se preparan por la reacción de yododeoxicelulosa con *n*-alquil,litio en presencia de THF.

Otros derivados de celulosa. Además de las deoxicelulosas estándar, el éter propargílico de celulosa (cell-OCH₂C≡CH) es hecho calentando el éster ditosílico de celulosa con propargilato de sodio en dimetil formamida (DMF) de 4 a 6 h a una temperatura de 80 a 120°C, o calentando celulosato de sodio con bromuro de propargilo en benceno de 2 a 24 h a 60–120°C. La transesterificación de clorodeoxicelulosa con salicilato de sodio en DMF produce salicilato de celulosa, el cual forma un complejo con la adición de Hg(CH₃COO)₂ en DMF. La reacción de algodón celulosa con el ácido pentaflorobenzoico y pentaflorobenzamida en condiciones alcalinas da como producto éteres de celulosa 4-substituidos con tetraflorofenilo; la subsecuente descarboxilación en reflujo de dimetil sulfóxido (DMSO) produce el éter 2,3,4,5,6-tetraflorofenílico de celulosa.

Aplicaciones. Las aplicaciones pueden dividirse en las categorías de uso biológico y biomédico; resistencia al calor y retardante de flama; resistencia a las arrugas y propiedades de prensado durables (como en las resinas textiles); y la remoción de contaminantes del agua como metales pesados (Kroschwitz, 1990; Morrison, 1998).

1.5.1.3.- Celulosenos

Los celulosenos son unidades de anhidroglucosa en las cuales una mol de agua es eliminada, y son alquenos cuyos números de prefijo describen la posición del doble enlace en el anillo, como es el 5,6-celuloseno. La remoción de un grupo hidroxilo de alguna unidad de anhidroglucosa para preparar el correspondiente alqueno o celuloseno se logra por métodos tradicionales, como la deshidrohalogenación en la presencia de bases fuertes.

1.5.1.4.- Anhidrocelulosas

Las anhidrocelulosas son unidades de anhidroglucosa en las cuales se forma un anillo intramolecular por la pérdida de una mol de agua para producir una estructura de 2,3-epóxido o 3,6-tetrahidrofurano. Un estudio detallado (Kroschwitz, 1990) de los espectros infrarrojo de la 2,3- y de la 3,6-anhidrocelulosas indica que la banda a 855 cm^{-1} puede ser asignada al anillo 2,3-anhidro o al grupo 1-CH ecuatorial, donde las bandas a 800 y 840 cm^{-1} se atribuyen al anillo 3,6-anhidro y al grupo 1-CH ecuatorial, respectivamente. Éstas anhidrocelulosas se sintetizaron por la reacción de 6-tosil celulosa con una base en dilución acuosa para preparar 3,6-anhidrocelulosa y la reacción de 6-*O*-tritol-tosil (en la posición 2 ó 3 o ambas) celulosa con KOH metanólico.

1.5.1.5.- Celulosas oxidadas y derivados

Los productos de la oxidación de celulosa varían marcadamente con los reactivos, pH, temperatura y otras variables. En algunos casos, sólo ciertos tipos de los productos de oxidación se forman, como los dialdehídos, y los grupos monocarboxílicos (Klemm, 2001); en otros casos, algunos tipos diferentes de productos de oxidación son formados (Kroschwitz, 1990).

Celulosas oxidadas que contienen grupos carbonilo. Los grupos aldehído y cetona son los grupos carbonilo más comunes en las celulosas oxidadas.

Celulosas oxidadas que contienen grupos carboxilo. La oxidación de celulosa con NO_2 y su dímero N_2O_4 se ha estudiado con respecto a los efectos del solvente, mecanismos de oxidación, tiempo y temperatura. Aunque la 6-carboxicelulosa es el producto principal formado bajo varias condiciones de reacción, otros productos han sido observados y verificados.

Aplicaciones. Las aplicaciones de la celulosa oxidada incluyen usos biológicos y biomédicos; la alteración del comportamiento de colorantes; precursores para la polimerización en injerto; resistencia al calor y retardantes de flama; remoción de contaminantes del agua; y otros.

1.5.2.- Éteres de celulosa.

Los éteres de celulosa son una clase de derivados de celulosa solubles en agua o solventes orgánicos, a diferencia de la celulosa; ésta propiedad se debe a que se substituyen grupos oxhidrilo de la celulosa con algún grupo orgánico y de ésta manera se reduce la cristalinidad del derivado de celulosa. Los éteres de celulosa se utilizan en la industria como espesantes, agentes de control de flujo, agentes de suspensión, coloides protectores, ligantes acuosos, cristales líquidos, formadores de películas o agentes termoplásticos (Kroschwitz, 1990)

Materias primas

La materia prima básica para la producción de los éteres de celulosa son la celulosa y reactivos con grupos alcanos. Otros ingredientes incluyen álcalis (usualmente hidróxido de sodio), agua y solventes orgánicos.

Procesos

Los procesos de alquilación son homogéneos o heterogéneos; los últimos tienen gran importancia comercial y pueden subdividirse en procesos con diluyentes orgánicos libres o intermediados en operación continua o por lotes (batch).

Caracterización y propiedades

Los éteres de celulosa se caracterizan por la viscosidad de la solución, naturaleza química del substituyente, grado de substitución (DS) o substitución molar (MS), pureza, propiedades reológicas, y solubilidad y compatibilidad. Los éteres de celulosa, solubles en solventes orgánicos como la etilcelulosa, tienen un DS de 2.3–2.8. Los éteres de celulosa solubles en agua tienen valores de DS que van desde 0.4 hasta 2.0, dependiendo de la naturaleza química y física del substituyente. Los éteres de hidroxialquilo comerciales, como la hidroxietil celulosa o hidroxipropil celulosa, tienen valores de MS de 1.0 a 4.0.

La habilidad de un éter de celulosa para funcionar como un espesante o un agente de control de flujo (control reológico) depende en gran medida en el DS (o MS). Las propiedades como sal compatibilizante, estabilidad térmica, estabilización coloidal, actividad superficial y entrecruzamiento dependen en primer lugar de la naturaleza química del substituyente. La distribución de los substituyentes también afecta las propiedades del éter de celulosa. Actualmente se fabrican una gran cantidad de éteres de celulosa para satisfacer las necesidades específicas de la industria.

Factores de seguridad e higiene

Los éteres de celulosa generalmente no presentan evidencia de toxicidad en ratas, perros, conejillos de indias o humanos. No se han observado daños al medio ambiente causado por los éteres de celulosa. Algunos polvos pueden ser molestos; los polvos finos pueden causar mezclas explosivas en el aire. Los polvos derramados son resbaladizos cuando están húmedos.

1.5.2.1.- Éteres de celulosa comerciales

Carboximetilcelulosa (CMC) de sodio. La CMC de sodio es un polielectrólito aniónico preparada por la reacción del cloroacetato de sodio con celulosa alcalina, los grupos carboxilo polares hacen la celulosa soluble y químicamente reactiva. La CMC de sodio es soluble en agua caliente y en agua fría, en la forma de grado alimenticio se conoce como goma de celulosa. Dependiendo de la pureza, la CMC de sodio se vende como un polvo blanco o blancuzco y está disponible en varios grados de pureza, y en varios tipos de grado de sustitución, viscosidad y tamaño de partícula (Kroschwitz, 1990).

Propiedades. Las propiedades típicas de una CMC de sodio con DS 0.7 se dan en la tabla 1.4.

Tabla 1.4.- Propiedades típicas de la CMC de sodio.

Propiedad	Valor
<i>Polímero</i>	
Carboximetilcelulosa de sodio, bases seca, % mínimo	99.5
Humedad, % máximo	8.0
Densidad a granel, g/mL	0.75
<i>Soluciones, 25%</i>	
Gravedad específica a 25°C	1.0068
Índice de refracción a 25°C	1.3355
pH	7.5
<i>Películas</i>	
Densidad, g/mL	1.59
Índice de refracción	1.515

Aspectos económicos. Desde 1969, la producción en los Estados Unidos de CMC de sodio ha crecido en promedio a una tasa anual de 1.0% hasta 30.8×10^3 t en 1979. El consumo total en Estados Unidos en 1984 se estimó en 10^3 t; las importaciones de CMC de sodio fueron de 2×10^3 t en 1980 los EUA (Kroschwitz, 1990).

Usos. La CMC de sodio se usa en aplicaciones en donde las propiedades de espesamiento, suspensión, estabilización, encolado y formación de películas son importantes (Kroschwitz, 1990).

1.5.2.2.- Carboximetilhidroxietil celulosa.

La modificación química de hidroxietil celulosa con cloroacetato de sodio produce el éter mixto, carboximetilhidroxietil celulosa (CMHEC). Varios grados de CMHEC son surtidos por Hercules, Inc., yendo en el rango de DS de carboximetilo de 0.3 a 0.5 y un MS de hidroxetilo de 0.7 a 2.0.

Propiedades. CMHEC es un éter de celulosa soluble en agua con las propiedades de la CMC y la hidroxietil celulosa. Las propiedades típicas se dan en la tabla 1.5.

Tabla 1.5.- Propiedades típicas de la CMHEC (Kroschwitz, 1990).

Propiedad	Valor
<i>Polímero</i>	
DS de carboximetilo	0.3
MS de hidroxietilo	0.7
<i>Soluciones, 25%</i>	
pH	6.5–8.5
<i>Películas</i>	
Fuerza tensil, 50% rh, MPa	69
Índice de refracción, n_D	1.530

Usos. Los productos de CMHEC son usados predominantemente en aplicaciones de recuperación de petróleos. También se usan en fluidos fracturantes.

Metil- e Hidroxialquilmetil celulosas. La metil celulosa (MC) y sus derivados de óxido de alquileo son polímeros no iónicos solubles en agua fría. Los derivados de hidroxialquilo se obtienen de los óxidos de etileno, propileno y butileno. Dependiendo de la extensión y uniformidad de la sustitución de metilo y el tipo de modificación del hidroxialquilo, estos polímeros constituyen una serie de éteres de celulosa que varían en solubilidad, actividad superficial, gelación termal, resistencia enzimática y compatibilidades materiales.

Propiedades. La MC tiene propiedades de solución únicas. La MC y los éteres parecidos a ella se gelan a temperaturas específicas cuando se calientan, presentando una temperatura crítica de miscibilidad inferior (LCST). La LCST de la MC no varía con respecto al grado de viscosidad, pero sí lo hace con respecto a la tasa de calentamiento, tensión, y

aditivos, especialmente sales. Las propiedades de los éteres de metil celulosa se dan en la tabla 1.6.

Manufactura y composición. La MC, descrita por primera vez en 1905, se prepara por la reacción de la celulosa alcalina con el cloruro de metilo.

Aspectos económicos. Las metil celulosas, hidroxipropilmetil celulosas (HPMC) e hidroxibutil metil celulosas (HBMC) son todas manufacturadas en Norteamérica por Dow Chemical Co., bajo la marca comercial Methocel. La producción anual en los EUA se estima en 18×10^3 t. Los precios se dan según el grado: grados premium de MC y HPMC se venden en \$59.99 – 63.33/kg y en grado estándar en \$50 – 55.55/kg. Grados estándar de HBMC se venden en \$48.88/kg y la HEMC se vende en \$60.6/kg (Kroschwitz, 1990).

Usos. La MC se usa en adhesivos, agroquímicos, cerámica, productos de la construcción, cosméticos, productos alimenticios, cuero, pintura, removedores de pintura, productos de papel, productos farmacéuticos, PVC, madera contrachapada, tintas de impresión, resinas y hules, textiles y tabaco (Klemm, 2001).

Tabla 1.6.- Propiedades de los éteres de metil celulosa.

Propiedad	Valores		
	MC	HPMC	HBMC
<i>Polvos</i>			
Apariencia física	polvo blanco a blancuzco, inodoro e insaboro		
Densidad aparente, g/cm ³	0.25 – 0.70		
Gravedad específica	1.39		
Peso, kg/L	1.39		
Inflamabilidad relativa	90+ (horno a 700°C)		
<i>Soluciones</i>			
Gravedad específica			
1%	1.0012		
10%	1.0245		
Índice de refracción	1.336		
Temperatura de gelación, °C	48	54 – 70	49
<i>Películas</i>			
Gravedad específica	1.39	1.29	
Fuerza tensil a 24°C, 50% rh, MPa	58.6 – 78.6	58.6 – 61	
Elongación a 24°C, 50% rh, %	10 – 15	5 – 10	
Índice de refracción	1.49		
Punto de ablandamiento, °C		240	
Punto de fusión, °C	290 – 305	260	

Etil celulosa. La etil celulosa (EC), el éter etílico de celulosa, es un polímero no iónico comercialmente disponible en forma seca y granular. En grados bajos de sustitución (DS 0.8

– 1.7) es soluble en agua, en grados altos de eterificación (DS 2.3 – 2.6) en solventes orgánicos. Sólo las etil celulosas que son termoplásticos y solubles en solventes orgánicos tienen importancia comercial. Las EC forman recubrimientos estables y películas que son empleados en aplicaciones hot-melt y en el moldeado de plásticos.

Tabla 1.7.- Propiedades físicas de la etil celulosa (EC) (Kroschwitz, 1990).

Propiedad	Valor
Valor a granel, forma granular, kg/L	0.311 – 0.335
Propiedades eléctricas	
constante dieléctrica, a 25°C, 1 MHz	2.8 – 3.9
fuerza dieléctrica, V/25 μm , película 250- μm	1500
Elongación al momento de la ruptura, %	7 – 30
Flexibilidad, duradero plegable	160 – 2000
Transmisión de luz, 310 – 400 nm	prácticamente completo
Absorción de humedad, %	2
Gravedad específica	1.14
Punto de ablandamiento, °C	152 – 162
Volumen específico, cm^3/kg en solución	862
Fuerza tensil, MPa	46 – 72

Propiedades. Las propiedades de la EC con un contenido de etoxilo de 48.0–49.5 % (DS 2.4–2.5) se dan en la tabla 1.7.

Etilhidroxietil celulosa (EHEC). La etilhidroxietil celulosa es un éter mixto no iónico, está disponible en versiones solubles en agua y en solventes orgánicos. La EHEC es una alternativa a la EC, es usada en aplicaciones de recubrimientos que requieren solubilidad en hidrocarburos alifáticos de secado rápido.

Propiedades. Las propiedades de la EHEC se dan en la tabla 1.8.

Tabla 1.8.- Propiedades físicas de la EHEC (Kroschwitz, 1990).

Propiedad	Valor
Densidad a granel del polvo granular, g/cm^3	0.30 – 0.35
Propiedades en solución	
volumen específico, cm^3/kg	883
índice de refracción	1.47
Propiedades de película	
densidad, g/cm^3	1.12
fuerza tensil, MPa	34 – 41
elongación, %	6 – 10
flexibilidad, MIT pliegues dobles	500 – 900

Manufactura. La manufactura de cada tipo de EHEC involucra las reacciones paulatinas de la celulosa alcalina con óxido de etileno a unos 35°C seguida por otra con cloruro de etilo a unos 110°C.

Aspectos económicos. El uso en EUA de la EHEC soluble en solventes orgánicos combinado con el de la EC se estima en 3.6×10^3 t. La EHEC es más cara que la EC. La compañía Hercules es la única productora de EHEC en los EUA.

La EHEC se usa en tintas, lacas claras, y otros recubrimientos. La EHEC soluble en agua se usa en pinturas a base de agua, materiales de construcción, pegamentos, dispersiones poliméricas, detergentes, tabaco, cosméticos y farmacéuticos, y cerámicas (Klemm, 2001).

Éteres de celulosa catiónicos. Tanto la Union Carbide Corp. y National Starch Corp. producen éteres de celulosa catiónicos solubles en agua, principalmente para uso en cosméticos y artículos de aseo.

Propiedades. Las propiedades de las resinas de Celquat se dan en la tabla 1.9.

Preparación. Varias composiciones de éteres catiónicos se han patentado, incluyendo dietilaminoetil celulosa (DEAE-celulosa) y cloruro de hidroxipropiltrimetilamonio, hidroxietil celulosa. La última de ellas se prepara por una reacción en medio alcalino de hidroxietil celulosa con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio. La DEAE-celulosa se puede preparar por la reacción de la celulosa alcalina con hidrocloreuro de 2-cloroetildietilamina.

Tabla 1.9.- Propiedades típicas de la Celquat (Kroschwitz, 1990).

Propiedad	Valor	
	Celquat H-100	Celquat L-200
Soluciones		
densidad a granel, kg/L	0.48	0.48
viscosidad, mPa·s (=cP) (viscosidad Brookfield)	600	150
pH, 2% de sólidos en agua	7	7
Películas		
tensil, MPa	22	14.4
elongación, %	60	70
dureza Sward Rocker	12	12

1.5.2.3.- Otros éteres de celulosa.

Composiciones más recientes de éteres de celulosa incluyen dihidroxipropil celulosas, éteres de celulosa modificados hidrofóbicamente, éteres de celulosa que contienen fósforo, e hidroxietilhidroxipropil celulosa.

La hidroxietil celulosa (HEC) y la hidroxipropil celulosa (HPC) también son éteres de celulosa y caen dentro de ésta categoría, sin embargo, debido a la importancia que tienen para éste proyecto serán tratadas aparte.

1.6.- Hidroxietil celulosa

La HEC es un polímero no iónico típicamente preparado por la reacción de celulosa con óxido de etileno (Klemm, 2001). En la figura 1.18 se muestra ésta reacción. La HEC tiene una tendencia a gelificar rápidamente en agua en concentraciones de más de 2% peso. Se ha reportado que la HEC forma cristales líquidos en altas concentraciones.

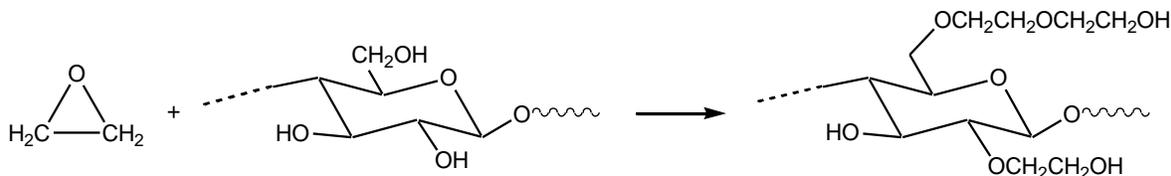


Figura 1.18.- Obtención de la HEC a partir del óxido de etileno y de la celulosa.

Aspectos económicos. El consumo de HEC se ha duplicado desde 1973 hasta 28.5×10^3 t. La HEC soluble en agua es manufacturada por Hercules, Inc. como Natrosol, Sigma-Aldrich y por Union Carbide como Cellosize (Kroschwitz, 1990).

Usos. Debido a sus varias compatibilidades, la HEC es ampliamente usada en aplicaciones y productos que requieren espesamiento, unión con agua, lubricación, formación de películas, y coloides protectores o propiedades estabilizantes.

Propiedades. Las propiedades típicas de la HEC se dan en la tabla 1.10.

Tabla 1.10.- Propiedades típicas de la HEC (Kroschwitz, 1990).

Propiedad	Valor
<i>Polímero</i>	
Cenizas, como Na ₂ SO ₄ , %	3.5
Humedad, al almacenarse, % max	5.0
Temperatura de ablandamiento, °C	135 – 140
Peso, kg/L	1.39
<i>Soluciones, 2%</i>	
Gravedad específica, g/mL	1.0033
Índice de refracción	1.3366
pH	7
<i>Películas</i>	
Índice de refracción	1.51
Gravedad específica a 50% rh, g/mL	1.34
Contenido de humedad (equilibrio) a 23°C, 50% rh, %	6

1.7.- Hidroxipropil celulosa

La HPC es un éter de celulosa termoplástico soluble en agua y en un gran número de solventes orgánicos. Es un agente de superficie activa capaz de espesar y estabilizar sistemas acuosos. En concentraciones muy altas en solventes, la HPC forma cristales líquidos. La producción anual de HPC se estima en 2.25×10^3 t; la HPC se vende por Sigma-Aldrich y por Hercules, Inc. bajo el nombre comercial Klucel a unos \$88.90 – 100/kg (Kroschwitz, 1990).

Propiedades. Las propiedades de la HPC se dan en las tablas 1.11 y 1.12.

Usos. La HPC se usa en adhesivos, encolantes, cosméticos, encapsulantes, extrusión-moldeo, alimentos, removedores de pinturas, papel, farmacéuticos, cloruro de polivinilo y tintas.

Tabla 1.11.- Propiedades de las películas de HPC (Kroschwitz, 1990).

Propiedad	Valor
Apariencia	Clara
Gravedad específica	~ 1.1
Fuerza tensil, MPa	13.8
Módulo de elasticidad, MPa	414.0
Elongación al momento de la ruptura, %	~ 50
Índice de refracción	1.5599
Humedad a 22°C, 50% rh, %	4

Tabla 1.12.- Propiedades típicas de la HPC (Kroschwitz, 1990).

Propiedad	Valor
<i>Polímero</i>	
Apariencia	Polvo blancuzco, insaboro y de inodoro a olor azucarado
Densidad a granel, g/mL	0.5
Temperatura de ablandamiento, °C	130
Temperatura de fundido, °C	450 – 500
Tamaño de partícula a través de 840 mm (20 mesh), %	99
Cenizas, como Na ₂ SO ₄ , % máx	0.5
Humedad, % máx	5.0
<i>Solución en agua</i>	
Gravedad específica, 2% a 30°C	1.010
Índice de refracción	1.337
Tensión superficial, 0.1%, mN/m (= din/cm)	43.6
Tensión interfacial, 0.1% en agua vs aceite mineral refinado, mN/m (=din/cm)	12.5
Valor a granel, L/kg	0.33
pH en solución	5.0 – 8.5
Punto de turbidez, °C	40 – 45

La HPC se prepara por la reacción del óxido de propileno con celulosa alcalina (Gipstein, 1973; Klemm, 2001). Los grupos OH de la celulosa reaccionan con el óxido de propileno, el hidrógeno se desprenden del oxígeno en una ruptura heterolítica, quedándose el O con los electrones y la carga negativa, mientras que el H queda con una carga positiva. El oxígeno del óxido de propileno jala hacia sí los electrones del enlace C–O, el O queda con carga negativa y el C queda con carga positiva; el oxígeno se liga al carbono secundario debido a que es más estable que el primario. Después el O unido a la silla de celulosa se une al C primario del óxido de propileno y el H salido del OH de la celulosa se une al O del óxido de propileno. La reacción se completa de ésta manera por que el medio es alcalino y entonces el reactivo nucleofílico (el O de la celulosa) se une al carbono del óxido de propileno que tiene menos substituyentes (Morrison y Boyd, 1998). La reacción se muestra en la figura 1.19, en **negrita** se remarcan el O y el H de la celulosa para facilitar la comprensión del mecanismo de reacción.

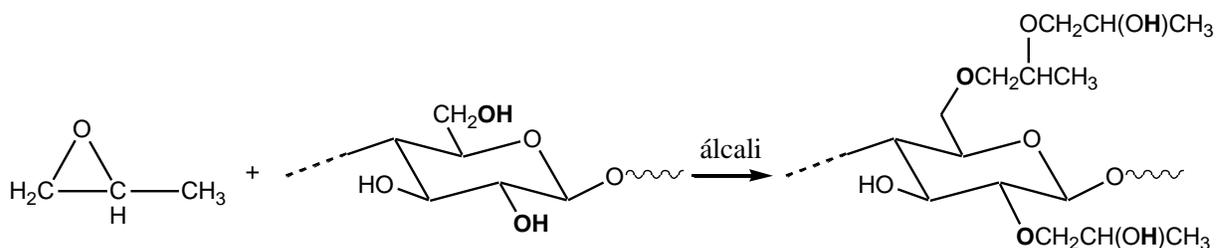


Figura 1.19.- Obtención de la HPC a partir de la celulosa y del óxido de propileno.

En el caso de la HPC, la sustitución de los OH de la celulosa por el óxido de propileno sólo puede alcanzar un DS máximo de 3.0, por la cantidad de grupos hidroxilo disponibles. Sin embargo, debido a que existe una cantidad mayor de óxido de propileno se puede tener un MS mayor; esto sucede a que los sustituyentes reaccionan entre sí creando cadenas largas de óxido de propileno. Al ser la HPC un material más hidrofóbico que la HEC se necesita un MS de alrededor de 4.0 para hacer que la HPC sea soluble en agua. El MS de la HPC usada en éste proyecto fue de 4.0, en la figura 1.20 se dibuja la estructura de una HPC con un promedio de tres grupos de hidroxipropilo por residuo de anhidroglucosa (Werbowyj, 1980).

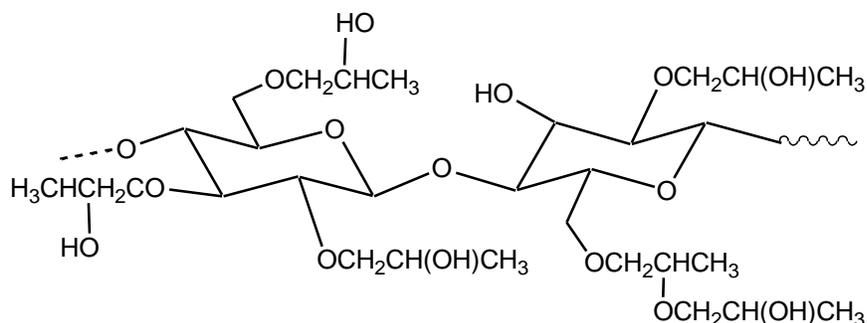


Figura 1.20.- Estructura idealizada de la HPC con un promedio de tres grupos de hidroxipropilo por residuo de anhidroglucosa (Werbowyj, 1980).

Comercialmente es fabricada por Hercules Inc., Fluka y Sigma-Aldrich en diferentes presentaciones según varíen el M_n y M_w . La HPC siempre tendrá un DS de 3.0, la que está disponible comercialmente tiene un MS de alrededor de 4.0 para hacerla soluble en agua y en solventes orgánicos (Klemm, 2001).

Varios investigadores han estudiado la HPC por sus propiedades interesantes; Schaller y col. (2005) sintetizaron una HPC capaz de solubilizarse en agua con un MS tan bajo como 0.8. En aquel trabajo se partió de celulosa y se hizo reaccionar con N,N-dimetilacetamida

(DMAc) y cloruro de 4-monometoxitritil/trietilamina a 70°C para formar 6-*O*-(4-monometoxitritil) celulosa (MMTC). La MMTC se hizo reaccionar en un medio heterogéneo con óxido de propileno en un flujo de agua/2-propanol en presencia de una mezcla de detergentes aniónicos y no iónicos, el producto fue 6-*O*-4-(monometoxi)tritol-2,3-*O*-hidroxipropil celulosa, el cual fue destritolado con etanol y HCl acuoso. El producto final formado fue 2,3-*O*-hidroxipropil celulosa; el MS dependía de las cantidades de óxido de propileno. La 2,3-*O*-HPC obtenida era soluble en agua con un MS tan bajo como 0.8, a diferencia de la HPC disponible comercialmente, la cual requiere de un MS cerca de 4.0 para poder ser soluble en agua. La sustitución de OH en la celulosa sólo ocurrió en los oxígenos de los carbonos 2 y 3, y no en el oxígeno del carbono 6, por lo que se deduce que la reacción ocurrió sólo en los grupos oxhidrilo secundarios y no en los primarios. A la 2,3-*O*-HPC se le hizo ^{13}C NMR, se observó que ocurrió una sustitución preferida de AGU y las cadenas laterales de oxipropileno se forman sólo en una extensión pequeño, a esto se debe que la HPC formada sea soluble en agua con un MS tan bajo. En la figura 1.21 se observa el espectro ^{13}C NMR de la 2,3-*O*-HPC (MS 2.1) en agua en dimetil sulfóxido- d_6 a 40.°C, en la esquina superior izquierda aparece la estructura de la nueva HPC.

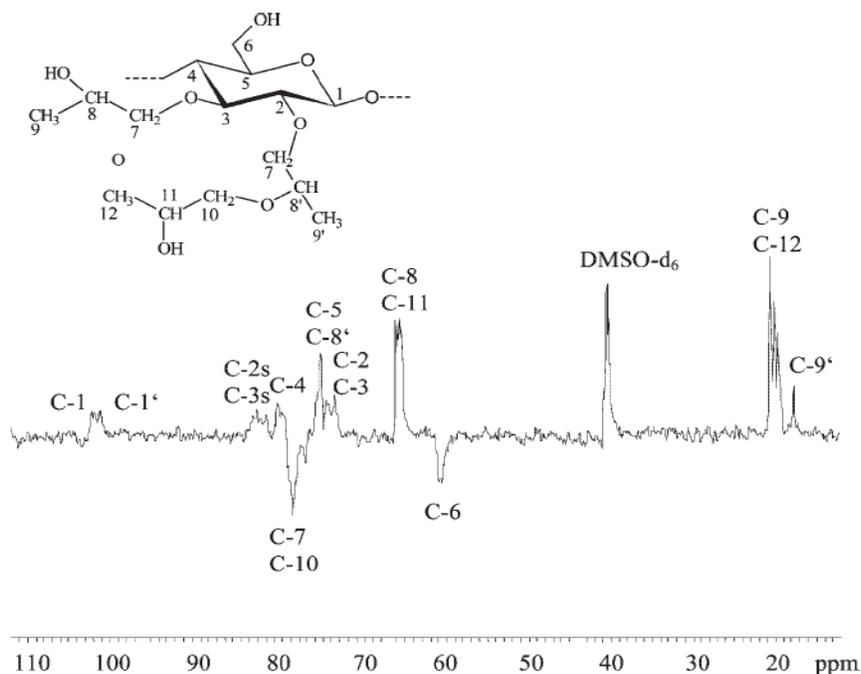


Figura 1.21.- Espectro ^{13}C NMR de la 2,3-*O*-hidroxipropil celulosa (2.1) en dimetil sulfóxido- d_6 a 40°C.

La silla de celulosa de la HPC es relativamente grande y pesada y por lo mismo es un componente mesogénico, ésta característica hace que la HPC forme cristales líquidos cuando alcanza concentraciones altas en los solventes. Según la concentración se forma una fase cristalina, arriba de 70% peso el material refleja la luz en diferentes colores (Werbowyj, 1980), en la figura 1.22 se adjunta el diagrama de comportamiento de la solución HPC/agua, según Werbowyj y Gray (1980). En concentraciones cercanas a 60% peso la HPC tiene una apariencia rojo iridiscente, y los colores tienden al violeta conforme aumenta la concentración del derivado de celulosa, el calentamiento de la mesofase colestérica resulta en un corrimiento hacia el color rojo del espectro ya que forma cristales líquidos (Werbowyj, 1976). La longitud de onda de los colores de la banda de dispersión aumentaban con la temperatura alrededor de $1.5 \text{ nm}/^\circ\text{C}$. Si la temperatura del sistema excede los 40°C la HPC se coagula y se torna insoluble en agua, formándose un gel blanco, esto es la temperatura mínima de solubilidad crítica (LCST). El estudio mediante difracción de rayos X mostró que la HPC se arregla en forma de fibras semejante a parecidas a bastones helicoidales con diámetros de 1.5 nanómetros.

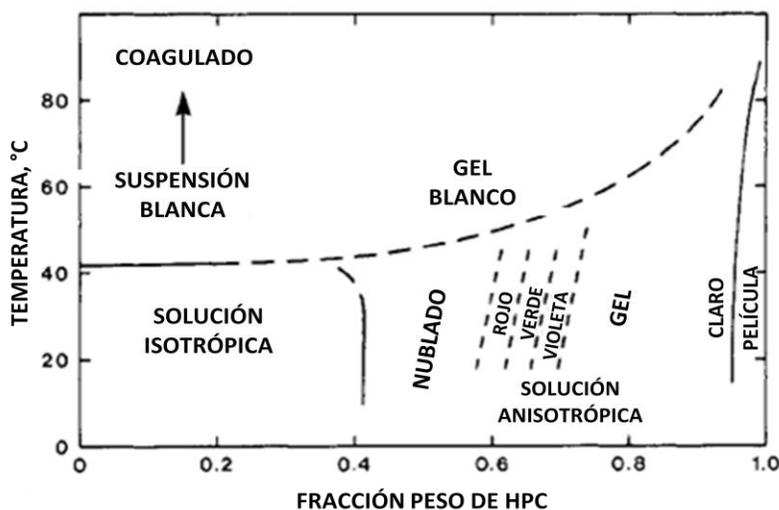


Figura 1.22.- Diagrama indicando la apariencia del sistema HPC/agua como función de la temperatura y concentración (Werbowyj, 1980).

La HPC es soluble en agua y varios solventes orgánicos, muchos de los cuales presentan fases ordenadas. La concentración de polímero requerida para la formación de fases en varias de ellas se muestra en la tabla 1.13. La tabla 1.13 sugiere que la concentración de fases

depende de la naturaleza del solvente. De la tabla 1.13 se concluye que la fracción volumen requerida para la formación de fases depende del solvente y de la masa del polímero, esto se debe a la flexibilidad de cadenas (que es clave en la separación de fases) y la polidispersidad.

Tabla 1.13.- Concentraciones mínimas de HPC requeridas para la formación de mesofases en varios solventes (Werbowyj, 1980).

Muestra (M_w)	Solvente	Contenido de polímeros	
		% peso	Fracción volumen
60,000	Agua	41	0.37
100,000	Agua	42	0.38
1'000,000	Agua	39	0.35
100,000	Metanol	43	0.33
100,000	Etanol	47	0.37

La transición de la HPC es causada por el delicado balance hidrofóbico-hidrofílico de la configuración del derivado de celulosa. Cada unidad de óxido de propileno en la HPC tiene dos enlaces C–C y dos enlaces C–O. A bajas temperaturas en solventes polares, el oxígeno mantiene preferencialmente una orientación cis sobre los enlaces C–C y una configuración trans sobre los enlaces C–O. Ésta configuración de enlaces de la HPC tiene un momento dipolar relativamente largo. Cuando aumenta la temperatura, el ambiente solvatante del agua se convierte en menos polar. El momento dipolar de las unidades de óxido de propileno se reduce a una extensión tal que la transición de fase de la HPC ocurre (Drummond y col., 1992). A éste fenómeno se debe la LCST, la cual varía según la temperatura; en algunos solventes la HPC es soluble a temperaturas moderadamente altas, para saber si será soluble en algún solvente debe hacerse un análisis de los parámetros de solubilidad, la teoría, ecuaciones y constantes necesarias se encuentran en el Manual de Brandrup (Brandrup y col., 1999). La LCST varía según el solvente, es posible trabajar con HPC a 60°C sin problemas de solubilidad (Castro y col., 2008).

La HPC puede ser extruída sin suavizante a 160°C; la viscosidad aparente depende del grado de sustitución, la concentración del polímero y la tasa de corte de la solución. La HPC es menos hidrofílica que la HEC y también es termoplástico y organosoluble. Se aplica en la industria alimenticia y farmacéutica debido a la alta biocompatibilidad de este producto, lo cual es también de un interés potencial como producto especial en la industria electrónica. Yolles y Sartori han usado HPC como estructura base para unir covalentemente esteroides vía

enlaces éter o amida. La testosterona fue liberada de esos compuestos en una extensión de 23% en unos 84 días (Beck y Cowsar, 1979).

Las aplicaciones de la HPC son principalmente como aditivo para alimentos y en farmacéutica. Debido a que es un producto derivado de un material natural no es tóxico, ni teratogénico ni mutagénico, ya que su fórmula es similar a la de la glucosa puede ser metabolizado o excretado por el cuerpo humano sin riesgos para el organismo. Todas estas cualidades hacen que la HPC sea un material aprobado por la agencia norteamericana FDA (Food and Drug Administration) para consumo humano con el código E-463.

La FDA permite que se utilice la HPC en la sección 172.80 del título 21 del código de regulaciones federales (FDA, título 21, 1981). En esa parte del código se especifica que la HPC se utilice como aditivo multipropósito para consumo humano directo. Las especificaciones dadas para el consumo de HPC son de un grado de sustitución molar de 4.6 con una viscosidad de 145 centipoises para una solución al 10% peso en agua a 25°C. La aplicación de este tipo de gel es como emulsificante, formador de películas, estabilizante o agente de suspensión. Existe también un gel de HPC conocido como de bajo nivel de sustitución, el cual tiene un grado de sustitución molar de 0.1 a 0.4, que debe ser utilizado como enlazador y desintegrante en tabletas o cápsulas que contengan suplementos dietéticos de vitaminas o minerales, también se utiliza como agente que incrementa la viscosidad.

Debido a que la FDA aprueba la HPC para uso humano tiene muchas aplicaciones en farmacéutica, las cuales son varias, entre ellas agente emulsificante para medicinas, estabilizante, demulcente, ayudantes para tabletas y se usa incluso para encubrir el mal sabor de los ingredientes activos de las medicinas.

La HPC es usada como componente del medicamento Lacrisert, que es fabricado por Merck. Lacrisert es usado en el tratamiento del síndrome del ojo seco, keratitis por exposición, sensibilidad corneal y erosión corneal. Una gota diaria de Lacrisert en cada ojo es suficiente para tratar el síndrome del ojo seco. El medicamento consta de un cilindro con 5 miligramos con dimensiones de 1.27 mm. de diámetro y 3.5 mm. de longitud. Estos cilindros se colocan en el fórnix inferior y se funden y disuelven paulatinamente en la cuenca lacrimal durante un período de 8 – 16 horas. Salvo problemas de extrusión o de visión borrosa accidentales, ha dado resultados satisfactorios en algunos pacientes.

Un dato importante para trabajar con soluciones poliméricas y calcular sus propiedades es el parámetro de interacción polímero-solvente (χ). Para la HPC pura en soluciones acuosas se ha estudiado y calculado éste parámetro en función de la temperatura y concentración, trabajo hecho por Aspler y Gray, 1979. Las soluciones acuosas de HPC formaron fases líquido-cristalinas y la actividad fue medida por cromatografía inversa de gas, siguiendo la teoría de solubilidad de Flory se ajustaron los datos a la siguiente ecuación:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2\phi_2 \quad 1.3$$

en donde χ es el parámetro de interacción polímero-solvente, χ_2 es la pendiente y χ_1 es la ordenada cuando ϕ_2 es 0 en un diagrama de χ vs ϕ_2 . Los valores para χ_1 y χ_2 se dan en la tabla 1.14. Aspler y Gray (1979) también publican datos de las actividades experimentales y parámetros de orden para un mesofase de HPC acuosa a 25°C. Los datos obtenidos en su investigación fueron ajustados a la ley de Henry. Como se verá más adelante estos datos son importantes para el cálculo de ciertas propiedades del polímero.

Tabla 1.14.- Valores para χ_1 y χ_2 para la HPC, de los datos de Bergmann y Sundelöf (Bergmann y Sundelöf, 1977).

Temperatura, °C	χ_1	χ_2
25	0.482	0.371
30	0.486	0.372
35	0.492	0.357
40	0.500	0.333

Hinkley y Gehrke (2003) estudiaron las propiedades tensiles de un hidrogel fabricado a partir de un derivado de celulosa. Ellos sintetizaron un hidrogel a base de hidroxipropilcelulosa (HPC) como monómero y usaron divinil sulfona como agente entrecruzante. Su objetivo era estudiar las propiedades tensiles del material sintetizado para su utilización como músculo artificial. En pruebas preliminares observaron que los hidrogeles de HPC expelen agua al calentarse entre 20 y 50°C, así que escogieron trabajar a 22 y 55°C para medir las propiedades tensiles, además de que fabricaron los hidrogeles en concentración de 10 y 20%. Ellos encontraron que las muestras con más alto contenido de polímero tenían un módulo mayor que las más diluidas, esto debido a la densidad de entrecruzamiento. La fuerza tensil también fue mayor para la red del 20%; sin embargo, el gel de ésta formulación se rompió más fácilmente que el de 10%, posiblemente debido a una menor elongación al romperse. Éste

último gel mostró ser más dúctil a la temperatura más alta y también más fuerte. Los investigadores al comparar con otros estudios determinaron que cambios de fase superficialmente similares conducen a diferentes tendencias de propiedades mecánicas en los geles. Finalmente llegaron a la conclusión de que en geles de HPC los cambios de fase inducidos por temperatura producen un cambio cualitativo en el comportamiento tensión-deformación que afectaría su uso como músculo artificial, además de que no se pueden predecir la rigidez, fuerza y fallas de tensión de hidrogeles encogidos de HPC a partir de datos obtenidos en el estado de hinchamiento.

Gao y colaboradores estudiaron la autoasociación de hidroxipropil celulosa en agua en 2001. Ellos prepararon geles de HPC al 1% peso en agua utilizando divinil sulfona (DVS) como entrecruzante y trabajaron a un pH de 12 a 13 con sosa cáustica como solución buffer. Una de sus observaciones es que a 39°C el agua comienza a ser un mal solvente para la HPC ya que las cadenas empiezan a sentir la atracción hidrofóbica de ellas mismas y se asocian. Otro resultado es que entre 41 y 44°C se formaron nanopartículas de agregados de HPC estrechamente distribuidas, conforme aumentó la temperatura el tamaño y densidad de los agregados aumentó y también lo hizo el M_w de ellos, ya que conforme aumenta la temperatura más partículas de HPC se asocian para formar partículas más grandes y densas. La autoasociación de las cadenas se relaciona con una separación de fases del proceso que es provocada por la atracción hidrofóbica entre la mitad hidrofóbica de las cadenas macromoleculares cuando el agua se convierte en un solvente pobre a una temperatura mayor que la temperatura mínima crítica de solución (LCST).

Gao y colaboradores (2001) usaron dos esquemas de entrecruzamiento, uno agregando HPC y DVS primero y después NaOH y el otro mezclando primero HPC y NaOH y añadiendo después el DVS. En el primer esquema a 41.8°C las cadenas de HPC se autoasociaron en agregados similares a aquellos con DVS. Al agregarse la sosa y enfriar el sistema se formaron microesferas de gel de HPC. El último sistema de entrecruzamiento incrementó la interacción hidrofílica de las cadenas y se formaron agregados de HPC más grandes, la adición de DVS gatilló el entrecruzamiento de las cadenas de HPC dentro de las esferas de agregados, estas esferas se precipitaron por gravedad y se formó un gel compacto de HPC. Este esquema conduce a la formación de microgeles si se calienta la mezcla a 42°C y luego se enfría a 25°C. Gao y col. concluyeron que la razón por la que se autoasociaron las cadenas de HPC fue por la

repulsión estérica entre grupos hidrofílicos de cadenas de HPC, lo que ayudó a la estabilidad de las nanoesferas agregadas.

Lu y colaboradores (2002) estudiaron el comportamiento de la transición de fases de HPC bajo acomplejamiento interpolimérico con poli(ácido acrílico). La transición de fases de la HPC puede ser causada por el delicado balance hidrofílico-hidrofóbico de la HPC, que tiene un gran momento bipolar, al aumentar la temperatura el momento bipolar se reduce y la transición de fases de HPC ocurre. Ellos mezclaron soluciones de HPC con soluciones de PAA y encontraron que se forma un complejo polimérico por los puentes de hidrógeno entre PAA y HPC. Una de las caracterizaciones que hicieron fue la medición de turbidez, con la que encontraron que la LCST baja cuando aumenta la concentración de HPC, esto se atribuye a los puentes de hidrógeno entre la HPC y el PAA y a una mayor hidrofobicidad del material. Cuando la solución tiene un pH de 3.2 baja la LCST y se forman agregados en microgeles a temperatura ambiente. En contraste las soluciones sin PAA forman nanoesferas encima de los 41°C. Lu y colaboradores supusieron que el PAA puede formar agregados alrededor de los complejos para formar microgeles, por lo que probaron polimerizar PAA con persulfato de amonio y entrecruzarla con metilén bisacrilamida y añadieron una solución de HPC en un proceso a temperatura ambiente. A un pH de 3.2 encontraron que las cadenas de HPC estaban dentro de los microgeles de PAA, los microgeles resultantes se hincharon y colapsaron a un pH mayor y menor que la pK_a del PAA, respectivamente.

1.8.- Cristales Líquidos.

Tanto la HPC (Werbowyj, 1976) como la HEC forman líquidos cristalinos, los cuales muestran orden tanto en solución (cristales líquidos liotrópicos) o fundidos (cristales líquidos termotrópicos). Algunas características especiales de los líquidos cristalinos son que tienen una sucesión de estructuras con anillos para-orientados para formar una cadena rígida con un alto radio axial (radio de la longitud de la cadena respecto a su ancho, radio aparente) x (cadena principal de los polímeros con líquidos cristalino), o un anillo similar a bastones conteniendo cadenas laterales, ejemplo, polímeros de cadenas vinílicas (polímeros de líquidos cristalinos con cadenas laterales).

La formación de líquidos cristalinos es una consecuencia de la asimetría molecular. No se debe a atracciones intermoleculares, sino que es dominada por las repulsiones intermoleculares, debido a que las unidades en dos moléculas no pueden ocupar el mismo espacio, entonces existe un límite al número de cadenas largas que pueden arreglarse aleatoriamente en solución, o al radio axial de cadenas que pueden existir aleatoriamente en fusión, cuando se excede esta concentración límite se forma un líquido cristalino. En la fase de líquido cristalino, las moléculas se alinean aleatoriamente para formar otra en dominios para acomodar la alta concentración o el peso molecular. En la figura 1.23 se muestran varias fases que pueden formarse.

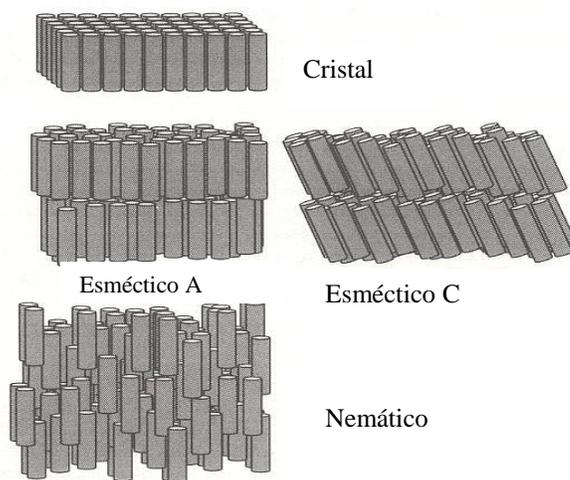


Figura 1.23.- Diferentes mesofases de un cristal líquido.

1.8.1.- Sistemas liotrópicos

Para formar la formación de una fase líquida cristalina en un polímero en solución éste debe tener una alta longitud de persistencia (dependiente de la estructura) y solubilidad suficiente como para exceder la concentración del volumen límite para la separación de fases del líquido cristalino (solvente, dependiente de la temperatura). Algunos polímeros que forman soluciones liotrópicas son polipéptidos, poliamidas aromáticas, poliésteres, celulosa y sus derivados, etc. En la figura 1.24 se adjunta un ejemplo de un sistema liotrópico, los círculos representan las “cabezas” de la parte hidrofílica, las líneas representan la parte hidrofóbica.

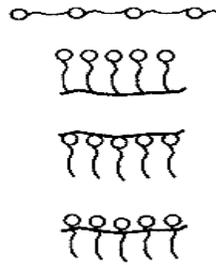


Figura 1.24.- Sistema liotrópico.

1.8.2.- Sistemas termotrópicos

Los sistemas termotrópicos requieren un punto de fusión menor que aquel en que ocurren la degradación del polímero y su descomposición. Algunos líquidos cristalinos y sus copolímeros llenan esta condición porque el requerimiento para la rigidez es mucho menos severo que el de la fusión. Los poliésteres aromáticos son materias primas de estas mesofases debido a su alta estabilidad térmica y su gran radio axial o la longitud de persistencia. El punto de fusión puede abatirse debajo de la temperatura de descomposición por copolimerización, sustitución de anillos, y el uso de grupos espaciadores flexibles entre las unidades mesogénicas rígidas mientras que se debe mantener la rigidez total suficiente para la formación de líquidos cristalinos.

Los polímeros con unidades mesogénicas laterales usualmente son termotrópicos. Fusiones tanto nemáticas como esmécticas pueden ser obtenidas por la variación de la estructura del polímero. En la figura 1.25 se muestra un esquema de un cristal líquido termotrópico.

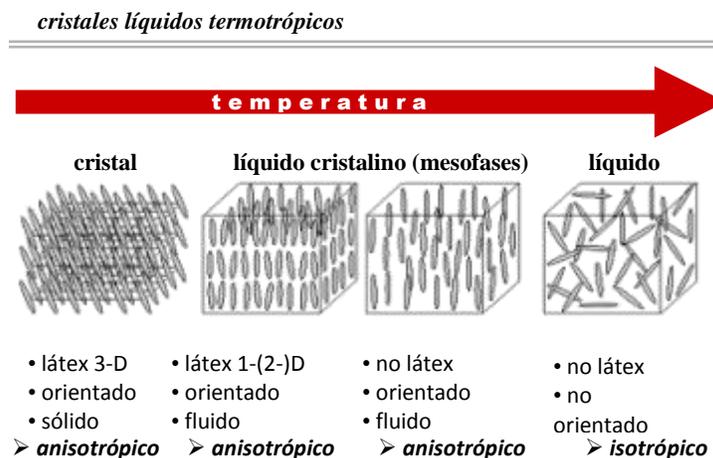


Figura 1.25.- Sistema termotrópico (Macdonald, 1998).

1.9.- Polímeros.

Polímeros por adición se consideran aquellos formados por monómeros sin la pérdida de una molécula pequeña (Carothers,1929). A diferencia de los polímeros por adición, la unidad repetitiva de un polímero por adición tiene la misma composición que la de los monómeros. La mayoría de los polímeros por adición son los formados por la polimerización de monómeros que contienen el doble enlace carbón-carbón. Los monómeros vinílicos pueden hacerse reaccionar con ellos mismos para formar polímeros por la conversión de sus enlaces dobles en saturados, por ejemplo,



en donde Y puede ser cualquier grupo sustituyente como un hidrógeno, alquilo, arilo, nitrilo, éster, ácido, cetona, éter y halógeno.

El desarrollo de la ciencia de los polímeros con el estudio de nuevos procesos de polimerización y polímeros demostró que la clasificación original de Carothers no era enteramente adecuada y dejaba mucho que desear, ya que originaba muchas confusiones en algunos polímeros entre la condensación y la adición. Para evitar la clasificación incorrecta de algunos polímeros, éstos han sido clasificados también considerando la estructura química de los grupos presentes en las cadenas poliméricas.

Los polímeros por condensación se definen como aquellos polímeros en los cuales las unidades repetitivas se unen por unidades funcionales como lo son enlaces ésteres, amidas, uretanos, sulfuros y éteres. Los polímeros por adición no contienen en su cadena polimérica grupos funcionales, los cuales, sin embargo, pueden estar presentes en los polímeros por adición como sustituyentes colgando de la cadena principal. Algunos polímeros por condensación no contienen grupos funcionales en su cadena polimérica, como por ejemplo, la baquelita.

1.9.1.- Mecanismos de polimerización.

Además de las diferencias estructurales y de composición entre polímeros, Flory (1953) enfatizó la muy significativa diferencia en el mecanismo por el cual se construyen las moléculas de polímeros. Las polimerizaciones se clasifican en reacciones en cadena y en etapas según sea su mecanismo de polimerización. Las características de estas dos polimerizaciones son muy diferentes. Las dos reacciones difieren básicamente en términos de

la escala del tiempo de varios eventos de la reacción. La diferencia es entonces el tiempo requerido para el completo crecimiento de las moléculas poliméricas.

La polimerización por etapas procede por ciertas reacciones en pasos entre los grupos funcionales de reactivos en los cuales los monómeros reaccionan entre sí paso a paso hasta formar el polímero. El tamaño de las moléculas de polímero se incrementa a una velocidad relativamente lenta en estas polimerizaciones, como se explica en el siguiente esquema:

Monómero + monómero = dímero
Dímero + monómero = trímero
Trímero + monómero = tetramero
Dímero + dímero = tetramero
Trímero + dímero = pentámero
Trímero + trímero = hexámero
Tetramero + monómero = pentámero
Tetramero + dímero = hexámero
Tetramero + trímero = heptámero
Tetramero + tetramero = octámero
etc.

Hasta eventualmente alcanzar moléculas poliméricas largas que contienen grandes cantidades de moléculas de monómeros.

1.9.1.1.- Polimerización en cadena.

La polimerización por adición involucra dos pasos cinéticos distintos, la iniciación y propagación. La primera requiere un iniciador para empezar la reacción. El iniciador puede, por ejemplo, ser un radical libre (R^*) para iniciar la polimerización de un monómero como el etileno. La iniciación de una polimerización en cadena por radicales libres involucra dos reacciones, la formación del radical iniciador y la adición de éste al monómero. La forma de incorporación de los radicales iniciadores fue propuesta a partir de los análisis espectroscópicos y químicos de los grupos funcionales. La adición del radical al monómero se ilustra en la figura 1.26.

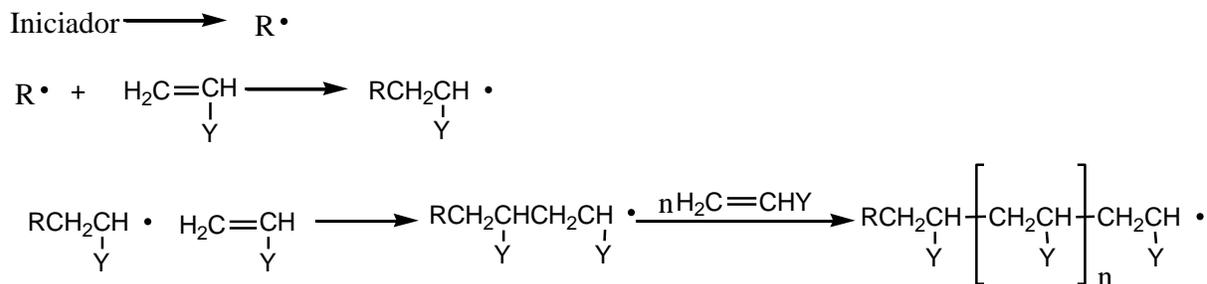


Figura 1.26.- Mecanismo de polimerización por adición con radicales libres.

Cada paso de la reacción sigue preferentemente una orientación cabeza-cola en la reacción. Esto es debido a una combinación de efectos estérico y electrónico. La repulsión estérica favorece el ataque por el radical al carbono menos impedido, y la estabilización por resonancia favorece la formación del radical más estable, aunque la polimerización cabeza-cola no es la única que ocurre.

La propagación continúa hasta que ocurra alguna reacción que la termine. Las dos formas principales de terminar la reacción son por combinación y por dismutación. En la primera dos cadenas con radicales se unen y generalmente hay fragmentos del iniciador en ambos lados de la cadena. En la última se transfiere un átomo, usualmente hidrógeno de un extremo de la cadena a otro. La forma de terminación depende en gran medida de la estructura del monómero. Cuando la cantidad de iniciador es alta puede ocurrir una terminación por reacción entre el radical formado por el monómero y el radical libre del iniciador.

Una forma simplificada de la cinética de polimerización radicalica es que la iniciación, propagación y terminación son diferentes, pero cada paso es exclusivamente cabeza-cola, y debido a que la propagación involucra grandes cantidades de moléculas de iniciador por cadena se supone que la velocidad de polimerización es, para propósitos prácticos, equivalente a la velocidad de propagación.

Existe una gran disponibilidad de iniciadores por radicales libres, los cuales pueden ser de cuatro grandes grupos: peróxidos e hidroperóxidos, azocompuestos, iniciadores redox y fotoiniciadores. La radiación de alta energía también puede promover la polimerización por radicales libres.

Los peróxidos e hidroperóxidos son el tipo de iniciador más usado. Son térmicamente inestables y se descomponen en radicales libres a una temperatura y a una velocidad que dependen de la estructura. Uno de los iniciadores más usados es el peróxido de benzoilo, que

se descompone en radicales benzoiloxi. Estos radicales pueden sufrir varias reacciones entre sí además de unirse al monómero.

Idealmente un iniciador peróxido debe ser relativamente estable a temperatura ambiente, pero debería descomponerse lo suficientemente rápido a la temperatura del proceso y asegurar una velocidad de reacción conveniente. Algunos peróxidos se descomponen a bajas temperaturas añadiéndoles un promotor, el cual forma un ion inestable que descompone al iniciador en un radical y en catión radical.

1.9.2.- Sistema iniciador/co-catalizador

Normalmente se polimerizan los acrilatos a la temperatura a la cual se descompone el iniciador, 60°C para el caso del persulfato de amonio (APS). Esta temperatura causaría problemas con la LCST de la HPC, por lo cual se usa un co-catalizador para promover la ruptura a bajas temperaturas, en éste caso la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED). Muchos autores han reportado que el sistema persulfato/TEMED puede ser utilizado como un sistema redox en la polimerización vinílica (Boschetti, 1980; Tanaka, 1981; Gupta, 1981; Guo, Feng, 1988). La concentración de TEMED influye obviamente en el resultado de la polimerización, una mayor cantidad de TEMED aumenta tres veces la velocidad de polimerización, R_p , mientras que disminuyen la energía de activación y el peso molecular promedio viscoso, M_η , la última disminuye marcadamente (Feng, 1988).

La descomposición del sistema APS/TEMED comienza al interactuar los electrones libres del oxígeno del APS con el nitrógeno y el hidrógeno del TEMED. Se forman radicales libres en el APS y en el TEMED, los cuales terminan por atacar el doble enlace del acrilato (Feng, 1988; Stenekes y Hennin, 2000). En la figura 1.27 se esquematiza el proceso, tal como es sugerido por Feng y Stenekes.

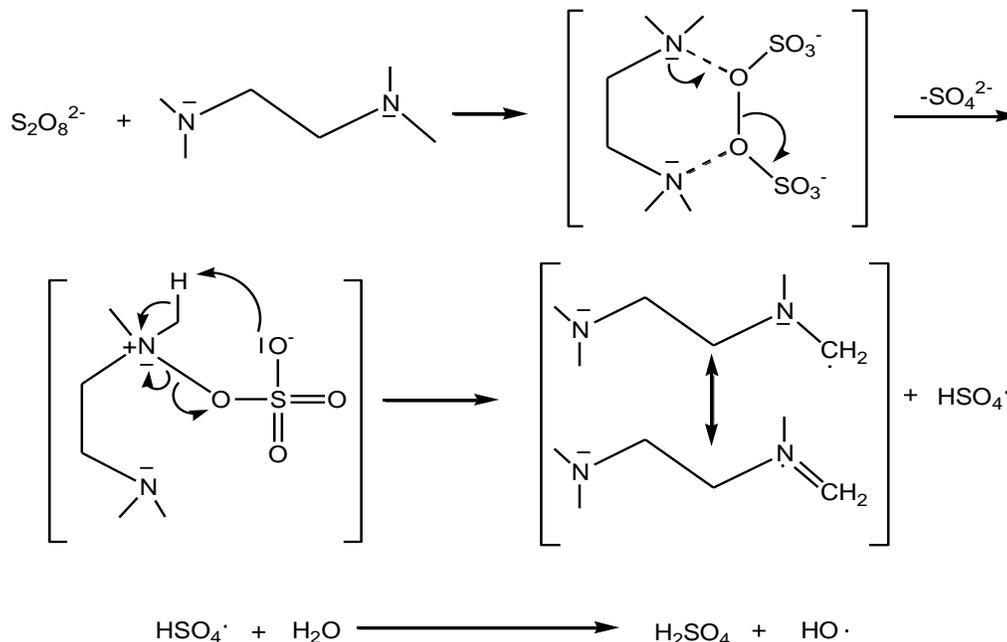
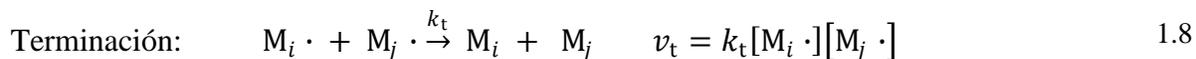
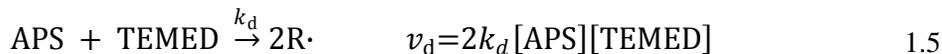


Figura 1.27.- Reacción entre el APS y el TEMED (Feng, 1988; Stenekes y Hennink, 2000).

En el estado estable, se puede derivar un modelo para la cinética de polimerización vía radicales libres iniciada por APS y TEMED (Odian, 1991, Stenekes y Hennink, 2000):

Disociación:



en donde v_d , v_i , v_p y v_t son las velocidades de disociación, iniciación, propagación y terminación, respectivamente, y k_d , k_i , k_p y k_t son las constantes correspondientes. Los valores de las constantes k se encuentran en la literatura, tanto en los artículos como en el manual de Brandrup.

Utilizando las siguientes expresiones para el estado estable (Stenekes, 2000):

$$\frac{d[\text{R} \cdot]}{dt} = v_d - v_i = 2k_d[\text{APS}][\text{TEMED}] - k_i[\text{R} \cdot][\text{M}] = 0 \quad 1.9$$

$$\frac{d[\text{M} \cdot]}{dt} = v_i - v_t = 2k_d[\text{APS}][\text{TEMED}] - 2k_t[\text{M} \cdot]^2 = 0 \quad 1.10$$

se puede derivar la siguiente expresión para la velocidad de polimerización (Stenekes, 2000):

$$v_p = k_p [M][M \cdot] = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{0.5} [APS]^{0.5} [TEMED]^{0.5} [M] \quad 1.11$$

el término $M \cdot$ se deduce de las expresiones anteriores como (n. del r.):

$$[M \cdot] = \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{0.5} [APS]^{0.5} [TEMED]^{0.5} \quad 1.12$$

Las ecuaciones anteriores se utilizaron para los cálculos de la cinética de polimerización de los monómeros acrílicos, los resultados y las gráficas se muestran en el capítulo tres.

1.10.- Solubilidad de HPC y PAAm.

La LCST ocurre en muchos sistemas de polímero-solvente en el cual el solvente es pobre y ocurre la separación de fases (Flory, 1953). En general un polímero sólo es soluble si se cumplen ciertas condiciones, entre ellas la afinidad del polímero con el solvente y si hay un aumento de la entropía del sistema. Usualmente la compresibilidad aumenta con la temperatura y esto significa que el efecto desestabilizador del término de la compresibilidad aumenta también con la temperatura, lo cual conduce a una separación de fases a altas temperaturas, lo cual es conocido como la temperatura crítica de solubilidad mínima (Lower Critical Solution Temperature, LCST). Cuando existe una separación de fases y la muestra se torna soluble con una disminución de temperatura entonces existe una temperatura crítica de solubilidad superior (Upper Critical Solution Temperature, UCST). La UCST se caracteriza por un calor de mezclado positiva (mezclado endotérmico) y por una entropía intermedia-alta de mezclado positiva. La LCST se caracteriza por un calor de mezclado negativo (mezclado exotérmico) y por la entropía de mezclado es inusualmente pequeña.

Tanto para la UCST y la LCST:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad 1.13$$

$$\left(\frac{\partial^2 g_{mix}}{\partial w_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad 1.14$$

$$\left(\frac{\partial^3 g_{mix}}{\partial w_2^3} \right)_{T,P} = 0 \quad 1.15$$

en donde w es la fracción peso del polímero.

La solubilidad sólo se obtiene cuando la primera ley de la termodinámica (ΔH y ΔS) se expresa de forma tal que 1.14 y 1.15 se satisfacen.

$$\Delta H_{mix} = z\Delta G n_1 \phi_2 \quad 1.16$$

$$\text{Si } \frac{\partial^2 H_{mix}}{\partial x^2} > 0 \longrightarrow \text{LCST} \quad \text{Si } \frac{\partial^2 H_{mix}}{\partial x^2} < 0 \longrightarrow \text{UCST} \quad 1.17$$

La solubilidad puede expresarse de manera análoga a una reacción en donde el solvente “reacciona” con el polímero, de la siguiente manera:



Si se requiere calor para un mezclado isotérmico (proceso endotérmico), la reacción a la derecha, la solubilidad, es favorecida por el calor de acuerdo con el principio de Le Chatelier y hay una UCST. Lo opuesto se aplica para la LCST.

Los geles que presentan una LCST tienen aplicación en la industria farmacéutica. Aquellos geles con LCST son cargados con una droga disuelta en agua la cual es retenida por el gel y luego liberada en cuanto ocurre la separación de fases dentro del gel; de ésta forma se tiene un gel inteligente, el cual liberará el fármaco al superar al calentarse por arriba de la LCST.

1.11.- Agentes quelantes

Los metales pesados ejercen sus efectos tóxicos al combinarse con uno o más grupos reactivos (ligandos) esenciales para funciones fisiológicas normales. Los antagonistas de metales pesados (quelantes) han sido ideados y obtenidos específicamente para competir con los grupos comentados, y así evitar o revertir los efectos tóxicos y acelerar la excreción de estas sustancias. Los metales pesados, en particular los de la serie transicional, pueden reaccionar dentro del cuerpo con ligandos que pueden formar puentes de hidrógeno, como los que contienen oxígeno ($-OH$, $-COO$, $-OPO_3H-$, $>C=O$), los que contienen azufre ($-SH$, $-S-S-$) y nitrógeno ($-NH_2$ y $>NH$). El complejo metálico (o compuesto por coordinación) se forma por un enlace coordinado, es decir, aquel en que el ligando aporta ambos electrones.

Los antagonistas de metales pesados tienen la capacidad común de formar complejos con estos elementos, y así evitar o revertir la unión de los cationes metálicos de los ligandos corporales. Tales fármacos reciben el nombre quelantes. Un quelato es un complejo formado

entre un metal y un compuesto que contiene dos o más ligandos potenciales. El producto de una reacción de esa índole es un anillo heterocíclico. Los más estables son los anillos quelados de cinco y seis miembros, y de modo típico se ha creado un quelante polidentado (que se une a múltiples ligandos) para formar un complejo altamente estable, mucho más que cuando el metal se combina sólo con un átomo de ligando.

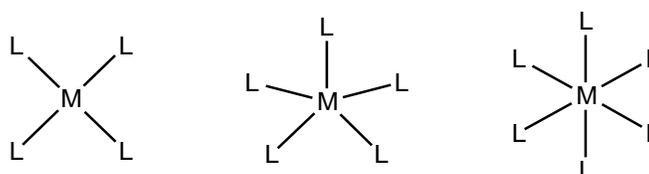
La estabilidad de los quelatos varía según el metal y los átomos del ligando. Por ejemplo, el plomo y el mercurio tienen mayor afinidad por el azufre y el nitrógeno que por ligandos de oxígeno; sin embargo, el calcio tiene una mayor afinidad por el oxígeno que por el azufre y el nitrógeno. Estas diferencias en afinidad constituyen las bases de la selectividad de acción de un quelante en el organismo.

La eficacia de un quelante para tratar una intoxicación por metal pesado depende de varios factores, como son: la afinidad relativa del quelante por el metal pesado en comparación con los metales corporales esenciales, la distribución del quelante en el organismo en contraposición con la distribución del metal, y la capacidad del quelante para retirarlo una vez quelado.

En medicina un quelante ideal tendría las propiedades siguientes: muy soluble en agua, resistente a la biotransformación, llegar a sitios de depósito del metal, capaz de formar complejos atóxicos con metales tóxicos, capaz de conservar la actividad quelante en el pH de los líquidos corporales, y excreción fácil del quelato. También es conveniente una baja afinidad por el calcio, porque este ion en plasma está disponible fácilmente para quelación, y un fármaco podría producir hipocalcemia a pesar de su gran afinidad por metales pesados. La propiedad más importante de un quelante terapéutico es una afinidad por el metal mayor que por los ligandos endógenos. El gran número de ligandos en el cuerpo constituye una barrera formidable para la eficacia de un quelante. Las observaciones *in vitro* de las interacciones quelante-metal ofrecen sólo una guía aproximada para el tratamiento de intoxicaciones por metales pesados. Se necesitan observaciones empíricas *in vivo* para precisar la utilidad clínica de cada quelante.

Los quelantes actúan al formar complejos con los metales de transición, también llamados metales pesados. Por definición, los metales de transición tienen capas externas (*d* y a veces *f*), sólo parcialmente llenas, y son estos lugares entrelazantes vacíos –estado de “insaturación”– lo que permite que los metales actúen a veces como catalizadores.

Un complejo metálico está formado por el metal y ciertos iones y moléculas, llamados *ligantes* (del latín: *ligare*, unir), sujetos por aquél. Cada ligante (L) está unido al metal por solapamiento de un orbital vacío con otro ocupado del ligante. (A veces, aparte de este enlace σ también hay uno π , que involucra el solapamiento de un orbital lleno del metal con uno vacío del ligante, llamado *retro-enlace*). Por tanto, las uniones son covalentes, con grados variados de carácter iónico, dependiendo del grado en que las cargas positivas y negativas del metal y los ligantes ayudan a mantenerlos juntos como en la figura 1.28.



M = metal de transición L= Ligante

Figura 1.28.- Esquemas de ligantes y metales de transición.

En algunas moléculas ligantes hay más de un átomo con un par de electrones que puede ser compartido con el metal. El ligante tiene más de un lugar enlazante, por lo que se dice que es bidentado, tridentado, etc. Tal ligante puede, por formación de un anillo, sujetar el metal –entre sus “dientes”– mediante dos (o más) de sus lugares enlazantes, como en la figura 1.29.

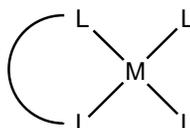


Figura 1.29.- Ligante con anillo, como en los quelados.

El enlazamiento de éste tipo se llama quelación (del griego: *χελε*, *chele*, pinzas). La quelación da, en general, un complejo mucho más estable que el formado por el enlace de ligantes análogos separados. Ejemplos de la quelación de metales son la *clorofila*, que es la base de la fotosíntesis, del metabolismo y crecimiento de las plantas y de su color verde; y la *hemina*, que se encuentra en la sangre y le da su color rojo.

El arreglo espacial de un complejo metálico depende de los orbitales utilizados para unir los ligantes, que, a su vez, dependen del metal implicado y del número de ligantes que enlaza. En la figura 1.30 se ilustran algunas disposiciones comunes de estos ligantes (L) y la manera de representar sus configuraciones.

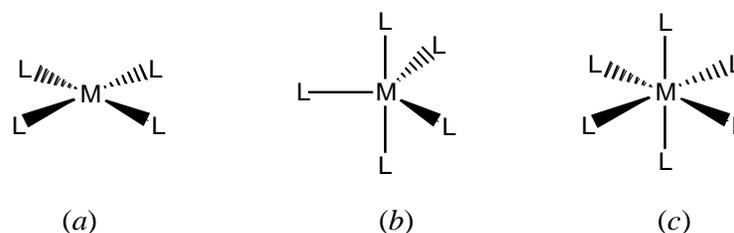


Figura 1.30.- Configuraciones para complejos de metales de transición. (a) Planta cuadrada: cuatro ligantes (L). (b) Bipirámide trigonal: cinco ligantes. (c) Octaédrica (dos pirámides cuadradas base con base): seis ligantes.

Estos ligantes no tienen participación directa en la reacción que se cataliza, pero su presencia sobre el metal es absolutamente necesaria. Al igual que los sustituyentes en una molécula orgánica, los ligantes pueden ayudar a determinar el curso de una reacción por medio de su efecto electrónico o estérico, su lipofilidad, o su quiralidad. Estabilizan el complejo, modifican su reactividad, le dan solubilidad en disolventes orgánicos e incluso pueden lograr la estereoselectividad en el producto formado. Finalmente, y fuera de esta esfera de coordinación, se encuentran todos los contraiones necesarios para equilibrar cualquier carga neta, positiva o negativa, que pueda residir sobre el complejo metálico.

1.12.- Propiedades de otros hidrogeles.

Se han efectuado estudios de liberación de diversas sustancias activas *in vitro* a partir de hidrogeles base poliacrilamida o poli(ácido acrílico) y se observó que al aumentar la relación área/volumen del hidrogel, la liberación de los principios activos es más rápida, y que al aumentar la temperatura y disminuir la concentración de agente entrecruzante, la velocidad de liberación es mayor. Además, se determinó que tanto los monómeros como su relación en peso usada para sintetizar el hidrogel es muy importante para determinar la velocidad de liberación de los medicamentos, ya que la velocidad de liberación depende de las interacciones entre las moléculas que forman el hidrogel y los principios activos (Katime y col., 1999).

Gaona y col., (2002) realizaron la síntesis de hidrogeles de base acrílica mediante polimerización en emulsión inversa. Ellos usaron como monómeros ácido acrílico y acrilamida, el agente entrecruzante utilizado fue la N,N-metilenbisacrilamida y como iniciador emplearon el par redox persulfato de potasio/metabisulfito de sodio ($K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$). Se encontró que al usar 20% o más de acrilamida en la mezcla de comonómeros producen una

velocidad de reacción descontrolada y un aumento brusco de temperatura de operación. También encontraron que la concentración de entrecruzante aumenta la velocidad de polimerización, ya que ayuda a estabilizar la emulsión y evita la coalescencia y posible terminación entre radicales libres. Se determinó que los hidrogeles sintetizados mediante esta técnica presentan velocidad de hinchamiento en agua mucho mayores que las presentadas por los de polimerización en emulsión. Los hidrogeles formados tuvieron buena textura (su superficie no era pegajosa), lo que sugiere que no hay presencia de cadenas de polímero libres.

Luzardo-Álvarez y col. (2003) elaboraron hidrogeles de ácido poliacrílico (PAA), e hicieron estudios preliminares de hinchamiento. Ellos usaron ácido acrílico como monómero, N,N'-metilen bisacrilamida como agente entrecruzante y dihidroclorato de 2-2'-azobis (2-aminopropano) como iniciador. En este estudio se elaboraron dos tipos de hidrogeles: blancos y conteniendo sustancias activas añadidas previamente a la polimerización, estos últimos se tiñeron del color característico de la sustancia activa usada. Las sustancias activas utilizadas fueron el acetónido de triamcinolona (AT), el colorante rodamina (RD), así como sus complejos de inclusión con la β -ciclodextrina en proporciones estequiométricas, y también se elaboró un lote con carboximetilcelulosa sódica. Se encontró que el proceso de curado no influye sobre la elevada capacidad de captación de agua de este tipo de hidrogeles. La inclusión de sustancias activas no modifica significativamente la cinética de captación de solvente por parte de los hidrogeles, la mayoría presentó una absorción de agua de alrededor de 50 g/g de polímero. Se determinó que el factor limitante del proceso de hinchamiento es la velocidad de difusión del agua en el seno de la matriz polimérica: los componentes incluidos en la formulación apenas la modifican. En este estudio se mostró que la sustitución de parte de ácido acrílico por carboxi metil celulosa sódica disminuye la capacidad de hinchamiento del gel. Los resultados de capacidad de carga de fármacos mejoraron cuando se modificó la polaridad del medio de carga incorporando otro disolvente polar.

Park y col., (2000) en su análisis térmico y dinámico de un hidrogel a partir de metil celulosa (MC) y poli(alcohol vinílico) (PVA) hicieron un hidrogel a partir de estas materias primas y lo entrecruzaron con glutaraldehído en presencia de ácido clorhídrico como catalizador en una solución acuosa, y encontraron que el grado de entrecruzamiento es mayor cuando se aumentan las concentraciones del agente entrecruzante y del catalizador. También se encontró que la cristalinidad del PVA en el hidrogel disminuyó drásticamente cuando se

aumentó el contenido de MC y del agente entrecruzante; al mismo tiempo, observaron que la temperatura de fusión del PVA en el hidrogel disminuyó debido a los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos de los dos polímeros, lo cual mejoró su solubilidad. Se observó que la resistencia tensil del PVA y de la MC se incrementaron aumentando la densidad del entrecruzamiento, mientras que la elongación disminuyó.

Park y col., (2000) concluyeron que los componentes del hidrogel eran altamente solubles entre sí, cuando la concentración de MC era mayor al 80% peso, mientras que debajo de esa relación eran parcialmente solubles. Las pruebas mostraron que el entrecruzamiento no mejoró la estabilidad térmica de la MC, mientras que sí lo hizo para el PVA, asimismo la estabilidad térmica del primero era mejor que la del segundo. Finalmente, ellos encontraron que la solubilidad de la mezcla puede ser mejorada con el entrecruzamiento de los dos polímeros. Un hidrogel de PVA puede hacerse por ciclos alternativos de fusión y derretimiento, o por la reacción de sus hidroxilos con un agente entrecruzante. También puede formarse a través de la reacción con iones inorgánicos, como boratos inorgánicos (Park, y col., 2000).

Gran parte de los hidrogeles arriba mencionados no son degradables y sus porcentajes de hinchamiento no pasan del 1000% peso.

CAPÍTULO II.- METODOLOGÍA

2.1.- Metodología.

2.1.1.- Reactivos

- **Ácido acrílico (AA).** Ácido 2-propenoico ($C_3H_4O_2$), marca Aldrich con un 99% de pureza. Monómero para polimerizar. El AA es un líquido incoloro, de baja viscosidad y de olor característico, parecido al del ácido acético pero más fuerte. Su peso molecular es de 72.06 g/gmol, su densidad a 20°C es de 1.051 g/mL; su punto de ebullición es de 139°C y el de fusión es de 13°C. Soluble en agua y en solventes polares. Muy tóxico y corrosivo.
- **Acrilamida (AAM).** 2-propenamida (C_3H_5NO), marca Aldrich con un 97% de pureza. Monómero para polimerizar. La AAM es un polvo blanco. Su peso molecular es de 71.08 g/gmol, su punto de ebullición es de 125°C a 25 mmHg y su punto de fusión es de 84°C. Soluble en agua y en solventes orgánicos. Es un compuesto muy peligroso para la salud.
- **Hidroxipropil celulosa (HPC).** Derivado de la celulosa, marca Aldrich con un peso mol = 10,000. Constituyente del gel. La HPC es un polvo color blanco y de olor parecido al del azúcar. El peso molecular de la URC ($C_{36}H_{70}O_{19}$) es de 803.94 g/gmol. Es soluble en agua a menos de 45°C, y a más temperatura es insoluble, aunque soluble en solventes polares. Su densidad a 20°C es de 0.5 g/mL, y su viscosidad es de 150,000 – 700,000 cP. El grado de sustitución molar (MS) de la HPC usada fue de 3.6, el DS fue de 3.0.
- **2-Hidroxietil celulosa (HEC).** Derivado de la celulosa, marca Aldrich con un peso molecular promedio viscoso = 720,000. La HEC es un polvo color amarillento de olor característico. Es completamente soluble en agua, aunque la agitación prolongada produce una gelificación con una viscosidad de la solución muy alta. Su densidad a 25°C es de 0.6 g/mL, la viscosidad (en agua al 2% peso) es de 4,500 a 6,500 cP. El grado de sustitución fue de 1.5 y el grado de sustitución molar fue de 2.5.
- **Agua desionizada.** Solvente para la reacción. Fórmula H_2O , peso molecular 18.016 g/gmol, punto de ebullición 100°C y de fusión 0°C. Su densidad es de 1 g/mL a 4°C. Líquido incoloro, inodoro e insaboro. Se utilizó agua bidestilada para enjuagar y desionizada como solvente.

- Persulfato de amonio (APS). Fabricante: Sigma–Aldrich, pureza: 98%. Iniciador de la polimerización de los acrilatos vía radicales libres. Fórmula $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, peso molecular 228.2 g/gmol. Debe almacenarse a una temperatura de 2 a 8°C, su densidad es de 1.98 g/mL. Sólido (polvo), color blanco e inodoro.
- Metilén bis acrilamida (MBAm). Marca Aldrich, con una pureza de 99%. N,N'-metilén bis (2-propenamida), fórmula $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Entrecruzante para el poli(ácido acrílico). Su peso fórmula es de 154.17 g/gmol, punto de fusión 185°C, densidad de 1.235 g/mL. Polvo blanco inodoro de estructura cristalina..
- Divinil sulfona (DVS). 1,1'-sulfonilbisetano ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$), marca Aldrich con un 97% de pureza. Entrecruzante específico para la HPC. La DVS es un líquido incoloro a amarillento de olor muy desagradable. Su peso molecular es de 118.15 g/gmol, su densidad es de 1.177 g/mL. Su punto de fusión es de -26°C, y el de ebullición de 234.3°C. Soluble en agua y en solventes polares. Debe mantenerse en refrigeración.
- Tetrametil etilén diamina (TEMED). 1,2 – bi(dimetilamino)etano, marca Sigma–Aldrich con un 99% de pureza. Líquido incoloro de olor desagradable. Co–catalizador para catalizar la formación de radicales libres del APS y hacer la reacción a bajas temperaturas, su fórmula es $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$. El peso molecular de la TEMED es 116.21 g/gmol. La densidad de la TEMED es 0.775 g/mL, el punto de fusión de ese compuesto es de -55°C, punto de ebullición de 120 a 122°C, flash point de 20°C y el índice de refracción es 1.4179.
- Hidróxido de sodio (NaOH). Marca Aldrich reactivo American Chemical Society (A. C. S.), con una pureza mínima de 97%. Peso fórmula: 40.0 g/gmol. La NaOH viene en pequeñas pastillas de color blanco, se funde a 318°C. La sosa es soluble en agua, se usa disuelta en agua como solución buffer para llevar la mezcla de reacción al pH de 12 y catalizar el entrecruzamiento de los derivados de celulosa. Es un compuesto muy higroscópico.
- Yoduro de potasio (KI). Marca Merck con una pureza de 99.5%. Peso fórmula 166.01 g/gmol. El KI es un polvo blanco que se separa es sus iones al diluirse en agua. El ion yoduro reacciona con el nitrato de plomo y forma un precipitado color amarillo.

2.1.2.- Serie HPC/PAA (Serie 1)

La reacción se llevó a cabo en un reactor de cuatro bocas con un medio de control de temperatura y atmósfera inerte a 40°C. La solución consistió de un 90% de agua desionizada y un 10 % de reactivos en la cantidad deseada para trabajar (tabla 2.1). Se cargaron en un principio 25 mL de agua desionizada y se procedió a agregar la HPC, que se dejó agitando durante unas 15 horas hasta lograr una solución homogénea. Antes de empezar la reacción se añadió el ácido acrílico y se procedió a un barrido suave con nitrógeno y se deja agitar por una hora. En un vial con 10 mL de agua desionizada se disolvió APS junto con MBAm y en otro con la misma cantidad de agua se disolvió la TEMED, una vez bien disueltos se inyectó al reactor, se inyectó también y por separado la DVS y se inició la polimerización a 40°C, en atmósfera inerte y con agitación constante, para las muestras que deben tener pH 12 se les agregó sosa cáustica 1.0 M hasta llevar la solución al pH deseado. La reacción duró 3 horas y una vez terminada se vació la solución en una caja petri o en un cristalizador y se dejó secar en reposo a 40°C en un horno durante dos semanas, después se enjuagó la solución con agua desionizada (Estrada, 2002) y se volvió a secar.

2.1.3.- Serie HPC/PAAm (Serie 2)

La reacción se llevó a cabo en un reactor de cuatro bocas con un medio de control de temperatura y atmósfera inerte a 40°C. La solución consistió de un 90% de agua desionizada y un 10 % de reactivos en la cantidad deseada para trabajar (tabla 2.1). Se cargaron en un principio 25 mL de agua desionizada y se procedió a agregar la HPC y la acrilamida, que se dejaron agitando durante unas 15 horas hasta lograr una solución homogénea. En un vial con 10 mL de agua desionizada se disolvió APS junto con MBAm y en otro con la misma cantidad de agua se disuelve la TEMED, una vez bien disueltos se inyectaron al reactor, también se inyectó inmediatamente la DVS por separado y se inicia la polimerización a 40°C, en atmósfera inerte y con agitación constante, para las muestras que deben tener pH 12 se les agregó sosa cáustica 1.0 M hasta llevar la solución al pH deseado. La reacción duró 3 horas, aunque las soluciones con 75% peso de AAm se polimerizan casi instantáneamente, y una vez terminada la reacción se vació la solución en una caja petri o en un cristalizador y se dejó secar en reposo a 40°C en un horno a vacío durante dos semanas, las muestras con 75% de

AAm se secaron en unos 3 a 5 días. Una vez secas las muestras se enjuagan con agua desionizada (Estrada, 2002) y se volvieron a secar. En la figura 2.1 se muestra la reacción con HPC/AAm con APS, MBAm y TEMED.



Figura 2.1.- Solución de HPC/PAAm con APS, MBAm y TEMED.

2.1.4.- Serie HEC/PAA (Serie 3).

La reacción se lleva a cabo en un reactor de cuatro bocas con un medio de control de temperatura y atmósfera inerte a 40°C. La solución consistió de un 95% de agua desionizada y un 5 % de reactivos en la cantidad deseada para trabajar. Se cargaron en un principio 27.5 mL de agua desionizada y se añadió el ácido acrílico. En un vial con 10 mL de agua desionizada se disolvió APS junto con MBAm y en otro con la misma cantidad de agua se disolvió la TEMED. Antes de iniciar la reacción se agregó la HEC en la cantidad deseada y se dejó agitar la solución sin iniciadores ni entrecruzantes por unos 10 minutos, después se añadieron éstos y la DVS y se procede a la reacción a 40°C en atmósfera de nitrógeno con agitación constante, la polimerización duró menos de 30 minutos. Para las muestras que deben tener pH 12 se les agrega NaOH 1.0 M hasta lograr el pH deseado. Una vez terminada la reacción se vació la solución en una caja petri o en un cristalizador y se dejó secar en reposo a 40°C en un horno a vacío durante dos semanas. Ya secas las muestras se enjuagaron con agua desionizada (Estrada, 2002) y se vuelven a secar.

2.1.5.- Serie HEC/PAAm (Serie 4).

La reacción se lleva a cabo en un reactor de cuatro bocas con un medio de control de temperatura y atmósfera inerte a 40°C. La solución consistió de un 95% de agua desionizada y un 5 % de reactivos en la cantidad deseada para trabajar. Se cargaron en un principio 27.5 mL de agua desionizada y se añade la acrilamida. En un vial con 10 mL de agua desionizada

se disolvió APS junto con MBAm y en otro con la misma cantidad de agua se disolvió la TEMED. Antes de iniciar la reacción se agregó la HEC en la cantidad deseada y se dejó agitar la solución sin iniciadores ni entrecruzantes por unos 10 minutos, después se añadieron éstos y la DVS y se procede a la reacción a 40°C en atmósfera de nitrógeno con agitación constante, la polimerización duró menos de 30 minutos. Para las muestras que deben tener pH 12 se les agrega NaOH 1.0 M hasta lograr el pH deseado. Una vez terminada la reacción se vacía la solución en una caja petri o en un cristizador y se deja secar en reposo a 40°C en un horno a vacío durante dos semanas. Ya secas las muestras se enjuagaron con agua desionizada (Estrada, 2002) y se vuelven a secar.

2.2.- Diseño de experimentos

Para el diseño de experimento se tuvo una variable objetivo (tamaño de partícula) con tres variables a manipular: concentración de reactivos, con tres niveles; concentración de DVS, con tres niveles y pH, con dos niveles.

Para la síntesis se hicieron las combinaciones HPC/PAA, HPC/PAAm, HEC/PAA y HEC/PAAm, resultando entonces cuatro series. A cada combinación se le asignó una letra para distinguirla de las demás, como se explica en la tabla 2.1.

Tabla 2.1.- Combinaciones de derivados de celulosa y poliacrilatos.

Derivado de celulosa	Poliacrilato	Letra
HPC	PAA	A
HPC	PAAm	B
HEC	PAA	C
HEC	PAAm	D

La concentración de reactivos se varió en tres niveles para observar la tendencia creada por la interacción y entrecruzamiento de los reactivos en el tamaño de partícula. Los niveles están dados en porcentaje peso, en la relación porcentaje derivado de celulosa/acrilato. A cada nivel se le asignó una letra para cuestiones de nomenclatura. En la tabla 2.2 se muestran las relaciones en porcentaje peso de las concentraciones y en gramos de reactivo.

Tabla 2.2.- Cantidades y concentraciones en porcentaje peso de reactivos para 5 gramos.

% de derivado de celulosa	g de derivados de celulosa	% de acrilatos	g de acrilatos	Letra
50	2.5	50	2.5	E
75	3.75	75	3.75	F
25	1.25	25	1.25	G

La concentración de DVS se varió en tres niveles para estudiar el efecto de esta variación en el tamaño de partícula. El valor base de DVS fue 0.18 g de DVS/g de polímero (Hinkley, 2003). Teóricamente el nivel alto de DVS debe llevar a una red más entrecruzada y rígida, lo cual debe arrojar aglomerados de partículas más pequeños. La relación de DVS era de gramo de DVS por gramo de derivado de celulosa (ver tabla 2.3).

Tabla 2.3.- Cantidades de DVS usadas en el experimento.

g de DVS/g de derivado de celulosa	Número
0.18	1
0.36	2
0.09	3

El pH se varió en 2 niveles. El entrecruzamiento de la HPC es catalizado en pH alcalino, siendo más rápido a nivel alcalino que a neutro o ácido. Se eligieron los valores de 7 y 12 para estudiar su efecto en el tamaño de partícula. Teóricamente un entrecruzamiento catalizado debe arrojar aglomerados de partículas con menor tamaño. El pH era regulado con sosa cáustica (NaOH) 1.0 M en agua desionizada (ver tabla 2.4).

Tabla 2.4.- pH usados en la síntesis.

pH	Número
7	1
12	2

Las muestras se nombran de la forma: letra de serie+letra de cantidad+número de síntesis+número de DVS+número de pH, tal y como se explica en el apartado 2.4.

2.3.- Rendimiento de la reacción.

El rendimiento de la reacción indica cuánto producto se recupera respecto al total de reactivos alimentados al reactor.

El rendimiento se obtuvo tarando al final de la reacción la caja Petri en la cual se vació el producto y luego pesando la misma caja una vez que la muestra se secura totalmente. La muestra tarada se denota por P_t y la muestra seca se denota por P_f , entonces el rendimiento se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento} = |P_f - P_t| \quad \text{ec 2.1}$$

en donde las líneas indican un valor absoluto, ya que las cantidades no tendrán signo y el valor positivo o negativo indicará una ganancia o pérdida de peso.

El porcentaje de rendimiento estará indicado por:

$$\% \text{ Rendimiento} = 1 - \frac{P_f - P_t}{P_t} * 100 \quad \text{ec 2.2}$$

2.4.- Nomenclatura de las muestras

Con el fin de identificar las muestras para caracterizar se ideó un sistema de nomenclatura de las mismas en base a los reactivos base, el número de muestra (se hicieron dos por cada cambio de variable), la concentración de DVS y pH.

Al principio se escribe una letra según sea la combinación de derivado de celulosa y acrilato. Los geles de la serie 1 (HPC/PAA) se identifican por una A, los de la serie 2 (HPC/PAAm) por una B, los de la serie 3 (HEC/PAA) por una C y los de la serie 4 (HEC/PAAm) por una D. A continuación se escribe una letra que identifica la concentración de reactivos según el porcentaje peso, E para una relación 50/50, F para una relación 75/25 y G para una relación 25/75. Inmediatamente después se escribe un número que identifica si es la primera, segunda o tercera muestra de su especie, a continuación un número que se relaciona con la cantidad de entrecruzante descrita en la tabla 2.2 y el último número corresponde al pH, esto fue descrito en la tabla 2.3.

Ejemplo: la muestra testigo HPC/PAA 75/25 con 0.18 grDVS/grHPC y pH 12 se denotará por AF212.

2.5.- Técnicas de Caracterización.

2.5.1.- Pruebas de Hinchamiento

Las pruebas de hinchamiento se realizaron a temperatura ambiente en viales de vidrio. Primero se taró el vial, lo que dio un peso del vial (P_v), y luego un pedazo de 1.3 cm², y se pesó la muestra, esto fue tomado como peso inicial (P_i), después se pesó el vial con la muestra de gel, lo cual dará el peso total (P_T). Durante la prueba de hinchamiento a cada vial se le agregó inicialmente 0.2 mL de agua y luego 0.1 mL hasta saturarse las muestras, las cuales se pesaron durante ciertos intervalos de tiempo (5 minutos durante la primera hora, luego cada hora durante 12 horas y después cada 12 horas hasta saturación de la muestra, lo que se produjo en cualquier momento de la prueba, incluso en las primeras o últimas horas). Se anotó el peso de los viales con agua en esos intervalos de tiempo, lo cual dio el peso de la muestra húmeda (P_H). El grado de hinchamiento (P) del hidrogel se determinó de la siguiente manera (Katime y col, 2004):

$$P = \frac{P_H - P_T}{P_i} * 100 \quad \text{ec 2.3}$$

2.5.2.- Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

El espectro infrarrojo es una de las propiedades de un compuesto que más información da sobre su estructura. La espectroscopia infrarroja es el estudio de las interacciones de la luz o radiación electromagnética de la región con átomos o moléculas, por lo tanto es el resultado de la absorción de energía infrarroja por átomos o moléculas, lo cual será posible cuando exista un cambio en el momento dipolar durante la vibración normal. Se obtiene un espectro de absorción colocando una muestra en el paso de un rayo de luz y midiendo la opacidad de las muestras como función de la frecuencia de luz.

Tabla 2.5.- Relación de Grupos Funcionales y Posición en el Infrarrojo de los grupos a buscar en el gel (datos de Vandeborg, 1980).

Grupo Funcional	Número de onda		Observaciones
	cm ⁻¹	μm	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	1700 – 1750	5.7 – 5.9	Para un acrilato.
CH ₂ = CH –	525 – 700, 900 – 1000, 1400 – 1450	7.1 – 7.4, 11 – 12, 14.3 – 19	Grupo vinilo (análisis negativo)
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$	3050 – 3500, 1320 – 1430, 1100 – 1210	2.8 – 3.25, 7.0 – 7.65, 8.2 – 9.0	
–NH–	1500 – 1590, 3050 – 3500	2.8 – 3.35, 6.3 – 6.7	
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	1650 – 1670, 3300	2.6 – 2.7, 5.9	
–O–	1110 – 1140, 1230 – 1310	7.6 – 8.2, 9.5 – 9.8	Éter aromático.
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1090 – 1120	8.8 – 9.15	
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	825 – 975, 1010 – 1150, 1380 – 1415, 1710 – 1730	5.75 – 5.85, 7.0 – 7.2, 8.7 – 10, 10.3 – 12.4	Aldehído alifático.

Cabe mencionar que los polímeros presentan fuertes absorciones al momento de los análisis y esto se debe a sus momentos dipolares. Aunque los fotones IR no tienen suficiente energía para provocar transiciones electrónicas, pueden hacer que vibren grupos de átomos con respecto a los enlaces que los unen, y al igual que las transiciones electrónicas estas transiciones vibratorias corresponden a energías específicas, es así como las moléculas solo absorben radiación infrarroja a ciertas longitudes de onda y frecuencias. La posición de una banda de absorción infrarroja se especifica por su longitud de onda. El número de onda (en cm⁻¹) es el más común para especificar las absorciones IR y es proporcional a la frecuencia de onda, por lo tanto, también es proporcional a la energía de un fotón con esta frecuencia. En la tabla 2.5 se indican algunos grupos funcionales a buscar para el análisis positivo y el negativo. Para el FTIR se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Spectrum One con un accesorio ATR en el rango de 4000 a 500 cm⁻¹, con 32 barridos y una resolución de 2 cm⁻¹.

2.5.3.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La muestra y el material de referencia están sujetos dentro de una cápsula a un cambio de temperatura programado con precisión, es decir, se suministra calor a la muestra para mantener la misma temperatura que el bloque de referencia. En este caso se monitorea la

cantidad de calor necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o la temperatura. Por eso cuando ocurre una transición térmica (cambio físico o químico que dé lugar a una emisión o absorción de calor) en la muestra, se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia con objeto de mantener ambas a la misma temperatura.

Las determinaciones de la temperatura de transición vítrea (T_g) dependen tanto de la velocidad de calentamiento como de la historia térmica del material, es decir, de las condiciones de temperatura a las cuales haya sido sometida la muestra previamente. Debido a estos efectos la T_g no es una transición termodinámica verdadera. Las posibles determinaciones que pueden medirse mediante un análisis DSC son las siguientes: calor de transición, calor de reacción, pureza de la muestra, diagrama de fase, calor específico, identificación de la muestra, porcentaje de incorporación de la muestra, velocidad de reacción, velocidad de fusión y cristalización, retención de solvente y energía de activación. Mediante el DSC se piensa obtener la T_g y otras transiciones de los geles. Con los datos de DSC es posible hacer diagramas de fases con los datos obtenidos, graficando temperaturas contra concentraciones.

El análisis se realizó con un equipo TA Instruments modelo 2010 (ver figura 2.2) con una cantidad de muestra de 10 mg, el rango fue de 0 a 130°C con una rampa de 10 °C/min y otra de 5°C/min, usando los datos de la segunda corrida para análisis.



Figura 2.2.- Equipo TA Instruments modelo 2010 para DSC.

2.5.4.- Análisis Dinámico Mecánico (DMA).

El análisis dinámico mecánico (DMA) es la técnica analítica más sensible para detectar transiciones asociadas al movimiento en las cadenas de los polímeros. La técnica comprende la medición de la frecuencia de resonancia y la amortiguación mecánica de un material obligado a flexionarse a una amplitud seleccionada. La amortiguación mecánica es la cantidad

de energía disipada por la muestra mientras oscila, en tanto que la frecuencia de resonancia define el módulo elástico (o de Young) o rigidez. El módulo de pérdida y la razón entre el módulo de pérdida y el módulo elástico se calculan a partir de la frecuencia o los datos de amortiguación (Willard y col. 1998). El DMA es útil en la determinación de la eficacia de agentes reforzantes y de rellenos usados en resinas termoestables. El DMA permite estudiar, propiedades mecánicas en función de la temperatura, así como transiciones moleculares (T_g) y fenómenos de fluencia y de relajación de esfuerzo. De la variación en la temperatura del pico de $\tan \delta$ de una curva DMA como una función de la frecuencia puede ser compilado un mapa de transición (Hatakeyama, Quinn, 1994).

Los análisis se hicieron en un equipo DMA marca TA Instruments modelo 2980 (ver figura 2.3), en el modo multifrecuencia utilizando una mordaza tipo película de 35 mm. La rampa de calentamiento fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ utilizando una frecuencia de 1 Hz en un rango de temperatura de -20 a 150°C .



Figura 2.3.- Equipo para DMA.

2.5.5.- Análisis de Turbidez.

En esta técnica se compara la muestra problema con una referencia, que generalmente es agua, y se registra la temperatura máxima en la que la primera es clara y la mínima en que es turbia, a esto se le llama punto de turbidez.

Útil para calcular el punto de turbidez y formación de mesofases. La turbidez nos da una idea de las mesofases que puede tener el material, las cuales para los derivados de celulosa pueden ser colestérica, esmética, isotrópica, termotrópica y liotrópica. Se realizó usando agua desionizada como solvente.

Esta prueba se hizo con un espectrofotómetro marca Tepper modelo TP1 (figura 2.4) con una luz incidente a una longitud de onda de 670 nm para calentamiento y 540 nm para

enfriamiento, el rango de temperatura fue de 30 a 80°C y para concentraciones altas de 5 a 95°C, la velocidad de medición fue de 10°C/min.



Figura 2.4.- Equipo Tepper modelo TP1 para turbidimetría.

2.5.6.- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Esta es una microscopía de alta resolución que puede dar imágenes de objetos a escala atómica en espacio real. El AFM trabaja llevando la punta de un cantilever en contacto con la superficie de la cual va a hacer la imagen. Una fuerza iónica repulsiva aplicada desde la superficie a la punta dobla el cantilever hacia arriba. La cantidad de doblamiento, medida por un punto láser se refleja en un foto detector, y se puede usar para calcular la fuerza. Al mantener la fuerza constante mientras rastrea la punta sobre la superficie, el movimiento vertical de la punta sigue el perfil de la superficie y se graba como la topografía de la superficie por el AFM.

El AFM tiene un potencial mucho más amplio y más aplicaciones que otros microscopios porque se puede usar para realizar imágenes de cualquier superficie conductiva o no. El número de aplicaciones para AFM ha explotado desde que fue inventado en 1986 y ahora incluye varios campos de nanociencia y nanotecnología. Éste brinda la habilidad de ver y entender eventos mientras ocurren a nivel molecular lo cual aumenta el entendimiento de cómo trabajan los sistemas y lleva a nuevos descubrimientos en varios campos. Las ventajas del AFM incluyen una fácil preparación de muestras y que éstas no necesitan ser analizadas al vacío.

Las pruebas de AFM se realizaron en la Facultad de Ciencias Físico – Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León en un microscopio de fuerza atómica marca VEECO di CPIX con software Vr 5.01. El análisis se hizo sin criofracturar en modo no contacto pero

en tapping. El tipo de cantilever era rotado de silicón monolítico con un recubrimiento de oro de 70 nm en una frecuencia de resonancia de 145 – 230 kHz.

2.5.7.- Espectroscopía con UV-Visible (UV-Vis).

La espectroscopia UV-Vis es una extensión de la colorimetría ya que permite determinar la absorción de luz en una muestra, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 190 y 800 nm (Del Ángel, 2007). Ésta técnica es una aplicación de la Ley de Beer-Lambert de la absorbancia. Mediante el UV-Vis es posible determinar las concentraciones de un material en un solvente determinando primero una curva de calibración con concentraciones conocidas del material a analizar. Se utilizó el UV-Vis para determinar la cantidad de plomo absorbido por el gel.

Se determinó la concentración con la absorbancia. Primero se determinó la longitud de onda a trabajar determinando el punto máximo de la absorbancia del material puro, el cual fue de 204.3 nm, luego se determinó la curva de calibración con soluciones de concentración conocida. Luego se analizó la muestra problema tratada con el gel que mostró mayor absorción de agua. La absorción del metal se realizó a temperatura ambiente a tres pH's diferentes, de 4, 7 y 10. Para la determinación del plomo se utilizó una muestra estándar con 1000 ppm y se hicieron soluciones de 250 mL con 10 ppm del metal y luego se sumergió el gel en la solución y se muestreó a diversos tiempos para determinar la concentración del metal en agua y las isothermas de adsorción del metal, las soluciones no se volvieron al frasco original. Las soluciones fueron analizadas con un espectrómetro de UV-VIS marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 10 en el intervalo de 200 – 800 nanómetros.

2.5.8.- Microscopio óptico con Luz Polarizada (PLM).

La microscopía óptica con luz polarizada permite ver el arreglo y las mesofases presentes en un polímero disuelto en un solvente utilizando la luz visible. Se coloca la muestra en un portaobjetivos transparente y se observa con aumento; cuando se observan polímeros en solución con polarizadores cruzados, la luz sin polarizar primero pasa por el polarizador, luego a través de la muestra y finalmente por el analizador, un lente polaroide con su eje orientado en ángulo recto respecto a aquel del polarizador (Woodward, 1989), esto lleva a regiones de luz transmitida si algunas partes, o todas, de la muestra son birrefringentes, lo

cual es cuando se tiene un índice de refracción de la luz con vibraciones eléctricas paralelas al eje óptico diferente al de la luz con vibraciones eléctricas perpendiculares al eje óptico. Los diferentes aumentos del microscopio permiten ver con mejor detalle el arreglo de las mesofases del material.

Para las observaciones con PLM se utilizó un microscopio marca Carl Zeiss con objetivos 2.5X, 10X y 40X. Se prepararon muestras con diversas concentraciones del polímero en agua destilada y desionizada y se analizaron a varias temperaturas.

2.5.9.- Análisis de tamaño de partícula.

Éste análisis se hizo utilizando un equipo analizador de distribución de tamaño de partícula PL-PSDA marca Polymer Laboratories. Éste instrumento usa el principio de la cromatografía hidrodinámica de columna empacada (HDC) para fraccionar las partículas de acuerdo a su volumen hidrodinámico (Liu, 2002). Debido a esto la técnica es similar a la cromatografía de permeación en gel, GPC, excepto que el empaque contiene perlas no porosas y la separación toma lugar en los canales entre las perlas. La HDC es un técnica relativa, y la conversión de tiempo de elución a tamaño de partícula involucra el uso de una serie de látex de poliestireno casi monodispersos (por ejemplo, Duke Scientific) como estándares de calibración. Un cartucho tipo I, con un rango operacional de 5 a 300 nm, fue seleccionado, y el flujo de efluente fue 2 mL/min. Soluciones conteniendo 20 mg de muestra en 20 mL de solvente fueron filtradas a través de un filtro Whatman de 2 μm antes del análisis, y el volumen de inyección fue 20 μL .

CAPÍTULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Síntesis

3.1.1.- Serie 1 (HPC/PAA)

Las muestras sintetizadas utilizando un pH 7 son películas de apariencia casi transparentes con una tonalidad amarillenta conferida por el ácido acrílico. Las muestras con pH 12 son geles gruesos con un color blancuzco, lo que puede deberse a la sosa o a algún ordenamiento de las partículas en una fase anisotrópica (ver resultados de la serie 3). Durante la síntesis se disolvió primeramente la HPC y después se agregaba el resto de los reactivos. Al añadir el ácido acrílico la solución viraba de un color azulado (efecto Tyndall) casi transparente a uno blanco, lo que indica la presencia de una fase anisotrópica, color que tenían las muestras al terminar la reacción y que perdían al secarse, la fase anisotrópica se debe a la presencia de la HPC (ver figura 1.22, página 44). Para llevar los geles a un pH de 12 se añadía NaOH 1.0 M, lo que resultaba en un color ámbar en la solución. En la figura 3.1 se muestra el gel AE112 (HPC/PAA 50/50 con 0.18 gDVS/ gHPC y pH = 12). El color blanco se debe a la presencia de sosa, la muestra fue enjuagada dos veces con agua desionizada y secada a vacío. En la tabla A.1 del anexo A se dan los detalles de las muestras sintetizadas.



Figura 3.1.- Muestra AE112. La muestra fue cortada para FTIR, DSC y AFM.

3.1.2.- Serie 2 (HPC/PAAm)

A diferencia del ácido acrílico la acrilamida tiene constantes de polimerización muy altas, lo que resulta en polimerizaciones rápidas e incrementos súbitos de la viscosidad que se manifestaban en cuestión de minutos. Para las muestras con 75% de AAm se modificó el esquema de reacción, inyectando hasta el último la TEMED, ya que los geles se formaban en cuestión de minutos. La adición de DVS resultaba en un ligero color ámbar, que se volvía más intenso al temperar con NaOH para llevar a un pH de 12 las muestras que debían tener un

pH alcalino, para llegar a este pH se necesitaron solo algunos mililitros de NaOH 1.0 M. Los geles de HPC/PAAm resultaron ser películas rígidas de color blanco. Las muestras con pH alcalino eran películas con una ligera tonalidad amarilla. Los geles con 75% son muestras gruesas sin forma de película, debido a la rápida formación del gel. En la tabla A.2 del anexo A se dan los detalles de las muestras sintetizadas.

3.1.3.- Serie 3 (HEC/PAA)

La HEC presenta la característica de gelificarse por sí misma al dejarse agitando en agua desionizada, por lo que se resolvió introducirla hasta poco antes de la polimerización. La viscosidad de las soluciones en el reactor se incrementaba drásticamente en cuestión de minutos, resultando en reacciones cortas. Los geles a los que se les agregó NaOH 1.0 M cobraban un color de ámbar a naranja claro al llegar a un pH cercano a 12. Los geles con pH neutro resultaron en películas claras con un ligero color amarillo, atribuible a la HEC y los geles con pH alcalino resultaron en muestras gruesas de color ámbar muy marcado. Estos geles fueron dejados en secado a 40°C, pero debido a que no tienen restricciones de solubilidad debido a la LCST se incrementó la temperatura a 50°C, resultando en la formación de zonas blancuzcas en la superficie del gel amarillento, sugiriendo la formación de una fase termotrópica. En la tabla A.3 del anexo A se dan los detalles de las muestras sintetizadas.

3.1.4.- Serie 4 (HEC/PAAm)

Al igual que en la serie 3 la HEC presenta la característica de gelificarse por sí misma al dejarse agitando en agua desionizada, por lo que se resolvió introducirla hasta poco antes de la polimerización. La viscosidad de las soluciones en el reactor se incrementaba drásticamente en cuestión de minutos, resultando en reacciones cortas. Los geles de pH alcalino, a los que se les añadió NaOH 1.0 M cobraban un color de ámbar a naranja claro al llegar a un pH cercano a 12. Los geles con pH neutro resultaron en películas claras y transparentes, atribuible a la AAm y los geles con pH alcalino resultaron en muestras gruesas de color ámbar muy marcado. Estos geles fueron dejados en secado a 40°C. En la tabla A.4 del anexo A se dan los detalles de las muestras sintetizadas.

3.2.- Errores de medición.

Los errores de medición influyen en el diseño de experimento.

El error de medición se determina en un porcentaje, midiendo la desviación del valor medido, V_M , respecto al valor teórico deseado, V_T . El error de medición, E_M , se determina por la siguiente fórmula:

$$E_M = \frac{V_M - V_T}{V_T} * 100 \quad \text{ec 3.1}$$

Los porcentajes negativos indican un V_M menor a V_T , mientras que los positivos indican un V_M mayor a V_T . A continuación se presenta en la tabla 3.1 un resumen del error de medición para las cuatro series.

Tabla 3.1.- Resumen del error de medición, E_M .

Reactivo	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4
HPC	<0.15%	<0.1%	N. A.	N. A.
HEC	N. A.	N. A.	< 0.2%	<0.1%
PAA	<0.2%	N.A.	<0.15%	N.A.
PAAm	N.A.	<0.25%	N.A.	0 – 0.176 %
APS	0.5 – 4%	0 – 3%	0 – 2.8%	0 – 1.5%
MBAm	< 4%	5 – 10%	1.3 – 12%	1.3 – 12%
TEMED	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DVS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N.A. =	No aplica.			
N.D. =	No disponible			

Los errores de medición más pequeños son para la HPC, debido al limitante de la cantidad de reactivo, éste valor es mayor para la MBAm, debido a la cantidad tan pequeña a medir, a veces de décimas y centésimas de miligramo, cantidades que las balanzas disponibles no alcanzan a registrar.

3.3.- Cinética de polimerización para los acrilatos.

En este trabajo se partió de los monómeros ácido acrílico y acrilamida, los cuales se hacen polimerizar a la vez que se mezclan con los derivados de celulosa. El iniciador fue el persulfato de amonio (APS), el cual forma radicales libres e inicia la polimerización de los monómeros vía radicales libres. En éste caso el APS y la TEMED forman un complejo que promueve la polimerización (Stenekes, 2000; Feng, 1988), las ecuaciones están expresadas en la página 56. Las velocidades de reacción en las diferentes etapas se reportan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Datos de cinética de polimerización de los acrilatos.

Concentración	Ácido acrílico			Acrilamida		
	75/25	50/50	25/75	75/25	50/50	25/75
v_i (mol/l/s)	2.095E-07	7.9499E-07	1.69922E-06	2.10166E-07	7.99921E-07	1.71466E-06
v_p (mol/l/s)	4.89481E-05	0.000185743	0.000397008	0.00037976	0.00144542	0.003098308
v_t (mol/l/s)	2.095E-07	7.9499E-07	1.69922E-06	2.10166E-07	7.99921E-07	1.71466E-06

Los datos de la tabla 3.2 indican que la velocidad de polimerización de la acrilamida es mayor que la del ácido acrílico. Éste dato se corrobora con los resultados experimentales, donde se comprobó que el tiempo de polimerización de la acrilamida es menor que el del ácido acrílico. Éste hecho se debe a los diferentes grupos funcionales de ambos monómeros, lo cual influye en las constantes de cinética de reacción de ambos compuestos. Las muestras HPC/PAAm 25/75 se polimerizaban en cuestión de minutos.

En las figuras 3.2 a) y b) se grafican $\log[APS]$ contra $\log[R_p]$ y $\log[TEMED]$ contra $\log[R_p]$, respectivamente, éstas figuras grafican la cinética de polimerización del ácido acrílico. Los datos cinéticos resultan en una línea recta con una pendiente de 1.5, lo cual fue predicho por Flory para varias polimerizaciones vía radicales libres. En las figuras 3.3 a) y b) se grafican $\log[APS]$ contra $\log[R_p]$ y $\log[TEMED]$ contra $\log[R_p]$, respectivamente, éstas figuras grafican la cinética de polimerización de la acrilamida. Se observan resultados similares. El factor R^2 es 1, lo que indica que la ecuación propuesta es satisfactoria para los datos experimentales.

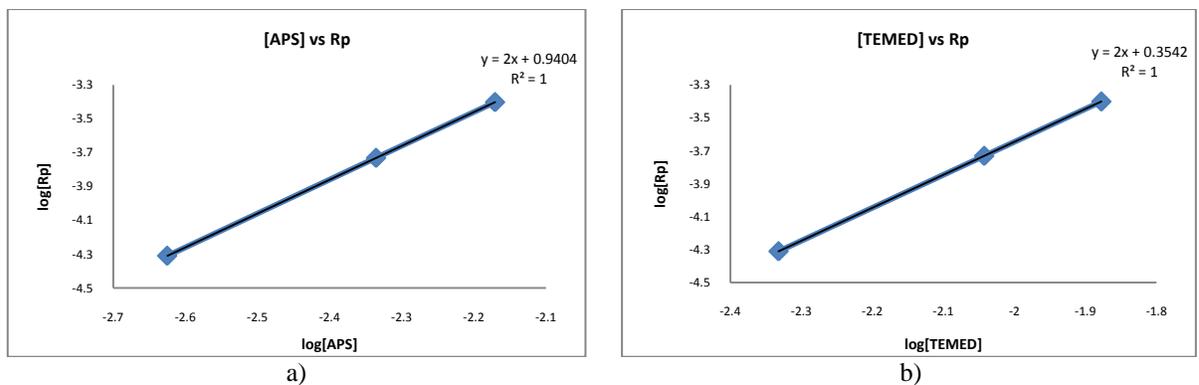


Figura 3.2.- Gráfica de cinética de polimerización del poli(ácido acrílico), velocidad de polimerización vs; a) la concentración de APS, b) la concentración de TEMED.

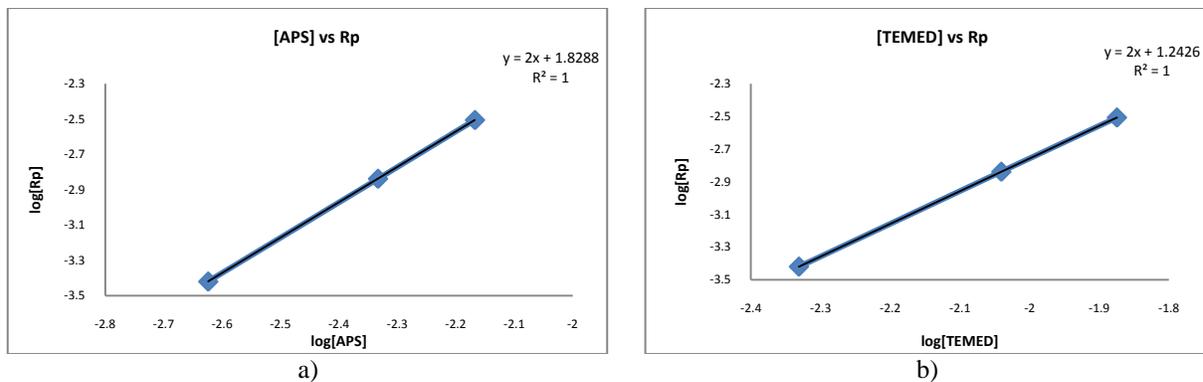


Figura 3.3.- Gráfica de cinética de polimerización de la poliacrilamida, velocidad de polimerización vs; a) la concentración de APS, b) la concentración de TEMED.

En la tabla 3.3 se muestra el valor del parámetro $R_p/[M][APS]^{0.5}[TEMED]^{0.5}$ para el ácido acrílico y la acrilamida. Para todas las concentraciones el valor de la división es constante, por lo que la eficiencia f del iniciador es independiente de la concentración del monómero. Los resultados coinciden con lo descrito en literatura (Stenekes y Hennink, 2000; Flory, 1953).

Tabla 3.3.- Valores del cociente $R_p/[M][APS]^{0.5}[TEMED]^{0.5}$ para la polimerización de los acrilatos.

Concentración	Ácido Acrílico	Acrilamida
75/25	0.039290584	0.29972083
50/50	0.03929058	0.29972083
25/75	0.03929058	0.29972083

3.4.- Pruebas de hinchamiento

El porcentaje de absorción de agua de los geles fue evaluado para determinar cuáles hidrogeles absorberían más.

3.4.1.- Pruebas de hinchamiento para los geles de HPC/PAA.

En la figura 3.4 se muestra las isotermas del porcentaje de absorción de agua de las muestras de HPC/PAA. En la figura 3.4 sólo se muestran los geles con mayor porcentaje de absorción de agua (superior al 200% peso). La muestra que más agua absorbe es la AG132 (HPC/PAA con 0.09 gDVS/gHPC a pH 12), la cual alcanza cerca de 410% peso. La muestra que le sigue en porcentaje de absorción, con una línea muy estable, es la de 100% HPC a pH 12, con alrededor de 390% peso.

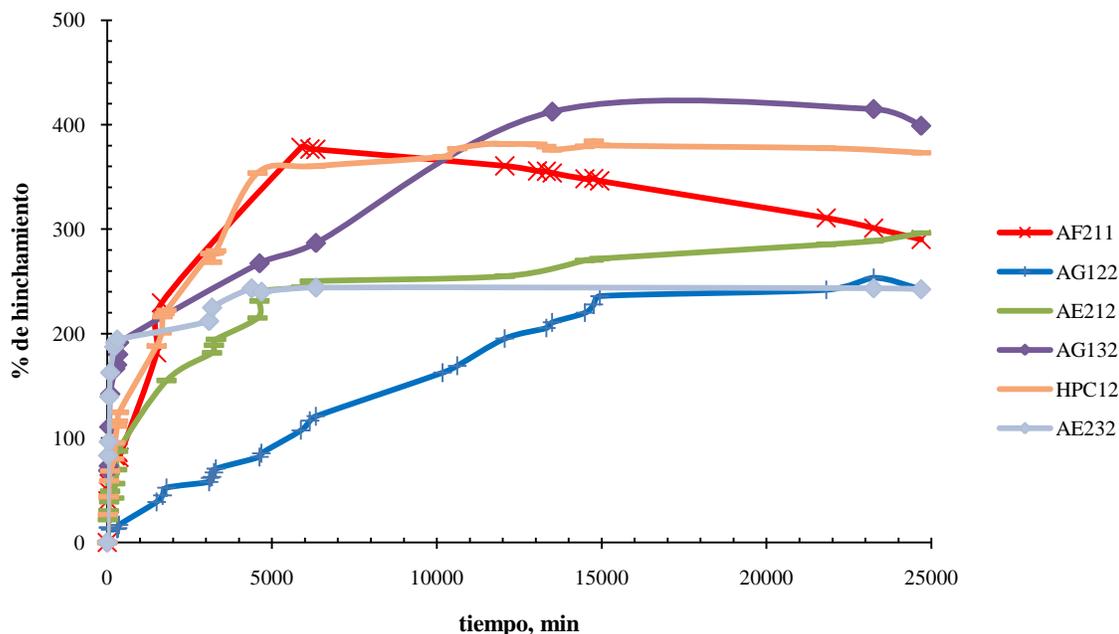


Figura 3.4.- Porcentajes de absorción de las muestras de HPC/PAA.

En la figura 3.4 las concentraciones de reactivos que más se repiten son las de HPC/PAA (AE) 50/50 y HPC/PAA 25/75 (AG), lo cual se debe a que las muestras HPC/PAA (AF) 75/25 perdieron su estabilidad durante el hinchamiento y se comenzaron a disolver, esto sugiere que el PAA le dio estabilidad a la red al conferirle mayor rigidez. Debe notarse que excepto por la muestra AF211 todos los geles en la figura fueron sintetizados a pH 12, lo cual indica que el pH alcalino mejoró el porcentaje de absorción, ya que el pH alcalino cataliza el entrecruzamiento de la HPC con la DVS (Hinkley y col, 2003; Hinkley y col., 2004). Entre AG122 y AG132 existe la diferencia de que la primera tiene más entrecruzante que la segunda, el gel AG122 se hizo con 0.36 gDVS/gHPC y el gel AG132 se hizo con 0.09 gDVS/gHPC, es decir, AG122 tiene 4 veces más DVS que AG132; el resultado de éste efecto es que AG132 absorbe más agua (410% peso) que AG122 (220% peso), de aquí se concluye que para las muestras con más contenido de PAA se mejora el hinchamiento con un menor contenido de DVS, ya que la red no es tan rígida y puede absorber más agua. Otra comparación que puede hacerse es con las muestras AE212 y AE232, la primera tiene 0.18 gDVS/gHPC y la segunda tiene 0.09 gDVS/gHPC, lo cual significa que AE212 tiene el doble de DVS que AE232; los porcentajes de hinchamiento son muy cercanos, pero la diferencia es

que AE212 absorbe 44% peso más de agua, en éste caso no hay tanto PAA presente en la muestra y el aumento de la cantidad de entrecruzante mejora la absorción de agua porque evita que el gel se diluya. Para el caso de las muestras AG (HPC/PAA 75/25) la concentración de DVS disminuye el porcentaje de absorción de agua al ser más rígida la red AG, una mayor cantidad de DVS conduce a una mayor rigidez, lo cual provoca una cantidad de absorción de agua mucho menor, una diferencia de 0.27 g DVS/g HPC conduce a un aumento de 179% de absorción de agua. Para el caso de las muestras AE (HPC/PAA 50/50) sucede lo contrario, una cantidad mayor de DVS aumenta ligeramente el porcentaje de absorción de agua al darle una mayor estabilidad, un aumento de 0.09 g DVS/g HPC conduce a un aumento de 117% en la absorción de agua. De éstos datos se deduce que se para las muestras con mayoría de PAA la cantidad baja de DVS aumenta el entrecruzamiento, mientras que lo contrario sucede para las muestras en las que no hay tanta cantidad de PAA; éste fenómeno se debe a que el PAA le da rigidez a la muestra y el DVS como entrecruzante aumenta la rigidez de la red.

Con los datos de hinchamiento es posible calcular la densidad de entrecruzamiento, ν , del gel de 100% de HPC. Para calcular la densidad de entrecruzamiento se usa la teoría de Flory-Rehner (Hinkley y col., 2004) y debe calcularse un valor de χ según sea el solvente y la temperatura de la prueba con las constantes de la tabla 1.14, página 47. Como se utilizó agua para los porcentajes de hinchamiento y se hizo a 30°C el valor de χ es 0.83, por lo cual ν es 0.00095 mol/g, el valor calculado de la masa molar de cadena, M_c , es de 1.15 kg/mol, lo cual es un valor razonable. Para calcular ν y M_c para cualquiera de éstos geles es necesario calcular primero los valores de χ , que depende del polímero, el solvente, la presión y la temperatura. Los detalles del cálculos de ν y M_c aparecen en el anexo B. Para la muestra de HPC a pH 12 se obtuvo que la cinética de hinchamiento se ajusta mejor al modelo de Fick, dando valores de $n = 0.501$ y $k = 0.1637$, esto indica que el hinchamiento está gobernado por la difusión del solvente en la red de polímero (Martínez-Vázquez, 2006).

3.4.2- Pruebas de hinchamiento para los geles de HPC/PAAm.

En las figuras 3.5 y 3.6 se presentan las gráficas de los porcentajes de absorción de los geles de HPC/PAAm.

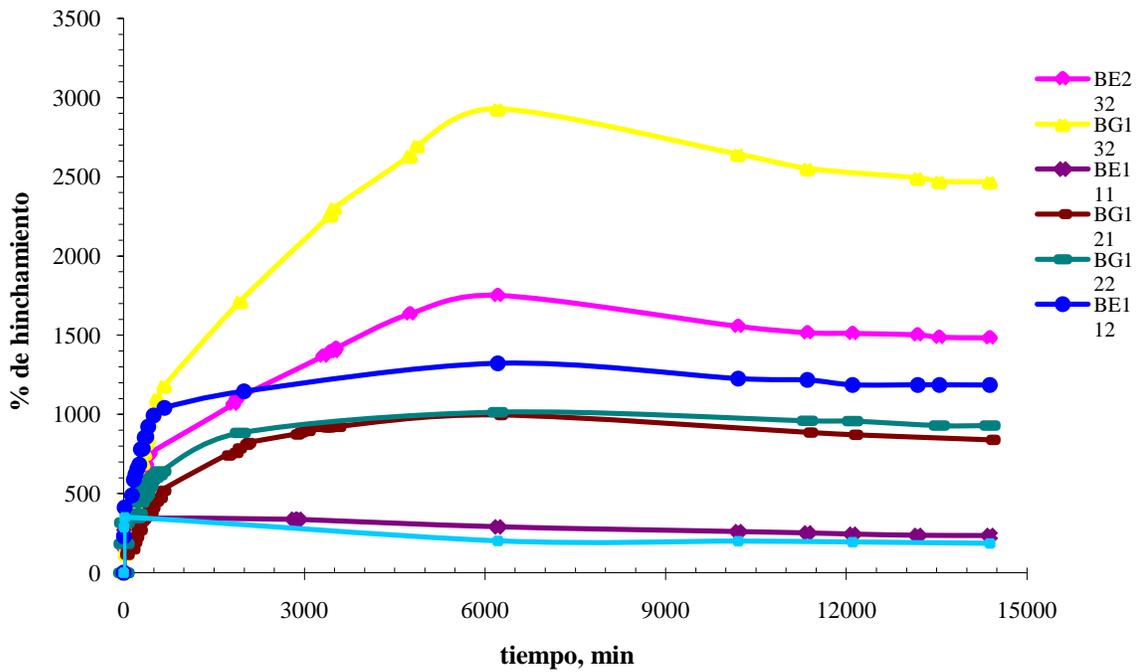


Figura 3.5.- Porcentajes de absorción de agua de los geles HPC/PAAm.

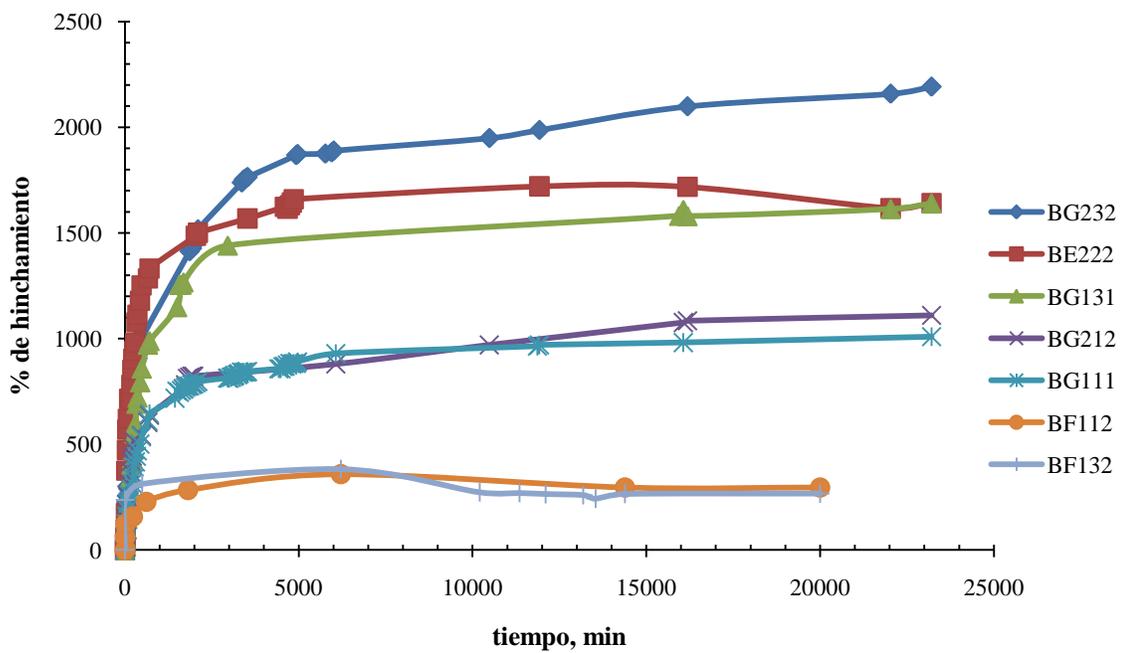


Figura 3.6.- Porcentajes de absorción de agua de los geles HPC/PAAm.

Como se observa en las figura 3.5 y 3.6 los productos que más absorbieron fueron los geles BG132 y BG232 (sintetizadas bajo las mismas condiciones) seguidos por BE232 y después BE112. Los geles BG121 y BG122 tienen porcentajes de hinchamiento muy similares. Los geles BE111, BF111, BF112 y BF132 tienen porcentajes de hinchamiento muy similares y cercanos en el nivel más bajo de la prueba.

El pH de síntesis favoreció el rendimiento, ya que las muestras que más absorbieron agua fueron sintetizadas en medio alcalino, su porcentaje de absorción fue el doble respecto a las muestras de pH neutro. Las muestras con pH neutro comenzaron a disolverse durante la prueba, todas ellas dejaron de absorber y tan solo se les dio seguimiento. Esto se atribuye a un entrecruzamiento más efectivo entre la HPC y la DVS catalizados por el pH del medio de reacción; también es importante la contribución del pH para la absorción de agua de la PAAm, Katime (Katime, 2004) afirma que a mayor pH mayor absorción de agua de la PAAm, la relación del pH y el incremento de la absorción de agua mostrada por Katime es exponencial. Otra tendencia importante es la cantidad de entrecruzante. La cifra 3 de BG132 indica la menor relación de DVS, lo mismo aplica para las demás muestras. Los porcentajes más altos corresponden a la cantidad baja de DVS, esto se atribuye a que la muestra no es tan rígida como las que tienen más DVS. Aquellas muestras con una cantidad intermedia de DVS tuvieron un buen desempeño de hinchamiento. Se observa que el pH aumenta el porcentaje de hinchamiento al catalizar el entrecruzamiento de la HPC, de ésta manera se evita que la muestra se diluya en el solvente; sin embargo, una cantidad muy alta de DVS hace que la red se entrecruce más y sea más rígida, arrojando un porcentaje bajo de absorción de agua.

Las muestras con las relaciones HPC/PAAm 25/75 y 50/50 fueron en general las de mayores porcentajes de hinchamiento en la serie HPC/PAAm, excepto por BE111 (su bajo desempeño es atribuible al pH neutro). Los porcentajes menores corresponden a la relación HPC/PAAm 75/25 (muestras BF), aunque el pH y la concentración de DVS mejoraron ligeramente a BF132, el efecto del pH en el gel se corrobora con los resultados de DMA e IR.

En la bibliografía (Brandrup, 1999) sobre HPC y AAm se dice que ambos compuestos son hidrofílicos. Este comportamiento es congruente con el hecho de que los geles con pH 7 comenzaron a diluirse y perder su forma conforme procedía la prueba de hinchamiento; al compararse las figuras 3.5 y 3.6 se observa que el pH alcalino catalizó el entrecruzamiento entre la DVS y la HPC, por lo que se tuvo un entrecruzamiento de la DVS más efectivo; esta

es la causa de que los geles conservaron su forma y tuvieron los mayores porcentajes de hinchamiento de la prueba.

Los porcentajes de absorción de agua son muy altos, de 2929.5%. Trabajos similares encontrados en bibliografía con HPC o PAAm (Luzardo-Álvarez y col, 2003, Gaona-Corral y col., 2002) y con otros han dado porcentajes de absorción de agua mucho muy inferiores. Según la definición purista (Katime, 2004) de porcentaje de hinchamiento estos geles tuvieron un porcentaje de 96.7% peso, lo cual lo coloca en la categoría de hidrogel de alto hinchamiento (90 – 99.5%). La categoría más alta corresponde a los hidrogeles superdesecantes (>99.5%).

La cinética de hinchamiento para las muestras HPC/PAAm a temperatura ambiente se resume en la tabla 3.4. Las constantes de la tabla 3.4 dan como resultado que el material no se ajusta a los modelos de Schott o Fick, ya que no se cumplen las condiciones. Los resultados indican que el comportamiento es anómalo y se necesitan matemáticas muy complicadas para ajustarlos a un modelo. El comportamiento anómalo de las muestras se puede deber a la formación de microgeles durante el hinchamiento (Gao, 2001).

Tabla 3.4.- Cinética de hinchamiento de los geles HPC/PAAm a 25°C.

%HPC	%PAAm	gDVS/ gHPC	pH	Modelo de Fick		Modelo de Schott	
				n	K	A	B
50	50	0.18	7	0.1683	0.0646	0.00317	1.4609
50	50	0.36	7	0.7202	0.0029	-	-
75	25	0.18	7	0.0236	0.6101	0.0057	1.5081
25	75	0.18	7	0.6046	0.0128	-	-
25	75	0.36	7	0.5742	0.0133	0.00096	0.7052
25	75	0.09	7	-	-	0.000007	0.2486
50	50	0.18	12	0.5587	0.0935	0.00072	0.4591
50	50	0.36	12	0.6093	0.0183	0.00056	0.2490
50	50	0.09	12	0.6355	0.0089	0.00047	0.7733
75	25	0.18	12	0.3266	0.0714	0.00319	0.9318
75	25	0.09	12	0.1686	0.2137	0.00352	0.6857
25	75	0.18	12	0.7816	0.0048	0.000006	0.1906
25	75	0.36	12	0.5570	0.0194	0.001	0.5055
25	75	0.09	12	0.7899	0.0025	0.000209	0.8641

3.4.3.- Pruebas de hinchamiento para los geles de HEC/PAA.

Los geles sintetizados a partir de HEC con AA absorbieron cantidades muy bajas de agua. Ambos reactivos son poco absorbentes y se juntaron sus propiedades de baja absorción de agua. La red resultante es muy rígida. En la tabla 3.5 se dan los valores de la cinética de

Fick para los geles de HEC/PAA. No se pueden ajustar al modelo de Schott por el bajo porcentaje de absorción de agua, debido a esto no se presentan las isothermas de absorción.

Tabla 3.5.- Valores del modelo de Fick para los geles HEC/PAA.

HEC	%PAA	gDVS/ gHEC	pH	<i>n</i>	k
75	25	0.36	12	0.5014	0.03869
75	25	0.18	7	0.857	0.01936
75	25	0.09	12	0.811	0.00958
25	75	0.18	12	0.1239	0.7073
25	75	0.36	7	0.5518	0.0731
25	75	0.09	7	0.8186	0.01144
50	50	0.36	12	0.2838	0.2011
50	50	0.18	12	0.8127	0.02441

Con las pruebas de hinchamiento se deduce que los geles con mayores aplicaciones potenciales son aquellos de la serie HPC/PAAm, por lo que la demás caracterización se enfocará en ellos. Los geles de HEC con los acrilatos absorben poca agua y tienen potencialmente menos aplicaciones (farmacéuticas, agrícolas, etc.) que las demás series.

3.5.- Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

Mediante la espectroscopia FTIR se analizaron cualitativamente los grupos funcionales presentes en los geles y se pudo hacer una comparación del efecto de las variables de experimento en los geles una vez sintetizados.

En la figura 3.7 se muestra el espectro IR del gel AE111. Este gel está sintetizado con HPC/PAA 50/50 con 0.18 gDVS/gHPC con pH = 7. A los 3200 cm⁻¹ se observa una banda ancha debida al estiramiento de los OH's principalmente del anillo de celulosa. A 2950 cm⁻¹ está presente el pico de estiramiento asimétrico del C-CH₃, a 2800 y 2890 cm⁻¹ hay dos picos de mediana intensidad correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos metileno del anillo de celulosa. A los 1750 cm⁻¹ hay una banda de fuerte intensidad debido al estiramiento simétrico no conjugado del enlace C=O del ácido acrílico. A los 1050 cm⁻¹ hay un pico muy fuerte atribuido al estiramiento asimétrico de los enlaces C-O -C atribuidos tanto a la silla de celulosa como a los enlaces tipo éter formados durante el entrecruzamiento de los reactivos. Cerca de los 1400 cm⁻¹ hay tres picos característicos debidos a la flexión de los CH de la celulosa y a los enlaces C-S de la DVS, el pico que está ubicado a 1450 cm⁻¹ corresponde a una deformación debida un grupo CH₂.

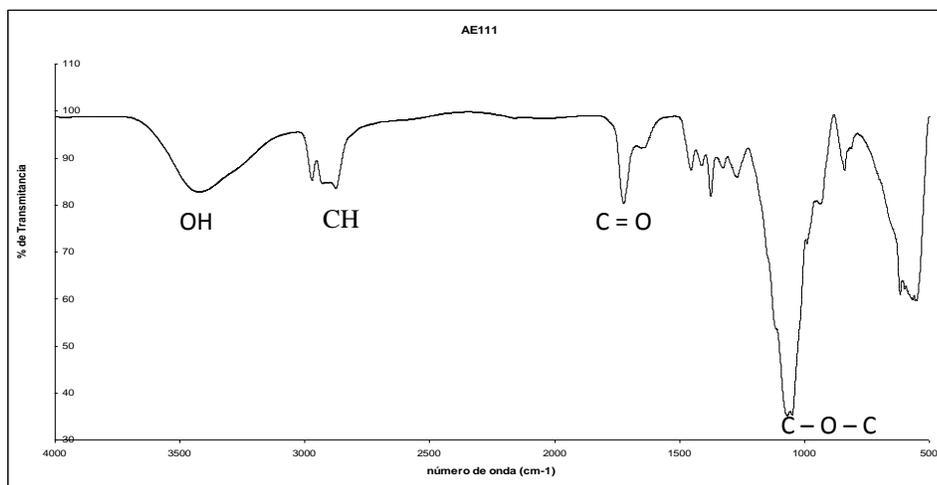


Figura 3.7.- Espectro IR de la muestra AE111 (HPC/PAA 50/50 con 1.8% de DVS y pH = 7).

En la figura 3.8 puede apreciarse el espectro IR del gel AF122 (HPC/PAA 75/25 con 0.36 gDVS/gHPC con pH 12). A los 3380 cm^{-1} se observan una banda ancha correspondiente al estiramiento de los grupos oxhidrilos presentes en mayor medida por la HPC. A 2984 cm^{-1} está el pico del estiramiento asimétrico del CH_3 , a 2886 cm^{-1} está el pico de la vibración del estiramiento asimétrico de los grupos CH_2 de la “silla” de celulosa; en este caso es más pronunciada la presencia de los grupos CH_3 que en el anterior porque hay más HPC (que tiene un metilo por sustituyente) y el pH alcalino cataliza el entrecruzamiento y la formación de CH_3 al reaccionar la HPC con la DVS. A los 1635 cm^{-1} se observa el estiramiento simétrico conjugado debido al $\text{C}=\text{O}$ del ácido acrílico, está en una posición diferente al de la figura 3.7 debido a la variación en el contenido del PAA en el gel. A los 1545 cm^{-1} hay un pico correspondiente al estiramiento correspondiente a una sal carboxílica formada durante el entrecruzamiento del PAA, éste pico no se observa en la figura 3.7 debido al efecto del pH de la reacción. A los 1054 cm^{-1} hay un pico correspondiente al estiramiento asimétrico de los enlaces $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de los grupos éter formados. A los 1438 y 1285 cm^{-1} hay un par de picos correspondientes a la flexión CH y al estiramiento del grupo CO , respectivamente, del ácido. A los 1361 y 1160 cm^{-1} se observan los picos correspondientes al enlace sulfona.

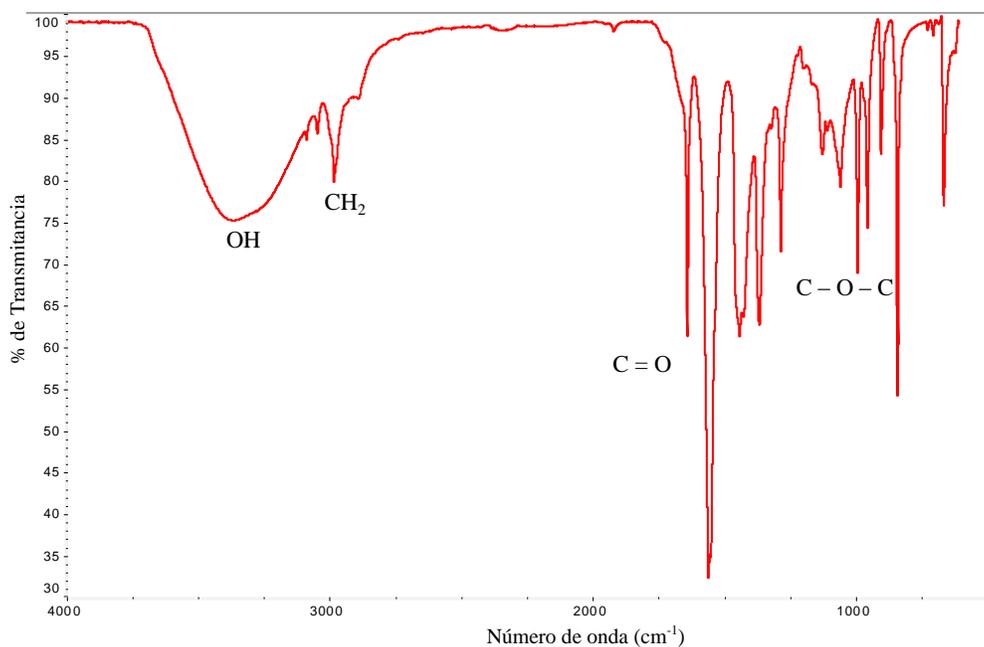


Figura 3.8.- Espectro IR de la muestra AF122 (HPC/PAA 75/25 con 3.6% de DVS y pH = 12).

Las diferencias en los números de onda entre los espectros AE111 y AF122 se deben a que varían las concentraciones de precursores y del entrecruzante y a que la primera se sintetizó en medio neutro y la segunda en medio ácido.

En la figura 3.9 se muestra el espectro IR del gel BG121 (HPC/PAAm 25/75 con 0.36 grDVS/grHPC con pH 7). A los 3345 cm^{-1} y a los 3193 cm^{-1} hay dos picos fuertes debidos a los estiramientos del NH y OH de la AAm y de la HPC. A los 2970 cm^{-1} hay un pico debido al estiramiento asimétrico de los grupos CH_3 de la HPC y a 2922 cm^{-1} hay un pico correspondiente al estiramiento simétrico de los CH_2 de la silla de celulosa. A los 1651 cm^{-1} hay un pico muy fuerte que se atribuye al estiramiento del enlace carbonilo de la AAm, junto a él hay un pico no tan fuerte que se debe a la flexión NH; a los 1281 cm^{-1} hay un pico debido al estiramiento del grupo CN. A los 1081 cm^{-1} hay un pico de mediana intensidad que se atribuye al estiramiento C–O–C de los enlaces éter formados durante el entrecruzamiento entre el acrilato y el derivado de celulosa.

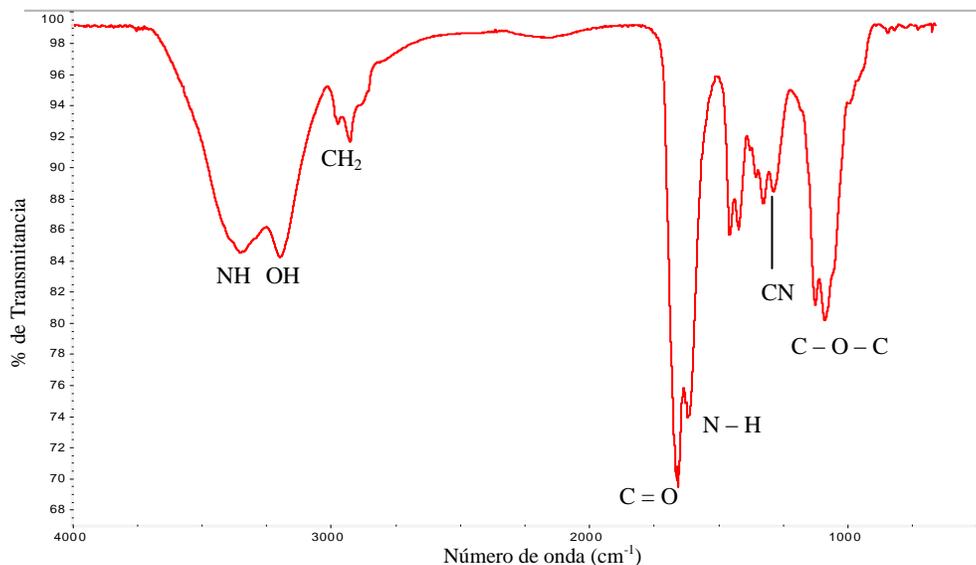


Figura 3.9.- Espectro IR de la muestra BG121 (HPC/PAAm 25/75 con 3.6% de DVS y pH = 7).

En la figura 3.10 se muestra el espectro IR del gel BG122 (HPC/PAAm 25/75 con 0.36 grDVS/grHPC con pH 12). A los 3344.9 cm^{-1} y a los 3195 cm^{-1} hay dos picos fuertes correspondientes a los estiramientos de los NH y OH de la AAm y la HPC. A los 2969 cm^{-1} se encuentra el estiramiento asimétrico de los CH_3 de la HPC, a 2930 y 2877 cm^{-1} hay un par de picos correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos de los CH_2 de la silla de celulosa. A los 1655 cm^{-1} hay un pico muy fuerte que se atribuye al estiramiento del enlace carbonilo de la AAm, junto a él hay un pico no tan fuerte que se debe a la flexión NH de la AAm. A los 1280 cm^{-1} está presente el pico debido al estiramiento CN de la AAm. A los 1079 cm^{-1} hay un pico de mediana intensidad que se atribuye al estiramiento de los enlaces éter formados durante el entrecruzamiento y a los C–O–C de la silla de celulosa. El pico a los 2877 cm^{-1} es débil, pero mucho más marcado que en BG121.

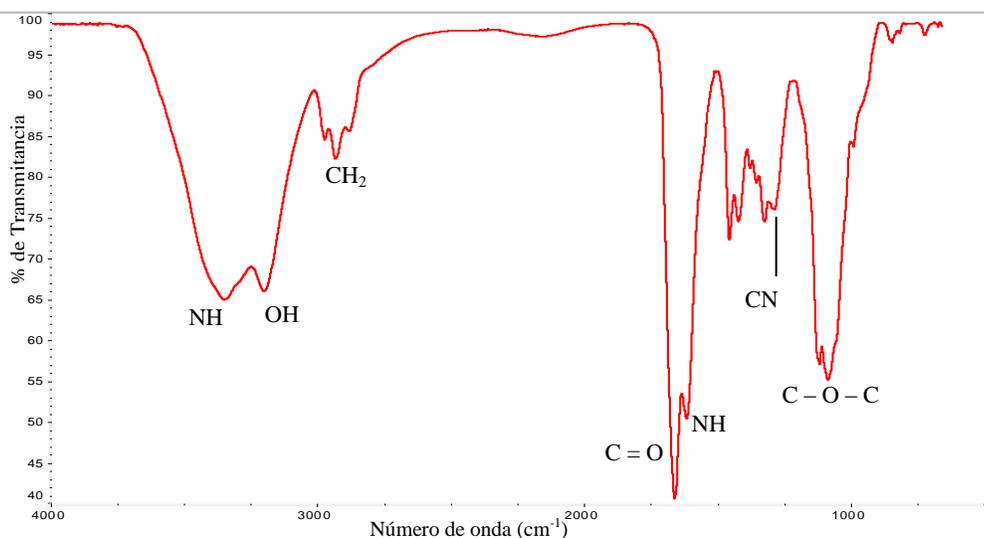


Figura 3.10.- Espectro IR de la muestra BG122 (HPC/PAAm 25/75 con 3.6% de DVS y pH = 12).

Tanto BG121 como BG122 son muy similares, solo difieren en el pH y las muestras con PAAm requieren poca sosa. Como puede verse a simple vista los picos tienen la misma localización y disposición, solo varían en unos pocos cm^{-1} . Una diferencia notable es que los picos de BG122 son aproximadamente el doble de intensos que los de BG121, esto sugiere que el pH afecta el entrecruzamiento y que las muestras con pH alcalino tienen una mayor rigidez y densidad de entrecruzamiento que aquellas neutras.

En la figura 3.11 aparece el espectro IR de la muestra BG131. A los 3343 cm^{-1} y a los 3193 cm^{-1} están los estiramientos NH y OH atribuibles a la acrilamida usada como reactivo para polimerizar y a la HPC. A los 2967 cm^{-1} se encuentra el estiramiento asimétrico de los CH_3 , a 2923.1 y 2869 cm^{-1} se ubican las bandas atribuibles a los estiramientos simétricos y asimétricos de CH_2 de la silla de celulosa de la HPC. El siguiente pico es uno fuerte que está a los 1651 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del carbonilo de la poliacrilamida, este pico es el de mayor intensidad en todo el espectro. Le sigue un pico a los 1613.8 cm^{-1} que se debe a la flexión NH de la poliacrilamida. A los 1452 cm^{-1} una banda debida a la deformación asimétrica CH_2 . El siguiente pico está a los 1417 cm^{-1} y se atribuye a una flexión simétrica fuera de plano del CH_2 . A los 1286 cm^{-1} hay un pico que se debe al estiramiento CN de la poliacrilamida. Por último aparece un pico de intensidad fuerte a los 1080 cm^{-1} que es debido al estiramiento C-O-C de la HPC y a las reacciones de entrecruzamiento.

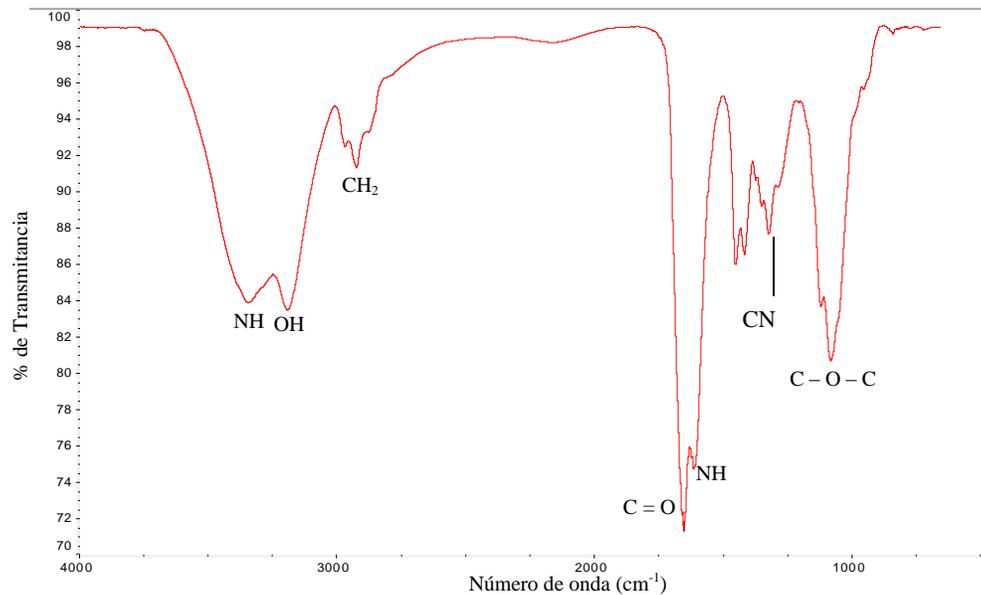


Figura 3.11.- Espectro IR de la muestra BG131 (HPC/PAAm 25/75 con 0.09 gDVS/gHPC y pH = 7).

En la figura 3.12 aparece el espectro IR de la muestra BG132. A los 3342.8 cm^{-1} y a los 3192 cm^{-1} están los estiramientos NH y OH atribuibles a la PAAm y a la HPC. A los 2968 cm^{-1} se presenta el estiramiento asimétrico de los CH_3 , a 2927 cm^{-1} está la banda del estiramiento asimétrico de los grupos metilenos, le sigue a 2876 cm^{-1} el estiramiento simétrico de los metilenos de la silla de celulosa. El siguiente pico es uno fuerte que está a los 1654 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento carbonilo de la poliacrilamida, este pico es el de mayor intensidad en todo el espectro. Le sigue un pico a los 1610 cm^{-1} que se debe a la flexión NH de la poliacrilamida. A los 1450 cm^{-1} aparece un pico debido a la deformación asimétrica CH_2 . El siguiente pico está a los 1416 cm^{-1} y se debe a una flexión simétrica fuera de plano del CH_2 . A los 1287 cm^{-1} hay un pico que se debe al estiramiento CN de la poliacrilamida. Por último aparece un pico de intensidad fuerte a los 1080 cm^{-1} que es debido al estiramiento C–O–C de la HPC. El caso de BG131 y BG132 respecto a la ubicación e intensidad de los picos es el mismo que el de BG121 y BG122.

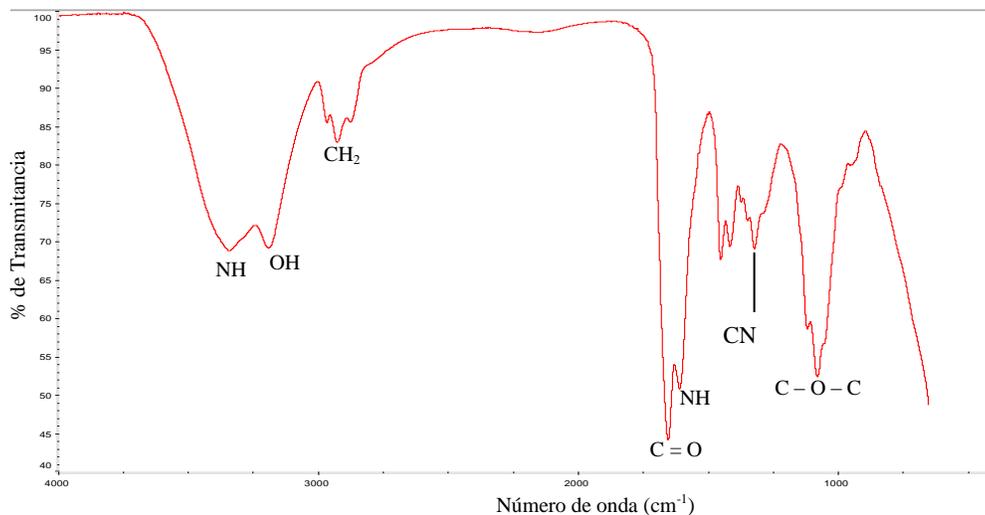


Figura 3.12.- Espectro IR de la muestra BG132 (HPC/PAAm 25/75 con 0.09 gDVS/gHPC y pH = 12).

En la figura 3.13 se muestra una comparación del gel BG131 antes y después de hinchamiento, se presenta en absorbancia para apreciar su cambio. Se observa una marcada disminución en la intensidad de los picos de BG131W. La banda en 1650 cm^{-1} disminuye su intensidad su intensidad de 70% a 94% lo cual es representativo de lo sucedido en este sistema. La banda de aproximadamente 3200 cm^{-1} disminuye aunque mantiene su forma. La banda a 3343 cm^{-1} cambia notablemente, la forma se pierde; la intensidad disminuye notoriamente. En BG131 los picos a 3343 y 3193 cm^{-1} tienen casi la misma intensidad, en BG131W el pico a 3341 cm^{-1} es menor que el que aparece de 3178 cm^{-1} , llega casi a la mitad. Estas dos bandas corresponden al grupo CONH, la primera es el enlace NH, por lo que posiblemente el proceso de evaporación del solvente rompió muchos de los puentes de hidrógeno formados por el elemento N. Aparecen unos picos de una intensidad muy pequeña a 3849 y 3724.57 cm^{-1} . Los estiramientos CH a aproximadamente 2800 cm^{-1} pierden definición. Los picos a 1650 y 1600 cm^{-1} no presentan grandes cambios excepto la diferencia de intensidades. A 1450 y 1410 cm^{-1} no hay cambios notables, ni en el resto del espectro.

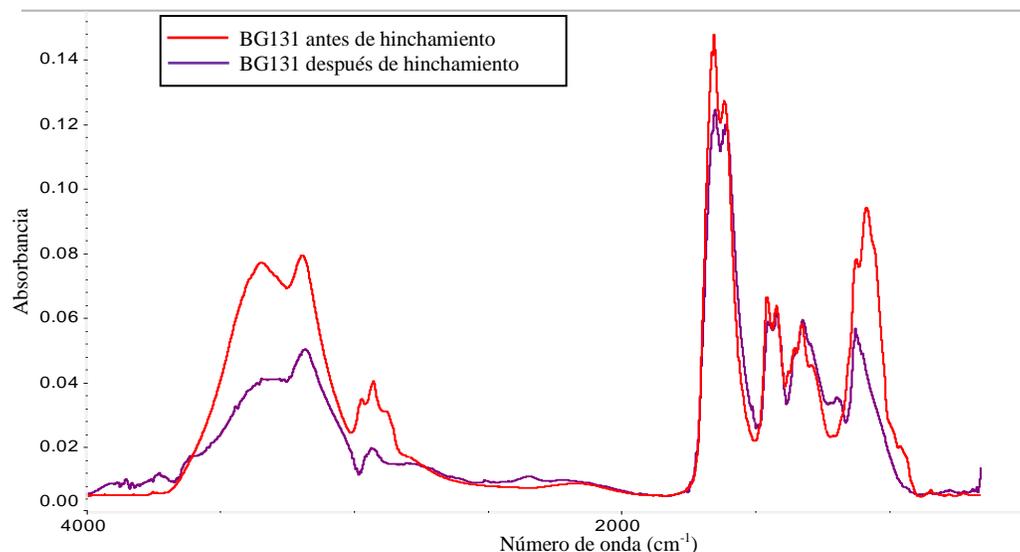


Figura 3.13.- Comparación de los espectros IR de la muestra BG131 antes y después de hinchamiento.

En la figura 3.14 se aprecia una comparación del gel BG132 antes y después de hinchamiento. La intensidad de los picos de BG232W disminuye notablemente respecto a los picos de BG132. La banda en 1650 cm^{-1} disminuye de 45% a 94%. Hay un gran cambio en el pico a 3315 cm^{-1} , cambia de forma e intensidad. En BG132 los picos a 3200 y 3320 cm^{-1} son de la misma intensidad, en BG232W el último pico es menos intenso que el primero, al igual que en BG131 y BG131W, éstas son las bandas del grupo amida. Entre 4000 y 2000 cm^{-1} los picos no están muy bien definidos. El agua al penetrar y salir de la red rompió muchos de los puentes de hidrógeno y a esto se debe el cambio tan marcado en la intensidad de los picos mostrados en el espectro. Los picos a 1450 , 1418 y 1317 cm^{-1} permanecen casi sin cambios. A 1080 cm^{-1} el pico de BG132 es ligeramente más pronunciado que en BG232W. Aparecen una serie de picos nuevos a 3879 , 3851 y 3733 cm^{-1} . Probablemente estos picos sean debidos a residuos de agua, ya que según las tablas de FTIR de Vandenberg corresponden a OH's libres.

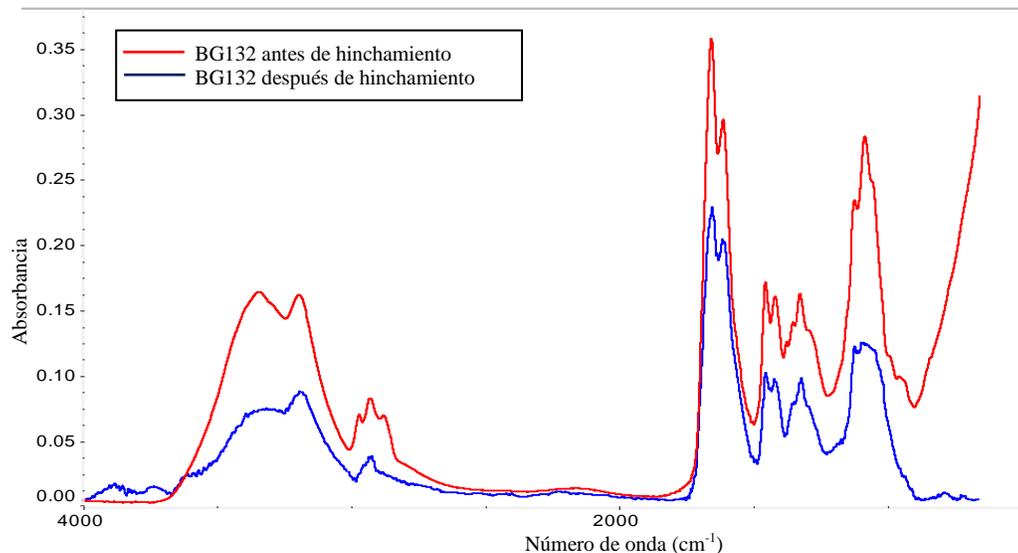


Figura 3.14.- Comparación de los espectros IR de la muestra BG132 antes y después de hinchamiento.

En la figura 3.15 aparece el espectro IR de la muestra BE232. A los 3346 cm^{-1} y a los 3197.9 cm^{-1} están los picos de los estiramientos NH y OH atribuibles a la acrilamida usada como reactivo para polimerizar y al derivado de celulosa. A los 2970 cm^{-1} se aprecia la banda del estiramiento asimétrico CH_3 ; a 2921 cm^{-1} está la deformación asimétrica CH_2 y a 2875 cm^{-1} está el estiramiento simétrico CH_2 ; a diferencia de los espectros IR de las muestras BG los picos CH de la silla de la celulosa aparecen con mayor definición e intensidad debido a la mayor concentración de la HPC. El siguiente pico es uno fuerte que está a los 1657.4 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del carbonilo de la poliacrilamida. Le sigue a 1608.8 cm^{-1} la banda de la flexión NH de la poliacrilamida. A los 1451 cm^{-1} aparece un pico que se atribuye a la deformación CH_2 . El siguiente pico está a los 1420 cm^{-1} y se atribuye a una flexión simétrica fuera de plano del CH_2 de la cadena polimérica de la poliacrilamida. A los 1277 cm^{-1} hay un pico que se debe al estiramiento CN. A los un pico de intensidad fuerte a los 1075 cm^{-1} que es al estiramiento C–O–C de la HPC; a 790 cm^{-1} aparece la flexión asimétrica en el plano del CH_2 . Una diferencia notable respecto a los espectros de las muestras BG es que el pico del grupo éter es más intenso que el pico debido al grupo carbonilo, la razón es que al tener un contenido mayor de HPC hay en el gel más grupos C–O–C, lo que se ve reflejado en el FTIR.

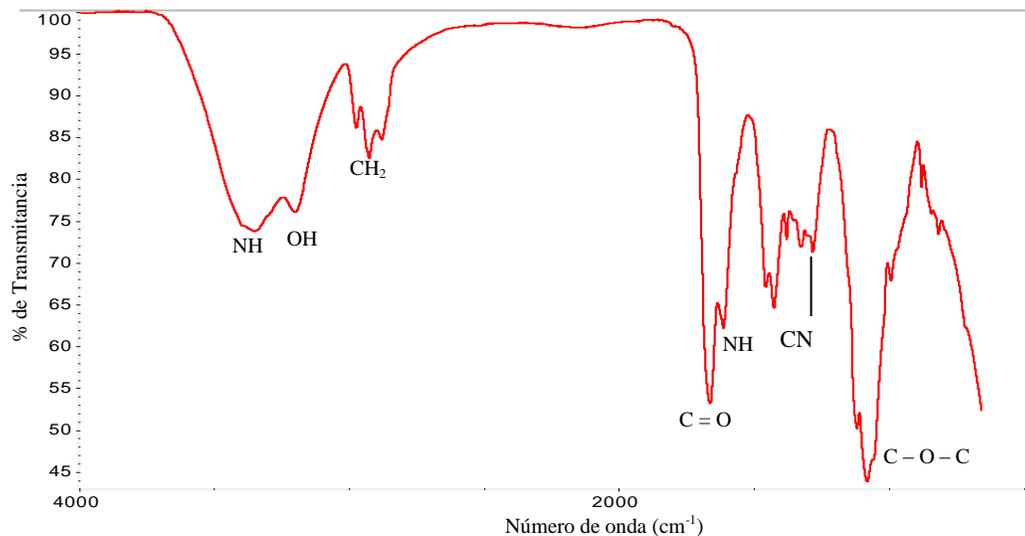


Figura 3.15.- Espectro IR de la muestra BE232 (HPC/PAAm 50/50 con 0.09 gDVS/gHPC y pH = 12).

En la figura 3.16 se adjunta el espectro IR del gel BF132. Se escoge ésta muestra por ser representativa de los geles BF y para hacer una comparación entre BF132, BE232 y BG132. A los 3405cm^{-1} aparece un pico ancho y fuerte correspondiente al estiramiento de los grupos OH de la HPC, los picos correspondientes a los NH de la acrilamida deben estar debajo de ellos, sin embargo son opacados por el pico del OH por la mayor concentración de HPC en el gel, ésta es una gran diferencia respecto a los demás espectros de la serie B. Las muestras BF contienen 3 veces más HPC que las muestras BG y 1.5 veces más HPC que las muestras BE. A los 2973cm^{-1} se presenta el estiramiento asimétrico de los grupos CH_3 , a 2930cm^{-1} y 2876cm^{-1} están los picos atribuibles a estiramientos asimétrico y simétrico, respectivamente, del CH_2 de la silla de celulosa de la HPC, en éste gel los picos de la silla de celulosa están muy bien definidos. El siguiente pico es uno débil que está a los 1678cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del carbonilo de la poliacrilamida, en esta muestra aparece con una intensidad muy baja debido a la poca concentración de PAAm en el gel. Le sigue un hombro a los 1608cm^{-1} que se debe a la flexión NH de la poliacrilamida. A los 1455cm^{-1} aparece un pico que se atribuye a la deformación CH_2 , al igual que el $\text{C}=\text{O}$ es muy débil, esto nos indica que su presencia se debe a la PAAm. El siguiente pico está a los 1374cm^{-1} y se atribuye a la flexión simétrica fuera de plano del CH_2 de la HPC. A los 1276cm^{-1} la deformación simétrica fuera de plano del CH_2 oculta a la banda CN. Por último aparece un pico de intensidad fuerte a los

1072 cm^{-1} que es debido al estiramiento C–O–C de la HPC, éste último pico es el más fuerte de todo el espectro IR, lo que se debe a la alta concentración de HPC en el gel.

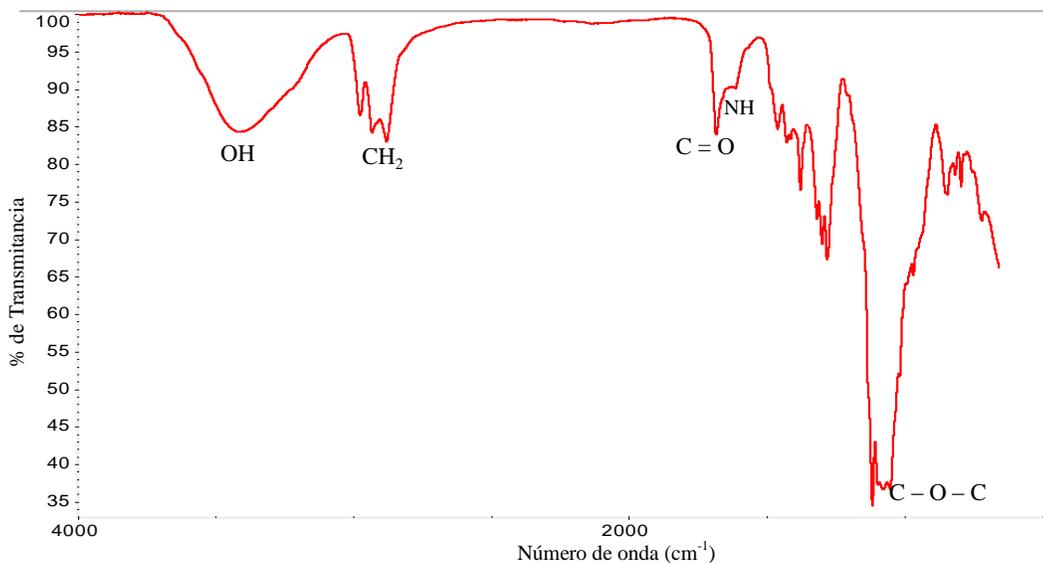


Figura 3.16.- Espectro IR de la muestra BF132 (HPC/PAAm 75/25 con 0.09 gDVS/gHPC y pH = 12).

En la figura 3.17 se presenta el espectro IR de la muestra CE111. A los 3392 cm^{-1} aparece un pico ancho y fuerte correspondiente al estiramiento OH de la HEC. A los 2921 y a los 2877 cm^{-1} están los picos estiramientos asimétrico y simétrico, respectivamente, de los CH_2 de la silla de celulosa de la HEC. El siguiente pico es uno mediano que está a los 1723 cm^{-1} es el estiramiento C=O, característico del poli(ácido acrílico). A 1450 cm^{-1} se observa la banda de la deformación $\text{CH}_2\text{-O}$ de la HEC. El siguiente pico está a los 1408 cm^{-1} y se atribuye a la deformación CH_2 de la cadena polimérica del poli(ácido acrílico). A 1320 cm^{-1} se encuentra la banda de la flexión C–H. A los 1271 cm^{-1} se encuentra la banda del estiramiento C–O del poli(ácido acrílico). A los 1054 cm^{-1} se encuentra la banda del estiramiento C–O–C de la HEC y también a los formados por el PAA durante el entrecruzamiento con la MBAm.

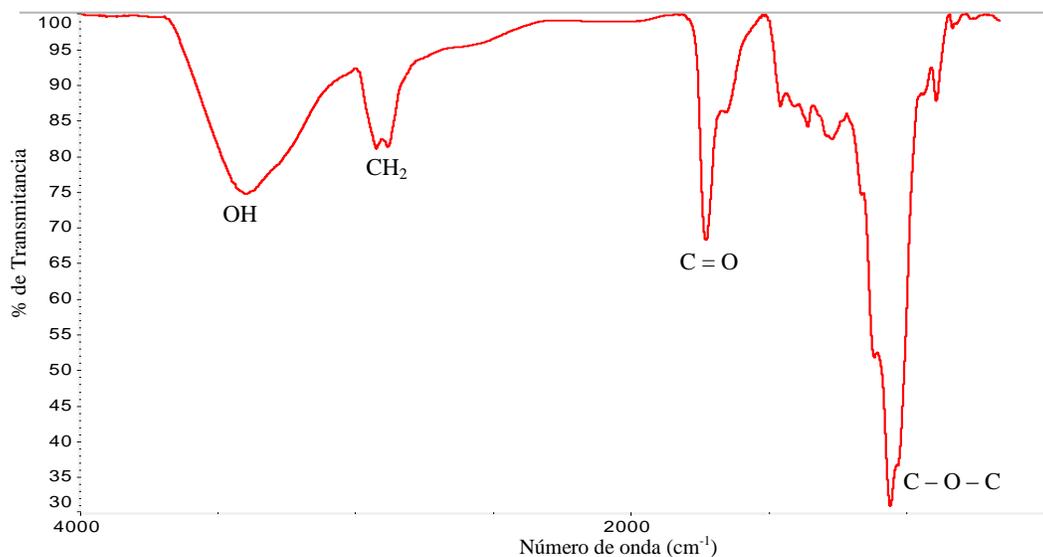


Figura 3.17.- Espectro IR de la muestra CE111 (HEC/PAA 50/50 con 0.18 gDVS/gHEC y pH = 7).

En la figura 3.18 se presenta el espectro IR de la muestra CE112. A los 3338 cm^{-1} aparece un pico muy ancho y fuerte correspondiente al estiramiento de los grupos OH de la HEC, la forma de la banda indica que se tienen puentes de hidrógeno. A los 2940 cm^{-1} están los picos atribuibles al estiramiento simétrico de los CH_2 de la silla de celulosa de la HEC, esta banda sale casi opacada por la de los OH de la HEC. El siguiente pico es uno mediano que está a 1549 cm^{-1} que corresponde al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del ácido acrílico. El siguiente pico está a los 1406 cm^{-1} y se atribuye a la flexión CH_2 de la cadena polimérica y del derivado de celulosa. A los 1358 cm^{-1} hay una banda que se debe a la flexión simétrica fuera de plano de los CH_2 de las cadenas del acrilato y de la HEC. Por último aparece un pico a los 1060 cm^{-1} que es debido al estiramiento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de la HEC, y también a los formados por el PAA al reaccionar los grupos OH del acrilato con los grupos de la MBAm durante la reacción de entrecruzamiento.

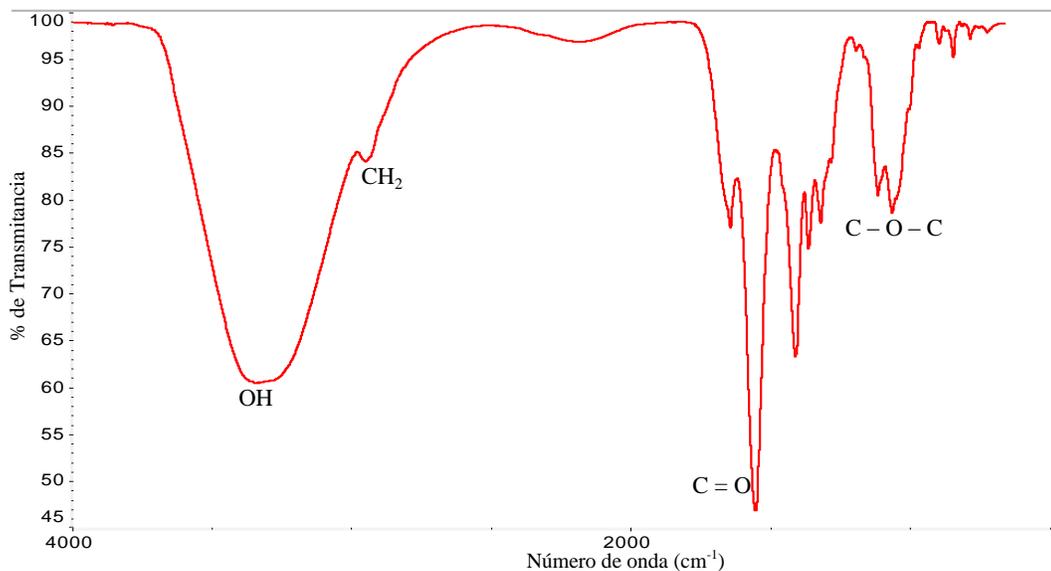


Figura 3.18.- Espectro IR de la muestra CE112 (HEC/PAA 50/50 con 0.18 gDVS/gHEC y pH = 12).

En la figura 3.19 aparece el espectro IR de la muestra DE111. A los 3345 cm^{-1} y a los 3200 cm^{-1} están las bandas de los estiramientos NH y OH, respectivamente, del derivado de celulosa y a la acrilamida usada como monómero para polimerizar. A los 2925 cm^{-1} está el pico correspondiente al estiramiento asimétrico del CH_2 y a 2870.6 cm^{-1} está el pico del estiramiento simétrico de los CH_2 , ambos estiramientos se deben a los $\text{CH}_2\text{-O}$ de la silla de celulosa de la HEC. El siguiente pico es uno fuerte que está a los 1656 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del carbonilo de la poli(acrilamida), este pico es el de mayor intensidad en todo el espectro. Le sigue un pico a los 1618.5 cm^{-1} que se debe a la flexión NH de la poli(acrilamida). A los 1451 cm^{-1} aparece un pico atribuido a la deformación $\text{CH}_2\text{-O}$. El siguiente pico está a los 1417 cm^{-1} y a una flexión simétrica fuera de plano debido a los CH_2 de ambos reactivos. A los 1297 cm^{-1} hay un pico que aparece debido al estiramiento CN de la PAAm. Por último aparece un pico de intensidad fuerte a los 1054 cm^{-1} que es debido al estiramiento C-O-C de la HEC.

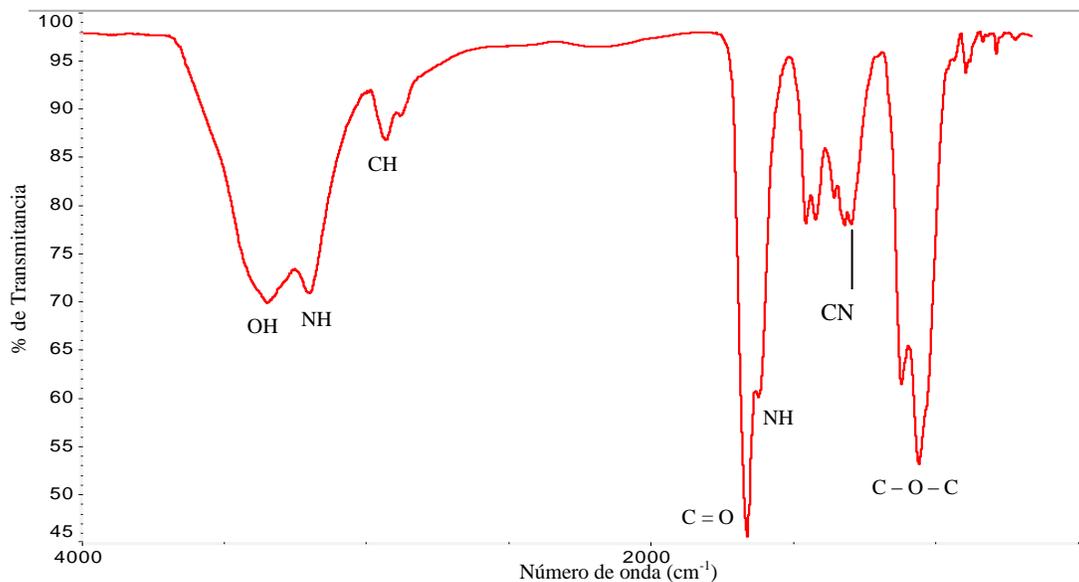


Figura 3.19.- Espectro IR de la muestra DE111 (HEC/PAAm 50/50 con 0.18 gDVS/gHEC y pH = 7).

En la figura 3.20 aparece el espectro IR de la muestra DE112. A los 3345 cm^{-1} y a los 3207 cm^{-1} están los estiramientos NH y OH atribuibles a la hidroxietil celulosa y a la acrilamida usada como monómero para polimerizar. A los 2921 cm^{-1} está el estiramiento asimétrico del CH_2 y a 2876 cm^{-1} está el estiramiento simétrico del CH_2 , ambos grupos son debidos a la silla de celulosa de la HEC. El siguiente pico es uno fuerte que está a los 1657 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del carbonilo de la poliacrilamida, este pico es el de mayor intensidad en todo el espectro. Le sigue un pico a los 1611 cm^{-1} que se debe a la flexión del NH. A los 1451 cm^{-1} aparece un pico que se atribuye a la deformación $\text{CH}_2\text{-O}$. El siguiente pico está a los 1407 cm^{-1} y representa la flexión simétrica fuera de plano debido a los CH_2 de ambos reactivos. A los 1317 cm^{-1} hay un pico que aparece debido al estiramiento CN de la PAAm. Por último aparece un pico de intensidad fuerte a los 1058 cm^{-1} que es debido al estiramiento C-O-C de la HEC.

Los resultados del FTIR indican que en el gel resultante están presentes los grupos funcionales de los reactivos, lo cual concuerda con otros trabajos de literatura. Algunos han logrado obtener un compuesto de HPC con esteroides o ésteres (Yolles y Sartori, 1979), también han combinado acetatos de celulosa con PAA (Estrada y col., 2002). Los grupos de la HPC observados son similares a los reportados por Samuels (1969).

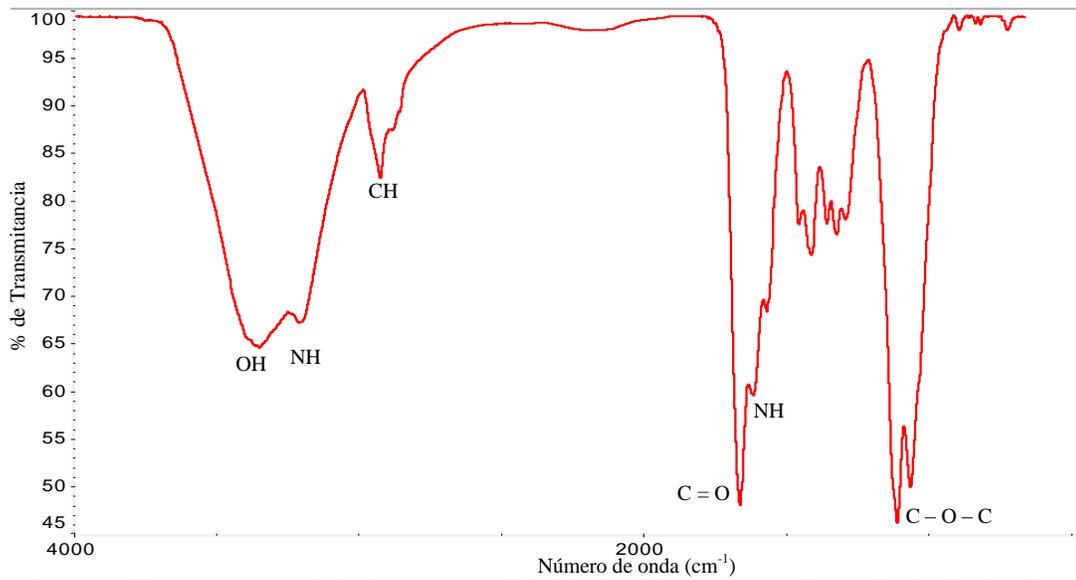


Figura 3.20.- Espectro IR de la muestra DE112 (HEC/PAAm 50/50 con 0.18 gDVS/gHEC y pH = 12).

3.6.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la figura 3.21 se muestra el termograma DSC del gel AE112 (HPC/PAA 50/50 con 0.18 gDVS/gHPC con pH = 12). Se observa una a 60°C, debida al PAA. La transición a 120°C se debe a un ablandamiento del material por la temperatura.

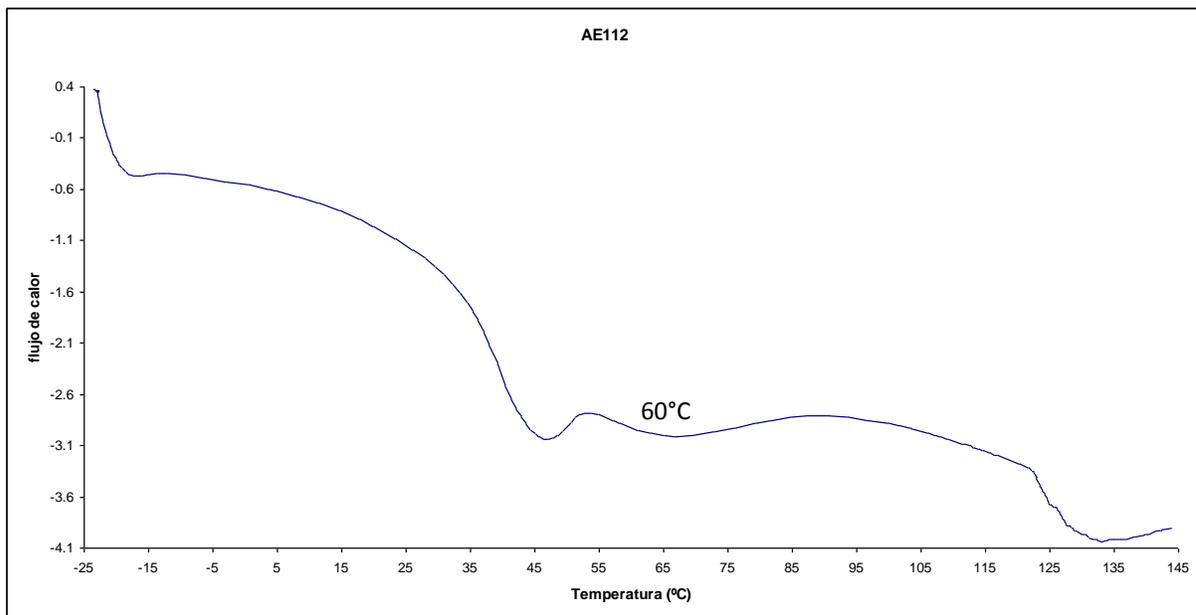


Figura 3.21.- Termograma DSC de la muestra AE112 (HPC/PAA 50/50 con 0.18 gDVS/gHPC con pH = 12).

En la figura 3.22 se aprecia el termograma DSC de la muestra BE111 (HPC/PAAm 50/50 con 0.18 gDVS/gHPC a pH de 7). A 115°C hay una T_g que se atribuye a la PAAm, esto podría indicar que no hay separación de fases en el material, después hay ruido en el termograma que se atribuye a una degradación del polímero.

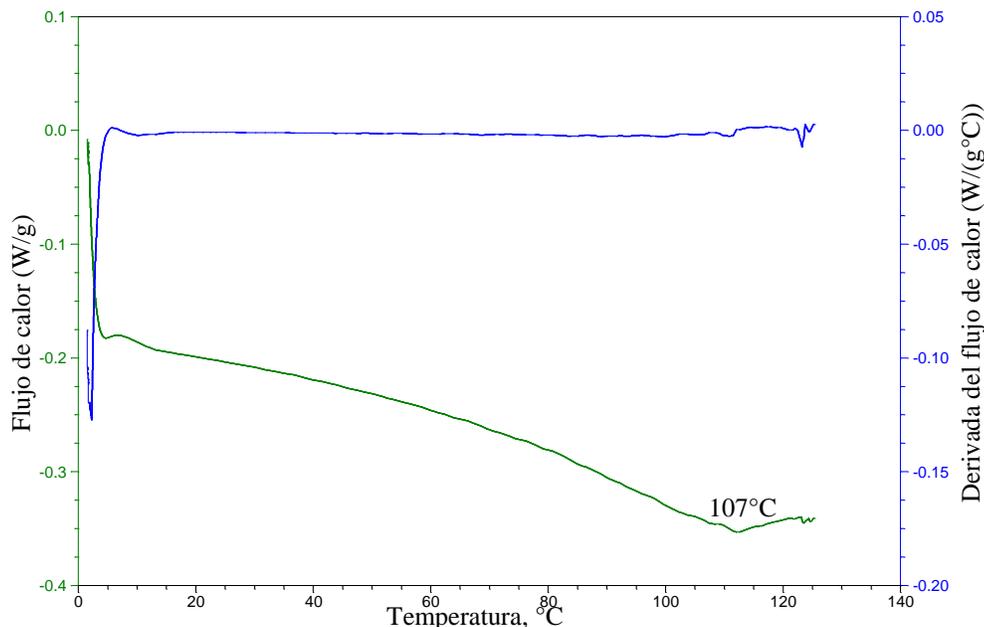


Figura 3.22.- Termograma DSC de la muestra BE111 (HPC/PAAm 50/50 con 0.18 gDVS/gHPC con pH = 7).

En la figura 3.23 se adjunta el termograma DSC del gel BG132. Es difícil ver en la figura un escalón, sin embargo a los 110°C hay uno que puede ser la T_g de la HPC, ya que está en el rango descrito por la bibliografía (Gómez-Carracedo y col., 2001). Según los datos bibliográficos la T_g de la PAAm es de 165°C (Brandrup, 1999), pero esa temperatura no se muestra en el termograma. Gómez-Carracedo afirma que es difícil ver la temperatura de transición vítrea de la HPC con un DSC tradicional debido a la alta cristalinidad conferida por los grupos OH presentes en su estructura, ellos sugieren otros métodos como el DSC de temperatura modulada (TMDSC) o la reometría.

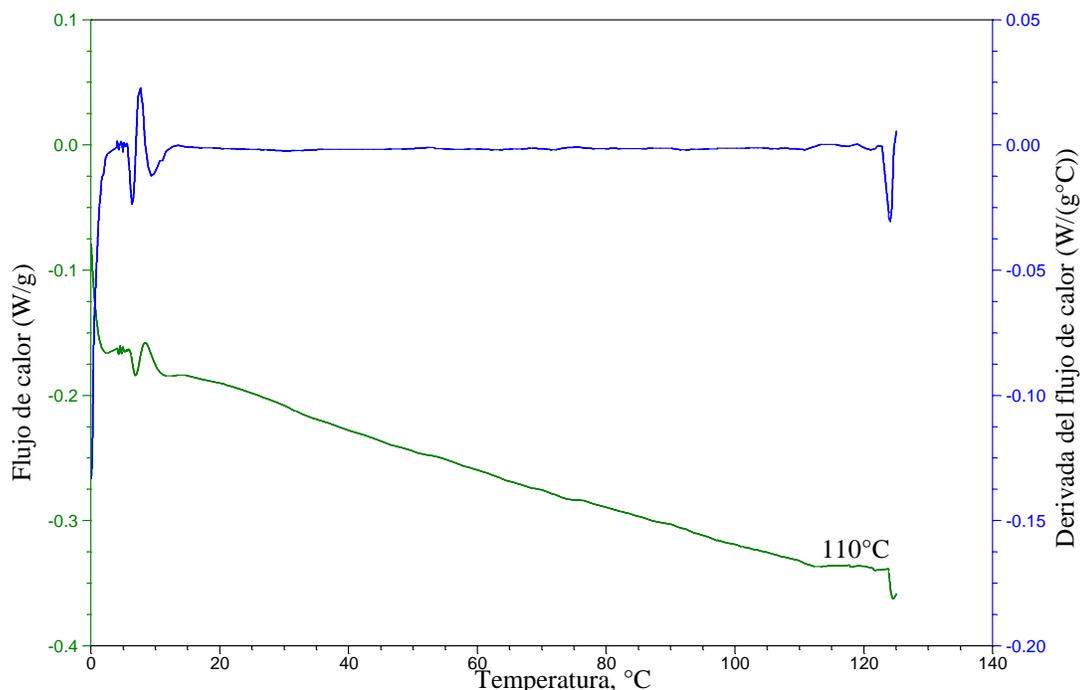


Figura 3.23.- Termograma DSC de la muestra BG132 (HPC/PAAm 25/75 con 0.09 gDVS/gHPC con pH = 12).

En la figura 3.24 se adjunta el termograma DSC de la muestra CE111 (HEC/PAA 50/50 con 0.18 g DVS/g HEC a pH 7), mientras que en la figura 3.25 se muestra el termograma DSC de la muestra CE112 (HEC/PAA 50/50 con 0.18 g DVS/g HEC a pH 12). En la figura 3.24 se observa un ligero escalón que se atribuye a la T_g de la PAA a 110°C, no se observa otra transición en el termograma, la T_g es mucho mayor a la reportada por literatura debido al entrecruzamiento y a la formación de puentes de hidrógeno. Por literatura (Klemm y col., 2001) se sabe que la HEC es menos hidrofóbica que la HPC, pero éste tipo de geles es más hidrofóbico que HEC común. El hinchamiento mostró que tienen una absorción de agua casi nula, de éstos datos, del FTIR y del DSC se concluye que debido a la formación de muchos puentes de hidrógeno en la red se tiene un polímero HEC/PAA muy rígido y por lo tanto con carácter hidrofóbico. En la figura 3.25 lo único que se aprecia es una temperatura de fusión a 120°C, no se aprecia ninguna otra transición en el termograma. La T_g no puede estar en éste caso en temperaturas negativas porque se sabe que la del PAA ocurre a 76°C y la de la HEC a alrededor de 100°C. Es de notarse que la interacción de las redes causada por el pH alcalino dificulta ver la temperatura de transición vítrea, pero provoca una fusión a 120°C, lo cual se atribuye a la interacción de ambas cadenas de polímeros y las atracciones intermoleculares son débiles y se tiene un bajo punto de fusión.

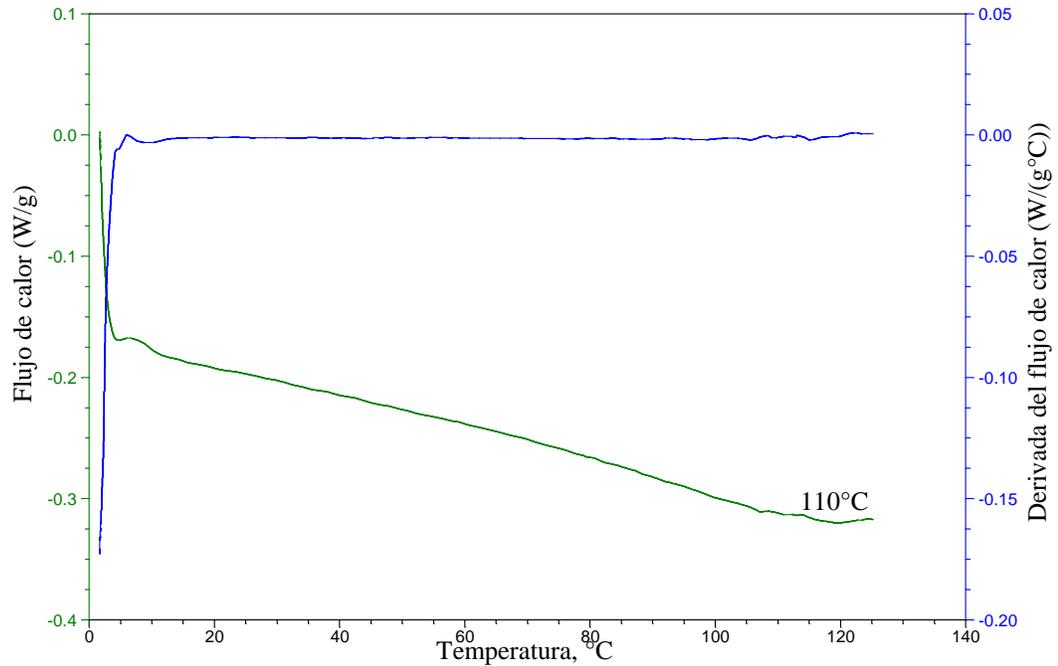


Figura 3.24.- Termograma DSC de la muestra CE111 (HEC/PAA 50/50 con 0.18 gDVS/gHEC con pH = 7).

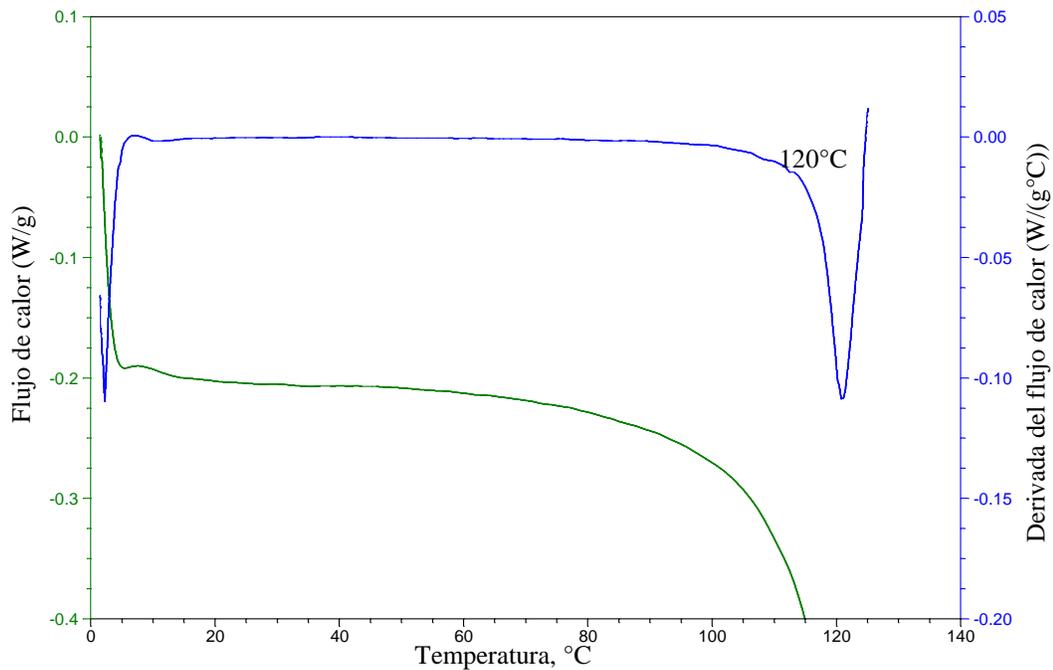


Figura 3.25.- Termograma DSC de la muestra CE112 (HPC/PAA 50/50 con 0.18 gDVS/gHEC con pH = 12).

En la figura 3.26 se adjunta el termograma DSC del gel DE112 (HEC/PAAm 50/50 con 0.18 g DVS/g HEC a pH 12). A 117°C se observa una temperatura de transición vítrea, correspondiente a la de la PAAm. No se observa alguna otra en el termograma. Es conocido que el pH alcalino cataliza el

entrecruzamiento de la red, sin embargo ocurre una T_g en DE112 casi a la misma temperatura que en CE111 y no se observa una T_m , lo que nos muestra que la red de PAAm no es tan hidrofóbica como la red de PAA, algo similar a lo que ocurre cuando se maneja HPC. Otros investigadores han trabajado con DSC para derivados de celulosa (McPhillips y col, 1999; Nyamwega y col, 2000), no encontraron la T_g para la HPC, pero sí para otros derivados, obteniendo mucha variación en ésta propiedad.

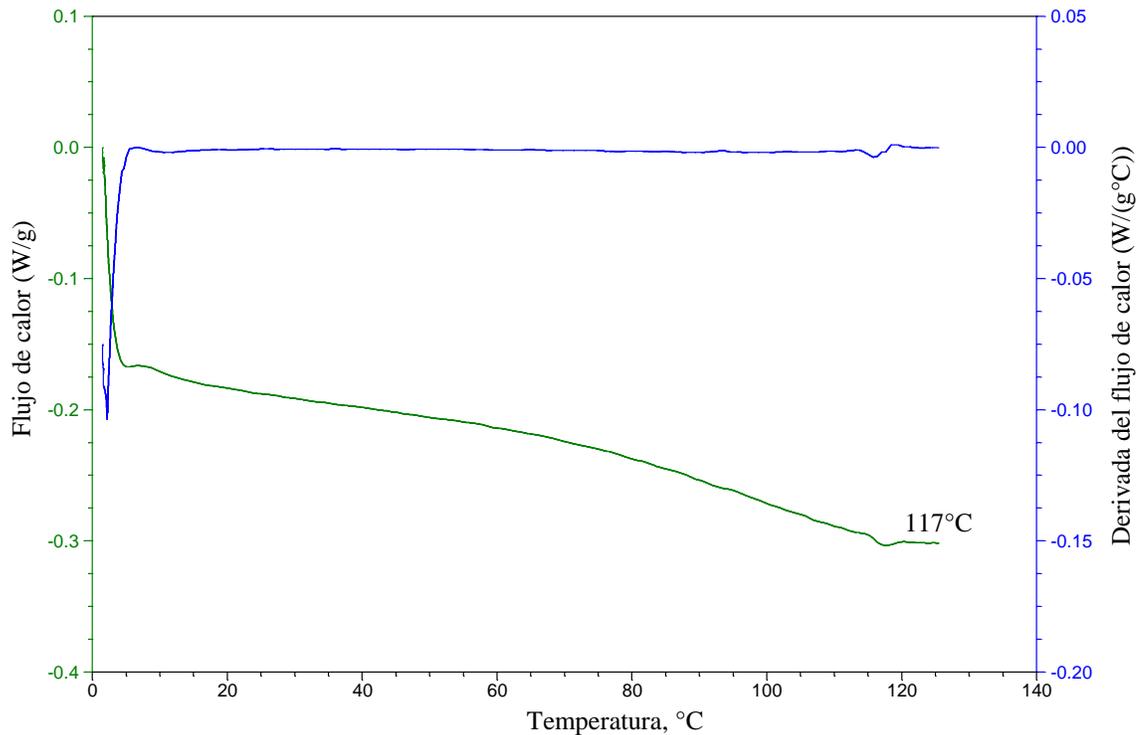


Figura 3.26.- Termograma DSC de la muestra DE112 (HEC/PAAm 50/50 con 0.18 gDVS/gHEC con pH = 12).

3.7.- Análisis Dinámico Mecánico (DMA).

En la figura 3.27 se muestra el termograma DMA, curva tan delta y la curva del módulo de almacenamiento del gel AE111. A los 38°C se observa un pico en la curva del tan delta correspondiente a una temperatura de transición vítrea (T_g). Enseguida se aprecia que a 70°C aparece un hombro, el cual corresponde al hombro observado a 70°C en la curva del módulo de almacenamiento, éste fenómeno corresponde a un proceso de recristalización del material (Perkin-Elmer, 2007) lo cual es consistente con el hecho de que ésta transición ocurre después de pasada la T_g del material. La curva del módulo de almacenamiento comienza con casi 2500 MPa y es de notarse que a -15°C comienza un ablandamiento importante hasta que el material es completamente blando a 130°C.

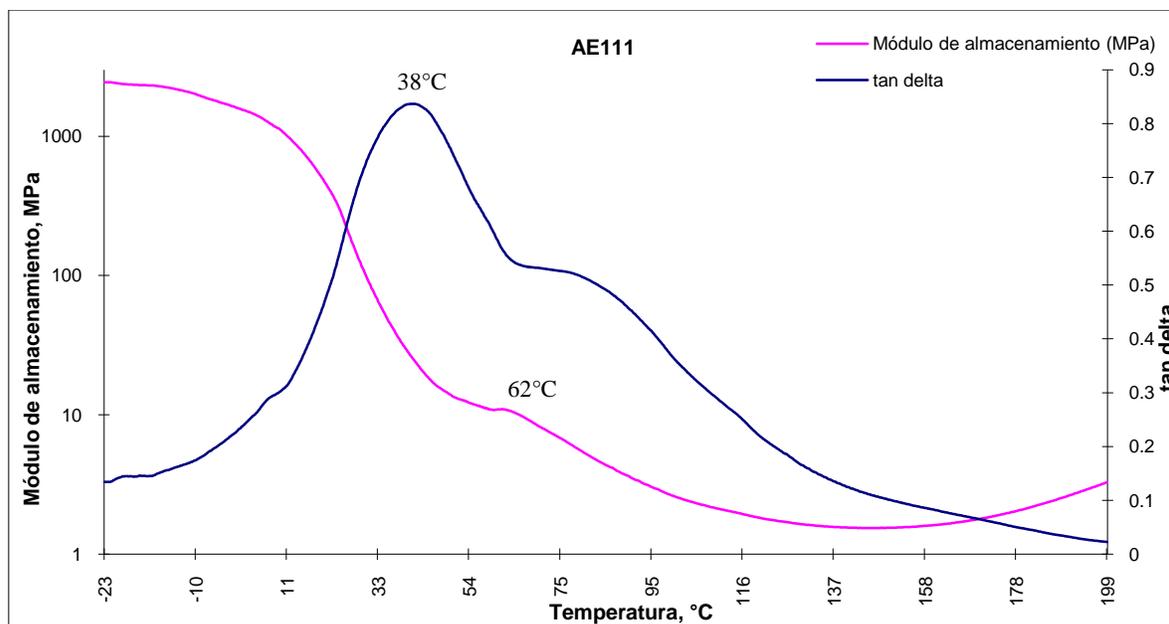


Figura 3.27.- Curvas de Análisis dinámico mecánico del gel AE111 (HPC/PAA 50/50 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7).

En la figura 3.28 se aprecia el termograma DMA, curva tan delta y la curva del módulo de almacenamiento del gel BG132. La muestra tiene un módulo de almacenamiento de aproximadamente 8350 MPa, lo cual se comprueba a simple vista con la dureza al tacto de la muestra, comienza a ablandarse a unos -49°C y se relaja totalmente a unos 120°C . La curva tan delta vs temperatura revela un hombro a unos 45°C , lo que se atribuye a relajaciones secundarias de las cadenas del polímero en la fase vítrea. A los 185°C hay un pico muy pronunciado que es una T_g que se atribuye al acrilato, el pico no es muy ancho por lo que se trata de una sola T_g . No se aprecia alguna otra temperatura de transición vítrea en la curva del módulo de almacenamiento. En la figura 3.29 aparece la curva del módulo de pérdida para la misma muestra, a los 36°C se observa un pico en la curva, lo que corresponde a una T_g (Macioce, 2003), ésta T_g se atribuye a movimientos de las cadenas laterales de HPC (Picker y Hoag, 2002), pero es menor que la reportada en bibliografía (Gómez-Carracedo, 2003). A diferencia de AE111 se observan dos temperaturas de transición vítrea, lo que indica que hay una separación de fases en el polímero. La muestra con PAA se entrecruzó hasta formar una red, mientras que en la fabricada con PAAM no hubo entrecruzamiento entre AAm y HPC, esto se corrobora con la posición de los picos NH y OH en el espectro IR, donde corresponden al de una amida sin substituir.

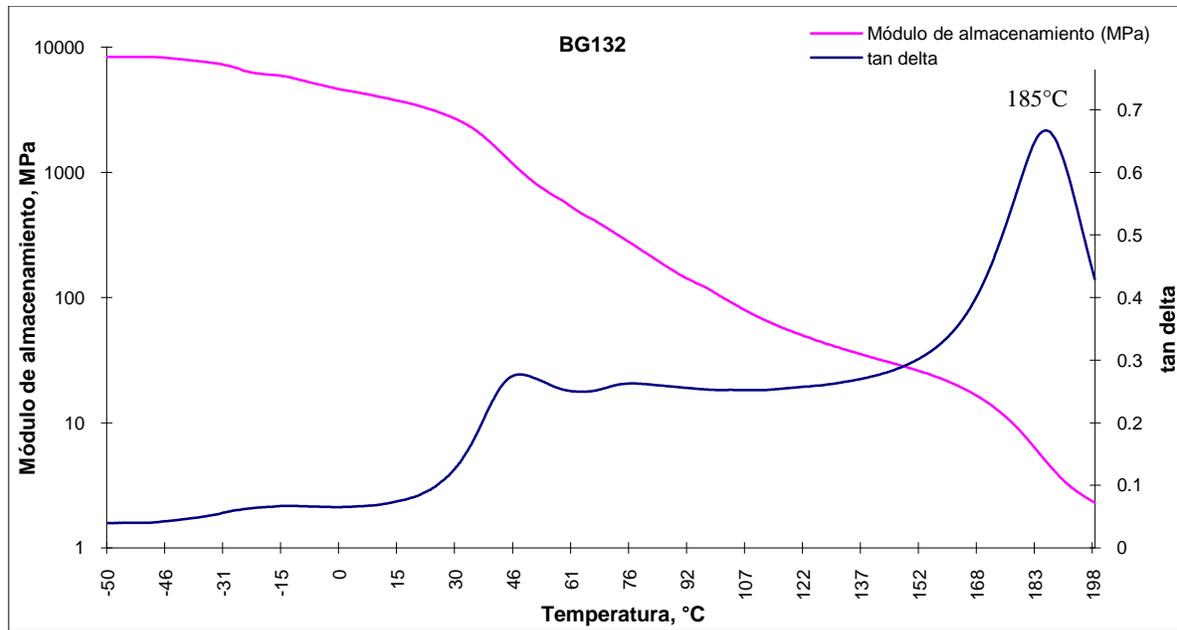


Figura 3.28.- Curvas de Análisis dinámico mecánico del gel BG132 (HPC/PAA 25/75 con 0.36 gDVS/gHPC a pH 12).

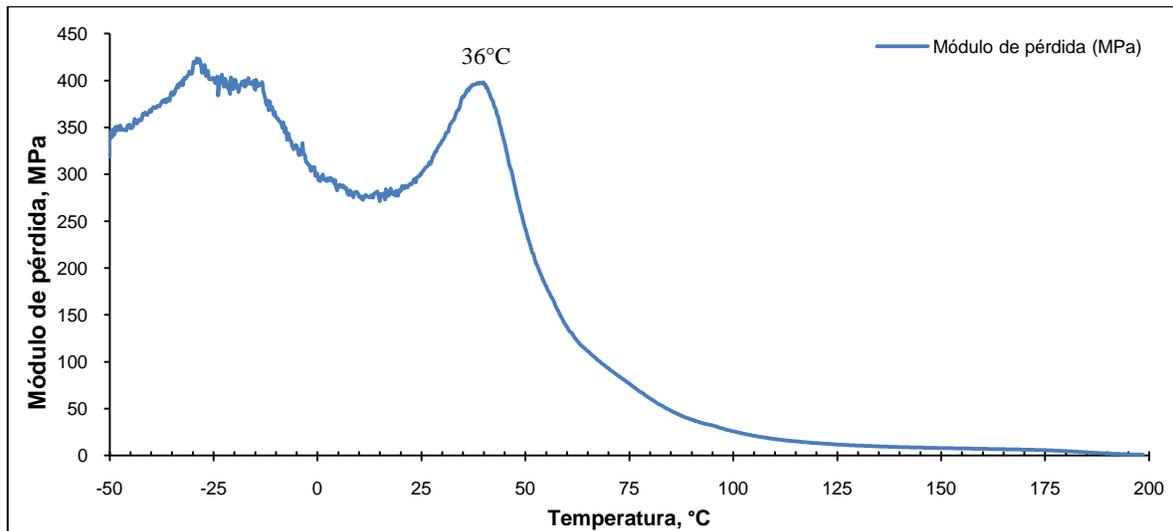


Figura 3.29.- Curva del módulo de pérdida del gel BG132 (HPC/PAA 25/75 con 0.36 gDVS/gHPC a pH 12).

3.8.- Turbidimetría

3.8.1.- LCST

Al analizarse los geles sintetizados con turbidimetría se observó siempre una LCST al calentar la muestra disuelta en agua. Para hacer éste análisis se hicieron pruebas de

solubilidad, en la tabla 3.6 se presenta un resumen de la solubilidad de las muestras de HPC/PAAm a diferentes pH's y varios solventes.

Tabla 3.6.- Solubilidad de las muestras de HPC/PAAm en diferentes solventes.

Solvente	Solubilidad
Agua (para muestras hechas a pH neutro)	+
Agua (para muestras hechas a pH alcalino)	(+)
Acetona	-
Éter	-
Tetrahidrofurano	-
Metanol	-
Etanol	-
Metilcelosolve	-
Butilcelosolve	-
Nota: + = soluble, (+) = hinchado, - = insoluble.	

En la figura 3.30 se muestra la curva de turbidez de la muestra BF111 (HPC/PAAm 75/25 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7) al 0.1% peso en agua. Ésta curva es representativa de los demás análisis, excepto de las muestras muy concentradas. El porcentaje de la transmisión es casi 100% al inicio hasta que a los 45.5°C se aleja de la línea recta para disminuir la intensidad hasta llegar casi al 32%, la temperatura a la cual comienza a disminuir la intensidad del rayo de luz es la temperatura de turbidez o LCST. A ésta temperatura comienza la HPC a cambiar el balance hidrofílico-hidrofóbico de sus grupos CH y OH para hacerse menos hidrofílico y cambiar su solubilidad en agua.

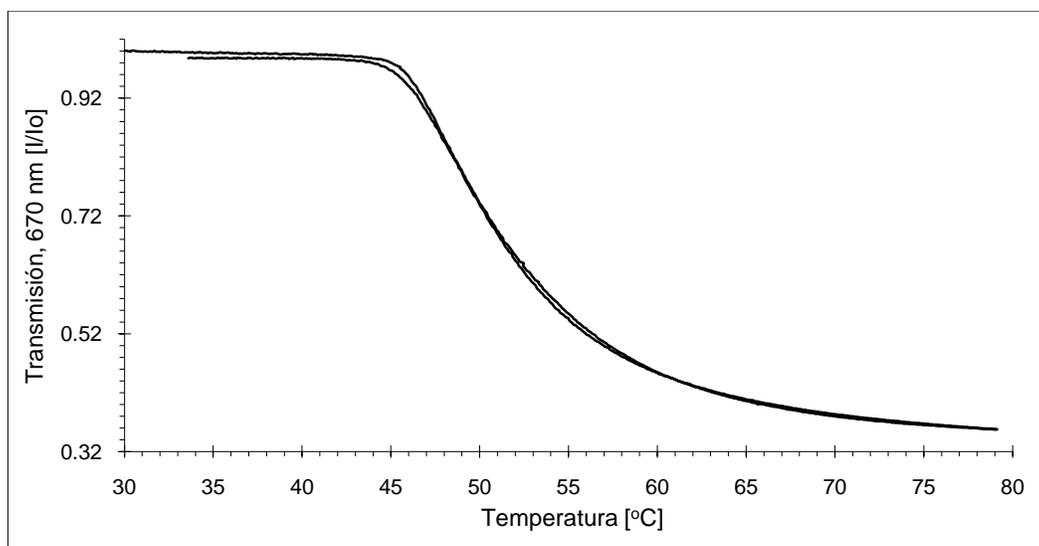


Figura 3.30.- Curvas de turbidez de la muestra BF111 (HPC/PAAm 75/25 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7) al 0.1% en agua.

En la figura 3.31 se muestra la dependencia de la LCST con respecto a la concentración relativa de DVS para los geles de HPC/PAAm 75/25 sintetizados a pH 7 al 0.1% en agua. La relación de HPC/PAAm y el pH se mantienen constantes, tan sólo varía la cantidad de DVS en la muestra, expresada en gramos de DVS por gramo de HPC en la muestra. La variación de la LCST es lineal y disminuye conforme aumenta la concentración de DVS en el hidrogel. Este fenómeno se debe a que la muestra se vuelve más entrecruzada y por lo tanto más hidrófoba, lo que provoca que disminuya la solubilidad de la muestra en el solvente. La variación de la temperatura puede expresarse como $T = -1.8254g + 45.85$, donde g es la concentración del gel, el coeficiente de correlación es 0.9944, que es muy bueno. En la tabla 3.7 se resumen los resultados expresados en la figura 3.29. La variación es pequeña porque la concentración del material en agua también es pequeña. Más adelante se verá el cambio de la LCST para muestras más concentradas.

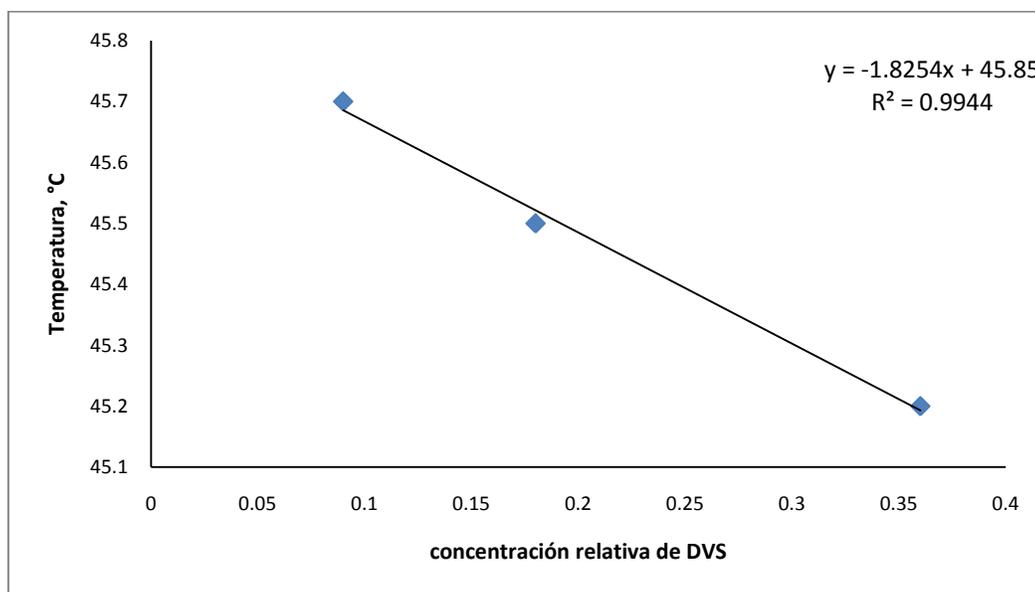


Figura 3.31.- Efecto de la concentración de DVS en la LCST de los geles de HPC/PAAm 75/25 a pH 7 al 0.1% peso en agua.

Tabla 3.7.- Efecto de la concentración de la DVS en la LCST de los geles de HPC/PAAm 75/25 al 0.1% en agua.

Muestra	% de HPC	Concentración de DVS	pH	LCST
BF131	75	0.09	7	45.7°C
BF111	75	0.18	7	45.5°C
BF121	75	0.36	7	45.2°C

En la figura 3.32 se muestra el efecto de la concentración de HPC en la LCST en los geles de HPC/PAAm con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7 al 0.1% peso en agua. La LCST disminuye al aumentar el contenido de HPC, esto va en concordancia con lo descrito en literatura (Werbowskyj, 1980; Lu, 2002), en donde el contenido de HPC pura en agua disminuye la LCST, esto sucede porque a mayor contenido del derivado de celulosa en agua mayor será la hidrofobicidad del gel cuando ocurre un aumento de temperatura, entonces la HPC es quien causa la LCST. Para éste sistema la ecuación obtenida es de $T = 4.8g + 49.6$, en donde g es la concentración del polímero. En la tabla 3.8 se muestran claramente éstos resultados.

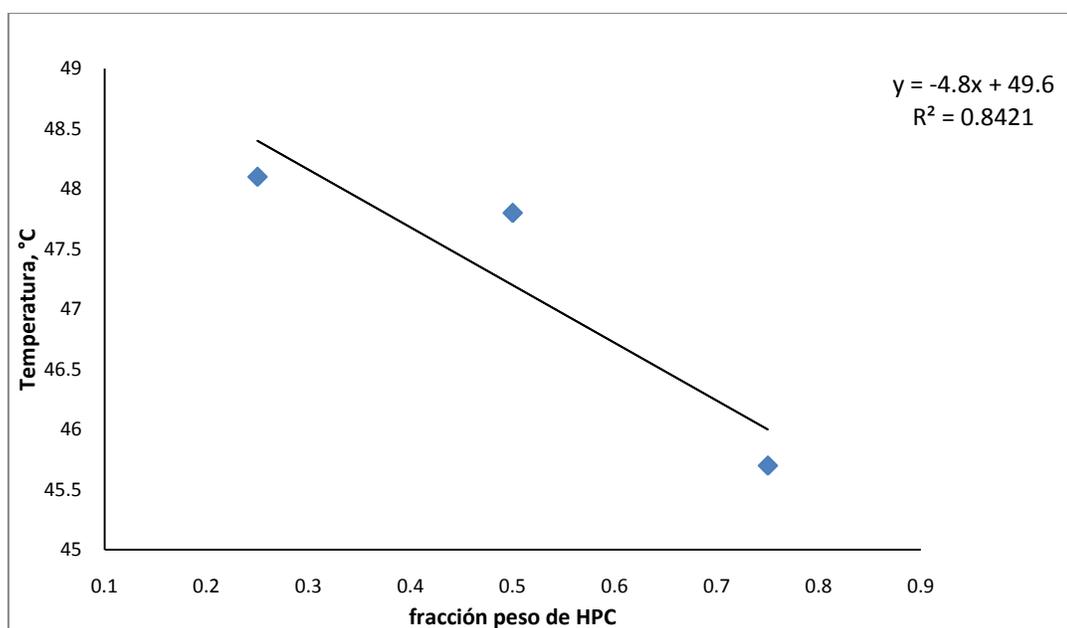


Figura 3.32.- Efecto de la concentración de HPC en la LCST de los geles de HPC/PAAm con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7 y al 0.1% peso en agua.

Tabla 3.8.- Efecto de la concentración de HPC en los geles de HPC/PAAm con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7 al 0.1% peso en agua.

Muestra	% de HPC	Concentración de DVS	pH	LCST
BG131	25	0.09	7	48.1°C
BE131	50	0.09	7	47.8°C
BF131	75	0.09	7	45.7°C

En la figura 3.33 se muestra el efecto de la concentración de HPC en la LCST en los geles de HPC/PAAm con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7 al 0.1% peso en agua. El efecto es el

mismo, que los resultados de la figura 3.30, la diferencia es que la temperatura para la concentración menor de HPC es mayor que en los resultados anteriores y la LCST para el gel con menor grado de HPC es ligeramente menor que los resultados anteriores por el efecto de la mayor concentración de DVS. La LCST también disminuye al aumentar el contenido de HPC, esto sucede de nueva cuenta porque a mayor contenido del derivado de celulosa en agua mayor será la hidrofobicidad del gel cuando ocurre un aumento de temperatura, entonces la HPC es quien causa la LCST. Para éste sistema la ecuación obtenida es de $T = -10g + 52.167$, en donde g es la concentración del polímero; la pendiente es menor que en el caso anterior, pero la intersección ocurre a una mayor temperatura. En la tabla 3.9 se muestran claramente éstos resultados.

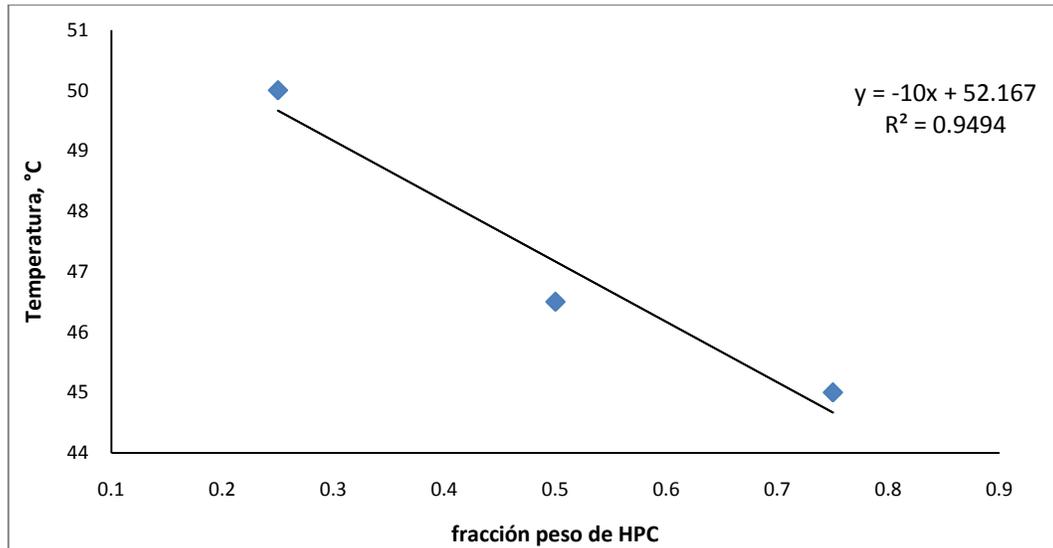


Figura 3.33.- Efecto de la concentración de HPC en la LCST de los geles de HPC/PAAm con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7 y al 0.1% peso en agua.

Tabla 3.9.- Efecto de la concentración de HPC en los geles de HPC/PAAm con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7 al 0.1% peso en agua.

Muestra	% de HPC	Concentración de DVS	pH	LCST
BG111	25	0.18	7	50
BE111	50	0.18	7	46.5
BF111	75	0.18	7	45

En la figura 3.334 se muestra el efecto de la concentración de DVS en la LCST para los geles de HPC/PAA 75/25 a pH 7 al 0.1% peso en agua. A diferencia de lo ocurrido en los

geles con poliacrilamida la LCST aumenta conforme se incrementa el contenido de DVS en el gel, este fenómeno se atribuye al efecto del PAA en la red, el PAA contiene grupos funcionales diferentes y el monómero es más ácido que la PAAm. La ecuación obtenida para ésta red es $T = 14.286x + 41.5$, el coeficiente de correlación es 0.9643. En la tabla 3.10 se muestran a mayor detalle las temperaturas de LCST para éste sistema.

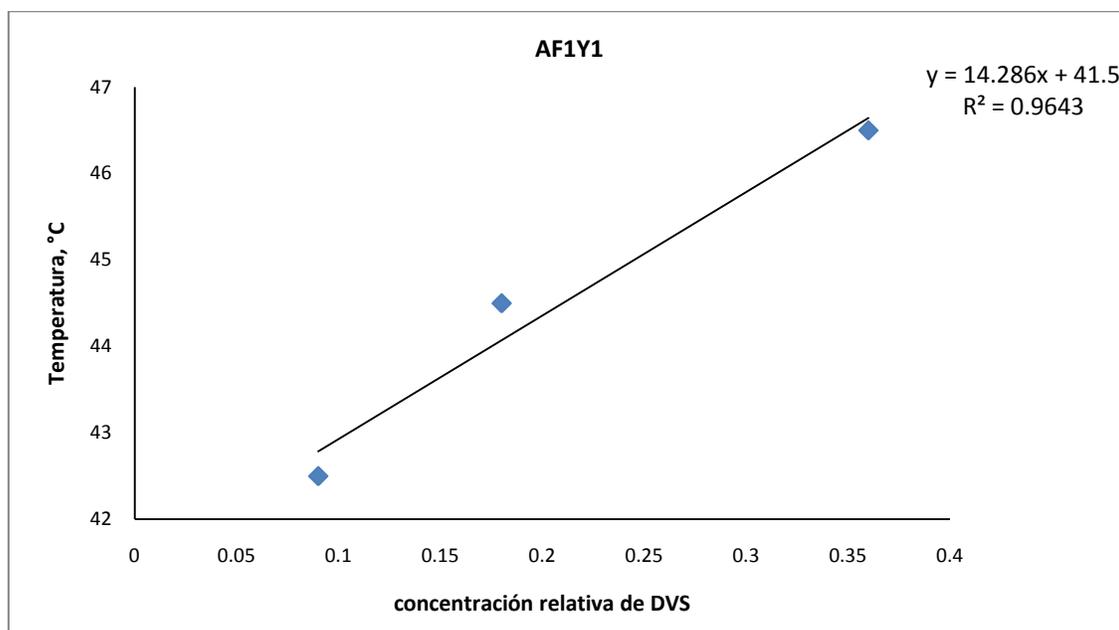


Figura 3.34.- Efecto de la concentración de DVS en la LCST de los geles de HPC/PAA 75/25 a pH 7 al 0.1% peso en agua.

Tabla 3.10.- Efecto de la concentración de la DVS en la LCST de los geles de HPC/PAAm 75/25 y pH 7 al 0.1% en agua.

Muestra	% de HPC	concentración de DVS	pH	LCST
AF131	75	0.09	7	42.5°C
AF111	75	0.18	7	44.5°C
AF121	75	0.36	7	46.2°C

En la figura 3.35 se muestra el efecto de la concentración de un gel en la LCST. El gel analizado es BE111 (HPC/PAAm 50/50 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7) a diferentes concentraciones en agua. Claramente se nota que la LCST disminuye conforme aumenta la concentración del polímero en el solvente, la variación sigue un patrón regular. El decremento es de varios grados y es debido a la mayor cantidad de HPC en la disolución, si se calienta una disolución con un contenido alto de HPC se llegará a la LCST, la cual disminuirá conforme se

incremente el contenido del derivado de celulosa en el agua por el cambio del momento dipolar en los grupos funcionales, a mayor contenido de HPC se tendrá mayor hidrofobicidad y esto conducirá a una LCST menor. Nuevamente lo observado es conforme a lo descrito en literatura (Werbowskyj, 1980, Lu, 2002). En la tabla 3.11 se muestran más claramente las LCST's obtenidas en función de la concentración del polímero.

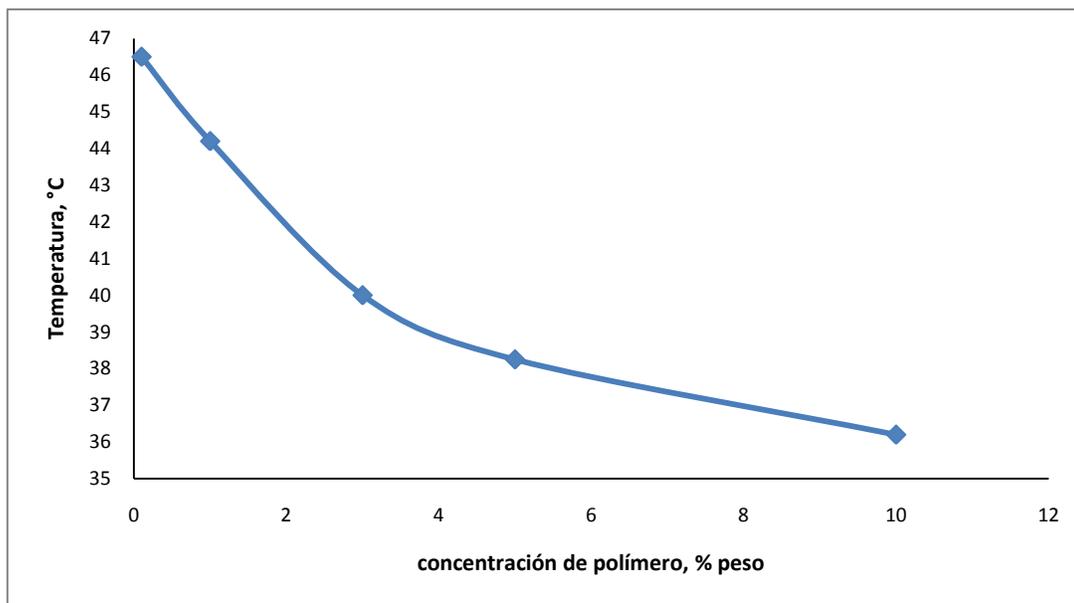


Figura 3.35.- Efecto de la concentración del gel BE111 (HPC/PAAm 50/50 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7) en la LCST.

Tabla 3.11.- Efecto de la concentración del gel BE111 en la LCST.

Concentración, % peso	LCST, °C
0.1	46.5
1	44.2
3	40
5	39.25
10	36.2

En la figura 3.36 se muestra la gráfica del efecto de la concentración de un gel en la LCST. El gel analizado es BF111 (HPC/PAAm 75/25 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7) a diferentes concentraciones en agua. Nuevamente la LCST disminuye conforme aumenta la concentración del polímero en el solvente. La variación es casi lineal, pero ésta vez es la muestra a menor concentración la que se separa de la línea. El decremento de la LCST se atribuye nuevamente a la presencia de la HPC en el hidrogel, en éste caso es ligeramente

mayor que al observado en los geles BE111 porque el hidrogel contiene más HPC (BF111 tiene 1.5 más veces HPC que BE111), todas las demás variables son las mismas. En la tabla 3.12 se muestran más claramente las LCST's obtenidas en función de la concentración del polímero.

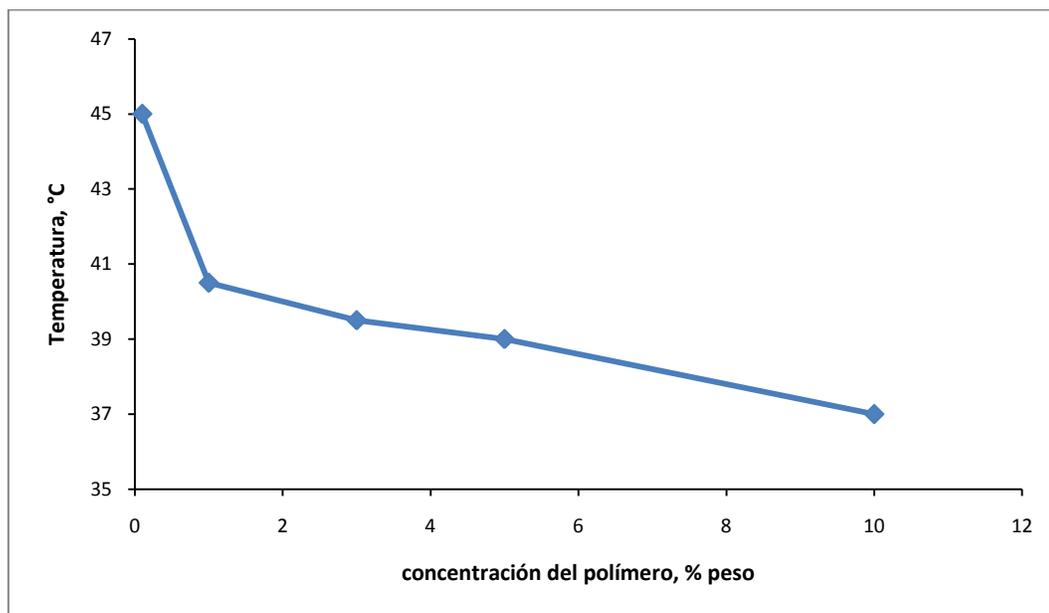


Figura 3.36.- Efecto de la concentración del gel BF111 (HPC/PAAm 75/25 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7) en la LCST.

Tabla 3.12.- Efecto de la concentración del gel BF111 en la LCST.

Concentración, % peso	LCST, °C
0.1	45
1	40.5
3	39.5
5	39
10	37

En la figura 3.37 se muestra la gráfica del efecto de la concentración de un gel en la LCST. El gel analizado es BE131 (HPC/PAAm 50/50 con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7) a diferentes concentraciones en agua. Nuevamente la LCST disminuye conforme aumenta la concentración del polímero en el solvente. La variación es casi lineal, pero los puntos se separan más de una recta, esto puede deberse al nivel bajo de DVS. El decremento de la

LCST se atribuye nuevamente a la presencia de la HPC en el hidrogel. En la tabla 3.13 se muestran más claramente las LCST's obtenidas en función de la concentración del polímero.

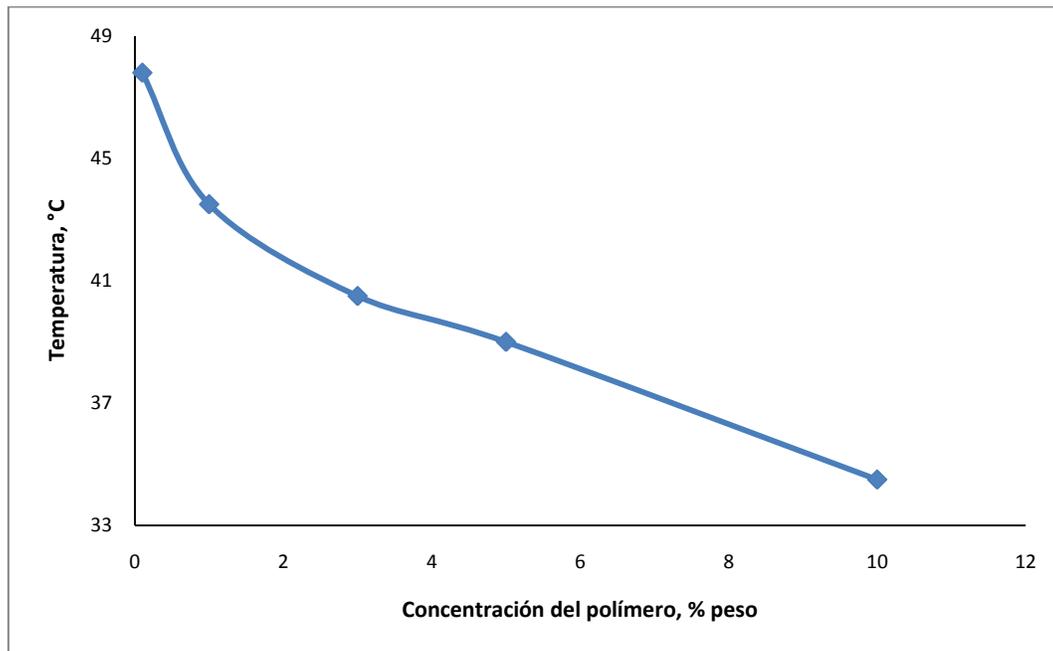


Figura 3.37.- Efecto de la concentración del gel BE131 (HPC/PAAm 50/50 con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7) en la LCST.

Tabla 3.13.- Efecto de la concentración del gel BE131 en la LCST.

Concentración, % peso	LCST, °C
0.1	47.8
1	43.5
3	40.5
5	39
10	34.5

3.8.2.- UCST

Cuando se analizaron las muestras a altas concentraciones para el análisis de LCST surgió una UCST a bajas temperaturas. Éste fenómeno sólo surgió en concentraciones mayores de 1% peso y no se observó en bajas concentraciones. Debajo de la UCST y arriba de la LCST el polímero era insoluble en agua y la solución era físicamente turbia y blanquecina, arriba de la UCST y debajo de la LCST el polímero era soluble en agua y la solución era clara, formándose entonces una pequeña “ventana” de solubilidad (Flory, 1953), éstos fenómenos se asocian a los grupos funcionales del sistema polímero-solvente, al cambio

de entropía y al parámetro de interacción solvente-polímero (Flory, 1953; Patterson, 1969; Flory, 1965). En la literatura no se había observado antes una UCST en la HPC. La LCST se atribuye al cambio en el momento dipolar de la molécula al calentar. La UCST se atribuye a la disminución en la entropía del sistema que ocurre al enfriar la solución; cabe recordar que para que un polímero se disuelva en un solvente los grupos funcionales de ambos deben ser similares y la entropía debe de aumentar (Kroschwitz, 1990). En la figura 3.38 se muestra la curva de turbidez del gel BE131 al 3% peso en agua, el análisis tiene una UCST a 10.5°C y una LCST a 40.5°C. La curva de turbidez de los geles con UCST se ven de cómo se muestra en la figura 3.38.

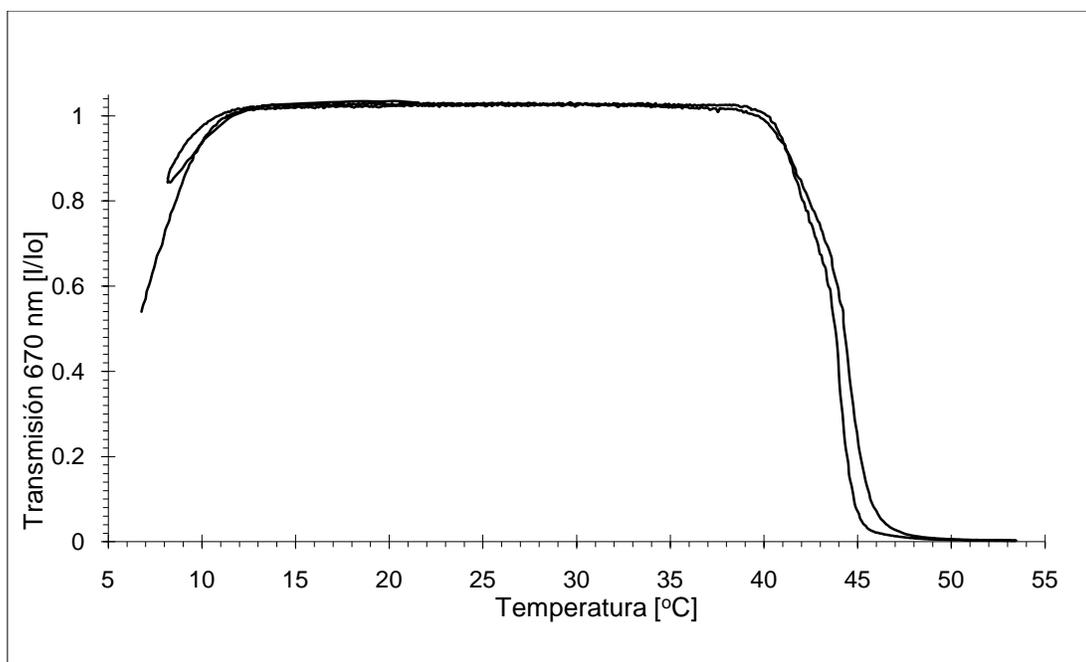


Figura 3.38.- Curvas de turbidez de la muestra BE131 (HPC/PAAm 50/50 con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7) al 3% peso en agua.

En la tabla 3.14 se muestra un resumen con las UCST y las LCST de todas las muestras analizadas. La UCST aumenta conforme aumenta la concentración del polímero en el solvente porque la solución es cada vez menos hidrofílica. Llega un momento en que se tiene tan solo una pequeña ventana de solubilidad.

Tabla 3.14.- Punto de turbidez (LCST y UCST) de las muestras analizadas.

Muestra	gDVS/gHPC	pH	Punto de turbidez, °C
HPC/PAAm 50/50	0.09	7	47.8
HPC/PAAm 50/50 (1% peso)	0.09	7	43.5
HPC/PAAm 50/50 (3% peso)	0.09	7	40.5, UCST a 10.5°C
HPC/PAAm 50/50 (5% peso)	0.09	7	39, UCST a 31°C
HPC/PAAm 50/50 (10% peso)	0.09	7	34.5, UCST a 32°C
HPC/PAAm 25/75	0.09	7	48.1
HPC/PAAm 25/75	0.09	12	46.4
HPC/PAAm 75/25	0.09	7	45.7
HPC/PAAm 75/25 (1% peso)	0.09	7	40.5
HPC/PAAm 75/25 (3% peso)	0.09	7	39.5, UCST de 14.5°C
HPC/PAAm 75/25 (5% peso)	0.09	7	38.3, UCST de 27.5°C
HPC/PAAm 75/25 (10% peso)	0.09	7	34.5, UCST a 29.1°C
HPC/PAAm 50/50	0.18	7	46.5
HPC/PAAm 50/50 (1% peso)	0.18	7	44.2
HPC/PAAm 50/50 (3% peso)	0.18	7	40, UCST de 18°C
HPC/PAAm 50/50 (5% peso)	0.18	7	39.25, UCST de 30°C
HPC/PAAm 50/50 (10% peso)	0.18	7	36.2, UCST de 34.5°C
HPC/PAAm 75/25	0.36	7	45.2
HPC/PAAm 25/75	0.18	7	50
HPC/PAAm 75/25	0.18	7	45.5
HPC/PAAm 75/25	0.18	7	45.5
HPC/PAAm 75/25	0.18	7	45.5
HPC/PAAm 75/25 (1% peso)	0.18	7	40.5
HPC/PAAm 75/25 (3% peso)	0.18	7	39.5, UCST de 14°C
HPC/PAAm 75/25 (5% peso)	0.18	7	39, UCST de 18°C
HPC/PAAm 75/25 (10% peso)	0.18	7	37, UCST de 29
HPC/PAAm 50/50	0.09	12	51
HPC/PAAm 50/50	0.36	7	46
HPC/PAA 50/50	0.36	7	42.7
HPC/PAA 75/25	0.09	7	42.5
HEC/PAAm 75/25	0.09	7	43
HEC/PAAm 75/25	0.18	7	39
HEC/PAAm 50/50	0.36	7	33.5
HEC/PAAm 25/75	0.18	7	41
HEC/PAA 75/25	0.18	7	39
HEC/PAA 50/50	0.18	7	37
HPC/PAA 50/50	0.18	7	50
HPC/PAA 75/25	0.18	7	44.5
HPC/PAA 75/25	0.36	7	46.5
HPC/PAA 25/75	0.18	7	43
HPC/PAA 25/75	0.18	7	43
HPC/PAA 50/50	0.18	12	46.5

3.8.3.- Tamaños de partícula.

La turbidimetría se basa en la teoría de dispersión de luz por partículas disueltas y se aplica a los polímeros para obtener parámetros como el peso molecular, los coeficientes del virial y el tamaño de partícula (Flory, 1950; Schröder, 1989). La cuantificación de tales parámetros mediante turbidimetría se basa en la teoría de dispersión de luz por partículas coloidales suspendidas en un medio líquido (dispersión de Tyndall). Las soluciones poliméricas a analizar deben tener una cantidad muy pequeña del polímero en disolución para que la interferencia por la interacción entre partículas sea despreciable. La turbidez (τ) se relaciona con el tamaño de las partículas del polímero que están presentes en una solución de polímero/solvente (Schröder, 1989). En la tabla 3.15 se muestran los valores calculados de tamaño de partícula según sean la definición utilizada de τ .

Los tamaños de partícula de los geles, mostrados en la tabla 3.16 están todos en micrómetros. En la tabla los tamaños mostrados son los diámetros con mayor frecuencia en la distribución de diámetros. Para obtener el tamaño del radio debe dividirse el diámetro entre dos. En la tabla 3.15 se dan dos medidas de diámetro de partícula, según las definiciones de turbidez, τ . En la primera columna se usa la definición de τ de I/I_0 , en la segunda columna se da la definición corregida de τ (Flory, 1950) de $(I_0 - I)/(I_0x)$, en donde I es la intensidad medida por el aparato, I_0 es la intensidad inicial y x es la distancia recorrida por el rayo. Las medidas de la primera columna son muy parecidas entre sí y los datos no varían mucho en los cálculos hechos a partir de los datos del equipo. Las medidas de la segunda columna son diferentes y hay variación dentro de los cálculos para cualquier gel. Comparando los valores de ambas columnas se concluye que debe preferirse la definición corregida de t proporcionada por Flory. En el anexo C se anotan las ecuaciones y los modelos para calcular los tamaños de partícula según la teoría de dispersión de luz de Flory.

Tabla 3.15.- Tamaños calculados de partícula.

Muestra	g DVS/g de derivado	pH	Tamaño de partícula, μm	
			$\tau = I/I_0$	$\tau = \frac{I_0 - I}{I_0 x}$
HPC/PAAm 50/50	0.09	7	123.97	10
HPC/PAAm 25/75	0.09	7	123.93	111.4
HPC/PAAm 25/75	0.09	12	80	15
HPC/PAAm 75/25	0.09	7	106.7	11.8
HPC/PAAm 50/50	0.18	7	109.6	3.082
HPC/PAAm 75/25	0.36	7	148	20.1
HPC/PAAm 25/75	0.18	7	124	28
HPC/PAAm 25/75	0.18	7	123	33
HPC/PAAm 75/25	0.18	7	122.3	4.9
HPC/PAAm 50/50	0.09	12	124	7.9
HPC/PAAm 50/50	0.36	7	111.4	23
HPC/PAA 50/50	0.36	7	123.9	114.6
HPC/PAA 75/25	0.09	7	123	114
HPC/PAA 75/25	0.36	12	124	9.8
HEC/PAAm 75/25	0.09	7	124	234.2
HEC/PAAm 50/50	0.09	7	124	110
HEC/PAAm 75/25	0.18	7	124	116.2
HEC/PAAm 50/50	0.36	7	124	121, 112.6
HEC/PAAm 25/75	0.18	7	124	166.5
HEC/PAA 75/25	0.09	7	124	163
HEC/PAA 50/50	0.09	7	124	160.2
HEC/PAA 75/25	0.18	7	124	146
HPC/PAA 50/50	0.09	7	124.1	161.3
HEC/PAA 50/50	0.18	7	124	155
HPC/PAA 50/50	0.09	7	12.6,	93.6
HPC/PAA 75/25	0.18	7	124	105.2
HPC/PAA 75/25	0.36	7	123.8	158.4
HPC/PAA 25/75	0.18	7	124	158.9
HPC/PAA 25/75	0.18	7	124	161.9
HPC/PAA 50/50	0.18	12	124	161.8

Un ejemplo de las muestras analizadas es el gel BE111 (HPC/PAAm con 0.18 g DVS/g HPC a pH 7), el cual fue analizado con un analizador de tamaño PL-PSDA (Polymer Laboratories). El analizador de tamaño de partícula arrojó tamaños de 230.3, 302, 349.5, 388.6, 431, 587.4 y 635.8 nanómetros y un pico de concentración a 1200 nm (1.2 micras), que es el tamaño del filtro del aparato, esto indica que el diámetro del gel es mayor a 1 micrómetro y algunas partículas se miden en nanómetros. En la tabla 3.15 la medida del diámetro del gel es 3.082 μm (3082 nm), los datos calculados presentan variación en los diámetros, empezando en 53 nm y cubriendo valores entre 179 nm y 3082 nm, incluyendo valores de 248, 302.3,

347.8, 387.9, 424, 572, 596 y 645 nanómetros. Los valores calculados son muy parecidos a los medidos experimentalmente en la distribución de tamaños de partícula. En la figura 3.39 se muestra la distribución de tamaños de partícula calculada con los datos de turbidez para la muestra BE111.

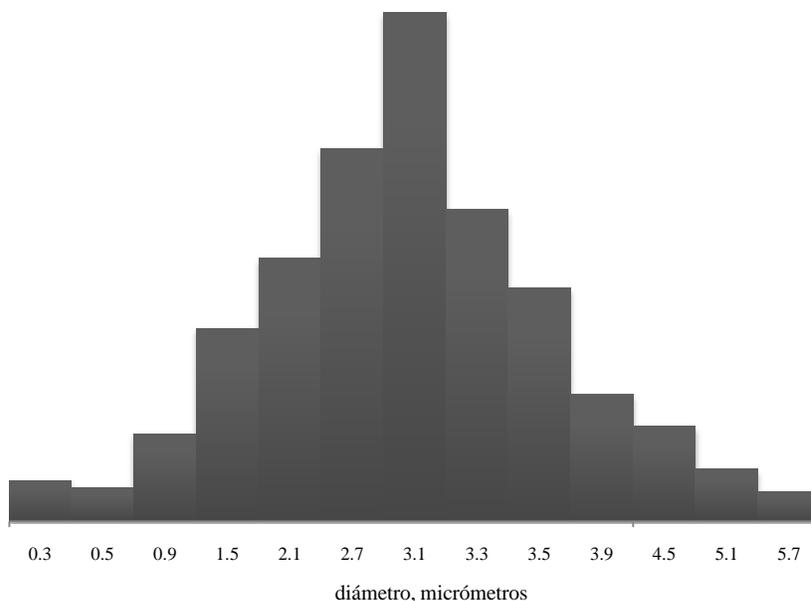


Figura 3.39.- Distribución de los diámetros de partícula del gel BE111.

En la figura 3.40 se muestra el efecto de la concentración del entrecruzante en el diámetro de las partículas para los geles HPC/PAAm 50/50 a pH 7, en la figura 3.41 se muestra el efecto de la concentración del entrecruzante en el diámetro de las partículas para los geles HPC/PAAm 75/25 a pH 7, en los recuadros se adjunta la ecuación obtenida con el programa MINITAB, versión 13.20; el modelo escogido es una regresión del tipo cuadrática. En ambos casos la tendencia es la misma, el mayor diámetro se obtiene para el nivel alto del entrecruzante, seguido por nivel bajo y el menor diámetro de partícula es para el nivel intermedio de entrecruzante. La concentración de 0.36 g DVS/g HPC hace que los aglomerados de las partículas de geles crezca más que en los demás casos al haber más reactivo disponible para la formación de enlaces covalentes, lo que induce a un diámetro de partícula mayor que con las demás concentraciones. La cantidad de 0.09 g DVS/g HPC conduce a un menor diámetro de geles, ya que existe una menor cantidad disponible de

entrecruzante para formar enlaces covalentes entre las redes. La concentración de 0.18 g DVS/ g HPC es la que conduce al menor tamaño de partícula de todas las cantidades de entrecruzante, ya que no existe tanto entrecruzante como para unir covalentemente las redes y hacer crecer los diámetros de partícula, sin embargo la concentración de 0.18 g DVS/g HPC, éste efecto aparentemente contradictorio es congruente con otros trabajos diferentes de literatura (Gao, 2001). Si al derivado de celulosa no se le agrega entrecruzante se forman nanoagregados los cuales crecen por poco tiempo y no se vuelven a alterar, en cambio si se agrega la DVS se obtienen diámetros menores y se puede controlar mejor el cambio del tamaño de partícula al agregar el entrecruzante. En éste caso la concentración media de DVS lleva a un tamaño menor de partícula porque hay más entrecruzante que cuando se utiliza la concentración baja de entrecruzante, éste fenómeno sirve para controlar la reacción y la agregación de partículas, logrando un menor tamaño de partícula, sin embargo, si aumenta mucho la concentración de DVS se obtendrá el efecto contrario ya que el entrecruzante no sólo controla la agregación de las partículas de polímeros, sino que hace crecer los diámetros al hacer reaccionar entre sí covalentemente las redes. De los datos de la tabla 3.15 se infiere que los menores diámetros se obtienen con la concentración de 0.18 g DVS/g derivado de celulosa. Esto se observa también en las demás series.

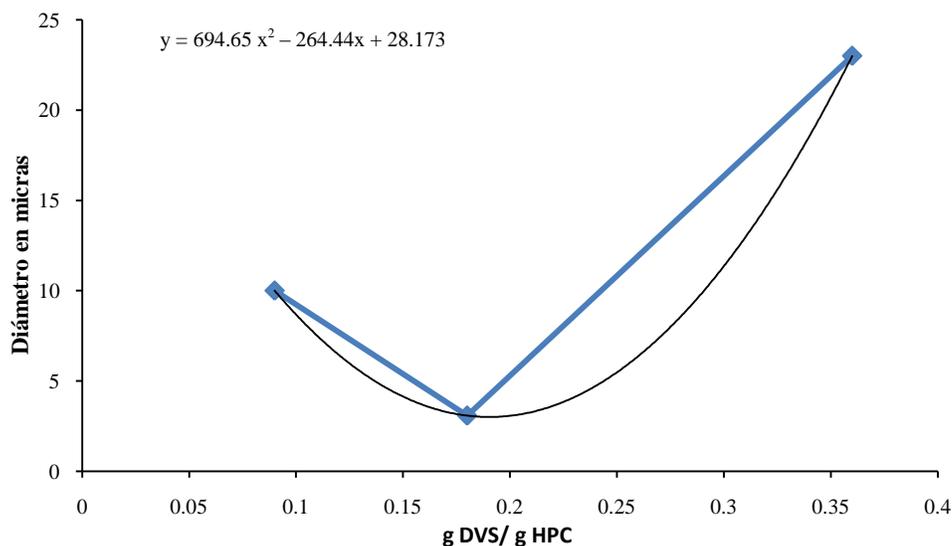


Figura 3.40.- Efecto de la concentración del DVS para los geles HPC/PAAm 50/50 sintetizados a pH 7.

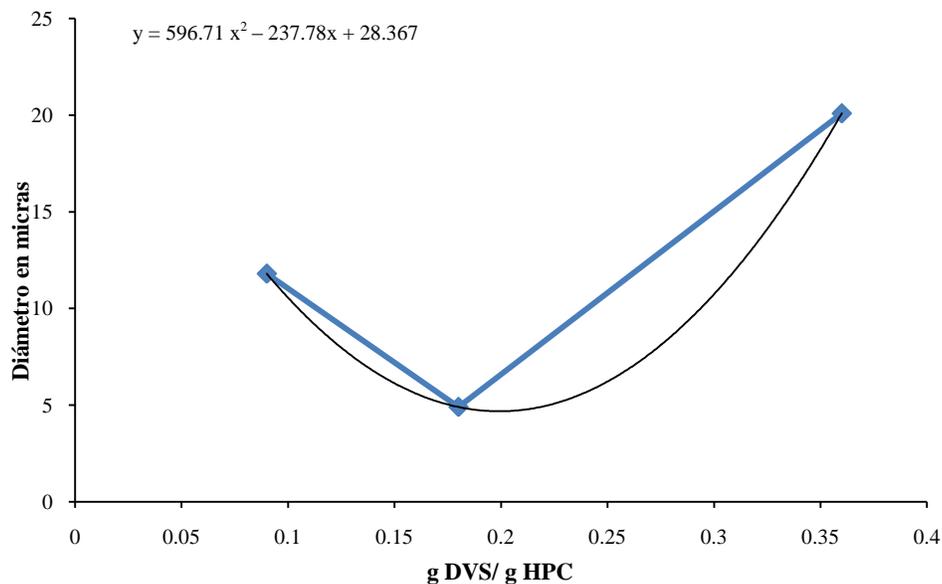


Figura 3.41.- Efecto de la concentración del DVS para los geles HPC/PAAm 75/25 sintetizados a pH 7.

De la tabla 3.15 se observa que los geles sintetizados con pH 12 son menores a aquellos sintetizados con pH 7. Éste fenómeno se debe a que el medio ácido a la vez que cataliza el entrecruzamiento promueve también la precipitación, o colapso, de las partículas, lo cual lleva a un diámetro de partícula menor, otros investigadores han observado algo similar (Gao, 2001). Esto se observa también en las demás series.

En la figura 3.42 se muestra el efecto de la concentración de HPC en los diámetros de los geles de HPC/PAAm con 0.18 g DVS/g HPC a pH 7 y en la figura 3.43 se presenta el efecto de la concentración de HPC en los diámetros de los geles de HPC/PAAm con 0.09 g DVS/g HPC a pH 7, para obtenerse en ambas figuras el porcentaje peso de PAAm se hace la resta 1-% HPC. En ambos casos la tendencia es la misma, la concentración baja de HPC produce un pico en el tamaño de diámetro, luego la concentración media produce el mínimo en el diámetro de los geles y la concentración alta de HPC produce un valor intermedio. Éste fenómeno se debe a la interacción entre el derivado de celulosa y la poliacrilamida. La muestra con 75% peso de HPC es más parecida a la HPC, que tiene la tendencia a formar partículas pequeñas en solución. El gel con 25% peso de HPC (75% peso de PAAm) presenta un mayor tamaño debido a que el acrilato crea un mayor tamaño al existir más monómero y se crean partículas más grandes. Es interesante el fenómeno de que las muestras HPC/PAAm

50/50 tienen el menor tamaño de partícula, esto se atribuye a la interacción existente, no hay tanto monómero para reaccionar y entonces ambos reactivos interfieren entre sí al hacer crecer (acrecer) las partículas de polímeros. Éste fenómeno es el mismo en la red HEC/PAAm, con el PAA sucede lo contrario, la acidez de la solución revierte la tendencia al interferir con la acción de la DVS.

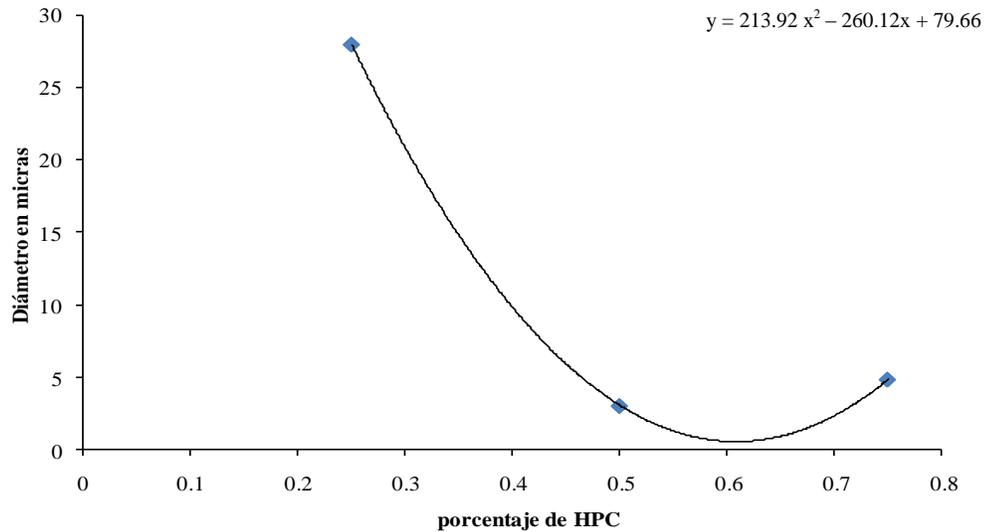


Figura 3.42.- Efecto de la concentración de HPC en los diámetros de los geles de HPC/PAAm con 0.18 gDVS/gHPC a pH 7.

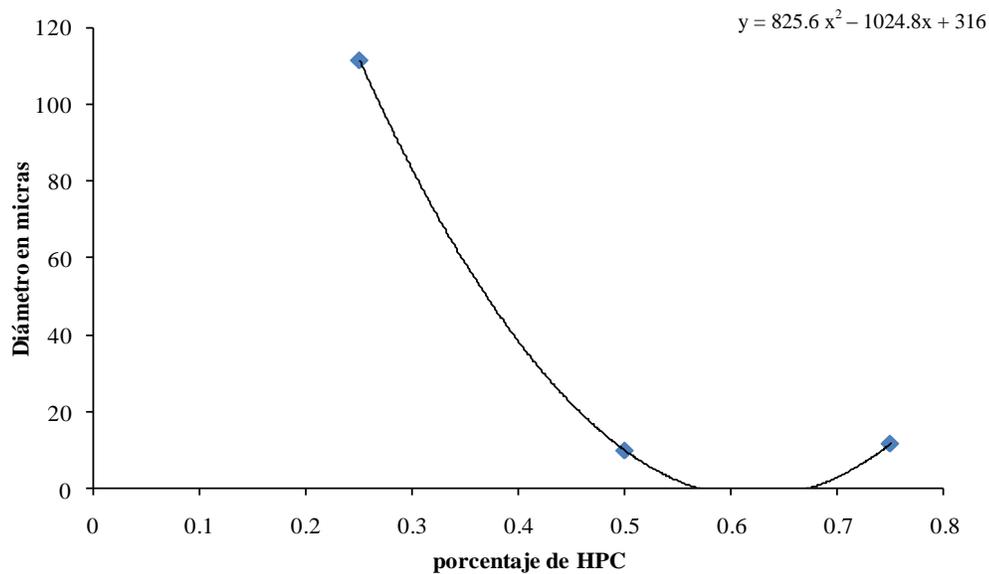


Figura 3.43.- Efecto de la concentración de HPC en el diámetro de los geles de HPC/PAAm con 0.09 gDVS/gHPC a pH 7.

3.9.- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En la figura 3.44 se presenta el AFM de la muestra AE111. La imagen tiene una escala de 4 micras en cada lado y una altura de 0.74 micras. Del lado izquierdo se aprecian estructuras semejantes a “colinas” con micelas muy gruesas del material. Las tres colinas son rectas y paralelas entre sí. La dirección de las micelas es perpendicular a la de las colinas. La mitad derecha de la imagen es más elevada que la izquierda y contiene varias micelas más pequeñas y delgadas que tiene cierto orden y cubren totalmente la superficie de la muestra. Las mesetas de color claro son debidas a una pérdida de señal debida a la gran sensibilidad del aparato.

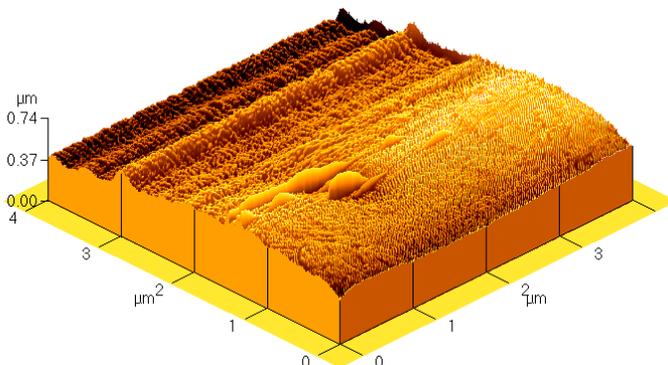


Figura 3.44.- Micrografía de fuerza atómica del gel AE111 (HPC/PAA 50/50 con 0.18gDVS/gHPC con pH = 7).

En la figura 3.45 se aprecia el perfil de tamaño de partícula de la muestra AE111. Las distancias entre valle y valle de las micelas varían según la región en donde se haga el análisis; en general varían por línea. En la línea A son en promedio de 784 Å y de 627 y 941 Å; en la línea B son de 784 y 627 Å; en la línea C son en promedio de 314 Å y de 157 y 222 Å; en la línea D son de 157 y 314 Å. La figura 3.46 muestra los perfiles de ángulo y de altura del gel AE111. Las alturas de las micelas en promedio son de 150 a 180 Å con un mínimo de 26.1 y un máximo de 334 Å. Los ángulos de las micelas se miden como el ángulo interior de la misma respecto a la horizontal. La mayoría de los ángulos mide de 11 a 30°, el mínimo es de 7.2° y el máximo de 48.7°. La formación de las micelas en esta muestra se atribuye a la formación de aglomerados de partículas durante la síntesis. Todas las muestras tienen una superficie irregular, como la de la figura 3.44, contienen algunos puntos más elevados y más

profundos. La computadora del AFM es capaz de generar mediante un polinomio una imagen de la muestra equivalente a si ésta fuera totalmente regular con la superficie al mismo nivel. En la figura 3.47 se adjunta la imagen de la muestra AE111 si el nivel de ella fuera parejo, sin embargo el área de la muestra es otra. Pueden verse claramente micelas en toda la muestra con un arreglo orientado de arriba hacia abajo. Aunque varía el tamaño y la frecuencia de las líneas de micelas el orden y la orientación es la misma, esto es similar a lo descrito por Arrighi y col. (2002) y Godinho y col. (2002).

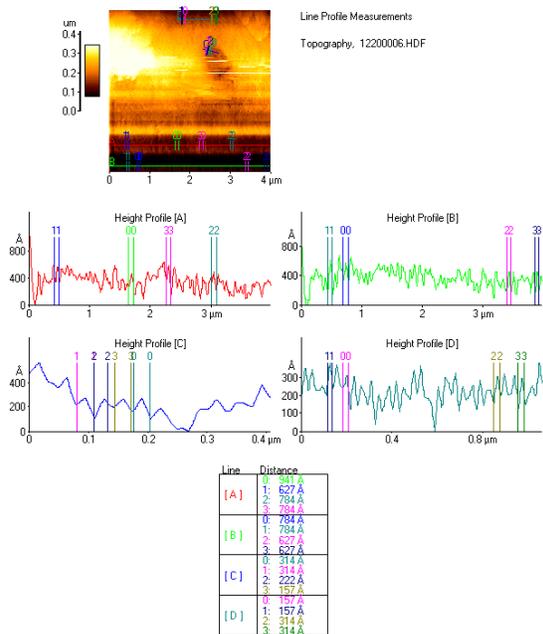


Figura 3.45.- Perfil de tamaño de partícula de la muestra AE111.

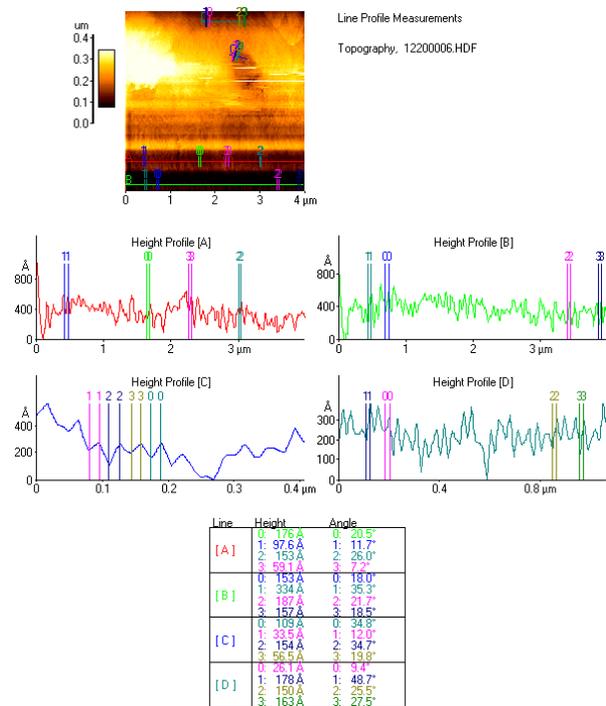


Figura 3.46.- Perfil de ángulo y altura de las partículas de la muestra AE111.

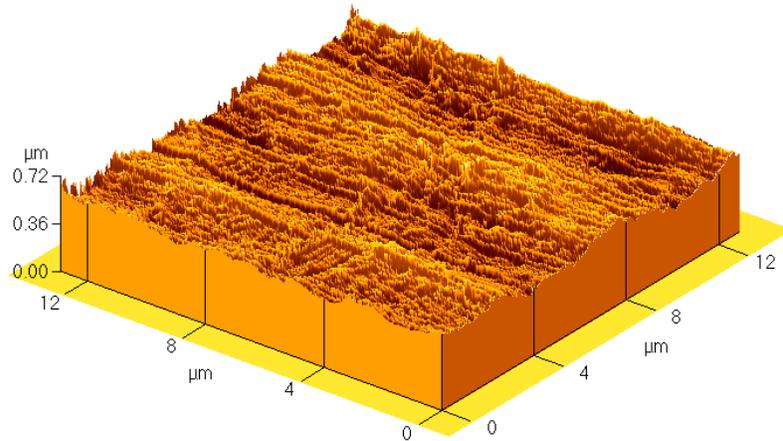


Figura 3.47.- Micrografía de fuerza atómica de la muestra AE111 si esta fuera totalmente regular.

En la figura 3.48 se observan micelas en la superficie de la muestra BG132 (HPC/PAAm con 0.09 g DVS/g HPC a pH 12). Las micelas observadas son similares a las descritas por Arrighi en la superficie de la HPC (Arrighi y col., 2002), la superficie es irregular; a diferencia de Arrighi la muestra BG132 consiste en su mayoría de poliacrilamida (75% peso de PAAm con 25% peso de HPC). El ordenamiento de BG132 puede deberse al comportamiento de la HPC, como es característico de los cristales termotrópicos colestéricos y compuestos preparados de cristales líquidos termotrópicos, la periodicidad de las micelas es de aproximadamente 1 nm. Se tomaron algunas medidas de las micelas que aparecen en la superficie. Las alturas de los picos eran de alrededor 25.4 y 40.0 nm con una anchura de alrededor de 1.32 μm . Otros autores como Godinho han observado estructuras similares, sin embargo se trataba de soluciones muy concentradas de HPC sometidas a un esfuerzo mecánico (Godinho y col. 2002).

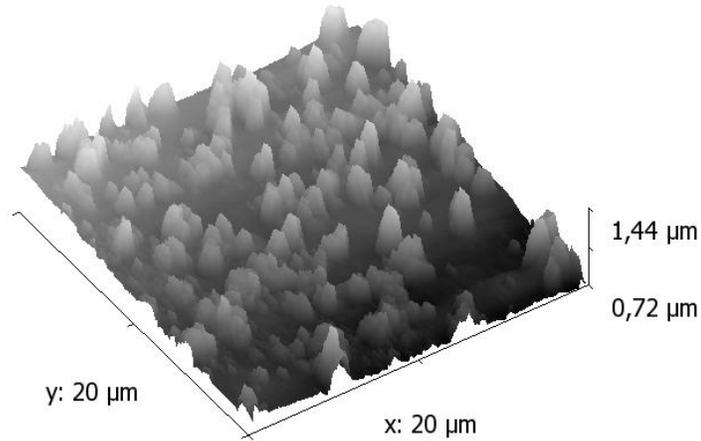


Figura 3.48.- Micrografía de fuerza atómica de la muestra BG132 (HPC/PAAm con 0.09 g DVS/g HPC a pH 12).

En la figura 3.49 (a) se muestra la micrografía de fuerza atómica del gel CE111 (HEC/PAA con 0.18 g DVS/g HPC a pH 7). Se aprecian en la superficie algunas micelas muy dispersas con una altura de casi $0.5 \mu\text{m}$, lo más notable en ésta micrografía es la presencia de agujeros en toda la superficie del gel. Éstas estructuras son debidas a la HEC y se formaron durante el secado del gel, ya que ocurrió un encogimiento de la superficie. En la figura 3.49 (b) se observa a detalle un agujero con su interior. Dentro del agujero hay algunos picos de material. La topología del agujero es parecida a la de un cráter.

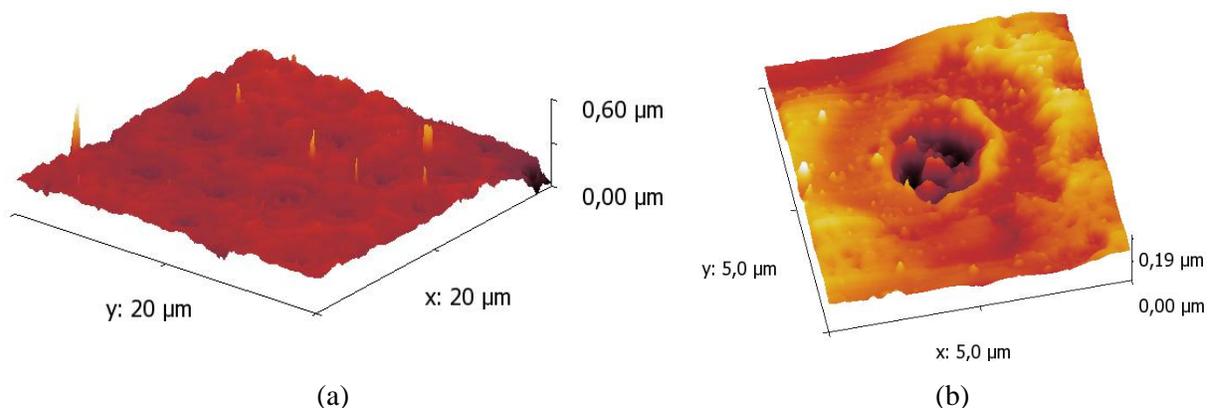


Figura 3.49.- Micrografía de fuerza atómica del gel CE111 (HEC/PAA con 0.18 g DVS/g HPC a pH 7), (a) vista completa, (b) detalle de un agujero en la superficie.

En la figura 3.50 se muestra la micrografía de fuerza atómica del gel DE111 (HEC/PAAm con 0.18 g DVS/g HEC a pH 7). La superficie está un poco combada y tiene algunas miscelas en la superficie que miden de 0.05 a $0.1 \mu\text{m}$. En la micrografía aparece un

agujero en la superficie similar a los que aparecen en la micrografía de la muestra CE111. Éstos agujeros aparecen en las muestras fabricadas a partir de HEC y no de aquellas sintetizadas con HPC, por lo que la influye en la aparición de agujeros en la superficie de las muestras. Lo arrugado de la superficie se debe al encogimiento de la muestra durante el secado.

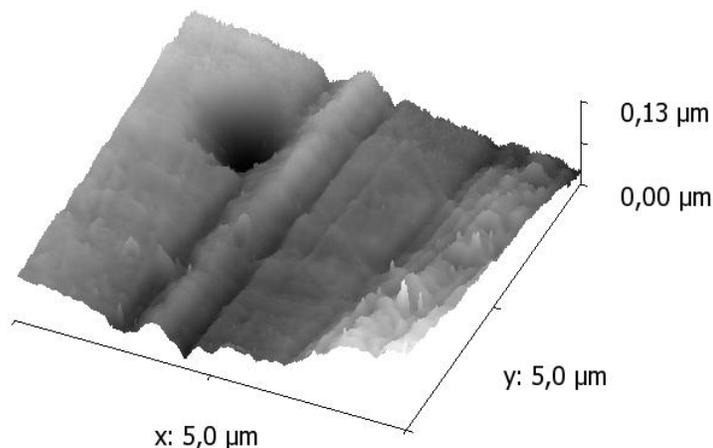


Figura 3.50.- Micrografía de fuerza atómica de la muestra DE111 (HEC/PAAm con 0.18 g DVS/g HEC a pH 7).

3.10.- Aplicaciones.

3.10.1.- Remoción de metales pesados del agua.

Con la espectroscopía por UV-Vis se analizó el desempeño de los geles para adsorber plomo y se determinaron las isothermas de adsorción y la cinética de adsorción. Antes de analizar las muestras con UV-Vis se hizo una medición con espectroscopía de absorción atómica a una solución de una concentración de 1000 ppm para cuantificar la cantidad máxima de plomo que es posible absorber. Con ésta técnica se determinó que un gramo del gel BG132 es capaz de absorber 63.5 miligramos de plomo.

Con el análisis de UV-Vis se obtuvieron las cinéticas de adsorción de plomo en función del tiempo a tres pH's diferentes. Se prepararon soluciones de 250 mL de Pb a 10 ppm en pH's de 4, 7 y 11, para los tres análisis se utilizaron la muestra BG132 junto con su repetición. En la figura 3.51 se presentan las isothermas de adsorción del metal. El mayor porcentaje de adsorción de metal se obtuvo en el pH ácido, mientras que el menor fue en el de pH alcalino, la solución a pH neutro se mantuvo en una adsorción intermedia entre el ácido y el básico, este comportamiento es debido a que los geles de poliacrilamida tienen un mayor porcentaje de

absorción de agua en medio alcalino, éste fenómeno provoca en esta prueba una rápida saturación del gel sin dar tiempo a la formación del complejo entre el metal y el gel, mientras que el medio ácido provoca en el gel puro una menor absorción de agua, lo cual favorece la formación del quelato.

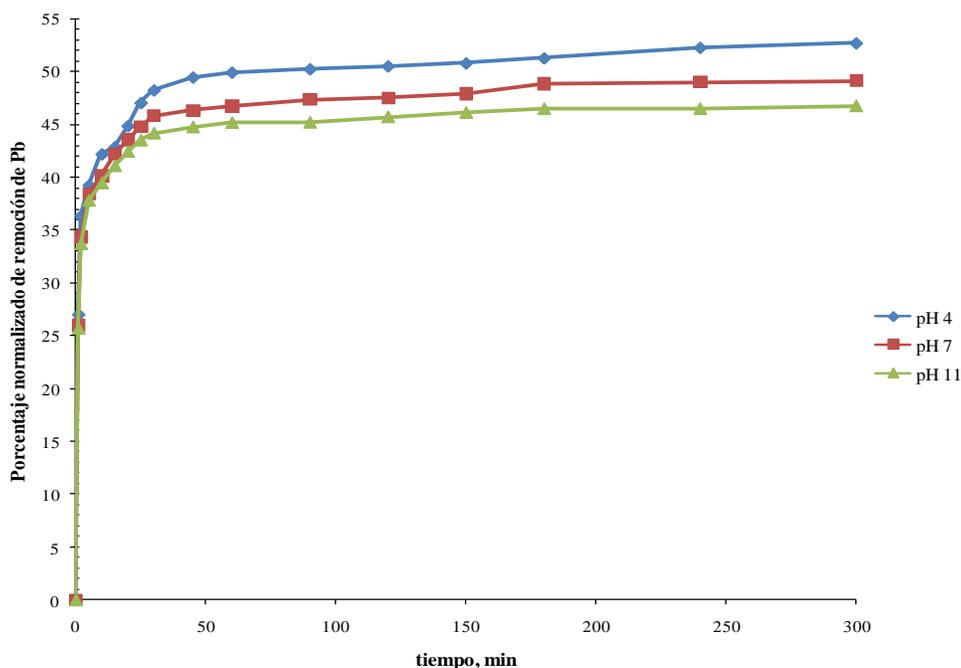


Figura 3.51.- Isotermas de adsorción del plomo.

Las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich se aplican en el caso de adsorción monomolecular de una sola especie de una fase líquida a una sólida (Kawazoe, 1957). Las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich se expresan con las ecuaciones 3.1 y 3.2,

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKc} \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$q = kc^{1/n} \quad \text{Ec. 3.2}$$

en donde q es la cantidad adsorbida (mol g^{-1}), c es la cantidad residual de soluto en la solución (M), K es la constante de adsorción en el equilibrio (L mol^{-1}), b es la adsorción máxima de adsorción, y k y $1/n$ son parámetros arbitrarios (Minamisawa, 2004).

Las isotermas de adsorción de Langmuir (3.1) y de Freundlich (3.2) del ion Pb(II) se muestran en las figuras 3.52 y 3.53, respectivamente. Los parámetros obtenidos de ambas isotermas se resumen en la tabla 3.16. Los experimentos de adsorción de plomo se hicieron

utilizando una muestra estándar con 1000 ppm de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, el cual se diluyó en agua a 10 ppm. 50 mL de solución fueron extraídos y se dejaron 200 mL para analizar, las soluciones se hicieron reaccionar con yoduro de potasio 0.1 M, la solución estándar formó un precipitado amarillo, lo cual es característico de las reacciones del nitrato de plomo y el ion yoduro, el precipitado no se formó al agregar el KI a la solución de Pb en 10 ppm, lo que indica que al diluirse el plomo se transforma en $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

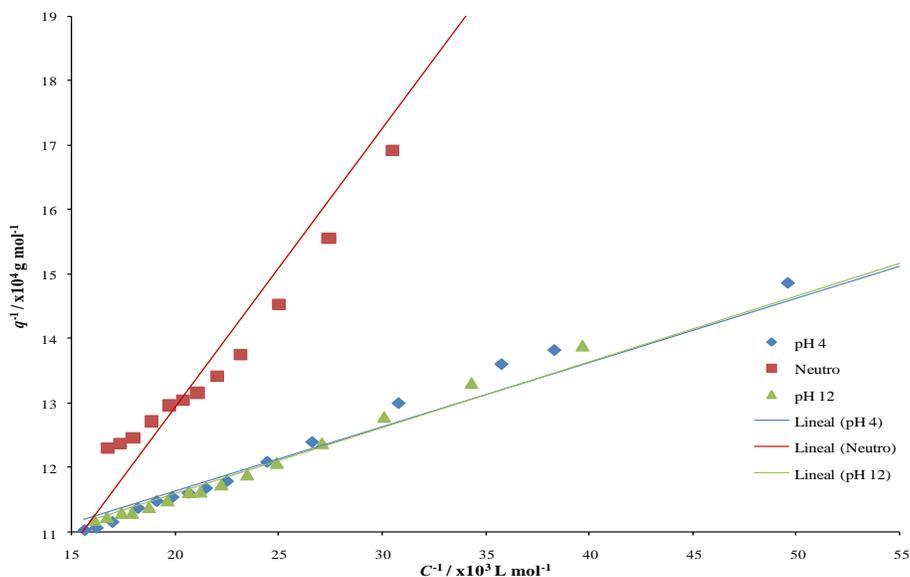


Figura 3.52.- Gráficas de Langmuir para la adsorción de Pb (II) en el gel BG132 a diferentes pH's. Las unidades para q y c son $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ y $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

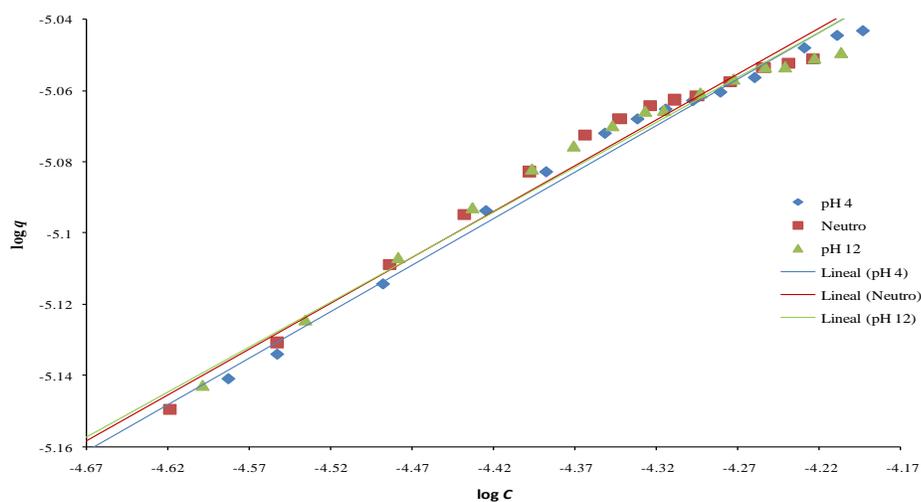


Figura 3.53.- Gráficas de Freundlich para la adsorción de Pb (II) en el gel BG132 a diferentes pH's. Las unidades para q y c las mismas que en la figura 3.42.

Tabla 3.16.- Parámetros de adsorción de Pb(II) para el gel BG132 para diversos pH's.

Modelo.						
Medio	Langmuir			Freundlich		
	$K/L \text{ mol}^{-1}$	$b/\text{mol g}^{-1}$	r^2	$k/\text{mol g}^{-1}$	$1/n$	r^2
Ácido	9.70785×10^4	1.0374×10^{-5}	0.9719	1.1487×10^{-4}	0.2616	0.994
Neutro	9.96021×10^3	2.3224×10^{-5}	0.9918	1.1112×10^{-4}	0.2579	0.9892
Alcalino	9.77333×10^4	1.0476×10^{-5}	0.9866	1.0554×10^{-4}	0.2528	0.9855

Las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich exhiben un comportamiento casi lineal para todos los pH's. El valor de K es grande, y $1/n$ es de 0.1 a 0.5, lo cual indica que los adsorbentes tienen una alta capacidad de adsorción (Minamisawa, 1999), se observa también que los parámetros de Langmuir no tienen secuencia, mientras que los de Freundlich sí la tienen y el coeficiente de correlación en general es mejor para el modelo de Freundlich. El parámetro $1/n$ es una indicación de la afinidad entre adsorbente y adsorbido (Minamisawa, 2004), su valor y el de k van en el siguiente orden: pH ácido > pH neutro > pH alcalino, lo cual significa que disminuye en ese orden la cantidad adsorbida de plomo. Los comportamientos de las isotermas son parecidos en los tres casos, pero los valores de $1/n$ y k indican que el gel en medio ácido es el adsorbente más efectivo de los tres para la remoción del ion plomo, aunque las otras dos condiciones de adsorción son buenas para remover el ion plomo.

El gel adsorbe el plomo debido a los grupos OH, NH C=O y C–O–C contenidos en la estructura. El metal disuelto en el agua es retenido por los electrones libres de los grupos arriba mencionados y se forma un complejo llamado quelato entre el gel y el metal (Chang, 2003; Goodman y Gilman, 1980; Brunton y col., 2007).

3.10.2.- Cristales líquidos.

Se hicieron observaciones con el PLM de los geles en solución en agua desionizada. El resultado es que se observa la presencia de cristales líquidos dependiendo de la proporción de HPC/PAAm y de la concentración del polímero en agua.

Al disolverse el gel BE111 en agua se forma una solución incolora, característico de un polímero en fase isotrópica. A partir del 10% peso la solución vira a color blanco a temperatura ambiente, lo cual indica una fase de tipo anisotrópico. El gel deja de ser soluble a

partir del 50% peso. El comportamiento del gel se esquematiza en la figura 3.54. La región entre las líneas más gruesas y la línea vertical delgada indica la región de la fase isotrópica, la pequeña región triangular entre las líneas punteadas y la línea vertical indica la fase anisotrópica. Al llegar al 30% peso la solución no deja pasar la luz a los 34.5°.

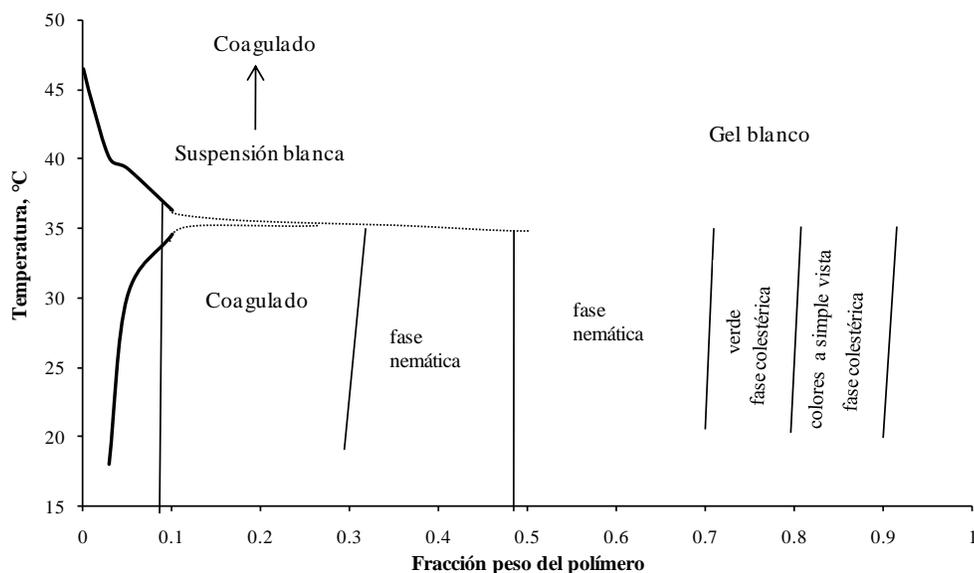


Figura 3.54.- Esquema resumiendo el comportamiento en solución del gel BE111 en agua.

En la figura 3.55 se muestra la imagen del gel BE111 en concentración de 30% peso en agua del gel BE111 a temperatura ambiente con un aumento de 10X.

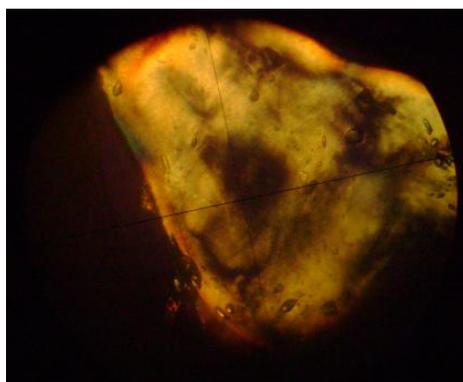
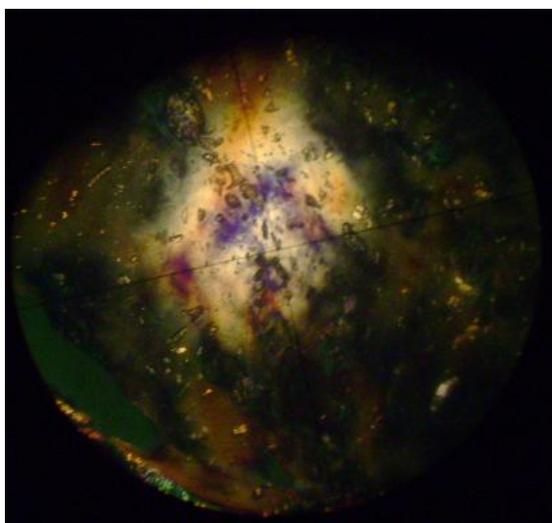


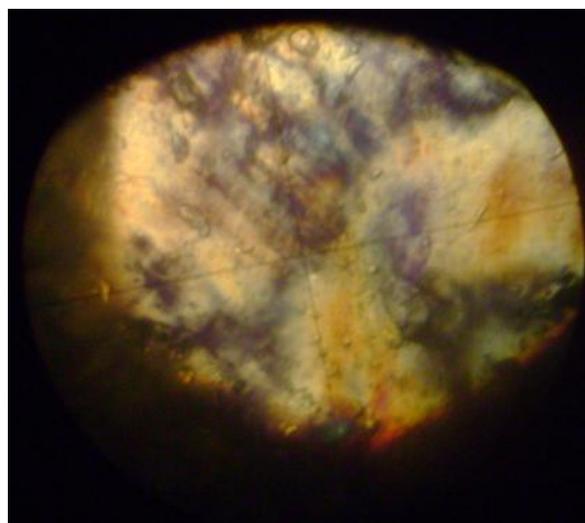
Figura 3.55.- Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BE111, 30% peso en agua, imagen a 10X.

En la figura 3.55 la muestra presenta birrefringencia, ya que se observan diversos colores en el gel al observarse con luz polarizada, pero no se ve arreglo en la imagen. La muestra a ésta concentración está en fase nemática.

En las figuras 3.56a) y b) se presenta la imagen del gel BE111 80% peso en agua con aumento de 10X. La figura 3.56 a) se tomó a un ángulo de 34° y se observan colores iridiscentes, entre ellos el verde, amarillo, violeta, naranja y rojo, también se observa un cierto arreglo en forma de esferulitas (Nava, 2007). La figura 3.56 b) se tomó a un ángulo de 18° y se observan también colores iridiscentes y la aparición de unas líneas paralelas en la imagen, características de los cristales líquidos colestéricos, las líneas mencionadas desaparecían al cambiar el ángulo del polarizador.



a)

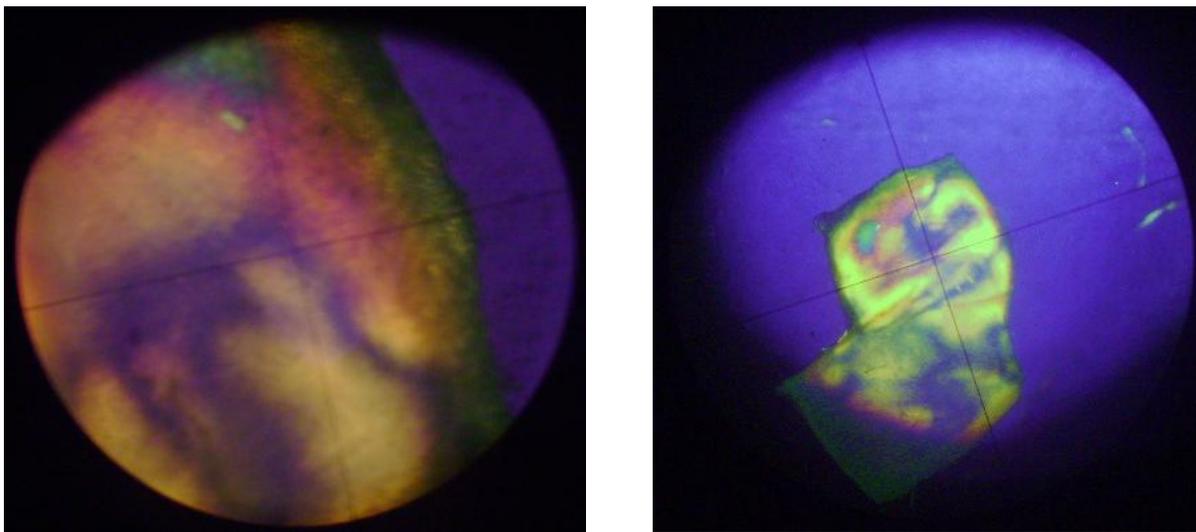


b)

Figuras 3.56 a) y b).- Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BE111, 80% peso en agua, imágenes a 10X.

En las figuras 3.57 a) y b) se presenta la imagen del gel BE111 90% peso en agua con aumento de 2.5X y 10X. La figura 3.57 a) se tomó a un ángulo de 6° con un aumento de 10X y se observan colores iridiscentes muy marcados, también se observan patrones parecidos a huellas digitales. La figura 3.57 b) se tomó a un ángulo de 12° con un aumento de 2.5X. En ella la muestra está totalmente coloreada con colores iridiscentes. El patrón de colores de la imagen en las figuras 3.57 a) y b) indican la presencia de un cristal líquido del tipo colestérico. Cabe mencionar que las muestras BE111 de 80 y 90% peso en agua presentaron la formación de un punto color violeta oscura y una región violeta casi transparente, visible a simple vista.

La formación del punto violeta es debido a la formación del cristal líquido colestérico y también indica que en la red los polímeros de PAAM y HPC están distribuidos aleatoriamente.



a)

b)

Figuras 3.57 a) y b).- Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BE111, 90% peso en agua, imágenes a 2.5X y 10X.

Otra muestra en la cual se observaron cristales líquidos es la muestra BF131. En la figura 3.58 se presenta la microfotografía de la muestra BF131 en concentración de 80% peso en agua con un aumento de 10X, la imagen fue tomada a 17.8° . Se aprecian colores iridiscentes con patrones parecidos a huellas dactilares, lo que indica la presencia de una mesofase colestérica, los patrones desaparecen o cambian de forma si se mueve el ángulo del microscopio, también se observan líneas paralelas y perpendiculares en la superficie de la imagen, éstas líneas también desaparecen o cambian de arreglo al moverse el ángulo de polarización de la luz. Las muestras con menor concentración no mostraron la presencia de colores iridiscentes. En la figura 3.59 se presenta la micrografía de la misma muestra con un aumento de 50X y un ángulo de 7.5° . Nuevamente aparece la birrefringencia y se observa un arreglo difuso en el polímero, lo que confirma la presencia de una mesofase colestérica. Las muestras de BF131 con menor concentración no presentan birrefringencia, pero sí líneas en blanco y negro que cambian según la concentración y el ángulo del polarizador. La muestra BF131 al 90% peso en agua presenta una tonalidad ligeramente violeta con líneas parecidas a las de la muestra con 80% peso. Cabe resaltar que la muestra BF131 formó soluciones fluidas muy viscosas de polímero-solvente, parecidas a las formadas por la HPC pura.

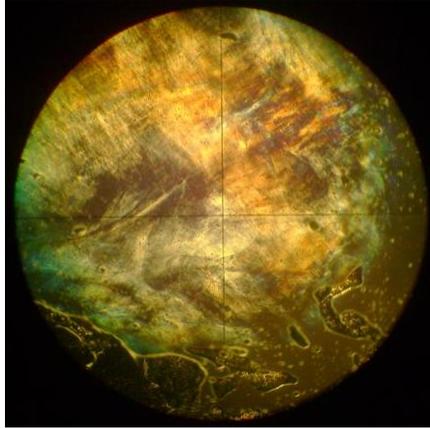


Figura 3.58.- Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BF131, 80% peso en agua, imagen a 10X.

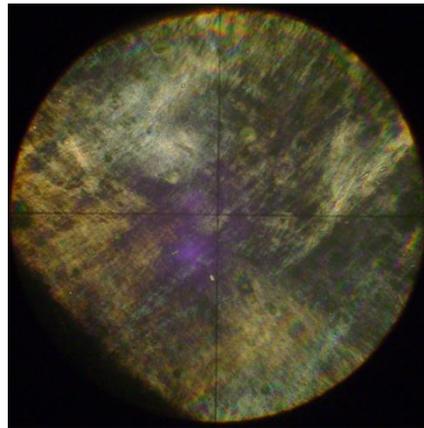


Figura 3.59.- Microfotografía de luz polarizada a temperatura ambiente del gel BF131, 80% peso en agua, imagen a 50X.

CONCLUSIONES

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos se concluye que los hidrogeles con aplicación potencial son aquellos sintetizados a partir de HPC/PAAm debido a que la caracterización con pruebas de hinchamiento mostraron que se obtienen altos porcentajes de hinchamiento por la presencia de la acrilamida en el gel. Dentro de ésta categoría el gel que obtuvo mayor porcentaje de hinchamiento es el gel BG132 (HPC/PAAm 25/75 con 0.18 gDVS/gHPC a pH 12). Los resultados de hinchamiento muestran que se obtienen mayores porcentajes de hinchamiento con la concentración alta de poliacrilamida, esto indica que el poliacrilato aumenta el porcentaje de absorción de agua, ya que es un material altamente absorbente. La concentración de DVS que mejor resultado dio fue la de 0.09 gDVS/gHPC (valor bajo), esto se debió a que la red obtenida no era tan rígida como la de los geles hechos con las otras concentraciones de DVS. El pH alcalino durante la síntesis favoreció grandemente la absorción de agua al catalizar el entrecruzamiento de la HPC (Hinkley, 2003) y al promover el hinchamiento de la poliacrilamida, lo que está en concordancia con la literatura (Katime, 2004). De las tendencias se infiere que la DVS reacciona con el acrilato y el derivado de celulosa, las cantidades altas de DVS conducen a una mayor rigidez de la red, al provocar un entrecruzamiento más alto; sin embargo, esto es diferente al efecto del pH en la red, el pH alcalino cataliza el entrecruzamiento entre el DVS y el derivado de celulosa, lo que aumento el porcentaje de hinchamiento al evitar que el gel se diluya.

Los resultados de FTIR mostraron que los grupos funcionales de los reactivos se encuentran presentes en los geles, para los geles fabricados con PAA los grupos fueron OH, C=O, COC y CH₂; en el caso de la PAAm se encontraron los grupos NH, C=O, CN y CH₂; la HPC aportó los grupos OH, CH₃, CH₂O, COC y CH₂; la HEC causó la aparición de las bandas OH, CH₂, CH₂O y COC. La intensidad de las bandas varía según la concentración del derivado de celulosa y del poliacrilato. La intensidad de las bandas de FTIR varía también con el pH, es mayor en los geles sintetizados con pH alcalino que en el de los geles sintetizados con pH neutro, lo que indica que el pH alcalino durante la síntesis cataliza el entrecruzamiento de la red.

La caracterización con DMA muestran que no hay separación de fases en el gel a base de PAA, pero sí la hay en el gel a base de PAAm; el gel AE111 mostró una T_g y el gel BG132

mostró dos, éste hecho se atribuye a que la MBAm tiene mayor afinidad por el PAA que por el PAAm. La presencia de la Tg concuerda con el hecho de que el FTIR arrojó los grupos NH y OH en la posición de una amida no substituida (Vandebreg, 1980). Los resultados de DMA muestran que el xerogel BG132 tiene un módulo de almacenamiento alto, de 8000 MPa, lo que indica que es muy resistente.

La turbidimetría mostró la aparición de una LCST en todos los casos en agua. La LCST disminuye conforme se incrementa el contenido de HPC, ya que el derivado de celulosa en solución tiene un carácter hidrofóbico al calentar el sistema, un mayor contenido de HPC aumentará la hidrofobicidad del polímero. La LCST disminuye conforme se aumenta el contenido de DVS, ya que de ésta forma se logra una red más entrecruzada y menos hidrofílica. La LCST también disminuye si se aumenta el pH al sintetizar las muestras, de neutro a alcalino, ya que el pH cataliza y aumenta el entrecruzamiento, otros trabajos también muestran una disminución de la LCST con un aumento del pH (Lu, 2002). Si se aumenta la concentración del gel en el solvente se disminuye la LCST porque se tiene más polímero hidrofóbico al calentarse la solución. Cuando la concentración es igual o mayor al 3% peso en agua, aparece una UCST, lo cual no se ha reportado antes en la HPC, esto sucede debido a la interacción de los grupos funcionales de la HPC y la PAAm, si se disminuye la temperatura disminuirá la entropía del sistema y aparecerá la UCST, debido a que se deja de cumplir una de las condiciones para lograr la solubilidad de los polímeros; de ésta forma en concentraciones altas del polímero en agua la “ventana” de solubilidad es pequeña.

La caracterización con AFM mostró la presencia de micelas en la superficie de los geles a escala nano y micrométrica, estas micelas son similares a lo observado por otros investigadores (Arrighi, 2000; Godinho, 2002), se forma durante el secado y sugiere la presencia de una fase termotrópica. La caracterización con AFM muestra la presencia de agujeros en la superficie del gel cuando se sintetizan utilizando la HEC, esto se atribuye a procesos de secado del gel, lo que es similar a lo observado en otros trabajos (Petrov y col, 2006; Petrov y col, 2007), en donde las diferencias en el proceso de secado llevan a diferentes tipos de poros y “arrugas” en la superficie de los geles de HEC.

Los geles sintetizados tuvieron un tamaño en micrómetros en solución; el fenómeno se debe a la dispersión del polímero en el solvente. Los tamaños varían de 3 a 160 e incluso 230 micrómetros. Se obtuvieron los diámetros menores al trabajar con la concentración de 0.18 g

DVS/g derivado de celulosa y al utilizar la concentración intermedia de reactivos, es decir, 50% de poliacrilato y 50% del derivado de celulosa. El pH alcalino usado durante la síntesis disminuye el diámetro de partícula, lo cual concuerda con otros trabajos (Gao, 2001), en éste caso disminuye en 2/3 el tamaño. La DVS regula el tamaño al disminuir el diámetro cuando se agrega, pero la concentración alta de DVS termina por aumentar por el triple el tamaño, éste fenómeno se debe a que la cantidad alta de DVS hace que crezca el tamaño de la red. La red de 50/50 conduce a un menor tamaño de partícula por la interacción de los reactivos. La acidez del PAA revierte la tendencia del entrecruzante. En base a los resultados de diámetro de partícula se concluye de que la hipótesis es parcialmente cierta, ya que con esta técnica de síntesis es posible fabricar geles en micrómetros, pero no en nanómetros.

Los geles forman cristales líquidos en solución con agua. Esto se debe a los grupos mesogénicos de la HPC y a la rigidez que confieren los grupos colgantes de la PAAM, el FTIR mostró la presencia de los grupos metilenos de la HPC en los geles y de los grupos de PAAM. Las mesofases observadas fueron anisotrópica, nemática y colestérica, lo que provocó la presencia de colores iridiscentes al observarse con PLM y de una región color violeta visible a simple vista en el gel BE111.

Los geles adsorben plomo al formar un complejo coordinado con el metal, se obtiene una mayor adsorción a pH ácido al haber más tiempo para la adsorción del metal, ya que el pH ácido del medio ambiente disminuye la velocidad de absorción de agua (Katime, 2004), los coeficientes de la cinética de adsorción así lo confirman. El análisis mediante FTIR mostró la presencia de grupos con exceso de electrones como NH, NH₂, OH, CONH, C=O y C–O–C, éstos grupos tienen la característica de que forman quelatos con los metales pesados de los grupos representativos de la tabla periódica y con los metales de transición, ésta propiedad es muy utilizada en medicina para tratar intoxicaciones por metales tales como U, Pb, Hg, As, etc. Los geles son agentes quelantes dado que algunos absorben grandes cantidades de agua y tienen los grupos funcionales correctos. El UV-Vis demostró la factibilidad de éste proceso, esto tendrá aplicaciones para el tratamiento de aguas y medicina. Los geles insolubles en agua (aquellos sintetizados a pH alcalino) serán apropiados para el tratamiento de aguas residuales por su facilidad para retirarlos del agua tratada; los geles solubles en agua (aquellos sintetizados a pH neutro) serán apropiados para uso médico, ya que su solubilidad facilita el transporte por el cuerpo humano. Los geles absorben más agua a pH ácido porque tienen más

tiempo para adsorber los metales, la cinética del UV-Vis mostró que todos los geles tienen una alta capacidad de adsorción, también muestra que se tiene una alta afinidad entre adsorbente y adsorbado y que el orden de adsorción, según el pH, es el siguiente: ácido > neutro > alcalino, el mejor coeficiente y porcentaje es el ácido, pero las otras condiciones son buenas para la remoción de metales.

La hipótesis es parcialmente cierta, es posible fabricar microgeles, pero no nanogeles a partir de AA, AAc, HEC y HPC.

ANEXO

Anexo A.- Relación de geles sintetizados por combinación de reactivos.

Anexo A.1.- Geles sintetizados en la serie 1, HPC/PAA.

Niveles:	Reactivos (HPC/PAA)	DVS (gDVS/gHPC)	pH			
1	50/50	0.18	7			
2	75/25	0.36	12			
3	25/75	0.09	-			
RunOrder	Fecha de síntesis	C. Reactivos	C. DVS	pH	Nombre	Características
1	1/IX/2006	2	1	1	AF111	P. amarillo
2	11/IX/2006	3	1	2	AG112	P. blancuzco
3	13/IX/2006	1	1	2	AE112	P. am., blando
4	13/IX/2006	1	3	1	AE131	P. am., blando
5	14/IX/2006	3	3	1	AG131	P. am., blando
6	14/IX/2006	2	1	2	AF112	P. blco., blando
7	18/IX/2006	3	2	1	AG121	P. am., blando
8	18/IX/2006	1	2	1	AE121	P. am. oscuro, blando
9	20/IX/2006, 9/IX/2006	2	3	1	AF131, AF231	P. am., blando
10	25/IX/2006	2	3	2	AF132	P. am., blando
11	25/IX/2006	3	2	2	AG122	P. am., blando
12	20/IX/2006	3	2	1	AG221	P. am., blando
13	27/IX/2006	1	2	2	AE122	Polvo blancuzco
14	27/IX/2006	1	2	1	AE221	P. am., blando
15	5/X/2006	2	2	1	AF121	P. am., blando
16	5/X/2006	2	3	2	AF232	P. blco., blando
17	9/X/2006, 1/IX/2006	2	1	1	AF211, AF311	P. am. oscuro, blando
18	16/X/2006	3	3	1	AG231	P. am., blando
19	19/X/2006	1	2	2	AE222	P. amto., blando
20	30/X/2006	3	3	2	AG232	Polvo blanco
21	4/IX/2006	3	1	1	AG111	P. am., blando
22	6/XI/2006	1	3	1	AE231	P. am., blando
23	6/XI/2006	2	3	1	AF331	P. am., blando
24	8/XI/2006	1	3	2	AE132	P. blco., blando
25	8/XI/2006	1	1	2	AE212	P. amto., blando
26	15/XI/2006	1	1	1	AE211	P. am. os., blando
27	15/XI/2006	2	2	1	AF221	P. am. os., blando
28	24/VII/2006, 19/XII/2006	1	1	1	AE311, AE411	P. am. oscuro, blando
29	16/XI/2006, 19/XII/2006	3	2	2	AG222, AG322	P. blco., blando
30	20/XI/2006	2	2	2	AF122	P. blco., blando
31	20/XI/2006	2	1	2	AF212	P. blco., blando
32	22/XI/2006	1	3	2	AE232	Polvo blanco
33	22/XI/2006, 18/XII/2006	3	1	1	AG211, AG311	P. am., blando
34	23/XI/2006	3	3	2	AG332	Polvo blanco
35	23/XI/2006	3	1	2	AG212	Polvo blanco
36	18/XII/2006	2	2	2	AF222,	P. blco., blando
Nota:	am.= amarillo, amto.= amarillento, bl.= blanco, blco.= blancuzco, p.= película, t.= transparente.					

Anexo A.2.- Geles sintetizados en la serie 2, HPC/PAAm.

Niveles:	Reactivos (HPC/PAAm)	DVS (gDVS/gHPC)	pH			
1	50/50	0.18	7			
2	75/25	0.36	12			
3	25/75	0.09	-			
RunOrder	Fecha de síntesis	C. Reactivos	C. DVS	pH	Nombre	Características
1	4/I/2007	2	2	1	BF121	P. am., blando
2	4/I/2007	1	1	1	BE111	P. b., rígido
3	10/I/2007, 11/I/2007	3	1	2	BG112, BG212	P. bl., rígido.
4	10/I/2007	3	3	1	BG131	P. bl., rígido
5	17/I/2007	3	1	1	BG111	P. bl., rígido.
6	17/I/2007	3	2	2	BG122	P. bl., rígido
7	18/I/2007	2	1	1	BF111	P. am., blando
8	29/I/2007	2	1	1	BF211	P. am., blando
9	30/I/2007	1	1	1	BE211	P. bl., blando
10	29/I/2007	1	1	2	BE112	P. blco., blando
11	25/I/2007	2	2	2	BF122	P. bl. a am., blando
12	18/I/2007	2	3	2	BF132	P. bl., blando
13	20/III/2007	2	2	1	BF221	P. am., blando
14	25/I/2007	2	1	2	BF112	P. am., blando
15	24/I/2007	1	2	1	BE121	P. bl., blando
16	31/I/2007	3	3	2	BG132	P. bl., rígido
17	24/I/2007	1	2	2	BE122	P. am., blando
18	20/III/2007	3	1	1	BG211	P. bl., rígido
19	22/III/2007	1	2	1	BE221	P. bl., blando
20	21/III/2007	1	2	2	BE222	P. amto., blando
21	23/I/2007	1	3	2	BE132	P. amto., blando
22	22/III/2007	3	2	2	BG222	P. bl., rígido
23	29/III/2007	3	1	2	BG312	P. bl., rígido.
24	11/I/2007	3	2	1	BG121	P. bl., rígido
25	26/III/2007	1	1	2	BE212	P. blco., blando
26	31/I/2007	1	3	2	BE232	P. bl., blando
27	21/III/2007	2	3	1	BF131	P. amto., blando
28	26/III/2007	2	1	2	BF212	P. am., blando
29	29/III/2007	2	3	1	BF231	P. amto., blando
30	27/III/2007	3	2	1	BG221	P. bl., rígido
31	30/I/2007	3	3	1	BG231	P. blco., rígido
32	2/IV/2007	2	2	2	BF222	P. amto., blando
33	2/IV/2007	2	3	2	BF232	P. amto., blando
34	22/I/2007	1	3	1	BE131	P. bl., rígido
35	3/IV/2007	1	3	1	BE231	P. amto., blando
36	27/III/2007	3	3	2	BG232	P. bl., rígido
Nota:	am.= amarillo, amto.= amarillento, bl.= blanco, blco.= blancuzco, p.= película, t.= transparente.					

Anexo A.3.- Geles sintetizados en la serie 3, HEC/PAA.

Niveles:	Reactivos (HEC/PAA)	DVS (gDVS/gHEC)	pH			
1	50/50	0.18	7			
2	75/25	0.36	12			
3	25/75	0.09	-			
RunOrder	Fecha de síntesis	C. Reactivos	C. DVS	pH	Nombre	Características
1	9/IV/2007	2	3	1	CF131	P. am., blando
2	9/IV/2007	3	1	2	CG112	P. am., blando
3	10/IV/2007	2	2	1	CF121	P. am., blando
4	10/IV/2007	2	2	2	CF122	P. am., blando
5	11/IV/2007	3	3	1	CG131	P. am., blando
6	12/VII/2007	3	3	2	CG132	P. am., blando
7	11/IV/2007	1	2	2	CE122	P. am., blando
8	12/IV/2007	2	1	2	CF112	P. am. a bl., blando
9	16/IV/2007	3	2	1	CG121	P. am., blando
10	16/IV/2007	2	1	2	CF212	P. am., blando
11	12/IV/2007	1	2	1	CE121	P. am., blando
12	17/IV/2007	1	3	2	CE132	P. am., blando
13	17/IV/2007	1	2	1	CE221	P. am., blando
14	18/IV/2007	1	3	1	CE131	P. am., blando
15	18/IV/2007	1	3	1	CE231	P. am., blando
16	12/VII/2007	3	2	2	CG122	P. amto., blando
17	14/VII/2007	3	2	2	CG222	P. amto., blando
18	19/IV/2007	1	1	2	CE112	P. am., blando
19	3/IV/2007	1	1	1	CE111	P. am., blando
20	16/VII/2007	3	3	2	CG232	P. bl. a am., blando
21	19/IV/2007	1	1	1	CE211	P. am., blando
22	20/IV/2007	2	3	2	CF132	P. amto., blando
23	13/VII/2007	3	1	1	CG111	P. am., blando
24	14/VII/2007	3	1	2	CG212	P. amto., blando
25	13/VII/2007	3	3	1	CG231	P. am., blando
26	20/IV/2007	1	3	2	CE232	P. am., blando
27	23/IV/2007	2	1	1	CF111	P. am., blando
28	23/IV/2007	2	3	2	CF232	P. amto., blando
29	24/IV/2007	2	3	1	CF231	P. am., blando
30	24/IV/2007	1	1	2	CE212	P. amto. a bl., blando
31	25/IV/2007	1	2	2	CE222	P. am., blando
32	25/IV/2007	2	2	1	CF221	P. am. oscuro, blando
33	16/VII/2007	3	2	1	CG221	P. am., blando
34	26/IV/2007	2	2	2	CF222	P. am., blando
35	26/IV/2007	2	1	1	CF211	P. am., blando
36	18/VII/2007	3	1	1	CG211	P. am., blando
Nota:	am.= amarillo, amto.= amarillento, bl.= blanco, blco.= blancuzco, p.= película, t.= transparente.					

Anexo A.4.- Geles sintetizados en la serie 4, HEC/PAAm.

Niveles:	Reactivos (HEC/PAAm)	DVS (gDVS/HEC)	pH			
1	50/50	0.18	7			
2	75/25	0.36	12			
3	25/75	0.09	-			
RunOrder	Fecha de síntesis	C. Reactivos	C. DVS	pH	Nombre	Características
1	2/V/2007	3	3	2	DG132	P. amto., rígido
2	30/IV/2007	1	2	1	DE121	P. amto., blando
3	2/V/2007	3	1	1	DG111	P. blco., blando
4	3/V/2007	1	2	2	DE122	P. am., blando
5	3/V/2007	3	1	1	DG211	P. blco., blando
6	5/V/2007	2	2	2	DF122	P. am., blando
7	7/VI/2007	2	1	1	DF111	P. amto., blando
8	5/V/2007	1	3	2	DE132	P. t., blando
9	7/V/2007	1	3	1	DE131	P. blco., blando
10	7/V/2007	1	1	2	DE112	P. am., blando
11	7/VI/2007	2	3	2	DF132	P. am., blando
12	12/VI/2007	1	2	2	DE222	P. am., blando
13	12/VI/2007	1	3	2	DE232	P. am., blando
14	14/VI/2007	3	1	2	DG112	P. t., blando
15	15/VI/2007	2	2	2	DF222	P. am., blando
16	15/VI/2007	2	1	1	DF211	P. am., blando
17	15/VI/2007	2	1	2	DF112	P. am., blando
18	19/VI/2007	2	3	1	DF131	P. amto., blando
19	11/V/2007	3	3	1	DG131	P. amto., rígido
20	19/VI/2007	3	1	2	DG212	P. amto., rígido
21	20/VI/2007	3	2	2	DG122	P. am., t., blando
22	20/VI/2007	2	2	1	DF121	P. t. a am., blando
23	21/VI/2007	2	3	2	DF232	P. am. a bl., blando
24	21/VI/2007	2	2	1	DF221	P. t. a am., blando
25	22/VI/2007	2	1	2	DF212	P. am., blando
26	30/IV/2007	1	1	1	DE111	P. amto., blando
27	22/VI/2007	1	2	1	DE221	P. am., blando
28	26/VI/2007	3	3	1	DG231	P. t., blando
29	26/VI/2007	3	2	1	DG121	P. t., blando
30	25/VI/2007	1	1	1	DE211	P. t., blando
31	25/VI/2007	2	3	1	DF231	P. t., blando
32	11/V/2007	3	3	2	DG232	P. t., blando
33	28/VI/2007	1	3	1	DE231	P. bl. a t., blando
34	28/VI/2007	3	2	1	DG221	P. amto at., blando
35	29/VI/2007	1	1	2	DE212	P. amto., rígido
36	29/VI/2007	3	2	2	DG222	P. bl. a t., blando
Nota:	am.= amarillo, amto.= amarillento, bl.= blanco, blco.= blancuzco, p.= película, t.= transparente.					

Anexo B.- Cálculos de la densidad de entrecruzamiento, v , y masa molar de cadena, M_c .

Para calcular los parámetros v y M_c se siguió la teoría de Flory-Rehner aplicada a los datos experimentales de hinchamiento de la HPC a pH 12 con algunos parámetros tomados de literatura. Según la teoría de Flory-Rehner éstos parámetros se pueden calcular con la ecuación B.1 (Flory y col., 1943, Hinkley y col., 2004, Pinzón, 2002):

$$V_1 n \left[\phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2} \right] + \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2 = 0 \quad \text{B.1}$$

en donde:

V_1 = volumen molar del solvente = 18.1565 cm³/mol (a 30°C),

$n = v$ = densidad de entrecruzamiento,

ϕ_2 = fracción volumen del polímero,

χ = parámetro de interacción polímero-solvente = 0.83,

El parámetro de interacción polímero-solvente para éstas condiciones se fijó en 0.83 (Aspler y col., 1979). La fracción volumen del polímero debe calcularse mediante la ecuación B.2 (Kroschwitz, 1990):

$$\phi_2 = \frac{1}{1 + \frac{W_s \rho_p}{W_p \rho_s}} \quad \text{B.2}$$

En donde:

W_s = peso del solvente en el equilibrio (dato de las pruebas de hinchamiento) = 1.0088 g,

W_p = peso del polímero en el equilibrio (dato de las pruebas de hinchamiento) = 0.2592 g,

ρ_s = densidad del solvente,

ρ_p = densidad del polímero, 1.1 g/cm³ (Samuels, 1969).

M_c se calcula con el cociente de v y ρ_p (Kroschwitz, 1990).

Resolviendo las ecuaciones B.1 y B.2 se obtienen los valores de ϕ_2 , v y M_c , los cuales son:

$\phi_2 = 0.18868$,

$v = 0.00095452$ mol/g,

$M_c = 1.1524$ kg/mol.

Anexo C.- Determinación de las dimensiones de un polímero por dispersión de luz.

Cuando un rayo de intensidad I_0 pasa a través de un medio es debilitado por absorción y dispersión. Cuando la frecuencia y la fase de la luz dispersada es la misma que la de la luz incidente la dispersión es elástica o coherente. Los movimientos brownianos y la difusión de la dispersión de las macromoléculas hacen que el espectro de frecuencia de la luz dispersa cambie (movimiento Doppler), esto se llama “dispersión de luz cuasi elástica” o “espectroscopia de dispersión de luz”. Los rayos primario (incidente) y secundario (luz dispersa) se distinguen por su intensidad, dirección de propagación y polarización (Schröder, 1989).

La turbidez, τ , de un polímero en solución se correlaciona con sus propiedades. La τ se calcula directamente del radio de Rayleigh o con un aparato, en éste caso los datos de τ son reportados por un espectrofotómetro que también guarda los datos de la intensidad de la luz. La turbidez se define como (Flory, 1950):

$$\tau = I/I_0 \quad \text{C.1}$$

en donde,

τ = turbidez,

I = intensidad del rayo después de atravesar el medio,

I_0 = intensidad del rayo incidente.

En los casos en los cuales la turbidez cambia con el tiempo se debe utilizar una corrección. La turbidez de un polímero varía por cambios en dilución o por una separación de fases (Schröder, 1989). La turbidez se debe corregir con las ecuaciones C.2 (Flory, 1950) y C.3 (Schröder, 1989):

$$\tau^0 x = \frac{I_0 - I}{I_0} \quad \text{C.2}$$

en donde,

τ^0 = turbidez corregida,

x = distancia x que recorre el rayo.

$$\tau^0 = \frac{\tau}{1 - \gamma} \quad \text{C.3}$$

$$\gamma = \frac{V_0}{V_0 + V_{Pr}} \quad \text{C.4}$$

en donde,

τ^0 = turbidez corregida,

γ = precipitabilidad, que se define como,

V_0 = volumen de la muestra,

V_{Pr} = volumen del precipitante.

Dado que no se añadió durante la experimentación ningún precipitante se prefiere la fórmula C.2 para la realización de los cálculos con los datos obtenidos por el turbidímetro. Los cálculos de turbidez deben hacerse con concentraciones de polímero muy pequeñas, de manera que la interacción entre las partículas sea despreciable.

Partículas de tamaño menor que la longitud de onda. Cuando las partículas son menores que la longitud de onda del rayo de luz la turbidez y el radio de Rayleigh se relacionan con la ecuación C.5:

$$\tau^0 = \frac{(16\pi/3)R_\theta^0}{1 + \cos^2\theta} \quad \text{C.5}$$

en donde,

R_θ^0 = Radio de Rayleigh.

El radio de Rayleigh se expresa mediante las ecuaciones C.6 y C.7:

$$R_\theta^0 = K^*(1 + \cos^2\theta)Mc \quad \text{C.6}$$

$$R_\theta^0 = K^*(1 + \cos^2\theta)NM^2/VN \quad \text{C.7}$$

en donde,

c = concentración en gramos/cc,

M = peso molecular,

N = número de Avogadro,

V = volumen,

K^* = constante óptica, que se define como:

$$K^* = (32\pi^3/3\lambda^4N)\tilde{n}_0^2(d\tilde{n}/dc)_0^2 \quad \text{C.8}$$

en donde,

\tilde{n}_0^2 = índice de refracción del solvente, en éste caso agua = 1.34238 (interpolado de las tablas proporcionadas por IAPWS, 1997),

λ = longitud de onda del rayo incidente (670 nm),

$d\tilde{n}/dc = \nu$ = incremento del índice de refracción del polímero.

Para un copolímero ν se calcula mediante la fórmula C.9:

$$\nu = w_A \nu_A + w_B \nu_B \quad \text{C.9}$$

en donde,

w_A = fracción peso del polímero A,

ν_A = incremento del índice de refracción del polímero A,

w_B = fracción peso del polímero B,

ν_B = incremento del índice de refracción del polímero B.

Los valores de n para el PAA, la PAAm, la HPC y la HEC se encuentran reportados en el libro “Manual de los Polímeros” (Brandrup, 1999).

Partículas de tamaño menor que la longitud de onda. La mayoría de los polímeros presentan tamaños mucho mayores que cientos de Ångstroms o más. En éste caso el radio de Rayleigh se expresa mediante la ecuación C.10:

$$R_\theta^0 = 2K^* \bar{M}_w c \quad \text{C.10}$$

en donde,

\bar{M}_w = peso molecular promedio peso.

Alternativamente, la turbidez se calcula mediante la ecuación C.11:

$$\tau^0 = (8\pi/3)R_\theta^0 \quad \text{C.11}$$

La constante óptica se calcula mediante la ecuación C.8.

Para partículas grandes, las cuales usualmente están presentes e las dispersiones poliméricas, se tiene la siguiente expresión para τ (Schröder, 1989):

$$\tau = n\pi r^2 K \quad \text{C.12}$$

en donde,

n = número de partículas por mL.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- Allen, P. E. M., Bennett, D. J., Williams, D. R. G., *Eur. Polym. J.*, 28, 347 (1992).
- Arrighi V., Cowie J. M. G., Vaqueiro P., *Macromolecules*, 35(19), 7354 – 7360 (2000).
- Aspler, J. S., Gray, D. G., *Macromolecules*, 12(4) 562 – 566 (1979).
- Bae, Y. H., Okano, T., Kim S. W., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(6) 923 – 936 (1990).
- Beck, L. R., Cowsar, D. R., Lewis, D. H., Gibson, J. W., Flowers, C. E., *American Journal of Obstet. Gynecology*, 135(3), 419 – 426 (1979).
- Bergmann, R., Sundelöf, L. O., *Eur. Polym. J.*, 13, 881 (1977).
- Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., *Polymer Handbook*, 4a edición, Ed. John Wiley and Sons Inc., P. VI-198 (1999).
- Bruck, S. D., *Biomater. Med. Devices, Artif. Org.*, 1, 79 (1973).
- Brunton L. L., Lazo J. S., Parker K. L., *Las bases farmacológicas de la Terapéutica*, 11ª edición, Ed. McGraw-Hill, Cd. de México (2007).
- Carothers, W. H., *Journal of the American Chemical Society*, 51, 2548 (1929).
- Castro-Guerrero, C. F., Morales-Cepeda, A., Rivera-Armenta, J., Mendoza-Martínez, A., Álvarez-Castillo, A., *e-Polymers*, 147, 1–8 (2008).
- Chatterj, P. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 401 (1990).
- Chang, R., *Química*, 7ª Edición, Ed. McGraw-Hill, p. 648 (2003).
- Del Ángel-Sánchez, T. J., *Tesis de Maestría en Ingeniería Química*, I. T. C. M. (2007).
- Drummond, C. J., Albers, S., Furlong, D. N., *Colloids Surface*, 62, 75 (1992).
- Dumitru, S., *Polysaccharides*, 2ª edición, Ed. Marcel Dekker: New York, pp 29 – 400 (2005).
- Estrada, R. F., Álvarez-Gayosso, C., Castaño, V. M., *e-Polymers*, 54, 1–6, (2002).
- Feng, X. D., Guo, X. Q., Qiu, K. Y., *Makromol. Chem.*, 189:77 – 83 (1988).
- Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Ed. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., (1953)
- Flory, P. J., Leonard, W. J., *Journal of the American Chemical Society*, 87:10 2102 – 2108 (1965).
- Flory, P. J., Rehner, J., *The Journal of Chemical Physics*, 11(11) 512 – 520 (1943).

-
- Gao, J., Haider, G., Lu, X., Hu, Z., *Macromolecules*, 34(7) 2242 – 2247 (2001).
 - Gaona-Corral, L. A., Moreno-Torres, M. P., Espinosa, A., Katime, I., “Síntesis de Hidrogeles de Base Acrílica Mediante Polimerización en Emulsión Inversa”, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol. 3(1) (2002).
 - Gillespie, R. J., Humphreys, D. A., Baird, N. C., Robinson, E. A., Química, Ed. Reverté, pp 1004–1007 (1990).
 - Gipstein, E., Wellisch, E., *Journal of Applied Polymer Science*, 17(9) 2783 – 2790 (1973).
 - Gipstein, E., Wellisch, E., *Journal of Applied Polymer Science*, 17(11) 3553 (1973).
 - Godinho M. H., Fonseca J. G., Ribeiro A. C., Melo L. V., Brogueira P., *Macromolecules*; 35(15); 5932 – 5936 (2002).
 - Gómez-Carracedo, A., Álvarez-Lorenzo, C., Gómez-Amoza, J. L., Concheiro, A., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73(2) 587 – 596 (2003).
 - González, N., Vadillo, I., Blanco, M. B., Trigo, R. M., y Teijón, J. M., *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 1, 79, (1992).
 - Goodman, L. S., Gilman, A., *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 4^a, 5^a y 6^a ediciones, Ed. Mcmillan Co. (1970, 1975, 1980).
 - Guo, X. Q., Qiu, K. Y., Feng, X. D., *Scientia Sinica*, B 30(9), 897 (1987).
 - Gupta, M. K., Bansil, R., *Polymer. Preprints. (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 22(2), 375 (1981).
 - Hatakeyama, T., Quinn, F. X., *Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Ed. John Wiley & Sons (1994).
 - Hinkley, J. A., Gehrke, S. H., “Tensile Properties of a Cellulose Ether Hydrogel”, NASA Langley Technical Reports Server, PP 1 – 19 (2003).
 - Hinkley, J. A., Morgret, L. D., Gehrke, S. H.; *Polymer*, 45, 8837 – 8843 (2004).
 - Ilmain, F., Tanaka, T., Kokufuta, E., *Nature*, 349, 6308, 400 (1991).
 - International Association for the Properties of Water and Steam, “Release on the Refractive Index of Ordinary Water Substance as a Function of Wavelength, Temperature and Pressure”, Release the meeting in Erlangen, Alemania, pp 1 – 7 (1997).
 - Janáček, J., Stoy A. y Stoy V., *Journal of Polymer Sci. Polym. Symp.*, 53, 299 (1975).

-
- Katime, I., Katime, O., Katime, D.; Los materiales inteligentes de este milenio. Los hidrogeles macromoleculares: Síntesis, propiedades y aplicaciones, Bilbao Universidad del País Vasco: Bilbao, pp 336 – 340 (2004).
 - Katime, I., Puig, J. E., Mendizábal, E., “Hidrogeles Poliméricos para Uso Médico”, *Revista Universidad de Guadalajara*, Número 14 (1999).
 - Kawazoe, K., *Kyuchaku*; Nikkan-Kogyoshinbunsha: Tokyo, p 20 (1957).
 - Klemm, D., Philipp, B., Heinze, Th., Heinze, U., Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Ed. Wiley-VCH; Vol 2, 234 – 249 (2001).
 - Kroschwitz, J. I., *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed. John Wiley & Sons, pp 121–137, 213–216, 547–555, 1066–1068 (1990).
 - Kudella, V., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2a. ed. 7, 783 (1987).
 - Lee, P. I. J., *J. Controlled Release*, 2, 277 (1985).
 - Liu, S., Weaver, J. V. M., Tang, Y., Billingham, N. C., Armes, S. P., Tribe, K., *Macromolecules*, 35(16) 6121–6131 (2002).
 - Lu, X., Zu, Z., Schwartz, J., *Macromolecules*, 35(24) 9164 – 9168 (2002).
 - Luzardo-Álvarez, A., Otero-Espinar, F. J., Blanco-Méndez, J.; “Elaboración de Hidrogeles de Ácido Poliacrílico. Estudios Preliminares de Hinchamiento”, VI Congreso de la Sociedad Española de Farmacia Industrial y Galénica, Tecnología Farmacéutica, PP 103 – 105 (2003).
 - Macdonald, R., *Liquid Crystals-Fascinating State of Matter or “Soft is beautiful”*, Instituto Óptico de la Universidad Técnica de Berlín (1998).
 - Macioce, P., *Journal of Sound and Vibration*, 101 (2003).
 - Martínez-Vázquez, N. L., Tesis de Maestría en Polímeros, I. T. C. M. (2006).
 - McPhillips, H., Craig, D. Q. M., Freely, L. C., *International Journal of Pharmaceutics*, 192, 21 (1999).
 - Minamisawa, H., Arai, N., Okutani, T., *Anal. Chim. Acta*, 398, 289 (1999).
 - Minamisawa, H., Arai, N., Okutani, T., *Anal. Chim. Acta*, 378, 279 (1999).
 - Minamisawa, M., Minamisawa, H., Yoshida, H., Takai, N., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 5605 – 5611 (2004).
 - Morrison, R. T., Boyd, R. N., *Química Orgánica*, 5ª edición, Ed. Pearson Educación (1998).

-
- Nava-Diguero, P., Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, I. T. C. M. (2007).
 - Nyamweya, N., Hoag, W., *Pharmaceutical Research*, 17, 625 (2000).
 - Odian, G., Principles of Polymerization, 3a edición, Ed. John Wiley & Sons Inc. (1991).
 - Park, J. S., Park, J. W., Ruckenstein, E., *J. Appl Polymer Sci*, 42, 4271 – 4280 (2000).
 - Patterson, D., *Macromolecules*, 2(6) 672 – 677 (1969).
 - Pedley, D. G., Skelly, P. J., Tighe, B. J., *British Polymer Journal*, 12, 99 (1980).
 - Perkin–Elmer, *Application Note, Thermal Analysis*, 007771A_01 (2007).
 - Petrov, P., Petrova, E., Stamenova, R., Tsvenatov, C. B., Riess, G., *Polymer*, 47, 6481 – 6484 (2006).
 - Petrov, P., Petrova, E., Tchorbanov, B., Tsvenatov, C. B., *Polymer*, 48, 4943 – 4949 (2007).
 - Picker, K. M., Hoag, S. W., *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91, 342 (2002).
 - Pinzón, N., Espinoza, A., Perillo, J., Hernáez, E., Katime, I., *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 3(2), 38 – 54 (2002).
 - Ratner, B. D. y Hoffman, A. S., “Hydrogels for Medical and Related Applications”. Editor J. D. Yrade, ACS Symposium Series (1976).
 - Refojo, M. F., *Rev. Plast. Moder.*, 369, 327 (1987).
 - Ross-Murphy, S. B., y McEvoy, H., *Polym. J.*, 18, 2 (1986).
 - Samuels, R. J., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 7, 1197 (1969).
 - Schaller, J., Heinze, Th., *Macromolecular Bioscience*, 5, 58–63 (2005).
 - Schröder, E., Müller, G., Arndt, K.-F., Leitfaden der Polymercharakterisierung, Ed. Carl Hanser Verlag, 53–71, 151–165, 296–332 (1989).
 - Stenekes, R. J. H., Hennink, W. E., *Polymer*, 41, 5563 – 5569 (2000).
 - Tanaka, T., *Scientific American*, 244(1), 110 (1981).
 - Tanaka, T., Hocker, L., Benedek, G. B., *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1636 (1980).
 - Tighe, B. R., *British Polymer Journal*, 18, 8 (1986).
 - U.S. 4189370, Assignee, Societe Sebia, inv.: E. Boschetti; *Chem. Abstr*, 93, 4104631 (1980).
 - U. S. Food and Drug Administration, *Code of Federal Regulations*, Título 21, parte 21CFR172.870, Rockville, MD., (Octubre 1981).

-
-
- Vandeborg J. T.; Anderson D. G.; Duffer J. K.; Julian J. M.; Scott R. W.; Sutliff T. M.; Vaicks M. T.; *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry*; Federation of Societies for Coatings Technology; pp 1 – 6, 24 – 48, 59 – 65, 171, (1980).
 - Werbowyj, R. S., Gray, D. G., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 34:4, 97 – 103 (1976).
 - Werbowyj, R. S., Gray, D. G., *Macromolecules*, 13(1), 69–73 (1980).
 - Wichterle, O. y Limm, D., *Nature*, 185, 117 (1960).
 - Willard, H., Merrit, L., Dean, J. A., Settle, F. A., *Métodos instrumentales de análisis*, 7ª edición, Gpo. Editorial Iberoamericana (1988).
 - Woodward, A. E., *Atlas of Polymer Morphology*, Ed. Hanser Publishers (1989).
 - Yolles, S., Morton, J. F., Sartori, M. F., *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 17, 4111 – 4113 (1979).