



# **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CD. MADERO**



## **DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



### **“CINÉTICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES DE HIDROXIPROPILCELULOSA Y POLI(ACRILATOS)”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:  
ING. JUAN CARLOS GARCÍA CRUZ**

**ASESOR:  
DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA**



# **INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CD. MADERO**



## **DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



### **“CINÉTICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES DE HIDROXIPROPILCELULOSA Y POLI(ACRILATOS)”**

#### **TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

**ING. JUAN CARLOS GARCÍA CRUZ**

ASESOR:

**DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA**

MIEMBROS DEL JURADO:

PRESIDENTE:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA	I. T. C. M.
SECRETARIO:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA	I. T. C. M.
VOCAL:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR	I. T. C. M.
SUPLENTE:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA	I. T. C. M.

CD. MADERO, TAM., MÉX.

JUNIO 2009

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



SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



Cd. Madero, Tam. a **04 de Junio de 2009**

OFICIO No.: U1.463/09  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. JUAN CARLOS GARCÍA CRUZ  
PRESENTE**

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

**“CINÉTICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES DE HIDROXIPROPILCELULOSA Y POL (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*  
**M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO  
JEFA DE LA DIVISIÓN**

c.p. Archivo

MYCHC HEDAS 'aygc'



---

## DEDICATORIA

*A Dios Nuestro Señor, por darme fuerza, vida y salud, por haberme permitido concluir este reto y por guiarme en todo momento.*

*A mi mamá Teresa de Jesús Rodríguez (†) que aunque ahora no esta a mi lado me ha guiado desde el cielo y dado la fortaleza que he necesitado para superar todo reto y a mi papá Edilberto García 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 María Guadalupe, Carmen Julia, Martha Leticia, Claudia Josefina, Ana Laura, Víctor Manuel y Edilberto por estar junto a mí y por alegrarme mi vida.*

*A mi hermosa novia Esther Serna que desde siempre me ha brindado su cariño, la confianza, el apoyo, consejos y palabras de aliento para derrotar aquellos retos que han salido en el camino.*

*A todos mis sobrinos que con solo verlos me contagian la energía que irradian por todos lados; el apoyo, alegrías y la confianza que me han tenido. Y también a mis sobrinos nietos que son una nueva generación de risas, alegría y han llegado a iluminar aun más nuestras vidas.*

---

---

## *A G R A D E C I M I E N T O S*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada con el número de registro 210322. Proyecto apoyado por la DGEST clave 829.08-P.*

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

*A la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala por la ayuda, el tiempo y los conocimientos prestados para este trabajo.*

*Al Dr. José Luis Rivera Armenta por su ayuda y el tiempo brindado y por su amistad.*

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

*A los maestros de la D. E. P. I.: M. C. Martina Martínez Martínez, M. C. Yolanda Chávez, Dr. Hugo de Alva Salazar,, Dra. Rebeca Silva, Dr. Ricardo García, Dra. Ana María Mendoza, Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz, Dr. Aarón Melo Banda por la amistad y todos los conocimientos brindados.*

---

---

*A mis amigos y compañeros de toda la carrera Armando Barrón, Elizabeth Hernández, Juan J. Cervantes, Hainan Castillo, Mayda Lam, Víctor Arturo Reyes (Vico), José Luis Reta, Carlos Castro, Jorge Cervantes, Juan Vicente (Chente) por su amistad, ayuda y todos aquellos momentos que hemos compartido.*

*A José Omar Azueta gran compañero y amigo de licenciatura que desde donde se encuentra trabajando siempre tuve su apoyo moral y palabras de aliento para seguir adelante con la realización de este trabajo.*

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

---

## **RESUMEN**

Los hidrogeles son polímeros que pueden retener y ceder agua, aumentando su volumen al absorberla, a la vez que mantienen su forma; estos tienen una gran cantidad de aplicaciones. Por ejemplo, en medicina se utilizan en prótesis, en farmacéutica para la liberación en forma controlada de medicamentos, así como en la agricultura como medio para la retención de agua para plantas. Como en la actualidad se están desarrollando materiales que sean biodegradables, en este trabajo se sintetizaron dos series de geles, a partir de dos materiales sintéticos que son el poli (ácido acrílico) (PAA) y la poli(acrilamida) (PAAm); incorporando un derivado de celulosa, la hidroxipropilcelulosa (HPC). Los geles de HPC/PAA y HPC/PAAm fueron sintetizados utilizando como iniciador el persulfato de amonio (APS) y como co-catalizador la tetrametiletildiamina (TEMED) teniendo como entrecruzantes a la metilbisacrilamida (MBAm) y la divinilsulfona (DVS). Las cantidades de APS, TEMED y MBAm se mantuvieron constantes mientras que la DVS, cantidades de monómeros y el pH de reacción se varió para observar su influencia en las pruebas de hinchamiento.

Las películas fueron caracterizadas por medio de espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía de fuerza atómica (AFM). Se evaluó el grado y la cinética de hinchamiento. El grado de hinchamiento se realizó a tres diferentes temperaturas (30, 40 y 50°C) y tres pH's (ácido, básico y neutro) reflejando que a temperaturas superiores de 30°C y en un medio básico los hidrogeles tienen un mayor grado de hinchamiento. Los espectros de FTIR mostraron que se encuentran presentes los grupos funcionales de los monómeros utilizados en la síntesis de los geles de HPC/PAA y HPC/PAAm. En el estudio por AFM se observó la formación de lamelas en los geles a base de HPC/PAAm mientras que éstas no se presentaron en los geles de HPC/PAA debido a que el hinchamiento no fue tan considerable como los de HPC/PAAm.

---

El estudio cinético mostró que en ambas series para tiempos iniciales, la cinética de primer orden muestra resultados anómalos, teniendo que el proceso de difusión y relajación de tensiones en las cadenas ocurren al mismo tiempo; y para tiempos más largos siguen una cinética de segundo orden.

---



## **ABSTRACT**

Hydrogels are polymers that can absorb and desorb water, getting bigger while absorbing water and keeping their shape, they have many applications to make prosthesis in medicine, to release medicaments in controlled form in pharmaceutical, furthermore to create retaining water system for plants in agriculture, just by naming some applications. Nowadays it's making new materials that are being degradable, in this research it was synthesized two different gels; Poly(acrylic acid) (PAA) and Polyacrylamide (PAAm) were the synthetic material and the hydroxypropylcellulose was the cellulose derivative.

The HPC/PAA and HPC/PAAm were prepared by initiator using ammonium persulfate (APS) as initiator and tetramethylethylenediamine (TEMED) as co-catalyst and crosslinkers were methylenebisacrylamide (MBAm) for PAA and PAAm and divinylsulfone (DVS) for HPC. The amount of APS, TEMED and MBAm were kept constant and modifying the amount of DVS, concentration of monomer and the pH of reaction was of 7 and 12 to evaluate influence in the swelling test. The films were characterized by means of infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM). The swelling degree and the swelling kinetic measurements were determined to swelling degree of gels was carryout varying the temperature (30, 40 and 50°C) and the pH (acidic, basic and neutral); experimental results showed as the temperature is upper than 30°C with a pH basic the swelling percentage increase, due these conditions the highest swelling values were obtained.

By means of FTIR it was possible to identified main functional groups in gels HPC/PAA and HPC/PAAm synthesized. In the AFM studied was observed some lamellae were formed on the hydrogel surface while in the HPC/PAA was not observed because in the swelling test it was not considerable the swelling percentage like HPC/PAAm. The kinetics study shows in both series at initial time, a first order kinetics shows anomalous, revealing that the process of diffusion and relaxation of the chains tension happen at the same time, and for times longer follow a second order kinetics.

---

---

**ÍNDICE**

	PÁG.
INTRODUCCIÓN.	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO.	4
1.1 Importancia de los hidrogeles.....	4
1.2 Generalidades sobre los hidrogeles.....	7
1.2.1 Hidrogeles sensibles.....	10
1.2.2 Hidrogeles sensibles al pH.....	11
1.2.3 Hidrogeles sensibles a la temperatura.....	12
1.2.4 Hidrogeles sensibles a otros estímulos.....	13
1.3 Hinchamiento.....	15
1.3.1 Teoría del hinchamiento.....	17
1.4 Características de los componentes del hidrogel preparado.....	19
1.4.1 Polímeros naturales.....	19
1.4.2 La celulosa y sus derivados.....	22
1.4.2.1 Hidroxipropilcelulosa.....	24
1.4.2.2 Ácido acrílico.....	25
1.4.2.3 Acrilamida.....	27
1.5 Antecedentes.....	29

---

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.....	35
2.1 Reactivos y sustancias.....	35
2.2 Preparación del hidrogel de hidroxipropilcelulosa/poli (ácido acrílico).....	37
2.3 Preparación del hidrogel de hidroxipropilcelulosa/poli acrilamida.....	38
2.4 Pruebas de hinchamiento.....	38
2.5 Cinética de hinchamiento.....	40
2.6 Caracterización de las películas.....	40
2.6.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. ....	40
2.6.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	42
2.6.3 Microscopía de Fuerza Atómica.....	43
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	45
3.1 Materiales estudiados.....	45
3.2 Prueba de hinchamiento.....	48
3.3 Estudio cinético.....	56
3.4 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo.....	59
3.5 Caracterización por microscopía de fuerza atómica.....	67
3.6 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido.....	73
CONCLUSIONES.....	76
BIBLIOGRAFÍA.....	78

---

**ÍNDICE DE TABLAS**

TABLA	CONTENIDO	PAG.
1.1	Ejemplos de posibles estímulos ambientales y respuestas de los biomateriales poliméricos.....	11
1.2	Grupos sensibles a los cambios de pH.....	12
1.3	Factores que influyen en el hinchamiento de los polímeros.....	13
2.1	Relación de grupos funcionales y su posición en el FTIR.....	42
3.1	Formulación del hidrogel sintetizado con HPC/PAA.....	46
3.2	Formulación del hidrogel sintetizado con HPC/PAAm.....	47
3.3	Geles seleccionados para las pruebas de hinchamiento a 40 y 50°C.	48
3.4	Geles seleccionados para las pruebas de hinchamiento a 40 y 50°C.	48
3.5	Influencia de la cantidad de entrecruzante (DVS) en el porcentaje de hinchamiento.....	56
3.6	Valores de n y k a diferentes temperaturas para las muestras de HPC/PAA (hinchamiento con solución básica).....	57
3.7	Valores de n y k a diferentes temperaturas para las muestras de HPC/PAA (hinchamiento con solución ácida).....	57
3.8	Valores de n y k a diferentes temperaturas para las muestras de HPC/PAA (hinchamiento con solución neutra).....	58
3.9	Valores de n y k a diferentes temperaturas para las muestras de HPC/PAAm (hinchamiento con solución básica).....	58
3.10	Valores de n y k a diferentes temperaturas para las muestras de HPC/PAAm (hinchamiento con solución ácida).....	59

---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

FIGURA	CONTENIDO	PÁG.
1	Estado colapsado e hinchado de una red polimérica.....	16
1.1	Estructura de la celulosa.....	23
1.2	Fórmula de la hidroxipropilcelulosa.....	24
1.3	Fórmula química del ácido acrílico.....	26
1.4	Estructura química del poli (ácido acrílico).....	26
1.5	Estructura de la acrilamida.....	28
1.6	Esquema que representa los puentes de hidrógeno entre la hidroxipropilcelulosa (HPC) y poli (ácido acrílico) (PAA).....	33
1.7	Distribución de radio hidráulico (f(Rh)) de las nano partículas del complejo de HPC/AA a un pH de 3.2.....	33
2.1	Equipo para FTIR modelo SPECTRUM ONE marca Perkin Elmer.	41
2.2	Equipo Perkin Elmer modelo DIAMON para DSC.....	43
2.3	Microscopio de fuerza atómica marca VEECOO di CP II.....	44
3.1	Efecto de la temperatura en la muestra AE211 previamente hinchada en un medio básico.....	49
3.2	Efecto de la temperatura en la muestra AE112 previamente hinchada en un medio básico.....	50
3.3	Efecto de la temperatura en la muestra AE321 previamente hinchada en un medio ácido.....	51
3.4	Efecto de la temperatura en la muestra BG111 hinchada en un medio básico.....	52
3.5	Efecto de la temperatura en la muestra BG212 hinchada en un medio ácido.....	53

---

3.6	Comparación del efecto de la temperatura de la muestra BG232 hinchada a) en un medio ácido, b) en un medio básico y c) en un medio neutro.....	55
3.7	Espectro IR de la muestra BG111.....	60
3.8	Espectro de la muestra BG212.....	61
3.9	Espectro de la muestra BE212 previamente hinchada en una solución neutra y temperatura de 50°C.....	62
3.10	Espectro de la muestra BG232 hinchado a temperatura de 40°C dentro de una solución neutra.....	63
3.11	Espectro IR de la muestra AE211 la cual fue previamente hinchada con una solución básica en una temperatura de 30°C....	64
3.12	Espectro IR de la muestra AF21 la cual se realizo el hinchamiento en una solución básica y temperatura de 40°C.....	65
3.13	Espectro IR de la muestra AE211 previamente hinchada en una solución con pH 10 y temperatura de 50°C.....	66
3.14	Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) topografía en dos dimensiones, b) mediciones de la superficie y c) topografía en tres dimensiones de la muestra BG212 hidrogeles previamente hinchadas a temperatura de 30°C y pH = 10.....	67
3.15	Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) topografía en dos dimensiones y mediciones de la superficie b) y c) topografía en tres dimensiones de la muestra BG111 hidrogeles previamente hinchadas a temperatura de 30°C y pH = 10.....	68

---

3.16	Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) y b) topografía en dos dimensiones y mediciones de la superficie; c) topografía en tres dimensiones de la muestra BG232 hidrogeles previamente hinchadas a temperatura de 40°C y pH = 4.....	69
3.17	Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) y b) topografía en dos dimensiones y mediciones de la superficie; c) topografía en tres dimensiones del xerogel BG232 previamente hinchado a temperatura de 40°C y pH = 7.....	70
3.18	Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) y b) topografía en dos dimensiones y mediciones de la superficie; c) topografía en tres dimensiones del xerogel BG232 previamente hinchadas a temperatura de 50°C y pH = 7.....	71
3.19	Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) y b) topografía en dos dimensiones y mediciones de la superficie; c) topografía en tres dimensiones de la muestra BG232 hidrogeles previamente hinchadas a temperatura de 50°C y pH = 4.....	72
3.20	Termograma de la muestra AE211 después del hinchamiento que fue realizado a pH 4 y T 40°C.	74
3.21	Termograma de AE211 después del hinchamiento realizado a pH 10 y 30°C.	74
3.22	Termograma de la muestra BG212 después del hinchamiento que se realizó a pH 7 y 50°C.	75

## INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales y con propiedades deseables para aplicaciones potenciales tecnológicas, ha generado en los últimos años una gran cantidad de investigaciones. En los últimos años se ha incrementado el interés en materiales del tipo de hidrogel en áreas como la farmacéutica, medicina, biotecnología y la química de los alimentos (Bajpai, 2000). Así, como la preocupación hacia mantener más limpio el medio ambiente está provocando que se busque el desarrollo de nuevos materiales que sean biodegradables.

Una manera de fabricar materiales biodegradables a partir de materiales que provengan de la naturaleza, ya sea de materiales naturales o de derivados de ellos. Al usar materiales naturales las bacterias y animales que componen el entorno natural los degradan alimentándose de ellos. Es posible fabricar hidrogeles biodegradables a partir de un material sintético y uno natural o derivado de uno natural, de esta forma se aprovechan las propiedades de ambos. Una forma de mejorar las propiedades de los geles es entrecruzar sus componentes mediante un agente entrecruzante, lo cual le dará una mayor resistencia física y mecánica y probablemente mejorará la propiedad principal de los geles, el hinchamiento o absorción de agua. A su vez los componentes del hidrogel actuarán como soluble en agua, hidrofílico e insoluble en agua, hidrofóbico; esto hará que el gel absorba agua sin llegar a diluirse en ella.

La descripción más conocida para un hidrogel es que son materiales poliméricos entrecruzados que pueden ser naturales o sintéticos, que se caracterizan por su extraordinaria capacidad de absorber y ceder agua hinchándose en el proceso formando materiales blandos y elásticos. Estas propiedades fisicoquímicas de los hidrogeles dependen de una serie de parámetros a saber, como son, composición química, grado de entrecruzamiento, presencia de grupos funcionales, temperatura y variedad de solventes que se utilicen, entre otros.



La hidroxipropilcelulosa (HPC) es un material derivado de la celulosa obtenido a partir de la reacción entre la celulosa y el óxido de propileno. Es un material blanco de olor semejante al azúcar y que tiene forma de polvo. Debido a que es derivado de la celulosa y a su parecido con la glucosa puede ser aprovechado por organismos que digieran celulosa como bacterias y es biodegradable. Esto la hace idónea para usarla con materiales sintéticos para conferirles un cierto grado de degradabilidad. La HPC se entrecruza usando divinil sulfona (DVS).

Diversos estudios se han hecho usando el ácido acrílico para utilizarlo como monómero en la fabricación de hidrogeles de poli(ácido acrílico) (PAA). A pesar de que el monómero es muy peligroso al polimerizarse pierde sus riesgos y se hace un material tolerable para uso médico. Se han hecho estudios con PAA para hidrogeles, uno de ellos usando diversos fármacos para la posterior liberación controlada de ellos. Para aumentar las propiedades de los geles de PAA se entrecruza con N,N'-metilenbisacrilamida (N,N'-MBAm).

Por otra parte la poli(acrilamida) (PAAm) es un polímero reticulado que conserva su naturaleza hidrofílica y puede absorber una gran cantidad de agua y aumentar su volumen. Algunas ventajas que presentan los hidrogeles con presencia de acrilamida es que son químicamente inertes, transparentes y estables en un amplio rango de pH y temperatura. Estudios recientes acerca de dichos hidrogeles indican que poseen adecuadas características físicas y químicas como son, resistencia a la tensión, una buena elongación y muy buena capacidad de hinchamiento (Tanaka, 2002)

En este trabajo se determinó la cinética de hinchamiento de dos películas con concentraciones diferentes una de hidroxipropilcelulosa con poli(ácido acrílico); y la otra con Hidroxipropilcelulosa con poli(acrilamida), estos dos materiales absorbentes con una cierta biodegradabilidad, con la finalidad de aprovechar las características que le infiere cada una de las materias primas. Se realizaron pruebas de

hinchamiento a los dos geles sintetizados a diferentes temperaturas (30, 40 y 50°C) y pH's diferentes (pH 4, pH 10 y pH 7) con el propósito de determinar el efecto que estos dos factores tengan sobre el grado de hinchamiento en los geles.

Posteriormente se caracterizaron después de las pruebas de hinchamiento por medio de espectroscopia infrarroja y AFM para determinar si mantienen la misma composición química después del hinchamiento, es decir, que si existen los grupos funcionales característicos de cada materia prima y ver si hay alguna irregularidad en su superficie, respectivamente.

# CAPÍTULO I

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Importancia de los hidrogeles

Una de las principales propiedades de los hidrogeles es la biocompatibilidad, que hace referencia al grado de tolerancia del cuerpo o materia viva a la presencia del material. Ventajas que presentan los hidrogeles para ser usados como biomateriales:

- Fácil extracción de las impurezas por difusión a las aguas de lavado
- Compatibilidad con los tejidos
- Inalterabilidad frente a procesos degradativos
- Propiedades mecánicas adecuadas (suaves y elásticos)
- Baja tensión superficial con los fluidos y tejidos biológicos

Cuando los hidrogeles entran en contacto con los fluidos corporales y tejidos, éstos presentan biocompatibilidad lo que significa que no deben cambiar adversamente sus propiedades físicas, químicas y mecánicas; no deben dañar los tejidos ni causar reacciones alérgicas o tóxicas, no deben destruir las enzimas o proteínas ni los elementos que conforman la sangre si es que están en contacto con ésta, no deben reducir los electrolitos de los tejidos o interferir en el metabolismo de los mismos (Sáez y col., 2003).

Entre otros usos que se les da a los hidrogeles es para mantener la humedad de la tierra cultivada, como materiales absorbentes, en membranas, recubrimientos, en productos para la industria del papel, para la fijación de herbicidas, en procesamiento de alimentos, etcétera. Destacando sobre ellas la aplicación dentro del campo de la biomedicina. Los biomateriales son utilizados para reparar, restaurar o reemplazar parcial o totalmente tejidos u órganos

humanos de complicada adaptación y funcionamiento que han sufrido un daño irreversible (Sáez y col., 2003).

Los dispositivos construidos con biomateriales están cobrando creciente importancia y su número aumenta continuamente. La prevención, el diagnóstico y el tratamiento de muchos trastornos de la salud se han hecho posible gracias a la existencia de nuevo materiales y de formulaciones; y dispositivos que participan en ellos (Ortiz, 2006).

Aplicaciones más importantes de hidrogeles. (<http://www.eis.uva.es/~macromol/curso03-04/medicina/hidrogeles.htm>):

- a. Lentes de contacto: permeabilidad al oxígeno hasta la córnea, humectabilidad con el fluido lacrimal, resistencia mecánica a los movimientos del parpado.
- b. Prótesis en tejidos y conductos: se usa el poli(metacrilato de 2-hidroxietilo).
- c. Liberación controlada de fármacos: los compuestos activos se encierran físicamente o están unidos covalentemente dentro del gel, por lo que la dosificación puede realizarse por difusión o por desprendimiento. Como ejemplo, tenemos los geles liberadores de insulina como respuesta a un aumento del nivel de glucosa del medio.
- d. Revestimiento de suturas.



- e. Cirugía ocular: aplicaciones como implantes vítreos, drenaje de glaucomas y uso en el desprendimiento de retina. El más usado es el poli(metacrilato de glicerilo).
- f. Membranas para hemodiálisis y hemoperfusión: las más usadas son de celulosa regenerada y se han probado otros como polivinilalcohol, copolímeros de metacrilato de 2-hidroxietilo, N-vinilpirrolidona y copolímeros de ácido acrílico y acronitrilo.
- g. Recubrimiento de quemaduras: permiten el paso de agua y oxígeno pero no de agentes externos.
- h. Relleno de arrugas, surcos y aumento de volumen en determinadas zonas: se usan hidrogeles de poli(ácido láctico) y ácido hialurónico.
- i. Prótesis mamarias.
- j. Prótesis nuclear de disco: se usa un hidrogel recubierto de una funda de polietileno para sustituir el disco intervertebral dañado.
- k. Prótesis de rodilla.

Un tema de gran interés actual es el desarrollo de materiales híbridos, formados por la combinación de materiales sintéticos y naturales. Estos tienen múltiples aplicaciones, entre las que se pueden mencionar los biosensores (esto es, dispositivos capaces de reconocer señales químicas), los sistemas de liberación controlada de drogas y los materiales con superficies modificadas que contienen moléculas capaces de interactuar en forma específica con el medio biológico.

La necesidad generada por el desarrollo de drogas que no pueden ser administradas por las vías tradicionales, intramuscular, subcutánea o endovenosa

y la frecuente conveniencia de suministrar un fármaco de manera localizada y controlada en el lugar donde debe ejercer su acción, han promovido un área de investigación y desarrollo de biomateriales dentro del campo de la farmacia. Por ejemplo, en la elaboración de dispositivos que incorporan una droga en una matriz bioabsorbible, la liberación y consiguiente disponibilidad de la droga esta determinada por la velocidad con que se degrada el polímero que la contiene (Ortiz, 2006).

## **1.2 Generalidades sobre los hidrogeles.**

Un gel es un sistema coloidal semirrígido con un mínimo de dos componentes en el que ambos se extienden de forma continua a través del sistema (Levine, 1991). Un gel inorgánico está compuesto normalmente por agua atrapada en una red tridimensional de cristales diminutos de un sólido inorgánico. Los cristales permanecen unidos como consecuencia de las fuerzas de Van der Waals, y el agua está tanto adsorbida sobre los cristales como encerrada mecánicamente entre ellos.

Una descripción de gel es la que se refiere a aquellos como materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético que se hinchan con el agua formando materiales blandos y elásticos y que retienen una fracción de la misma en su estructura sin disolverse (Wichterle, 1971; Ratner y Hoffman, 1976, Pedley y col., 1980).

Los hidrogeles son materiales que van a responder a cambios del medio ambiente que los rodea modificando su volumen (grado de hinchamiento). Esto ha provocado que a estos materiales se le llame geles actuantes, inteligentes o sensibles y están siendo sujetos a muchos trabajos de investigación para sus aplicaciones y desarrollo. Estos polímeros son hidrogeles fisiológicamente reactivos, donde el polímero acomplejado puede ser fragmentado o la red puede

hincharse como resultado de cambios en el ambiente externo mostrando como resultado cambios drásticos en su grado de hinchamiento. Algunos de los factores que afectan el hinchamiento incluyen pH, tipo de solvente, presión, concentración de iones, temperatura, intensidad de luz entre otras (Morales, 2004).

El estado hinchado es el resultado del balance entre las fuerzas dispersivas y cohesivas intermoleculares que actúan en las cadenas hidratadas (Küdela, 1987).

Las fuerzas cohesivas que permiten el entrecruzamiento no son tan sólo de carácter covalente. También intervienen otras fuerzas, como por ejemplo, las electrostáticas, tanto atractivas como repulsivas, uniones intermoleculares de componentes hidrófobos, fuerzas intermoleculares de Van Der Waals, interacciones iónicas, interacciones dipolo-dipolo o enlaces hidrógeno, (Ross-Murphy y col., 1986; Anderson, 1984). El grado y la naturaleza del entrecruzamiento, la tacticidad y la cristalinidad del polímero son responsables de las características en el estado hinchado.

Los hidrogeles presentan una serie de características particulares como son:

- ✓ Carácter hidrófilo: debido a la presencia en la estructura de grupos solubles en agua (-OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CONH, -SO<sub>3</sub>H) (Friends y col., 1993).
- ✓ Insolubles en agua: debido a la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura.
- ✓ Presentan una consistencia suave y elástica la cual está determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero (Ratner y Hoffman, 1976; Chatterj, 1990; Allen y col., 1992).

- ✓ Se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio químico-físico, pero sin perder su forma.

Generalmente los hidrogeles son conocidos como químicos y físicos. Los hidrogeles químicos, la red está formada a través de enlaces covalentes. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del hidrogel. Este tipo de hidrogeles no son reversibles con la temperatura, una vez rotos los enlaces no se pueden volver a formar. Este tipo de enlaces da lugar a un proceso de gelificación fuerte.

Los hidrogeles físicos presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables, sino que están asociadas a una reacción de enlace - no enlace, que se puede dar en los dos sentidos. Generalmente, las uniones son del tipo de Van Der Waals, muchos más débiles que las uniones covalentes (De Gennes, 1979).

La estructura entrecruzada es indisoluble mientras que la no entrecruzada puede disolverse. La entrada de líquido en el interior de una malla polimérica alcanza un límite o grado máximo de hinchamiento, ya que la estructura covalente no puede deformarse indefinidamente. Por el contrario, el hinchamiento de un polímero no entrecruzado carece de límite, puesto que la incorporación progresiva de líquido puede conducir a la disolución del polímero (Sáez y col., 2003).

La apariencia externa que tiene un hidrogel depende de su proporción líquido/sólido. En los polímeros entrecruzados, los hidrogeles mantienen su aspecto de sólidos elásticos. En el caso de polímeros no entrecruzados, a medida que aumenta la proporción de líquido se va pasando desde dicho aspecto de sólido elástico al de líquido viscoso.

El tamaño de poro es una característica importante de un hidrogel. La cantidad de entrecruzante, determina el tamaño de poro medio en el hidrogel, y los



diferentes grados de entrecruzamiento afectan el rango de separación de los orificios, lo que contribuye a la distribución de poros más pequeña.

La principal problemática en la síntesis de un hidrogel es la integración mecánica de los entrecruzantes, debido a que éstos requieren altas concentraciones de polímero y alto grado de entrecruzamiento, esto ocasiona poros pequeños, por otro lado para lograr un tamaño de poro promedio, se requiere poca concentración de polímeros y baja densidad de entrecruzante, sintetizando así geles suaves con baja durabilidad (Gallardo y col., 2002).

Los hidrogeles pueden ser clasificados como neutrales o iónicos basado en la naturaleza de los grupos alternos que poseen. De acuerdo a sus características mecánicas o estructurales pueden ser clasificados como afines o redes fantasmas. Adicionalmente, ellos pueden ser redes homo o copoliméricas. Finalmente, se clasifican según su estructura física de la red como amorfa, semicristalina o agregados hidrocoloidales.

### **1.2.1 Hidrogeles sensibles**

Los hidrogeles también pueden presentar un comportamiento de hinchamiento dependiente del medio externo, se dice entonces que son hidrogeles fisiológicamente sensibles (Peppas, 1991; Krane y Peppas, 1991). Algunos de los factores que afectan al hinchamiento de este tipo de hidrogeles incluyen el pH, fuerza iónica, temperatura y radiación electromagnética.

Este fenómeno ha abierto las puertas a una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas en química, medicina, medio ambiente, agricultura y en otros muchos campos de la industria (Peppas, 1991). La mayoría de los trabajos de investigación han estado centrados en el efecto del pH y la temperatura debido a la importancia de estas variables en sistemas fisiológicos, biológicos y químicos.

La dependencia del grado de hinchamiento en polímeros entrecruzados con estas variables ha permitido su uso como materiales para diversas aplicaciones como son: en membranas de separación sensibles al pH, purificación y recuperación de productos farmacéuticos de una disolución o en la liberación de fármacos.

### 1.2.2 Hidrogeles sensibles al pH.

<http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/medicina/hidrogeles.htm>.

Si un gel contiene grupos ionizables, es un gel sensible al pH, dado que la ionización está determinada por el pH en términos de ionización de equilibrio. La variación del pH del medio de hinchamiento induce cambios en el grado de ionización de los electrolitos y, por tanto, un cambio en el grado de hinchamiento del hidrogel.

Tabla 1.1 Ejemplos de posibles estímulos ambientales y respuestas de los biomateriales poliméricos.

Estímulo	Respuesta
$\Delta(\text{pH})$	-Química/bioquímica (estimula o inhibe las reacciones o los procesos de reconocimiento).
$\Delta(\text{temperatura})$	
$\Delta(\text{agentes químicos o bioquímicos})$	-Separación de fases (precipitación). -Forma (hinchamiento o deshinchamiento).
$\Delta(\text{disolvente o sales})$	
$\Delta(\text{campo eléctrico})$	-Superficie (se vuelve hidrófobo).
$\Delta(\text{radiación EM})$	-Permeabilidad (aumenta o disminuye acusadamente).
$\Delta(\text{tensión mecánica})$	-Propiedades mecánicas (se endurece o reblandece). -Óptica ( se hace más transparente o más opaco, se colorea). -Eléctrica (genera señales, ocurre una reacción electroquímica).

La variación del pH del medio de hinchamiento induce cambios en el grado de ionización de los electrolitos y, por tanto, un cambio en el grado de

hinchamiento del hidrogel. En la tabla 1.2 se muestra algunos grupos funcionales que son sensibles a los cambios de pH del medio. Dependiendo de la existencia y número de estos grupos en la estructura molecular del monómero que componen al hidrogel se observará un mayor o menor grado de hinchamiento.

Tabla 1.2 Grupos sensibles a los cambios del pH

Grupos aniónicos	Grupos catiónicos
-COO <sup>-</sup>	-N <sup>+</sup>
-OPO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sup>+</sup>
-OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
-OCS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-NRNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
-OPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
-PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>
PO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-S <sup>+</sup>
-SiO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-P <sup>+</sup>

### 1.2.3 Hidrogeles sensibles a la temperatura

El cambio de volumen en los hidrogeles termosensibles viene caracterizado por la temperatura de miscibilidad crítica inferior (LSCT) de la cadena de polímero o copolímeros. La LSCT del polímero puede ser mayor o menor copolimerizando con monómeros más o menos hidrófilos. En esencia, ciertos polímeros con una composición y densidad de entrecruzamiento apropiadas pueden hincharse enormemente en agua a temperatura ambiente y colapsar a la LSCT. Hidrogeles que contienen unidades de la n-isopropilacrilamida están dentro de los materiales de este tipo. La transición de estos geles se debe al cambio en el balance entre los diversos tipos de interacciones que existen en el sistema, pero especialmente los enlaces de hidrógeno e interacciones hidrófobas (Martínez y col., 2006).

En la última década se han observado transiciones de fase de hidrogeles hidrófilos dependientes de la temperatura. Estas transiciones de fase se manifiestan en grandes cambios de volumen en los hidrogeles. Este comportamiento se puede regular mediante un adecuado control de las fuerzas hidrófobas e hidrófilas. En la tabla 1.3 se observa un resumen de los principales factores que se considera que afectan al hinchamiento.

Tabla 1.3 Factores que influyen en el hinchamiento de los polímeros  
(Escobar y col., 2002).

Factores	Hidrogeles	Mecanismo
<b>Temperatura</b>	Hidrogeles termosensibles	Cuando hay cambios en la temperatura del medio, se producen cambios en la interacción polímero-polímero y polímero-solución provocando de esta manera variaciones en el hinchamiento de los hidrogeles.
<b>pH</b>	Hidrogeles ácido o básico	Cuando hay cambios en el pH del medio ocurren variaciones en el hinchamiento del polímero.

#### 1.2.4 Hidrogeles sensibles a otros estímulos. <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/medicina/hidrogeles.htm>

El comportamiento de los hidrogeles también pueden ser afectado por otros factores como se muestra a continuación:

##### **A. Geles sensibles a la luz**

La luz es un parámetro fácil de controlar. Se han empleado dos métodos que inducen transiciones de fase en volumen en respuesta a la luz:

- 1) Ionización por iluminación con luz ultravioleta: En ausencia de radiación ultravioleta existen geles que sufren un continuo cambio de volumen, mientras que con irradiación ultravioleta muestran una transición de fase en volumen. A una temperatura apropiada los geles se hinchan discontinuamente en respuesta a la irradiación de luz ultravioleta y colapsan cuando dejan de iluminarse.
  
- 2) Calentamiento local por iluminación con luz visible: Este fenómeno se caracteriza por un incremento de la temperatura dentro de un gel termosensible. El gel estaba formado por el monómero termosensible NIPA, y el cromóforo clorofila. En ausencia de luz el gel cambiaba de volumen de forma continua al variar la temperatura, en tanto que con iluminación la temperatura de transición disminuye y más allá de cierto umbral de irradiación la transición de fase en volumen se hace discontinua.

### ***B. Geles sensibles al campo eléctrico***

En un estudio se observó que la intensidad de la corriente eléctrica y la composición del gel influían en el mecanismo de liberación de un fármaco. El efecto más importante parece ser la migración y redistribución de los contraiones e iones añadidos dentro del gel.

### ***C. Geles sensibles a reacciones bioquímicas***

Un gel puede sufrir una transición de fase cuando están presentes en el medio de elementos bioquímicamente activos, tales como enzimas o receptores.

### 1.3 Hinchamiento

Una red polimérica tridimensional puede absorber una gran cantidad de agua o fluido con el que se ponga en contacto. Durante el hinchamiento, las cadenas que conforman la red asumen una configuración elongada y esta dilatación va acompañada de la aparición de una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, que actúa como una presión que las cadenas de la malla ejercen sobre el disolvente contenido en ella. A medida que la malla se hincha con el disolvente aumenta dicha presión elástica y el hinchamiento alcanza su valor máximo o de equilibrio cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas. En el estado de equilibrio esta presión es suficiente para incrementar el potencial químico del disolvente en la disolución de forma tal que compense el valor debido al exceso de disolvente alrededor del gel hinchado.

También es importante la velocidad de absorción, que depende de la naturaleza del líquido, la cantidad de líquido que puede absorber y de la naturaleza química de los monómeros que constituyen el hidrogel. Además influye la forma, el tamaño y la distribución de las partículas.

La relación de entrecruzamiento es uno de los factores más importantes que afectan el hinchamiento de los hidrogeles y se define como la relación entre los moles de agente entrecruzante y los de las unidades repetitivas de monómero. A mayor entrecruzamiento, mayor cantidad de agente entrecruzante es introducido en la estructura del hidrogel. Los hidrogeles muy entrecruzados tienen una estructura más compacta y se hinchan mucho menos comparándolos con el mismo hidrogel con un entrecruzamiento menor. El entrecruzamiento dificulta la movilidad de las cadenas de polímero, disminuyendo así el hinchamiento.

La formación de un gel partiendo de un polímero entrecruzado seco y un líquido, es un fenómeno físico-químico que puede describirse de la siguiente manera: el líquido al ponerse en contacto con el polímero entrecruzado (sólido)

intentará disolverlo siempre y cuando sean químicamente compatibles. Para ello el líquido solvatará a las macromoléculas del polímero intentando separarlas unas a otras. Macroscópicamente esto provocará el hinchamiento progresivo de la red polimérica.

Este proceso de hinchamiento tiene un límite ya que el polímero forma una sola red tridimensional unida por enlaces covalentes que no puede destruirse por un proceso sencillo de solvatación. La figura 1 muestra de forma esquemática de una red polimérica son los dos posibles estados de un gel, el estado colapsado y el estado hinchado.

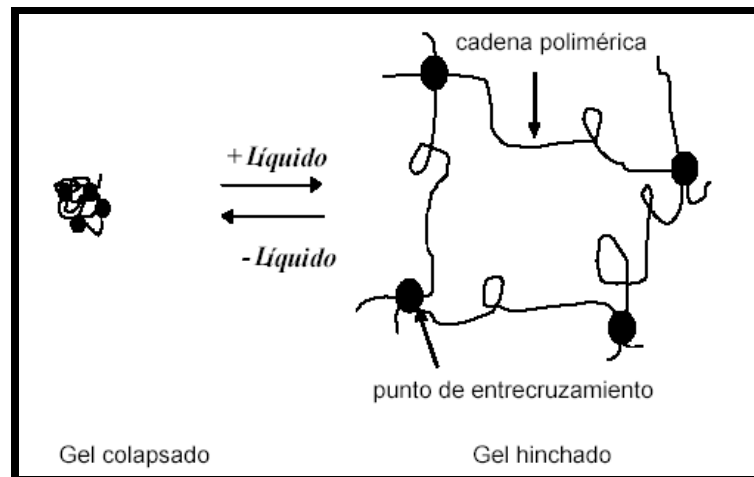


Figura 1 Estado colapsado e hinchado de una red polimérica.

La cantidad de agua retenida dentro del hidrogel en el equilibrio, puede expresarse de varias formas:

- 1) Porcentaje de agua en peso
- 2) Porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento en peso
- 3) Grado de hinchamiento en peso

Cuando se expresa el contenido de agua en equilibrio de un hidrogel es necesario indicar la temperatura a la cual se ha realizado la experiencia y si se ha

realizado en agua pura o en disoluciones salinas. La composición química del hidrogel, así como su densidad de entrecruzamiento, condicionan el contenido de agua en el equilibrio y puede variarse modificando las fracciones molares de los monómeros en la alimentación.

### 1.3.1 Teoría del hinchamiento

En el hinchamiento de un hidrogel en un disolvente existen dos fases la fase gel y la fase externa alrededor del gel, además de la presión osmótica entre ambas fases. Durante el hinchamiento el disolvente se mueve dentro y fuera del hidrogel hasta que la presión osmótica se anula, es decir, se produce un balance entre fuerzas que provocan la expansión o contracción del gel.

La teoría de Flory-Huggins se basa en un modelo de distribución al azar que asume que los potenciales de interacción del disolvente y los segmentos de polímero son homogéneos a lo largo de todo el segmento.

Existen diversos modelos que describen los fenómenos de difusión que tienen lugar en el interior de un hidrogel, algunos de los cuales intentan explicar los comportamientos anómalos que no pueden ser representados por la ley de Fick. En estos casos, la formulación final del problema se puede encuadrar dentro de una de las siguientes categorías:

- Difusión con modelo convencional, incorporando un término convectivo en la ecuación de difusión o en las condiciones de frontera.
- Modelo de tensión de hinchamiento diferencial, en el que la velocidad de hinchamiento se relaciona con la tensión resultante de la penetración del disolvente en la matriz cristalina.



- Modelo de relajación molecular, donde la penetración relativamente lenta induce un proceso de relajación molecular del polímero, el cual se cuantifica usando como variable la concentración superficial y un coeficiente de difusión dependiente del tiempo. Los modelos de este tipo son los únicos que permiten interpretar los procesos de dos etapas.

Para determinar la naturaleza de difusión del agua hacia el interior del gel se utilizó la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{W_t}{W_{\max}}\right) = \ln k + n \ln t \quad \dots\dots\dots(1.1)$$

En esta ecuación  $W_t$  y  $W_{\max}$  representan las cantidades de agua absorbida por el gel en el tiempo  $t$  y en el equilibrio,  $k$  es una constante característica del sistema y  $n$ , es el exponente difusional, que tiene en cuenta el modo de transporte del agua. Un valor de  $n = 0.50$  indica un mecanismo de difusión fickiana, mientras que si se cumple que  $0.50 < n < 1$  indica que la difusión es de tipo no fickiana o anómala. En el caso especial en que  $n = 1$ , el mecanismo de transporte es conocido con el nombre de tipo II y es particularmente interesante debido a que la migración del soluto se realiza a velocidades constantes y es puramente controlada por la relajación de las cadenas.

Para el segundo orden cinético, el recíproco del promedio de hinchamiento ( $t/W$ ) está relacionado con el tiempo de tratamiento según la siguiente ecuación lineal (Schott, 1992):

$$\frac{t}{W_t} = A + Bt \quad \dots\dots\dots(1.2)$$

En esta ecuación,  $A$  y  $B$  son dos coeficientes con sentido físico, quienes se interpretan de la siguiente manera: Para tiempos grandes de tratamiento  $Bt \gg A$  y

la pendiente B será el recíproco del hinchamiento en el equilibrio ( $B = 1/W_{\text{máx}}$ ). Por el contrario a tiempos muy cortos de tratamientos  $A \gg Bt$  se puede despreciar  $Bt$  y en este caso A se iguala al inverso de la velocidad inicial de hinchamiento:

$$\boxed{\lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{dW}{dt} \right) = \frac{1}{A}} \dots\dots\dots(1.3)$$

Por lo tanto, la ordenada en el origen (A) representa el inverso del hinchamiento inicial.

## 1.4 Características de los componentes del hidrogel preparado

### 1.4.1 Polímeros naturales

La tendencia a atribuir las propiedades únicas de los polímeros naturales a una organización diferente de la materia es casi tan antigua como la química moderna. En 1861 Thomas Graham estudió los polímeros naturales y remarcó particularmente las velocidades de difusión bajas, casi despreciables, de ciertos polímeros en solución, y su incapacidad para pasar a través de membranas semipermeables, él acuñó el término coloide, que significa pegajoso, para estas sustancias. Otras sustancias, las cuales en muchos casos pueden ser obtenidas en forma cristalina microscópicamente, fueron clasificadas como cristaloides.

Algunos investigadores (Wo. Ostwald, 1907) avanzaron el concepto al estado coloidal de la materia. Virtualmente cualquier sustancia, de acuerdo con esta descripción puede ser obtenida en el estado coloidal. Si una sustancia coloidal se define como aquella en la cual las partículas dispersas comprenden muchas moléculas químicas, seguramente cualquier sustancia puede, bajo ciertas condiciones, agregarse a partículas las cuales son sin embargo pequeñas,

esto es, de dimensiones coloidales. Sin embargo, muchos coloides no se revierten a cristaloides sin cambio químico. Las moléculas de celulosa y de poliestireno de alto peso molecular son coloides típicos de acuerdo con la definición de Graham, pero no pueden desagregarse por ningún proceso correspondiente a un cambio físico de materia. Una solución cristaloidal de estas sustancias es por lo tanto imposible de obtener. Entonces el concepto de estado coloidal como un estado físico de organización no se puede aplicar a las sustancias que originalmente se denominaron coloides. Por muchos años los investigadores no hicieron diferencia entre los coloides y los polímeros.

Como resultado de la extensión y alteración del término otras sustancias que poco tenían que ver con sustancias macromoleculares eventualmente comenzaron a ser designadas también como coloides. Las soluciones de oro, de jabón y de ácido tánico se parecen a los polímeros en que las partículas dispersas son grandes. Su organización era muy diferente a la de los polímeros y esto condujo a varios malentendidos.

Debido a la ampliación de la connotación coloidal de Ostwald (1922) y otros, algunos investigadores comenzaron a favorecer la idea de que celulosa, almidón, hule, etc., son poliméricos, al igual que se les denomina hoy. La idea de que los carbohidratos y proteínas son poliméricos se remonta al menos a Hlasiwetz y Habermann, quienes en 1871 consideraron que estas sustancias incluían un huésped de especies isoméricas y poliméricas diferentes entre ellas con respecto al grado de condensación molecular. Es interesante notar que Hlasiwetz y Habermann hicieron diferencia en esta categoría entre las sustancias “solubles y desorganizadas” como la dextrina y la albúmina, de aquellas “organizadas y solubles”, como celulosa y queratina. Esta distinción es la precursora de la moderna diferencia entre los polímeros cristalinos y no cristalinos.

Algunos investigadores comenzaron a considerar que la celulosa, el almidón y el hule se componen de moléculas muy grandes. La noción de que eran

polímeros no fue aceptada muy pronto debido a que estos materiales naturales estaban entre aquellos originalmente clasificados como coloides por Graham. Se observaron abatimientos despreciables del punto de fusión y de ebullición de varias sustancias coloidales. En un solvente en el cual la sustancia se pudiera dispersar el comportamiento era normal, se indicaron dos conclusiones: o las leyes de solución no se aplicaban a los coloides o se trataba de agregados coloidales muy grandes. La primera alternativa fue electa, el comportamiento de las soluciones coloidales era anómalo en varios aspectos, y las leyes para soluciones ordinarias no se aplicaban para los coloides.

La fórmula de la celulosa intentó ser deducida desde muy temprano, pero la mejor aproximación se obtuvo con  $C_6H_{10}O_5$ , pero la exactitud de esta fórmula era ensombrecida por los fracasos para obtener el polímero en la condición anhidro. En la primera década del siglo pasado la fórmula anterior mostró representar la composición de la celulosa precisamente, y poco después la demostración de que el producto final de la degradación de la celulosa era la glucosa con un rendimiento casi exacto indicaba que una relación natural con la unidad estructural de este monosacárido (Irving y col, 1922; Willstätter et al, 1913). La naturaleza de la unidad estructural de la celulosa y del almidón fue clarificada después por la identificación de la trimetilglucosa obtenida en la hidrolización de la celulosa metilada (Irvine, Hirst, 1923) y el almidón metilado (Irvine, MacDonald, 1926).

Tales observaciones, sin embargo, no resolvieron el conflicto entre las configuraciones de anillo y de cadena. La fórmula de anillo fue preferido ya que evitaba dificultades para contar la aparente ausencia total de grupos funcionales (o terminales), los cuales en el caso de la celulosa habrían sido fácilmente detectables por su carácter reductor si hubiera estado presente en cantidades suficientes. La opinión comúnmente sostenida en aquellos tiempos fue expresada por Heuser en 1922 como sigue: “de acuerdo con las más recientes investigaciones la fórmula en cadena debe ser abandonada”; él concluyó que la celulosa probablemente consiste de un dímero cíclico de anhidrocelobiosa. El

carácter coloidal se atribuyó a valencias parciales u otras afinidades residuales que supuestamente causaban que las moléculas cíclicas relativamente simples se asociaran.

#### **1.4.2 La celulosa y sus derivados**

Anualmente cerca de 50 millones de toneladas de este recurso natural renovable son producidos por la plantas de madera en todo el mundo (Seymour y col., 1992). De las grandes cantidades de celulosa producida por la naturaleza solo una pequeña parte es utilizada por la humanidad. El algodón es una buena fuente de polímero natural, la cantidad que contiene de celulosa varía de un 85 al 97% dependiendo de la variedad de la planta de algodón, edad de la planta y localización del cultivo.

La celulosa se encuentra naturalmente en la comida y alimentos de cultivo, y se usa como combustible o madera, como celulosa purificada para producción de papel y textiles, y como derivado de celulosa, los cuales son ampliamente usados en la manufactura de pegamentos, espesantes, barnices, películas, hojuelas y plásticos.

La estructura de la celulosa es una de las más simples y únicas en el campo de los polisacáridos, tiene remarcable y compleja influencia en el curso de las reacciones químicas de este polímero. Además, la estructura es responsable de las propiedades macroscópicas del polímero. La celulosa tiene un peso molecular de 162 gr/gmol, que dependiendo de su origen puede tener valores de grado de polimerización (DP) de 100 hasta varios miles.

La celulosa es un polímero de unidades de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) unidas en la forma mostrada por la figura 1.1. (Chang, 2003), de esta manera pertenece a los carbohidratos y a los polisacáridos. Los derivados de la celulosa incluyen ésteres

inorgánicos (nitrato de celulosa), ésteres orgánicos (acetatos), ésteres de celulosa (CMC) y MC, y celulosa regenerada como el rayón. Las propiedades de los derivados de celulosa son determinadas por el tipo de grupo funcional.

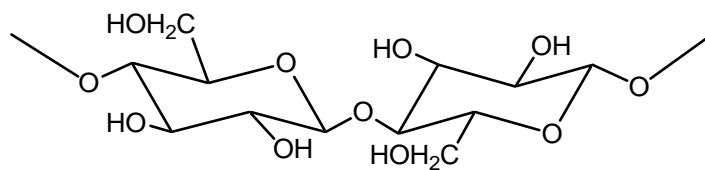


Figura 1.1. Estructura de la celulosa.

La celulosa es el componente principal de las fibras de madera y de las plantas, el algodón es casi celulosa pura. Es insoluble en agua e insípida, y es un carbohidrato no reductor.

Desde los años 80, los derivados de celulosa con grupos funcionales, tales como xantato de celulosa de algodón, sulfihidril algodón y filtro de quelato de celulosa, y algunas otras resinas funcionales se han utilizado como materiales de intercambio iónico para separación y concentración de trazas de metales preciosos o iones de metales en química analítica. Sin embargo, todos estos materiales derivados de celulosa o resinas funcionales no pueden disolverse en agua y pueden reaccionar solo con iones metálicos en sistemas heterogéneos. Estos métodos no son adecuados para tratar grandes cantidades de solución acuosa.

La celulosa separada de las fuentes naturales es siempre polidispersa, por ejemplo, si consiste de una mezcla de macromoléculas con una longitud amplia de su cadena. La determinación del grado de polimerización (DP) se realiza viscosimétricamente después de disolver la muestra en solventes complejos acuosos, como hidróxido de cupramonio (Cuam) o Cuen. Como se sabe en química macromolecular, entre los DP, así como en valor promedio, la distribución de longitud de cadena es relevante para la descripción de la estructura y

reacciones químicas, aún en procesos técnicos. Esta distribución de longitud de cadena puede estar influida significativamente por el procedimiento aplicado en la separación y pretratamiento de la muestra.

#### 1.4.2.1 Hidroxipropilcelulosa

La hidroxipropilcelulosa es preparada a partir de la celulosa, la cual es el principal polisacárido constituyente de la madera y de todas las estructuras vegetales. Se forma mediante la hidroxialquilación de celulosa por medio de una reacción con óxido de propileno usando alquilos. La reacción es catalizada por iones  $\text{OH}^-$  sin necesidad de tener en cuenta la estequiometría necesaria y no se limita a los grupos hidroxilos presentes, sino que pueden formarse más. El resultado es un producto más hidrofóbico que la hidroxietil celulosa (HEC) con algunos grupos hidroxil secundarios.

La HPC tiene usos muy diversos, principalmente como agente espesante, pero también como producto de relleno, fibra dietética, agente antigumoso y emulsificante. Es similar a la celulosa pero presenta mayor solubilidad en el agua. Algunos tipos se utilizan en la alimentación. En la figura 1.2 se muestra la fórmula química de la HPC:

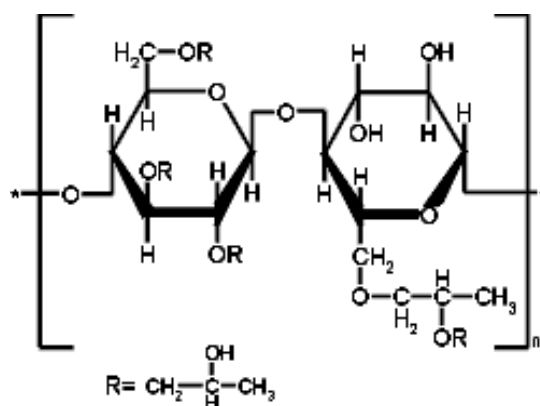


Figura 1.2. Fórmula de la hidroxipropilcelulosa.

La hidroxipropilcelulosa es insoluble en agua a temperatura mayor de 45 °C. Se solubiliza en muchos disolventes polares orgánicos. Está sujeta a degradación microbológica, por lo que es necesario emplear conservantes.

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.

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.

#### **1.4.2.2 Ácido acrílico** <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0688.htm>, 1994.

El ácido acrílico (AA) también conocido como ácido 2-propenoico es un líquido incoloro de olor característico. Su doble ligadura es muy susceptible a reaccionar, ya sea oxidándose o polimerizándose.

Entre alguna de sus características tenemos que tiene un punto de fusión de 14 °C y punto de ebullición es de 141 °C puede inflamarse a la temperatura de 54 °C y su temperatura de auto ignición es de 360°C. La fórmula química se presenta en la figura 1.3.



Su vapor es más denso que el aire tiene una densidad de 2.5. El vapor forma mezclas explosivas con el aire. La sustancia se polimeriza fácilmente debido al calentamiento intenso, bajo la influencia de la luz, oxígeno, agentes oxidantes tales como peróxidos u otros activadores (ácidos, sales de hierro) con peligro de incendio o explosión. Durante un calentamiento intenso se producen humos tóxicos. La sustancia es moderadamente ácida.

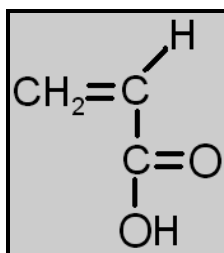


Figura 1.3. Fórmula química del ácido acrílico

Reacciona violentamente con oxidantes originando riesgo de incendio y explosión; reacciona violentamente con bases fuertes y aminas. Ataca a muchos metales, incluyendo níquel y cobre. Muchas investigaciones han encontrado una gran aplicación de los acrilatos como monómeros para la síntesis de hidrogeles.

El PAA es el polímero acrílico más simple y es uno de los menos conocidos (figura 1.4). Generalmente actúa como un polielectrolito, ya que cada unidad repetitiva es un grupo ionizable.

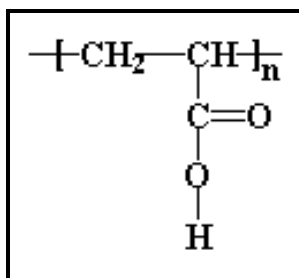


Figura 1.4. Estructura química del poli (ácido acrílico).

El PAA absorbe enormes cantidades de agua. Absorbe muchas veces su propio peso sin ninguna dificultad. Los polímeros como éstos se denominan superabsorbentes. Su grupo oxhidrilo es susceptible a reacciones de entrecruzamiento con agentes entrecruzantes, cediendo el hidrógeno y uniéndose el entrecruzante al oxígeno. Existen varios derivados de los poliacrilatos que contienen nitrógeno, como ejemplos citamos a la poliacrilamida y el poliacrilonitrilo.

#### **1.4.2.3 Acrilamida**

En los últimos 20 años el uso industrial de los polímeros de acrilamida ha crecido enormemente. La poliacrilamida ha sido estudiada y enfocada a numerosas aplicaciones, entre las más importantes continúa siendo el tratamiento de aguas, en la industria del papel, enfoques farmacobiológicos, etc. La acrilamida  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$  es un sólido blanco cristalino que exhibe una buena estabilidad térmica y un largo periodo de vida. Sin embargo cuando es calentada hasta un punto de fusión ( $84.5^\circ\text{C}$ ) se lleva a cabo la polimerización vigorosa con la evolución del calor.

El grupo amida y el doble enlace deficiente de electrones son dos centros reactivos de acrilamida. El grupo amida es rápidamente hidrolizable por un ácido o una base, dando como resultado el ácido acrílico, la hidrólisis de los derivados de N-alquilos se lleva a cabo a baja velocidad. La presencia de un grupo con un electrón retirado sobre el nitrógeno facilita la hidrólisis, pero también afecta el comportamiento de la polimerización de los derivados. Una vez polimerizada la acrilamida cambia sus propiedades físicas y químicas. La poliacrilamida es soluble en agua en un amplio rango de concentración y mientras no exceda los límites más altos y bajos de la misma. A altas concentraciones las soluciones contienen puntos de contacto cadena-cadena y se convierten en geles.

La poliacrilamida hidrolizada interactúa con muchos cationes metálicos en las soluciones. Algunos solventes de la poliacrilamida son: agua, etilenglicol,

etanol, metanol, dimetiléter, acetona, formamida, hidracina y morfolina. No es soluble en heptano ni benceno. La estructura de la acrilamida se muestra en la figura 1.5.

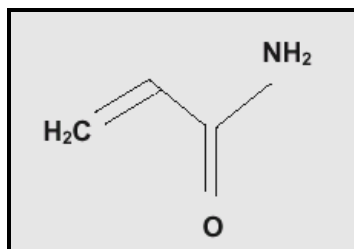


Figura 1.5. Estructura de la acrilamida

Los geles de poliacrilamida son geles neutros en el sentido de que no existen grupos cargados en las fibras de polímero si la disolución de acrilamida ha sido preparada recientemente. En caso contrario, y dado que en disolución acuosa se produce la hidrólisis espontánea del grupo amida, quedarían integrados en la estructura del gel restos carboxilo del ácido acrílico que alteran la separación electroforética al interaccionar con las moléculas de muestra o de disolvente. Los geles de poliacrilamida son estables excepto a valores de pH extremos; a pH muy básico aumentan de volumen y terminan descomponiéndose. El grado de hidratación del gel depende en parte del pH y de la fuerza iónica del medio. Cambios importantes en estos parámetros alteran la estructura del gel, pudiendo producirse artefactos durante la electroforesis.

<http://webpages.ull.es/users/fcorzo/electroforesis/Texto%20htm/08.htm>).

Se emplea fundamentalmente como floculante en el tratamiento del agua de suministro a las poblaciones y en el proceso de pulpa de papel. También para retirar sólidos en suspensión en aguas residuales de la industria antes de su vertido, reutilización o eliminación. Sin embargo, existe un gran número de otras aplicaciones, como aditivos en cosméticos, acondicionadores de suelos, procesado de minerales y en la formulación de agentes selladores para diques, túneles y alcantarillados (Ortiz, 2006).

## 1.5 Antecedentes históricos

Castro (2008) sintetizó el gel de hidroxipropilcelulosa/poli (ácido acrílico) encontrando que es mejor utilizar metanol como solvente en la reacción para poder trabajar a un temperatura de reacción más alta y así evitar que se formen grumos con la HPC. Además observó que el máximo hinchamiento son aquellos sintetizados con las concentraciones base de MBAm y DVS a temperatura ambiente siendo el máximo de hinchamiento de 450%.

Dusek y Patterson (1968), postularon la posible existencia de una transición de fase discontinua en el volumen hinchado del hidrogel, indicando que en éste pueden coexistir el estado hinchado y el estado contraído.

Algunos hidrogeles experimentan transiciones de fases al variar la composición del disolvente. Ejemplo de este tipo de comportamiento se observa en el hinchamiento de geles de NIPA y acrilamida (AAm) en mezclas de dimetilsulfóxido (DMSO) y agua (Hirokawa y col., 1984).

Se ha demostrado que los geles heterogéneos con microestructuras porosas se pueden hinchar y deshinchar en respuesta a cambios en la temperatura a velocidades  $10^3$  veces mayores que los geles homogéneos no porosos (Kabra y col., 1992).

Katchalsky y Michaeli. (1995), elaboraron el primer trabajo sobre el hinchamiento dinámico de redes sensibles al pH estableciendo que el colapso y la expansión de geles de poli (ácido metacrílico) (PMA) ocurren reversiblemente ajustando el pH del medio.

Martínez y col. (2007) realizó estudios del grado de hinchamiento del hidrogel de metilcelulosa y poliacrilamida encontrando que el sistema sigue un orden cinético de segundo grado concluyendo que para tiempos prolongados el

proceso de hinchamiento no es gobernado por la difusión, observando que el mayor porcentaje de adsorción fue de 503.7% a 30°C y pH7 registrado por la muestra MC/PAAm 3 con una relación de 80/20.

Escobar y col. (2003), estudiaron la influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de hinchamiento. Se estudió el comportamiento del sistema copolimérico poli (N-isopropilacrilamida-co-N, N'-dimetilacrilamida) en agua destilada a diferentes temperaturas (20, 30, 32, 34, 37 y 40 °C), concluyendo que el grado de hinchamiento disminuye con el contenido de NIPA, esto puede ser debido a que la presencia del grupo isopropilo en su estructura genere un impedimento estérico alrededor del NH, en el caso del N, N'-dimetilacrilamida (DMA), donde los grupos metilo unidos al nitrógeno de la amida son más pequeños, ejerciendo menor influencia estérica y por consiguiente una mayor asociación con moléculas de agua lo cual causa la mayor hidrofiliidad de las muestras con un mayor porcentaje de DMA y también al disminuir la temperatura desde 40 a 20 °C. Además el proceso de hinchamiento para todas las composiciones en los primeros tiempos de inmersión se ajusta al modelo Fickiano de la difusión y se observó que para tiempos superiores obedece una cinética de segundo orden propuesta por Schott.

Chan y col. (2004), efectuaron el estudio de hinchamiento del hidrogel de carboximetilcelulosa (CMC) y AAm, determinaron que a medida que se incrementaba la cantidad de CMC el hinchamiento aumentó. En lo que respecta al pH, se observó que se obtuvieron mejores hinchamientos con una solución de pH igual a 7, siendo menores con pH de 4 y 10.

Alonso (2005), realizó un estudio de la composición y pH en el grado de hinchamiento del hidrogel de AAm-hidroxietilcelulosa (HEC), determinando que la relación 50/50 presentaba mayor hinchamiento y a medida que se incrementaba la cantidad de HEC el hinchamiento disminuyó, concluyendo que el material que

ayuda a mejorar el hinchamiento es la AAm. Además, el pH no tiene un efecto significativo en el porcentaje de hinchamiento.

Escobar y col. (2001), elaboraron un estudio “in Vitro” y evaluación preliminar de biocompatibilidad de hidrogeles de poli (acrilamida - co - ácido metacrílico), determinaron que a medida que disminuye el porcentaje de acrilamida disminuye el hinchamiento y esto es debido al fuerte carácter hidrófilo proporcionado por las unidades de acrilamida en las cadenas de copolímero. Además a medida que aumenta el pH de 4.0 a 7.4 se ve favorecido el hinchamiento. La naturaleza de difusión del agua de dichos hidrogeles tiene un carácter anómalo, es decir que los procesos de difusión y relajación de tensiones de las cadenas tienen lugar en el mismo orden de tiempos, de forma tal que el predominio de un proceso sobre el otro esté relacionado cuanto mayor sea la desviación con respecto al comportamiento Fickiano. Mientras que para tiempos superiores el proceso de hinchamiento no está gobernado por la difusión, sino por la relajación de las cadenas poliméricas.

Escobar y col. (2003) Sintetizaron los hidrogeles de poli (ácido itacónico-co-ácido metacrílico) y demostraron que el grado de hinchamiento en el sistema copolimérico poli-(ácido Itacónico-co-ácido metacrílico) se incrementa con el contenido de ácido itacónico, con el aumento del pH y el decremento del agente entrecruzante.

Nagaoka (1989), mencionó que la síntesis de hidrogeles por lo general tiene un monómero hidrófilo (que asegura una mayor entrada de agua en la red molecular y, por tanto, un mayor contenido de agua) y uno hidrófobo (que, mejora sensiblemente las propiedades mecánicas del hidrogel resultante).

Park y col. (2001), sintetizaron un hidrogel a partir de poli (alcohol vinílico), (PVA) con metilcelulosa (MC), concluyeron que el grado de entrecruzamiento,

evaluado en términos de la cantidad de agua absorbida, aumenta al incrementar la concentración de agente entrecruzante y catalizador.

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).

Lu y col. (2002) estudiaron el comportamiento de la transición de fases de HPC bajo acomplejamiento interpolimérico con PAA. 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 ocurre la transición de fases de HPC. 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 (ver figura 1.6). Una de las caracterizaciones que hicieron fue la medición de turbidez, con la que encontraron que la LSCT 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.

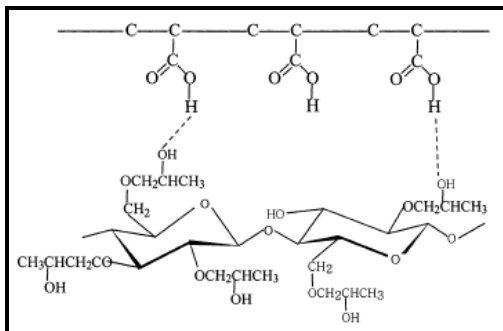


Figura 1.6.- Esquema que representa los puentes de hidrógeno entre la hidroxipropil celulosa (HPC) y poli(ácido acrílico) (PAA) (Lu y col, 2002).

Cuando la solución tiene un pH de 3.2 baja la LSCT y se forman agregados en microgeles a temperatura ambiente (ver figura 1.7). 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.

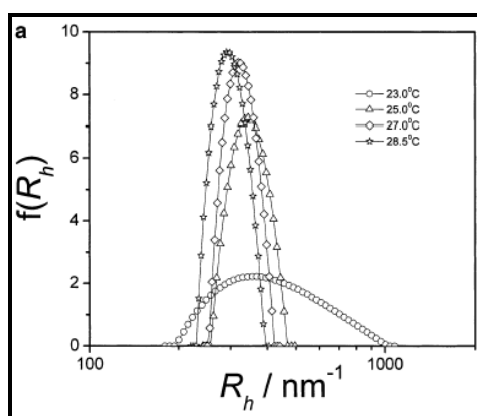


Figura 1.7.- Distribución de radio hidráulico ( $f(R_h)$ ) de las nanopartículas del complejo de HPC/AA a un pH de 3.2 (Lu y col., 2002).



Los geles sintetizados por Lu y colaboradores eran del orden de nanopartículas con la HPC y el PAA unidos entre sí por enlaces físicos creados por los puentes de hidrógeno formados por la interacción entre los oxígenos y los hidrógenos de ambos materiales. En esta mezcla no había ningún entrecruzamiento de materias primas.

---

## CAPITULO II. METODOLOGÍA

### 2.1 Reactivos y sustancias

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de los geles son los siguientes:

- Ácido acrílico (AA). Ácido 2-propenoico ( $C_3H_4O_2$ ). 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 gr/gmol, su densidad a 20°C es de 1.051 gr/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.
- Hidroxipropilcelulosa (HPC). Derivado de la celulosa. 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 gr/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 gr/mL, y su viscosidad es de 150,000 - 700,000 cp. El grado de sustitución molar (MS) de la HPC es de 3.6.
- Acrilamida (AAM). 2-propenamida ( $C_3H_6NO$ ) de la familia de las amidas. Físicamente se presenta en forma de cristales blancos de la marca Aldrich, cuenta con un 97% de pureza y un peso molecular de 71.08 gr/gmol, su punto de fusión es de 83-85°C. Es altamente hidrofílico y tóxico; peligroso al ponerse en contacto con la piel ya que causa irritación.
- Tetrametiletilendiamina (TEMED) es un líquido incoloro de olor desagradable con una fórmula  $C_6 H_{16} N_2$  y peso molecular de 116.17 gr/gmol, de la marca Sigma-Aldrich y cuenta con una pureza de 99%, tiene un punto de ebullición de 118 – 120°C con una densidad de 0.78 g/cm<sup>3</sup> a 20°C, se pueden formar

---

mezclas explosivas en presencia de aire, se utilizó como co-catalizador para la formación de radicales libres del APS y hacer la reacción a bajas temperaturas.

- Persulfato de amonio (APS). Marca Sigma- Aldrich con una pureza del 98% Iniciador de la polimerización de los acrilatos vía radical libre. Fórmula  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  peso molecular 228.19 gr/gmol. Sólido (cristales blancos), e inodoro. Con una temperatura de fusión de 120°C (se descompone) y de ebullición de 180°C (explota), su densidad es de 1.982 a 20°C.
- Metilén bis acrilamida (MBAm) 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 gr/gmol, punto de fusión 185°C, densidad de 1.235 gr/mL. Polvo blanco inodoro de estructura cristalina.
- Divinil sulfona (DVS) 1,1'-sulfonilbisetano ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ ). Entrecruzante específico para la HPC. La DVS es un líquido incoloro a amarillento de olor muy desagradable. Su peso molecular es de 118.15 gr/gmol, su densidad es de 1.177 gr/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.
- Hidróxido de sodio (NaOH) Marca Aldrich con una pureza del 97%, pastillas de color blanco, es soluble en agua, es un material altamente higroscópico. Se utilizó para llevar la reacción a un pH 12.
- Solución reguladora pH 4. Solución usada para las pruebas de hinchamiento de color rosa, buffer de biftalato de potasio con un rango de molaridad de 0.0498 – 0.0502. Al contacto puede afectar a las ojos y la piel.
- Solución reguladora pH 10. Solución usada para las pruebas de hinchamiento de color azul, buffer de borato de potasio con un rango de molaridad de 0.094 – 0.114. Al contacto puede afectar a las ojos y la piel.

## **2.2 Preparación del hidrogel de hidroxipropilcelulosa/poli(ácido acrílico)** (Castro, 2008)

La reacción se llevó a cabo en un reactor de cuatro bocas bajo atmósfera inerte y una temperatura de 40°C. Se cargo en un principio 25 mL de agua desionizada y se procedió a agregar la HPC, dejando agitar un tiempo aproximado de 15 horas hasta lograr una solución homogénea.

Antes de empezar la reacción se añadió el ácido acrílico y se procedió a realizar a un barrido suave con nitrógeno y se dejó agitar por una hora. En un vial con 10 mL de agua desionizada se disolvió persulfato de amonio (APS, Sigma-Aldrich, 98%) junto con la metilenbisacrilamida (MBA, Aldrich, 99%) y en otro con la misma cantidad de agua se disolvió la tetrametiletilendiamina (TEMED, Sigma-Aldrich, 99%), una vez disueltos se inyectaron al reactor. Posteriormente se inyectó también y por separado la divinil sulfona (DVS, Aldrich, 97%) y se inició la polimerización a 40°C bajo 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 dura 3 horas y una vez terminada se vació la solución resultante en una caja petri o en un cristizador y se dejó secar en reposo a 40°C durante dos semanas, al cabo de este tiempo se enjuagó la solución con agua desionizada para eliminar el residuo de monómero u otras sustancias que hayan quedado impregnadas en el gel dejándose secar bajo las mismas condiciones. Por último se procedió a pesar y comenzar con la parte del hinchamiento para la obtención de datos; que se utilizó para realizar posteriormente el cálculo de la cinética.

### **2.3 Preparación del hidrogel de hidroxipropilcelulosa/poliacrilamida (Castro,2008).**

Para la preparación del gel utilizando la HPC pero ahora con acrilamida se utilizo al igual que el procedimiento anterior el mismo reactor de cuatro bocas teniendo una atmósfera inerte. Se agregó 36 mililitros de agua desionizada y agua destilada para posteriormente añadir 27.8 gr/l de HPC y dejar mezclando durante 15 horas para tener una mezcla homogénea.

Pasado este tiempo se le añadió 83.3 gr/L de acrilamida y después en el siguiente orden las cantidades de iniciador que son el persulfato de amonio y tetrametiletildiamina. A continuación se inyectaron los entrecruzantes que son la divinilsulfona y la metilenbisacrilamida. Se prepararon dos tipos de geles con un pH de reacción de 7 y 12; para lograr el pH deseado fue necesario agregar un mililitro de NaOH. Una vez alcanzado el pH se dejó reaccionar durante 3 horas con agitación constante.

Terminada la reacción se procedió a vaciar la solución dentro de una caja petrí para formar una película y se secó a vacío a 40°C. Posteriormente se hace una serie de lavados con agua desionizada hasta eliminar el monómero u otras sustancias que no hayan reaccionado y se dejó secando nuevamente.

### **2.4 Pruebas de hinchamiento**

Para las pruebas de caracterización de hinchamiento se utilizaron tres medios de solución ácida (pH 4), básica (pH 12) y neutro (pH 7, agua destilada). Las pruebas de hinchamiento se llevaron a cabo a las temperaturas de 30, 40 y 50°C, utilizando un baño de calentamiento con temperatura controlada.

Primero, se cortaron pedazos de cada película (utilizando un Vernier) de 1.3 cm<sup>2</sup> y se pesaron. Este peso se consideró como peso inicial ( $W_0$ ). Cada pedazo de hidrogel se introdujo en un vial con aproximadamente 0.5 ml de solución al pH propuesto, dentro del baño de calentamiento a cada temperatura.

Agregada la solución (ácida, básica y medio neutro, respectivamente). Se pesó la muestra cada 10 minutos durante la primera hora, después cada hora durante las primeras doce horas iniciales y posteriormente cada 24 horas hasta que la muestra llegó a la saturación (esto puede ocurrir en cualquier momento de la prueba incluso en las primeras o últimas horas), donde se tiene la desorción ó se llega al equilibrio de hinchamiento.

La cantidad de agua retenida dentro del hidrogel en el equilibrio, puede expresarse matemáticamente de varias formas (Katime y col., 2004), como se menciona a continuación:

$$W_C (\%) = \frac{W_S - W_D}{W_D} * 100 \quad \dots\dots (2.1)$$

Donde:

$W_C$  (%) es el porcentaje de hidratación.

$W_S$  es el peso de la película después del hinchamiento.

$W_D$  es el peso de la película seca.

El grado de hinchamiento:

$$D_h = \frac{\text{peso húmedo}}{\text{peso seco}} \quad \dots\dots (2.2)$$

$D_h$  es el grado de hinchamiento.

## **2.5 Cinética de hinchamiento**

El estudio cinético de hinchamiento se realizó con el modelo de Fick (primer orden) el cual es usado para aquellos tiempos de absorción muy rápidos no mayores a las 12 horas y el modelo de Schott (segundo orden) que fue usado para describir el comportamiento en tiempos de absorción mayores a las 12 horas.

Las películas hidratadas fueron introducidas a la estufa en charolas de aluminio por un periodo de 12 horas a una temperatura de 40°C, con el fin de facilitar el manejo y eliminar el exceso de solución para determinar el espesor después de la absorción.

## **2.6 Caracterización de las películas**

Los hidrogeles fueron analizados mediante las técnicas de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

### **2.6.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).**

La espectroscopia infrarroja es el estudio de las interacciones de la luz o radiación electromagnética de la región infrarroja con átomos ó moléculas. Por lo tanto, el espectro IR es el resultado de la absorción de energía infrarroja por átomos o moléculas lo cual será posible cuando exista un cambio en el momento bipolar durante la vibración normal.

La radiación IR altera únicamente la energía vibracional de las moléculas, los grupos funcionales que tienen dipolos intensos originan absorciones fuertes en el IR y la energía absorbida se manifiesta dando una banda en el espectro infrarrojo. La espectroscopia IR es muy útil en el análisis químico de polímeros,

debido a que la mayoría de ellos absorben a diferentes longitudes de onda con diferente intensidad dependiendo de los enlaces y grupos funcionales que los constituyen (Ramírez y col., 1999).

Para la caracterización de las películas se utilizó un espectrómetro infrarrojo por Transformadas de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One (figura 2.1) en donde se obtiene el espectro por reflejo de la radiación IR sobre la superficie de la muestra.



Figura 2.1 Equipo para FTIR modelo Spectrum One marca Perkin Elmer

Se realizó la prueba del FTIR en un rango de  $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$  en este intervalo se espera encontrar los posibles grupos funcionales que den una idea de lo que se encuentran en el material sintetizado así como comprobar que estén presentes los monómeros utilizados. En la tabla 2.1 se muestran los posibles grupos que se pueden encontrar en el gel sintetizado.



**Tabla 2.1** Relación de grupos funcionales que aparecen en los geles sintetizados y su posición en el FTIR.

Grupo Funcional	Número de onda		Observaciones
	cm <sup>-1</sup>	μm	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	1700 – 1750	5.7 – 5.9	Para un acrilato.
<b>CH<sub>2</sub> – CH –</b>	1485 – 1445, 2863 – 2843, 2936 – 2916	7.1 – 7.4, 11 – 12, 14.3 – 19	Para un alcano.
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{OH} \\   \end{array}$	3050 – 3500, 1320 – 1430, 1100 - 1210	2.8 – 3.25, 7.0 – 7.65, 8.2 – 9.0	Grupos -OH no reaccionantes
<b>– NH –</b>	1500 – 1590 , 3050 – 3500	2.8 – 3.35, 6.3 – 6.7	Posiblemente de la MBAm
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	1650 – 1670, 3300	2.6 – 2.7, 5.9	Para la acrilamida
<b>– O –</b>	1050 – 1150, 775 – 850	7.6 – 8.2, 9.5 – 9.8	Éter en anillo de 6 carbonos.
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \text{H} \end{array}$	1090 – 1120	8.8 – 9.15	
$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	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.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{S}-\text{CH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1340 – 1290, 1165 – 1120, 700 – 600		Grupo sulfona.

### 2.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Esta técnica se desarrolló a partir de 1963 y se ha convertido en una herramienta para el análisis cuantitativo de polímeros. En DSC a la muestra bajo análisis se le suministra calor para mantener la misma temperatura que el bloque de referencia. El monitoreo es de la cantidad de calor necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o de la temperatura (Angulo, 1994).

Las principales áreas de aplicación que presenta el análisis DSC son las siguientes: temperaturas de transición en polímeros, determinación de capacidades caloríficas, estabilidad térmica, cristalinidad.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es el punto en el cual el material comienza a tener el primer movimiento molecular significativo (Birley y col., 1992). Las propiedades térmicas de cualquier componente van a depender de la movilidad de la cadena de un lado a otro del material, por lo tanto se dice que la  $T_g$  es afectada por la historia térmica del material y de aquí que sea modificada por efectos de enfriamiento. El análisis DSC se desarrolló utilizando un equipo de la marca Calorímetro Diferencial Barrido de TA Instruments modelo 2920 figura 2.2. En el estudio se observó la  $T_g$  del material realizado. Esta prueba se realizó en el rango de temperatura que va desde  $0^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$  con incrementos de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  haciéndose dos corridas la primera para borrar el historial térmico de la muestra y la segunda para ver las transiciones que esta presenta.



Figura 2.2 Equipo TA instruments modelo 2920.

### 2.6.3 Microscopía de Fuerza atómica (AFM).

Desde su aparición en los 80's, el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución

---

espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

Para la caracterización de microscopía se utilizó el Microscopio de fuerza atómica (AFM) marca VEECO di CPII y software SPMLab Vr. 5.01 figura 2.3, en modo contacto, que se encuentra en la Facultad de Fisicomatemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.



Figura 2.3 Microscopio de fuerza atómica marca VEECO di CPII.

El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como Tapping, Contacto e Imagen de Fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética. El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir.

- *Contacto*: Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie.
- *Tapping*: También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.
- *Imagen de Fase*: Proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.
- *No Contacto*: Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta. (Resendiz y col., 2005).

## CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

### 3.1 Materiales estudiados

Se sintetizaron diferentes relaciones de los geles de HPC/PAA y HPC/PAAm variando la cantidad de divinilsulfona que es el entrecruzante para la hidroxipropilcelulosa y el pH en la reacción, todas las demás cantidades de los reactivos utilizados se mantuvieron constantes. En las tablas 3.1, 3.2 se muestran las relaciones de los hidrogeles sintetizados y las cantidades de DVS y pH de reacción. Además se presentan los resultados obtenidos a temperatura de 30°C con los diferentes pH's utilizados. Para entender un poco mejor la nomenclatura de las muestras se describirá el significado de cada una de las literales y números que hay en el nombre:

- La primera letra "A" o "B" es la serie de las muestras sintetizadas HPC/PAA o HPC/PAAm respectivamente.
- La segunda letra E, F o G son las cantidades de monómero en cada muestra.
- El primer número quiere decir si es la primera muestra sintetizada o su réplica.
- El segundo número nos dice la cantidad de entrecruzante el número 1 es la cantidad base 0.18 gr.DVS/gr. De HPC, el 2 es el doble de la cantidad base y el número 3 es la mitad de la cantidad base.
- El tercer número indica si la muestra fue sintetizada en con un pH de reacción neutro (1) o básico (2).

Por ejemplo para la muestra AE121 quiere decir: la "A" que es una película de HPC/PAA, la "E" indica que tiene una composición de 50/50 % peso de HPC/PAA; el numero "1" que es la primera muestra sintetizada, el 2 dice la cantidad de DVS en este caso 36 gr. DVS/gr. HPC y el último número, "1" nos está indicando que el pH de reacción fue de 7.

Para los geles de HPC/PAA se toman los siguientes niveles de porciento de hinchamiento:

- Bajo menor al 400 %
- Medio entre 400 y 800 %
- Alto mayor a 800%

Y para la formulación de HPC/PAAm se toma de la siguiente manera:

- Bajo menor a 1000%
- Medio entre 1000 y 2000%
- Alto mayor a 2000%

En la tabla 3.1 y 3.2 se presentan las cantidades utilizadas en la síntesis de la serie A y B además se muestran los niveles de hinchamiento de estos geles, tomándose los niveles para el hinchamiento a pH neutro de Castro.

Tabla 3.1 Formulación del hidrogel sintetizado con HPC/PAA.

Muestra	Composición %peso HPC/PAA	grDVS/ grHPC	pH de reacción	Prueba hecha a 30°C		
				pH 4	pH 10	pH 7
AE121	50/50	0.36	7	Alto	Medio	Alto
AE122	50/50	0.36	12	Bajo	Bajo	Bajo
AE211	50/50	0.18	7	Medio	Alto	Medio
AE112	50/50	0.18	12	Alto	Alto	Alto
AF111	75/25	0.18	7	Se deshizo		Alto
AF112	75/25	0.18	12	Bajo	Bajo	Bajo
AF121	75/25	0.36	7	Bajo	Medio	Bajo
AF122	75/25	0.36	12	Bajo	Bajo	Bajo
AG321	25/75	0.36	7	Medio	Alto	Medio
AG122	25/75	0.36	12	Bajo	Bajo	Medio
AG111	25/75	0.18	7	Bajo	Bajo	Bajo
AG112	25/75	0.18	12	Bajo	Bajo	Bajo

Tabla 3.2 Formulación del hidrogel sintetizado con HPC/PAAm.

Muestra	Composición %peso HPC/PAAm	grDVS/ grHPC	pH de reacción	Prueba hecha a 30°C		
				pH 10	pH 7	pH 4
BE211	50/50	0.18	7	Bajo	Bajo	Se deshizo
BE212	50/50	0.18	12	Bajo	Medio	Bajo
BE221	50/50	0.36	7	Bajo	Se deshizo	
BE222	50/50	0.36	12	Bajo	Se deshizo	
BE231	50/50	0.09	7	Medio	Medio	Bajo
BF211	75/25	0.18	7	Bajo	Bajo	Bajo
BF212	75/25	0.18	12	Bajo	Bajo	Bajo
BF221	75/25	0.36	7	Bajo	Bajo	Bajo
BF222	75/25	0.36	12	Bajo	Bajo	Bajo
BF231	75/25	0.09	7	Bajo	Bajo	Bajo
BG211	25/75	0.18	7	Alto	Medio	Medio
BG212	25/75	0.18	12	Medio	Medio	Medio
BG222	25/75	0.36	12	Bajo	Bajo	Bajo
BG231	25/75	0.09	12	Se deshizo		
BG232	25/75	0.09	12	Alto	Alto	Medio
BG221	25/75	0.36	7	Medio	Bajo	Medio

A partir de los resultados que se presentan en las tablas 3.1 y 3.2, se tomaron aquellos geles cuyo porcentaje de hinchamiento fueron de un nivel medio o alto, para las pruebas siguientes de 40 y 50°C, utilizando las 3 diferentes soluciones buffer, presentándose en las tablas 3.3 y 3.4 los geles seleccionados.

Tabla 3.3 Geles seleccionado para las pruebas de hinchamiento a 40 y 50°C.

Muestra	Composición %peso HPC/PAA	grDVS/ grHPC	pH de reacción
AF121	75/25	0.36	7
AE121	50/50	0.36	7
AE211	50/50	0.18	7
AE112	50/50	0.18	12
AG321	25/75	0.36	7

Tabla 3.4 Geles seleccionados para la pruebas de hinchamiento a 40 y 50 °C.

Muestra	Composición % peso HPC/PAAm	grDVS/grHPC	pH de reacción
BG221	25/75	0.36	7
BG222	25/75	0.36	12
BG211	25/75	0.18	7
BG212	25/75	0.18	12
BG232	25/75	0.09	12
BE212	50/50	0.18	12

### 3.2 Pruebas de hinchamiento

El hinchamiento un hidrogel se lleva a cabo por la difusión del agua dentro de la matriz del polímero, este proceso es la migración del agua dentro de los espacios formados entre las cadenas poliméricas. El hinchamiento involucra el movimiento de los segmentos del polímero ya que es resultado del incremento en la distancia de separación entre las cadenas del hidrogel (Bagjpai, 2000).

En la figura 3.1 se presenta el comportamiento del gel AE211 el cual fue sintetizado en una relación 50/50 HPC/PAA con una relación de entrecruzante de 0.18 grDVS/gr. HPC y un pH de 7 en la síntesis, fue sometido a la prueba de hinchamiento en un medio básico de pH 10, a las 3 diferentes temperaturas (30, 40, 50 °C), observamos que a temperaturas mayores a los 30 °C la muestra tiene el más alto porcentaje de hinchamiento teniendo un máximo de 1500% a una temperatura de 50°C, llegando al equilibrio después de las 300 horas de empezada la prueba de hinchamiento.

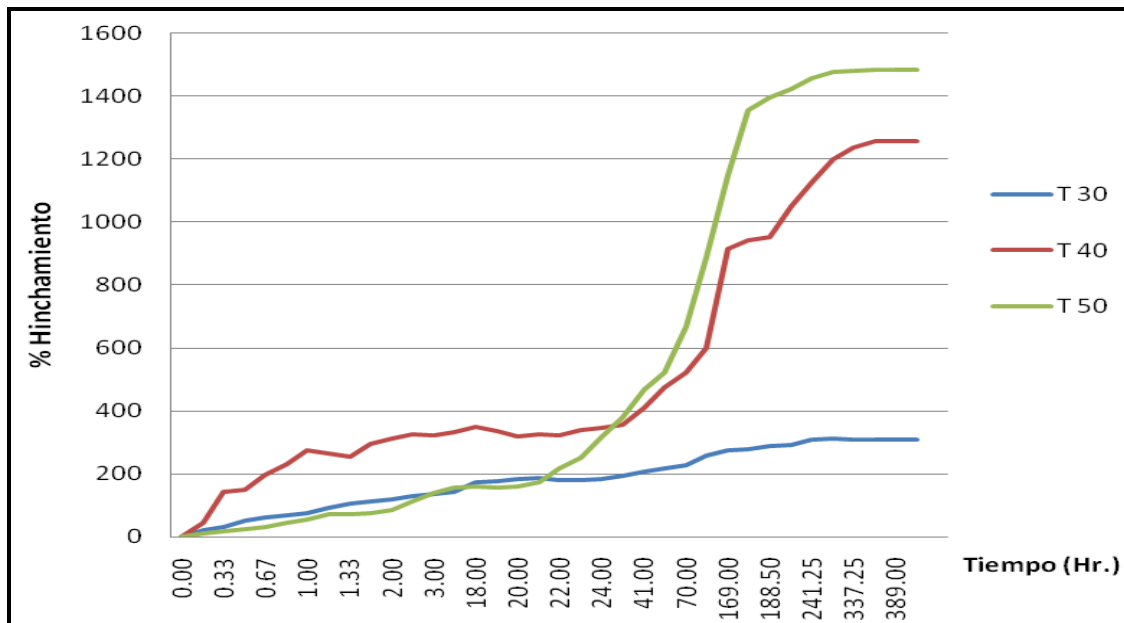


Figura 3.1 Efecto de la temperatura en la muestra AE211 previamente hinchada en un medio básico.

En la figura 3.2 tenemos el gel AE112 el cual fue sintetizado en un medio de reacción con pH 12 con una relación de 50/50 de HPC/PAA y utilizando una relación de entrecruzante de 0.18 gr. DVS/gr. HPC, el cual tuvo una prueba de hinchamiento en un medio básico a las temperaturas propuestas. En esta figura vemos que el porcentaje de hinchamiento disminuye con el aumento de la temperatura teniendo un máximo de 300 % a la temperatura de 30°C, manteniéndose constante pasadas las 300 horas de hinchamiento. El hecho de que sea la temperatura de 30°C la de mayor hinchamiento se le atribuye al medio de reacción que fue básico. La muestra a los 40°C muestra que hay dos



momentos en la que se mantiene constante esto puede ser debido a que exista un reacomodo en las cadenas permitiendo un acceso mayor de líquido dentro de las cadenas del gel. (Rojas y col., 2007)

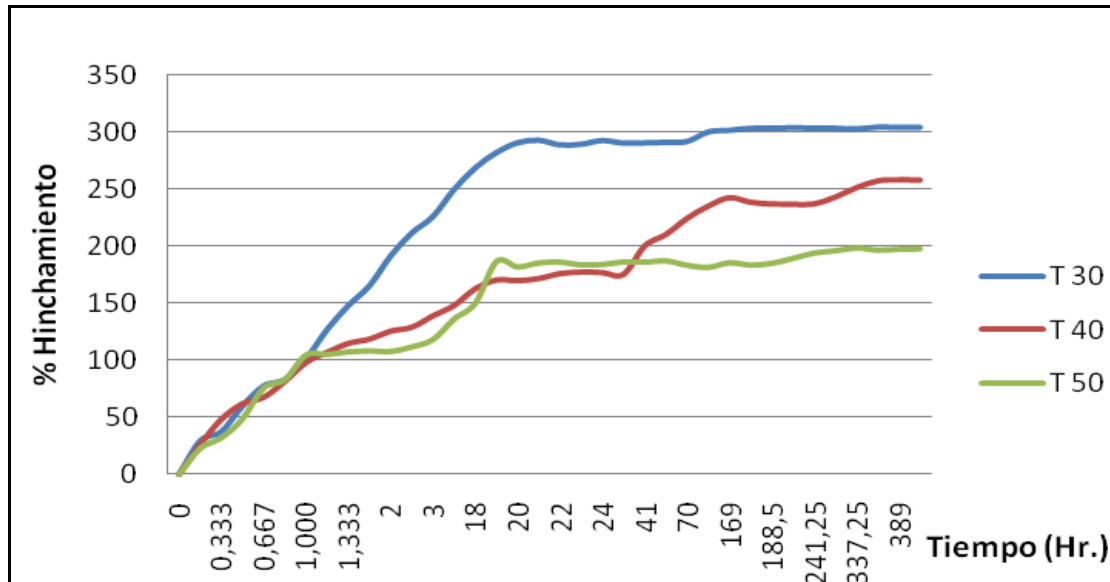


Figura 3.2 Efecto de la temperatura en la muestra AE112 previamente hinchada en un medio básico.

En la figura 3.3 podemos ver el comportamiento del gel AG321 sintetizado con una relación 25/75 HPC/PAA con una relación de entrecruzante de 0.36 grDVS/gr. HPC y un pH de 7 en la síntesis, fue puesto a la prueba de hinchamiento en un medio ácido a las 3 diferentes temperaturas (30, 40, 50 °C), observamos que a temperaturas mayores a los 30 °C la muestra tiene un mejor porcentaje de hinchamiento teniendo un máximo de 500% a una temperatura de 50 °C.

En la serie A vemos que los geles AE211 y AE112 que fueron sintetizados con las mismas cantidades de monómero 50/50 (HPC/PAA) y de entrecruzante DVS (18gr. DVS/gr. HPC) pero un diferente pH de reacción los cuales fueron de 7 y 12 respectivamente., lo que vemos que tiene una marcada diferencia en el porcentaje de hinchamiento tal es que vemos que en la muestra AE211 es mayor teniendo un máximo aproximado de 1500% a los 50°C y a los 30°C tiene 300%

aproximadamente de hinchamiento; pero en cambio la muestra AE112 nos indica una disminución muy considerable en cuanto al porcentaje de hinchamiento ya que a los 50°C esta absorbe un máximo de 200% y a temperatura ambiente absorbe 300% quedando en claro que hay una disminución, una de las razones es la existencia de grupos ionizables en su estructura tal como el grupo COO que se presenta en el poli (ácido acrílico), y también la influencia del medio en el cual fue sintetizado.

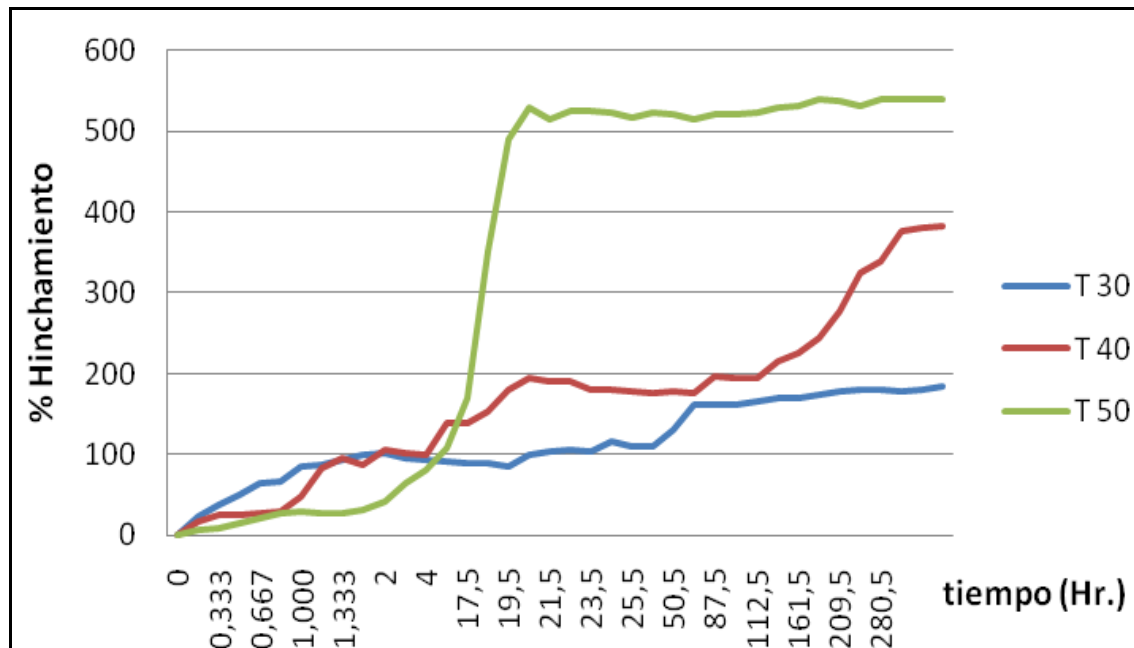


Figura 3.3 Efecto de la temperatura en la muestra AE321 previamente hinchada en un medio ácido.

En la figura 3.4 se muestra el comportamiento del gel BG111 el cual tuvo un pH de 7 en la síntesis con una relación de monómeros de 25/75 de HPC/PAAm, una concentración de DVS de 18 grDVS/grHPC, fue puesto a la prueba de hinchamiento en un medio básico a las 3 diferentes temperaturas (30, 40, 50 °C), observamos que a temperaturas mayores a los 30 °C la muestra tiene más alto porciento de hinchamiento teniendo un máximo de 3800% a una temperatura de 50 °C.

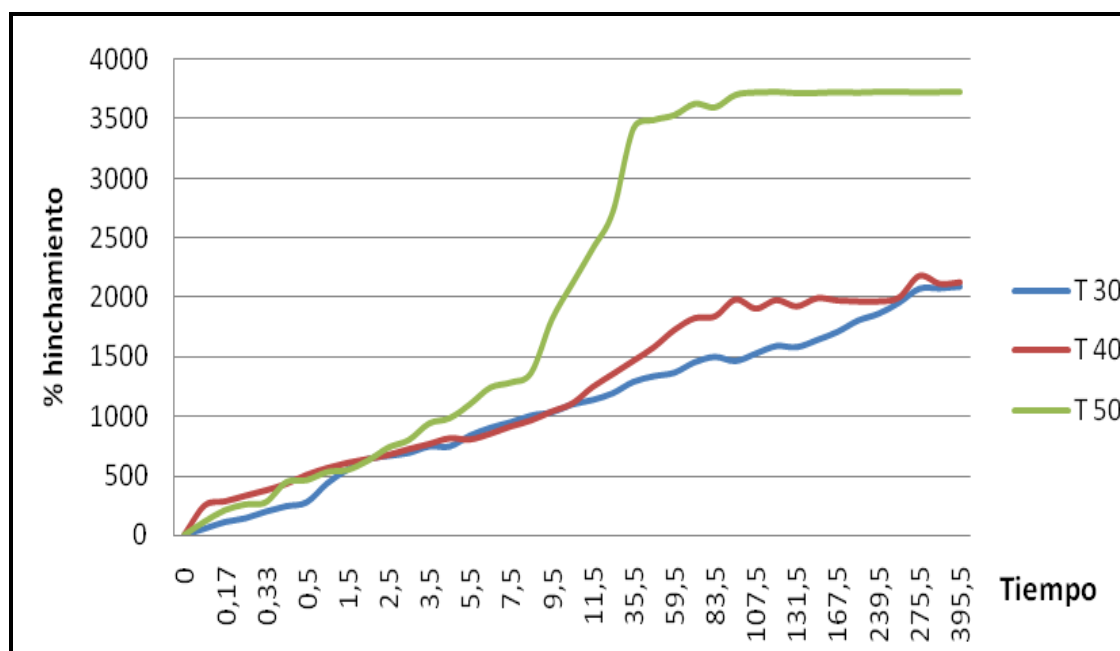


Figura 3.4 Efecto de la temperatura en la muestra BG111 hinchada en un medio básico.

En la figura 3.5 observamos el comportamiento del gel BG212 el cual fue sintetizado en un medio de reacción con pH 12, el cual tuvo una prueba de hinchamiento en un medio ácido a las temperaturas propuestas. En esta figura tenemos de igual manera que el aumento de temperatura incrementa el porcentaje de hinchamiento teniendo un máximo de aproximadamente de 1200% para temperaturas de 40 y 50 °C teniendo que el equilibrio se empieza a notar después de las 200 horas empezada las pruebas de hinchamiento.

En la figura 3.6 (a), (b) y (c) tenemos el gel BG232 el cual es una réplica y fue sintetizado con una relación de entrecruzante de 0.09 gr. DVS/gr. HPC en un medio de reacción básico, como podemos ver que en 3.6 (a) se tiene el grafico de los resultados de hinchamiento en un medio ácido observando que al aumentar la temperatura aumenta el porciento de hinchamiento teniendo que al pasar las 325 horas se comienza a llegar al equilibrio del hinchamiento, teniendo un máximo de

1530% para las temperaturas de 40 y 50°C. Observamos que para la temperatura de 30°C el equilibrio comienza pasadas las 15 horas de comenzada la prueba es por eso que se detuvo a las 74 horas de comenzada ya que no había cambios significativos en el porcentaje de hinchamiento 838%.

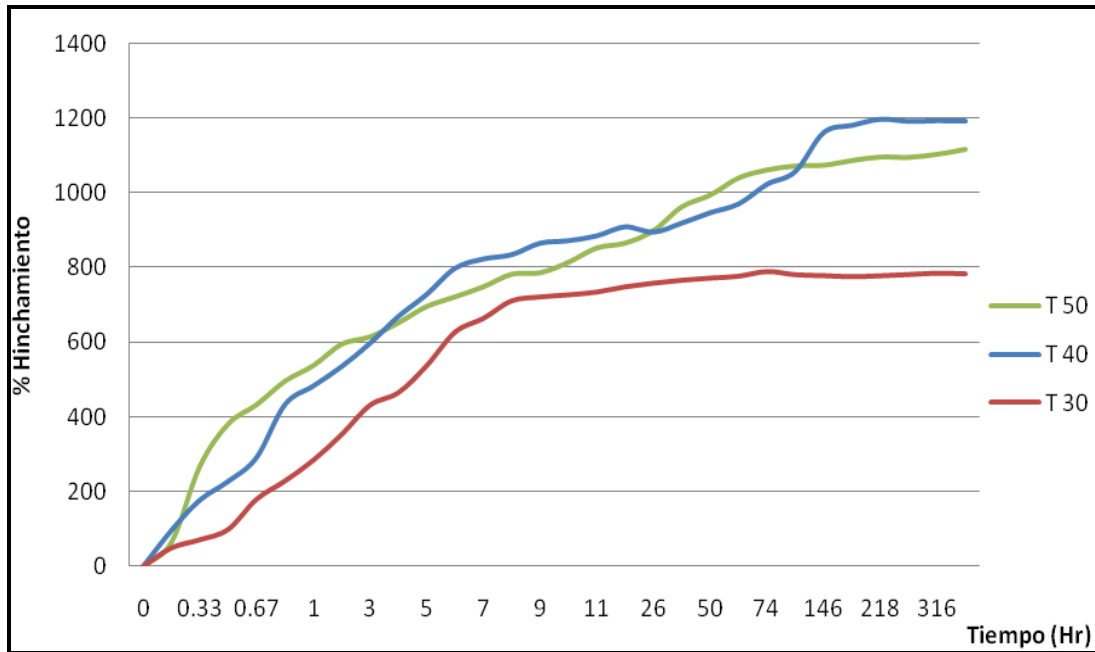
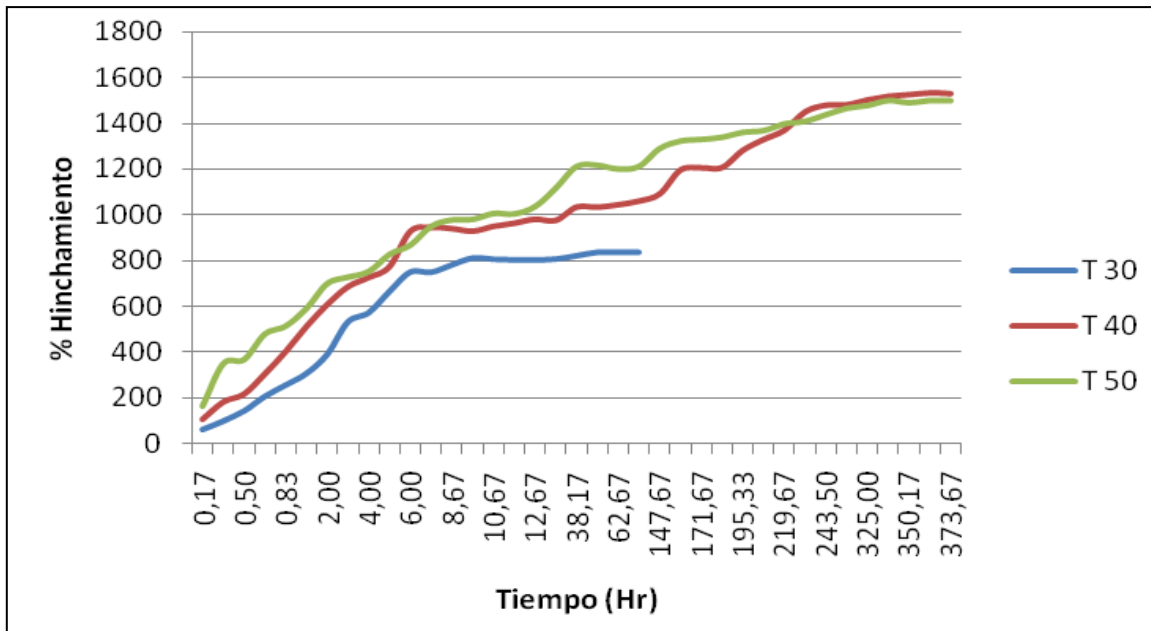


Figura 3.5 Efecto de la temperatura en la muestra BG212 hinchada en un medio ácido.

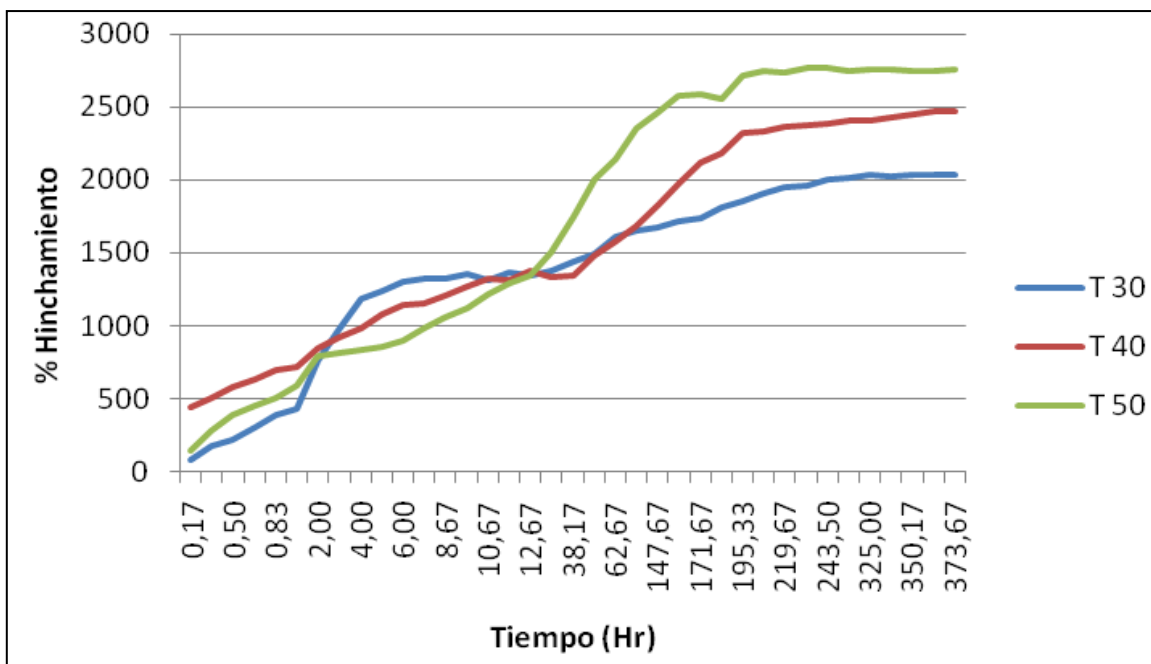
En la figura 3.6 (b) tenemos el gráfico de la prueba de hinchamiento en un medio básico a las temperaturas propuestas. Observamos de igual manera que al aumentar la temperatura hay un incremento en el porcentaje de hinchamiento teniendo un máximo de aproximadamente 2700% para la temperatura de 50 °C teniendo que el equilibrio comienza aproximadamente después de las 230 horas empezada las pruebas de hinchamiento aquí observamos que a temperatura ambiente el porcentaje de hinchamiento también es elevado en comparación del hinchamiento en un medio ácido.

En la figura 3.6 (c) tenemos el gráfico de la prueba de hinchamiento en un medio neutro a las temperaturas propuestas. Observamos de igual manera que al aumentar la temperatura hay un incremento en el porcentaje de hinchamiento

teniendo un máximo de aproximadamente de 9000% para la temperatura de 50 °C alcanzando el equilibrio después de las 300 hrs. de empezada la prueba de hinchamiento, a temperatura de 30°C el hinchamiento también es elevado tomado de (Castro, 2008).



(a)



(b)

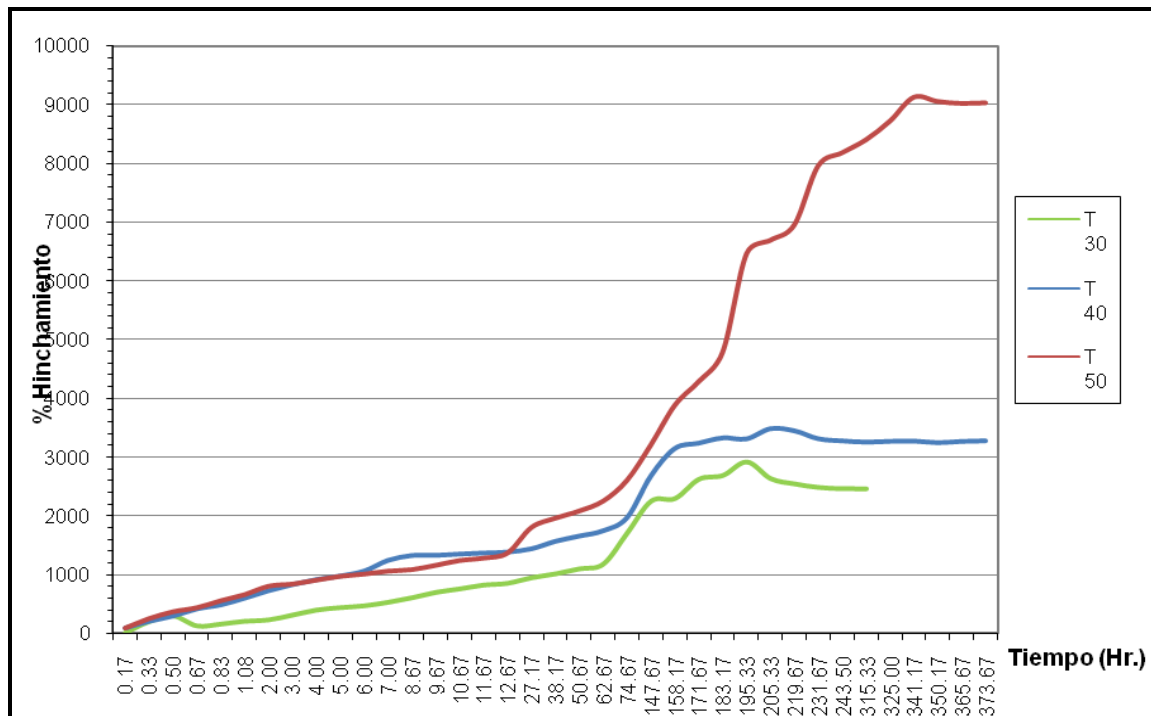


Figura 3.6 Comparación del efecto de la temperatura en la muestra BG232 hinchada a) en un medio ácido, b) en un medio básico y c) en un medio neutro.

Como se pudo observar en la mayoría de los casos el porcentaje de hinchamiento aumentó en medida en que la temperatura aumentara indicando que la red entrecruzada haya sufrido una expansión o reacomodo de las cadenas permitiendo una mejor absorción de las soluciones con las que se trató el gel (Katime y col. 2004, Rojas y col. 2007). La cantidad de entrecruzante también afecta al hinchamiento mostrando que cuando se usa la menor cantidad de DVS para la serie B de los geles sintetizados se tienen los mayores hinchamientos como se muestra en la tabla 3.4, observamos que la muestra BG232 tiene una mayor afinidad hacia el medio neutro con la cantidad menor de entrecruzante que es de 0.09 gr. DVS/gr. HPC, viendo que es los mismo para todas las soluciones buffer en las cuales fue puesta la muestra a la prueba de hinchamiento. Obteniendo un máximo de porcentaje de hinchamiento para esta muestra de 9000% aproximadamente.

Tabla 3.5 Influencia de la cantidad de entrecruzante (DVS) en el porcentaje de hinchamiento.

Temp	Ácido			Básico			Neutro		
	BG232	BG222	BG212	BG232	BG222	BG212	BG232	BG222	BG212
30	800	5600	800	2000	765	1430	300	930	1100
40	1500	880	1200	2500	1660	2000	3500	2050	3900
50	1500	800	1200	2800	1700	1150	9000	3300	3800

### 3.3 Estudio cinético.

El estudio cinético empleado en el hinchamiento de un hidrogel nos permite determinar si éste es de primer orden (modelo de Fick) o de segundo orden (modelo de Schott) o si se ajusta a ambos en determinado tiempo. Actualmente hay investigaciones que ayudan a comprender y determinar la difusión del medio hacia el interior del hidrogel. El estudio de Fick se realizó para los primeros tiempos de hinchamiento debido que para tiempos superiores hay desviación de este comportamiento. El modelo de Schott se realizó para tiempos superiores al mencionado cuando el espesor de la muestra ha incrementado.

En las tablas 3.6, 3.7 y 3.8 se muestran los valores de  $n$  y  $k$  para los modelos de Fick y así como los valores de A y B del modelo de Schott para los geles de hidroxipropilcelulosa/ poli (ácido acrílico) los cuales fueron hinchados con la solución neutra, básica y ácida respectivamente a las 3 distintas temperaturas con las que se trabajó. En la tabla 3.5 ha de notarse que los valores de  $n$  en el modelo Fick arroja resultados anómalos ( $0.5 < n < 1.0$ ) para todos los geles usados en las temperaturas de trabajo para cuando se utilizó el medio básico en el hinchamiento. Para el modelo de segundo orden se tienen excelentes coeficientes de correlación en todos los casos.

Tabla 3.6 Valores de  $n$  y  $k$  a diferentes temperaturas para las muestras de HPC/PAA (Hinchamiento con solución básica).

Temperatura °C	Muestra	Modelo de Fick			Modelo de Schott		
		$n$	$k$	Coefficiente de correlación	A	B	Coefficiente de correlación
30	AE211	0.7407	2.6474	0.9742	5.3516	37.101	0.8531
	AE112	0.7175	2.4201	0.9647	6.6385	27.479	0.9465
	AF121	0.8111	2.3569	0.9992	9.3779	46.984	0.9304
	AG321	0.9184	3.7011	0.9832	1.2585	5.6419	0.9524
40	AE211	0.9435	3.1533	0.929	1.3892	10.219	0.9467
	AE112	0.696	2.2482	0.9838	6.5378	51.365	0.9722
	AF121	0.9427	2.4781	0.9528	3.5693	17.373	0.9654
	AG321	0.9845	2.7511	0.9775	0.6485	4.1901	0.9389
50	AE211	0.9718	5.1228	0.9839	1.1653	5.4925	0.9916
	AE112	0.879	2.2794	0.9671	8.8315	39.752	0.9849
	AF121	0.8547	2.7189	0.9672	5.7004	24.021	0.9861
	AG321	0.5603	4.155	0.9611	0.69	2.9388	0.988

De acuerdo a los datos que se presentan en tabla 3.6 y 3.7 en las pruebas con soluciones neutra y ácida con las tres temperaturas (30, 40 y 50°C); los valores de  $n$  arrojan resultados anómalos ( $0.5 < n < 1.0$ ) para todas las pruebas realizadas viendo que tienen un buen coeficiente de correlación en la evaluación del grado de hinchamiento. En el modelo de Schott se tienen aceptables valores en el coeficiente de correlación, el sistema sigue una cinética de segundo orden para tiempos superiores, y el proceso de hinchamiento no está gobernado por la difusión sino por la relajación de las cadenas poliméricas.

Tabla 3.7 Valores de  $n$  y  $k$  a diferentes temperaturas para las muestras de HPC/PAA (Hinchamiento con solución neutra).

Temperatura °C	Muestra	Modelo de Fick			Modelo de Schott		
		$n$	$k$	Coefficiente de correlación	A	B	Coefficiente de correlación
40	AE112	0.9038	3.0568	0.9921	3.3268	12.439	0.9379
	AE211	0.6616	2.676	0.8769	1.6424	41.094	0.9144
	AE121	0.6459	2.6164	0.9177	1.5066	8.8819	0.9263
	AF121	0.7152	2.2756	0.9505	4.6316	54.232	0.901
	AG321	0.5816	2.2217	0.9934	4.1393	35.915	0.8615
50	AE112	0.9682	3.1086	0.9202	4.2256	19.026	0.9878
	AE211	0.6743	2.1633	0.9338	9.6636	42.375	0.9916
	AE121	0.7344	4.1915	0.9656	5.5197	23.383	0.9895
	AF121	0.5799	1.1132	0.9018	16.103	93.769	0.9443
	AG321	0.9542	2.6987	0.957	9.5741	44.302	0.9558



Tabla 3.8 Valores de n y k a diferentes temperaturas para las muestras de HPC/PAA (Hinchamiento con solución ácida).

Temperatura °C	Muestra	Modelo de Fick			Modelo de Schott		
		n	k	Coefficiente de correlación	A	B	Coefficiente de correlación
30	AE211	0.5473	1.5574	0.9888	27.833	126.57	0.9342
	AE112	0.927	3.5571	0.9688	7.4999	32.395	0.9552
	AE121	0.949	2.2289	0.9923	7.2563	32.714	0.952
	AF121	0.6351	1.4463	0.9878	24.299	102.89	0.9254
	AG321	0.7275	2.0832	0.9935	11.562	61.958	0.9223
40	AE211	0.8897	2.9072	0.9038	5.4059	40.922	0.9235
	AE112	0.9884	2.3785	0.9535	9.4673	37.776	0.9733
	AE121	0.563	3.4419	0.753	7.6459	36.195	0.9615
	AF121	0.6407	2.4134	0.852	11.11	53.493	0.954
	AG321	0.5029	3.2269	0.8273	4.6441	29.842	0.9367
50	AF121	0.9161	3.7317	0.9623	10.254	50.16	0.9734
	AE112	0.838	2.028	0.9963	6.9376	43.318	0.956
	AG321	0.9472	4.5972	0.9836	3.6476	14.241	0.9857
	AE121	0.6945	1.3292	0.9149	11.557	40.531	0.9638

En la tabla 3.9 y 3.10 se muestran los valores de n y K para los modelos de Fick y Schott en los geles hinchados con la solución básica y ácida respectivamente a las 3 distintas temperaturas. En la tabla 3.9 los valores de n en el modelo Fick arroja resultados anómalos ( $0.5 < n < 1.0$ ) para algunos de los geles como los son BG121, BG111 a una temperatura de 30°C y para todos en la temperatura de 40°C, teniendo un valor menor a 0.5 con la muestra BG122 a 30°C y superior a 1.0 para la muestra BG111 a 50°C.

Tabla 3.9 Valores de n y k a diferentes temperaturas para las muestras HPC/PAAm (Hinchamiento con solución básica).

Temperatura °C	Muestra	Modelo de Fick			Modelo de Schott		
		n	k	Coefficiente de correlación	A	B	Coefficiente de correlación
30	BG221	0.831	2.243	0.971	0.507	1.176	0.991
	BG222	0.445	1.22	0.912	1.036	6.901	0.987
	BG211	0.896	2.563	0.977	0.338	3.117	0.978
40	BG221	0.754	2.027	0.903	1.602	2.643	0.942
	BG222	0.672	2.008	0.957	0.988	2.684	0.975
	BG211	0.695	2.14	0.884	0.719	0.321	0.945
50	BG211	1.165	3.401	0.888	0.110	0.595	0.777

Para la tabla 3.10 los valores de  $n$  arrojan resultados anómalos para la temperatura de 30°C y para la temperatura de 40 y 50°C el valor de  $n$  es menor a 0.5 observando que para estas temperaturas el modelo de primer orden no se ajusta. Todos tienen un buen coeficiente de correlación en la evaluación del grado de hinchamiento.

En el modelo de Schott tenemos que tiene un aceptable valor en el coeficiente de correlación, teniendo que el sistema sigue una cinética de segundo orden para tiempos superiores, y el proceso de hinchamiento no esta gobernado por la difusión sino por la relajación de las cadenas poliméricas.

Tabla 3.10 Valores de  $n$  y  $k$  a diferentes temperaturas para las muestras HPC/PAAm (Hinchamiento con solución ácida).

Temperatura °C	Muestra	Modelo de Fick			Modelo de Schott		
		$n$	$k$	Coefficiente de correlación	A	B	Coefficiente de correlación
30	BG221	0.804	2.651	0.886	0.898	0.025	0.861
	BG222	0.648	1.827	0.915	2.256	0.991	0.923
	BG211	0.872	2.595	0.958	1.092	0.294	0.912
40	BG222	0.487	1.718	0.983	1.387	12.84	0.971
50	BG222	0.363	1.24	0.942	1.433	0.977	0.974

En todos los casos en el que el modelo de Fick tiene valores anómalos, significa que los procesos de difusión y relajación de las cadenas tienen lugar en el mismo orden de tiempo, de tal forma que el predominio del proceso sobre el otro está relacionado cuanto mayor sea la desviación con respecto al comportamiento Fickiano.

### 3.4 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

El análisis por FTIR se realizó con la finalidad de identificar los diferentes grupos funcionales del derivado de la celulosa y los monómeros utilizados en la síntesis del hidrogel (HPC, PAA y PAAm). Estos espectros se presentan después de realizadas las pruebas de hinchamiento.

La muestra BG111 sintetizada con una relación de 25/75 HPC/ PAAm con la concentración de entrecruzante de 18 gr DVS/gr HPC y un pH de reacción de 7, se analizó por espectroscopia de infrarrojo, el espectro resultante se muestra en la figura 3.7. Observamos la presencia del pico NH a los 3343 y 3193  $\text{cm}^{-1}$  que es característico de la acrilamida que es utilizada como monómero. A los 2922  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra el pico CH de la HPC, a los 1651  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra un pico de mucha intensidad en todo el espectro que se atribuye al carbonilo de la poliacrilamida y junto a este a los 1610  $\text{cm}^{-1}$  hay otro pico que se debe al estiramiento C–N de la poliacrilamida. A los 1451  $\text{cm}^{-1}$  aparece un pico que se atribuye al enlace CH – N de la poliacrilamida. A los 1321  $\text{cm}^{-1}$  se identifica un pico de intensidad media que corresponde a la presencia del grupo sulfona debido a la divinilsulfona que fue utilizada como agente entrecruzante en la síntesis del gel. Por último aparece un pico de intensidad fuerte a los 1080  $\text{cm}^{-1}$  que es debido al enlace C – O – C de la HPC.

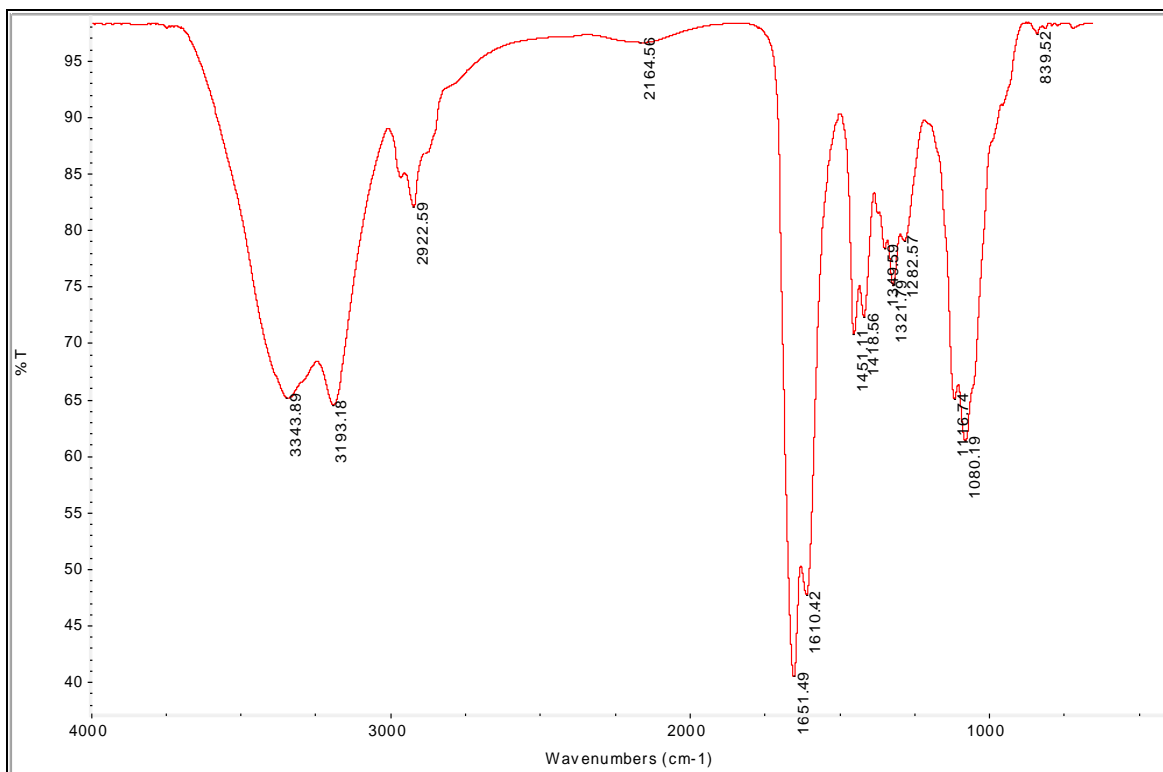


Figura 3.7 Espectro IR de la muestra BG111.

El espectro resultante de la muestra BG212 sintetizada con una relación de 25/75 HPC/ PAAm con la concentración de entrecruzante de 18 gr DVS/gr HPC y un pH de reacción de 12, podemos observarla en la figura 3.8. Viendo la existencia del pico NH a los 3344 y 3195  $\text{cm}^{-1}$  que caracteriza a la acrilamida que es utilizada como monómero. A los 2927  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra el pico CH de la HPC, el pico de mayor intensidad en el espectro se encuentra a los 1651  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye al carbonilo de la poliacrilamida y junto a éste a los 1613  $\text{cm}^{-1}$  hay otro pico que se debe al estiramiento C–N de la poliacrilamida. A los 1452  $\text{cm}^{-1}$  aparece un pico que se atribuye al enlace CH – N de la poliacrilamida. A los 1320  $\text{cm}^{-1}$  existe un pico de intensidad media que indica la presencia del grupo sulfona debido a la divinilsulfona que fue utilizada como agente entrecruzante en la síntesis del gel. Por último aparece un pico de intensidad fuerte a los 1077  $\text{cm}^{-1}$  que es debido al enlace C – O – C de la HPC.

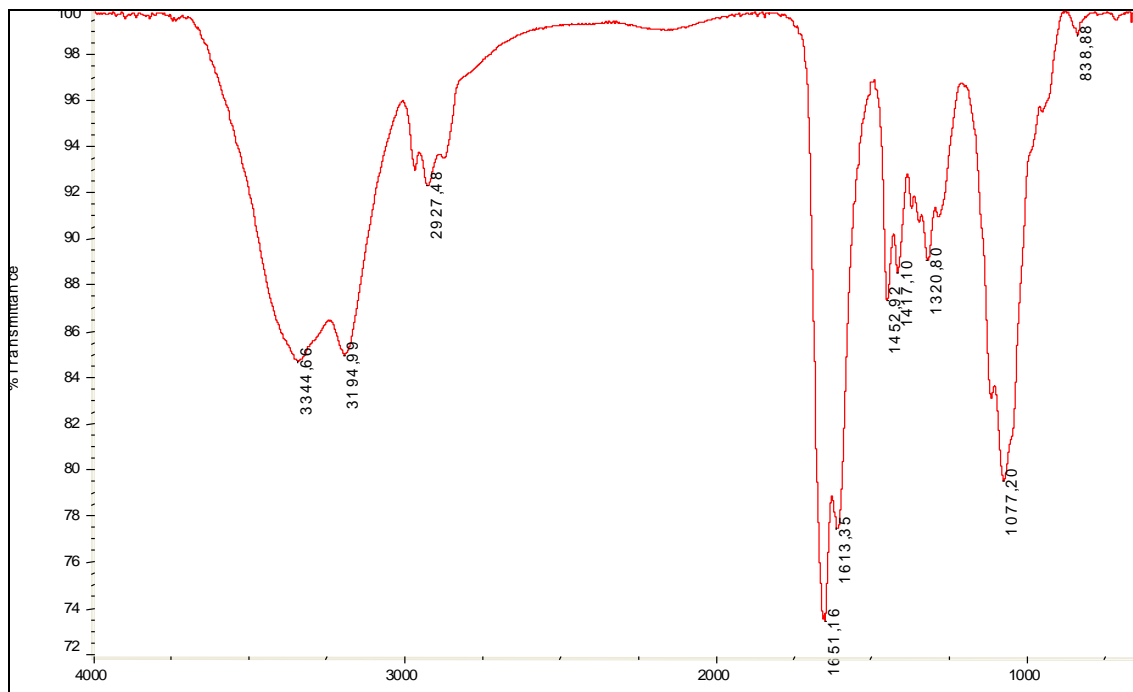


Figura 3.8 Espectro IR de la muestra BG212.

En la figura 3.9 vemos el espectro de la muestra BE212 la cual fue sintetizada con una concentración 50/50 de HPC/ PAAm, con la relación de

entrecruzante de 0.18 gr. DVS/ gr. HPC y un pH en la reacción de 12, a esta muestra se le hizo la prueba de hinchamiento en una solución neutra y a una temperatura de 50°C. Existe la presencia del pico NH a los 3343 y 3193  $\text{cm}^{-1}$  que caracteriza a la acrilamida que es utilizada como monómero. A los 2924  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra el pico CH de la HPC, el pico de mayor intensidad en el espectro se encuentra a los 1654  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye al carbonilo de la poliacrilamida y junto a éste a los 1610  $\text{cm}^{-1}$  hay otro pico que se debe al estiramiento C–N de la poliacrilamida. A los 1449  $\text{cm}^{-1}$  aparece un pico que se atribuye al enlace CH – N de la poliacrilamida. A los 1319  $\text{cm}^{-1}$  hay la presencia de un pico de intensidad media que corresponde al grupo sulfona debido a la divinilsulfona que fue utilizada como agente entrecruzante en la síntesis del gel. Por último aparece un pico de intensidad fuerte a los 1076  $\text{cm}^{-1}$  que es debido al enlace C – O – C de la HPC.

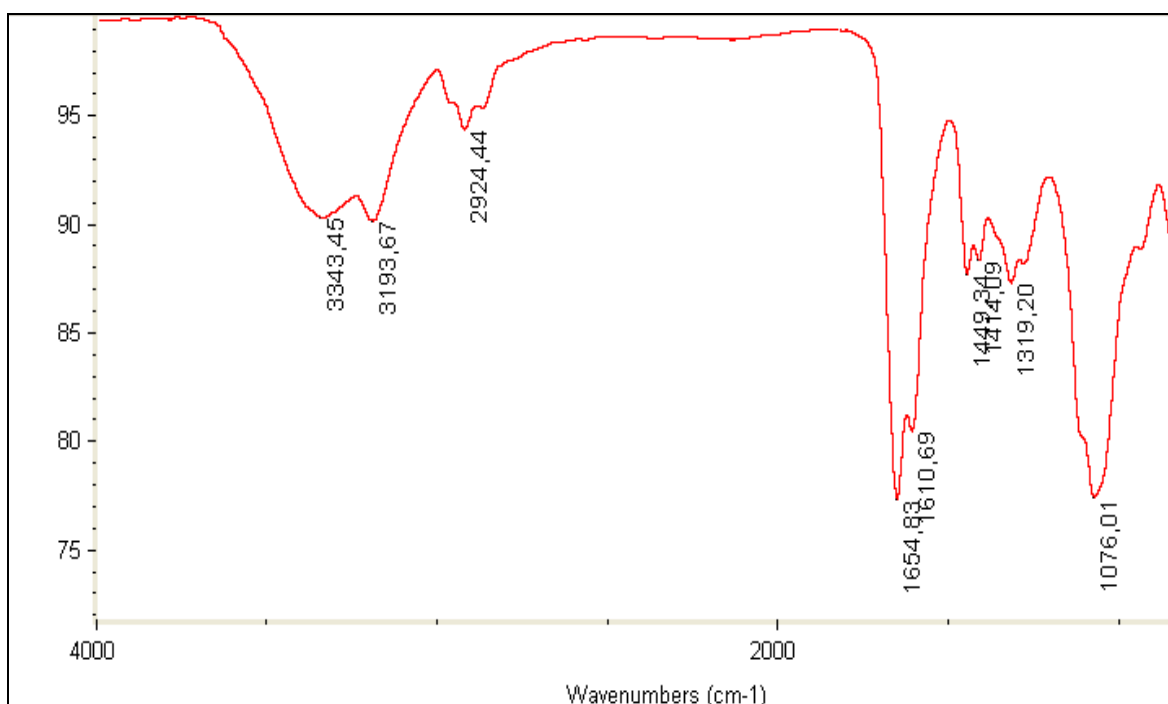


Figura 3.9 Espectro IR de la muestra BE212 previamente hinchada en una solución neutra y temperatura de 50°C.

La muestra BG232 sintetizada con una concentración 25/75 de HPC/PAAm, con la relación de entrecruzante de 0.09 gr. DVS/ gr. HPC y un pH en la reacción de 12, a esta muestra se le hizo la prueba de hinchamiento en una solución neutra y a una temperatura de 40°C se presenta en la figura 3.10. Teniendo presente el pico NH a los 3341 y 3199  $\text{cm}^{-1}$  que caracteriza a la acrilamida que es utilizada como monómero. A los 2929  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra el pico CH de la HPC, el pico de mayor intensidad en el espectro se encuentra a los 1651  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye al carbonilo de la poliacrilamida y junto a este a los 1613  $\text{cm}^{-1}$  hay otro pico que se debe al estiramiento C–N de la poliacrilamida. A los 1449  $\text{cm}^{-1}$  aparece un pico que se atribuye al enlace CH – N de la poliacrilamida. A los 1317  $\text{cm}^{-1}$  hay la presencia de un pico de intensidad media que indica la presencia del grupo sulfona debido a la divinilsulfona que fue utilizada como agente entrecruzante en la síntesis del gel. Por último aparece un pico de intensidad fuerte a los 1053  $\text{cm}^{-1}$  que es debido al enlace C – O – C de la HPC.

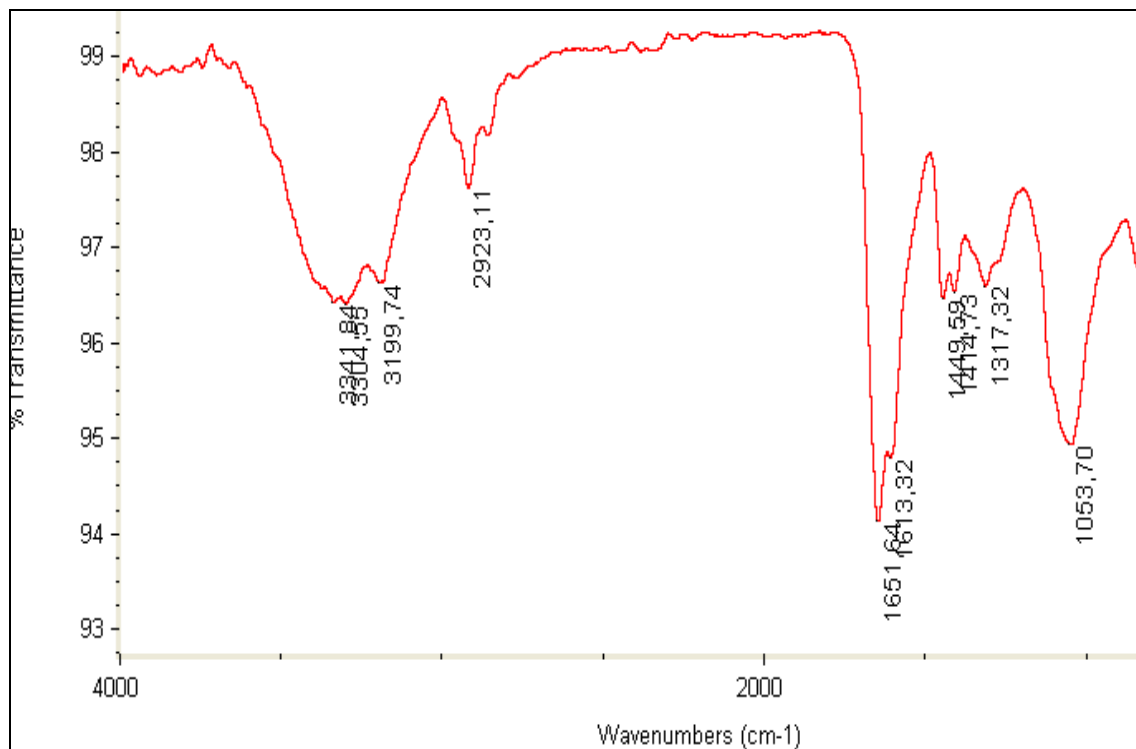


Figura 3.10 Espectro IR de la muestra BG232 hinchado a temperatura de 40°C dentro de una solución neutra.

Para las muestras sintetizadas con hidroxipropilcelulosa / poli (ácido acrílico).

En la figura 3.11 tenemos el espectro IR del gel AE211. Esta es una muestra PAA/HPC 50/50 sintetizada con la concentración base de DVS 0.18 gr. DVS/gr. HPC en un medio de reacción con pH neutro. Después de la prueba de hinchamiento que se hizo con una solución de pH 10 y a una temperatura de 30°C. Alrededor de los 3391  $\text{cm}^{-1}$  puede verse una banda ancha correspondiente a los grupos OH de la HPC, que también presenta un grupo característico cerca de los 2921  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los metilos del derivado de celulosa. Alrededor de los 1725  $\text{cm}^{-1}$  hay un pico que corresponde a un estiramiento C=O característico del ácido acrílico. A los 1074  $\text{cm}^{-1}$  hay un pico intenso que se debe a la presencia de un éter, en este caso los enlaces  $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$  del derivado de celulosa; este pico presenta un hombro a los 1110  $\text{cm}^{-1}$ , que es debido al éster formado al reaccionar el ácido acrílico con su entrecruzante. Entre los 1260 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  hay cuatro picos con uno sobresaliente a los 1404  $\text{cm}^{-1}$ , estos picos son característicos de la HPC, siendo el pico de mayor intensidad corresponde al grupo sulfona (O = S = O) de la DVS.

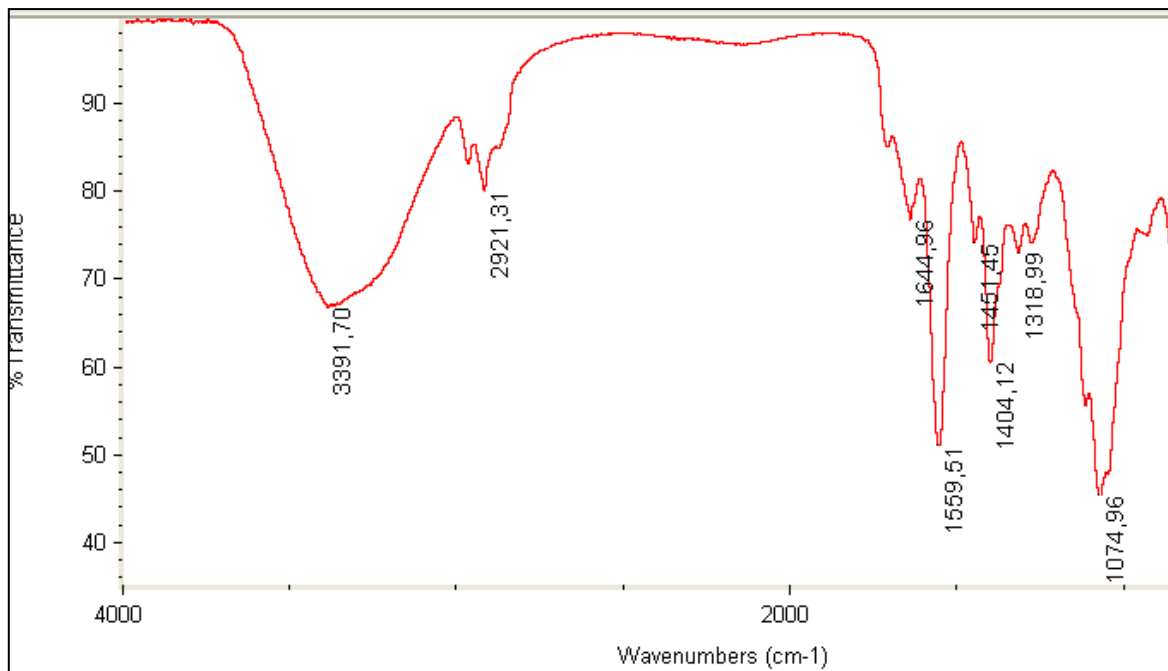


Figura 3.11 Espectro IR de la muestra AE211 después del hinchamiento a un pH 10 y T=30°C.

La figura 3.12 corresponde al gel AF121 sintetizado con una relación en por ciento peso de PAA/HPC 25/75 sintetizada con una concentración de DVS de 0.36 gr. DVS/ gr. HPC en un medio de reacción con pH neutro. La muestra se le realizó la prueba de hinchamiento en una solución de pH 10 y a una temperatura de 40°C. Como se observa a los  $3391\text{ cm}^{-1}$ , se tiene una banda ancha correspondiente a los grupos OH de la HPC, que también presenta un grupo característico cerca de los  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los metilos del derivado de celulosa. Alrededor de los  $1705\text{ cm}^{-1}$  hay un pico que corresponde a un estiramiento C=O característico del ácido acrílico.

A los  $1047\text{ cm}^{-1}$  hay un pico intenso que se debe a la presencia de un éter, en este caso los enlaces  $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$  del derivado de celulosa; este pico presenta un hombro a los  $1113\text{ cm}^{-1}$ , que es debido al éster formado al reaccionar el ácido acrílico con su entrecruzante. Entre los  $1260$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  hay cuatro picos con uno sobresaliente a los  $1374\text{ cm}^{-1}$  estos picos son característicos de la HPC, siendo el pico de mayor intensidad corresponde al grupo sulfona ( $\text{O} = \text{S} = \text{O}$ ) de la DVS. A los  $1569\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al NH de la MBAm y junto a éste a los  $1610\text{ cm}^{-1}$  hay otro pico que se debe al estiramiento C–N de la acrilamida.

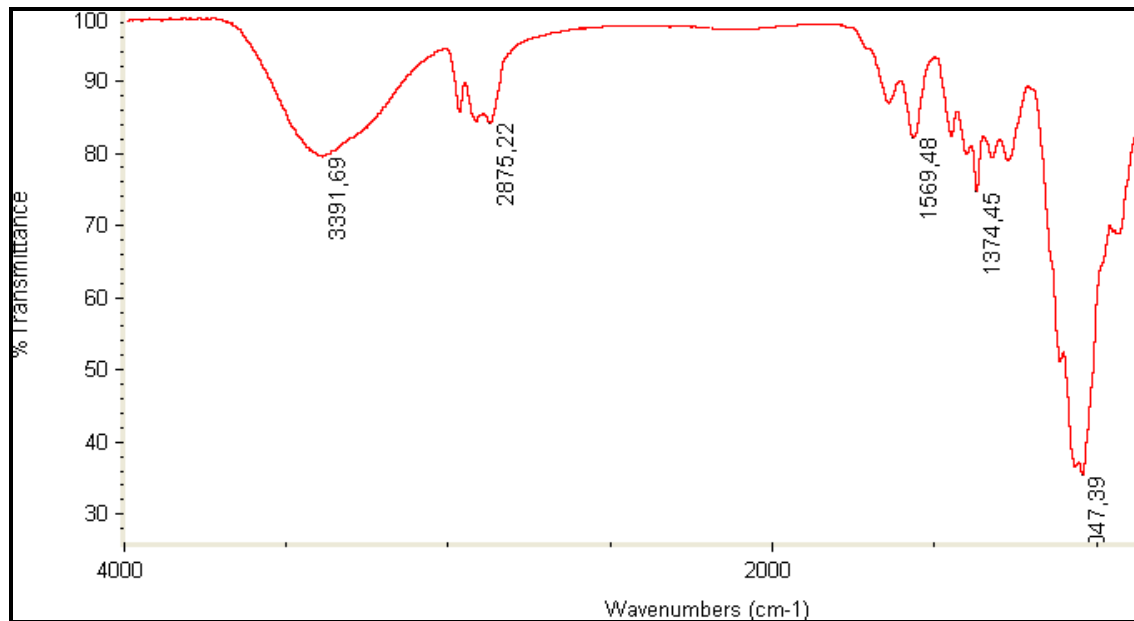


Figura 3.12 Espectro IR de la muestra AF121 después del hinchamiento a un pH 10 y  $T=40^{\circ}\text{C}$ .



En la figura 3.13 se muestra el espectro del gel AE211 con una relación de concentración de PAA/HPC 50/50 y DVS 0.18 gr. DVS/gr. HPC en un medio de reacción con pH neutro. La muestra se le realizó la prueba de hinchamiento en una solución de pH 10 y a una temperatura de 50°C. Se tiene alrededor de los 3390  $\text{cm}^{-1}$  una banda ancha correspondiente a los grupos OH de la HPC, que también presenta un grupo característico cerca de los 2920  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los metilos del derivado de celulosa. Alrededor de los 1725  $\text{cm}^{-1}$  hay un pico que corresponde a un estiramiento C=O característico del ácido acrílico.

A los 1073  $\text{cm}^{-1}$  hay un pico intenso que se debe a la presencia de un éter, en este caso los enlaces  $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$  del derivado de celulosa; este pico presenta un hombro a los 1110  $\text{cm}^{-1}$ , que es debido al éster formado al reaccionar el ácido acrílico con su entrecruzante. A los 1405  $\text{cm}^{-1}$  se presenta el pico que corresponde al grupo sulfona ( $\text{O} = \text{S} = \text{O}$ ) de la DVS, a los 1555  $\text{cm}^{-1}$  hay un pico que se atribuye al NH de la MBAm y junto a este a los 1645  $\text{cm}^{-1}$  hay otro pico que se debe al estiramiento C-N de la acrilamida.

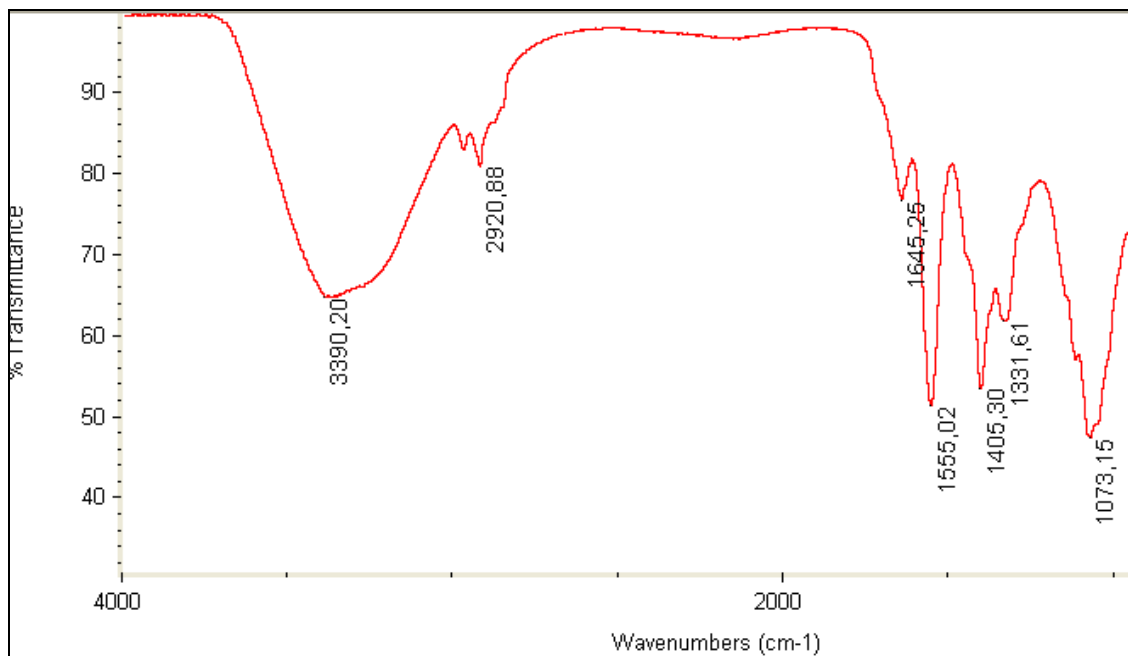


Figura 3.13 Espectro IR de la muestra AE211 previamente hinchada en una solución con pH 10 y a una temperatura de 50°C.

En general en los espectro IR para las series A y B se encuentran los grupos funcionales de los materiales utilizados, de igual manera Castro (2008) reporta espectros muy similares para el material de HPC/PAA y Ortiz (2006) tiene semejanza con los espectros del gel Metilcelulosa/poliacrilamida que reporta, teniendo los picos característicos de la poliacrilamida.

### 3.5 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La aplicación de la técnica de AFM en la investigación de las propiedades (viscoelasticidad y dureza) y la microestructura de los materiales permite obtener imágenes con resolución del orden de los nanómetros. Además, esta técnica proporciona imágenes tridimensionales que permiten cuantificar la profundidad y morfología de las muestras. La figura 3.14 (a – c) muestra el xerogel BG212 después del hinchamiento en una solución básica de pH 10 a temperatura ambiente de 30°C. El diámetro de poro promedio presente es de 1.0  $\mu\text{m}$  con tamaño de lamelas entre 48 a 111 nm no homogéneas, su profundidad entre 9.24 nm.

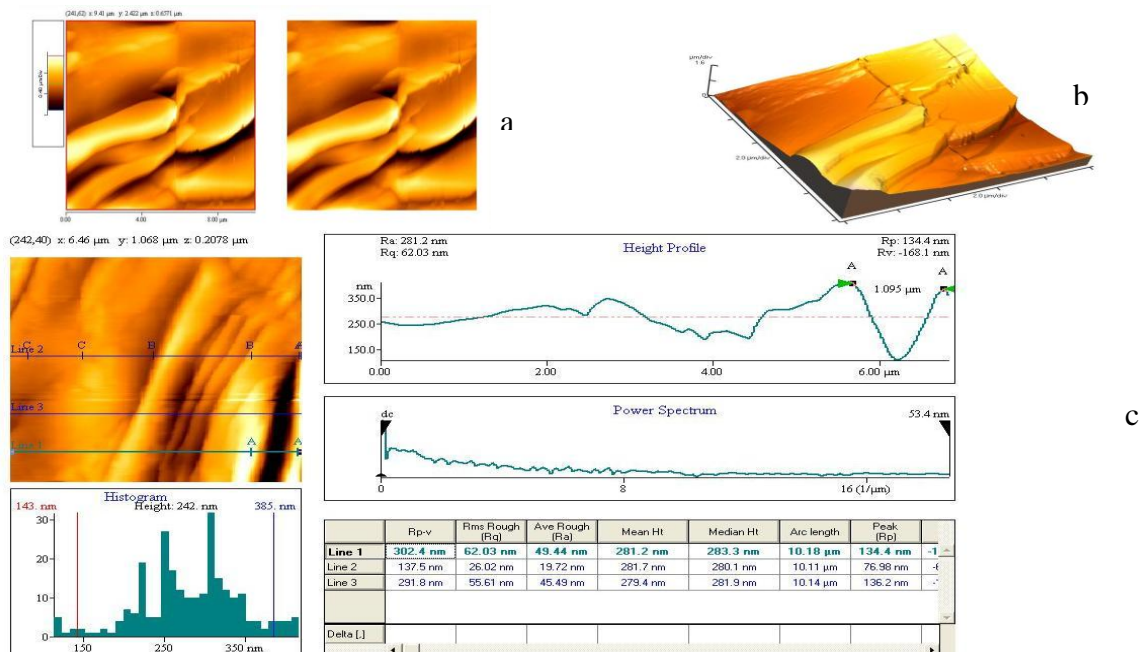


Figura 3.14 Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) Topografía en dos dimensiones, b) topografía en tres dimensiones y c) Mediciones de la superficie de la muestra BG212 hidrogel previamente hinchadas a temperatura de 30°C y pH = 10

Las figuras 3.15 (a – c) nos indica una topografía del xerogel BG111 después de hinchamiento el cual tuvo un máximo de hinchamiento de 3800%; en general se tiene formación de lamelas mas uniformes varían entre 2.7 a 1.9  $\mu\text{m}$  de espaciado.

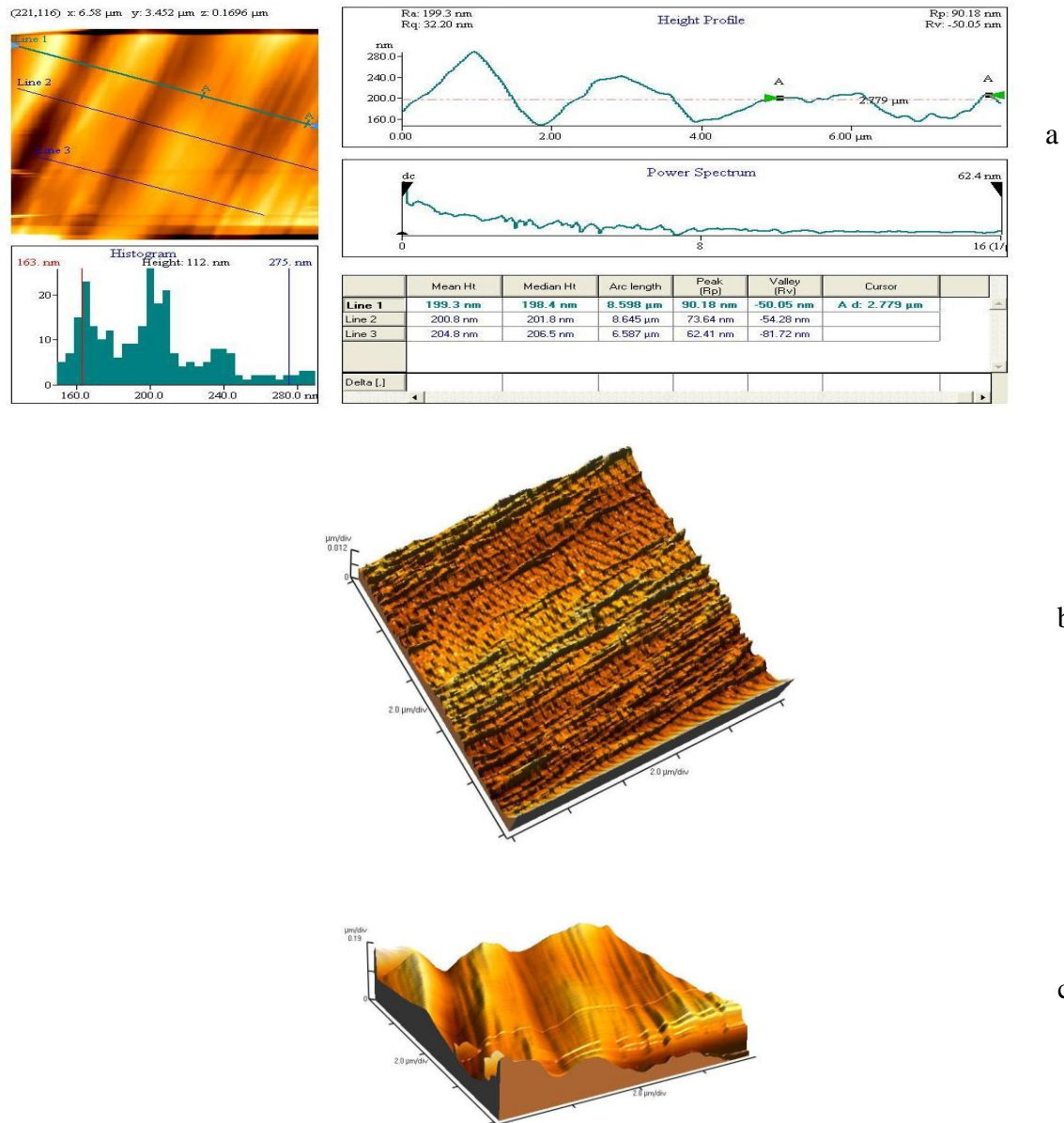


Figura 3.15. Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) Topografía en dos dimensiones y mediciones de la superficie b) y c) topografía en tres dimensiones de la muestra BG111 hidrogel previamente hinchadas a temperatura de 30°C y pH = 10.

La muestra BG232 con una composición de 25/75 HPC/PAAm con la concentración de entrecruzante de 0.09 grDVS/grHPC y un pH de reacción de 12, la cual fue previamente hinchada en soluciones neutra y ácidas respectivamente a una temperatura de 40°C; se muestran en las figuras 3.16 y 3.17 vemos las micrografías de estos geles, en donde podemos observar que hay formaciones de lamelas las cuales varían en tamaño de 10 a 30 nm desde el valle hasta la cresta de la lamela, teniendo una separación que va desde 100 a 250 nm, observando que no son muy homogéneas en la superficie del material.

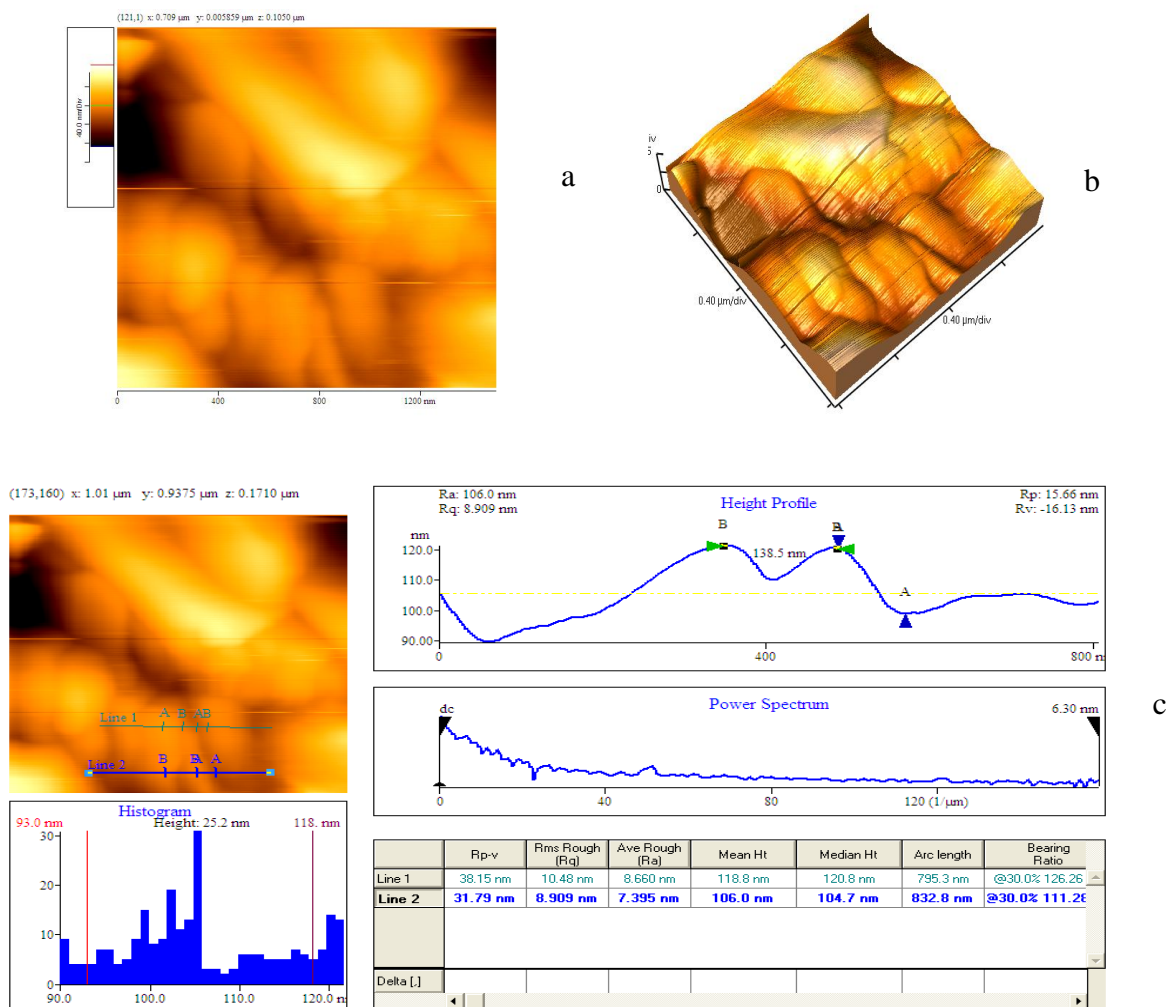


Figura 3.16. Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) y b) Topografía en dos dimensiones y topografía en tres dimensiones; c) mediciones de la superficie de la muestra BG232 hidrogel previamente hinchadas a temperatura de 40°C y pH = 4.

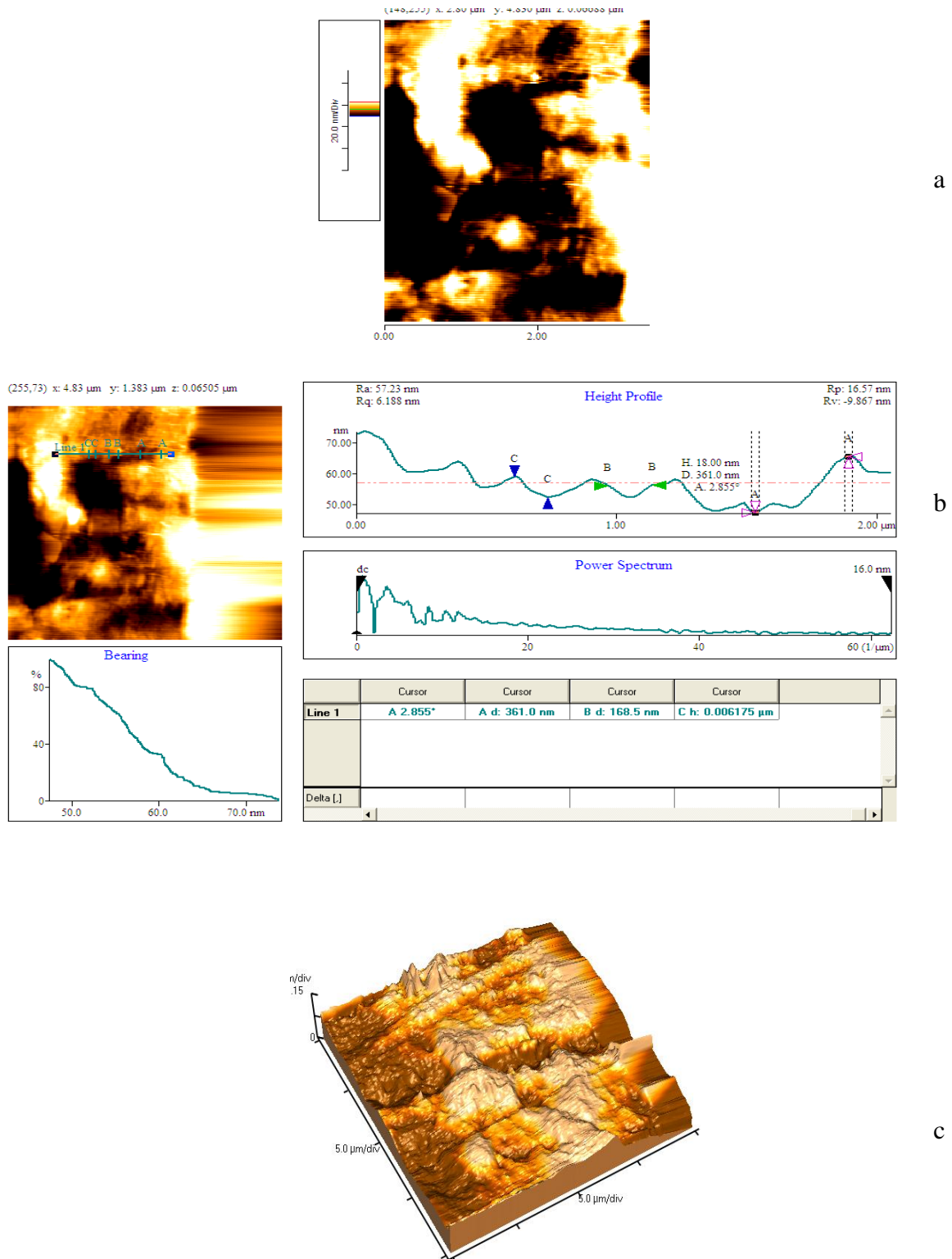


Figura 3.17. Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) y b) Topografía en dos dimensiones y mediciones de la superficie; c) topografía en tres dimensiones del gel BG232 previamente hinchado a temperatura de 40°C y pH = 7.

Micrografías del gel BG232, la cual fue previamente hinchada en soluciones neutra y ácidas respectivamente a una temperatura de 50°C; se muestran en las figuras 3.18 y 3.19, que de igual manera se observó que hay formaciones de lamelas las cuales varían en tamaño de 30 a 300 nm desde el valle hasta la cresta de la lamela, teniendo una separación que va desde 700 nm a 1.5 μm, en estas muestras mayor homogeneidad en toda la superficie de la aparición de lamelas después del hinchamiento.

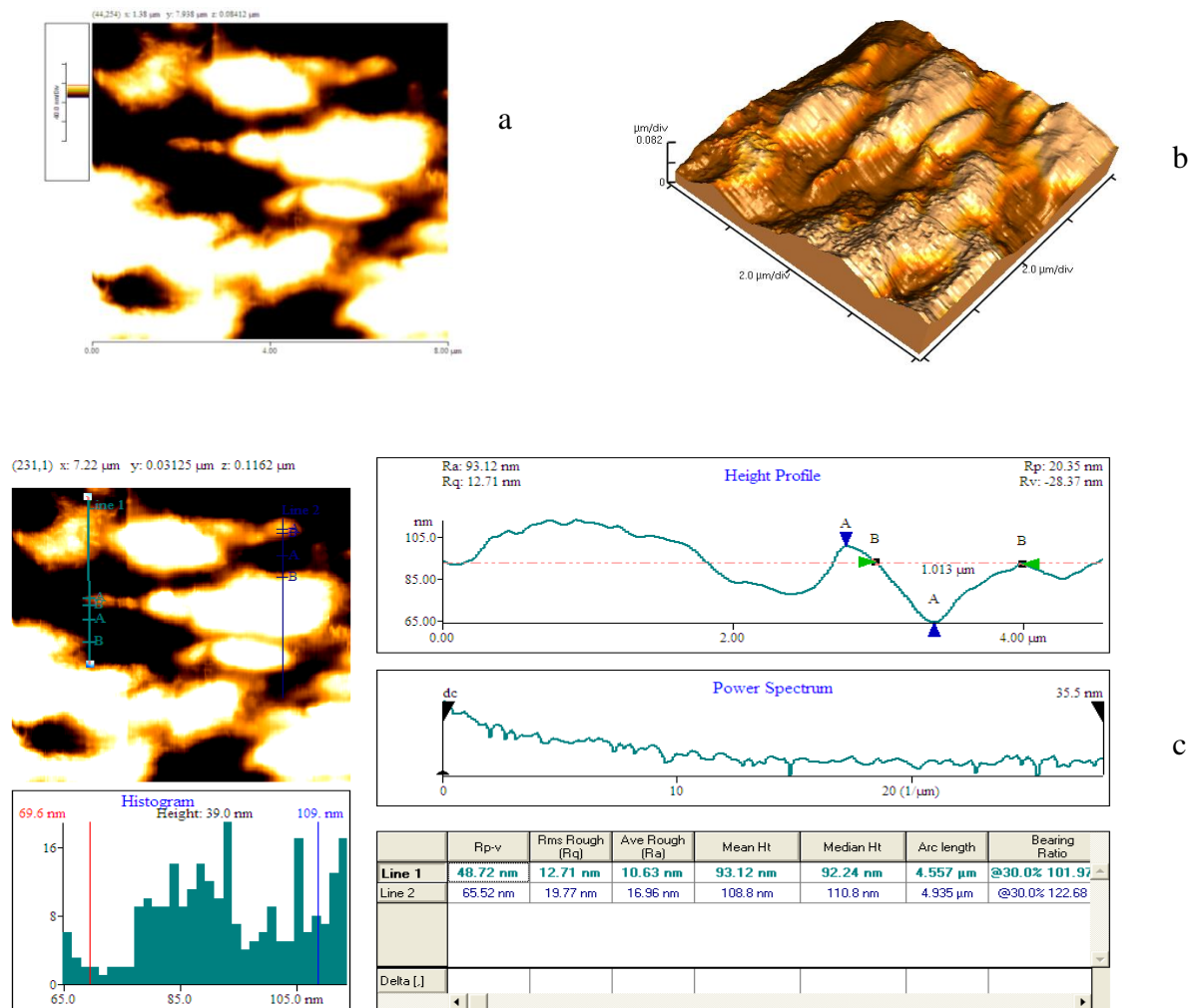


Figura 3.18. Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) y b) Topografía en dos dimensiones y topografía en tres dimensiones; c) mediciones de la superficie del gel BG232 previamente hinchadas a temperatura de 50°C y pH = 7.

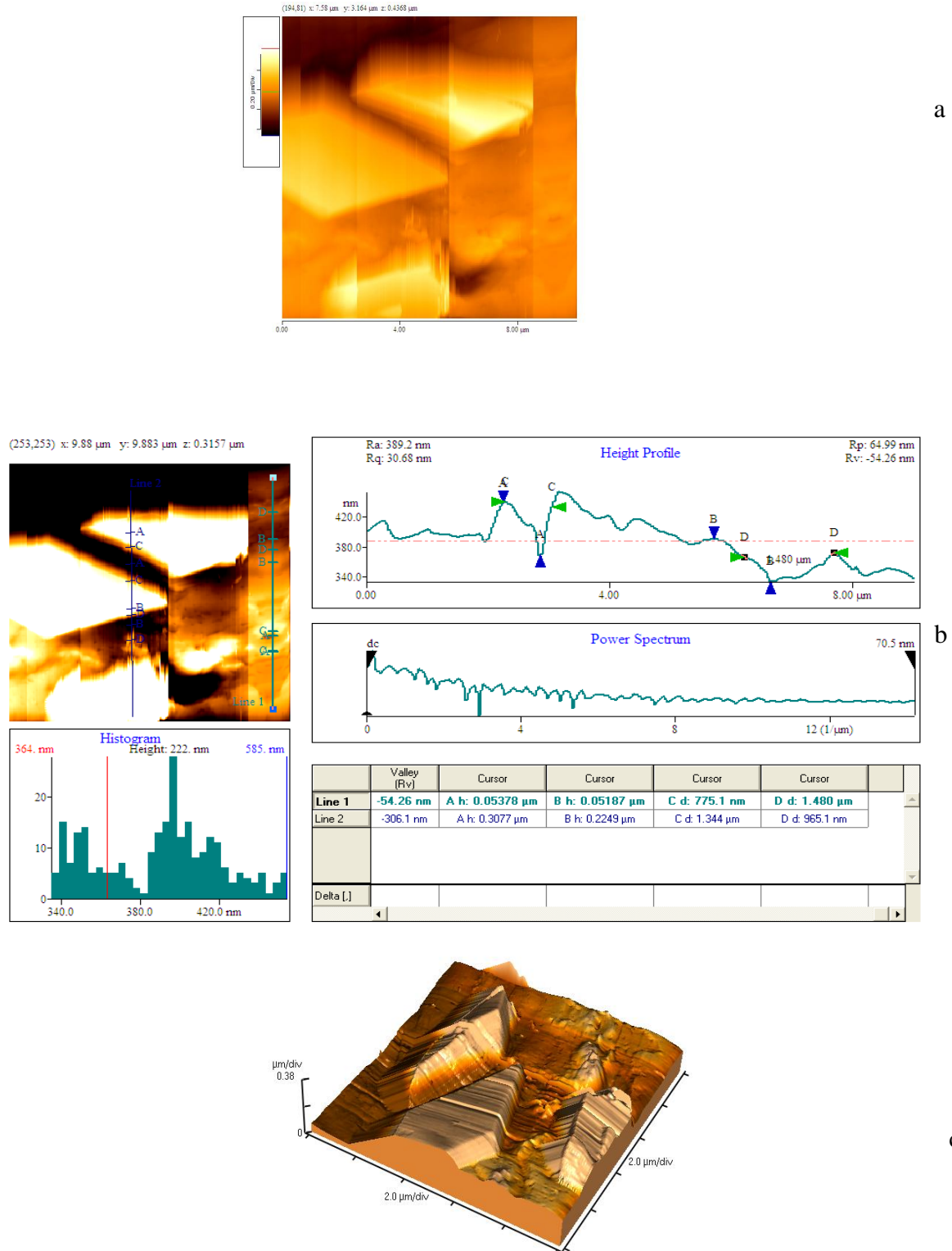


Figura 3.19. Imágenes de microscopía electrónica de fuerza atómica: a) y b) Topografía en dos dimensiones y mediciones de la superficie; c) topografía en tres dimensiones de la muestra BG232 hidrogeles previamente hinchadas a temperatura de 50°C y pH = 4.

Las imágenes anteriores presentan la formación de lamelas las cuales varían desde 30 a 300 nm esto es debido que al momento de absorber la solución buffer hay una expansión de las cadenas para permitir el acceso de la solución al interior del gel presentando una relajación de las cadenas y al momento de desorber el liquido estas lamelas se quedan presentes en el gel.

Godinho y col. prepararon películas de diferentes concentraciones de hidroxipropilcelulosa analizándola con el microscopio de fuerza atómica (AFM) obteniendo así la topografía de la misma, reportando la aparición de dos estructuras la primera consiste de bandas perpendiculares y la segunda de bandas ligeramente inclinadas en la misma dirección de cizalla.

### **3.6 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC).**

Las transiciones (temperatura de transición vítrea,  $T_g$ ) se obtuvieron por medio del DSC se estudiaron las películas que tuvieron un mejor hinchamiento. La temperatura de transición vítrea es el punto en el cual el material comienza a tener el primer movimiento molecular significativo. La  $T_g$  se muestra como un cambio de pendiente el cual se determina en la mayoría de los casos con el punto medio del cambio de pendiente.

En la figura 3.20 se muestra el termograma DSC de la relación 50/50 HPC/PAA con 0.18 gr. DVS/gr. HPC con un pH 7 de reacción (AE211) después del hinchamiento en un medio ácido pH 4 a 400°C, presenta una  $T_g$  de 19.44°C, lo cual indica una  $T_g$  pequeña, Castro reporta dos  $T_g$ 's la primera en el rango de 30–40°C atribuible a la HPC y la segunda de 60–80°C PAA sugiriendo que hay una separación de fases y la existencia de enlaces de puentes de hidrogeno.

La figura 3.21 presenta el termograma DSC de la muestra AE211 después del hinchamiento en medio básico a temperatura de 30°C, de igual manera se observa una  $T_g$  de 16.75°C para la película.

---



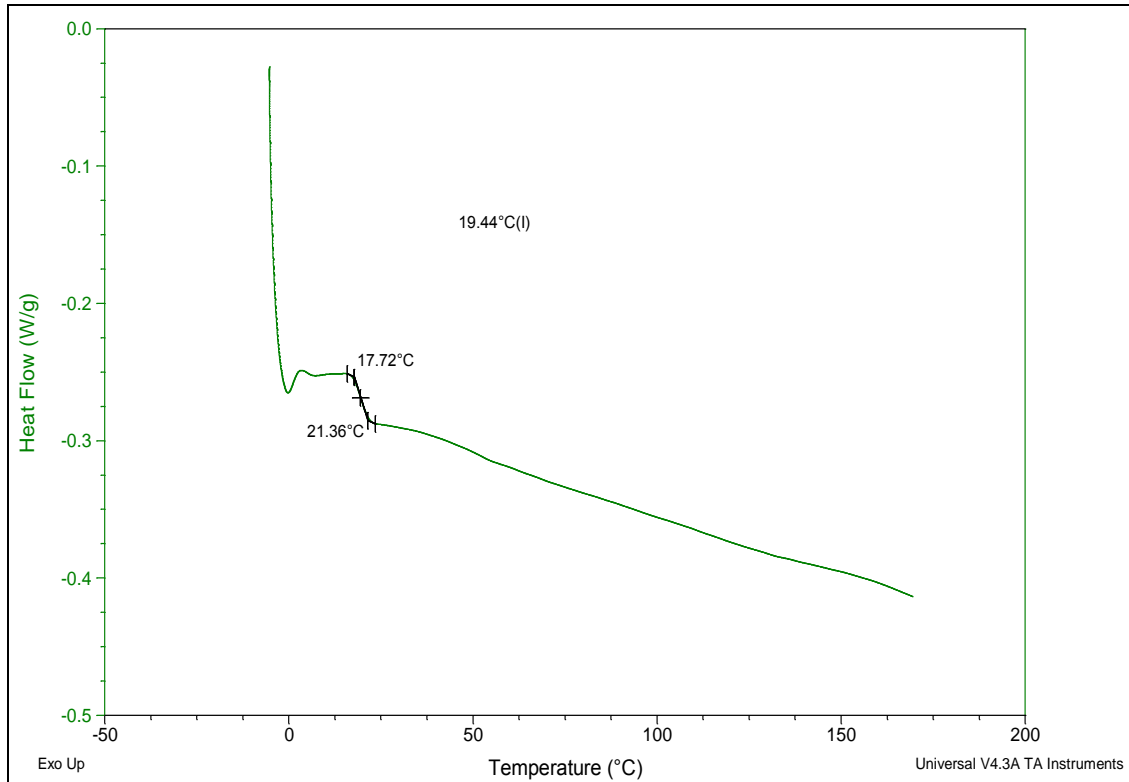


Figura 3.20 Termograma de la muestra AE211 después del hinchamiento que fue realizado a pH 4 y 40°C.

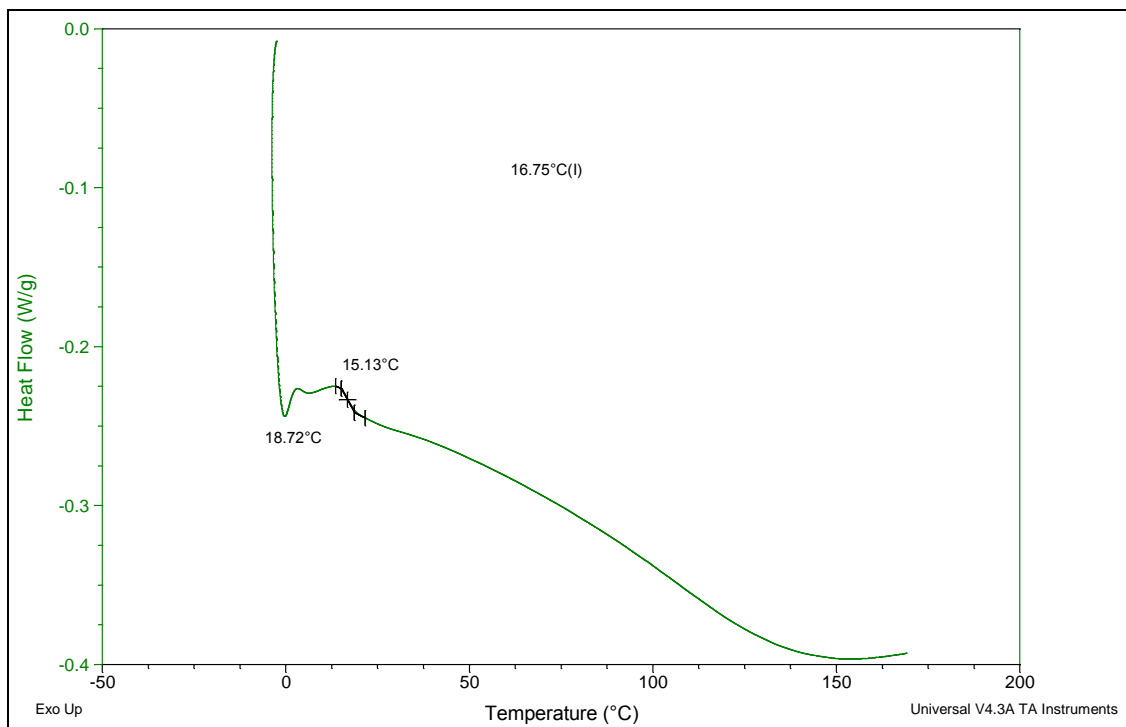


Figura 3.21 Termograma de AE211 después del hinchamiento realizado a pH 10 y 30°C.

La relación 50/50 HPC/PAAm con relación de entrecruzante de 0.18 gr. DVS/gr.HPC y pH de reacción de 12 (BG212) se muestra en la figura 3.22 el termograma realizado mostrando una  $T_g$  de 25.48°C teniendo de la misma forma una sola transición al igual que las muestras anteriores de la serie A aun que un poco mas alta que las ya antes vistas Martínez (2007) reporta temperaturas de transición vítrea de 38 – 42°C para la muestra de metilcelulosa/poliacrilamida, teniendo valores algo cercanos a estos.

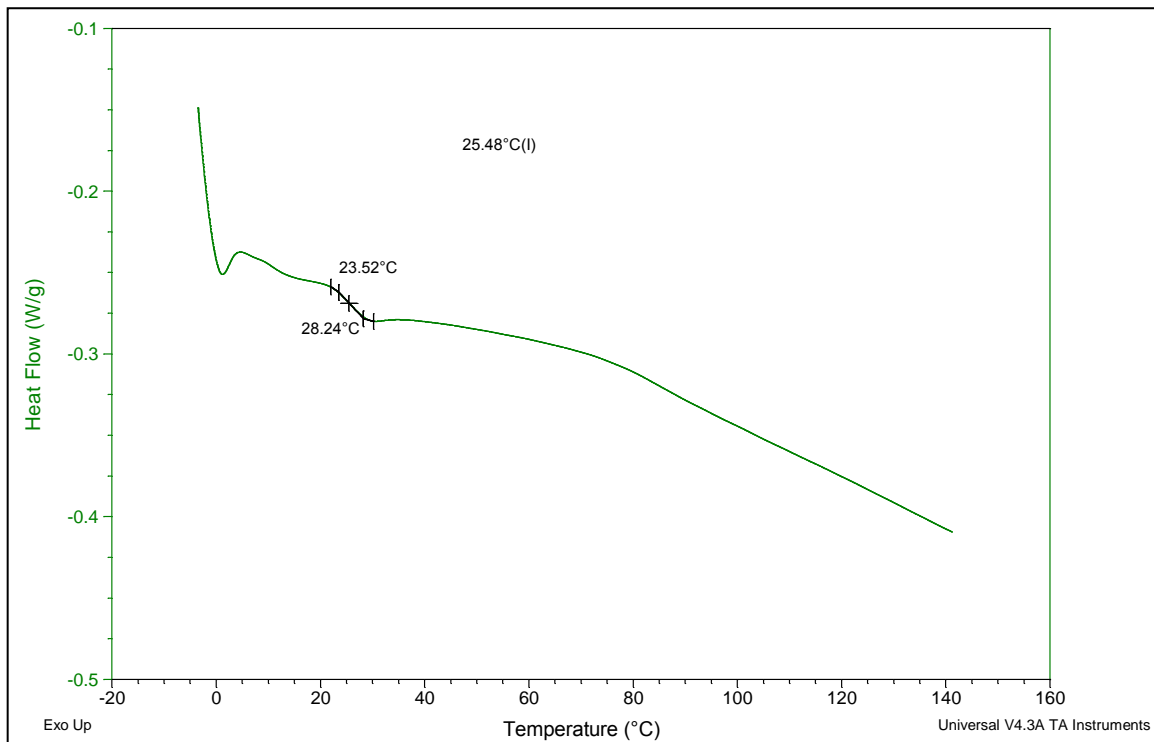


Figura 3.22 Termograma de la muestra BE212 después del hinchamiento que se realizó a pH 7y 50°C.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a la caracterización fisicoquímica se llegó a las siguientes conclusiones:

- ✓ El porcentaje de hinchamiento se ve favorecido por la temperatura y el medio en los geles sintetizados a partir de HPC/ PAA y HPC/PAAm, teniendo que a temperaturas mayores de 30°C y en un medio básico y neutro se tienen los mejores resultados de hinchamiento.
- ✓ Por medio de la espectroscopia infrarroja observamos que para ambos hidrogeles después de las pruebas de hinchamiento y una vez deshidratados se encuentran los grupos funcionales correspondientes a sus monómeros. Confirmando así que después de la absorción de la solución buffer el gel aún conserva su composición química.
- ✓ La prueba de AFM para el caso del gel HPC/PAAm mostró la aparición de lamelas en su superficie mostrando que la solución en la que fue hinchado se acumuló dentro de estas lamelas, las cuales vemos que varían de tamaño pero siguen una misma dirección en la superficie del gel.
- ✓ Mediante el modelo cinético de primer orden se tienen resultados del tipo anómalo, para los geles; indicando que el proceso de difusión y relajación de las cadenas ocurren al mismo tiempo.
- ✓ Para el segundo orden cinético para tiempos más prolongados vemos que si sigue ese comportamiento, mostrando un buen coeficiente de correlación superior a 0.90.
- ✓ El gel que mayor porcentaje de hinchamiento tuvo para la serie A fue el AG321 con una composición de 25/75 de HPC/PAA usando 0.36

gDVS/gHPC y un pH neutro de reacción teniendo un porcentaje de hinchamiento de 2800% aproximadamente a una temperatura de 40°C y de 2600% a 50°C cuando se puso a la prueba de hinchamiento en una solución buffer de pH 10.

- ✓ El gel BG232 con una composición de 25/75 de HPC/PAAm usando la relación base de DVS 0.09gr. DVS/gr. HPC y un pH de 12 en la reacción. Tuvo el mas alto porciento de hinchamiento cuando fue puesto a prueba dentro de una solución neutra (agua destilada) y una temperatura de 50°C teniendo un porciento de hinchamiento de 9000% concluyendo así que este fue el mejor gel de las dos series analizadas.
- ✓ Para la prueba de DSC se tiene que los polímeros tienen una sola  $T_g$  lo cual indica que no hay una separación de fases como resultado de un buen entrecruzamiento, presentando una relajación en su estructura polimérica lo cual genera una disminución en la  $T_g$ . Presentando para la serie A (HPC/PAA) la  $T_g$  en un rango de 16 – 20°C y la serie B (HPC/PAAm) a 25°C.

---

**BIBLIOGRAFÍA**

- ✓ Alonso Jiménez G. Tesis de Maestría “Efecto de la composición y pH en el grado de hinchamiento de un hidrogel Acrilamida - Hidroxietilcelulosa”, Instituto Tecnológico de Cd. Madero (2005).
- ✓ Allen, P. E. M., Bennett, D. J., Williams, D. R. G., Eur. Polym. J., 28, 347 (1992).
- ✓ Anderson, J. M. (Editor) Biomaterials’84 Vol. VII, 20 (1984).
- ✓ Angulo J.L., “Caracterización de físico-química de polímeros” Ed. Limusa-Noriega México (1994).
- ✓ Bajpai, S. K.; *Swelling – deswelling behaviour of poly (acrylamide-co-maleid acid) hydrogels*; J. Applied Pol. Sci.; Vol. 50, 2752 – 2729; (2000).
- ✓ Birley A. W., Haworth B., Batchelor J.; *Physics and Plastics Processing, properties and materials engineering*; Hanser Publishers 1992; 19; (1992).
- ✓ Carlos Castro-Guerrero, Ana Morales-Cepeda, José Rivera-Armenta, Ana Mendoza-Martínez, Alberto Álvarez-Castillo. Gels from acrylic acid and hydroxypropyl cellulose using crosslinkers and a catalyst via free radical polymerization, e-polymers 2008.
- ✓ Chang, R.; *Química*; 7ª Edición; Ed. McGraw-Hill; p. 648 (2003).
- ✓ Chatterj. P. R., J. Appl. Polym. Sci., 44, 401 (1990).
- ✓ DeGennes, P. G.; *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, (1979).

- ✓ Dusek, K. y Patterson, D., J. Polym. Sci. Part A-2, 6, 1209 (1968).
- ✓ Escobar J. L., Agüero L., Zaldivar D., Katime I, Rodríguez E. y Ramírez E. Rev. Iberoamericana Polímeros “Estudio de hinchamiento “in Vitro” y evaluación preliminar de biocompatibilidad de hidrogeles de poli (acrilamida-co-ácido metacrílico)” Vol.2 (2) 40-56 (2001).
- ✓ Escobar J. L., García D.M., Zaldivar D. y Katime I. Rev. Iberoamericana Polímeros “Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de farmacos” Vol.3 (3) 1–25 (2002).
- ✓ Escobar J. L., García D. M., Valerino A., Zaldivar D., Hernáez E., Katime I. Revista Iberoamericana de Polímeros “Influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de Hinchamiento en Hidrogeles de poli (N - isopropilacrilamida - co - N, N'- dimetilacrilamida” Vol, 4 (4) 1 - 13 (2003).
- ✓ Escobar J. L., García D., Bada N., Casquero J. Memorias V Congreso de la Sociedad Cubana de Bioingeniería “Estudio de un nuevo material para el desarrollo de formulación controlada por vía oral” junio 10 al 13 de 2003.
- ✓ Friends G., Künzler J., McGee J. y Ozark R.J., Appl. Polym. Sci., 49 (1993).
- ✓ Gallardo, A., Peniche, C., Fernández, M., López–Bravo, A., San Roman, J.; “Drug delivery systems based on porous chitosan/polyacrylic acid microspheres”; Spain Resúmenes del SLAP’02, 633 (2002).
- ✓ Godinho M. H., J. G. Fonseca, A. C. Ribeiro, L. V. Melo, and P. Brogueira; “Atomic Force Microscopy Study of Hydroxypropylcellulose Films Prepared from Liquid Crystalline Aqueous Solutions”; Macromolecules 2002, 35, 5932-5936

- 
- ✓ González N., Vadillo I., Trigo R. y Teijon J.: "Hidrogeles: Síntesis, propiedades y aplicaciones". Rev. Ibe. Pol., Vol. 1, No. 1 (1992) 79-83.
  
  - ✓ Hirokawa Y., Tanaka T., Matsuo E.S., "Volume phase transition in a nanionic gel" Chem. Phys., 81, (1984).
  
  - ✓ Kabra, B. G., AKhtar, M. k., Gerhke, S. H., Polymer, 33, 990 (1992).
  
  - ✓ Katchalsky, A, y Michaeli, L., J. Polym. Sci., 15, 69 (1995).
  
  - ✓ Katime I.; Puig J. E.; Mendizábal E.; "Hidrogeles Poliméricos para Uso Médico"; Revista Universidad de Guadalajara; Número 14; (1999).
  
  - ✓ Katime I., Katime O., Katime D. "Los materiales inteligentes de este milenio. Los hidrogeles macromoleculares: síntesis, propiedades y aplicaciones". Ed. Universidad del país Vasco (2004).
  
  - ✓ Krane A.R., Peppas N. A., Polymer News, 16, 230 (1991).
  
  - ✓ Kúdela V., Enciclop. Polym. Sci and Technol., 2 ed., 7, 783 (1987).
  
  - ✓ Levine, I.; *Fisicoquímica*; 3ª edición; Ed. McGraw-Hill; p. 444 (1991).
  
  - ✓ Lu X., Zu Z., Schwartz, J.; "Phase Transition Behavior of Hydroxypropyl cellulose under Interpolymer Complexation with Poly(acrylic acid)"; Macromolecules;; 35(24); 9164 – 9168 (2002).
  
  - ✓ Martínez Vázquez Neyda, Rocío Antonio Cruz, Ana Maria Mendoza, Ana B. Morales Cepeda Swelling Kinetic of Hydrogels from Methyl Cellulose and Poly Acrylamide, , Diciembre 2007,Revista Mexicana de Ingeniería Química, ISSN 1665-2738 (2007)
-

- 
- ✓ Morales–Cepeda, Elizabeth; Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química; “Estudio preliminar de la síntesis de un hidrogel basado en PVA y derivados de celulosa” I. T. C. M.; (2004).
  
  - ✓ Nagaoka S., *Plim. Sci.*, 21, 847 (1989).
  
  - ✓ Ortiz Lucio E., Tesis de maestría “síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de acrilamida y metilcelulosa”, Instituto Tecnológico de Cd. Madero (2006).
  
  - ✓ Pedley, G., Skelly, P. J., Tighe, B. J.; “Hydrogels in biomedical applications” *Br. Polym. J.*, R: 99 (1980).
  
  - ✓ Peppas N. A., *J Bioact. Compat. Polym.*, 6, 241-246 (1991).
  
  - ✓ Ramírez E., Martínez G. y Huerta B. M., “Análisis y evaluación de plásticos”,
  
  - ✓ CIQA, centro de investigación química y aplicada, 17-67, (1997).
  
  - ✓ Ratner, B. D., Hoffman, A. S.; *Hydrogels for Medical and Related Applications*, Ed. J. D. Andrade, ACS Symposium Series 31, American Chemical Society, Washington, pp. 1 (1976).
  
  - ✓ Resendiz M.C., Castrellón-Uribe J. “Microscopio de Fuerza Atómica”, encuentro de investigadores en ingeniería eléctrica,(2005).
  
  - ✓ *Rojas de Gascue Blanca, Marvelis Ramírez, Rocelis Aguilera, Augusto García, José Luis Prin, José Lias, Carlos Torres e Issa Katime*: “Hydrogels obtained from acrylamide, maleic acid, acrylic acid and octylmonoisitaconate: synthesis, absorbent capacity and pH variations in copper sulfate solutions”, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. Vol. 30, N° 1, 74 - 84, 2007
-



- ✓ Ross-Murphy S.B. y McEvoy H., *Polymer J.*, 18, 2 (1986).
- ✓ Sáez V., Hernáez E. y Sanz L. A., *Revista iberoamericana de polímeros "Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles"*, vol. 4 (1) 21-91 (2003).
- ✓ Schott H., *J. Macromol. Sci.*, 81, 467 (1992).
- ✓ Seymour R.B., Carraher Jr., C.E.; "Polymer chemistry", third edition Marcel Decker Inc., 296-298, 416; (1992).
- ✓ Tanaka T.; "Noticias de la ingeniería: Geles inteligentes", Washington; (2002).
- ✓ Wichterle, O.; *Encyclop. Polym. Sci. and Technol.*, 1ª edición, 15 (1971) 273.
- ✓ [http://www.quiminet.com.mx/art/ar\\_H%258Eo%25D1s%2510%251E%25D6.php](http://www.quiminet.com.mx/art/ar_H%258Eo%25D1s%2510%251E%25D6.php), 2005.
- ✓ <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0688.htm>, 1994.
- ✓ <http://www.pslc.ws/spanish/acrylate.htm>, 1995.
- ✓ <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso03-04/medicina/hidrogeles.htm>
- ✓ <http://webpages.ull.es/users/fcorzo/electroforesis/Texto%20htm/08.htm>