



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



División de Estudios de Posgrado e Investigación

“ ESTUDIO COMPARATIVO DE MATERIALES BIOCOMPATIBLES SINTETIZADOS A PARTIR DE GOMAS VEGETALES, GOMA BIOSINTÉTICA E HIDROXIETILCELULOSA ”

T E S I S



Para obtener el grado de :

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta :

M. C. Ernesto Francisco Rubio Cruz

D96071115

Directora de tesis :

Dra. Ana María Mendoza Martínez



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



División de Estudios de Posgrado e Investigación

“ ESTUDIO COMPARATIVO DE MATERIALES BIOCOMPATIBLES SINTETIZADOS A PARTIR DE GOMAS VEGETALES, GOMA BIOSINTÉTICA E HIDROXIETILCELULOSA ”



T E S I S

Para obtener el grado de :

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta :

M. C. Ernesto Francisco Rubio Cruz

D96071115

Directora de tesis :

Dra. Ana María Mendoza Martínez

Miembros del jurado :

Presidente:	Dra. Ana María Mendoza Martínez	ITCM
Secretario:	Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz	ITCM
1er. Vocal:	Dra. Margarita Gómez Cisneros	UTA
2do. Vocal:	Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda	ITCM
3er. Vocal:	Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar	ITCM

CD. MADERO, TAMS., MEX.

JUNIO 2009

RESUMEN

El desarrollo de los biomateriales es un proceso que está constantemente evolucionando. Muchos biomateriales en uso clínico no fueron diseñados originalmente como tal, sino que eran materiales disponibles que los clínicos encontraron útiles para solucionar un problema (Peppas y col., 1994). En los últimos 20 años, las nuevas técnicas de síntesis han sido utilizadas para impartir propiedades químicas, físicas y biológicas deseables a los biomateriales. Los materiales fueron sintetizados directamente para incorporar segmentos de cadena o grupos funcionales deseados al material; o indirectamente, por la modificación química de estructuras existentes para agregar segmentos deseados a los grupos funcionales (Bures y col., 2001). En este trabajo de investigación se prepararon xerogeles a partir de fuentes naturales, siendo una de ellas la goma de mezquite (MG) recolectada del árbol de mezquite *Prosopis laevigata*, comparando sus propiedades con las de una goma de origen biosintético, la goma xantana (XG). Cada una por separado forma un sistema ternario junto con otros dos polímeros naturales, la goma karaya (KG) y la hidroxietilcelulosa (HEC); la relación de polímeros que se empleó en esta investigación fue la 30/60/10 correspondiente a la relación B. Los resultados que se obtuvieron en las pruebas de hinchamiento en agua, muestran que los hidrogeles preparados con goma xantana alcanzaron valores de 10,271.8%, aumentando hasta 108 veces su propio peso en promedio, mientras que el preparado con goma de mezquite solamente alcanzó 7,326.0% y el aumento en su peso fue de 44 veces en promedio, estos se obtuvieron al cabo de dos horas. Esta diferencia se debe principalmente a que el hidrogel preparado con goma xantana, es un material menos entrecruzado (5.674×10^{-8}) y tiene más espacios libres por donde pueden entrar fácilmente las moléculas de agua, en comparación con el hidrogel de goma de mezquite, posee una estructura más cerrada y compacta dificultando de este modo la entrada de las moléculas de agua; esta afirmación se respalda con las T_g 's de estos xerogeles obtenidas mediante la técnica de DSC, las cuales son de 123.01°C para el de mezquite y de 80.38°C para el de xantana,

observando la clara diferencia que existe entre ellas y el valor más alto es el de mezquite teniendo un material más entrecruzado (1.455×10^{-7}) y menos flexible, por lo tanto es más rígido que el de xantana, el cual es amorfo y más flexible por que se encuentra menos entrecruzado; además se comprobó la porosidad mediante la técnica de AFM, mostrando otra gran diferencia que existe entre ambos xerogeles, los elaborados con goma de mezquite exhiben un gran número de poros y su tamaño ésta entre 700-790 nm, en comparación con los xerogeles con goma xantana, la cantidad de poros es menor y su tamaño se encuentra entre 1.229 a 1.05 μm , siendo estos considerablemente más grandes. Así mismo, con la técnica de SEM se analizó su morfología, se observó como el xerogel con goma de mezquite presenta una mayor homogeneidad en su superficie, mostrando solo pequeñas partículas que no reaccionaron de goma karaya e hidroxietilcelulosa, en cambio el de goma xantana presenta una superficie con algunos pliegues teniendo partes homogéneas y otras no-homogéneas, características de los dominios de la goma xantana, también presenta partículas en la superficie de goma karaya e hidroxietilcelulosa sin reaccionar. Se cálculo el orden de hinchamiento empleando los modelos cinéticos de Fick y Schott, en agua, solución salina al 0.9% y en un fármaco de uso comercial (estreptomycin), dando por resultado que los materiales tienen un comportamiento cinético de segundo orden, esto se corrobora con los coeficientes de correlación los cuales son cercanos a uno para el modelo de Schott, además de la linealidad que presenta en las gráficas de este modelo, para los xerogeles preparados con goma de mezquite fueron de 0.9995 en agua, 0.9583 en solución salina y 0.9373 en fármaco, mientras que los valores de los coeficientes de correlación para los elaborados con goma xantana fueron de 0.9910 en agua, 0.9559 en solución salina y 0.8386 en fármaco. Con la medición de la carga de la partícula se determinó que para un hidrogel a base de mezquite se tiene una carga de hasta 331.93 C/g, mientras que para el elaborado con goma xantana fue de 522.03 C/g, se observó como influye la carga en el hinchamiento, ya que con valores altos de la carga se obtuvieron los mayores hinchamientos en los materiales, los cuales fueron mejor para los hidrogeles elaborados con goma xantana.

ABSTRACT

The development of biomaterials has been an evolving process. Many biomaterials in clinical use were not originally designed as such, but were off-the-shelf materials that clinicians found useful in solving a problem (Peppas and col., 1994). In the last twenty years, novel synthetic techniques have been used to impart desirable chemical, physical, and biological properties to biomaterials. Materials have either been synthesized directly, so that desirable chain segments or functional groups are built into the material, or indirectly, by chemical modification of existing structures to add desirable segments or functional groups (Bures and col., 2001). In this work of investigation they prepared xerogels from natural sources, being one of them collected of the mesquite trees *Prosopis laevigata*, is the mesquite gum (MG) and comparing its properties with those of a bacterial polysaccharide, the xanthan gum (XG). Each separately forms a ternary system along with other two natural polymers karaya gum (KG) and hydroxyethyl cellulose (HEC); the relationship of polymers that employment in this investigation was the 30/60/10 corresponding to the relationship B. The results that were obtained in the tests of water swelling, show that hydrogels preparations with xanthan gum reach values of 10,271.8%, increasing on the average up to 108 times their own weight, whereas the preparation with mesquite gum its value of 7,326.0% and the increase in its weight was on the average of 44 times, to these reach them values in only two hours. This difference is owed mainly to that the prepared hydrogel with xanthan gum, is a material less intercrossed (5.674×10^{-8}) and has more free spaces by where it can enter water molecules easily, in comparison with hydrogel of mesquite gum whose structure is more closed and compacts in this way making difficult the entrance of water molecules; is affirmation leans back with the T_g 's of these xerogels obtained by DSC technique, which are of 123.01°C for the mesquite and 80.38°C for the xanthan, observing the clear difference that exist among them and the value highest is the mesquite having a more intercrossed material (1.455×10^{-7}) and less flexible, therefore it is more rigid than the xanthan, which is amorphous and more flexible so that it is less intercrossed; apart

from which the porosity of these xerogels was verified by means AFM, showing another great difference that exists between both xerogels, the elaborated with mesquite gum exhibit a great number of pores and its size this between 700-790 nm, in comparison with xerogels with xanthan gum the amount of pores is smaller and its size is between 1.229-1.05 μm , being these considerably greater. Also, with the SEM technique the sample morphology was analyzed, it was only observed as xerogel with mesquite gum presents a greater homogeneity in its surface, showing small particles that probably didn't react of karaya gum and hydroxyethyl cellulose too, however the xanthan gum presents a surface with some folds having homogenous parts and other not-homogenous, characteristic of the dominions of the xanthan gum, it also presents particles in the surface from karaya gum and hydroxyethyl cellulose without reacting. Was calculated the swelling order using the kinetic models of Fick and Schott, in water, saline solution to 0.9% and in a drug of commercial use (streptomycyne), giving for result that the materials have a kinetic behavior of second order, this is corroborated with the correlation coefficients which are near to one for the Schott model, besides the linearity that presents in this model's graphs, for the prepared xerogeles with mesquite gum were of 0.9995 in water, 0.9583 in saline solution and 0.9373 in drug, while the values of the correlation coefficients for those elaborated with xanthan gum were of 0.9910 in water, 0.9559 in saline solution and 0.8386 in drug. With the mensuration of the load of the particle it was determined that for a hydrogel elaborated with mesquite has a load of up to 331.93 C/g, while for the one elaborated with xanthan gum it was of 522.03 C/g, it was observed like it influences the load in the swelling, since with high values of the load the biggest swelling was obtained in the materials, which were better for the hydrogels elaborated with xanthan gum.

ÍNDICE

Contenido	Página
RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS	xxi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	4
1.1 ANTECEDENTES	4
1.2 HIDROGELES	9
1.2.1 Definición	9
1.2.2 Clasificación de los hidrogeles	13
1.2.3 Obtención de los hidrogeles	15
1.2.4 Entrecruzamiento de los polímeros solubles en agua	15
1.2.5 Aplicaciones de los hidrogeles	16
1.3 POLÍMEROS NATURALES	17
1.3.1 Carbohidratos	18
1.3.1.1 Polisacáridos	21
1.3.1.1.1 Estructura de los polisacáridos	23
1.3.1.2 Las gomas vegetales	26

1.3.1.2.1 Goma de Mezquite (MG)	27
1.3.1.2.2 Goma Karaya (KG)	30
1.3.1.2.2.1 Componentes	31
1.3.1.2.2.2 Usos	31
1.3.1.3 Polisacáridos microbianos	32
1.3.1.3.1 Goma Xantana (XG)	33
1.3.1.3.1.1 Fabricación	34
1.3.1.3.1.2 Estructura	34
1.3.1.4 Éteres de celulosa	35
1.3.1.4.1 Materias primas para la elaboración de éteres de celulosa	36
1.3.1.4.2 Hidroxietilcelulosa (HEC)	36
1.4 Hidróxido de sodio (NaOH) como iniciador	38
1.5 Reacciones de entrecruzamiento	39
1.5.1 Glutaraldehído (GA)	39
1.6 Cinética de hinchamiento en polímeros	40
1.6.1 Cinéticas de hinchamiento de segundo orden	41
1.7 Liberación Controlada de Fármacos	42
1.7.1 Estreptomina	43
1.7.2 Métodos de administración de fármacos	43
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA	45
2.1 MATERIALES	45
2.2 MÉTODOS	49
2.2.1 Procedimiento para la limpieza de la goma de mezquite	49
2.2.2 Síntesis de los xerogeles de XG/KG/HEC y MG/KG/HEC	50
2.2.2.1 Condiciones empleadas para la preparación de los xerogeles	51
2.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS XEROGELAS	53

2.2.3.1	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	54
2.2.3.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	55
2.2.3.3	Análisis Elemental (CHNS)	56
2.2.3.4	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	58
2.2.3.5	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	59
2.2.3.6	Difracción de Rayos X (DRX)	59
2.2.3.7	Detector de la carga de la partícula (Müteck PCD-03 (pH))	61
2.2.3.7.1	Soluciones tituladoras	62
2.2.3.8	Análisis Termomecánico Dinámico (DMTA)	63
2.2.4	PRUEBAS DE HINCHAMIENTO	64
2.2.4.1	Hinchamientos Axiales y Radiales	66
2.2.4.2	Cinética de hinchamiento de los hidrogeles	67
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
3.1	PRUEBAS PRELIMINARES	69
3.2	ASPECTO FÍSICO DE LOS XEROGELES	70
3.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS XEROGELES	74
3.3.1	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	74
3.3.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	83
3.3.3	Análisis Elemental (CHNS)	93
3.3.4	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	94
3.3.5	Análisis de la morfología de los xerogeles mediante SEM	98
3.3.6	Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)	100
3.3.7	Medición del punto isoeléctrico y la densidad de carga de los xerogeles	102
3.3.8	Análisis en el DMTA	109
3.4	PRUEBAS DE HINCHAMIENTO	116
3.4.1	Hinchamientos Axiales y Radiales	136

3.4.2	Cinéticas de hinchamiento de los hidrogeles para primer y segundo orden	140
3.5	CURVAS DE CALIBRACIÓN A DIFERENTES CONTENIDOS DE AGUA	146
3.5.1	Pruebas de hinchamiento a diferentes contenidos de agua	150
	CONCLUSIONES	156
	BIBLIOGRAFÍA	163
	GLOSARIO	171
	ANEXOS	177
A	CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS	177
A.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	177
A.1.1	Goma de mezquite (MG)	177
A.1.2	Goma xantana (XG)	178
A.2	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	179
B	AJUSTE DE CURVAS: ANÁLISIS DE REGRESIÓN	183
C	GRÁFICAS DE LOS MODELOS CINÉTICOS (FICK Y SCHOTT)	186

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO		
1.1	Red de hidrogel interpenetrado; —polímero A;---polímero B	14
1.2	Diseños estructurales de las cadenas de polímeros	24
1.3	Estructura química de una D-cetohexosa y de tres D-aldohexosas de cadena abierta	24
1.4	Estructura química de una D-cetopentosa y de tres D-aldo-pentosas de cadena abierta	25
1.5	Fotografía del árbol de mezquite	29
1.6	Exudado del árbol de mezquite <i>Prosopis laevigata</i>	30
1.7	Unidad estructural de la goma xantana (XG)	35
1.8	Unidad repetitiva de la hidroxietilcelulosa (HEC)	37
1.9	Reacción para obtener el hidróxido de sodio a partir de un óxido básico	38
1.10	Reacción de entrecruzamiento, a) polímero lineal y b) polímero entrecruzado	39
1.11	Estructura química del glutaraldehído (GA)	40
1.12	Estructura química de la estreptomina	43
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA		
2.1	Fotografías del proceso de preparación de la goma de mezquite para su uso	50
2.2	Fotografía del sistema de reacción utilizado para la preparación de los xerogeles	51
2.3	Diagrama de árbol del diseño de experimentos propuesto	52
2.4	Espectrofotómetro FTIR marca Perkin Elmer acoplado con	55

	estereomicroscópio modelo Spectrum One	
2.5	Calorímetro Diferencial de Barrido marca TA Instruments	56
2.6	Analizador elemental simultáneo marca Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O	57
2.7	Equipo de Difracción de Rayos X marca Siemens modelo D5005.	60
2.8	Detector de la carga de la partícula marca Müteck modelo PCD03 (pH)	62
2.9	Analizador termomecánico dinámico (DMTA) modelo MARC III Rheometric (polymer labs Loughborough, UK)	64

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1	Fotografías del xerogel preparado con goma de mezquite, se muestra: a) antes de colocarse en la estufa en su estado gel y b) después de secarse durante 24 hrs. en su estado xerogel	70
3.2	Fotografías del xerogel preparado con goma xantana, se muestra: a) antes de colocarse en la estufa en su estado gel y b) después de secarse durante 24 hrs. en su estado xerogel	71
3.3	Fotografías del xerogel preparado con goma de mezquite, donde se observa la película a) en su estado seco (xerogel) y b) en su estado hinchado (hidrogel) después de 2 hrs	72
3.4	Fotografías del xerogel preparado con goma xantana, donde se observa la película a) en su estado seco (xerogel) y b) en su estado hinchado (hidrogel) después de 2 hrs	72
3.5	Espectros infrarrojos correspondientes a los xerogeles preparados con goma de mezquite, mostrando las tres relaciones a) 60/10/30, b) 30/60/10 y c) 10/30/60	75
3.6	Espectros infrarrojos correspondientes a los xerogeles preparados con a) goma de mezquite y b) goma xantana, mostrando la relación B (30/60/10)	76
3.7	Variación de la concentración del iniciador de la muestra MG/KG/HEC1- a) C1, b) C2 y c) C3C2	77

3.8	Variación de la concentración del entrecruzante de la muestra MG/KG/HEC1-C1, a) C1, b) C2 y c) C3	78
3.9	Variación del peso molecular de la hidroxietilcelulosa de la muestra MG/KG/ a) HEC1, b) HEC2 y c) HEC3-C1C3	79
3.10	Variación de la concentración del iniciador de la muestra XG/KG/HEC1- a) C1, b) C2 y c) C3C2	80
3.11	Variación de la concentración del entrecruzante de la muestra XG/KG/HEC1- C1, a) C1, b) C2 y c) C3	81
3.12	Variación del peso molecular de la hidroxietilcelulosa de la muestra XG/KG/ a) HEC1, b) HEC2 y c) HEC3-C1C3	82
3.13	Termogramas del a) primer y b) segundo barrido del xerogel preparado con goma de mezquite (relación 30/60/10, con la concentración 1 de iniciador y la concentración 2 de entrecruzante)	84
3.14	Termogramas del a) primer y b) segundo barrido del xerogel preparado con goma xantana (relación 30/60/10, con la concentración 1 de iniciador y la concentración 2 de entrecruzante)	85
3.15	Comparación de los termogramas de los xerogeles preparados con a) goma xantana y b) con goma de mezquite (relación 30/60/10, concentración 2 para ambos iniciador y entrecruzante) .	86
3.16	Termograma de los xerogeles elaborados con goma de mezquite (MG), para las tres concentraciones de iniciador utilizadas (a) baja, b) media y c) alta)	87
3.17	Termograma de los xerogeles elaborados con goma de mezquite (MG), para las tres concentraciones de entrecruzante utilizadas (a) baja, b) media y c) alta)	88
3.18	Termograma de los xerogeles elaborados con goma de mezquite (MG), para los tres pesos moleculares de la hidroxietilcelulosa utilizadas (a) bajo, b) medio y c) alto)	89
3.19	Termograma de los xerogeles elaborados con goma xantana	90

	(XG), para las tres concentraciones de iniciador utilizadas (a) baja, b) media y c) alta)	
	Termograma de los xerogeles elaborados con goma xantana	
3.20	(XG), para las tres concentraciones de entrecruzante utilizadas (a) baja, b) media y c) alta)	91
	Termograma de los xerogeles elaborados con goma xantana	
3.21	(XG), para los tres pesos moleculares utilizados (a) bajo, b) medio y c) alto)	92
3.22	Micrografía del xerogel de goma de mezquite, correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3-C3C1B	95
3.23	Acercamiento del xerogel de goma de mezquite, correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3-C3C1B	96
3.24	Micrografía del xerogel de goma xantana, correspondiente a la muestra XG/KG/HEC1-C2C3B	97
3.25	Acercamiento del xerogel de goma xantana, correspondiente a la muestra XG/KG/HEC1-C2C3B	97
	Micrografía del xerogel elaborado con goma de mezquite,	
3.26	correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3-C2C2B a) 100×, b) 1,000× y c) 5,000×	98
	Micrografía del xerogel elaborado con goma xantana,	
3.27	correspondiente a la muestra XG/KG/HEC3-C2C2B a) 100×, b) 1,000× y c) 5,000×	99
	Diagrama de rayos X del xerogel preparado con goma de	
3.28	mezquite (MG), correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3- C2C2B	101
	Diagrama de rayos X del xerogel preparado con goma xantana	
3.29	(XG), correspondiente a la muestra XG/KG/HEC3-C2C2B	102
3.30	Muestra MG/KG/HEC2-C2C1B (utilizando Poly-DADMAC como titulador), mostrando las tres réplicas	105
3.31	Muestra MG/KG/HEC2-C2C1B (utilizando HCl como titulador) mostrando las tres réplicas	106

3.32	Muestra XG/KG/HEC2-C2C3B (utilizando Poly-DADMAC como titulador) mostrando las tres réplicas	107
3.33	Muestra XG/KG/HEC2-C2C3B (utilizando HCl como titulador) mostrando las tres réplicas	108
3.34	DMTA del xerogel de goma de mezquite con un contenido de agua del 0%	110
3.35	DMTA del hidrogel de goma de mezquite con un contenido de agua del 16%	110
3.36	DMTA del hidrogel de goma de mezquite con un contenido de agua del 33%	111
3.37	DMTA del hidrogel de goma de mezquite con un contenido de agua del 70%	111
3.38	DMTA del xerogel de goma xantana con un contenido de agua del 0%	112
3.39	DMTA del hidrogel de goma xantana con un contenido de agua del 16%	112
3.40	DMTA del hidrogel con goma xantana con un contenido de agua del 33%	113
3.41	DMTA del hidrogel con goma xantana con un contenido de agua del 70%	113
3.42	T _g 's obtenidas mediante DMTA para los hidrogeles de mezquite y xantana	116
3.43	Fotografías del antes a) y el después b) de las pruebas de hinchamiento del hidrogel preparado con goma de mezquite a 48 hr.	116
3.44	Fotografías del antes a) y el después b) de las pruebas de hinchamiento del hidrogel preparado con goma xantana a 48 hr. . Resultados de la prueba de hinchamiento para los veintisiete	117
3.45	hidrogeles preparados con goma de mezquite a las 2 y 24 hr. de iniciado el análisis	120
3.46	Fotografías del antes a), c), e) y el después de 2 hr. b), d), f) de	123

	las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma de mezquite, utilizando la HEC1 con un M_w de 90,000; se aprecia su crecimiento longitudinal	
	Fotografías del antes a), c), e) y el después de 2 hr. b), d), f) de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma de mezquite, utilizando la HEC2 con un M_w de 720,000; se aprecia su crecimiento longitudinal	
3.47		124
	Fotografías del antes a), c), e) y el después de 2 hr. b), d), f) de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma de mezquite, utilizando la HEC3 con un M_w de 1,300,000; se aprecia su crecimiento longitudinal	
3.48		126
	Resultados de la prueba de hinchamiento para los veintisiete hidrogeles preparados con goma xantana a las 2 y 24 hr. de iniciado el análisis	
3.49		129
	Fotografías del antes a), c), e) y el después de 2 hr. b), d), f) de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma xantana, utilizando la HEC1 con un M_w de 90,000; se muestra su crecimiento en cuanto a espesor	
3.50		132
	Fotografías del antes a), c), e) y el después de 2 hr. b), d), f) de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma xantana, utilizando la HEC2 con un M_w de 720,000; se muestra su crecimiento en cuanto a espesor	
3.51		133
	Fotografías del antes a), c), e) y el después de 2 hr. b), d), f) de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma xantana, utilizando la HEC3 con un M_w de 1,300,000; se muestra su crecimiento en cuanto a espesor	
3.52		135
	Gráficas de los índices de hinchamientos (SI) axiales y radiales respectivamente, a) y b) muestras utilizando la HEC1 (M_w 90,000); c) y d) muestras utilizando la HEC2 (M_w 720,000); e) y f) muestras utilizando la HEC3 (M_w 1,300,000)	
3.53		137
3.54	Gráficas del grado de hinchamiento (GH) y el índice de	138

	hinchamiento radial respectivamente, a) y b) muestras utilizando la HEC1 (M_w 90,000); c) y d) muestras utilizando la HEC2 (M_w 720,000); e) y f) muestras utilizando la HEC3 (M_w 1,300,000)	
3.55	Comparación de los diferentes hinchamientos, a) , c) y e) goma de mezquite y b) , d) y f) goma xantana	140
3.56	Gráfica del modelo cinético de Fick, para las nueve muestras elaboradas con goma de mezquite	142
3.57	Gráfica del modelo cinético de Schott, para las nueve muestras elaboradas con goma de mezquite	142
3.58	Gráfica del modelo cinético de Fick, para las nueve muestras elaboradas con goma xantana	143
3.59	Gráfica del modelo cinético de Schott, para las nueve muestras elaboradas con goma xantana	144
3.60	Curva de calibración de humedad relativa vs. contenido de agua de la muestra de mezquite	149
3.61	Curva de calibración de humedad relativa vs. contenido de agua de la muestra de xantana	149
3.62	Gráfica de los xerogeles donde se muestra el efecto de la concentración de NaCl vs. la densidad de los entrecruzamientos .	155
3.63	Gráfica de los xerogeles donde se muestra el efecto de la concentración de NaCl vs. el módulo de Young	155

ANEXOS

A.1	Espectro infrarrojo de la goma de mezquite (MG)	178
A.2	Espectro infrarrojo de la goma xantana (XG)	179
A.3	Termograma del segundo barrido de la goma de mezquite (MG) ..	180
A.4	Termograma del segundo barrido de la goma xantana (XG)	180
B.1	Ejemplos de curvas estándar mostrando la relación que existe entre las variables x e y: a) para una alta cantidad de correlación, b) para una baja cantidad de correlación, c) para una alta cantidad de correlación negativa y d) cuando no existe	184

	correlación entre los valores de x e y	
B.2	Una gráfica de la curva estándar que muestra las bandas de confianza	185
C.1	Gráfica del modelo cinético de Fick, para las tres muestras elaboradas con goma de mezquite en solución salina al 0.9%	186
C.2	Gráfica del modelo cinético de Schott, para las tres muestras elaboradas con goma de mezquite solución salina al 0.9%	187
C.3	Gráfica del modelo cinético de Fick, para las tres muestras elaboradas con goma xantana en solución salina al 0.9%	187
C.4	Gráfica del modelo cinético de Schott, para las tres muestras elaboradas con goma xantana en solución salina al 0.9%	188
C.5	Gráfica del modelo cinético de Fick, para las tres muestras elaboradas con goma de mezquite en fármaco	189
C.6	Gráfica del modelo cinético de Schott, para las tres muestras elaboradas con goma de mezquite en fármaco	189
C.7	Gráfica del modelo cinético de Fick, para las tres muestras elaboradas con goma xantana en fármaco	190
C.8	Gráfica del modelo cinético de Schott, para las tres muestras elaboradas con goma xantana en fármaco	190

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO		
1.1	Clasificación de los carbohidratos y ejemplos comunes de cada grupo	20
1.2	Polisacáridos naturales	22
1.3	Propiedades típicas de la hidroxietilcelulosa	36
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA		
2.1	Propiedades de la hidroxietilcelulosa «HEC1» (M_w 90,000)	46
2.2	Propiedades de la hidroxietilcelulosa «HEC2» (M_w 720,000)	46
2.3	Propiedades de la hidroxietilcelulosa «HEC3» (M_w 1,300,000)	47
2.4	Propiedades del hidróxido de sodio	47
2.5	Propiedades del glutaraldehído	48
2.6	Variables empleadas para la formulación de los xerogeles	52
2.7	Relación de los materiales obtenidos y reactivos que lo conforman	52
2.8	Combinaciones que resultan del diseño de experimentos propuesto	53
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN		
3.1	Condiciones óptimas de reacción para la preparación de los xerogeles	69
3.2	Dimensiones y principales características físicas de las muestras seleccionadas	73
3.3	Temperaturas de transición vítrea de los xerogeles preparados tanto con goma de mezquite como con goma xantana	93

3.4	Resultados del análisis elemental de los xerogeles preparados tanto con goma de mezquite como con goma xantana	94
3.5	Relación del punto isoeléctrico y carga de la partícula, con el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles elaborados con goma de mezquite	103
3.6	Relación del punto isoeléctrico y carga de la partícula, con el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles elaborados con goma xantana	103
3.7	Resultados del punto isoeléctrico y carga de la partícula de las materias primas empleadas	104
3.8	Resultados de la muestra elaborada con mezquite utilizando los dos tituladores propuestos	107
3.9	Resultados de la muestra elaborada con xantana utilizando los dos tituladores propuestos	109
3.10	Influencia del módulo de almacenamiento a diferentes contenidos de agua, en ambos sistemas	114
3.11	Comparación de las T_g 's obtenidas por DMTA para los hidrogeles de mezquite y xantana, así como la concentración de entrecruzamientos y el módulo de Young	115
3.12	Resultados de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles con goma de mezquite	119
3.13	Resultados de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles con goma de mezquite que alcanzan una mayor absorción, así como la concentración de entrecruzamientos y el módulo de Young	121
3.14	Resultados de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles con goma xantana	127
3.15	Resultados de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles con goma xantana que alcanzan una mayor absorción, así como la concentración de entrecruzamientos y el módulo de Young	130
3.16	Resultados de la cinética de hinchamiento en agua de los hidrogeles preparados con goma de mezquite a 30°C	141

3.17	Resultados de la cinética de hinchamiento en agua de los hidrogeles preparados con goma xantana a 30°C	143
3.18	Resultados de la cinética de hinchamiento en solución salina de los hidrogeles preparados con goma de mezquite a 30°C	144
3.19	Resultados de la cinética de hinchamiento en solución salina de los hidrogeles preparados con goma xantana a 30°C	145
3.20	Resultados de la cinética de hinchamiento en fármaco de los hidrogeles preparados con goma de mezquite a 30°C	145
3.21	Resultados de la cinética de hinchamiento en fármaco de los hidrogeles preparados con goma xantana a 30°C	146
3.22	Características de las muestras seleccionadas para análisis	146
3.23	Soluciones salinas saturadas usadas para preparar muestras a condiciones de humedad controladas	147
3.24	Resultados obtenidos para la curva de calibración del hidrogel con goma de mezquite	148
3.25	Resultados obtenidos para la curva de calibración del hidrogel con goma xantana	148
3.26	Resultados de la cinética de reacción a diferentes contenidos de agua para la muestra de mezquite	150
3.27	Resultados de la cinética de reacción a diferentes contenidos de agua para la muestra de xantana	150
3.28	Resultados de la cinética de reacción a diferentes concentraciones de cloruro de sodio para la muestra de mezquite.....	151
3.29	Resultados de la cinética de reacción a diferentes concentraciones de cloruro de sodio para la muestra de xantana.	151
3.30	Efecto de la concentración de los entrecruzamientos (n) y el módulo de Young (E) a diferentes concentraciones de cloruro de sodio, para la muestra elaborada con mezquite	154
3.31	Efecto de la concentración de los entrecruzamientos (n) y el módulo de Young (E) a diferentes concentraciones de cloruro de	154

sodio, para la muestra elaborada con xantana

ANEXOS

A.1	Valores de las T_g 's obtenidos para las materias primas	181
A.2	Temperaturas de transición vítrea (T_g 's) de los xerogeles calculada teóricamente	182

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales
cbp	Cuanto baste para
CO ₂	Dióxido de carbono
-CONH ₂	Grupo amino
-COOH	Grupo carboxilo
cP	Centipoise
D.S.	Grado de sustitución
GA	Glutaraldehído
HCl	Ácido clorhídrico
HEC	Hidroxietilcelulosa
Hz	Hertz
KBr	Bromuro de potasio
KG	Goma karaya
Log E'	Módulo de almacenamiento
mg	Miligramo
MG	Goma de mezquite
mm	Milímetro
mmHg	Miligramo de mercurio
µm	Micrómetro
MÜTECK	Nombre del equipo para detectar la carga de la partícula
M _w	Peso molecular
NaOH	Hidróxido de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
nm	Nanómetro (10 ⁻⁹ m)
-OH	Grupo hidroxilo
Pa	Pascal
pH	Potencial de hidrógeno

Pes-Na	Polieten sulfonato de sodio
Poly-Dadmac	Polidimetil dialil cloruro de amonio
ppm	Partes por millón
RPM	Revoluciones por minuto
SO ₂	Dióxido de azufre
-SO ₃ H	Grupo sulfón
t	Tonelada métrica
tan δ	Tangente delta
T _g	Temperatura de transición vítrea
UV	Ultravioleta
wt	Peso
XG	Goma xantana

INTRODUCCIÓN

Los polímeros han encontrado aplicaciones en casi cada disciplina de la medicina, las cuales van desde simples dispositivos extracorporales hasta el complicado diseño de implantes, ya que cada aplicación médica tiene sus propios requisitos sumamente especializados, por lo que debe estar disponible una gama de diversos materiales con buena biocompatibilidad pero con diferentes propiedades físico-mecánicas y químicas.

Los polisacáridos constituyen un componente importante de la materia viva, ellos despliegan una perfecta biocompatibilidad y biodegradabilidad, características básicas de los polímeros que se usan como biomateriales; además poseen varias características no encontradas en otros polímeros naturales. Recientemente, han sido descubiertas propiedades específicas de antivirales, antitumorales, moduladores de genes, etc., en varias clases de polisacáridos (Dumitriu, 2001).

Actualmente los polisacáridos son usados en medicina en una gran escala, estos incluyen a la celulosa, a los derivados de celulosa, a la heparina, la dextrina, el pullulan, el ácido hialurónico y el alginato; por otro lado, los celulósicos, la celulosa regenerada y sus derivados metilo, etilo, amino etilo y acetato-ftalato están siendo ampliamente investigados como membranas en riñones artificiales, materiales encapsulantes para liberación controlada de fármacos, suturas y vendas, y materiales compatibles con la sangre y se usan principalmente para purificación de la sangre, como anticoagulante y como extensor de plasma en soluciones acuosas (Dumitriu, 2001).

Los hidrogeles, también conocidos como hidrorretenedores o súper absorbentes, son los polímeros hidrofílicos o absorbentes de agua que forman redes tridimensionales, siendo generalmente moléculas orgánicas de cadena larga y elevado peso molecular, unidas mediante enlaces transversales entre las cadenas

(Kazanskii y col., 1991). Los geles, en general, son sólidos porosos, con una matriz continua formada por una red esquelética. El espacio entre las redes está lleno de un líquido, generalmente agua, por lo cual se denominan hidrogeles. Son muy activos desde el punto de vista osmótico, por ello se dice que físicamente son especies intermedias entre el estado sólido y el estado líquido. Por su naturaleza los hidrogeles hinchados tienen simultáneamente las propiedades cohesivas de los sólidos y las propiedades difusivas de transporte de los líquidos (López y col., 1998).

El campo de la medicina representa el área donde los biomateriales tienen una mayor aplicación, ya que se encuentran en constante contacto con sistemas biológicos y se consideran dentro de éstos, a los polímeros utilizados como material de fabricación para dispositivos tales como: marcapasos, plasmas, suturas, prótesis para fijaciones ortopédicas, fármacos encapsulados, grapas, bolsas de suero y material odontológico.

Los materiales poliméricos permiten liberar de forma controlada fármacos de bajo peso molecular y permiten una gran variedad de rutas de administración (oral, parenteral, transdermal, nasal, ocular, etc.). En casos en los que la actividad de los fármacos convencionales se pierde o se ve disminuida en el medio corporal, la combinación con macromoléculas puede mejorar la eficacia de estos fármacos, aliviando la respuesta inmunológica del paciente y reduciendo la inactivación biológica del agente terapéutico (Sáez, 2002). Estos sistemas diseñados para aplicaciones médicas, tienen en cuenta una serie de factores tales como: la naturaleza de la enfermedad, las propiedades del fármaco, el tipo de terapia (puntual o crónica), la fisiología del paciente, la ruta de administración, la localización de la terapia, y las características del material polimérico empleado, incluyendo el mecanismo de liberación del fármaco. Los materiales poliméricos empleados en medicina incluyen polímeros sintéticos que imitan polímeros naturales con modificaciones químicas. Estas modificaciones se hacen para mejorar la biocompatibilidad, degradabilidad, o para introducir otras propiedades deseadas (Sáez, 2002).

La finalidad de este trabajo fue sintetizar materiales biocompatibles, los cuales son xerogeles completamente naturales (dadas las características de sus constituyentes), los cuales se prepararon principalmente a base de polisacáridos naturales, como es el caso de una goma de origen vegetal proveniente del árbol de mezquite *Prosopis laevigata* (goma de mezquite MG), y de una goma biosintética tal es el caso de la goma xantana (XG); en combinación con goma karaya (KG) e hidroxietilcelulosa (HEC) de tres diferentes pesos moleculares. Formando dos sistemas ternarios cuyos componentes principales fueron la goma de mezquite en un sistema y en el otro la goma xantana. Esto se realizó con la finalidad de hacer un estudio comparativo entre estos dos xerogeles, se evaluaron las propiedades de cada uno de ellos por medio de diferentes técnicas de caracterización como: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Elemental (CHNS), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de rayos X (DRX), Detector de la carga de la partícula (MÜTECK), Análisis Termomecánico Dinámico (DMTA), diversas pruebas de hinchamiento y finalmente se analizaron los resultados que cada técnica arrojó. La idea de preparar xerogeles principalmente a base de polisacáridos es debido a las características únicas que éstos proporcionan al material, tales como: la alta capacidad de hinchamiento, su biocompatibilidad, su biodegradabilidad, y sus funciones biológicas.

1 MARCO TEÓRICO.

1.1 ANTECEDENTES

Katzbauer (1998) estudió ampliamente a la goma xantana (XG), la cual es un polisacárido natural de alto peso molecular producida por un proceso de fermentación de la bacteria *Xanthomonas campestris*. Hoy en día la goma xantana es comercialmente el polisacárido microbiano más importante. Entre sus propiedades destacan su solubilidad tanto en agua fría como caliente, sus propiedades reológicas excepcionales. Se utiliza como un estabilizador muy eficaz para los sistemas a base de agua, además de abarcar numerosas áreas de aplicación, que van desde la industria de los alimentos hasta la de perforación del petróleo. En la industria de los alimentos se tiene como aplicación típica en aderezos, salsas, jugos, productos lácteos, postres, comidas bajas en calorías y comidas de utilidad en general.

Vernon-Carter y col. (2000) comentan que la habilidad para formar películas de la goma de mezquite, es debido a la formación de una capa de estabilizante macromolecular alrededor de las gotas de aceite y no por la modificación de la reología de la fase acuosa. Debido a esto, la actividad superficial es baja comparada con los emulsificantes de las proteínas, la relación de pesos goma-aceite es bastante alta, es requerida para obtener emulsiones aceite en agua estables, con el tamaño de la gota homogéneo y pequeño.

Lago y col. (2002) realizaron el aislamiento y caracterización de polisacáridos obtenidos a partir de cordones umbilicales humanos mediante una modificación a la técnica de Danishevsky y Bella (1966). Se trataron los cordones con solución de cloruro de sodio bajo condiciones de temperatura y agitación controlada y se precipitaron los polisacáridos mediante la adición de una disolución de bromuro de cetiltrimetilamonio al 1%. Se resuspendió el sedimento obtenido en una solución de cloruro de sodio 0.4 mol/L eliminando algunas impurezas que no se solubilizan a esta fuerza iónica mediante centrifugación y se precipitó el producto de interés mediante

la adición de etanol al sobrenadante, caracterizándose por métodos químicos. El producto que obtuvieron puede ser empleado como materia prima para obtener un gel cicatrizante en la industria médico-farmacéutica.

Mbuna y col. (2003) analizaron muestras de goma de tres diferentes especies de plantas de Tanzania y también determinaron las potenciales aplicaciones en la industria alimentaria, en la industria farmacéutica y en otras, comparando sus propiedades fisicoquímicas con algunas gomas *Acacia* comerciales de Tanzania y con la goma karaya, así como el cumplimiento de las especificaciones exigidas por los cuerpos reguladores internacionales para la goma arábiga, para alimentos y para aplicaciones farmacéuticas; estos autores descubrieron que la solución acuosa del exudado de goma de *Dichrostachys cinerea* posee solubilidad y viscosidad similar a la de la goma arábiga comercial. Así mismo, encontraron similitudes en las propiedades de la goma *Sterculia quinqueloba*, ya que reúne varias de las especificaciones exigidas para la goma karaya, sólo que contiene niveles altos de taninos que limitaría su utilidad en productos alimenticios y en las aplicaciones farmacéuticas. Por último, las propiedades del exudado de la goma *Acacia pseudofistula*, son diferentes de aquellas gomas comerciales de *Acacia* en Tanzania.

Langer y col. (2003) explican que los biomateriales son ampliamente utilizados en numerosos usos médicos y en su investigación, discuten diferentes avances en campos tales como: (i) los polímeros como biomateriales, (ii) los materiales y sus aproximaciones usados en sistemas de liberación de proteínas y medicamentos, (iii) los materiales usados en la ingeniería de tejidos y (iv) las técnicas de la nanotecnología y de la microfabricación aplicadas a los biomateriales; ellos analizaron el progreso científico en estos campos en los pasados diez años y el papel fundamental que ha desempeñado la ingeniería química en esta investigación y en su avance. El desarrollo de biomateriales ha sido un proceso envolvente. Muchos biomateriales de uso clínico no fueron diseñados originalmente como tal, sino eran materiales disponibles que los clínicos encontraron útiles para solucionar un problema. No obstante, los sistemas basados en materiales tales como:

polímeros, cerámicos, metales y principalmente los hidrogeles están siendo ahora utilizados en el tratamiento del cáncer, enfermedades cardíacas, en la creación de nuevos tejidos tales como piel, y muchos otros tratamientos. Con el continuo avance en la ingeniería química, en la ciencia de los materiales y la biología, ellos esperan continuar e incluso con un mayor progreso en la investigación y el uso de los biomateriales en el futuro.

Estévez y col. (2004) evaluaron el uso potencial de la semilla de la goma de mezquite (*Prosopis chilensis* (Mol) Stuntz), proveniente de unas vainas que fueron colectadas de árboles que se encontraban en una estación experimental, en la Facultad de Ciencias Agronómicas, en una Universidad localizada en Rinconada, Maipú, Chile, y estudiaron el comportamiento de la goma usando dos métodos de extracción (el alcalino y el ácido), emplearon diferentes valores de pH, dos concentraciones de goma de mezquite (0.2 y 0.4% w/v) y diferentes temperaturas, también evaluaron la capacidad de la goma de estabilizar la espuma en la comida. Ellos encontraron que con la extracción alcalina la producción de 24.9% fue más alta que la producción con la extracción ácida, la cual fue del 17.7%, resultando también en un bajo contenido de proteína, sin embargo la goma extraída de esta forma tiene una alta viscosidad a todas las temperaturas a las que se investigó (10, 20, 30, 40, 50 y 60°C) en comparación de la que se extrajo por el método alcalino; encontrando que al adicionar esta goma de mezquite a la espuma blanca del huevo, proporcionaba una estabilidad más alta, disminuyendo el drenaje del líquido y el colapsamiento de la espuma.

Zhai y col. (2004) prepararon una serie de mezclas de hidrogeles compuestos de poli-N-isopropilacrilamida (poliNIPAAm) y kappa-Carragenina (goma extraída de plantas marinas tales como: algas rojas y marrones) por irradiación de rayos γ (gamma). Los hidrogeles obtenidos por este método eran transparentes y elásticos y la fuerza del gel fue mejorada grandemente. Las mediciones mostraron que las mezclas de poliNIPAAm/kappa-Carragenina eran hidrogeles que no sólo eran

sensibles al pH y a la temperatura, sino que también exhibieron una transición de fase inducida por un ion-cloruro.

Pourjavadi y col. (2004) sintetizaron un nuevo hidrogel súper absorbente vía copolimerización de injerto, entrecruzando acrilamida (AAM) hacia kappa-Carragenina (κ C) y las cadenas del alginato de sodio (Na-Alg) en una solución homogénea. La metilenbisacrilamida (MBA) y el persulfato de potasio (KPS) fueron aplicados como el entrecruzante soluble en agua e iniciador, respectivamente. La espectroscopía de FTIR se usó para confirmar la estructura del producto final. Un mecanismo para la formación del hidrogel súper absorbente también fue sugerido. Estos autores estudiaron los parámetros que afectan la capacidad del hinchamiento del hidrogel sintetizado, es decir, la proporción de peso de κ C-Alg, la concentración de AAM, MBA y KPS, así como la optimización sistemática de la temperatura de la reacción para obtener la absorbencia máxima. En ese mismo trabajo, se investigó la capacidad del hinchamiento de los hidrogeles en soluciones salinas, tales como: cloruro de litio (LiCl), cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl), cloruro de magnesio ($MgCl_2$), cloruro de calcio ($CaCl_2$), cloruro de estroncio ($SrCl_2$), cloruro de bario ($BaCl_2$) y cloruro de aluminio ($AlCl_3$). Debido a su alta habilidad de hinchamiento en las soluciones salinas, los hidrogeles pueden ser llamados los polímeros súper absorbentes “anti-sal”. Se encontró la energía de activación global para la reacción de copolimerización de injerto siendo 374 kJ/mol y las cinéticas del hinchamiento de los hidrogeles en agua destilada y en la solución salina (0.9 wt - % NaCl).

Erkselius y col. (2005) estudiaron la degradación de la hidroxietilcelulosa (HEC) usando persulfato de sodio (NaPS) como generador de radicales libres a tres diferentes temperaturas (60, 70 y 80°C) y con varias relaciones de NaPS/HEC. Durante la reacción de degradación las muestras fueron retiradas a intervalos regulares. La cantidad de persulfato remanente se analizó por titulación y la evolución de la distribución del peso molecular de la HEC y su viscosidad fueron monitoreadas usando cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) y reología,

respectivamente. Los resultados que ellos obtuvieron muestran como el peso molecular de la HEC, disminuyó con la variación de la relación de NaPS/HEC, el tiempo de reacción y la temperatura. Además sugieren que la relación de NaPS/HEC debía permanecer baja para poder controlar el proceso de degradación, desde entonces cuando la relación de NaPS/HEC es muy alta, la velocidad de degradación de la HEC es muy rápida y la distribución del peso molecular llegó a ser bimodal. Además, la velocidad de descomposición del NaPS encontrada se reportó independiente del pH, en el rango de pH entre 2 y 7.

López-Franco y col. (2006) afirman que el árbol de mezquite es una leguminosa ampliamente distribuida en las zonas áridas y semiáridas del mundo. En condiciones de estrés, el árbol secreta en su corteza un exudado gomoso vítreo conocido como “*goma de mezquite*”. Este polisacárido es una arabinogalactana proteica cuyas propiedades químicas, macromoleculares y funcionales son muy similares a las de la goma arábiga, por lo que tiene múltiples usos industriales particularmente en alimentos, bebidas y en la industria farmacéutica. La goma arábiga, es obtenida a escala industrial de la corteza del árbol de *Acacia senegal* y *A. seyal* en varios países de África, ha satisfecho por décadas la demanda a nivel mundial; sin embargo, su escasez periódica e inseguridad en el suministro y precios, conllevan a la búsqueda de otras fuentes botánicas de goma capaces de remplazar a la goma arábiga. Dentro de éstas, la goma de mezquite reviste un interés especial, toda vez que ambas comparten características fisicoquímicas y funcionales. La relación entre las características químicas, la arquitectura macromolecular y las propiedades emulsificantes de los componentes de la goma de mezquite sugieren que puede competir exitosamente, desde el punto de vista técnico, con la goma arábiga.

Zhou y col. (2007) elaboraron nuevos hidrogeles de celulosa, empleando el método de una etapa de la celulosa, la cual fue disuelta directamente en la solución acuosa de NaOH/urea, usando la epíclorohidrina como entrecruzante. La estructura y las características de los hidrogeles fueron caracterizadas usando las técnicas de

microscopía electrónica de barrido (SEM), resonancia magnética nuclear (RMN) y la prueba de absorción de agua. Los hidrogeles eran completamente transparentes y exhibían una estructura interna macroporosa. Las relaciones de los hinchamientos en el equilibrio de los hidrogeles, en agua destilada a 25°C estaban en el rango de 30 a 60g H₂O/g de hidrogel seco. Por otra parte, la absorción de agua en el re-hinchamiento de los hidrogeles, alcanzaba más del 70% comparado con su estado de hinchamiento inicial. Este trabajo proporcionó un método simple y rápido para preparar hidrogeles amistosos con el medio ambiente de la celulosa sin sustituir en una solución de hidróxido de sodio/urea.

1.2 HIDROGELES

1.2.1 Definición

El término *hidrogel* se utiliza para denominar a un tipo de material de base polimérica caracterizado por su extraordinaria capacidad para absorber agua y diferentes fluidos manteniendo su estructura tridimensional sin disolverse en ellos. La hidrofiliidad de estos geles es debido a grupos como: -OH, -COOH, -CONH₂, y -SO₃H, presentes usualmente en moléculas de polímeros que han sido entrecruzadas ya sea por enlaces químicos, o por otras fuerzas como interacciones iónicas o puentes de hidrógeno. La propiedad de absorber agua los convierte en materiales de enorme interés, en la medicina como sistemas de liberación controlada y/o sostenida de principios activos, dispositivos para diagnóstico, sustrato para el cultivo de células, geles para electroforesis, desintoxicantes sanguíneos, membranas para hemodiálisis, sistemas terapéuticos biodegradables, lentes de contacto e implantes. Las características de estos monómeros (tipo de grupos que lo forman) y el grado de entrecruzamiento determina las propiedades de hinchamiento del *xerogel* (hidrogel seco) y por tanto su aplicabilidad. En la mayoría de los casos, un solo monómero no proporciona al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas y gran retención de agua, por ello es necesario recurrir a la copolimerización, para poder obtener un mejor compromiso de estas dos propiedades (Escobar, 2002).

Cuando el *hidrogel* se disuelve en solventes acuosos y forma una dispersión de partículas coloidales en agua (solución acuosa), pierde su condición de *hidrogel* para convertirse en *hidrosol*. Un *hidrogel* es un material capaz de hincharse en agua y cuando se somete a un proceso de secado para formar un *xerogel*, el agua se evapora del gel y la tensión superficial genera colapsos en el cuerpo del gel, reduciendo su tamaño hasta una pequeña fracción de su tamaño en estado hinchado. No todos los xerogeles mantienen su habilidad de hincharse en agua, ya que cuando el agua del gel se elimina sin causar disturbios en sus redes, ya sea por liofilización o por extracción con solventes orgánicos, el material que resulta es extremadamente ligero con una porosidad tan alta como el 98% y además, no presenta ruptura en sus redes, denominándose *aerogel* o *esponja*, este gel tiene menor conductividad térmica que muchos materiales aislantes en condiciones ambientales. Un material para que pueda ser llamado *hidrogel*, se espera que absorba por lo menos de 10-20% de su propio peso, si absorbe al menos 20 veces su propio peso se le llama entonces *superabsorbente* (Park y col., 1992).

La conveniencia de los hidrogeles como materiales biomédicos y su desempeño en una aplicación en particular depende en gran magnitud del tamaño de su estructura. Los parámetros más importantes para caracterizar la estructura en red de los hidrogeles son: la fracción de volumen del polímero en el estado hinchado ($v_{2,s}$), el peso molecular de la cadena del polímero entre dos puntos de reticulación vecinos (\overline{M}_c), y el tamaño del acoplamiento correspondiente (ξ) (Peppas y col., 2006).

La fracción de volumen del polímero en el estado hinchado es una medida de la cantidad de líquido absorbido y conservado por el hidrogel. El peso molecular entre dos reticulaciones consecutivas, las cuales pueden ser de naturaleza química o física, es una medida del grado de reticulación del polímero. Es importante observar que debido a la naturaleza aleatoria del mismo proceso de polimerización, solamente pueden ser calculados los valores medios de \overline{M}_c . La longitud o la distancia de correlación entre dos reticulaciones adyacentes ξ , proporciona una medida del

espacio disponible entre las cadenas macromoleculares (por ejemplo, para la difusión de la droga); otra vez, puede ser reportado solamente como un valor medio. Estos parámetros, que se relacionan uno con otro, pueden ser determinados teóricamente o con el uso de una variedad de técnicas experimentales. Dos métodos que son sobresalientes entre el número creciente de las técnicas utilizadas para aclarar la estructura de los hidrogeles, son la teoría del hinchamiento-equilibrio y la teoría de la goma-elasticidad (Peppas y col., 2006).

La estructura de los hidrogeles que no contienen mitades iónicas, se analiza por la teoría de Flory-Rehner. Esta combinación de teorías termodinámicas y de la elasticidad, indica que un gel polimérico reticulado que se sumerge en un líquido y se deja llegar al equilibrio con sus alrededores, está sujeto solamente a dos fuerzas de oposición: la fuerza termodinámica de la mezcla y la fuerza reactiva de las cadenas del polímero (Langer y col., 2003).

Una ventaja adicional de los hidrogeles, que solamente ahora se está observando, es que ellos proporcionan la protección deseable para drogas, de péptidos y especialmente de proteínas, contra un ambiente potencialmente áspero en la proximidad del sitio de descarga (Lee y col., 1995; Peppas y col., 2000). Así, tales portadores serán utilizados en un futuro para la liberación oral de proteínas o de péptidos. Finalmente, los hidrogeles son excelentes candidatos como biomateriales bioreconocibles (Kopecek y col., 1996).

Las estructuras en forma de red ocurren muy frecuentemente en los polímeros grandes. Éstos son encontrados en la naturaleza en proteínas, como un elemento estructural de células vivientes, en geles de celulosa, en almidón o alginatos, en minerales, en silicatos, aluminatos, en arcillas, etc. y también en el caucho natural y sintético vulcanizado, en poliésteres entrecruzados, en poliuretanos y en los clásicos termoendurecedores (endurecedores por calor), en fenol, en urea o resinas de melamina. A pesar de las diferencias en sus apariencias y propiedades, todos los de estos grupos, han presentado una coincidencia, tienen un rasgo estructural

característico común, esto es, su constitución tridimensional. En el estrecho sentido de la química macromolecular, solamente moléculas que, consisten de un sistema tridimensional de anillos enlazados entre si, que pueden contener cadenas laterales y ramificaciones al esqueleto del anillo, pero no exhiben una estructura de la capa, son definidos como *redes de polímeros*. Ellos involucran uniones físicas y químicas que frecuentemente ocurren juntas. Los entrecruzamientos químicos son predominantemente covalentes y termoestables. Los iones y enlaces de hidrógeno, como se presentan en los ionómeros y en las estructuras alofanatadas de los poliuretanos entrecruzados, son térmicamente reversibles. Las estructuras de redes formadas físicamente surgen de los enredos de la cadena, de anillos enlazados entre si o de los dobleces de la cadena, así como de puntos de adhesión cristalinos. Los ejemplos típicos son las redes interpenetradas, en que dos redes de diferentes estructuras están penetradas entre si.

A parte del tipo de enlace, los polímeros de red son distinguidos por:

- ⊕ La constitución de la conexión de los entrecruzamientos,
- ⊕ La cristalinidad de los segmentos,
- ⊕ El promedio de la densidad de los entrecruzamientos,
- ⊕ La distribución de la longitud de los segmentos entre los puntos de entrecruzamiento y,
- ⊕ El número de fases coexistentes y su estructura súper molecular.

Este gran número de factores que influyen en la forma de la estructura, conducen a un espectro muy ancho de propiedades de la red que impiden la caracterización. De las pocas propiedades universales de los polímeros entrecruzados, debe ponerse un énfasis particular en su insolubilidad en los solventes orgánicos y su conducta termomecánica. Por consiguiente, éstos también forman la base de los métodos cuantitativos para la caracterización. En los polímeros amorfos entrecruzados, la transición de la condición de elástico duro a la de goma

elástica es caracterizada por un considerable decremento del modulo de corte G y un máximo amortiguamiento distinto.

La temperatura de transición vítrea (T_g), determinada por la congelación del movimiento de los segmentos de la cadena más largos, así que es dependiente de la densidad de los entrecruzamientos. En los polímeros entrecruzados cristalinos, la conducta del ablandamiento surge de la fusión de los cristalitos, que usualmente se encuentran por encima de un estrecho rango de temperatura (Schröder y col., 1989).

1.2.2 Clasificación de los hidrogeles

Los hidrogeles se pueden clasificar de varias maneras:

(1) Según su carga iónica (esta clasificación se emplea para aplicaciones biomédicas).

- ⊕ Neutros
- ⊕ Aniónicos
- ⊕ Catiónicos
- ⊕ Anfolíticos

(2) De acuerdo a su estructura física.

- ⊕ Amorfos (las cadenas del hidrogel están dispuestas aleatoriamente)
- ⊕ Semicristalinos (solo en ciertas regiones las cadenas están ordenadas)
- ⊕ Unidos por puente de hidrógeno (tienen una estructura tridimensional)

(3) Por el método de preparación.

- ⊕ Homopolímeros (el entrecruzamiento se lleva a cabo con un solo monómero)
- ⊕ Copolímeros (el entrecruzamiento es de dos o más monómeros)

- ⊕ Redes de hidrogeles interpenetradas o IPN (este tipo de hidrogel es producido por el hinchamiento de la primera red del monómero, para reaccionar después en la red como una estructura intercalada)(Eiselt y col., 1999).

Una red polimérica interpenetrada o IPN (Interpenetrating Polymer Network) es un material que contiene dos polímeros, cada uno de los cuales forma su propia red como se muestra en la figura 1.1. También puede darse el caso de que se forme una semi-IPN en la cual uno de los polímeros se haya entrecruzado y el otro permanece sin entrecruzarse. La formación de una IPN es una manera excelente de lograr compatibilidad entre dos o más componentes poliméricos y prevenir la separación de fases, permitiendo además, obtener propiedades híbridas de los componentes. Por ejemplo, un hidrogel sensible al pH puede hacerse sensible a la temperatura usando un segundo polímero que sea sensible a la temperatura. Las propiedades mecánicas de un hidrogel se pueden mejorar usando un polímero hidrofóbico (Park y Lakes, 1992).

A diferencia de las mezclas químicas, en las redes poliméricas interpenetradas no hay enlaces covalentes inducidos entre las macromoléculas de los dos polímeros (Manson y col., 1976).

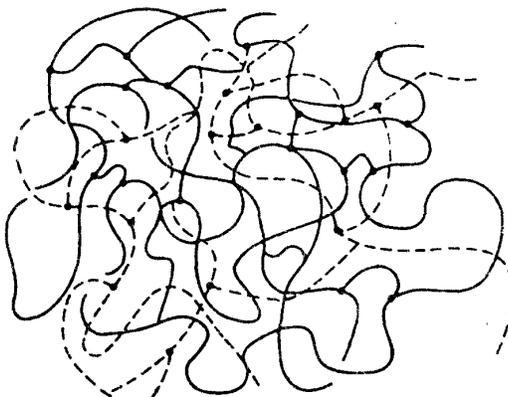


Figura 1.1 Red de hidrogel interpenetrado; —polímero A;---polímero B.

1.2.3 Obtención de los hidrogeles

Los hidrogeles se obtienen por el entrecruzamiento de estructuras poliméricas en presencia de agua o de fluidos que contienen grandes cantidades de agua. El entrecruzamiento se puede lograr por métodos tales como irradiación y reacciones químicas. El entrecruzamiento por radiación utiliza rayos Gamma, rayos X o UV con el objeto de fragmentar la molécula, generar radicales libres y entrecruzar sus cadenas poliméricas. El entrecruzamiento químico requiere del uso de agentes entrecruzantes de bajo peso molecular que actúan uniendo dos cadenas de alto peso molecular a través de grupos funcionales (Eiselt y col., 1999).

1.2.4 Entrecruzamiento de los polímeros solubles en agua

El entrecruzamiento de polímeros solubles en agua por la adición de agentes bifuncionales o multifuncionales conduce a la formación de hidrogeles. Estos agentes de entrecruzamiento tienen grupos reactivos en sus terminaciones que unen dos componentes moleculares por enlaces covalentes. Si las macromoléculas solo tienen movilidad en sus grupos funcionales terminales, el entrecruzamiento con agentes bifuncionales simplemente une a las macromoléculas formando bloques poliméricos mientras que, si el entrecruzamiento se efectúa con agentes multifuncionales, se logra la formación del gel. Sin embargo, si la macromolécula posee grupos funcionales a lo largo de toda la cadena, los agentes bifuncionales también conducen a la formación de geles. La modificación química de las cadenas poliméricas con agentes de entrecruzamiento es importante no solo porque conecta dos macromoléculas para formar geles, sino que también se utiliza para inmovilizar moléculas bioactivas (drogas o enzimas) en matrices de hidrogel de polímeros solubles en agua. Es por ello que estos materiales son ampliamente usados en sistemas de liberación de fármacos (Park y Lakes, 1992).

1.2.5 Aplicaciones de los hidrogeles

Los hidrogeles poseen la propiedad de captar agua en cantidades considerables aumentando así su volumen, sin disolverse y manteniendo su forma blanda y elástica; siendo capaces posteriormente de cederla; sin embargo, hay que tener en cuenta que no todos los polímeros que absorben agua son iguales, aunque su aspecto sea muy parecido. Su estructura química, la estructura física de su red y la densidad de ésta pueden variar mucho y afectar a la capacidad de absorción y liberación de agua, es por este motivo que las aplicaciones de los hidrogeles son muy variadas y se usan principalmente para:

- ⊕ *La higiene personal.* Existen geles a base de calcio que se utilizan como blanqueadores y agentes hidratante para las uñas. Otros, fabricados a base de peróxido de carbamida son los que se emplean para el tratamiento de blanqueado de los dientes y algunos que incorporan fragancias en sus redes, las cuales se van liberando con la acidez de la piel.
- ⊕ *En la industria alimenticia.* En el transporte y conservación de alimentos como pescado o carne, ya que las bandejas se llenan de estos polímeros que absorben toda el agua debida a cambios de temperatura, que podría descomponer el alimento. Igualmente, al retener agua, pueden estabilizar suspensiones de pulpa de frutas en los néctares, en salsas o en bebidas.
- ⊕ *En agricultura.* Dada su propiedad de absorción y liberación de agua, estos materiales pueden mejorar la capacidad de retención de agua del suelo, favoreciendo por tanto el desarrollo de las plantas.
- ⊕ *En medicina.* En el campo de la oftalmología, por ejemplo en la fabricación de las lentes de contacto mediante hidrogeles permeables al oxígeno, su utilización como soporte de fármacos para regular y dosificar su incorporación. Cuando un fármaco se coloca en una matriz de hidrogel, el agua es absorbida

dentro de la matriz y las cadenas se relajan, permitiendo la liberación del fármaco a través de los espacios o canales de la red del hidrogel.

- ⊕ *En campañas de protección medioambientales.* Se emplean en el control de fugas o vertidos de productos tóxicos como el petróleo, que al mezclarse con el agua son absorbidos por el hidrogel rápidamente.
- ⊕ *En la conservación de lugares deportivos.* Al hidratarse, las partículas del hidrogel aumentan su volumen hasta 100 veces; posteriormente, al ceder su contenido de agua, se contraen. Este proceso genera un efecto aireado en el suelo, disminuyendo a su vez la cantidad de agua necesaria para el riego (hasta en un 75% en campos de golf), lo que incide directamente en el consumo de corriente eléctrica, con el consiguiente ahorro económico.
- ⊕ *En electricidad y electrónica.* Muchos cables de teléfonos se recubren de hidrogeles para que en el caso de una rotura no ocurran daños que podrían ser producidos por el agua ya que actúan como una barrera protectora evitando cortocircuitos, entre otras (Díaz, 2006).

1.3 POLÍMEROS NATURALES

Los recursos renovables son materiales que se producen en los reinos animal y vegetal. El término polímeros de fuentes renovables se refiere a los productos naturales que son poliméricos cuando crecen o que pueden ser polimerizados. Estos productos pueden estar sujetos a la purificación, además de las reacciones o a una variedad de etapas de procesamiento antes de la utilización final. Los sitios reactivos funcionales en un producto natural, dentro de los límites, sufren reacciones similares a aquellos encontrados en las moléculas sintéticas, además, la estructura macromolecular producida naturalmente, puede exhibir propiedades diferentes a los materiales sintéticos (Kroschwitz, 1990; Seymour, 1995).

Si bien la física y la química que trata de los polímeros sintéticos son complicadas, la física y la química de los polímeros naturales aún lo son más. Esto se debe a una serie de factores entre los que se hallan:

- (1) El hecho de que muchos polímeros naturales estén compuestos de unidades de repetición diferentes y a menudo parecidas.
- (2) La mayor dependencia de las condiciones ambientales exactas del polímero natural.
- (3) La cuestión de la estructura real del polímero natural en su entorno natural y,
- (4) El hecho de que la forma y el tamaño del polímero tienen aun más importancia para los polímeros naturales que para los sintéticos (Seymour, 1995).

Dado que los polímeros naturales son recursos típicamente renovables, la naturaleza puede seguir sintetizándolos a medida que el hombre los extrae. Entre los polímeros naturales que están presentes en el medio ambiente está el algodón, el cual es el principal polisacárido de la reserva alimenticia en plantas y sirve como la fuente principal de carbohidratos, para su consumo por hombres y animales, y también se encuentra la celulosa, la cual es uno de los polímeros que se obtiene en grandes cantidades, constituyendo la tercera parte de la masa total que se produce globalmente en el reino vegetal; está en cereales, hojas de los árboles, en algunas partes de las zanahorias, forrajes, etc. La hemicelulosa es otro polímero natural asociado con la celulosa, en muchas plantas es un grupo de polisacáridos estructuralmente similar; siendo los mas estudiados los provenientes de la madera, los céspedes y los cereales (Kroschwitz, 1990; Seymour, 1995).

1.3.1 Carbohidratos

Los carbohidratos constituyen la mayor parte de la materia orgánica de la Tierra y tienen muy variadas funciones en los seres vivos. Sirven como almacén de energía, son combustibles e intermediarios metabólicos. Algunos carbohidratos, como el almidón en los vegetales y el glucógeno en los animales, pueden ser

utilizados rápidamente para formar glucosa, el combustible primario para liberar energía, indispensable para las funciones celulares. Un gran número de moléculas contienen carbohidratos en su estructura. Dos carbohidratos forman parte importante de la estructura de los ácidos nucleicos, RNA y DNA. En la formación de la pared celular de las bacterias desempeñan un papel estructural fundamental, constituyen parte del exoesqueleto de los artrópodos y de manera muy importante el esqueleto leñoso de las plantas; la celulosa, que es el principal componente de las paredes celulares de los vegetales, es el compuesto orgánico más abundante de la biósfera. Finalmente, los carbohidratos están unidos a muchas proteínas y lípidos dando lugar a compuestos de gran interés biológico, como la glicoforina, proteína intrínseca de membrana, que da a los eritrocitos una cubierta aniónica, altamente polar (Laguna, 2002).

Para comprender la importancia biológica de los carbohidratos en el metabolismo celular, resulta conveniente precisar que constituyen solo el 0.3% del organismo, en comparación con 70% de agua, 16% de proteínas y 9% de lípidos. Sin embargo, cada 24 horas, los carbohidratos se ingieren 4.75 veces más (380 gramos) que las proteínas (80 gramos) y 4.22 veces más que los lípidos (90 gramos). La ingestión anotada permite la producción de 1,520 kcal, cifra equivalente al 57.3% de las calorías producidas por la combustión de carbohidratos, lípidos y proteínas en conjunto. A pesar de la gran cantidad de carbohidratos ingerida, constituyen una pequeña porción del peso corporal, lo que indica que son objeto de un elevado recambio y metabolismo.

También conocidos con los nombres de hidratos de carbono, azúcares, sacáridos o glúcidos; son compuestos orgánicos formados por carbono, hidrógeno y oxígeno; en algunos tipos de carbohidratos participan también azufre y nitrógeno. Los compuestos derivados de carbohidratos son, entre otros, el ácido siálico, la vitamina C, la estreptomina, el inositol, el ácido glucorónico, el sorbitol, el xilitol, etc. En la tabla 1.1 se observa la clasificación de los carbohidratos (Laguna, 2002).

Tabla 1.1 Clasificación de los carbohidratos y ejemplos comunes de cada grupo.

Monosacáridos simples		Ejemplos comunes	
		Aldosas	Cetosas
A. Triosas			<i>dihidroxiacetona</i>
B. Tetrosas		<i>eritrosa</i>	
C. Pentosas		<i>ribosa</i>	<i>ribulosa</i>
D. Hexosas		<i>glucosa</i>	<i>fructuosa</i>
E. Heptosas			<i>seudoheptulosa</i>
Monosacáridos derivados			
A. Ésteres		<i>glucosa 6-fosfato</i>	
B. Azúcares alcoholes		<i>glicerol</i>	
C. Azúcares ácidos		<i>ácido glucorónico</i>	
D. Azúcares aminados		<i>glucosamina</i>	
Oligosacáridos			
A. Disacáridos		<i>sacarosa</i>	
B. Trisacáridos		<i>manotriosa</i>	
Polímeros (de un monosacárido). Almidones, glucógenos, celulosas			
Glicosaminoglicanos			
A. Ácido hialurónico			
B. Condroitín 4-sulfato			
C. Condroitín 6-sulfato			
D. Dermatán sulfato			
E. Heparán sulfato			
F. Heparina			
G. Queratán sulfato			
Carbohidratos con proteínas			
Glicoproteínas		<i>Receptores de hormonas</i>	
Proteoglicanos		<i>agrecano</i>	

(Laguna, 2002).

1.3.1.1 Polisacáridos

Los polisacáridos o glicanos son polímeros de monosacáridos constituidos de 10 a muchos miles de unidades de monosacáridos y alcanzan pesos moleculares de varios millones; la fórmula general para los polisacáridos de mayor importancia es: $(C_6(H_2O)_5)_n$ que corresponde a un polímero de hexosa, u homopolisacárido, los polisacáridos tienen funciones estructurales y de reserva. Se dice que son homopolisacáridos cuando la unidad que se repite es siempre la misma, como es el caso de la glucosa, y sus tres homopolímeros como: la celulosa, el glucógeno y el almidón. La inulina es un homopolímero de la fructosa; y si son dos monosacáridos diferentes los que integran la unidad de repetición, entonces se habla de heteropolisacáridos, como el agar-agar, el mucílago, la mucina y las gomas vegetales. Cuando los azúcares que contienen el polisacárido contienen nitrógeno, se tienen los mucopolisacáridos como la heparina, el condroitín-sulfato, el ácido hialurónico y la quitina (Laguna, 2002). Los polisacáridos se encuentran presentes en células microbianas, vegetales y animales (Cerning y col., 1986). Los hidratos de carbono constituyen las tres cuartas partes de la masa seca total, siendo los compuestos orgánicos más abundantes de todo el reino vegetal. Estos son utilizados como alimento por el hombre y por los animales, debido a que representa una gran fuente de energía. Se producen anualmente cerca de 400,000 millones de toneladas de azúcares por fotosíntesis natural, produciéndose una gran parte de dichos azúcares en los océanos. Los hidratos de carbono varían en cuanto a su tamaño y la frecuencia de su presencia en el mundo natural. Entre los monosacáridos y disacáridos más familiares se encuentran la glucosa, la fructuosa, la sacarosa (azúcar de mesa), la celobiosa y la maltosa. En la tabla 1.2 se pueden observar las características principales (su origen natural, la pureza, el peso molecular y la cantidad) de los polisacáridos más comunes obtenidos de fuentes naturales (Seymour, 1995).

Tabla 1.2 Polisacáridos naturales.

POLISACÁRIDO	FUENTE	UNIDAD(ES) DE AZÚCAR MONOMÉRICO	ESTRUCTURA	PESO MOLECULAR
Agar	Alga roja	Complejo que contiene beta-Galactopiranososa unida a 3, 6-anhidro-L-Galactopiranososa	Lineal	-
Alginatos	Algas pardas	Ácido beta-D-Manurónico y ácido alfa-L-Gulurónico	Lineal	-
Amilopectina	Maíz, patatas	D-Glucosa	Ramificada	10^6-10^7
Amilosa	Plantas	D-Glucosa	Lineal	10^4-10^6
Arabinogalactano	Altramuces, soja, granos de café	Cadena de D-Galactopiranososa, cadena lateral de galactosa y arabinosa	Ramificada	10^5
Arabinoxilano	Granos de cereales	L-Arabinofuranosa unida a cadena de xilosa	Ramificada	$>10^4$
Carragenano	Algas	Complejo que contiene beta-Galactopiranososa unida a 3, 6-anhidro-D-Galactopiranososa	Lineal	10^5-10^6
Celulosa	Plantas	D-Xilosa	Lineal (2-D)	10^6
Galactano	Plantas	D-Galactosa	Ramificada	10^4
Galactomanano	Mucílagos de semillas	Cadena de D-Galactopiranososa, cadena lateral de galactosa y arabinosa	Ramificada	10^5
Glucógeno	Animales (músculos)	D-Glucosa	Ramificada	$>10^8$
Goma Tragacanto	Resinas de plantas	L-Arabinosa y D-Galactosa	-	-
Inulina	Alcachofas	D-Fructosa	Lineal (en su mayoría)	10^3-10^6
Laminarano	Algas marinas	D-Glucosa	-	-
Licenano	Moho islandés	D-Glucosa	Lineal	10^5
Manano	Levaduras	D-Manosa	Lineal (2-D)	-
Pustulano	Líquenes	D-Glucosa	-	-
Quitina	Animales	2-Acetamidoglucosa	-	-
Xilano	Plantas	D-Xilosa	Lineal (en su mayoría)	-

(Kroschwitz, 1990; Seymour, 1995).

1.3.1.1.1 Estructura de los polisacáridos

Puesto que los polisacáridos son biopolímeros es decir, producidos por sistemas vivos, muchos parámetros afectan los detalles de la estructura de un polisacárido, por ejemplo, el peso molecular (M_w) de un polímero aumenta con la edad del organismo.

El tejido de las plantas jóvenes es a menudo rico en sustancias pécticas y cambia en la naturaleza de los polisacáridos en un bambú tal como la caña Arundo donax, la cual se ha estudiado en función de la evolución y la longitud de los retoños individuales. Asimismo, no debe asumirse que las hojas y tallos de las plantas tienen composiciones similares. En algunas plantas hay variación diurna en el contenido de polisacáridos, pero el cambio estacional es más común.

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

Los biopolímeros pueden ser lineales como en la figura 1.2 **a**), o ciertas unidades constituyen los puntos de ramificación, para dar un polímero con una larga cadena lateral figura 1.2 **b**), o muchas cadenas laterales cortas figura 1.2 **c**) que pueden o no ordenarse de una manera estereoregular. Las cadenas laterales pueden ser ramificadas por ellos mismos, de este modo dan lugar a una estructura como de árbol figura 1.2 **d**). Considerando que normalmente solo hay una cadena lateral en cualquier residuo del monosacárido, se conocen algunos casos con dos substituyentes semejantes, dando un diseño como una cruz figura 1.2 **e**) (Kroschwitz, 1990).

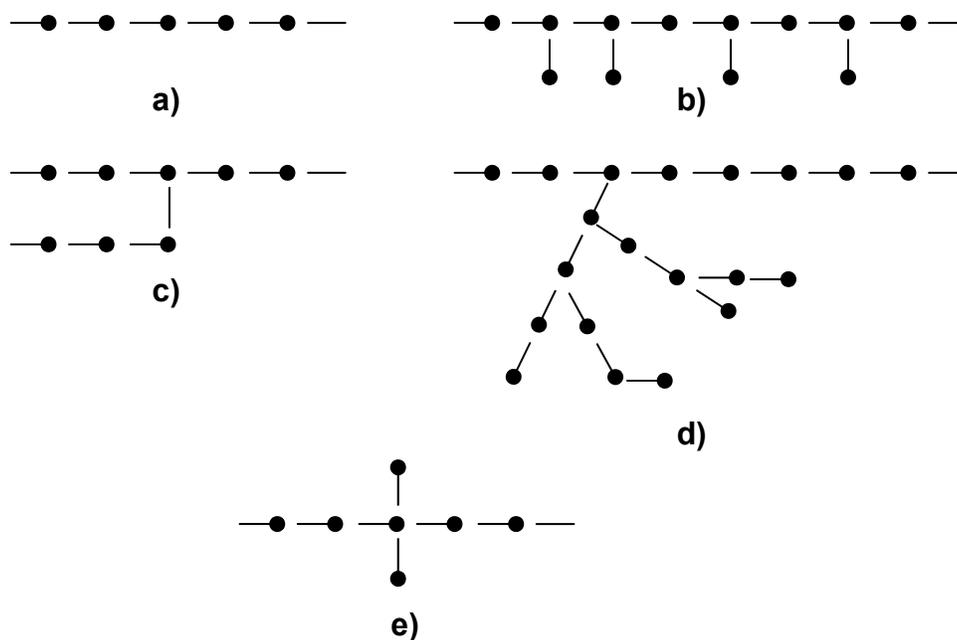


Figura 1.2 Diseños estructurales de las cadenas de polímeros.

Éstos existen esencialmente como largas cadenas lineales (amilosa, celulosa), o ramificadas (amilopectina, glucógeno). La variedad de monosacáridos que participan en la composición de los polisacáridos naturales no es muy amplia. Estos son algunas hexosas, mostradas en la figura 1.3 (principalmente D-glucosa, D-fructosa, D-manosa, y D-galactosa) y algunas pentosas, mostradas en la figura 1.4 (principalmente derivados). Los monómeros son generalmente aldosas, y el grupo hidroxilo del átomo de carbono 1 siempre participa en la unión glucosídica.

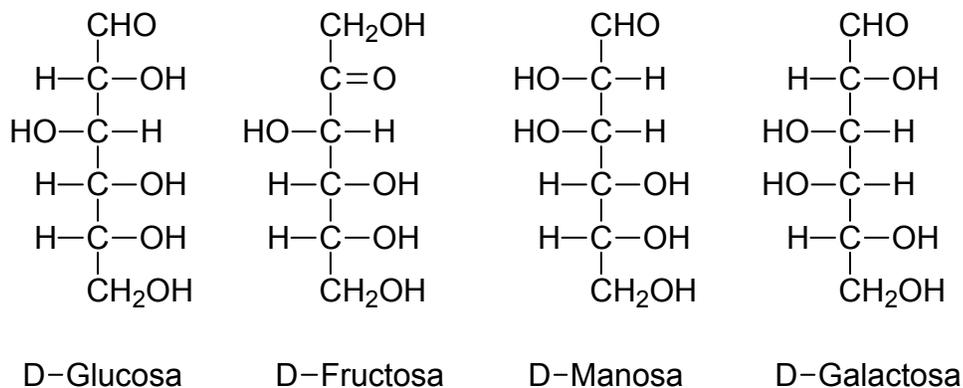


Figura 1.3 Estructura química de una D-cetohexosa y de tres D-aldohexosas de cadena abierta.

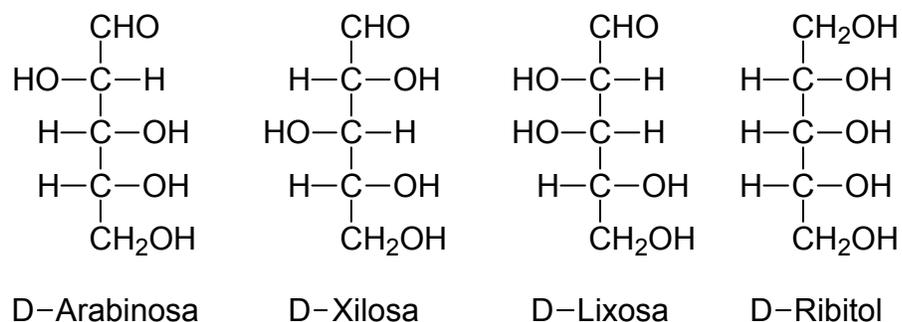


Figura 1.4 Estructura química de una D-cetopentosa y de tres D-aldopentosas de cadena abierta.

Se clasifica a menudo a los polisacáridos, según sus funciones biológicas conocidas, en dos grupos principales:

- a) Polisacáridos “estructurales” o “esqueléticos”. Deben sus propiedades funcionales a las características físicas de su estructura macromolecular. Estas incluyen la rigidez, resistencia, impermeabilidad al agua y a otros reactivos, viscosidad, adhesividad. Proporcionan el esqueleto rígido a los vegetales (celulosa, hemicelulosa) y a numerosos invertebrados (quitina). Los polisacáridos pueden actuar como adhesivos, ligando a las células del tejido vegetal (pectina), mientras que otros sirven para cubrir y proteger las heridas en los vegetales (gomas). Algunos polisacáridos son los constituyentes principales de las cápsulas protectoras de muchos microorganismos.
- b) Polisacáridos “nutrientes” o de “almacenamiento”. Actúan como reservas metabólicas (almidón, glucógeno). Los monosacáridos que se encuentran en exceso son condensados en polisacáridos y almacenados en esta forma inmovilizada e insoluble. Los monosacáridos se recuperan cuando son requeridos, mediante hidrólisis.

Se ha descubierto que algunos polisacáridos poseen propiedades antigénicas, esto es, que cuando son introducidos en el organismo pueden formar anticuerpos; como biopolímeros, los polisacáridos difieren considerablemente de las proteínas, en

cuanto a que los polisacáridos poseen estructuras mucho más uniformes (Whistler y col., 1985; Whistler, 1973).

1.3.1.2 Las gomas vegetales

Las gomas pueden ser definidas como moléculas de alto peso molecular con características *hidrofílicas* o *hidrofóbicas* que, usualmente, tienen propiedades coloidales y son capaces de producir geles cuando se combinan con el solvente apropiado. El término goma es más común utilizarlo para referirse a polisacáridos o sus derivados, obtenidos de plantas o por procesamiento microbiológico, que al dispersarse en agua fría o caliente, producen soluciones o mezclas viscosas (Whistler y col., 1985; Whistler, 1973). Las gomas son sustancias exudadas por las plantas como respuesta a las lesiones en los tejidos de las mismas. En un contexto más general, las palabras “gomas vegetales” indican un grupo de polisacáridos complejos de origen vegetal dispersables en agua, utilizados frecuentemente en los alimentos y otras industrias como espesantes, aglutinantes y estabilizantes, es por este motivo que se les conoce como “hidrocoloides vegetales” (Braverman, 1976).

Los almidones, pectinas, galactomananas y los exudados, como la goma arábica y la goma de mezquite, son sustancias de origen vegetal de amplia utilización en las industrias alimentaria, farmacéutica, textil, cosmética y vinícola. Las propiedades funcionales de las gomas o hidrocoloides son las que determinan su aplicación específica en la industria. Los criterios empleados para estudiar las propiedades funcionales son su habilidad para encapsular aromas, sabores, pesticidas, fármacos (propiedades encapsulantes); su capacidad para enlazar moléculas de agua y grasa (propiedades emulsificantes); su efecto sobre la reología y su textura; capacidad para formar geles y efectos sobre la cristalización (Beristain y col., 1996).

Algunos biopolímeros, principalmente proteínas y polisacáridos solubles en agua, han encontrado múltiples aplicaciones como agentes estabilizantes y

texturizantes en un amplio rango de productos alimenticios (López-Franco, 2006). El exudado de las plantas se conoce como goma y es cualquier material que se hincha o se disuelve en agua, presenta características de gelificarse, actúa como un emulsificante, o posee propiedades adhesivas y se encuentra constituida por una gran variedad de polisacáridos. En los polisacáridos; la pureza, el peso molecular, la cantidad y la localización de las ramificaciones y los entrecruzamientos varían según las especies y la ubicación. Sin embargo, las propiedades físicas y la reactividad química son independientes de la fuente. Sus usos incluyen la comida (el almidón, la fructuosa, la manosa y la sucrosa), material de construcción (celulosa) y vestido (celulosa). Los mas importantes polímeros renovables son los polisacáridos, especialmente la celulosa y el almidón, pero también la amilopectina, el glicógeno, la quitina, la carragenina, el ácido péctico, el dextran y el agar (Kroschwitz, 1990). Hoy en día tiene gran importancia el aislamiento de polisacáridos con actividad biológica a partir de fuentes naturales, entre las que se pueden mencionar el humor acuoso, humor vítreo, piel, fluido pleural, crestas de gallo y del cordón umbilical entre otros, de donde se pueden extraer un grupo importante de estos principios activos de elevado peso molecular de gran utilidad para el hombre (Lago, 2002).

1.3.1.2.1 Goma de Mezquite (MG)

El árbol de mezquite (*Prosopis* spp.), es nativo de zonas áridas y semiáridas del mundo, es adaptable a condiciones de extrema aridez y altura sobre el nivel del mar. El mezquite es un árbol o arbusto leñoso, cuyo tallo se ramifica a baja altura, en ocasiones al nivel del suelo. Alcanza hasta 12–14 m de altura, pertenece a la familia Leguminosae, subfamilia Mimosoideae del género *Prosopis* y su nombre proviene de la palabra azteca “misquitl”. Debido a su bajo requerimiento de agua, el mezquite reviste gran importancia en las regiones áridas, las que alcanzan ya una tercera parte de la superficie terrestre. La madera es dura y pesada, en el centro es café o negra, muy durable por su dureza y consistencia. Las hojas son bipinnadas, las flores se encuentran agrupadas en inflorescencias en espigas, son sumamente pequeñas y producen un aroma y néctar agradable a los polinizadores. Su raíz es profunda y el

fruto tiene semillas de forma aplastada o aplanada de 10–12 cm de largo por 6–8 mm de espesor, las ramas presentan espinas laterales (Cedillo y col., 1997).

Este árbol es abundante en: Estados Unidos, México, Perú, Chile, Argentina, Brasil, Australia, Haití, Paquistán y en las partes áridas de la India. Existen 44 especies de *Prosopis*, de las cuales 42 se encuentran en el Continente Americano. En Estados Unidos predominan cuatro especies: *P. glandulosa* var. *torreyana* en California, *P. velutina* en Arizona, *P. glandulosa* var. *glandulosa* en Texas y *P. pubescens* espiral, que se encuentra en pequeñas cantidades en todas las regiones. En México predominan especies como: *P. palmeri* (en Baja California); *P. reptans* var. *cinerscens* (al norte de Tamaulipas); *P. pubescens* (norte de Chihuahua y Baja California); *P. articulata* (en la región de Mar de Cortés, Sonora y Baja California Sur); *P. tamaulipana* (Tamaulipas, San Luis Potosí y Veracruz) que tal vez sea una variante de *P. laevigata*, ya que coexiste con ella; *P. velutina* (Sonora) muestra influencia genética con *P. glandulosa*; *P. juliflora*, reclasificada como *P. laevigata* (centro y sur de México, Guerrero, Querétaro, Estado de México, Michoacán, Morelos, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Veracruz, Nuevo León, Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco y Zacatecas); *P. glandulosa* var. *glandulosa* (Coahuila, Chihuahua, Sonora, Nuevo León y norte de Tamaulipas); *P. glandulosa* var. *torreyana* (Baja California, Baja California Sur, Chihuahua, Sinaloa, Coahuila, Nuevo León, Zacatecas y norte de San Luis Potosí). En México la mayor densidad de mezquiales (o mezquiteras) se concentra principalmente en el estado de Sonora, aunque también abunda en los estados de Durango, San Luis Potosí, Coahuila, Chihuahua, Nuevo León, Tamaulipas y Zacatecas. Al norte de Chile, se encuentra *P. tamarugo*, *P. chilensis*, *P. alba*, etc. (Rodríguez y col., 1996).

El árbol de mezquite (figura 1.5) es considerado un recurso natural muy importante para las zonas áridas y semiáridas, debido a los diferentes usos, tales como: alimento para el ganado (hojas y vainas), alimentación humana (Pennington, 1998, PRONARE, 1999), en forma de harinas, bebidas fermentadas y en vainas. De la corteza se extraen curtientes, la madera es utilizada para duela, madera aserrada,

parquet, mangos de herramientas, hormas para zapatos en escala industrial, gomas y taninos. En la medicina tradicional se utiliza como medicamento para inducir el vómito y purgante, la resina se ha empleado para la curación de disentería y algunas afecciones de los ojos (PRONARE, 1999). La madera también se utiliza para leña y para obtener carbón de excelente calidad por su alto poder calorífico (Gómez, 1970, Pennington, 1998, PRONARE, 1999). Además, esta especie juega un papel importante en las regiones áridas ya que ayuda a retener y estabilizar las dunas de arena, desarrolla la vegetación de la alfombra de tierra, estabiliza los índices de agua, retiene la humedad, arregla el nitrógeno y mejora las tierras (Orozco-Villafuerte, 2003).



Figura 1.5 Fotografía del árbol de mezquite.

La goma de mezquite es el endospermo macerado de la semilla de *Prosopis* spp., en particular la *P. juliflora* (*Mimosaceae*), un árbol leguminoso nativo de Centro América y distribuido actualmente en varias partes del mundo. Este endospermo está compuesto principalmente por polisacáridos tipo galactomannan, similares a los de la algarroba y goma guar. La goma de mezquite no es producida todavía a escala comercial, pero la *P. juliflora* es cultivada ampliamente como forraje y, en algunos países, como combustible (<http://taninos.tripod.com/goma2.html>, 2006).

El mezquite produce la goma todo el año, pero las lluvias la disuelven de manera natural ocasionando su escurrimiento por las ramas y tronco; por lo que la

temporada de producción se considera que inicia de 2 a 3 meses después de la temporada de lluvias invernales (fines de Marzo - principios de Abril), para terminar con el inicio de las lluvias de verano en Julio. Ésta varía en color y composición desde líquidos acuosos, cristales claros translúcidos, hasta cristales oscuros café rojizos, que varían en tamaño desde milimétricos a 7 centímetros de diámetro aproximado. Estos son producto de árboles que se encuentran en condiciones de estrés debido a condiciones externas variadas, generalmente lesiones en la corteza y divisiones de brazos. Generalmente la goma se recolecta cuando presenta características comerciales deseadas, en cristales mayores a los 2 centímetros de diámetro, de color transparente claro a color ámbar semi transparente (<http://www.rancholobos.com/rancho-lobos/goma.shtml>, 2005), la goma del árbol de mezquite se puede observar en la figura 1.6.



Figura 1.6 Exudado del árbol de mezquite *Prosopis laevigata*.

1.3.1.2.2 Goma Karaya (KG)

La goma esterculia (*Goma karaya*; *Tragacanto Indio*; *Tragacanto de Bassora*) es el exudado seco obtenido del árbol *Sterculia urens* (familia *Sterculiaceae*). Se produce en el norte y centro de la India, Pakistán y, en más pequeña escala, en África. La goma es de introducción relativamente reciente; durante el período inicial

de este siglo estuvo considerada como un adulterante y sustituto inferior a la goma tragacanto. Sin embargo, se ha demostrado recientemente que es superior a otras gomas en ciertos aspectos, constituyendo una parte importante de la industria de las gomas (http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/apbot-farm2c/evanswc01/25d.html, 2005; Glicksman, 1983; Dziezak, 1991).

1.3.1.2.2.1 Componentes

Es un polisacárido complejo parcialmente acetilado, la hidrólisis ácida parcial de la esterculia forma una cadena principal de unidades de D-galactosa, L-ramnosa, ácido D-galacturónico, ácidos aldobiourónicos, un ácido trisacárido y ácido acético; las unidades de ácido galacturónico y de ramnosa son los puntos de unión entre la molécula. Los residuos de ácido urónico representan alrededor del 37% de la goma. Lo que caracteriza a esta goma es su baja solubilidad en el agua y su fuerte adherencia cuando se usa en elevadas concentraciones. Es una de las menos solubles entre las gomas exudadas, no se disuelve pero absorbe agua y produce una solución coloidal viscosa.

1.3.1.2.2.2 Usos

Debido a su propiedad de ligar agua, la goma karaya, es usada en concentraciones bajas, típicamente del orden de 0.2 a 0.4%, en la preparación de helados, con la finalidad de prevenir la formación de grandes cristales de hielo y la pérdida de agua libre. Las calidades granuladas son utilizadas en Estados Unidos y en Francia como laxante mecánico, siendo en este uso el segundo, tras las semillas de zaragatona. La goma pulverizada se utiliza en pastillas, pastas y polvos para fijación de dentaduras y posee particular utilidad como adhesivo para aplicaciones estomatológicas. Como laxante mecánico, es utilizable en forma de gránulos (http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/apbot-farm2c/evanswc01/25d.html, 2005; Glicksman, 1983; Dziezak, 1991).

1.3.1.3 Polisacáridos microbianos

Existe gran interés en el estudio de los polisacáridos sintetizados por diversos microorganismos, debido a las ventajas que presentan frente a los obtenidos de otras fuentes y a la amplia gama de aplicaciones industriales que poseen. Muchos microorganismos producen grandes cantidades de polisacáridos bajo una amplia variedad de condiciones. Los polisacáridos se utilizan para cumplir papeles específicos, ya sea para almacenamiento de compuestos por ejemplo glucógeno, como componentes estructurales por ejemplo quitina o en el caso de polisacáridos producidos extracelularmente como mediadores en la interacción de los microorganismos con su medio ambiente.

Algunas funciones de los exopolisacáridos (EPS) son:

- ⊕ Proteger a microorganismos contra la desecación.
- ⊕ Actuar como una barrera y prevenir del ataque de virus y anticuerpos uniéndose a sitios específicos de la pared celular.
- ⊕ Actuar como reserva de energía.
- ⊕ Convertir sustratos que se encuentran en exceso en una forma que es difícilmente metabolizada por otros microorganismos.
- ⊕ Interactuar con células de plantas o animales en relaciones específicas, simbióticas o patogénicas.

Comercialmente los polisacáridos extracelulares microbianos son de mayor interés como miembros de una clase de gomas o polímeros solubles en agua, usadas ampliamente como espesantes, gelificantes o coloides protectores (Cerning y col., 1986).

La obtención de polímeros a partir de fuentes microbianas, comparada con la obtención por extracción de plantas o síntesis química presenta las siguientes ventajas:

- ⊕ Amplia diversidad de polímeros producidos por microorganismos.
- ⊕ La producción de polímeros en concentración y calidad constante mediante fermentaciones bien controladas.
- ⊕ La manipulación de la composición y propiedades del producto por alteración en las condiciones de fermentación.
- ⊕ Como muchos polisacáridos microbianos son extracelulares, las técnicas usadas en la extracción de gomas de plantas y algas pueden evitarse, disminuyendo la degradación del producto durante la recuperación (Escalante y col., 1998).

Las bacterias pueden sintetizar tres tipos de poliósidos, definidos de la siguiente manera según su localización celular:

- ⊕ Los polisacáridos intracelulares, conocidos como la forma de almacenamiento de carbono.
- ⊕ Los polisacáridos de la pared celular como peptidoglucano o ácido teicoico y
- ⊕ Las formas extracelulares incluyendo la cápsula, asociada con la superficie celular y los polisacáridos extracelulares (EPS o Limo) secretadas al medio de crecimiento (Gamar y col., 1997).

Algunas aplicaciones de utilidad industrial, de los polisacáridos microbianos son: principalmente en la industria de los alimentos, en la industria farmacéutica y en el sector agrícola entre otras aplicaciones.

1.3.1.3.1 Goma Xantana (XG)

Tradicionalmente los polisacáridos usados industrialmente se han derivado de las fuentes botánicas, pero más recientemente varios polisacáridos microbianos han logrado el estado comercial, estos incluyen al dextran, goma xantana y la goma gellan.

1.3.1.3.1.1 Fabricación

Un apropiado medio de producción de la goma xantana comprende los carbohidratos y otros nutrientes, que incluye el ion de amonio, un búfer de fosfato, el ion de magnesio y trazas de elementos. Un cultivo puro de *Xanthomonas campestris* es desarrollado en un recipiente de siembra que es usado para inocular un fermentador grande. El pH del caldo decrece durante la fermentación, porque los grupos aniónicos son formados como parte de las moléculas de polisacárido y es necesario agregar hidróxido de sodio (NaOH) para mantener el pH dentro del rango de 6.0 a 7.5. Una temperatura de fermentación conveniente es alrededor de los 28°C. La glucosa, la sucrosa y el algodón son similares con respecto a la eficiencia de producción del polisacárido (Kroschwitz, 1990).

Cuando la fuente de carbohidrato es agotado, el caldo de fermentación es tratado con calor a cerca de la temperatura de ebullición. La goma xantana es recuperada por precipitación con alcohol isopropílico y el polisacárido es secado y molido a la distribución de tamaño de partícula deseada.

En otro proceso comercial se omiten, la pasteurización, la precipitación con alcohol y el secado, se agrega un biocida y el caldo líquido se lleva hasta obtener el producto final. Alternativamente, el caldo se ultra filtra y seca como un líquido concentrado. Han sido sugeridos métodos alternativos para la recuperación de la goma xantana (Kroschwitz, 1990).

1.3.1.3.1.2 Estructura

La goma xantana (figura 1.7) es un heteropolisacárido de alto peso molecular constituido de tres diferentes monosacáridos: manosa, glucosa y ácido glucurónico (como la mezcla de sal de calcio, sodio y potasio). Numerosos estudios han indicado un peso molecular de aproximadamente 2 millones, pero han sido también medidos

valores tan altos como de 13 a 50 millones. Estas diferencias probablemente reflejan diferentes grados de asociación de las cadenas del polímero.

Como resultado de estudios de difracción de rayos X usando fibras orientadas, se propuso una conformación ordenada de la molécula de goma xantana (figura 1.7). Se postuló una conformación molecular de dextrógiro, la hélice quíntuple con una elevación de la columna de residuos de disacáridos de 0.94 nm y una hélice quíntuple con un diapasón de 4.7 nm. Se cree que en esta conformación, las cadenas del lado del trisacárido se alinean con la columna y presumiblemente estabilizan la conformación global por varias interacciones no covalentes. Múltiples estructuras varadas son consistentes con los datos de rayos X y representan conformaciones alternativas. Estudios de solución en la conformación de la goma xantana sugieren que la molécula es como una barra con cierto grado de flexibilidad y es asociado a la conformación del estado sólido (Kroschwitz, 1990).

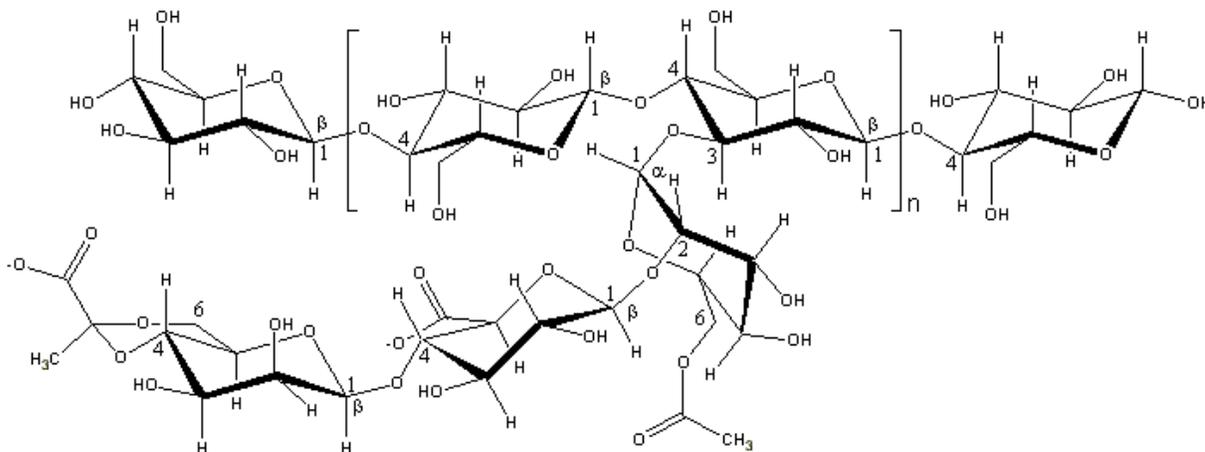


Figura 1.7 Unidad estructural de la goma xantana (XG).

1.3.1.4 Éteres de celulosa

Los éteres de celulosa comprenden una clase de derivados de celulosa solubles en agua o en solventes orgánicos, que funcionan como espesantes, agentes

de control de flujo, como auxiliares de suspensión, coloides protectores, cristales líquidos y formadores de películas o termoplásticos (Kroschwitz, 1990).

1.3.1.4.1 Materias primas para la elaboración de éteres de celulosa

Los materias básicas para la producción de los éteres de celulosa son la celulosa y los reactivos alquilantes. Otros ingredientes incluyen álcali, usualmente hidróxido de sodio, agua y solventes orgánicos.

1.3.1.4.2 Hidroxietilcelulosa (HEC)

La hidroxietilcelulosa es un polímero no iónico, típicamente preparado por la reacción de la celulosa con óxido de etileno. Sus propiedades típicas se muestran en la siguiente tabla (Kroschwitz, 1990).

Tabla 1.3 Propiedades típicas de la hidroxietilcelulosa.

PROPIEDAD	VALOR
<i>Polímero</i>	
Cenizas, como Na ₂ SO ₄ , %	3.5
Humedad, máxima %	5.0
Efecto del calentamiento, rango de ablandamiento, °C	135-140
Peso, kg/L	1.39
<i>Soluciones, 2%</i>	
sp g, g/mL	1.0033
Índice de refracción	1.336
pH	7
<i>Películas</i>	
Índice de refracción	1.51
sp g a 50% rh, g/mL	1.34
Contenido de humedad (equilibrio) a 23°C, 50% rh, %	6

La diferencia con la celulosa es que algunos o todos los grupos hidroxilo (-OH) de las unidades de glucosa se han sustituido por grupos hidroxietil éter (-OCH₂CH₂OH). Estos grupos, más voluminosos, impiden la cristalización del polímero, el empaquetamiento de las cadenas. En consecuencia, la hidroxietilcelulosa es soluble en agua. Además de ser un buen laxante, se utiliza para espesar champúes, también hace que el jabón del champú sea menos espumoso y contribuye a la acción limpiadora del champú, formando coloides alrededor de las partículas de suciedad.

El consumo de la HEC en Estados Unidos fue de más del doble (28.5×10^3 t) para el periodo comprendido entre 1973 y 1984. La HEC soluble en agua se fabrica en los Estados Unidos por compañías como Hercules, Inc. con el nombre de Natrosol y por Union Carbide Corp. conocida como Cellosize. La HEC cuya estructura se observa en la figura 1.8, se usa ampliamente en aplicaciones y productos que requieren espesantes, lubricantes, formadores de películas y coloides protectores o por sus propiedades estabilizantes (Kroschwitz, 1990).

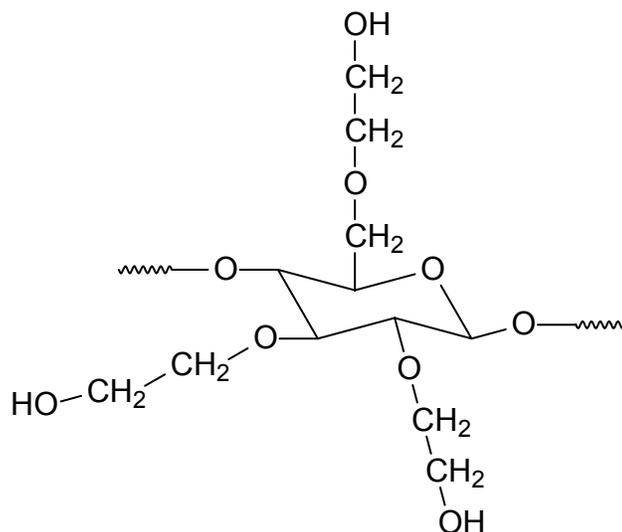


Figura 1.8 Unidad repetitiva de la hidroxietilcelulosa (HEC).

También es muy empleada como un estabilizador y espesante en las formulaciones de pintura como es bien establecido y la HEC es agregada como un aditivo durante la fabricación de pinturas, para lograr los efectos reológicos deseados, por ejemplo un comportamiento tixotrópico durante la aplicación del revestimiento (Schwartz y col., 2001; Warson y col., 2001). Los mecanismos espesantes principales de la HEC en recubrimientos están primeramente por entre sus propiedades de solución, por ejemplo la reología de un polímero en solución y en segundo lugar a través de sus propiedades de adsorción, por ejemplo la sucesión y los lazos en las partículas del polímero y las partículas de los pigmentos, así como el enlace limitado entre varias partículas coloidales en la formulación (Craig, 1986; Schwartz y col., 2001; Warson y col., 2001). Ambos comportamientos el de solución y el de adsorción de la HEC, son determinados en gran magnitud por el peso molecular de la columna celulósica, junto con las interacciones de las moléculas de la HEC con los surfactantes en la formulación. Una desventaja de los surfactantes convencionales usados en la producción del látex y la formulación de la pintura, son que causan dificultades en el uso final del revestimiento, por ejemplo el hacer espuma durante el manejo, el uso y la susceptibilidad del agua en el revestimiento de las películas son problemas comúnmente encontrados (Hellgren y col., 1999).

1.4 Hidróxido de sodio (NaOH) como iniciador

Se presenta en forma de cristales blancos delicuescentes; absorbe el anhídrido carbónico y el agua del aire; es soluble en agua, alcohol y glicerina; funde a 318°C y se emplea como reactivo analítico y como producto químico intermedio, en la recuperación del caucho y en la refinación del petróleo y en detergentes. También denominado hidrato sódico y sosa cáustica, figura 1.9 (Parker, 1991).

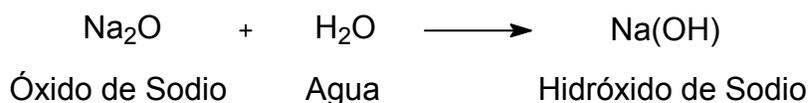


Figura 1.9 Reacción para obtener el hidróxido de sodio a partir de un óxido básico.

1.5 Reacciones de entrecruzamiento

Las reacciones de entrecruzamiento son aquellas que llevan a la formación de polímeros insolubles e infundibles, en los que las cadenas se unen para formar una estructura de red tridimensional. Una simple reacción de entrecruzamiento se ejemplifica en la figura 1.10 **a)** por cadenas de polímeros con varios grupos funcionales designados con la letra A, que son capaces de reaccionar entre ellos para formar enlaces químicos A-A, figura 1.10 **b)**. Si estas cadenas de polímeros se exponen a condiciones tales que los grupos funcionales reaccionen, entonces todas las cadenas en el lugar de reacción se unirán entre sí a través de enlaces A-A. En un principio, las moléculas del polímero en el lugar de reacción habrán formado una molécula gigante (Kroschwitz, 1990).

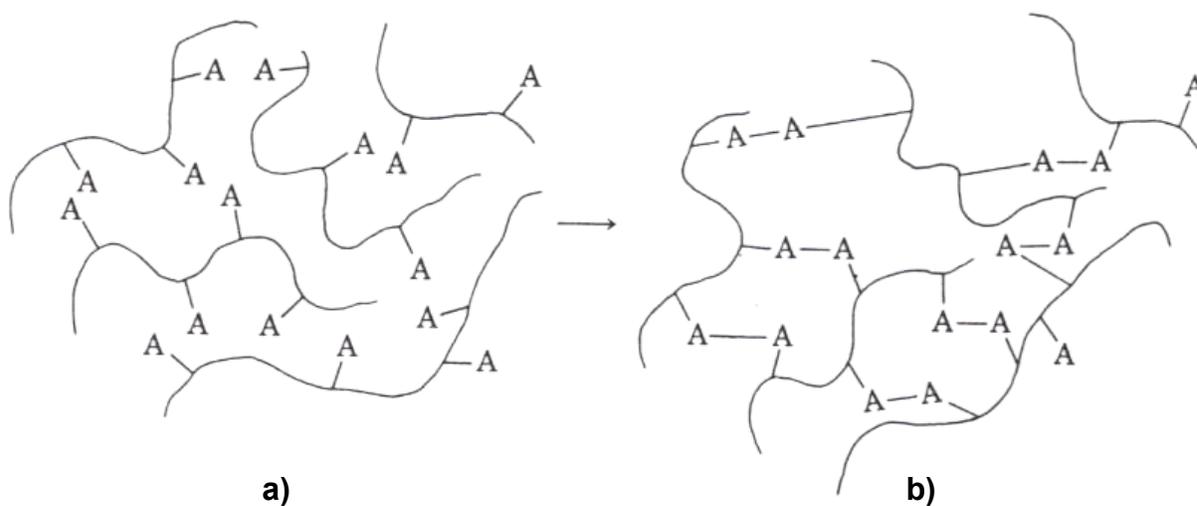


Figura 1.10 Reacción de entrecruzamiento, **a)** polímero lineal y **b)** polímero entrecruzado.

1.5.1 Glutaraldehído (GA)

La reacción de entrecruzamiento se puede llevar a cabo mediante el uso de un agente entrecruzante, el cual es una molécula que tiene dos o más grupos capaces de reaccionar con los grupos funcionales de la cadena del polímero. Los polímeros

entrecruzados pueden también prepararse por la polimerización de monómeros con una funcionalidad promedio mayor que dos (Kroschwitz, 1990). En este trabajo se utilizó como entrecruzante al glutaraldehído cuya estructura se observa en la figura 1.11.

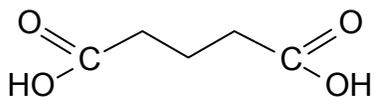


Figura 1.11 Estructura química del glutaraldehído (GA).

1.6 Cinética de hinchamiento en polímeros

Los polímeros entrecruzados sufren de un limitado hinchamiento cuando son inmersos en solventes. En polímeros semicristalinos, el hinchamiento es a menudo confinado en gran parte, a las regiones amorfas y también se detiene en el estado gel en lugar de producir la disolución, especialmente a temperaturas debajo del punto de fusión cristalino. Mientras que la termodinámica del hinchamiento ha sido investigada extensamente, menos atención ha sido puesta en la cinética de hinchamiento.

Los polímeros están encontrando un aumento en su uso como matrices, capaces de poder hincharse para la dosificación controlada de ingredientes activos, tal como medicamentos orales, ingredientes cosméticos, y pesticidas para la agricultura. Dichas matrices pueden consistir de polímeros bioerosionables, polímeros los cuales experimentan un hinchamiento limitado (por ejemplo, polímeros semicristalinos e hidrogeles entrecruzados) o polímeros los cuales se hinchan y disuelven bajo condiciones de uso. El diseño de matrices, basadas en las formas de dosificación de descarga controlada y la predicción de la velocidad de descarga de sus ingredientes activos, requiere de un entendimiento de la cinética de hinchamiento de las matrices poliméricas (Schott, 1992).

1.6.1 Cinéticas de hinchamiento de segundo orden

La velocidad del hinchamiento de las películas delgadas de gelatina teniendo varios grados de entrecruzamiento, cubierta sobre una base polimérica que no hincha, ha sido estudiada siguiendo el incremento de su espesor bajo inmersión en agua. La velocidad de hinchamiento de las tiras rectangulares de la película, libres de gelatina sin tratar han sido medidas a través de su incremento en peso, cuando son inmersas en soluciones buffer acuosas.

La única ecuación que representa los datos en la forma lineal para el período completo de hinchamiento y, que ha demostrado que para el segundo orden cinético, el recíproco del promedio de hinchamiento (t/W_t) está relacionado con el tiempo de tratamiento, está dado por la ecuación lineal (Schott, 1992; García y col., 2003):

$$\frac{t}{W_t} = A + Bt \quad \dots \quad \text{Ec'n. 1.1}$$

En esta ecuación, A y B son dos coeficientes con sentido físico, los cuales se interpretan de la siguiente manera:

- ⊕ Para tiempos grandes de tratamiento $Bt \gg A$ y la pendiente B será el recíproco del máximo hinchamiento en el equilibrio ($B = 1/W_\infty$). Sustituyendo B por $1/W_\infty$ en la ecuación 1.1 y reordenando se tiene:

$$W = \frac{t}{A + \frac{t}{W_\infty}} \quad \dots \quad \text{Ec'n. 1.2}$$

- ⊕ Por el contrario, a tiempos muy cortos de tratamientos $A \gg Bt$ se puede despreciar Bt y en este caso A se iguala al recíproco de la velocidad inicial de hinchamiento:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{dW}{dt} \right) = \frac{1}{A} \quad \dots \quad \text{Ec'n. 1.3}$$

Por lo tanto, la ordenada en el origen (A) representa el recíproco del hinchamiento inicial (García y col., 2003).

1.7 Liberación Controlada de Fármacos

El campo de la medicina representa el área donde los biomateriales tienen una mayor aplicación, ya que se encuentran en constante contacto con sistemas biológicos y se consideran dentro de éstos, a los polímeros utilizados como material de fabricación para dispositivos tales como: marcapasos, plasmas, suturas, prótesis para fijaciones ortopédicas, fármacos encapsulados, grapas, bolsas de suero y material odontológico (Sáez, 2002).

Los materiales poliméricos permiten liberar de forma controlada fármacos de bajo peso molecular y permiten una gran variedad de rutas de administración (oral, parenteral, transdermal, nasal, ocular, etc.). En casos en los que la actividad de los fármacos convencionales se pierde o se ve disminuida en el medio corporal, la combinación con macromoléculas puede mejorar la eficacia de estos fármacos, aliviando la respuesta inmunológica del paciente y reduciendo la inactivación biológica del agente terapéutico. Estos sistemas diseñados para aplicaciones médicas, tienen en cuenta una serie de factores tales como: la naturaleza de la enfermedad, las propiedades del fármaco, el tipo de terapia (puntual o crónica), la fisiología del paciente, la ruta de administración, la localización de la terapia, y las características del material polimérico empleado, incluyendo el mecanismo de liberación del fármaco. Los materiales poliméricos empleados en medicina incluyen polímeros sintéticos que imitan polímeros naturales con modificaciones químicas. Estas modificaciones se hacen para mejorar la biocompatibilidad, degradabilidad, o para introducir otras propiedades deseadas (Sáez, 2002).

1.7.1 Estreptomina

La estreptomina (figura 1.12) fue el primer antibiótico descubierto del grupo de los aminoglucósidos. Tiene la particularidad de ser muy eficaz contra casi todas las cepas de *M. Tuberculosis* humana y bovina y también posee un amplio espectro antibacteriano. La resistencia puede surgir tan a corto plazo, que en término de dos a tres generaciones los microorganismos llegan a mostrar una sensibilidad mil veces menor al antibiótico (o tal vez más) (Bevan y col., 1982).

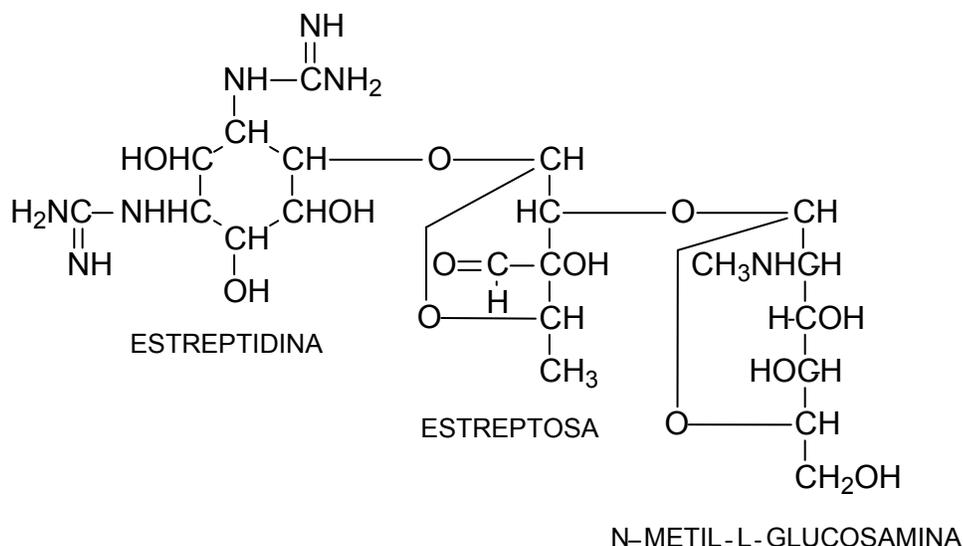


Figura 1.12 Estructura química de la estreptomina.

1.7.2 Métodos de administración de fármacos.

Infusión líquida. El fármaco se encuentra en forma líquida y se introduce al organismo por medio de una inyección.

Difusión. Consiste de dos componentes de diferentes concentraciones que siempre se mueven en una dirección para igualar concentraciones. La droga está embebida

en una matriz sólida y se difunde hasta la superficie para ser liberada. Un ejemplo es la liberación de poliacrilato de glicol en el tratamiento del glaucoma.

Ósmosis. El fármaco se encuentra dentro de una matriz la cual está encerrada por una membrana semipermeable. El agua exterior entra por ósmosis a la matriz y la solución de la droga escapa hacia el exterior.

Sistemas de liberación biodegradables. Los sistemas de liberación de fármacos que utilizan materiales biodegradables permiten controlar la liberación dentro de un intervalo terapéutico, evitando desviaciones que comprometen su eficacia. Consisten en una matriz polimérica natural o sintética elegida según su disponibilidad, biodegradabilidad, no-toxicidad y biocompatibilidad (Fernández y col., 2000). La degradación del sistema puede ser superficial o heterogénea, cuando se confina a la superficie exterior de la matriz; y homogénea cuando ocurre en todo el volumen de la matriz (Park y Lakes, 1992). En los casos en que la droga se halle enlazada covalentemente a la matriz, la liberación está dada por la ruptura de los enlaces sin importar el modo en el que se degrade la matriz.

2 METODOLOGÍA.

2.1 MATERIALES

Todos los reactivos empleados en la síntesis de los hidrogeles eran de la marca Aldrich y tienen las siguientes características:

- ⊕ *Goma xantana (XG)*. Es un polisacárido aniónico que se obtiene a partir de las *Xanthomonas campestris*, compuesto de una columna de glucano β -(1→4)-D-glucopiranososa con cadenas laterales de (1→3)- α -D-manopiranososa-(2→1)- β -D-ácido glucurónico -(4→1)- β -D-manopiranososa en residuos de alternancia. Aproximadamente la mitad de los residuos terminales de la manosa son 4,6-ácido piruvico, mientras que la mayor parte de los residuos internos de la manosa son 6-acetilizados. Sus características la hacen un componente útil de la matriz para los sistemas de dosificación de droga. Forma suspensiones estables de droga en medios acuosos y geles suaves con la goma de guar. Es un polisacárido que contiene glucosa, manosa, glucuronato de potasio, acetato y piruvato. Forma un coloide hidrofílico ([http:// www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), 2007).

- ⊕ *Goma karaya (KG)*. Del árbol de la *Sterculia*, conocida también como tragacanto indio, es un polímero parcialmente acetilado de la galactosa, de la ramnosa, y del ácido glucurónico, con un peso molecular de aproximadamente 9,500,000 ([http:// www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), 2007).

- ⊕ *Hidroxietilcelulosa (HEC)*. Se utiliza como espesante, coloide protector, como cubierta, estabilizador y agente de suspensión, es un polímero no iónico soluble en agua. Las soluciones acuosas son pseudo plásticas y crea fácilmente dispersiones sin producir amontonamientos, se utilizó con tres diferentes pesos moleculares (M_w 90,000, 720,000 y 1,300,000) y con un mismo grado de sustitución (D.S. = 1.5). Las propiedades de las tres

hidroxietilcelulosas empleadas se muestran en las siguientes tablas (<http://www.sigmaaldrich.com>, 2007).

Tabla 2.1 Propiedades de la hidroxietilcelulosa «HEC1» (M_w 90,000).

PROPIEDADES	HEC (M_w 90,000)
Temperatura de auto ignición	725°F
Peso molecular (mol)	M_w promedio ~90,000
Grado del etiquetado	1.5 mol por mol de celulosa (D.S.) 2.5 mol por mol de celulosa (M.S.)
Viscosidad	75-150 cP, 5 wt. % en H ₂ O (25°C, Brookfield, huso #1)(30 RPM)(L)
Densidad	0.6 g/mL a 25°C(L)

Tabla 2.2 Propiedades de la hidroxietilcelulosa «HEC2» (M_w 720,000).

PROPIEDADES	HEC (M_w 720,000)
Temperatura de auto ignición	725°F
Peso molecular (mol)	M_w promedio ~720,000
Grado del etiquetado	1.5 mol por mol de celulosa (D.S.) 2.5 mol por mol de celulosa (M.S.)
Viscosidad	4,500-6,500 cP, 2 wt. % en H ₂ O (25°C, Brookfield, huso #4)(60 RPM)(L)
Densidad	0.6 g/mL a 25°C(L)

Tabla 2.3 Propiedades de la hidroxietilcelulosa «HEC3» (M_w 1,300,000).

PROPIEDADES	HEC (M_w 1,300,000)
Temperatura de auto ignición	725°F
Peso molecular (mol)	M_w promedio ~1,300,000
Grado del etiquetado	1.5 mol por mol de celulosa (D.S.) 2.5 mol por mol de celulosa (M.S.)
Viscosidad	3,400-5,000 cP, 1 wt. % en H ₂ O (25°C, Brookfield, huso #4)(30 RPM)(L)
Densidad	0.6 g/mL a 25°C(L)

⊕ *Hidróxido de sodio (NaOH)*. También conocido con el nombre de sosa cáustica, sus propiedades se observan en la siguiente tabla (<http://www.sigmaaldrich.com>, 2007), éste se utilizó como iniciador.

Tabla 2.4 Propiedades del hidróxido de sodio.

PROPIEDADES	NaOH
Fórmula molecular	NaOH
Peso molecular	40.00
Grado	Grado reactivo
Densidad de vapor	>1 (vs aire)
Presión de vapor	<18 mmHg (20°C) 3 mmHg (37°C)
Análisis	≥98%
Forma	pellets (anhidras)
Punto de fusión	318°C(L)
Densidad	2.13 g/mL a 25°C(L)

⊕ *Glutaraldehído (GA)*. Conocido también con el nombre de dialdehído glutámico, es utilizado como agente entrecruzante para la gelatina, el

poli(alcohol vinílico) y para los poliheptapeptidos. Algunas de sus propiedades se muestran en la siguiente tabla ([http:// www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), 2007); se utilizó como entrecruzante.

Tabla 2.5 Propiedades del glutaraldehído.

PROPIEDADES	GA
Fórmula molecular	OHC(CH ₂) ₃ CHO
Peso molecular	100.12
Densidad de vapor	1.05 (vs aire)
Presión de vapor	15 mmHg (20°C)
Concentración	50 wt. % in H ₂ O
Índice de refracción	n _{20/D} 1.42
Densidad	1.106 g/mL a 25°C

- ⊕ *Además de la goma de mezquite (MG)*, la cual se recolecto de forma manual de diferentes árboles de mezquite y el lugar donde se realizó fue a 25 Km. del municipio de Jaumave, Tamaulipas, México en un ejido conocido como “El Mezquital” y el procedimiento de limpieza del exudado recolectado se muestra más adelante.
- ⊕ *Solución CS (Cloruro de Sodio 0.9%)*, PiSA frasco con 1,000 ml, cada 100 ml contienen: Cloruro de sodio 0.9 g, agua inyectable cbp 100 ml. Miliequivalentes por litro: sodio 154, cloruro 154.
- ⊕ *Estreptomicina*, solución inyectable de 1 g marca SULFESTREP. El frasco ampula contiene sulfato de estreptomicina equivalente a 1 g de estreptomicina, la ampolleta con diluyente contiene: agua inyectable.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Procedimiento para la limpieza de la goma de mezquite

El procedimiento que se utilizó para la limpieza y el posterior uso de la goma de mezquite fue el siguiente:

Se llevó a cabo la recolección de la goma de diferentes árboles de mezquite, posteriormente se realizó una limpieza manual a la goma y se quebró en pequeños pedazos (figura 2.1 **a**); estos pedazos se colocaron en un vaso de precipitado de 150 ml. con suficiente agua destilada y con agitación magnética a velocidad constante y a temperatura ambiente hasta la completa solubilización de la goma (figura 2.1 **b**). La mezcla se filtró con papel filtro Whatman N° 113 de 9 cm de diámetro, con el objetivo de eliminar completamente las impurezas que contenía la goma (figura 2.1 **c**). La solución filtrada (figura 2.1 **d**) se colocó en recipientes de aluminio y se eliminó el exceso de agua, con la ayuda de un horno de calentamiento a una temperatura de 40°C por un lapso no mayor a 24 hr., se desmoldó la goma cristalizada por el calor del horno y se pulverizó completamente en un mortero de porcelana. El polvo obtenido se guardó en frascos y se colocó en un desecador para evitar la hidratación de la goma de mezquite, la cual quedó lista para utilizarse en la síntesis de los xerogeles.

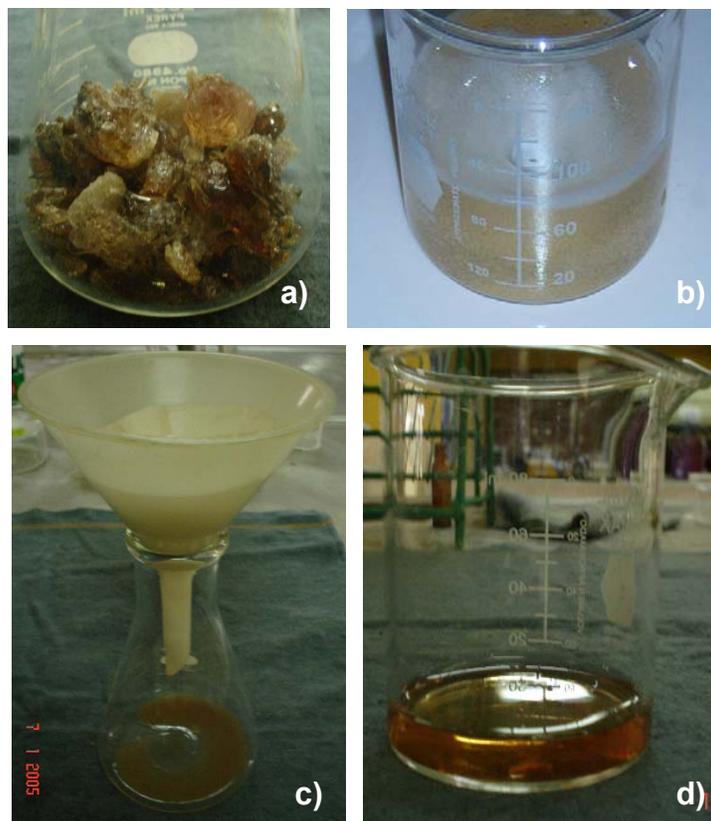


Figura 2.1 Fotografías del proceso de preparación de la goma de mezquite para su uso.

2.2.2 Síntesis de los xerogeles de XG/KG/HEC y MG/KG/HEC

La preparación del hidrogel se realizó mediante el método simultáneo, tomando como referencia el procedimiento de Yeom y Lee, 1998; Park y col., 2000; Escobar y col., 2001; Duarte, 2001, realizando algunas modificaciones que se consideraron adecuadas y se llevo a cabo de la siguiente manera:

En un reactor de vidrio se agregaron las cantidades de los reactivos, con agitación mecánica constante, a una temperatura de 60°C, mezclándolos en agua por un lapso de 30 min., el diagrama del equipo se observa en la figura 2.2; transcurrido este tiempo, se adicionó la solución del iniciador (NaOH) la cual se tenía en tres diferentes concentraciones, se dejó agitar por 5 min., posteriormente, se agregó la solución del agente entrecruzante (GA), también en tres diferentes

concentraciones y se dejó reaccionando la mezcla durante 30 min. manteniendo la agitación y la temperatura constantes; tanto el iniciador como el entrecruzante se agregaron en exceso a la mezcla reaccionante. Por último, una vez transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se vació en una caja petri de plástico y se llevó a la estufa a una temperatura de 50°C por un tiempo de 48 hr. para la formación de la película, la cual se caracterizó por las técnicas apropiadas que se describen más adelante (sección 2.2.3).

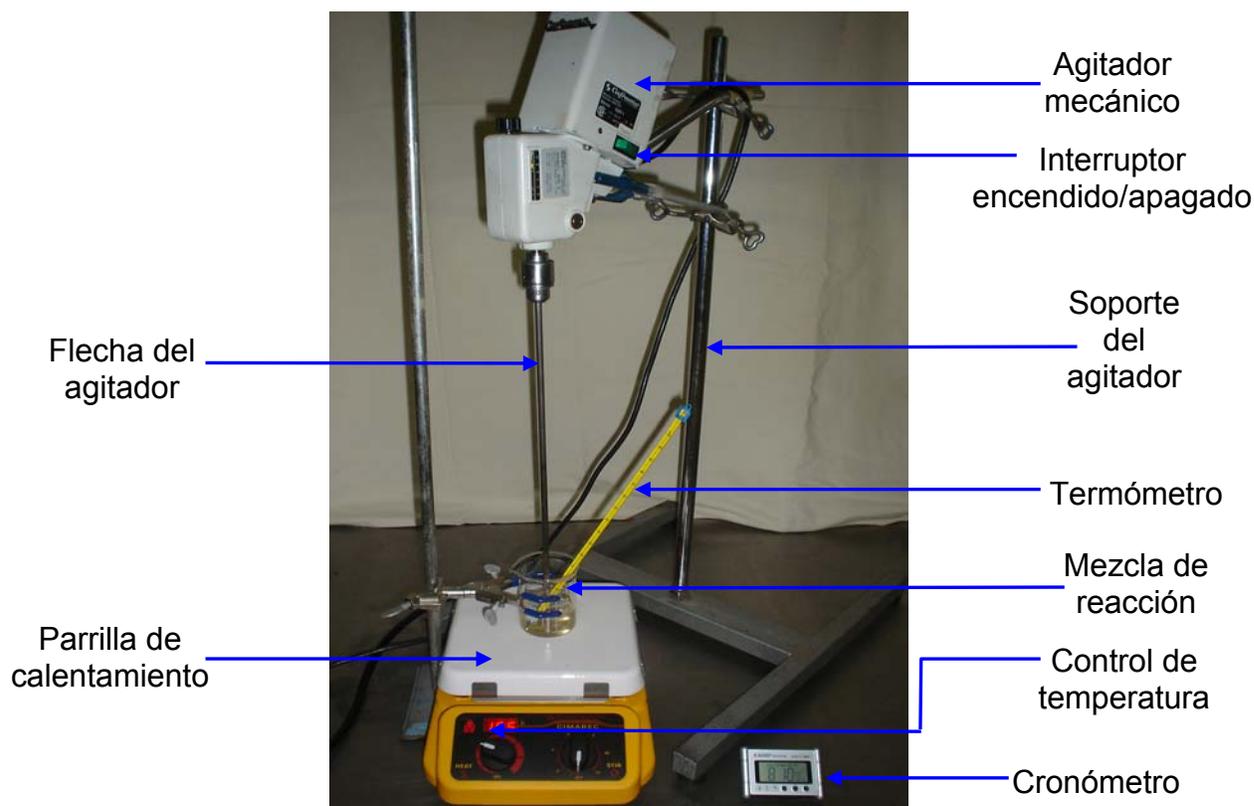


Figura 2.2 Fotografía del sistema de reacción utilizado para la preparación de los xerogeles.

2.2.2.1 Condiciones empleadas para la preparación de los xerogeles.

Los xerogeles que se prepararon utilizando las condiciones que se describen a continuación en la tabla 2.6.

Tabla 2.6 Variables empleadas para la formulación de los xerogeles.

VARIABLE	NÚMERO DE NIVELES	VALOR
Relación de los polímeros	FIJA (B)	30/60/10
% de Iniciador, NaOH	3	20, 25 y 30 %
% de Entrecruzante, GA	3	20, 25 y 30 %
Peso molecular, HEC (M_w)	3	90,000, 720,000 y 1,300,000

Estudiando el efecto que estas variaciones le proporcionan a los xerogeles obtenidos, los cuales serán preparados de acuerdo a la siguiente tabla.

Tabla 2.7 Relación de los materiales obtenidos y reactivos que lo conforman.

MATERIAL	REACTIVOS
XG/KG/HEC	<i>Goma xantana (XG)</i>
	Goma karaya (KG)
	Hidroxietilcelulosa (HEC)
MG/KG/HEC	<i>Goma de mezquite (MG)</i>
	Goma karaya (KG)
	Hidroxietilcelulosa (HEC)

El diseño de experimentos propuesto es el que se muestra en la siguiente figura:

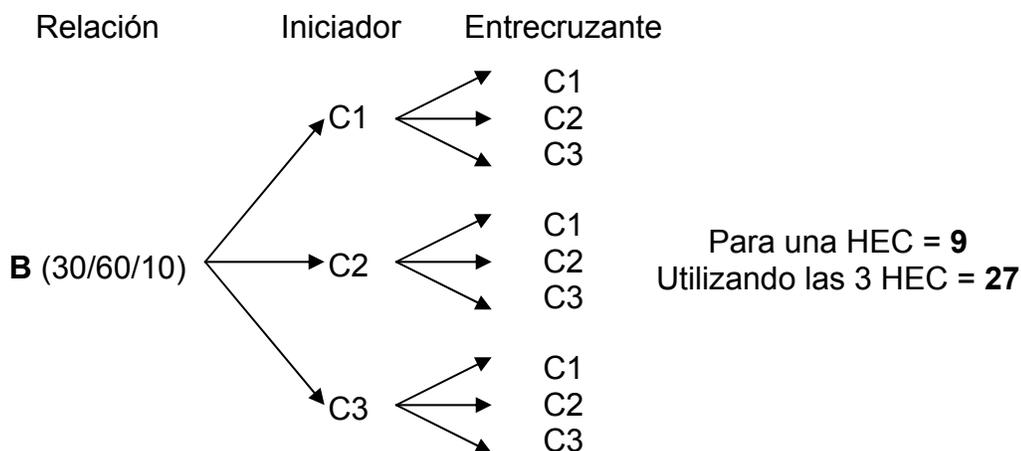


Figura 2.3 Diagrama de árbol del diseño de experimentos propuesto.

Tabla 2.8 Combinaciones que resultan del diseño de experimentos propuesto.

Relación	Peso molecular, HEC	MUESTRA	
		MEZQUITE	XANTANA
B (30/60/10)	HEC1 90,000	MG/KG/HEC-C1C1B	XG/KG/HEC-C1C1B
		MG/KG/HEC-C1C2B	XG/KG/HEC-C1C2B
		MG/KG/HEC-C1C3B	XG/KG/HEC-C1C3B
		MG/KG/HEC-C2C1B	XG/KG/HEC-C2C1B
		MG/KG/HEC-C2C2B	XG/KG/HEC-C2C2B
		MG/KG/HEC-C2C3B	XG/KG/HEC-C2C3B
		MG/KG/HEC-C3C1B	XG/KG/HEC-C3C1B
		MG/KG/HEC-C3C2B	XG/KG/HEC-C3C2B
		MG/KG/HEC-C3C3B	XG/KG/HEC-C3C3B
	HEC2 720,000	MG/KG/HEC-C1C1B	XG/KG/HEC-C1C1B
		MG/KG/HEC-C1C2B	XG/KG/HEC-C1C2B
		MG/KG/HEC-C1C3B	XG/KG/HEC-C1C3B
		MG/KG/HEC-C2C1B	XG/KG/HEC-C2C1B
		MG/KG/HEC-C2C2B	XG/KG/HEC-C2C2B
		MG/KG/HEC-C2C3B	XG/KG/HEC-C2C3B
		MG/KG/HEC-C3C1B	XG/KG/HEC-C3C1B
		MG/KG/HEC-C3C2B	XG/KG/HEC-C3C2B
		MG/KG/HEC-C3C3B	XG/KG/HEC-C3C3B
	HEC3 1,300,000	MG/KG/HEC-C1C1B	XG/KG/HEC-C1C1B
		MG/KG/HEC-C1C2B	XG/KG/HEC-C1C2B
		MG/KG/HEC-C1C3B	XG/KG/HEC-C1C3B
		MG/KG/HEC-C2C1B	XG/KG/HEC-C2C1B
		MG/KG/HEC-C2C2B	XG/KG/HEC-C2C2B
		MG/KG/HEC-C2C3B	XG/KG/HEC-C2C3B
		MG/KG/HEC-C3C1B	XG/KG/HEC-C3C1B
		MG/KG/HEC-C3C2B	XG/KG/HEC-C3C2B
		MG/KG/HEC-C3C3B	XG/KG/HEC-C3C3B

Total de muestras a preparar = 54 muestras

2.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS XEROGELES

Las técnicas empleadas para la caracterización de los xerogeles fueron: la *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)*, la cual sirvió para verificar los grupos funcionales que se forman en los materiales, así como otros

grupos de interés; la *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*, se utilizó para encontrar la temperatura de transición vítrea (T_g) del material y su temperatura de degradación; el *Análisis Elemental (CHNS)*, se realizó con el fin de determinar la composición química (el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno) en cada uno de los xerogeles analizados; la *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)*, se utilizó para visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial; la *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*, se empleó para determinar la morfología y la separación de fases presentes en los sistemas a estudiar; la *Difracción de rayos X (DRX)*, se empleó para detectar posibles fases cristalinas en los xerogeles; con el *Detector de la carga de la partícula (MÜTECK)*, se determinó el punto isoeléctrico así como la densidad de la carga de los xerogeles, el *Análisis Termomecánico Dinámico (DMTA)*, para observar el comportamiento del módulo de almacenamiento ($\text{Log } E'$) y la $\tan \delta$ en los xerogeles y por *pruebas de hinchamiento*, para registrar la absorción de agua, solución salina al 0.9% y fármaco (de uso comercial), así mismo se les realizaron *hinchamientos Axiales y Radiales* a los xerogeles más representativos de ambos sistemas, con el objetivo de monitorear los cambios en sus dimensiones que presentan las muestras. A continuación se explica detalladamente cada una de ellas.

2.2.3.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica empleada en la química orgánica y en la de polímeros. Ésta involucra los niveles de energía vibracional de una molécula, pero a menudo provee solo una parte del espectro vibracional completo (Kroschwitz*, 1990). Esta técnica se basa en el estudio de las propiedades de sistemas materiales por medio de su interacción con la radiación infrarroja; ordinariamente la luz es dispersada a un espectro después de haber atravesado el material (Parker, 1991).

Para la identificación de los principales grupos funcionales presentes en los xerogeles, se utilizó un espectrofotómetro FTIR (figura 2.4) marca Perkin Elmer acoplado con estereomicroscópio modelo Spectrum One. El rango que se usó fue de $4,000 - 450 \text{ cm}^{-1}$, empleándose el método de Reflectancia Total Atenuada (ATR), éste se basa en la reflexión del rayo infrarrojo sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos revelar la composición de las capas internas del material.



Figura 2.4 Espectrofotómetro FTIR marca Perkin Elmer acoplado con estereomicroscópio modelo Spectrum One.

2.2.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Esta técnica mide el cambio en la entalpía de la muestra con el tiempo, dH/dt , para un programa de temperatura conocido, dT/dt . La relación de estas dos cantidades da dH/dT (también la capacidad calorífica específica), que es una medida derivativa para la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual, es la temperatura crítica que separa el comportamiento vítreo del comportamiento elástico (Brandrup y col., 1999).

El equipo que se utilizó para analizar a los xerogeles obtenidos era un TA Instruments modelo 2010 (figura 2.5), se colocaron 10 mg. de muestra aproximadamente en una pequeña charola de aluminio. Realizándole dos barridos a las muestras, el primero a una velocidad de calentamiento de 20°C/min en el rango de 10 a 150°C para borrar la memoria térmica del xerogel y el segundo con una velocidad de 10°C/min en el rango de 10 a 300°C, ambos con un flujo de nitrógeno de 20 ml/min.



Figura 2.5 Calorímetro Diferencial de Barrido marca TA Instruments.

2.2.3.3 Análisis Elemental (CHNS)

El análisis elemental tiene como principio de operación un método de combustión para convertir los elementos de la muestra en gases simples (CO_2 , H_2O y SO_2). La muestra primero es oxidada en presencia de oxígeno puro en un horno tubular de cuarzo con material reactivo. Los elementos tales como halógenos (si es que la muestra analizada los contiene), son removidos a la zona de reacción, la cual consta de un tubo de cuarzo empacado con material reactivo. Los gases resultantes son homogeneizados y controlados bajo condiciones exactas de presión, temperatura y volumen y una vez homogeneizados pasan a través de una columna

donde son separados y detectados de acuerdo a conductividad térmica. El equipo que se empleó fue un analizador elemental simultáneo para C, H, O y N, marca Perkin Elmer y se puede observar en la figura 2.6.



Figura 2.6 Analizador elemental simultáneo marca Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O.

El procedimiento del análisis consiste en la introducción de materiales de referencia y estándares, al inicio del análisis, cuya concentración de cada uno de los elementos es conocida, con el fin de calibrar el equipo de medición.

Una vez alcanzados los valores permitidos de variación del error en cada uno de los elementos a analizar, se coloca la muestra en unos pequeños receptáculos o viales, en los cuales se depositan 2 o 3 mg de muestra. Posteriormente, se colocan en el equipo por la parte superior, para que este ingrese al interior de las cámaras de combustión y análisis. Los mismos pasos son desarrollados por triplicado, para asegurar una pequeña desviación de error. El equipo reporta automáticamente el porcentaje de azufre elemental de la muestra. Los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que suministra una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

2.2.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Explicado de forma sencilla, se trata de una aguja minúscula (apenas 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza de los átomos del material (<http://www.ott.csic.es/rdcsic/rdcsciesp/rdserv14esp.htm>, 2009). Algunas de las características que tiene esta técnica son las siguientes:

- ⊕ La microscopia AFM sondea la superficie de una muestra con una punta muy aguda, de un par de micras de largo y menos de 100 Å de diámetro. La punta se localiza al final del brazo del cantilever de 100 a 200 micras de largo.
- ⊕ La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione.
- ⊕ Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico.
- ⊕ Este tipo de medida puede ser aplicada tanto a materiales aislantes, semiconductores o conductores.
- ⊕ Varias son las fuerzas que contribuyen a la flexión del cantilever siendo la más común la fuerza de van der Waals (<http://www.uco.es/~iq2sagrI/TranspTema9.pdf>, 2009).

El equipo que se utilizó para llevar a cabo la medición, fue un microscopio de fuerza atómica marca Veeco Instruments con punta de fósforo dopado con Silicon, el análisis se hizo en modo contacto.

2.2.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los microscopios electrónicos de barrido, han llegado a ser comercialmente disponibles en los últimos 20 años. Debido a la gran profundidad de enfoque, a la interpretación relativamente simple de la imagen, y a la facilidad de preparación de la muestra, SEM es la técnica preferida para ver a detalle el espécimen, en una resolución bien excedida a la del microscopio de luz. Las imágenes de SEM exhiben en vivo, las características tridimensionales de la superficie del objeto bajo examinación (Kroschwitz, 1990). El equipo llegó a estar disponible en 1965 para la microscopía electrónica de barrido, en la cuál un fino haz de electrones explora la superficie de un espécimen opaco, al cual ha sido aplicada por evaporación una película conductora de luz. Cuando el haz golpea al espécimen, los electrones secundarios, los electrones dispersos en la parte posterior, o (en el microsondeo electrónico del electrón) los fotones emitidos por los rayos X, se recogen para proporcionar una señal usada para modular la intensidad del haz electrónico en un tubo de televisión, explorando en sincronismo con el haz del microscopio. Este último concerniente al espécimen, mantiene su tamaño pequeño sobre distancias grandes, las imágenes resultantes tienen gran profundidad de campo y de un aspecto tridimensional notable. La resolución es actualmente limitada al orden de los 100 Å (Billmeyer, 1971).

2.2.3.6 Difracción de Rayos X (DRX)

El método de dispersión y difracción de rayos X, es una de las técnicas disponibles más antiguas y ampliamente usadas para el estudio de la estructura de los polímeros. Un haz de rayos X, incide en el material; se absorbe en parte y se dispersa en parte y el resto se transmite sin modificar. La dispersión de rayos X ocurre como resultado de la interacción de los electrones con el material. Los rayos X dispersados de diferentes electrones, interfieren con cada uno y producen un patrón

de difracción, que varía con el ángulo de dispersión. La variación de la intensidad dispersada y difractada con el ángulo, proporciona la información en la distribución de la densidad de electrón, y por lo tanto las posiciones atómicas, dentro del material. La palabra difracción es preferida generalmente, cuando el espécimen bajo estudio tiene una regularidad en su estructura, de modo que los rayos X detectados exhiban máximos de la intensidad bien definidos. Las técnicas de dispersión (o difracción) de rayos X se categorizan generalmente en la dispersión de rayos X de gran ángulo (WAXS) y la dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS). En lo anterior, la información deseada sobre la estructura del polímero se contiene en las intensidades de los ángulos de dispersión grandes y, este último, en los pequeños ángulos de dispersión. De manera general, los WAXS se utilizan para obtener la información estructural sobre una escala de 1 nanómetro o más pequeño, y los SAXS en una escala de 1-1,000 nanómetros. La distinción entre WAXS y SAXS se requiere porque los requisitos instrumentales (especialmente la colimación) son a menudo muy diferentes y el método de analizar los datos puede también ser diferente, aunque, por supuesto, los principios básicos que gobiernan la dispersión y la difracción de los rayos X son los mismos en ambos casos (Kroschwitz, 1990). El equipo utilizado es el que se muestra en la figura 2.7.



Figura 2.7 Equipo de Difracción de Rayos X marca Siemens modelo D5005.

2.2.3.7 Detector de la carga de la partícula (Müteck PCD-03 (pH))

Si el sistema contiene grupos ionizables, las fuerzas de hinchamiento pueden incrementarse grandemente como resultado de la presencia de cargas en las cadenas (Flory, 1950). Debido a que se empleó la polimerización iónica para sintetizar estos xerogeles, tenemos un sistema completamente cargado y es importante conocer todo lo referente a él. Esta técnica se utilizó con el propósito de conocer la densidad de carga y el punto isoeléctrico de las muestras analizadas, las cuales se seleccionaron de un amplio diseño de experimentos propuesto anteriormente, obteniendo un total de dieciocho muestras para analizar. Las mediciones del potencial de corriente, se realizaron con el equipo detector de la carga de la partícula, marca Müteck modelo PCD-03 (pH) (figura 2.8) el cual se basa en el siguiente principio: si una muestra acuosa es puesta dentro de la celda de medición, las moléculas coloidales disueltas absorberán, en la superficie plástica del pistón de desplazamiento y en las paredes de la celda, bajo la acción de las fuerzas de van der Waals. El contador de iones permanece comparativamente libre. Una estrecha abertura definida resulta entre las paredes de la celda y el pistón de desplazamiento. Conducido por un motor, el pistón de desplazamiento oscila en la celda de medición y crea un flujo de líquido intenso, el cual entra en el contador de iones libre separándolos así del material de muestra absorbente. En los electrodos incorporados, el contador de iones induce una corriente la cual es rectificadora y amplificada electrónicamente. Un potencial de corriente se muestra en la pantalla con el signo apropiado, negativo (-) cuando se trata de una muestra aniónica y positivo (+) cuando la muestra es catiónica.

Esta técnica consiste en pulverizar ± 0.01 g de muestra lo más finamente posible y mezclarla en agua destilada, hasta formar una solución coloidal, posteriormente se toman 20 ml. de esta solución y se colocan en la celda de medición para realizar el análisis, se realizó por triplicado esta prueba y utilizando dos tituladores diferentes.



Figura 2.8 Detector de la carga de la partícula marca Múteck modelo PCD-03 (pH).

2.2.3.7.1 Soluciones tituladoras

Al neutralizar el sistema, por lo general se emplea un alcali, los grupos carboxilo cargados negativamente se unen al polímero, estableciéndose una repulsión electrostática que tiende a expandir la red (Flory, 1950). Los valorantes o tituladores deben llevar siempre la carga opuesta de la muestra. La concentración óptima de la muestra se debe seleccionar (diluir) para guardar el consumo del titulador entre 0.2 y 10 ml. Se recomienda utilizar como reactivos estándar al Pes-Na y al Poly-DADMAC, porque sus densidades de carga son prácticamente independientes del pH. Algunas características de los tituladores que se emplean son las que se mencionan a continuación:

- ⊕ **Pes-Na** – El sulfonato de sodio de polietileno es un poli electrolito aniónico, que sirve como sustancia de calibración para determinar el contenido de otros tituladores.
- ⊕ **Poly-DADMAC** – El cloruro de polimetil dialil amonio es un poli electrolito catiónico. Por razones técnicas, la actividad del Poly-DADMAC está sujeta a la

menor variación entre los preparados individuales. Antes de usar una solución nueva, se debe usar una solución de Pes-Na para encontrar un factor de determinación. Por cada 10 ml de Pes-Na a 0.001 N, el consumo de Poly-DADMAC a 0.001 N es usualmente entre 9.5 y 10 ml.

- ⊕ **Ácidos y bases** – Para muestras aniónicas, los ácidos diluidos son usados como tituladores y las bases diluidas para muestras catiónicas. El ácido hidrociorhídrico, el ácido sulfúrico y una solución de hidróxido de sodio han probado que son útiles en este contexto y se aplican normalmente en concentraciones de 0.1 a 0.01 mol/l.

2.2.3.8 Análisis Termomecánico Dinámico (DMTA)

Cualitativamente, la temperatura de transición vítrea (T_g) corresponde al inicio del movimiento coordinado de pequeño alcance (el cual se presenta típicamente de 1 a 5 átomos de cadena). Pero puede ocurrir con muchos más átomos (a menudo de 10 a 100) los cuales pueden alcanzar una energía térmica suficiente para moverse de manera coordinada a la T_g . La temperatura de transición vítrea según la norma ASTM D-3418, es la temperatura a la que se produce una absorción o liberación de energía a medida que se aumenta o disminuye la temperatura. Cabe mencionar que la T_g real de una muestra depende de muchos factores incluyendo los tratamientos previos de la muestra y el método y condiciones de la determinación. El que un material se halle por debajo o por encima de su T_g es importante en la descripción de sus propiedades y sus usos finales. Los análisis de DSC y DMTA se hallan interrelacionados, ya que indican cambios de comportamiento térmico en función de la velocidad de calentamiento o del tiempo de calentamiento (Seymour, 1995). El equipo que se empleo para llevar a cabo este análisis es el que se muestra en la figura 2.9, es un analizador termo dinámico mecánico (DMTA) modelo MARC III Rheometric (polymer labs Loughborough, UK), se corrieron las dos muestras a los diferentes contenidos de agua que se propusieron para está investigación, utilizando tres diferentes frecuencias (1, 10 y 100 Hz) para observar el comportamiento del

módulo de almacenamiento y la $\tan \delta$. Los resultados que se obtuvieron se muestran más adelante.



Figura 2.9 Analizador Termomecánico Dinámico (DMTA) modelo MARC III Rheometric (polymer labs Loughborough, UK).

2.2.4 PRUEBAS DE HINCHAMIENTO

La disolución de un soluto, ya sea sólido o líquido, implica la separación de las moléculas del soluto y su dispersión en el disolvente, así como, en menor grado, la separación de las moléculas del disolvente. Se requiere energía para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas de soluto para que pueda haber disolución.

Si las fuerzas de atracción entre las moléculas del disolvente son de tipo similar a las de atracción entre las moléculas del soluto, las fuerzas de atracción soluto-disolvente pueden reemplazar las de soluto-soluto y éste se disolverá (Rakoff y col., 1975). Disolver un polímero es un proceso lento que ocurre en dos etapas: la primera es cuando las moléculas del solvente se difunden lentamente dentro del polímero para producir un gel hinchado. Esto puede ser todo lo que suceda, si por

ejemplo las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son altas debido a entrecruzamientos, cristalinidad o fuertes enlaces de hidrógeno, como sucede con los hidrogeles o las redes poliméricas interpenetradas (IPN's). El grado de hinchamiento de un polímero ligeramente entrecruzado puede ser medido y relacionado a las propiedades termodinámicas del sistema, pero este fenómeno no es ampliamente utilizado en la actualidad (Billmeyer, 1971). La medición del grado de hinchamiento, es la prueba más importante que se le realiza a los hidrogeles, ya que es de suma importancia conocer que tanta absorción de agua puede tener el material, para posteriormente proponer una posible aplicación. Este se determina por medio de un método gravimétrico y se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\% H = \left(\frac{W_H - W_S}{W_S} \right) \times 100 [=] \% \quad \dots \quad \text{Ec'n. 2.1}$$

Donde:

% H = Grado de hinchamiento, %.

W_H = Peso de la muestra hinchada, en g.

W_S = Peso de la muestra seca, en g.

La prueba consiste en cortar y pesar previamente las películas, (se hacen por triplicado y este peso se toma como W_S) y agregarles una cantidad de agua destilada en exceso (10 ml. a cada muestra a temperatura ambiente, $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$), y pesar cada una de las muestras con sus respectivas réplicas a diferentes intervalos de tiempo, la primera medición del peso de las muestras se tomo después de 1 hora de inmersión, las siguientes cada 30 minutos durante las primeras 4 horas y después a las 24 hr., quitando el exceso de agua con papel absorbente, este es el peso de la muestra hinchada W_H y se calcula el grado de hinchamiento por medio de la ecuación 2.1. Para el fármaco y la solución salina de cloruro de sodio es el mismo procedimiento previamente descrito.

Cuando se realizaron los estudios de la cinética de hinchamiento, la única variación que sufre el procedimiento, es que la primera medición se realizó a los 10 minutos y después las siguientes mediciones fueron cada 10 minutos hasta completar la primera hora, después fueron cada 20 minutos la segunda y tercer hora y cada 30 minutos hasta la cuarta hora, y la última medición se realizó a las 24 hrs. de iniciada la prueba.

2.2.4.1 Hinchamientos Axiales y Radiales

En contacto con un medio acuoso, la matriz polimérica hidrofílica gradualmente comienza a hidratarse de la periferia hacia el centro formando una masa hinchada gelatinosa que controla la difusión de las moléculas de droga a través del material polimérico en el medio acuoso. La penetración por el solvente produce un frente claramente definido (frente de penetración del solvente) a la interfase entre el polímero seco e hidratado. El espesor de capa del gel hidratado, determina la longitud de la ruta difusional de la droga. Los índices de hinchamiento (SI) axiales y radiales se pueden calcular de acuerdo con la siguiente ecuación (Sujja-areevath y col., 1998):

$$SI = \left(\frac{s-1}{a} \right) \times 100 \quad \dots \quad \text{Ec'n. 2.2}$$

Donde:

- SI = Índice de hinchamiento.
- a (axial) = Espesor original, en mm.
- a (radial) = Diámetro original, en mm.
- Espeor y diámetro para hinchamientos
- s = axiales y radiales respectivamente, medidos con un Vernier, en mm.

2.2.4.2 Cinética de hinchamiento de los hidrogeles

Para determinar la cinética de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma de mezquite (MG) y goma xantana (XG), se probaron con dos modelos cinéticos para la difusión del agua, de la solución salina y de la estreptomicina, uno de ellos fue aplicando la ley de Fick (ecuación 2.3) y el otro es aplicando la ley de Schott (ecuación 2.4), para primer y segundo orden cinético respectivamente, para poder calcularlos fue necesario aplicar una regresión lineal simple, utilizando los resultados que se obtuvieron de las pruebas de hinchamiento.

Ley de Fick

$$\ln\left(\frac{W_t}{W_{\text{máx}}}\right) = \ln k + n \ln t \quad \dots \quad \text{Ec'n. 2.3}$$

$$y = a + bx$$

Donde:

$$x = \ln t$$

$$y = \ln\left(\frac{W_t}{W_{\text{máx}}}\right)$$

$$a = \ln k$$

$$b = n$$

Ley de Schott

$$\left(\frac{t}{W_t}\right) = A + Bt \quad \dots \quad \text{Ec'n. 2.4}$$

$$y = a + bx$$

Donde:

$$x = t$$

$$y = \left(\frac{t}{W_t} \right)$$

$$a = A$$

$$b = B$$

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 PRUEBAS PRELIMINARES

Estas pruebas se realizaron para encontrar las condiciones óptimas de preparación de los xerogeles, las cuales comprenden la temperatura de reacción, el tiempo de mezclado, el tiempo de reacción, la forma de agitación, la velocidad de agitación, la temperatura de secado, el tiempo de secado, el recipiente donde se seca la muestra, entre otras.

En la siguiente tabla se observan las condiciones óptimas de síntesis obtenidas después de un gran número de experimentos, las cuales fueron fundamentales para la preparación de los xerogeles elaborados tanto con goma de mezquite (MG) como con goma xantana (XG).

Tabla 3.1 Condiciones óptimas de reacción para la preparación de los xerogeles.

PARÁMETRO		CONDICIÓN ÓPTIMA
Masa total	=	1 g (en exceso)
Relación de polímeros	=	30/60/10 → B
Cantidad de agua destilada	=	50 ml.
Iniciador (NaOH)	=	2 ml.
Entrecruzante (GA)	=	2 ml.
Tiempo de calentamiento previo del agua	=	15 min.
Orden de mezclado de los reactivos	=	1ro. MG o XG → 2do. HEC → 3ro. KG
Temperatura de reacción	=	60°C.
Tiempo total de mezclado	=	30 min.
Tipo de agitación	=	Mecánica (350 RPM)
Tiempo de reacción	=	30 min.
Recipiente donde se coloca la muestra	=	Caja petri de plástico
Tiempo de curado	=	24 hr.
Temperatura de curado	=	50°C.

3.2 ASPECTO FÍSICO DE LOS XEROGEELES

Algo que es importante en cualquier trabajo de síntesis de nuevos materiales es su apariencia, en las siguientes figuras, se observa el aspecto físico general que presentan los xerogeles preparados con goma de mezquite (MG) y con goma xantana (XG). En la figura 3.1 **a)** se presenta el hidrogel con goma de mezquite (MG/KG/HEC3-C2C2B), previo a colocarse en la estufa de secado, justo después de terminar la reacción, se muestra su estado gel y en la figura 3.1 **b)** y después de haber terminado el proceso de secado en su estado xerogel, se observa que los xerogeles se obtienen en forma de película, es transparente, buena resistencia al tacto, refleja la luz y en general su aspecto físico es muy aceptable.

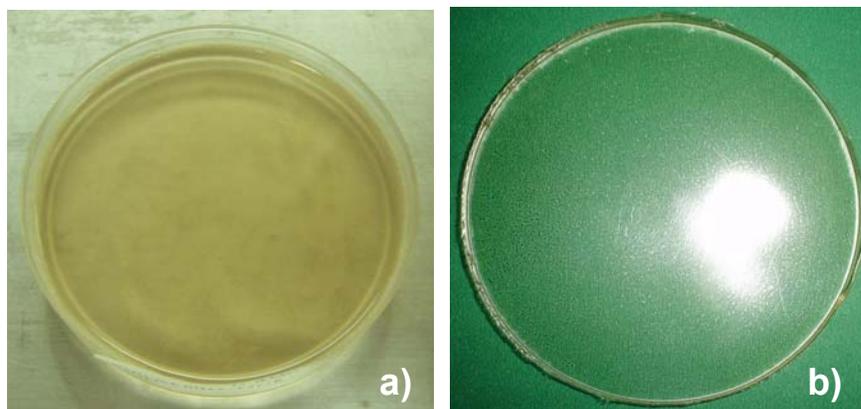


Figura 3.1 Fotografías del xerogel preparado con goma de mezquite, se muestra: **a)** antes de colocarse en la estufa en su estado gel y **b)** después de secarse durante 24 hrs. en su estado xerogel.

La figura 3.2 corresponde al hidrogel preparado con goma xantana (XG/KG/HEC3-C2C2B), en la figura 3.2 **a)** se presenta en su estado gel antes de colocarse en la estufa de secado, justo después de terminar la reacción de polimerización, se observa tanto su apariencia como su consistencia, y en la figura 3.2 **b)** después de terminar el proceso de secado (xerogel), en comparación con el xerogel elaborado con goma de mezquite el de xantana es completamente diferente, tanto en su aspecto físico como en sus propiedades (las cuales se presentan más

adelante), se observa que se obtiene también en forma de película, aunque tiene una superficie de aspecto irregular, presenta pequeños huecos en casi la mayor parte de la superficie, esto debido a la formación de burbujas durante el proceso de secado, presentan buena resistencia al tacto pero no reflejan la luz.

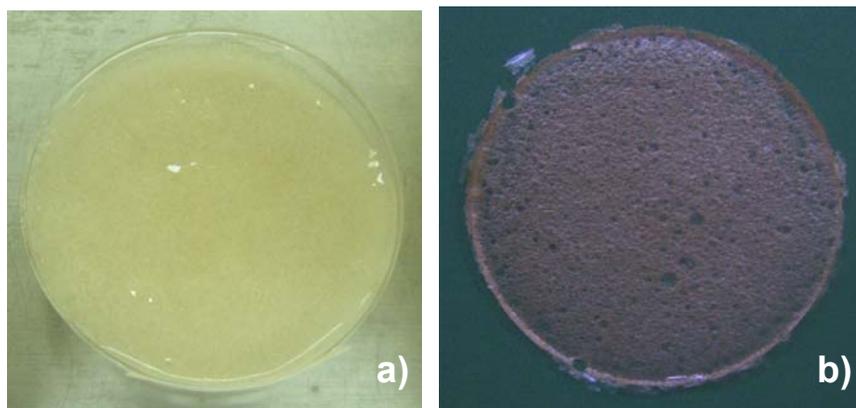


Figura 3.2 Fotografías del xerogel preparado con goma xantana, se muestra: **a)** antes de colocarse en la estufa en su estado gel y **b)** después de secarse durante 24 hrs. en su estado xerogel.

En la siguiente figura 3.3, se muestran las fotografías del xerogel preparado con goma de mezquite, en su estado seco “xerogel” (figura 3.3 **a)**) y en su estado hinchado “hidrogel” (figura 3.3 **b)**), se observa como en 2 hr. aumenta considerablemente en cuanto a su longitud (al doble, de 11.82 a 24.56 mm) como se observó en la tabla 3.2, pero con respecto a su espesor es mínimo el aumento (de 0.12 a 1.60 mm), esto se debe en gran parte a que este material posee una estructura ordenada, esto se observó en la figura 3.1 (véase sección 3.4.1, hinchamientos axiales y radiales).

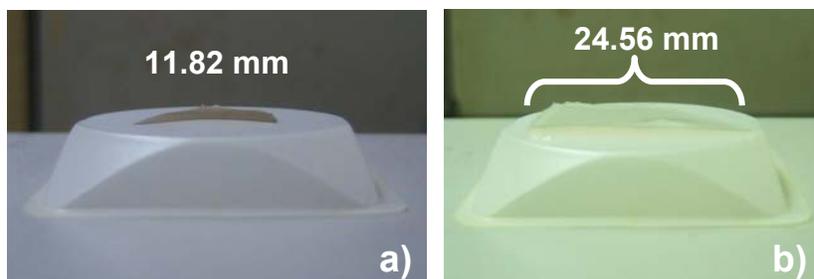


Figura 3.3 Fotografías del xerogel preparado con goma de mezquite, donde se observa la película **a)** en su estado seco (xerogel) y **b)** en su estado hinchado (hidrogel) después de 2 hrs.

En la figura 3.4 se muestran fotografías del hidrogel preparado con goma xantana, en su estado seco “xerogel” (figura 3.4 **a)**) y en su estado hinchado “hidrogel” (figura 3.4 **b)**), en este material se observa un comportamiento muy distinto en comparación con el anterior, esto debido a que el aumento es considerablemente mayor en cuanto a su espesor (de 0.90 a 5.56 mm), mientras que el aumento en su longitud es menor (de 9.94 a 19.82 mm), esto se debe a que en este material su estructura es completamente desordenada, como se observó en la figura 3.2.

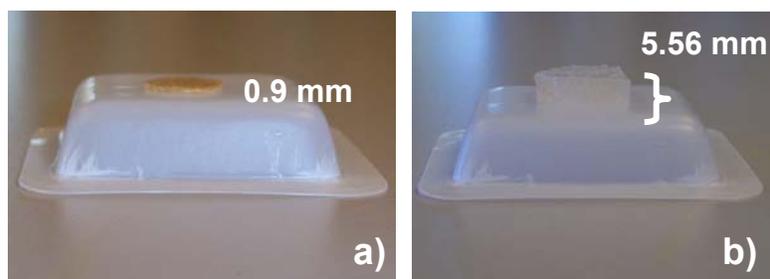


Figura 3.4 Fotografías del xerogel preparado con goma xantana, donde se observa la película **a)** en su estado seco (xerogel) y **b)** en su estado hinchado (hidrogel) después de 2 hrs.

En la tabla 3.2 se observan las dimensiones (tanto longitud como espesor) así como las características físicas principales, de los materiales preparados, estas corresponden a las más representativas de toda la serie. Se observa como los xerogeles preparados con xantana alcanzan los valores más altos en su espesor (6.20 mm), mientras que su longitud es menor (22.05 mm), en comparación con los

elaborados con goma de mezquite que presentan valores altos en su longitud (26.62 mm), pero su espesor es menor (1.60 mm). Todas estas características nos indican como se encuentra la estructura de los xerogeles, y nos proporciona una idea del proceso de hinchamiento de los materiales.

Tabla 3.2 Dimensiones y principales características físicas de las muestras seleccionadas.

MUESTRA	ESPESOR		LONGITUD			CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LA MUESTRA	
	INICIAL (mm)	FINAL*/** (mm)	INICIAL (mm)	FINAL*/** (mm)			
Muestras MG/KG/							
HEC1-C2C2B	0.09	1.21	1.18	12.39	26.62	26.69	Superficie homogénea, algunas pequeñas burbujas, quebradiza, buen aspecto.
HEC2-C2C1B	0.11	1.54	1.65	11.29	23.45	23.33	Superficie completamente homogénea, sin burbujas, maleable, buen aspecto.
HEC3-C2C2B	0.12	1.60	1.70	11.82	24.56	24.36	Superficie homogénea, pequeñas burbujas, quebradiza, buen aspecto.
Muestras XG/KG/							
HEC1-C2C3B	0.16	4.52	4.36	10.34	22.05	22.55	Superficie muy irregular, muchas burbujas, completamente maleable, mal aspecto.
HEC2-C2C1B	0.64	6.20	5.87	9.93	17.95	18.28	Superficie muy irregular, muchas burbujas, completamente maleable, mal aspecto.
HEC3-C2C2B	0.90	5.56	5.92	9.94	19.82	19.03	Superficie irregular, muchas pequeñas burbujas, completamente maleable, buen aspecto.

* Después de 2 hr. de iniciada la prueba de hinchamiento.

** Después de 4 hr. de iniciada la prueba de hinchamiento.

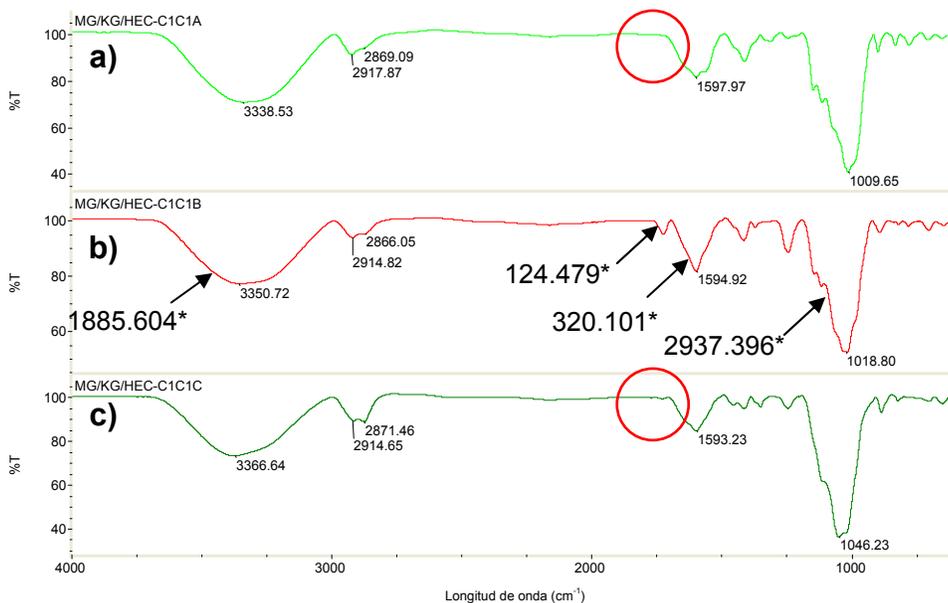
A continuación se presentan los resultados de las diferentes técnicas de caracterización, así como de las pruebas de hinchamiento a las que se sometieron los xerogeles sintetizados con goma de mezquite (MG) y con goma xantana (XG).

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS XEROGELES

3.3.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es la más rápida y la más barata de las técnicas espectroscópicas usadas por los químicos orgánicos. La medida de la absorción de las frecuencias infrarrojas por compuestos orgánicos, colocados en la ruta del haz de luz es simple. Las muestras pueden ser sólidas, líquidas o gases y pueden ser medidas en solución o como líquidos limpios ponderados con KBr o con aceite mineral. De esta manera, los espectros pueden ser obtenidos en solamente pocos minutos, de materiales parcialmente purificados para dar una señal de que las reacciones han procedido como se desea (Cooper, 1980). Los resultados de la caracterización mediante la técnica de espectroscopia infrarroja se presentan a continuación en las siguientes figuras (véase figuras 3.5 a la 3.12). En la figura 3.5 se observan los espectros infrarrojos de los xerogeles sintetizados con la goma de mezquite, los cuales corresponden a las tres relaciones que se propusieron en un principio, encontrando en la región de los $3366.64\text{-}3338.53\text{ cm}^{-1}$ un pico de gran amplitud, el cual es atribuido a un estiramiento del grupo hidroxilo (OH's) presente en el material, seguido de este se tiene dos picos angostos de pequeña intensidad cerca de los $2914.65, 2869.09\text{ cm}^{-1}$ los cuales pertenecen a estiramientos de los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) y metilenos ($-\text{CH}_2-$) presentes en las gomas empleadas, a los $1593.23\text{-}1597.97\text{ cm}^{-1}$ se localiza una banda de mediana intensidad correspondiente a un estiramiento simétrico del grupo carbonilo (C=O) y el pico intenso debido a estiramientos del enlace C-O se encuentra en la región de los $1009.65\text{-}1046.23\text{ cm}^{-1}$, atribuido a la estructura principal de la hidroxietilcelulosa, todos estos picos son característicos de los materiales preparados con goma de mezquite y se observan similitudes entre las tres relaciones, pero cabe mencionar que solo se empleó la

relación B en este estudio (figura 3.5 **b**)), debido a que fue la única relación que presentó la formación del pico del grupo aldehído (-CHO), el cual aparece a los 1730.21 cm^{-1} , esto debido a la interacción que sucedió entre el entrecruzante con los demás reactivos, dando por resultado que las muestras fueran capaces de hincharse en agua pero sin disolverse, como sucedió con las otras dos relaciones donde se apreció la ausencia de este pico (figuras 3.5 **a**) y **c**)).



* Áreas relativas.

Figura 3.5 Espectros infrarrojos correspondientes a los xerogeles preparados con goma de mezquite, mostrando las tres relaciones **a**) 60/10/30, **b**) 30/60/10 y **c**) 10/30/60.

Los espectros mostrados en la figura 3.6 corresponden a la relación 30/60/10 (B) preparados con: **a**) goma de mezquite y **b**) goma xantana, observándose una clara similitud entre ellos y estos tienen los siguientes picos, a los $3341.57\text{-}3347.67\text{ cm}^{-1}$ se encuentra un pico ancho correspondiente a un estiramiento del grupo hidroxilo (OH's), en la región de los $2917.87\text{ y }2872.14\text{ cm}^{-1}$ se observan dos pequeños picos característicos de un estiramiento de los grupos metilos (-CH₃) y metilenos (-CH₂-), a los 1601.02 cm^{-1} se tiene la presencia de una banda de mediana intensidad, debida a estiramientos asimétricos del grupo carbonilo (C=O) y por último el pico de gran longitud que aparece a los 1037.09 cm^{-1} es de estiramientos del

enlace C-O, siendo todos estos picos atribuidos a los materiales preparados. La hidroxietilcelulosa que se empleó para preparar estos materiales fue la HEC3. El enlace del grupo aldehído se encuentra presente en ambos espectros, pero en la figura 3.6 a) tiene un área relativa de 7.708 mayor que la de la figura 3.6 b) la cual es de 3.237, esto nos indica que el xerogel de goma de mezquite tiene un entrecruzamiento mayor (1.455×10^{-7}) en comparación del otro xerogel elaborado con goma xantana (5.674×10^{-8}), debido a que el material presenta una mayor electronegatividad por la fuerte presencia de este grupo.

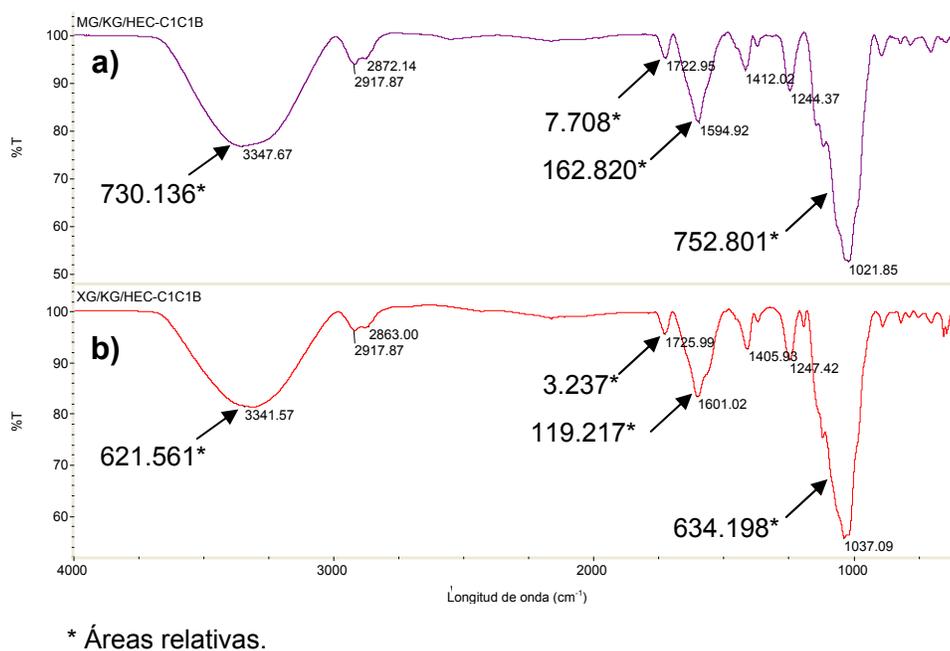


Figura 3.6 Espectros infrarrojos correspondientes a los xerogeles preparados con a) goma de mezquite y b) goma xantana, mostrando la relación B (30/60/10).

La figura 3.7 muestra los tres espectros infrarrojos correspondientes a la muestra elaborada con goma de mezquite (MG/KG/HEC1), variando la concentración de iniciador y dejando fija la del entrecruzante (C2), entre ellos se muestra una clara similitud ya que los tres espectros muestran los mismos grupos funcionales y se reporta una intensidad similar entre ellos, los picos característicos de esta muestra son: a los 3374.31-3399.28 cm^{-1} se encuentra un pico ancho correspondiente a un estiramiento del grupo hidroxilo (OH's), en la región de los 2917.01 y 2872.14 cm^{-1} se

observan dos picos pequeños característicos de un estiramiento de los grupos metilos (-CH₃) y metilenos (-CH₂-), a los 1603.25-1602.66 cm⁻¹ se tiene la presencia de un estiramiento simétrico del grupo carbonilo (C=O) y por último el pico de gran longitud que aparece a los 1022.76-1025.08 cm⁻¹ es de un estiramiento del enlace C-O, atribuido a la estructura principal de la hidroxietilcelulosa, todos estos característicos de los xerogeles preparados con goma de mezquite. El efecto del iniciador se observó con los diferentes valores de sus áreas relativas que se mostraron en estos tres espectros, en donde la figura 3.7 c) es la que presentó un hinchamiento de 5,800.9%, debido a que el área relativa del pico del grupo aldehído es menor (14.753) y la del grupo hidroxilo es una de las más grandes (1530.321) en comparación con los otros dos espectros, por la electronegatividad que muestran estos enlaces.

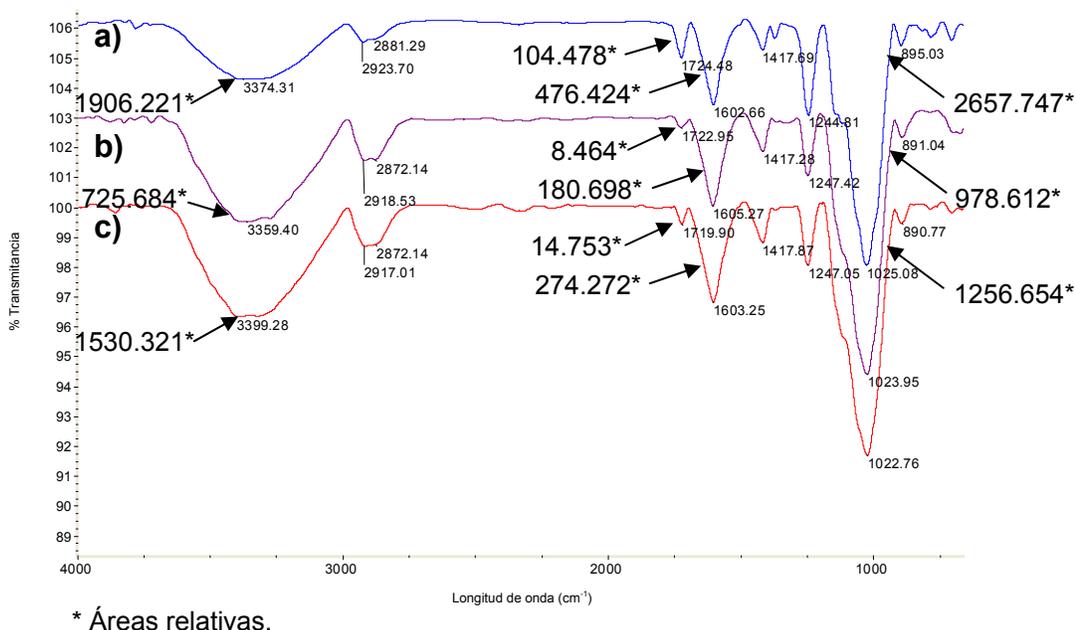


Figura 3.7 Variación de la concentración del iniciador de la muestra MG/KG/HEC1- a) C1, b) C2 y c) C3C2.

El efecto de la concentración del entrecruzante en los xerogeles preparados con goma de mezquite se presenta en la figura 3.8, donde el espectro a) muestra una mayor intensidad en sus picos característicos en comparación de los otros dos, es el correspondiente a la concentración más baja del entrecruzante y es debido a

que este xerogel tiene una mejor definición en sus grupos funcionales, pero sigue presentando los mismos grupos que los otros dos espectros, primeramente se encuentra en la región de los $3342.95\text{-}3374.17\text{ cm}^{-1}$ un pico de gran amplitud, el cual es atribuido al grupo hidroxilo (OH's) presente en el material, seguido de este tenemos dos pequeños picos cerca de los $2920.35, 2878.24\text{ cm}^{-1}$ los cuales pertenecen a los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) y metilenos ($-\text{CH}_2-$), a los $1602.66\text{-}1603.79\text{ cm}^{-1}$ se localiza un pico correspondiente al grupo carbonilo (C=O) y el pico del enlace C-O se encuentra en la región de los $1022.60\text{-}1025.08\text{ cm}^{-1}$, siendo todos estos picos característicos del sistema antes mencionado. Este efecto no se apreció como se esperaba debido a que el hinchamiento en estas tres muestras es muy similar (3,215.2, 3,087.4 y 3,334.3% respectivamente), era de esperarse que la muestra que más hinchara fuera la 3.8 a), por la baja área relativa que presentó el grupo aldehído (12.158) sin embargo, no se vio favorecido el hinchamiento porque el grupo hidroxilo no mostró una gran área relativa (625.221), para que exista un alto valor de hinchamiento debe existir un equilibrio entre estos dos enlaces.

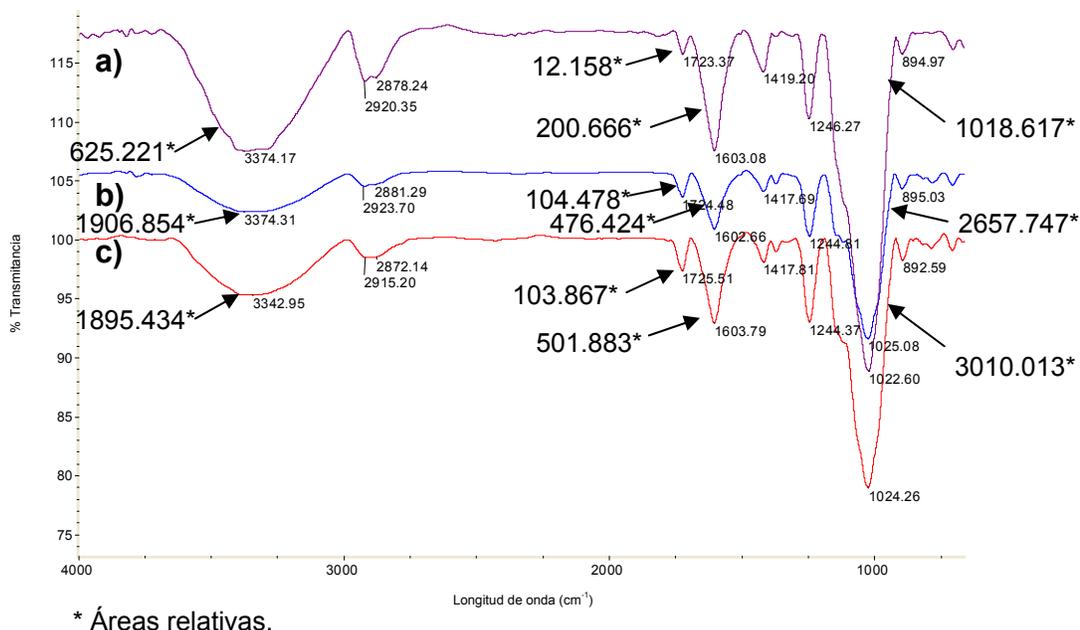


Figura 3.8 Variación de la concentración del entrecruzante de la muestra MG/KG/HEC1-C1, a) C1, b) C2 y c) C3.

Los pesos moleculares de la hidroxietilcelulosa se variaron en los xerogeles preparados con goma de mezquite y se muestran en la figura 3.9, donde se aprecia la similitud de los tres diferentes espectros utilizando los pesos moleculares empleados en la elaboración de los xerogeles, se fijó la concentración tanto de iniciador como de entrecruzante, C1C3 respectivamente, y se tienen los siguientes grupos característicos, a los $3288.14\text{-}3360.10\text{ cm}^{-1}$ se encuentra un pico ancho correspondiente a un estiramiento del grupo hidroxilo (OH's), en la región de los 2921.22 y 2850.80 cm^{-1} se observan dos picos de pequeña intensidad angostos característicos a estiramientos de los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) y metilenos ($-\text{CH}_2-$), a los $1602.63\text{-}1603.54\text{ cm}^{-1}$ se tiene la presencia de un estiramiento simétrico del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y por último el pico de gran longitud que aparece a los $1022.76\text{-}1025.08\text{ cm}^{-1}$ es de estiramientos C-O, todos estos picos son característicos de los materiales preparados con goma de mezquite. El efecto nuevamente se reflejó en la figura 3.9 con valores similares de hinchamiento en las tres muestras ($3,334.3$, $3,309.0$ y $3,059.6\%$ respectivamente), la que más agua absorbió fue la que se mostró en la figura 3.9 a), donde se logro el equilibrio entre el grupo hidroxilo y el grupo aldehído.

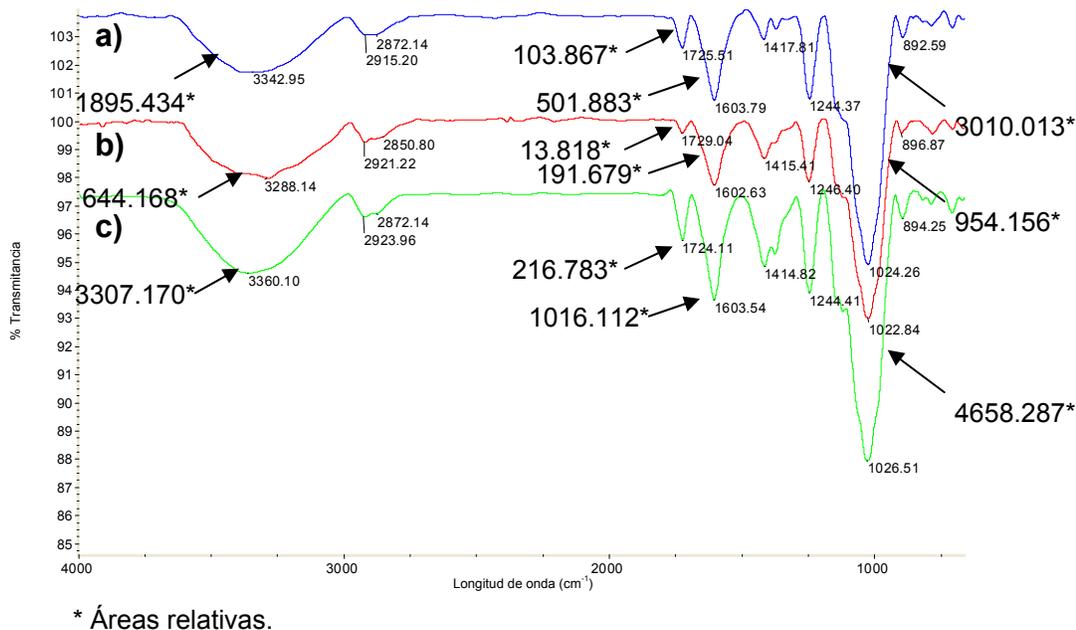


Figura 3.9 Variación del peso molecular de la hidroxietilcelulosa de la muestra MG/KG/ a) HEC1, b) HEC2 y c) HEC3-C1C3.

La figura 3.10 muestra los espectros infrarrojos de la muestra preparada con goma xantana, en estos la concentración del iniciador fue diferente y se mantuvieron fijos la concentración del entrecruzante (C2) y el peso molecular de la HEC (90,000), en estos espectros se tienen los siguientes grupos funcionales característicos: en la región de los $3312.50\text{-}3385.12\text{ cm}^{-1}$ un pico de gran amplitud, el cual es atribuido a estiramientos del grupo hidroxilo (OH's) presente en el material, seguido de este tenemos dos pequeños picos angostos cerca de los 2905.67 , 2883.83 cm^{-1} los cuales pertenecen a estiramientos de los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) y metilenos ($-\text{CH}_2-$), a los $1603.25\text{-}1604.22\text{ cm}^{-1}$ se localiza un pico correspondiente a estiramientos asimétricos del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y la banda intensa debida a estiramientos del enlace $\text{C}-\text{O}$ se encuentra en la región de los $1020.97\text{-}1025.79\text{ cm}^{-1}$, todos estos picos son característicos del sistema antes mencionado. Conforme se incrementa la concentración del iniciador, el valor del área relativa correspondiente al grupo hidroxilo disminuye, al igual que la del grupo aldehído, debido a que el iniciador aportó un mayor número de cargas al sistema y actuó de modo contrario a lo que se esperaba, porque para un valor alto de concentración era de esperarse una presencia electronegativa mayor del grupo hidroxilo y ocurrió lo contrario.

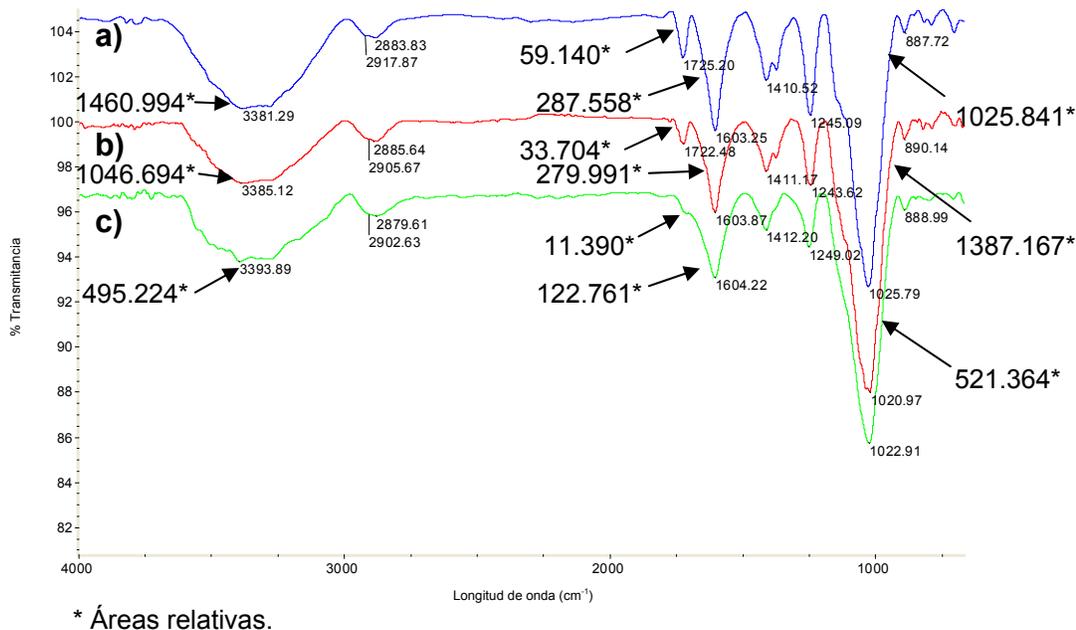


Figura 3.10 Variación de la concentración del iniciador de la muestra XG/KG/HEC1- a) C1, b) C2 y c) C3C2.

Estos tres espectros infrarrojos que se muestran en la figura 3.12 corresponden a los xerogeles preparados con goma xantana, pero variando el peso molecular de la HEC y manteniendo fijas la concentración tanto del iniciador (C1) como del entrecruzante (C3) usados en este sistema, presentan una gran similitud entre ellos y tienen en común los siguientes picos: en la región entre los 3273.25-3322.89 cm^{-1} un pico de gran amplitud, el cual es atribuido a un estiramiento del grupo hidroxilo (OH's) presente en el material, seguido de este tenemos dos pequeños picos angostos cerca de los 2914.82, 2866.05 cm^{-1} los cuales pertenecen a estiramientos de los grupos metilos (-CH₃) y metilenos (-CH₂-) respectivamente, a los 1604.20-1606.10 cm^{-1} se localiza un pico correspondiente a estiramientos simétricos del grupo carbonilo (C=O) y el pico de gran intensidad se atribuye al estiramiento del enlace C-O se encuentra en la región de entre los 1022.97-1025.38 cm^{-1} , siendo todos estos picos característicos del xerogel elaborado principalmente con goma xantana. Con estas muestras el efecto que presentaron los xerogeles es que la figura 3.12 **b)** es la que logró el alto porcentaje de hinchamiento de 10,271.8%, debido a que su área relativa del grupo aldehído fue menor (7.806) y la del grupo hidroxilo fue mayor (1448.534), favoreciendo el alto porcentaje que mostró.

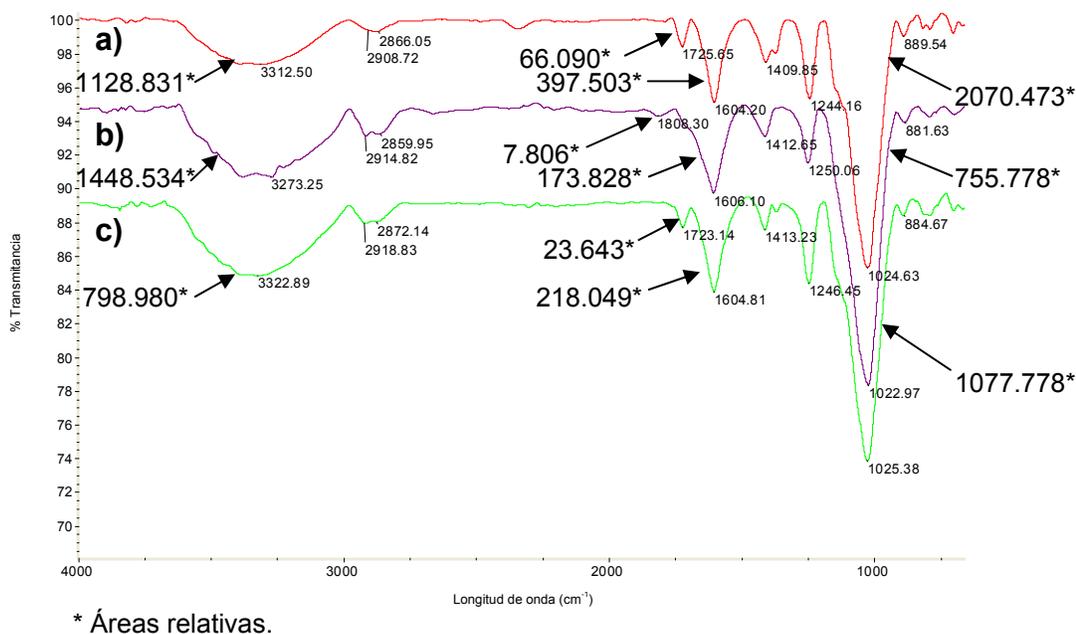


Figura 3.12 Variación del peso molecular de la hidroxietilcelulosa de la muestra XG/KG/ a) HEC1, b) HEC2 y c) HEC3-C1C3.

3.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La historia previa de una muestra afecta la medición de la T_g , a menos que la “memoria” del material sea borrada calentándolo por encima de la transición. La muestra se calienta por encima de donde se espera la T_g , enfriada a la temperatura original y recalentada a lo largo de un perfil de temperatura para encontrar la temperatura de transición vítrea del material con una historia mínima. Se puede deducir alguna información del primer calentamiento, incluyendo las tensiones residuales en el material, la presencia de los diluyentes bajo ebullición, etc. (Brandrup y col., 1999). Es por este motivo que es de suma importancia realizar dos barridos a las muestras, para borrar cualquier indicio de su historia previa y que esta no afecte al momento de interpretar los datos obtenidos. La figura 3.13, presenta los termogramas obtenidos después de la caracterización de las muestras mediante la técnica de DSC, en esta figura se observan dos termogramas del xerogel elaborado con goma de mezquite, el primero de ellos (figura 3.13 **a**) corresponde al primer barrido de la muestra el cual se realizó con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. con un rango de 10 hasta 150°C, mostrándose la T_g a los 85.89°C, el otro termograma que se muestra corresponde al segundo barrido de esta misma muestra (figura 3.13 **b**), la velocidad que se utilizó fue de 10°C/min. teniendo un rango de 10 hasta 300°C, en este barrido la T_g del material aparece a los 123.01°C, se observa en ambos casos la aparición de una sola y amplia temperatura de transición vítrea lo que nos indica la formación de una sola matriz polimérica.

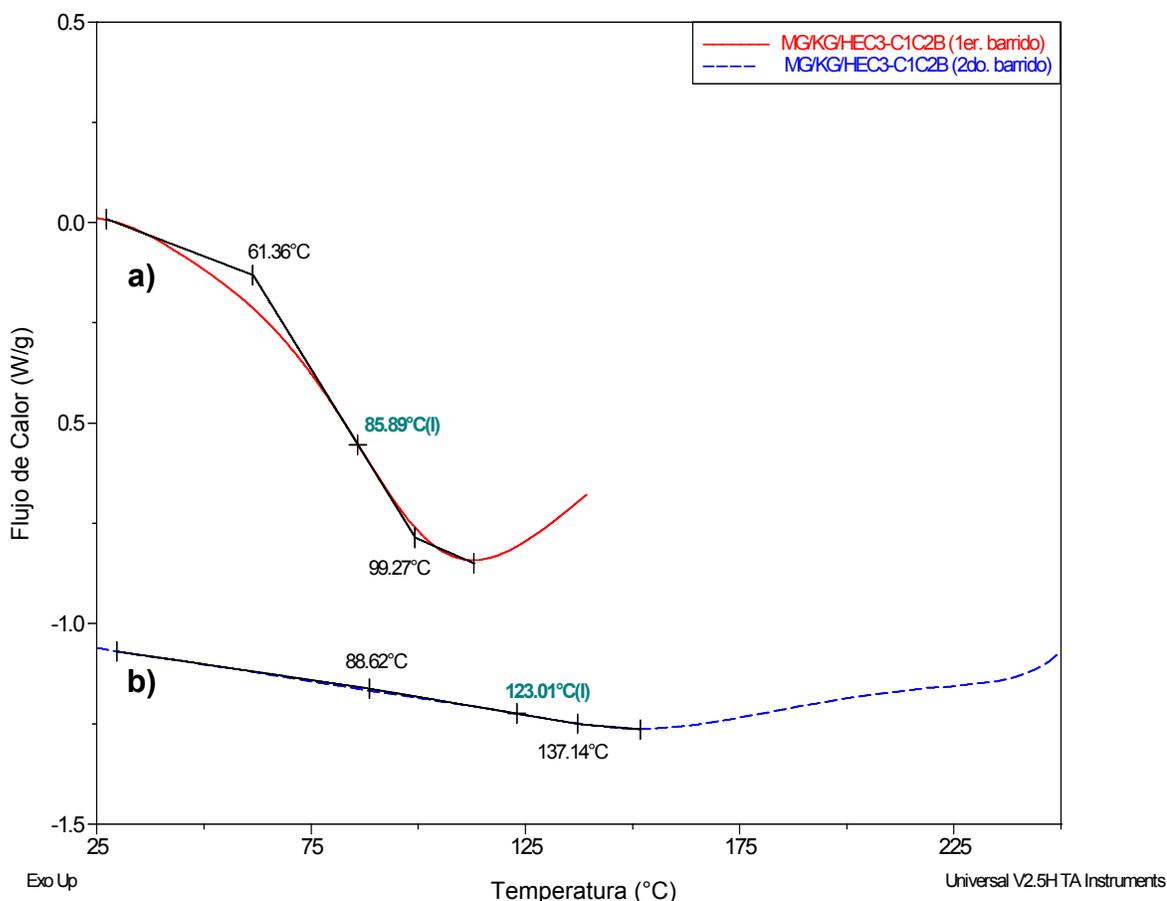


Figura 3.13 Termogramas del **a)** primer y **b)** segundo barrido del xerogel preparado con goma de mezquite (relación 30/60/10, con la concentración 1 de iniciador y la concentración 2 de entrecruzante).

En la figura 3.14 se observan dos termogramas los cuales corresponden al xerogel preparado con goma xantana, siendo el primero de ellos el del primer barrido del material (figura 3.14 **a)**), las condiciones que se utilizaron fueron: una velocidad de calentamiento de 20°C/min. con un rango de 10 hasta 150°C, se muestra la aparición de la T_g a los 59.06°C, el segundo barrido se aprecia en el otro termograma que se muestra en esta figura (véase figura 3.14 **b)**), se necesitó una velocidad de 10°C/min. teniendo un rango de 10 hasta 300°C, en este barrido la T_g del material

aparece a los 80.38°C, nuevamente se aprecia en ambos barridos la aparición de una sola y amplia T_g , indicando la formación de una sola matriz polimérica presente en el xerogel obtenido.

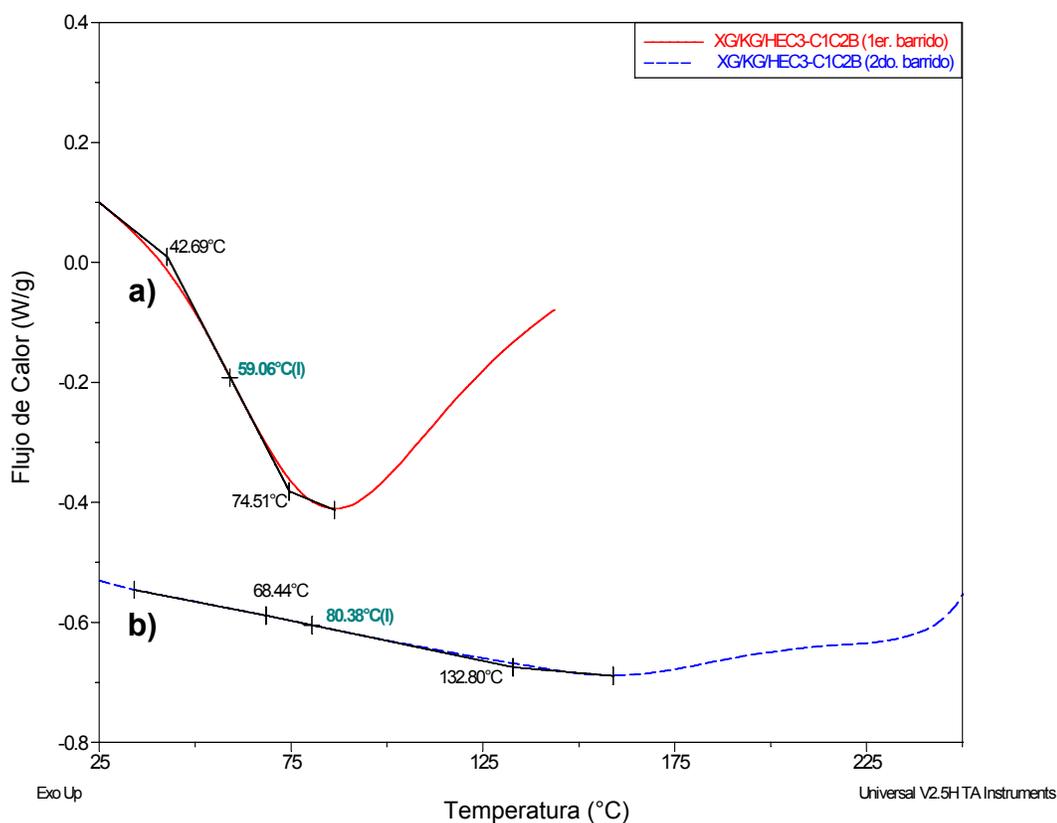


Figura 3.14 Termogramas del **a)** primer y **b)** segundo barrido del xerogel preparado con goma xantana (relación 30/60/10, con la concentración 1 de iniciador y la concentración 2 de entrecruzante).

En ambas figuras (véase figuras 3.13 y 3.14) se observa como aumenta la T_g del primer al segundo barrido, esto es debido a que en el primer barrido se borra el mayor historial térmico posible, logrando un mejor acomodo de las moléculas y existiendo un relajamiento de las mismas.

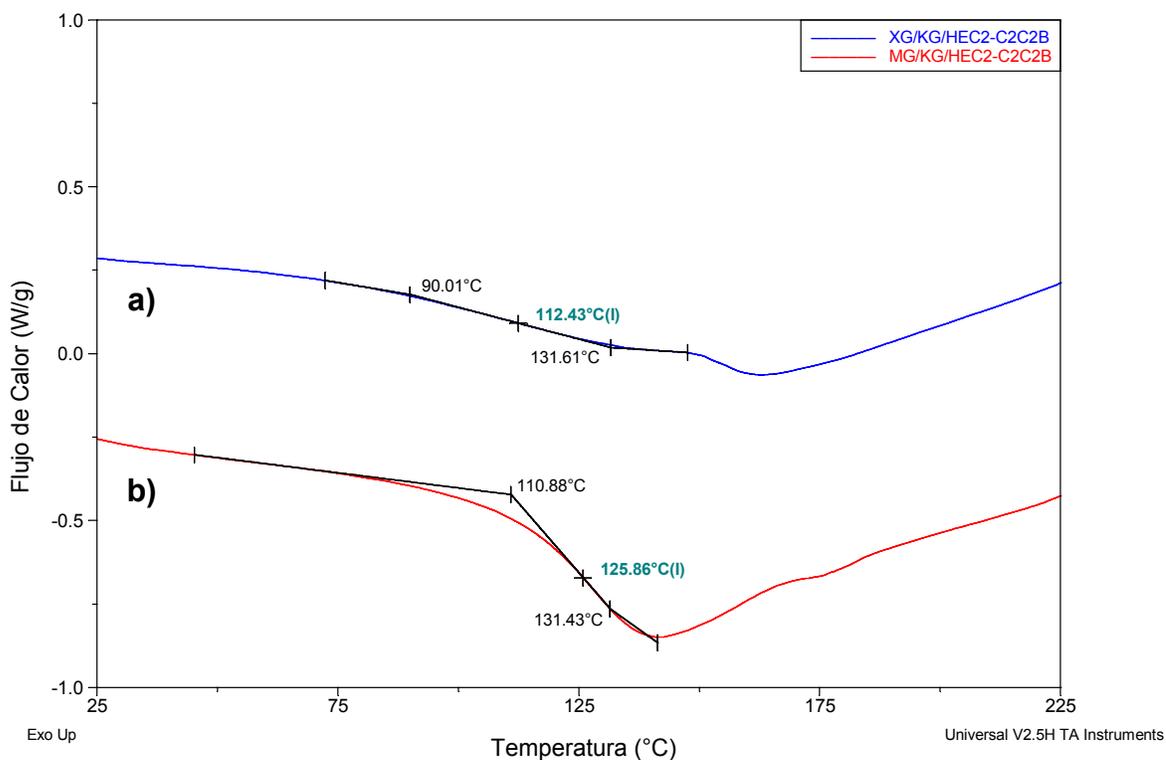


Figura 3.15 Comparación de los termogramas de los xerogeles preparados con a) goma xantana y b) con goma de mezquite (relación 30/60/10, concentración 2 para ambos iniciador y entrecruzante).

En cuanto a la T_g de 125.86°C obtenida para el xerogel de goma de mezquite comparándola con la de 112.43°C del xerogel de goma xantana (ver figura 3.15), se muestra una marcada diferencia del primero, esto nos indica que el xerogel de goma de mezquite se encuentra más entrecruzado químicamente, por el desplazamiento que existe de la T_g en comparación con la T_g obtenida en el xerogel de goma xantana. Existiendo en ese material un mayor enmarañamiento entre sus cadenas, lo que dificulta la entrada de las moléculas de agua en la matriz polimérica y por consiguiente se presenta un menor hinchamiento del mismo (4,171.5%), esto se ve reflejado en las pruebas de hinchamiento a las que se sometieron estos materiales, donde se aprecia claramente como absorbe más cantidad de agua el xerogel a base de goma xantana (7,804.9%) que el elaborado con goma de mezquite.

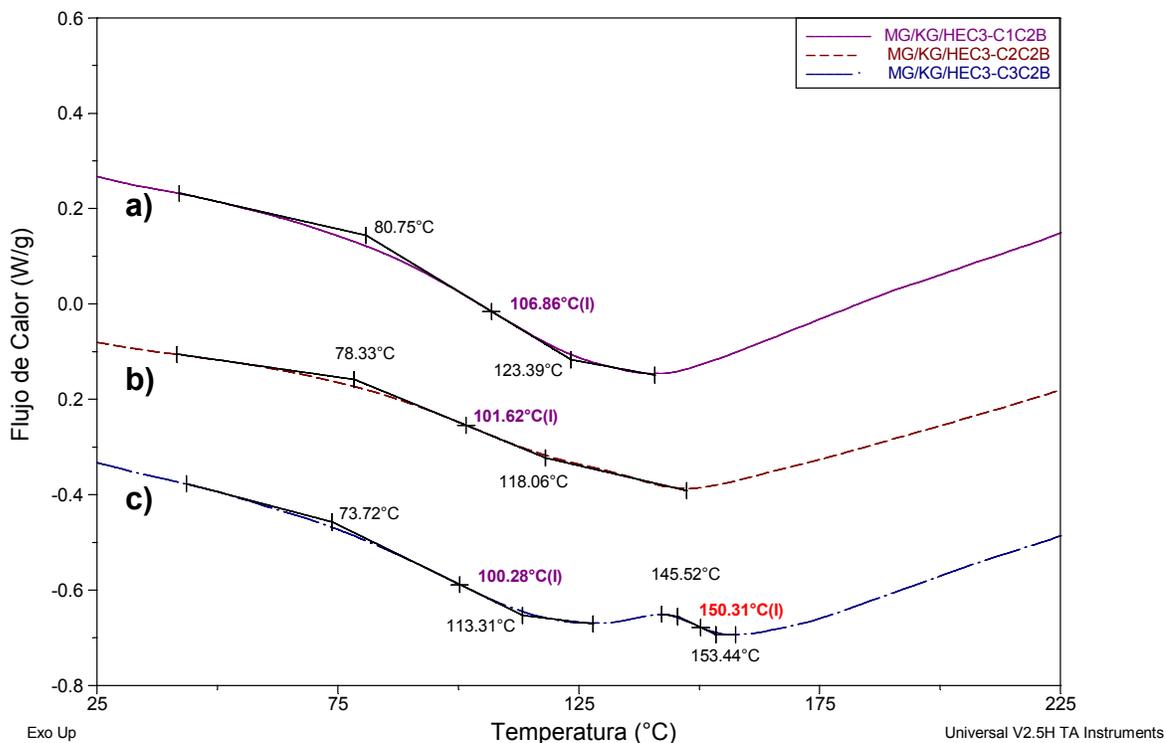


Figura 3.16 Termograma de los xerogeles elaborados con goma de mezquite (MG), para las tres concentraciones de iniciador utilizadas **(a)** baja, **(b)** media y **(c)** alta).

En la figura 3.16 se muestran los tres diferentes termogramas del xerogel preparado con goma de mezquite, a diferentes concentraciones de iniciador y manteniendo fijas la del entrecruzante (C2) y el peso molecular de la HEC (1,300,000), de ellos podemos comentar los valores que se obtuvieron de su T_g , como se observa para la concentración baja del iniciador tenemos un valor de 106.86°C , para un valor medio es de 101.62°C y con el alto es de 100.28°C ; estos tres valores están relativamente cercanos lo cual es de esperarse ya que el efecto es más marcado cuando se varia el entrecruzante, pero para este caso en particular, a concentraciones bajas de iniciador el entrecruzamiento que existe en el material es mayor que a concentraciones altas debido a la disminución que se presenta en los tres termogramas. En la figura 3.16 c) muestra una temperatura de relajación la cual

aparece a los 150.31°C , estas temperaturas regularmente (aunque en ocasiones no) aparecen en los sistemas que son completamente naturales.

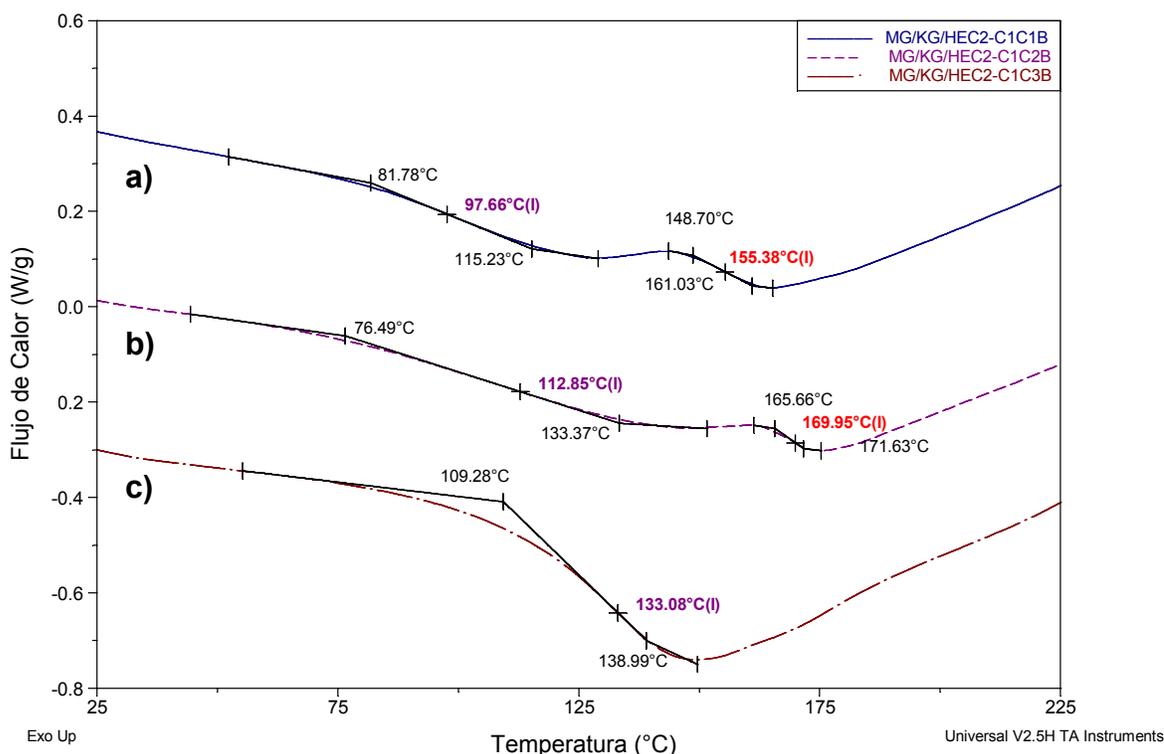


Figura 3.17 Termograma de los xerogeles elaborados con goma de mezquite (MG), para las tres concentraciones de entrecruzante utilizadas **(a)** baja, **(b)** media y **(c)** alta.

En la figura 3.17 se observan tres termogramas característicos del xerogel preparado con goma de mezquite, evaluando el efecto de la concentración del entrecruzante y manteniendo fijos los valores tanto del iniciador (C1) como del peso molecular de la HEC (720,000). Los valores de la T_g aparecen para una concentración baja a los 97.66°C , para un valor medio es de 112.85°C , mientras que para un valor alto es 133.08°C , observando claramente el efecto del entrecruzante conforme se aumenta la concentración del mismo, lo que nos indica que se tiene un xerogel con mayor rigidez y por lo tanto se encuentra más entrecruzado, por los valores de la T_g los cuales tienden a aumentar. También se presentan temperaturas de relajación en la figura 3.17 **a)** y **b)** cuyos valores son de 155.38 y 169.95°C

respectivamente, no observándose cuando es una concentración alta de entrecruzante, mostrando la misma tendencia a incrementar como sucede con la T_g .

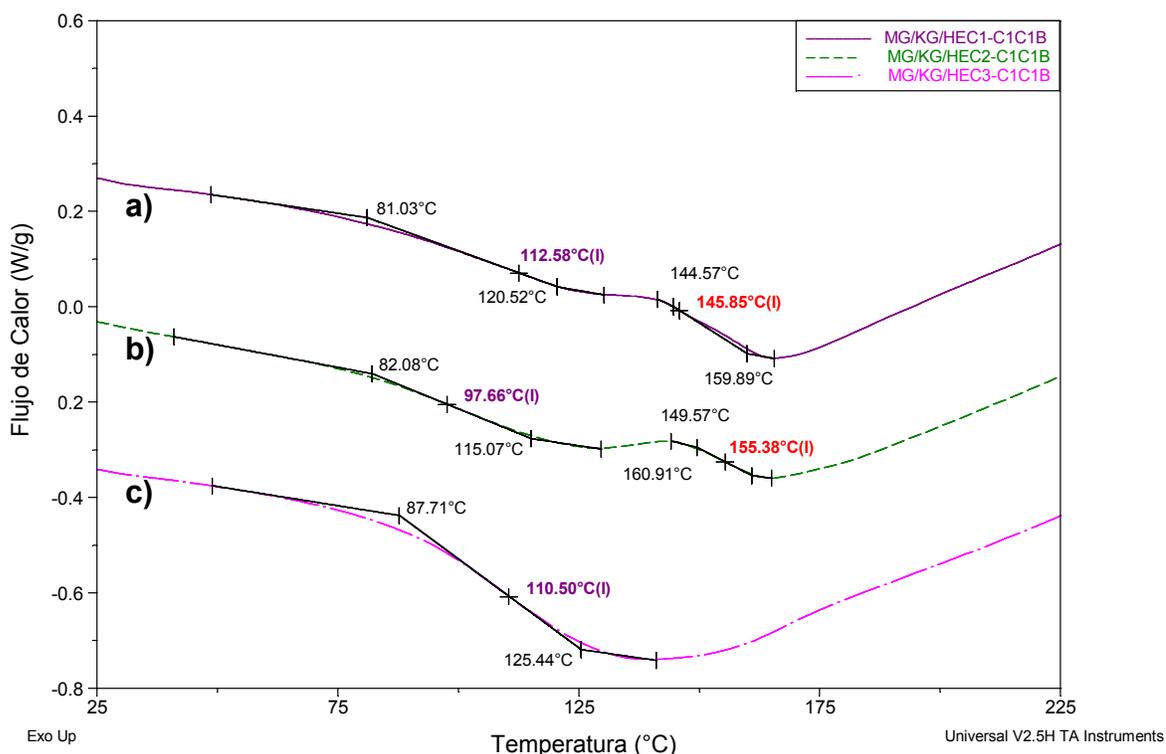


Figura 3.18 Termograma de los xerogeles elaborados con goma de mezquite (MG), para los tres pesos moleculares de la hidroxietilcelulosa utilizadas (a) bajo, b) medio y c) alto).

En la figura anterior (figura 3.18) se presentan tres termogramas del xerogel preparado con goma de mezquite, variando la concentración del peso molecular de la HEC y dejando fijos las concentraciones de iniciador y de entrecruzante (C1 en ambos casos), encontrando los valores de la T_g para una concentración baja de 112.58°C, para una media es de 97.66°C, mientras que para un valor alto del peso molecular de la HEC es de 110.50°C, el efecto al igual que en la gráfica anterior (figura 3.17) también es marcado, indicándonos que a pesos moleculares de 90,000 y de 1,300,000 es de esperarse un material más rígido y con un mayor entrecruzamiento, mientras que para un peso de 720,000 el xerogel es más flexible,

más amorfo, presenta cadenas cortas y por lo tanto existe un menor entrecruzamiento. Se muestran dos temperaturas de relajación en la figura 3.18 a) y b) los cuales son de 145.85 y 155.38°C respectivamente, mostrando una tendencia a aumentar lo cual es diferente si las comparamos con las T_g obtenidas.

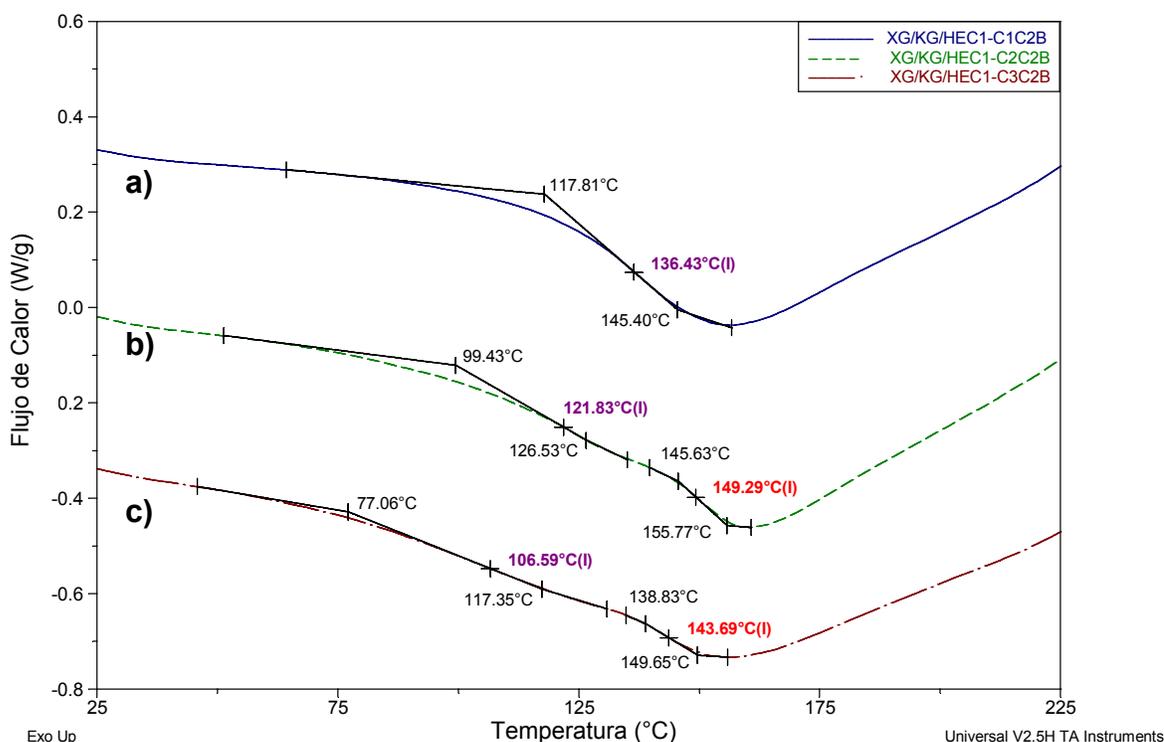


Figura 3.19 Termograma de los xerogeles elaborados con goma xantana (XG), para las tres concentraciones de iniciador utilizadas (a) baja, b) media y c) alta).

La figura 3.19 muestra los tres termogramas de los xerogeles preparados con goma xantana, variando la concentración del iniciador y conservando fijas la del entrecruzante (C2) y el peso molecular de la HEC (90,000), observando el marcado efecto de la concentración del iniciador ya que a medida que está aumenta la T_g disminuye, siendo sus valores los siguientes: para bajas concentraciones la T_g es 136.43°C, para una media es de 121.83°C y por último para un valor alto es 106.59°C, en donde tenemos que a bajas concentraciones tenemos un xerogel más

rígido y con un mayor entrecruzamiento, el caso contrario se tiene cuando la T_g se desplaza hacia el lado izquierdo como sucede con las concentraciones media y alta de iniciador. Aparecen temperaturas de relajación en la figura 3.19 **b)** y **c)** siendo sus valores de 149.29 y 143.69°C respectivamente, estas presentan la misma tendencia que la T_g a disminuir conforme aumenta la concentración del iniciador.

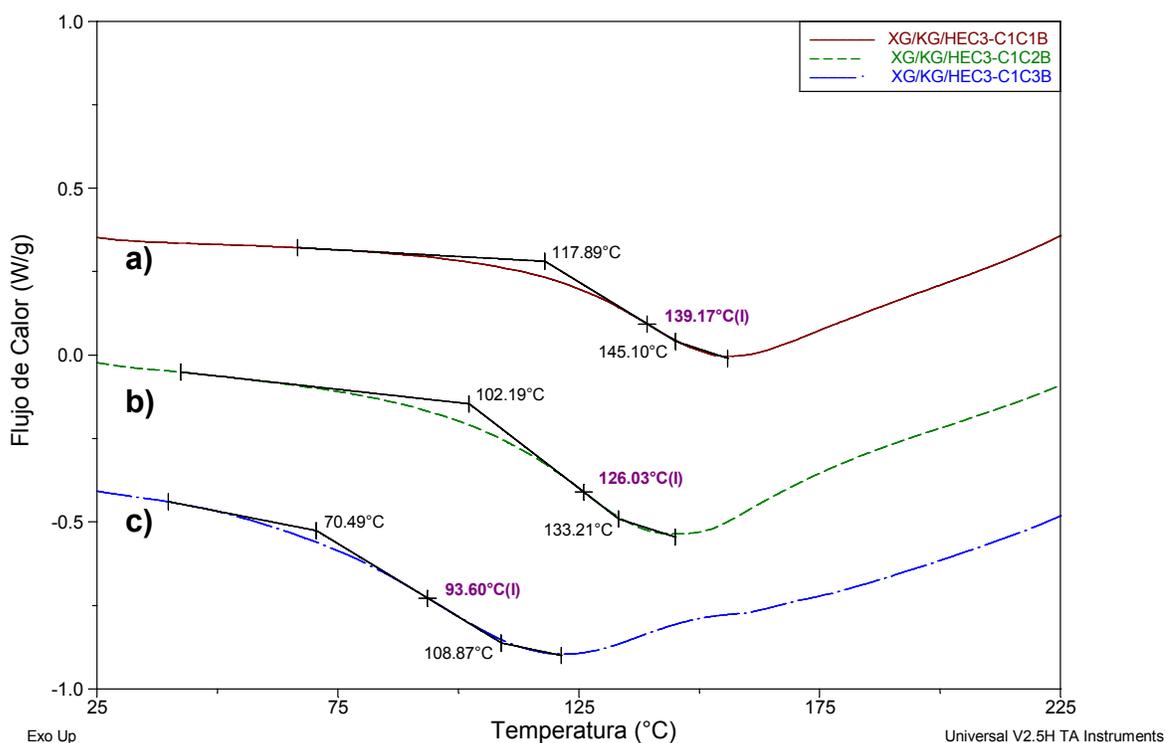


Figura 3.20 Termograma de los xerogeles elaborados con goma xantana (XG), para las tres concentraciones de entrecruzante utilizadas **(a)** baja, **(b)** media y **(c)** alta).

La figura 3.20 presenta tres termogramas característicos de los xerogeles preparados con goma xantana, observando el efecto de la concentración del entrecruzante y manteniendo fijas la del iniciador (C1) y el peso molecular de la HEC (1,300,000); los valores de la T_g aparecen para una concentración baja a los 139.17°C, para un valor medio es de 126.03°C, mientras que para un valor alto es 93.60°C, observando claramente el efecto del entrecruzante, conforme se aumenta su concentración el valor de la T_g disminuye, lo que nos indica que se tiene un

xerogel con menor rigidez y por lo tanto se encuentra menos entrecruzado, esto se debe a que en estos xerogeles la estructura molecular se encuentra más abierta (véase sección 3.2), es más difícil que el entrecruzante encuentre puntos de unión, y que de esta manera ramifique al xerogel o lo entrecruce, esto es por la naturaleza de la goma xantana en comparación con la goma de mezquite.

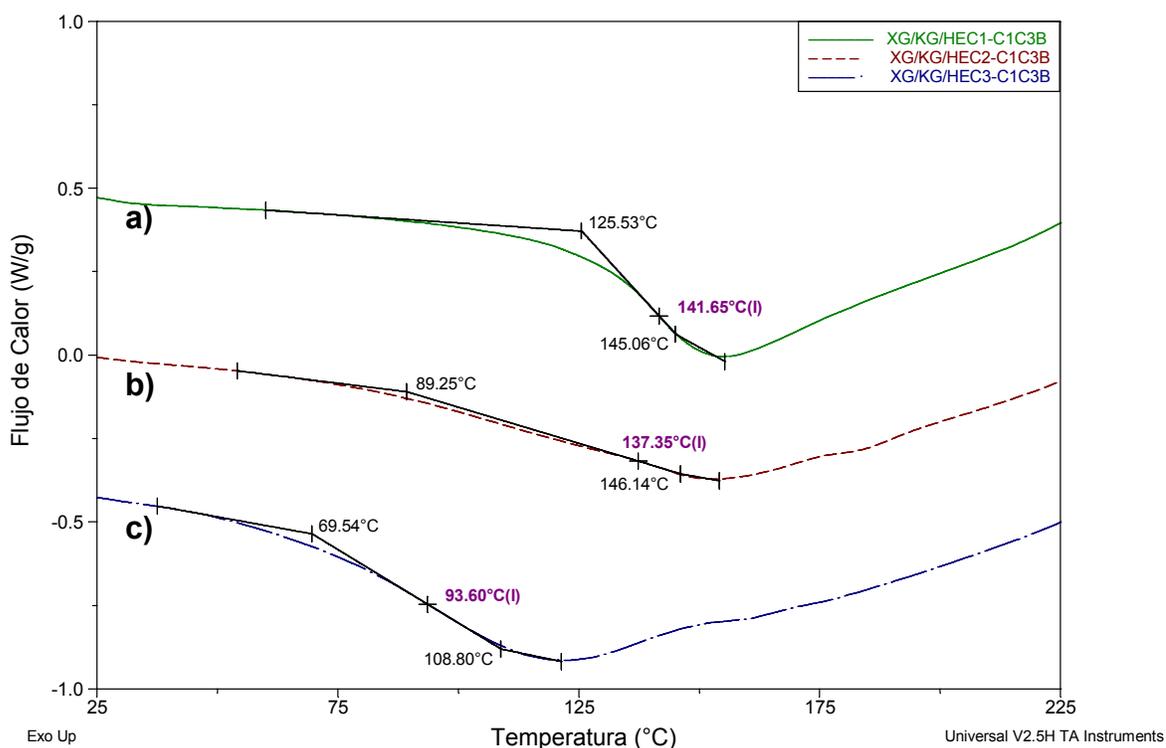


Figura 3.21 Termograma de los xerogeles elaborados con goma xantana (XG), para los tres pesos moleculares utilizados (a) bajo, b) medio y c) alto).

En la figura anterior (figura 3.21) se presentan tres termogramas del xerogel preparado con goma xantana, variando la concentración del peso molecular de la HEC y dejando fijos las concentraciones de iniciador y de entrecruzante (C1 en ambos casos), encontrando los valores de la T_g para una concentración baja de 141.65°C, para una media es de 137.35°C, mientras que para un valor alto del peso molecular de la HEC es de 93.60°C, el efecto se aprecia claramente al igual que en la gráfica anterior (figura 3.20), indicándonos que a altos pesos moleculares de

720,000 y de 1,300,000 (con concentraciones bajas de iniciador y entrecruzante) es de esperarse un material menos rígido, más flexible, con cadenas cortas y con un menor grado de entrecruzamiento, mientras que para un peso pequeño de 90,000 el xerogel es más rígido, presenta cadenas largas y por lo tanto existe un mayor entrecruzamiento.

En la tabla 3.3 se presentan los diferentes valores obtenidos de las temperaturas de transición vítrea, obtenidas para los materiales que se tienen caracterizados. El material que se encuentra más entrecruzado de los preparados con goma de mezquite es MG/KG/HEC2-C1C3 con una T_g de 133.08°C y un valor de hinchamiento de 3,309%, mientras que para el elaborado con goma xantana es XG/KG/HEC1-C1C3 con una T_g de 141.65°C y un valor de hinchamiento de 8,849.4%, ya que son las muestras que tienen el valor más grande de la T_g .

Tabla 3.3 Temperaturas de transición vítrea de los xerogeles preparados tanto con goma de mezquite como con goma xantana.

M_w HEC	Entrecruzante → Iniciador ↓	Goma de Mezquite (MG)			Goma Xantana (XG)		
		C1	C2	C3	C1	C2	C3
HEC1 90,000	C1	112.58	94.26	96.25	125.27	136.43	141.65
	C2	-	106.43	-	-	120.95	-
	C3	-	112.81	-	-	106.59	-
HEC2 720,000	C1	97.66	112.85	133.08	115.24	90.46	138.21
	C2	-	125.86	-	-	112.43	-
	C3	109.07	131.75	-	110.11	138.58	-
HEC3 1,300,000	C1	110.50	106.86	117.65	139.17	126.03	93.60
	C2	-	101.62	-	-	101.87	-
	C3	-	100.28	-	-	143.82	-

* C1 = 20%, C2 = 25%, C3 = 30%; Iniciador = NaOH; Entrecruzante = GA.

3.3.3 Análisis Elemental (CHNS)

Esta técnica es imprescindible para la determinación de la pureza de una muestra y por tanto es necesario, que esta, este libre de disolventes e impurezas que

variarían los porcentajes teóricos de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Es además útil para confirmar la fórmula molecular de un compuesto, información que es útil para el resto de las técnicas de caracterización. Los resultados del análisis elemental se muestran en la tabla 3.4, en donde se observan las tres relaciones utilizadas inicialmente (A, B y C) con diferentes concentraciones tanto de iniciador (% I) como de entrecruzante (% E). En ella se observó que todas las muestras se encuentran constituidas por carbono, hidrógeno y nitrógeno. La única muestra que realmente se utilizó para tener una idea de su composición, es la correspondiente a la relación B, la cual se empleó para llevar a cabo la síntesis de los xerogeles.

Tabla 3.4 Resultados del análisis elemental de los xerogeles preparados tanto con goma de mezquite como con goma xantana.

RELACIÓN	MUESTRA	% I*	% E*	% C	% H	% N
A (60/10/30)	MG/KG/HEC2	C1	C1	88.46	6.36	5.18
C (10/30/60)	MG/KG/HEC2	C1	C1	39.00	9.34	51.65
C (10/30/60)	MG/KG/HEC2	C2	C1	54.17	1.80	44.02
B (30/60/10)	XG/KG/HEC2	C1	C1	46.87	2.44	50.68
C (10/30/60)	XG/KG/HEC2	C1	C1	38.59	14.06	47.35
C (10/30/60)	XG/KG/CMC	C1	C1	59.05	4.23	36.71

* C1 = 20%, C2 = 25%; Iniciador = NaOH; Entrecruzante = GA.

3.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En la figura 3.22, se observa la micrografía del aspecto de la superficie del xerogel elaborado con goma de mezquite, correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3-C3C1B la cual alcanza un hinchamiento de 7,326%, mostrando una superficie poco irregular y con un gran número de poros de diferentes tamaños, su aspecto físico es bueno y esta muestra tiene un tamaño de poro no tan grande, en comparación con los del xerogel elaborado con goma xantana, como se observan más adelante en las figuras 3.24 y 3.25, los cuales son notablemente más grandes.

Está marcada diferencia se debe en gran parte al entrecruzamiento que existe en este material, ya que como se comentó anteriormente en la sección 3.3.2, tenemos un material muy entrecruzado (valores altos en su T_g y $n = 4.014 \times 10^{-9}$), lo que nos genera que tengamos un gran número de poros pequeños, una estructura mucho más cerrada y por tal motivo los valores en las pruebas de hinchamiento son menores (3,747.6%) en comparación con los del xerogel de goma xantana (9,599.4%).

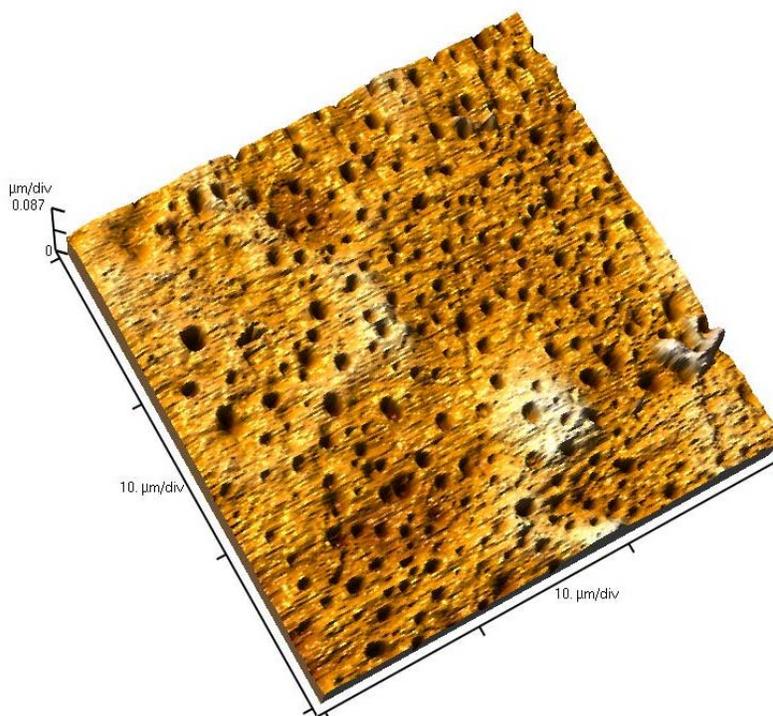


Figura 3.22 Micrografía del xerogel de goma de mezquite, correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3-C3C1B.

En la figura 3.23 se presenta la misma muestra elaborada con goma de mezquite correspondiente a la concentración alta de iniciador (C3), la concentración baja de entrecruzante (C1) y un peso molecular alto de la HEC3, con un acercamiento mayor en una sección del xerogel, se observó el espacio que hay entre los poros, teniendo un diámetro de poro promedio entre 700-790 nm, y un poro pequeño entre 204.5 nm.

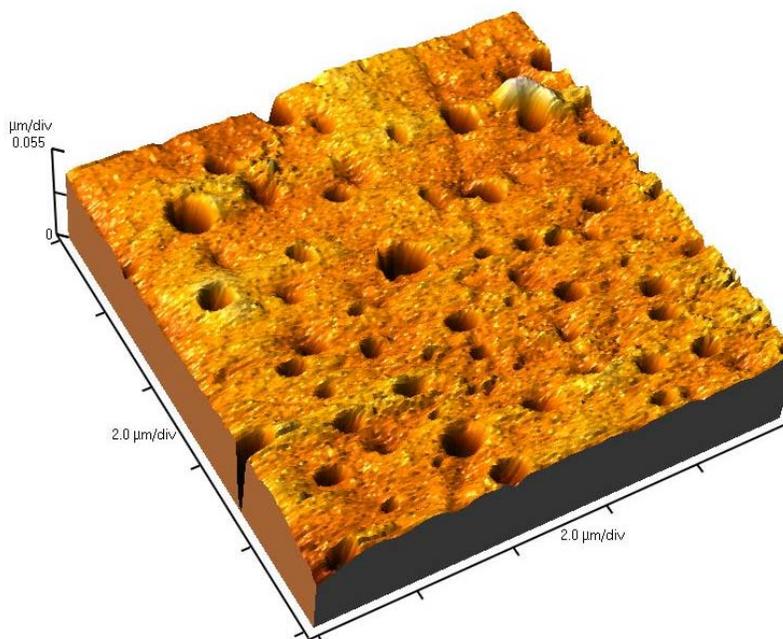


Figura 3.23 Acercamiento del xerogel de goma de mezquite, correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3-C3C1B.

Las figuras 3.24 y 3.25 corresponden a la muestra del xerogel elaborado con goma xantana cuya muestra es la XG/KG/HEC1-C2C3B, correspondiente a la concentración intermedia de iniciador (C2), la concentración alta de entrecruzante (C3) y el peso molecular bajo de la HEC1, apreciándose la gran diferencia en el tamaño del poro en comparación con el xerogel de goma de mezquite, la superficie de este material es mucho más irregular que el anterior y tiene demasiadas burbujas, presentando un tamaño de poro entre 1.229 a 1.05 μm , mientras que el tamaño de su poro pequeño se encuentra entre 299.9 - 500 nm y alcanza un alto valor en su grado de hinchamiento de 9,599.4%.

Se aprecia la formación de relieves de diferentes tamaños especialmente en ésta muestra (muy marcados en la figura 3.25), esto se debió la gran cantidad de burbujas que se generan en su síntesis, característico de los xerogeles elaborados con goma xantana debido a que tiene la particularidad de formar emulsiones.

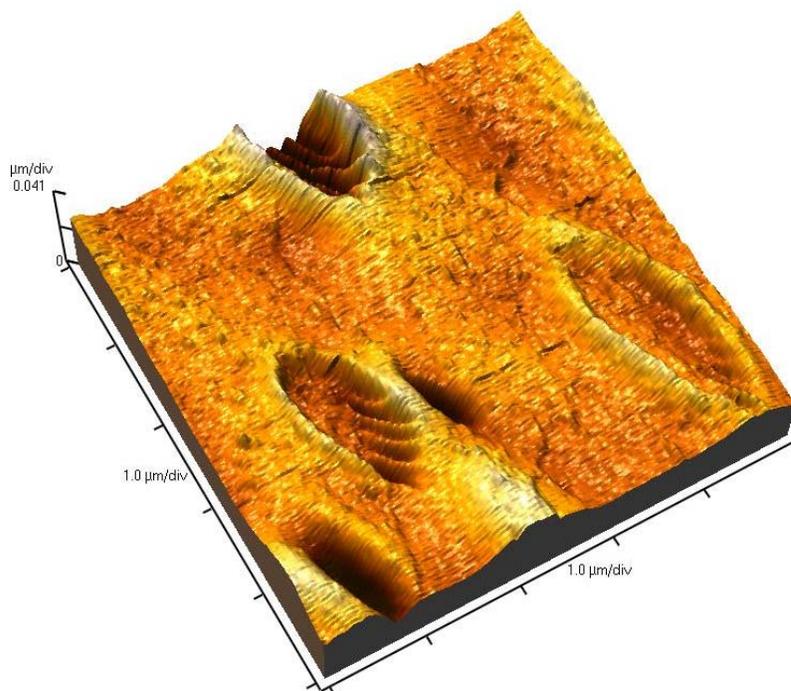


Figura 3.24 Micrografía del xerogel de goma xantana, correspondiente a la muestra XG/KG/HEC1-C2C3B.

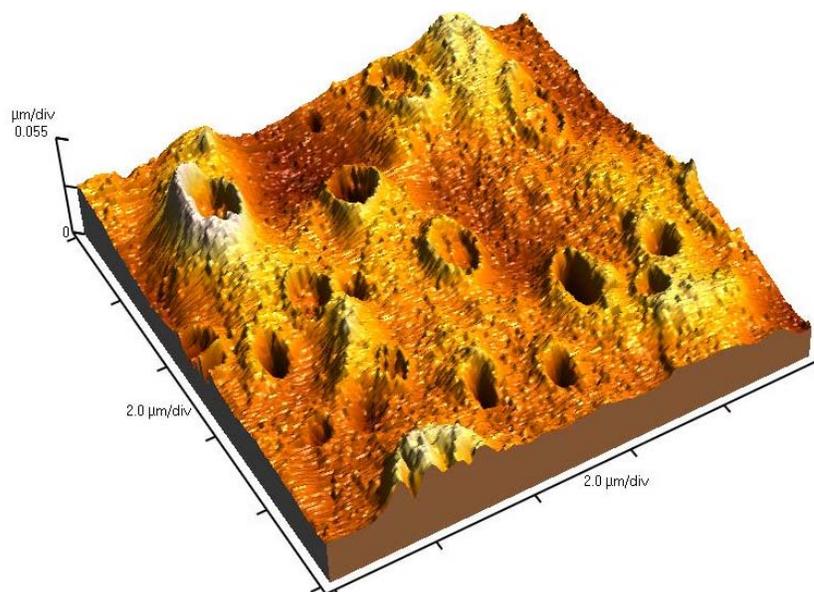


Figura 3.25 Acercamiento del xerogel de goma xantana, correspondiente a la muestra XG/KG/HEC1-C2C3B.

3.3.5 Análisis de la morfología de los xerogeles mediante SEM

En la figura 3.26 se observan las micrografías de la superficie del xerogel elaborado con goma de mezquite, correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3-C2C2B, fue sintetizada utilizando las concentraciones intermedias (C2) tanto de iniciador como entrecruzante y con un alto peso molecular de la HEC3, se observó la morfología del xerogel con muy buena uniformidad en la superficie, mostrando solo algunos pequeños fragmentos probablemente de goma karaya e hidroxietilcelulosa que no alcanzaron a reaccionar (figura 3.26 a)), mientras que en las otras dos micrografías (figuras 3.26 b) y c)) se mostró la misma muestra con otros dos diferentes aumentos, se presentan pequeñas irregularidades en la superficie, correspondientes probablemente a la formación de burbujas al momento de secar la muestra, alcanza un valor en su grado de hinchamiento de 3,747.6%.

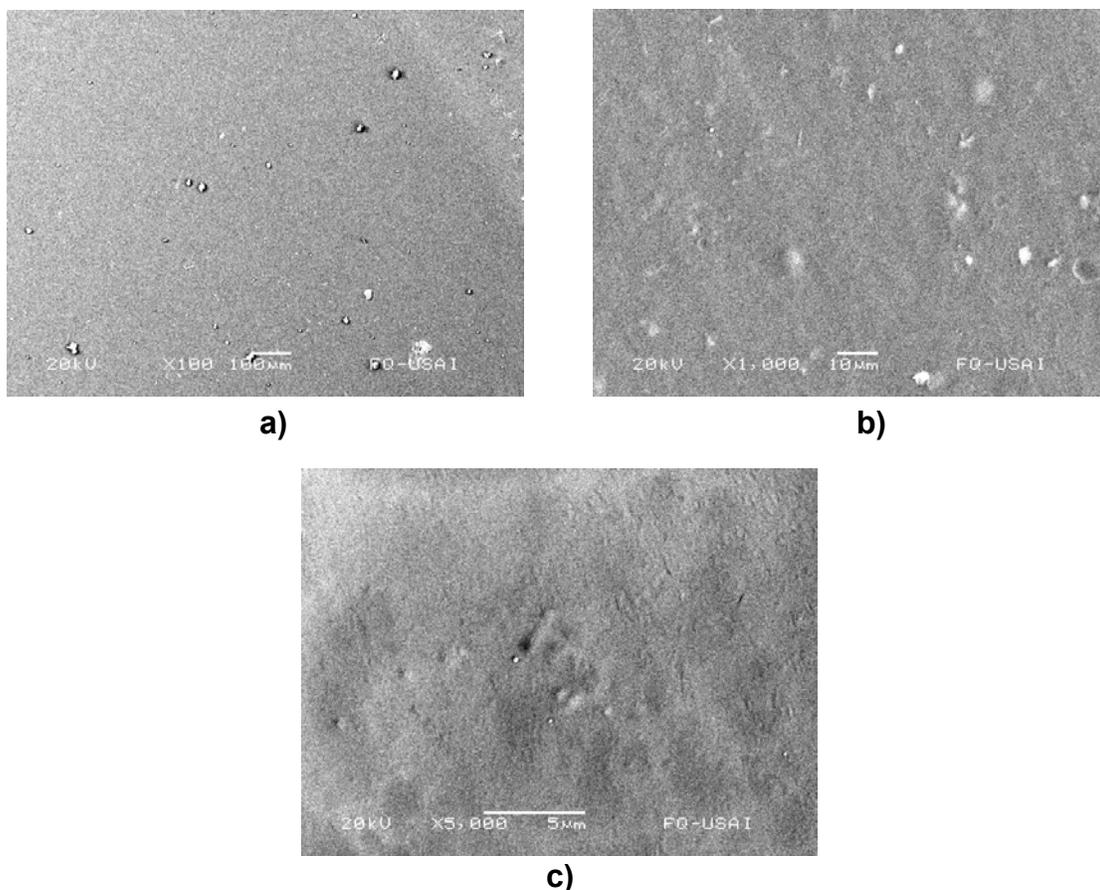


Figura 3.26 Micrografía del xerogel elaborado con goma de mezquite, correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3-C2C2B a) 100×, b) 1,000× y c) 5,000×.

La figura 3.27, corresponde a las micrografías de superficie a tres diferentes aumentos del xerogel elaborado con goma xantana, es la muestra XG/KG/HEC3-C2C2B, ésta corresponde a la concentración intermedia (C2) tanto de iniciador como de entrecruzante y a un alto peso molecular de la HEC3, la morfología que presenta este xerogel muestra zonas donde se observó la clara influencia de la goma xantana, ya que ella le proporciona al xerogel su aspecto característico, presentando partes con relieves, pliegues y zonas no homogéneas (figura 3.27 a)), con pequeños fragmentos de goma karaya e hidroxietilcelulosa sin reaccionar, mientras que en las otras dos micrografías se alcanza a apreciar mejor la superficie de este xerogel, mostrando algunos relieves, pliegues y pequeños canales presentes en el material, además de un alto valor en su grado de hinchamiento de 9,599.4%

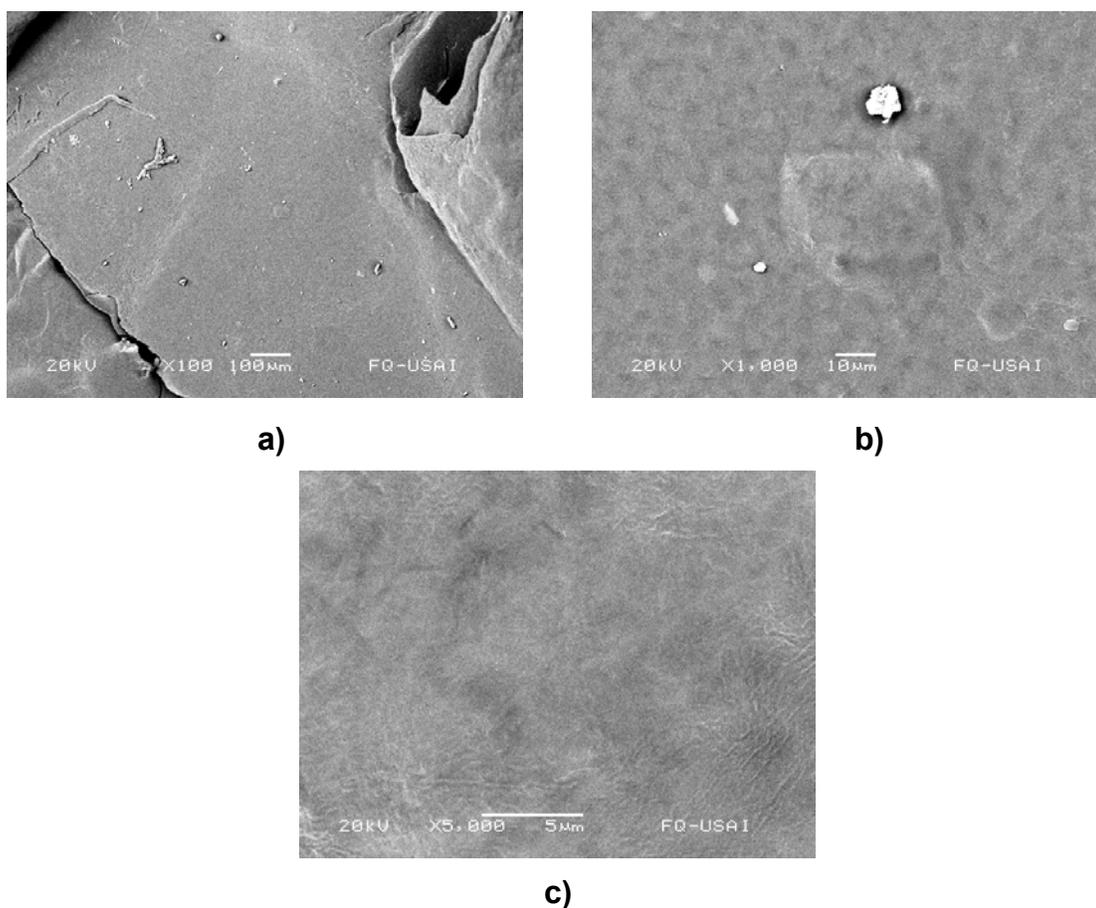


Figura 3.27 Micrografía del xerogel elaborado con goma xantana, correspondiente a la muestra XG/KG/HEC3-C2C2B a) 100×, b) 1,000× y c) 5,000×.

3.3.6 Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)

La forma en que se distribuyen en el espacio los átomos o moléculas de un material es determinante en sus propiedades macroscópicas. La estructura de las moléculas se fundamenta en los enlaces químicos, que son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos. Como características generales de los sólidos amorfos, tenemos que los materiales en el estado sólido se clasifican en cristalinos, amorfos y semicristalinos. En los *cristalinos*, los átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos; formando estructuras tridimensionales periódicas, un ejemplo clásico son los metales y sus aleaciones. En los *amorfos*, no existe un ordenamiento periódico; el vidrio y algunos materiales plásticos como el poliestireno son los ejemplos más comunes. Los *semicristalinos* presentan una parte amorfa y otra cristalina, materiales plásticos como el polietileno y el polipropileno son ejemplos típicos. Desde un punto de vista estructural, los sólidos amorfos se clasifican según si están compuestos por redes tridimensionales no periódicas (vidrio), moléculas individuales de cadena larga (polímeros naturales y plásticos), u ordenaciones intermedias entre estos dos casos límite (cristales líquidos). La estructura amorfa carece de ordenamiento de largo alcance, es decir superior al tamaño de las moléculas o unidades repetitivas. Se asignó el término *amorfo* a esta estructura antes de que la difracción de rayos X mostrara que si existe un ordenamiento, pero es de corto alcance (Reyes y col., 2000).

En la figura 3.28 se observa el diagrama de rayos X del xerogel preparado con goma de mezquite, el cual tiene una estructura completamente amorfa mostrando solamente una curva difusa, lo que nos indica la ausencia de planos cristalográficos. Las protuberancias o lo que parecería ruido, las cuales aparecen a lo largo de la gráfica es indicativo de un ordenamiento de corto alcance, comportándose el material como un sólido amorfo real.

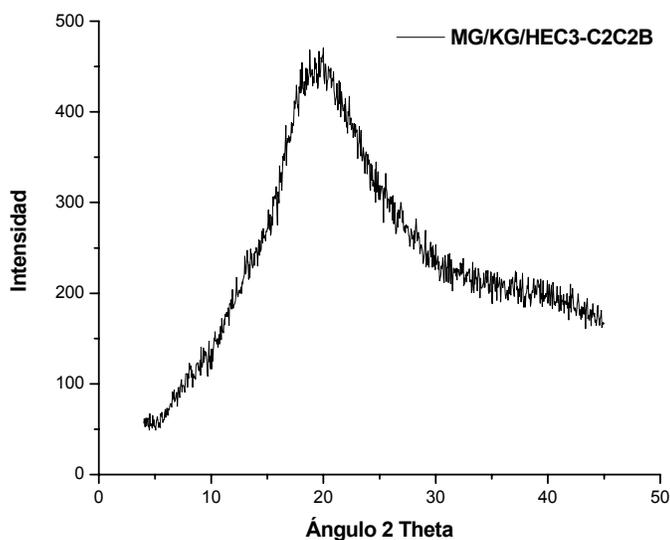


Figura 3.28 Diagrama de rayos X del xerogel preparado con goma de mezquite (MG), correspondiente a la muestra MG/KG/HEC3-C2C2B.

El diagrama de rayos X que se presenta en la figura 3.29, corresponde al xerogel preparado con goma xantana, este al igual que el observado en la figura 3.28 tiene una estructura completamente amorfa, muy similares entre si y se muestra una curva difusa en su totalidad, indicando la ausencia de planos cristalográficos. Al igual que en la anterior figura, las protuberancias o ruido que presenta es característico de un ordenamiento de corto alcance, comportándose el material como un sólido amorfo real.

Este análisis se realizó con la finalidad de conocer el tipo de estructura que se encuentra presente en el material, la cual de acuerdo a los resultados obtenidos, es completamente amorfa, ya que los xerogeles elaborados tanto con goma de mezquite como con xantana no presentaron zonas cristalinas, esto último debido a la ausencia de planos cristalográficos, como se observó en las figuras 3.28 y 3.29.

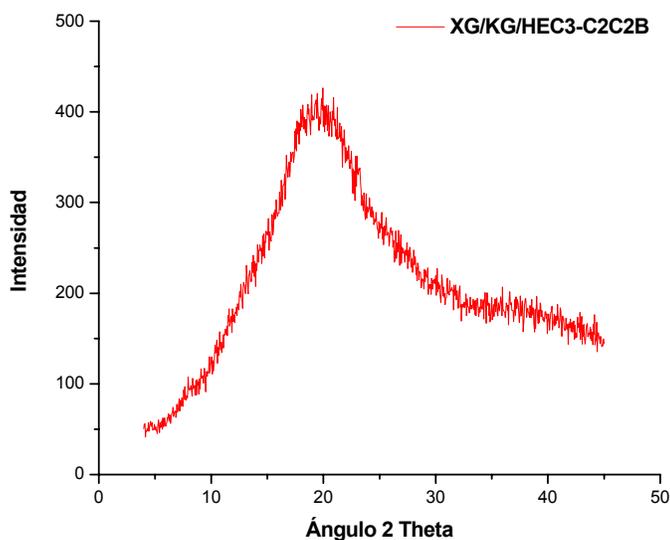


Figura 3.29 Diagrama de rayos X del xerogel preparado con goma xantana (XG), correspondiente a la muestra XG/KG/HEC3-C2C2B.

3.3.7 Medición del punto isoeléctrico y la densidad de carga de los hidrogeles

Los resultados que se muestran en las tablas 3.5 y 3.6 corresponden a las dieciocho muestras propuestas de los hidrogeles elaborados con goma de mezquite y con goma xantana. Estas muestras son las mismas a las que anteriormente se sometieron a las pruebas de hinchamiento, las cuales tienen la característica que son las que reportaron el mayor porcentaje de hinchamiento (tres para cada HEC utilizada). En esta determinación se utilizó como titulador al Poly-DADMAC y al Pes-NA como referencia, debido a que todas las muestras analizadas tienen carga negativa (aniónicas) y se necesita un titulador catiónico para lograr dicha determinación.

En estas tablas (véase tablas 3.5 y 3.6) se presentan los resultados de esta determinación, donde se observa la similitud en el punto isoeléctrico así como en la carga de la partícula para cada una de las muestras, siendo más uniforme para el caso de los hidrogeles de goma xantana, mostrando la tendencia a aumentar (tanto en el punto isoeléctrico como en la carga de la partícula) a medida que se incrementa

la concentración del iniciador. También se observan en estas tablas, los valores del porcentaje de hinchamiento correspondiente a cada una de las muestras analizadas, los cuales incrementan conforme aumenta la carga de la partícula en cada muestra, comprobando de esta forma la influencia de la carga en el hinchamiento del material.

Tabla 3.5 Relación del punto isoeléctrico y carga de la partícula, con el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles elaborados con goma de mezquite.

RELACIÓN	MUESTRA	% I*	% E*	Punto Isoeléctrico	Carga de la Partícula (C/g)	% H* (2 hr.)
B (30/60/10)	MG/KG/HEC1	C1	C2	6.06	202.06	3,087.4
		C2	C2	6.25	212.83	5,458.7
		C3	C2	7.53	673.31	5,800.9
	MG/KG/HEC2	C1	C1	5.81	212.96	3,181.9
		C2	C1	6.12	281.30	5,216.3
		C3	C1	6.90	327.83	5,697.7
	MG/KG/HEC3	C1	C1	6.28	182.73	2,537.0
		C2	C1	6.21	299.76	3,833.6
		C3	C1	6.11	331.93	7,326.0

* C1 = 20%, C2 = 25%, C3 = 30%; Iniciador = NaOH; Entrecruzante = GA; % H = % de Hinchamiento.

Tabla 3.6 Relación del punto isoeléctrico y carga de la partícula, con el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles elaborados con goma xantana.

RELACIÓN	MUESTRA	% I*	% E*	Punto Isoeléctrico	Carga de la Partícula (C/g)	% H* (2 hr.)
B (30/60/10)	XG/KG/HEC1	C1	C3	6.24	448.56	8,849.4
		C2	C3	6.57	592.07	9,743.8
		C3	C3	6.34	545.80	9,493.4
	XG/KG/HEC2	C1	C3	6.60	522.03	10,271.8
		C2	C3	6.25	606.16	9,337.6
		C3	C3	6.35	443.30	9,090.7
	XG/KG/HEC3	C1	C2	6.23	460.97	8,176.0
		C2	C2	6.40	622.70	9,599.4
		C3	C2	6.04	442.57	8,903.4

* C1 = 20%, C2 = 25%, C3 = 30%; Iniciador = NaOH; Entrecruzante = GA; % H = % de Hinchamiento.

En la tabla 3.7, se muestran los resultados de las materias primas que se analizaron, se observa que la goma xantana es la que presenta el punto isoeléctrico

y la carga de la partícula más grandes, debido a que se encuentra muy cargada y se necesita de una gran cantidad de titulador para llegar a neutralizar las partículas de la goma, es por eso que se requirió diluir por la gran carga negativa que presenta la muestra.

Tabla 3.7 Resultados del punto isoeléctrico y carga de la partícula de las materias primas empleadas.

Reactivo	Carga	Punto Isoeléctrico	Carga de la partícula (C/g)
MG (HCl)	(-)	2.61	1.334 E-04
KG (HCl)	(-)	3.89	3.465 E-04
XG (HCl)*	(-)	5.20	5.834 E-02

* Se diluyó la muestra dos veces para poder encontrar su punto isoeléctrico.

En las gráficas 3.30 y 3.31 se presentan los resultados tal y como los arroja el equipo después de que termina el análisis. En estas gráficas se observa las tres repeticiones que se le realizaron a cada muestra y utilizando dos tituladores diferentes, el Poly-DADMAC y el HCl figuras 3.30 y 3.31 respectivamente. Se observa la gran diferencia al emplear uno y otro titulador debido a que cuando se utiliza el Poly-DADMAC (figura 3.30) se observa una señal no definida con un exceso de ruido, esto indica que la muestra se encontraba muy concentrada, mientras que cuando se emplea el HCl (figura 3.31) la señal que se obtiene es nítida y mucho más clara. Las tres gráficas de la izquierda **a)** corresponden al volumen gastado de titulador vs. la carga de la muestra, se observa como a medida que se consume el titulador la carga baja hasta llegar a cero que es cuando se obtiene el punto isoeléctrico, las gráficas que se encuentran en el centro **b)** son del volumen gastado vs. el pH de la muestra, estas gráficas muestran como se comporta el pH, el cual disminuye a medida que se gasta el titulador, y por último las tres gráficas del lado derecho **c)** representan el pH de la muestra vs. su carga, la tendencia que presentan es que el pH disminuye conforme la carga se acerca a cero, ya que cuando la carga se neutraliza ese es el punto isoeléctrico de la muestra. Hay dos maneras de encontrar el punto isoeléctrico, una de ellas es el que arroja la maquina en la hoja de

resultados y la otra es realizar la lectura directamente en el potenciómetro, está última fue la que se realizó en este estudio.

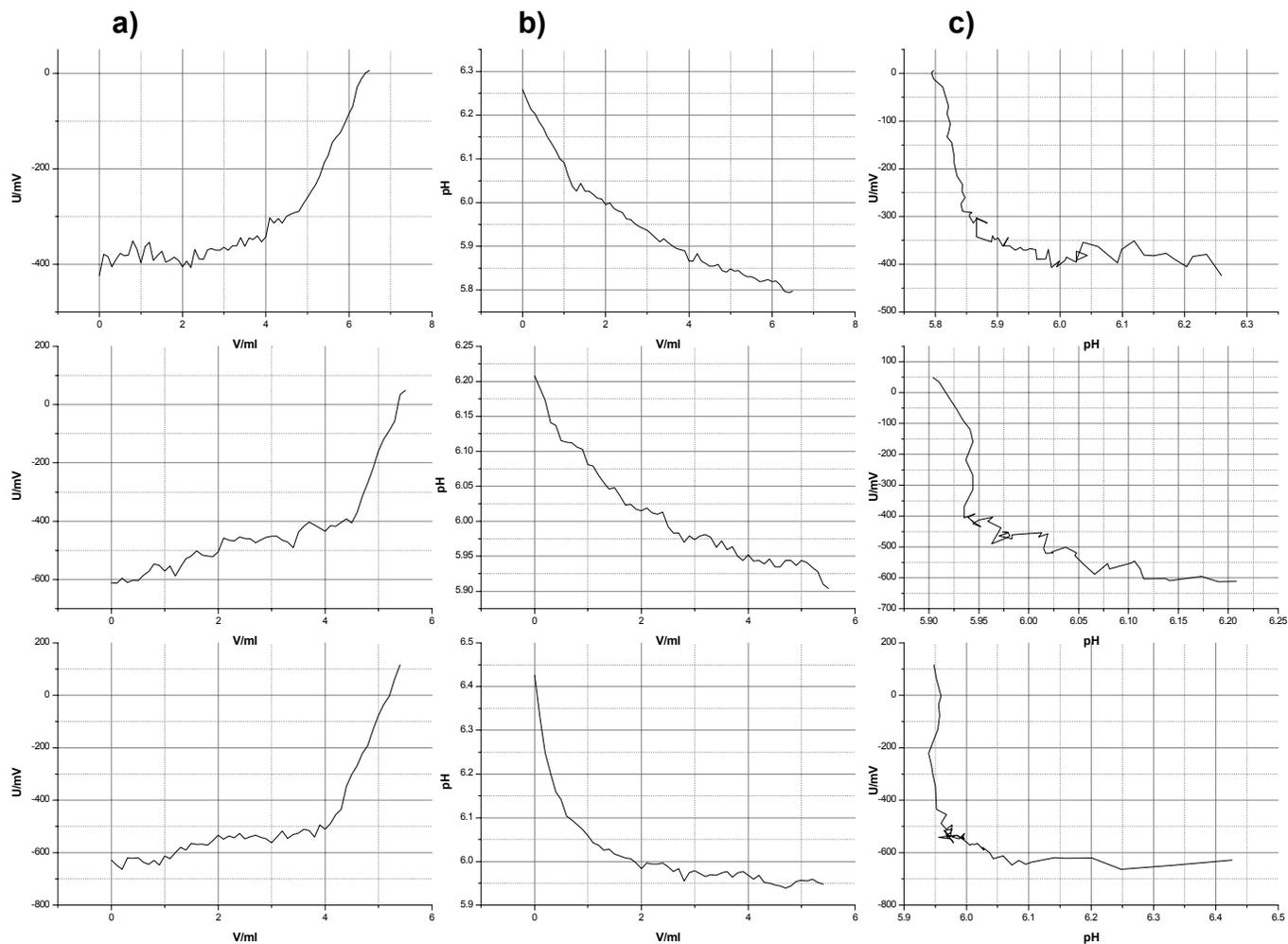


Figura 3.30 Muestra MG/KG/HEC2-C2C1B (utilizando Poly-DADMAC como titulador), mostrando las tres réplicas.

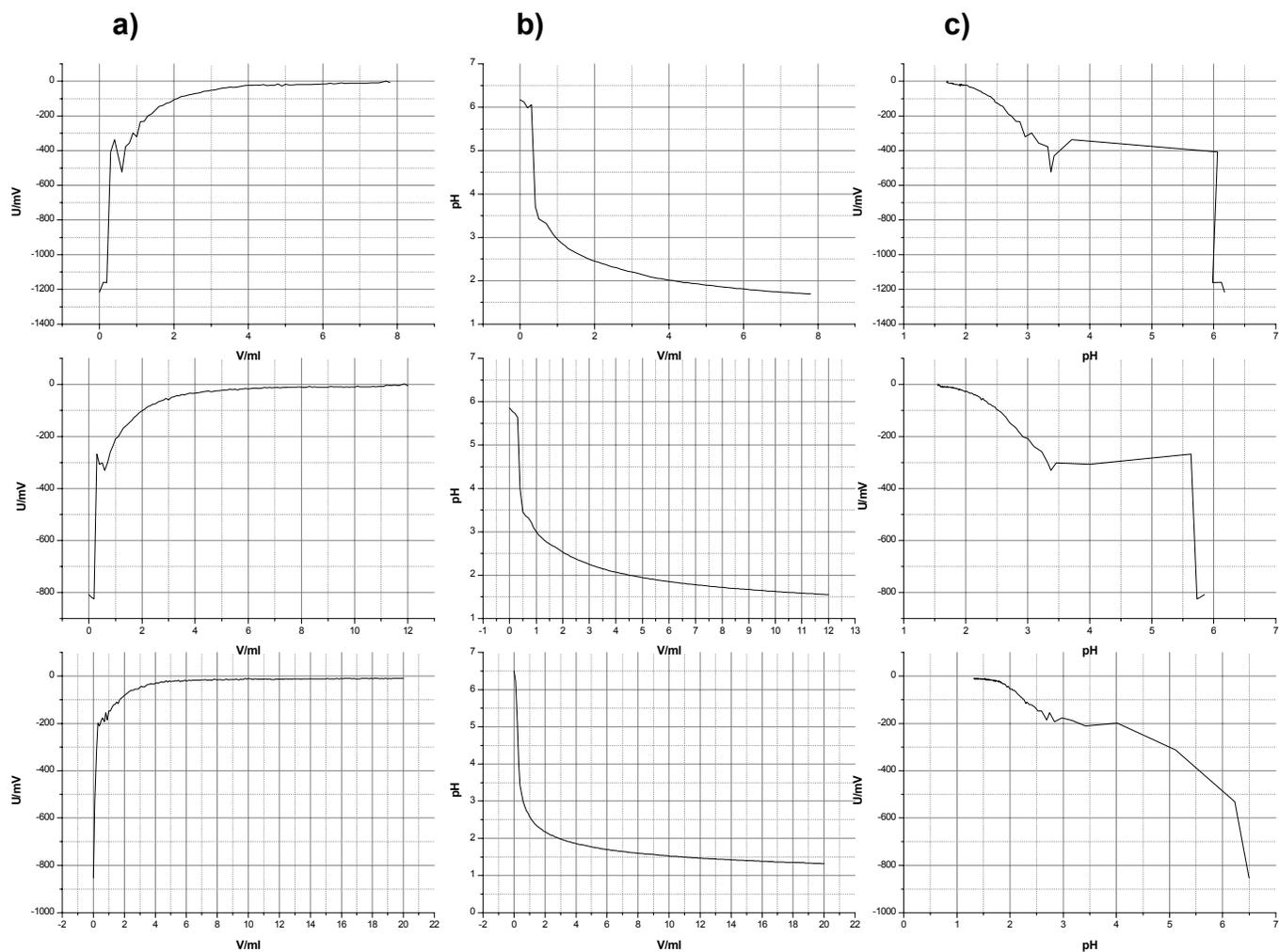


Figura 3.31 Muestra MG/KG/HEC2-C2C1B (utilizando HCl como titulador) mostrando las tres réplicas.

El promedio de estas tres réplicas se muestra a continuación en la tabla 3.8, se observa la gran diferencia en los resultados con los dos tituladores, debido a que la determinación con el HCl en ocasiones es más lenta y por lo tanto más tardada, permitiendo así que el titulador (HCl) tome más tiempo en neutralizar por completo todas las cargas que la muestra tiene.

Tabla 3.8 Resultados de la muestra elaborada con mezquite utilizando los dos tituladores propuestos.

Muestra	Punto Isoeléctrico	Carga de la partícula (C/g)	Titulador
MG/KG/HEC2-C2C1	6.12	281.30	Poly-DADMAC HCl
	2.10	53,332.93	

Las figuras 3.32 y 3.33, corresponden al hidrogel preparado con goma xantana, mostrando los resultados que se obtienen cuando se utilizan dos diferentes tituladores (el Poly-DADMAC y el HCl), la tendencia es muy similar a la descrita anteriormente para el hidrogel con goma de mezquite.

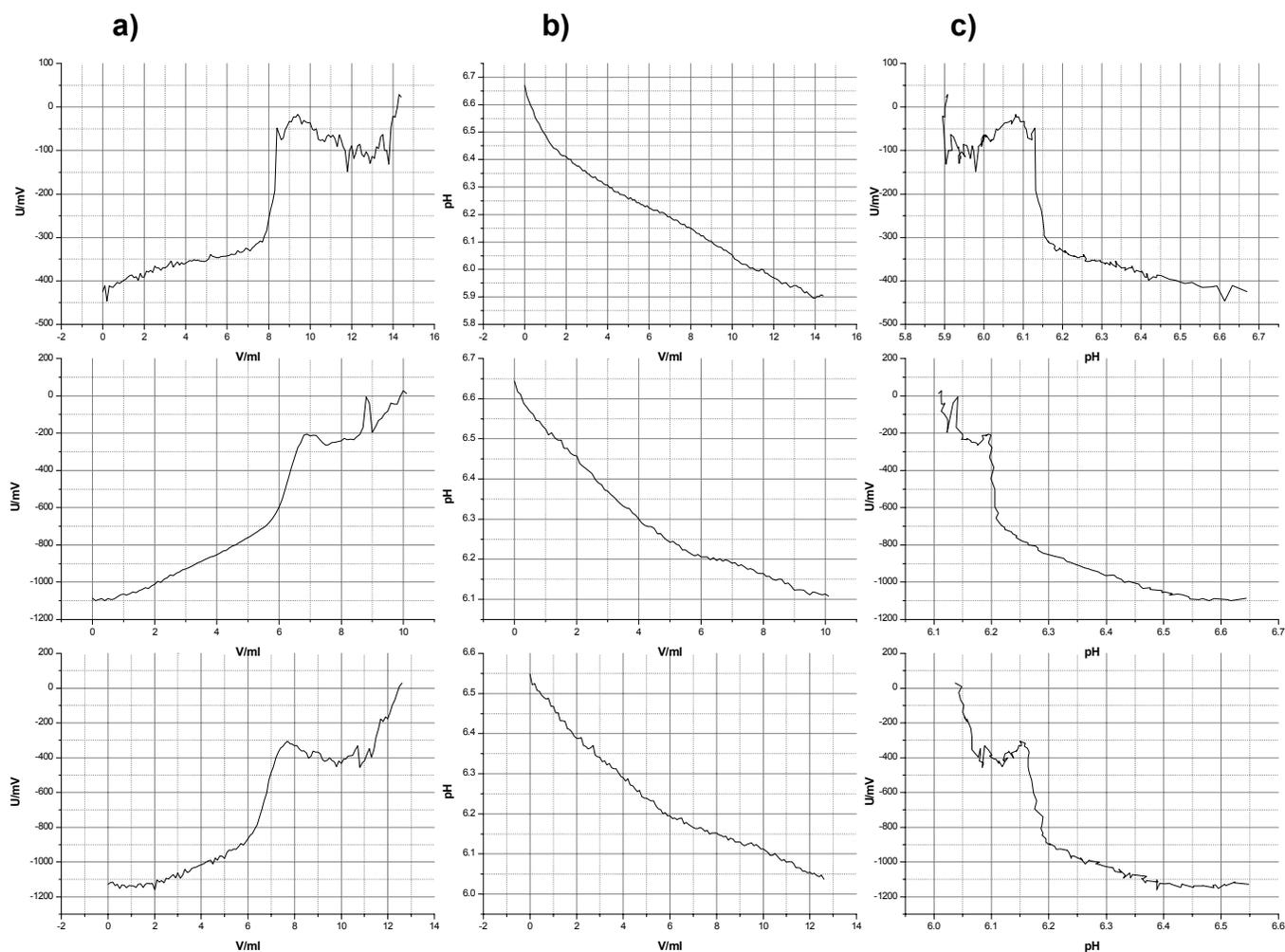


Figura 3.32 Muestra XG/KG/HEC2-C2C3B (utilizando Poly-DADMAC como titulador) mostrando las tres réplicas.

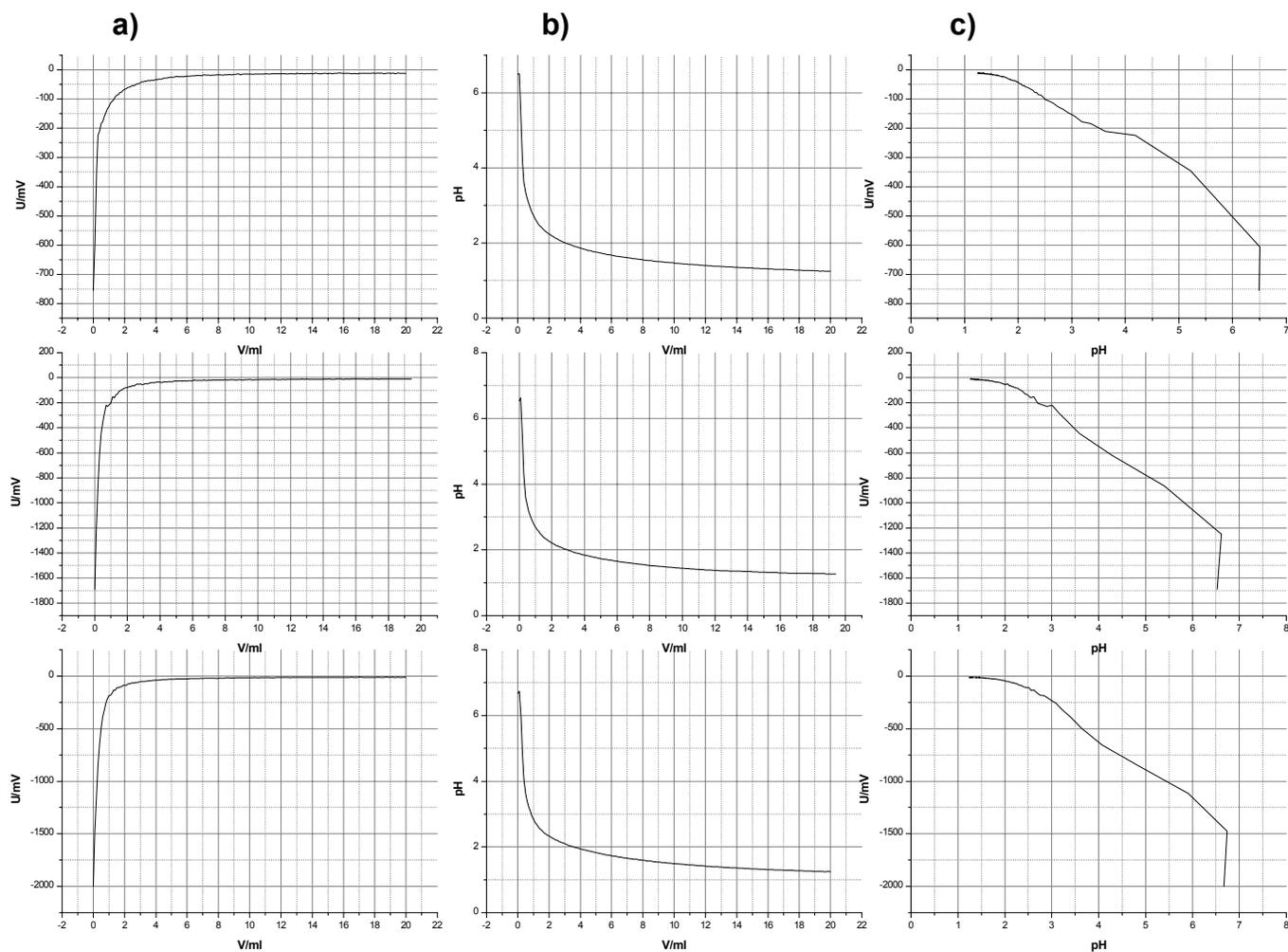


Figura 3.33 Muestra XG/KG/HEC2-C2C3B (utilizando HCl como titulador) mostrando las tres réplicas.

El promedio de estas tres réplicas es el que se muestra en la tabla 3.9. La diferencia en los valores obtenidos es debido a que con el HCl la determinación es más tardada y en ocasiones no se puede encontrar un punto isoeléctrico a pesar de estar muy cercanos a neutralizar la carga de la muestra, mientras que cuando se emplea el Poly-DADMAC es muy seguro encontrarlo, y por lo regular no es tardado. Si se comparan los valores de los hidrogeles con goma de mezquite y los de goma xantana, son menores los del último porque se necesita una cantidad mayor de titulador para lograr neutralizar su carga y mientras más se tarde en encontrarse el valor del punto isoeléctrico, sigue disminuyendo.

Tabla 3.9 Resultados de la muestra elaborada con xantana utilizando los dos tituladores propuestos.

Muestra	Punto Isoeléctrico	Carga de la partícula (C/g)	Titulador
XG/KG/HEC2-C2C3	6.25	606.16	Poly-DADMAC
	1.84	---	HCl

3.3.8 Análisis en el DMTA

Las figuras 3.34 a la 3.41 muestran las gráficas del módulo de almacenamiento ($\text{Log } E'$) y $\tan \delta$, que se obtuvieron mediante el análisis de DMTA de los hidrogeles, estas figuras corresponden al hidrogel de goma de mezquite (figuras 3.34 a 3.37) y al hidrogel de goma xantana (figuras 3.38 a 3.41), mostrando los cuatro contenidos de agua empleados para esta prueba (0, 16, 33 y 70%). En cada una de estas gráficas se observó el comportamiento de las muestras a las tres frecuencias a las que se realizó esta medición (1, 10 y 100 Hz).

En todas estas gráficas se mostró un pico muy marcado, el cual aparece alrededor de los -50°C , este pico corresponde al aceite con el cual se mezcla la muestra para evitar que se humedezca cuando ésta se enfría.

Se observa de manera general en todas estas gráficas como a medida que disminuye la frecuencia, tanto el módulo como la $\tan \delta$ disminuyen en la mayoría de los casos. La región de interés está entre 50 a 150°C , ya que alrededor de esta región es donde se encontraron las T_g 's mediante el análisis de DSC.

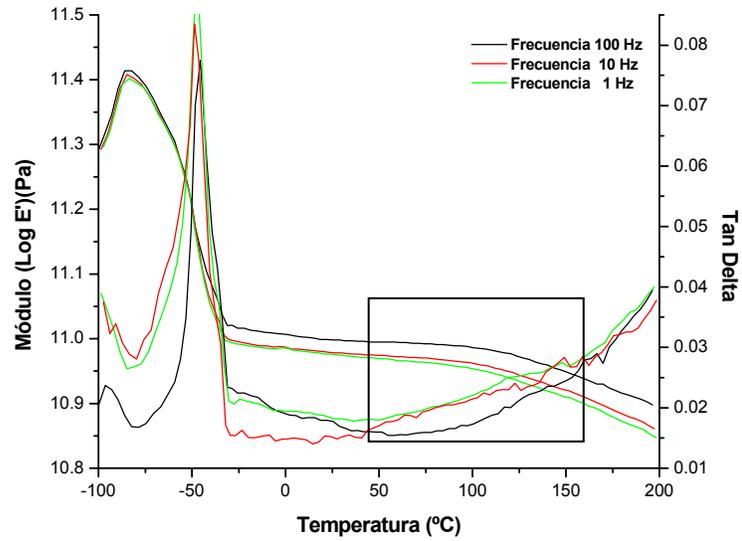


Figura 3.34 DMTA del xerogel de goma de mezquite con un contenido de agua del 0%.

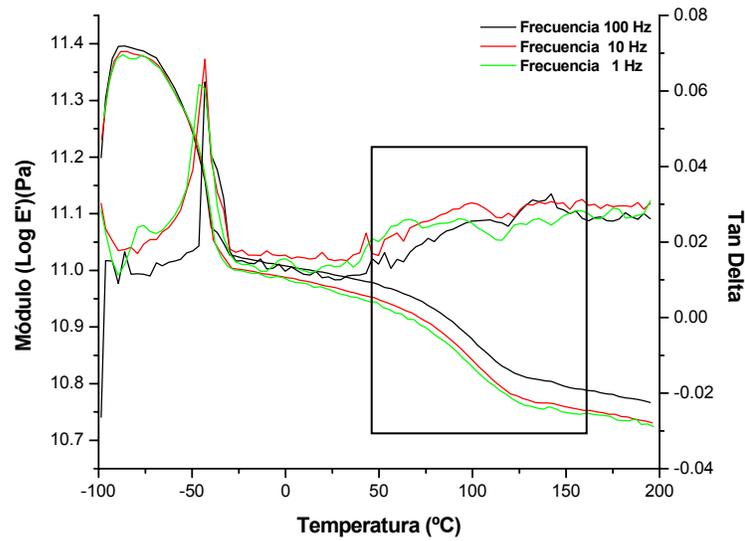


Figura 3.35 DMTA del hidrogel de goma de mezquite con un contenido de agua del 16%.

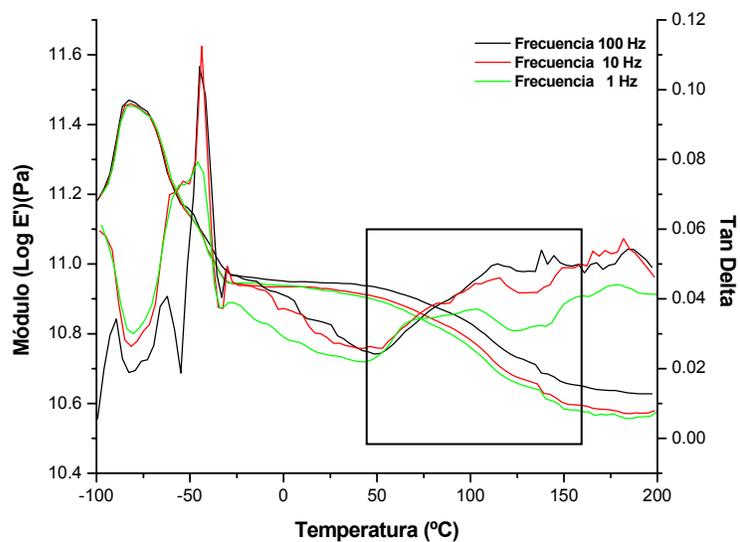


Figura 3.36 DMTA del hidrogel de goma de mezquite con un contenido de agua del 33%.

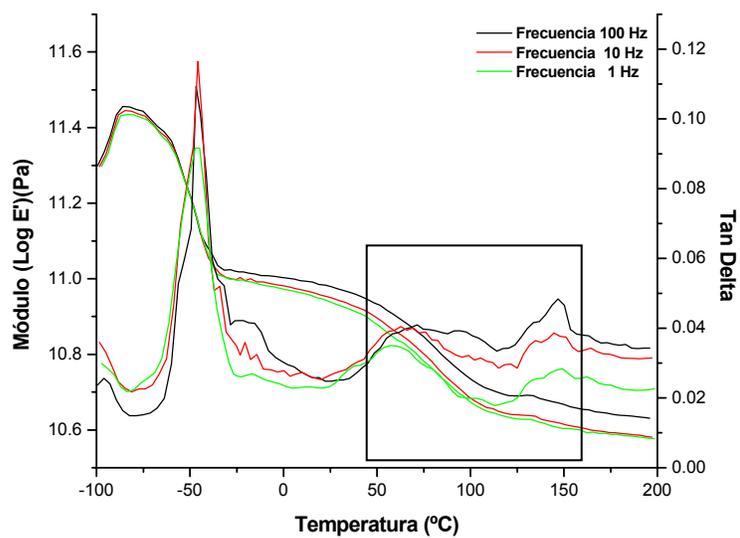


Figura 3.37 DMTA del hidrogel de goma de mezquite con un contenido de agua del 70%.

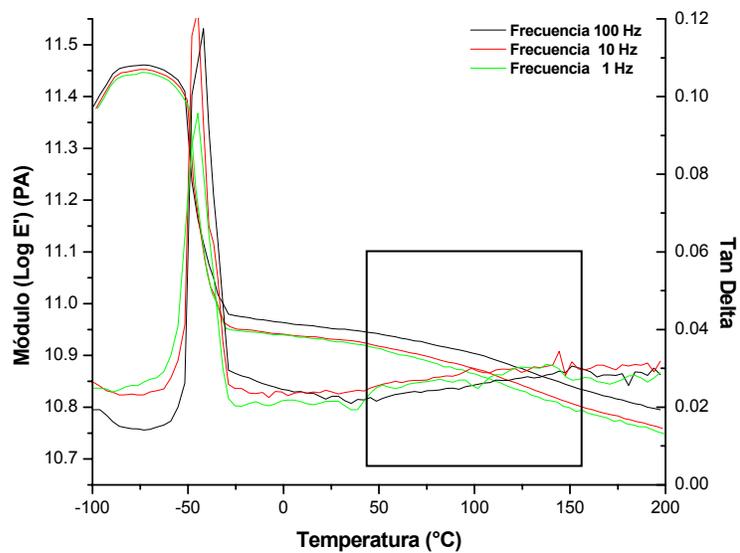


Figura 3.38 DMTA del xerogel de goma xantana con un contenido de agua del 0%.

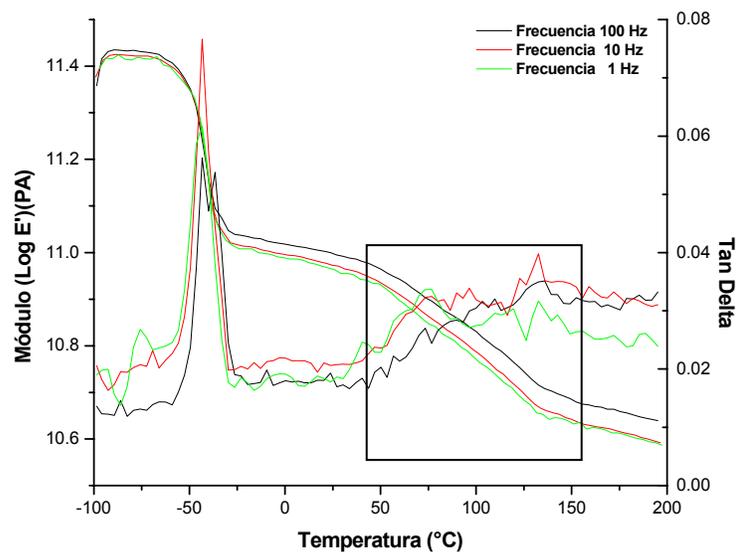


Figura 3.39 DMTA del hidrogel de goma xantana con un contenido de agua del 16%.

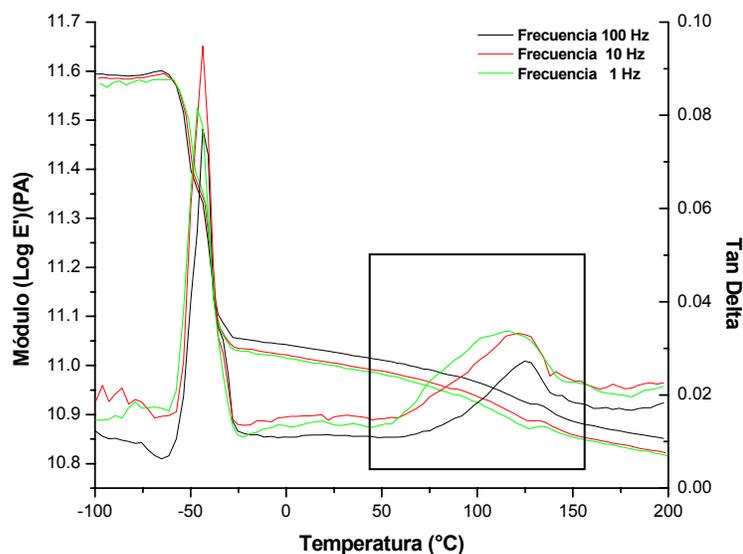


Figura 3.40 DMTA del hidrogel con goma xantana con un contenido de agua del 33%.

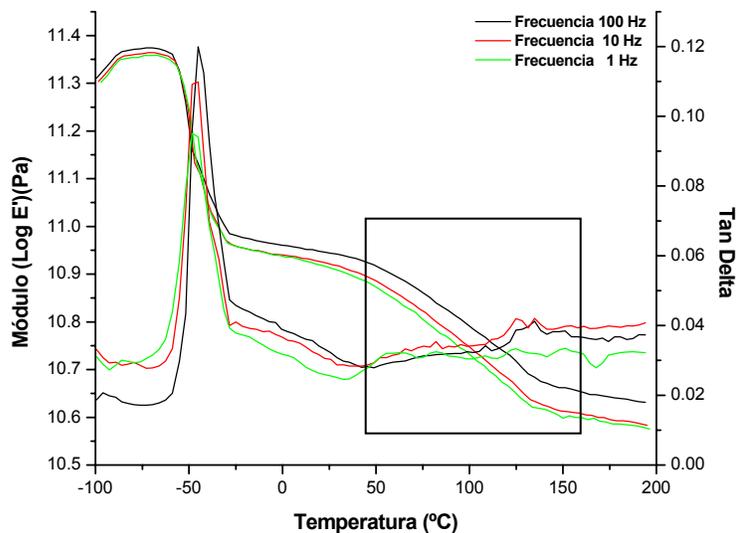


Figura 3.41 DMTA del hidrogel con goma xantana con un contenido de agua del 70%.

Los diferentes valores del módulo de almacenamiento a distintos contenidos de agua (0, 16, 33 y 70%), se pueden observar en la tabla 3.10, donde el comportamiento de cada hidrogel a las tres frecuencias (1, 10 y 100 Hz) es muy

notorio, siendo el mayor valor tanto para el hidrogel de goma de mezquite como para el de goma xantana el correspondiente a un contenido de agua del 33% con una frecuencia de 100 Hz, siendo aun mejor que el de un 70% de contenido de agua, esto es debido a que con está humedad ambos materiales presentan un cierto grado de emblandecimiento, lo que es benéfico para ellos porque les proporciona una mayor resistencia como se observó en los resultados obtenidos, siendo más resistente el hidrogel a base de goma xantana presentando un máximo de 11.601 Pa mientras que el elaborado a base de goma de mezquite es de 11.470 Pa, ambos a 100 Hz.

Tabla 3.10 Influencia del módulo de almacenamiento a diferentes contenidos de agua, en ambos sistemas.

Contenido de agua (%)	Frecuencia (Hz)	Módulo DMTA Mezquite (Pa)	Módulo DMTA Xantana (Pa)
0	100	11.414	11.461
	10	11.408	11.452
	1	11.402	11.447
16	100	11.396	11.434
	10	11.386	11.425
	1	11.381	11.424
33	100	11.470	11.601
	10	11.460	11.595
	1	11.453	11.583
70	100	11.456	11.374
	10	11.445	11.364
	1	11.435	11.359

Con el análisis de DMTA podemos calcular la T_g , para posteriormente comparar los valores obtenidos tanto para el hidrogel de mezquite como para el de xantana, está comparación se muestra en la tabla 3.11.

Tabla 3.11 Comparación de las T_g 's obtenidas por DMTA para los hidrogeles de mezquite y xantana, así como la concentración de entrecruzamientos y el módulo de Young.

Contenido de agua (%)	T_g DMTA Mezquite (°C)	n (mol/cm ³)	E (Pa)	T_g DMTA Xantana (°C)	n (mol/cm ³)	E (Pa)
0	102.78	1.1073 E-08	80.9205	97.21	6.4093 E-10	4.6840
16	101.60	1.6857 E-08	123.1929	75.66	5.0079 E-10	3.6599
21	100.26	9.6116 E-09	70.2439	75.08	8.7383 E-10	6.3862
33	74.81	1.0339 E-08	75.5594	69.00	4.0053 E-10	2.9271
70	51.00	1.2408 E-08	90.6791	58.21	6.0980 E-10	4.4566

Se observó en la tabla 3.11 como a medida que aumenta el contenido de agua en el hidrogel la T_g disminuye en ambos casos, este es un comportamiento muy similar al que ocurre cuando se sometieron los materiales a las pruebas de hinchamiento a diferentes contenidos de agua, ya que a medida que se aumenta el contenido de agua el hinchamiento aumenta debido a que la muestra tiene una hidratación y relajación previas, y cuando se coloca en el agua las cadenas del hidrogel al estar completamente relajadas se encuentran propicias y susceptibles a absorber más fácilmente las moléculas de agua, caso contrario cuando no tiene un contenido de agua previo, no existe ningún tipo de relajación y se disminuye de esta manera el proceso de hinchamiento del hidrogel. Algo similar ocurre con la T_g ya que cuando se tiene un contenido de agua grande (70%) el material está muy relajado y la energía que se necesita para desplazar las moléculas es mínima, reflejándose esto en el bajo valor de su T_g (la cual nos indicaría un material no tan entrecruzado, es más flexible y se quiebra con facilidad), en comparación con el valor tan alto que se tiene cuando el contenido de agua es bajo. La gráfica 3.42 nos muestra estos mismos valores de las T_g 's, se puede apreciar de una mejor manera el comportamiento descrito anteriormente, donde a medida que se aumenta el contenido de agua en el hidrogel, sufre un relajamiento previo y ocurre el desplazamiento de la T_g .

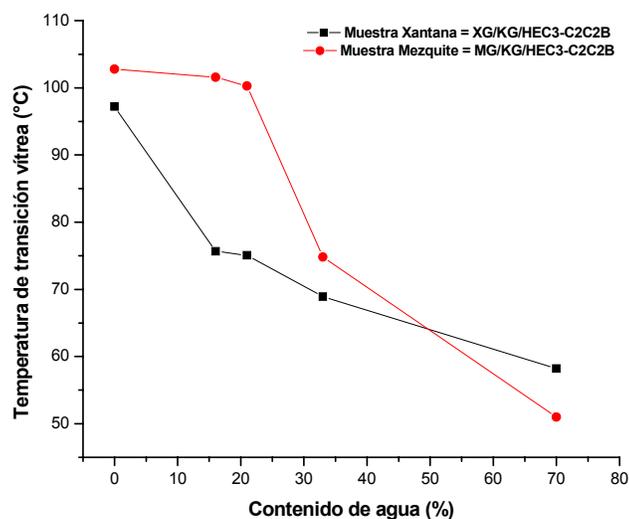


Figura 3.42 T_g 's obtenidas mediante DMTA para los hidrogeles de mezquite y xantana.

3.4 PRUEBAS DE HINCHAMIENTO

Una parte integral del comportamiento físico de los hidrogeles es el mantener su estructura hinchada sin presentar una disolución al estar en contacto con agua (Eiselt y col., 1999). En la figura 3.43 se observan las fotografías del antes y el después del hidrogel preparado con goma de mezquite, éste corresponde a la relación MG30%/KG60%/HEC10% después de 48 hr. de iniciada la prueba, observando como aumenta considerablemente su tamaño y como mantiene su forma el hidrogel, alcanza un porcentaje de hinchamiento de 8,734.7%.

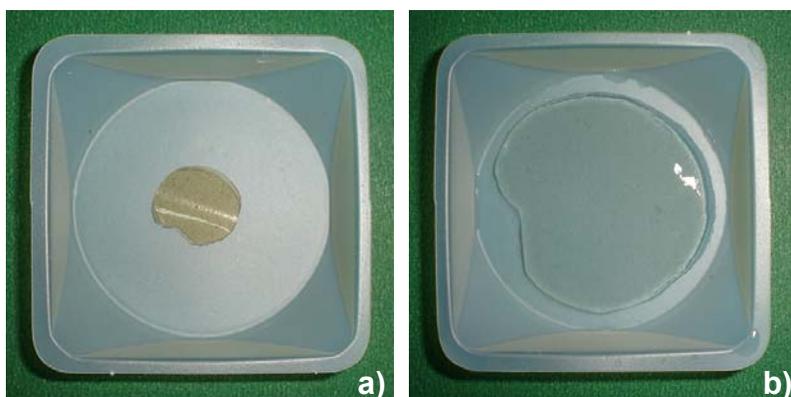


Figura 3.43 Fotografías del a) antes y b) después de las pruebas de hinchamiento del hidrogel preparado con goma de mezquite a 48 hr.

En la figura 3.44 se presentan las fotografías del hidrogel sintetizado con goma xantana y corresponde a la relación XG30%/KG60%/HEC10% después de 48 hr. de iniciada la prueba y se observa un aumento considerable en su tamaño y como mantiene la forma alcanzando un valor de 12,198.1%.

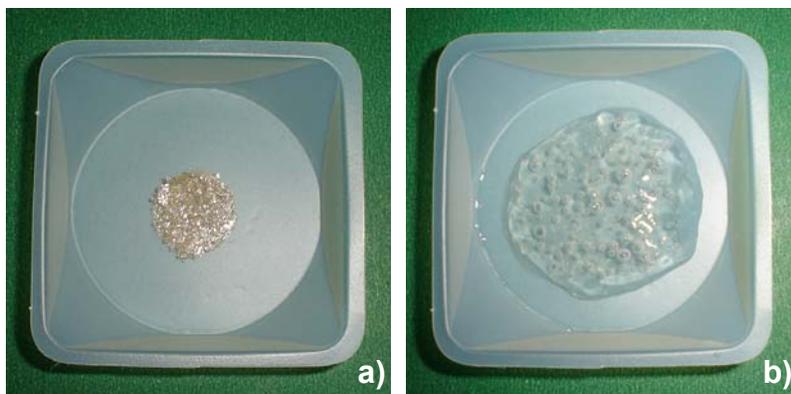


Figura 3.44 Fotografías del **a)** antes y **b)** después de las pruebas de hinchamiento del hidrogel preparado con goma xantana a 48 hr.

En la tabla 3.12 se observan los resultados obtenidos de las veintisiete muestras sometidas a las pruebas de hinchamiento con las tres diferentes hidroxietilcelulosas que se emplearon, donde las muestras que presentaron los valores más altos fueron para la hidroxietilcelulosa con un peso molecular de 90,000 (HEC1) la muestra MG/KG/HEC-C3C2B alcanzó un valor de 5,800.9%, en las dos primeras horas y de 7,725.3% en las 24 horas de haber iniciado la prueba, para la HEC2 que corresponde a un peso molecular de 720,000 la mejor muestra fue MG/KG/HEC-C3C1B con un valor de hinchamiento de 5,697.7% en las dos primeras horas y de 6,779.3% en las 24 horas y para la HEC3 con un peso molecular de 1,300,000 la muestra MG/KG/HEC-C3C1B es la mejor alcanzando un valor de 7,326.0% en las dos primeras horas y de 8,923.4% en las 24 horas siguientes, las tres diferentes muestras tienen en común la misma concentración de iniciador (NaOH), debido a que para su síntesis se utilizó la concentración más alta y en lo que respecta a la concentración de entrecruzante (GA), una de ellas (la que utiliza la

HEC1 en su formulación), utilizó la concentración intermedia, mientras que las otras dos muestras (las correspondientes a la HEC2 y HEC3) utilizaron la menor concentración, aunado a esto, gracias a que la goma karaya está en mayor proporción, favorece que el material absorba una mayor cantidad de agua en las primeras 2 hr. y en las 24 hr. siguientes de iniciada la prueba, este comportamiento puede atribuirse a que el material (en los tres casos) tiene la misma concentración de iniciador siendo ésta la más alta, favoreciendo a que se lleve a cabo una mejor reacción de las materias primas en las tres muestras, la diferencia radica en la concentración del entrecruzante, ya que para pesos moleculares bajos de HEC (menores de 90,000) la concentración con la que se obtiene un mayor hinchamiento es la concentración intermedia, y cuando son pesos moleculares altos (mayores de 720,000) la concentración de entrecruzante que favorece un mayor hinchamiento es la menor de las tres empleadas, los valores de las tres no presentan una marcada diferencia entre si, pero claramente se observa que para pesos moleculares grandes de la HEC favorece un mayor hinchamiento, debido a que le proporciona una mayor estabilidad al hidrogel gracias a la estructura de la HEC ya que uno de sus principales usos es como estabilizante; algo más que le proporciona a la estructura del material un incremento en el peso molecular de la HEC es una mejor conformación, es decir el acomodo en el espacio de los monómeros en la cadena es mejor, este efecto se observa en ésta tabla.

En un principio los materiales se encuentran ligeramente entrecruzados debido a la concentración del entrecruzante, pero al transcurrir el tiempo, el material que en un principio estaba enmarañado sufre una relajación en sus cadenas, permitiendo que las moléculas del agua puedan interactuar mejor con el material, logrando con esto el mayor hinchamiento del hidrogel.

Se disminuyó la cantidad de iniciador y entrecruzante a 2 ml., debido a que con estas condiciones las muestras tienen una forma bien definida, mucho mejor que cuando se probó con 3 y 4 ml., además de que resiste esta misma estructura en el hidrogel por un mayor tiempo.

Tabla 3.12 Resultados de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles con goma de mezquite.

M _w HEC	Entrecruzante → Iniciador ↓	% H (2 hr.)			% H (24 hr.)		
		C1	C2	C3	C1	C2	C3
HEC1 90,000	C1	3,215.2	3,087.4	3,334.3	3,646.2	3,628.6	3,534.2
	C2	3,182.1	5,458.7	3,501.1	3,998.2	7,057.6	4,268.1
	C3	4,727.0	5,800.9	5,065.4	5,785.6	7,725.3	6,754.7
HEC2 720,000	C1	3,181.9	3,193.0	3,309.0	3,804.4	4,181.5	3,605.4
	C2	5,216.3	4,171.5	3,777.4	6,746.9	4,698.5	4,513.5
	C3	5,697.7	4,260.7	5,303.9	6,779.3	6,023.9	7,085.6
HEC3 1,300,000	C1	2,537.0	3,400.0	3,059.6	3,175.4	3,874.7	3,760.7
	C2	3,833.6	3,747.6	4,835.2	5,037.8	5,042.1	5,970.7
	C3	7,326.0	5,587.3	4,459.4	8,923.4	7,703.6	6,493.3

* C1 = 20%, C2 = 25%, C3 = 30%; Iniciador = NaOH; Entrecruzante = GA; % H = % de Hinchamiento.

En la figura 3.45 se observan los resultados de las pruebas de hinchamiento, en donde se aprecia mejor la tendencia que tienen los hidrogeles, para posteriormente realizar la selección de las mejores muestras (estas son las que absorben una mayor cantidad de agua), para someterlas a pruebas de hinchamiento nuevamente con agua, en un fármaco de uso comercial (estreptomina) y en solución salina de cloruro de sodio al 0.9%, pero esta vez se registró la absorción de los mismos a diferentes tiempos (como se explicó a detalle en la sección 2.2.3.3) durante las primeras 4 hr. de iniciada la prueba, variando la cantidad tanto de iniciador como de entrecruzante y empleando algunas de las combinaciones propuestas para ésta investigación (ver sección 3.3.1).

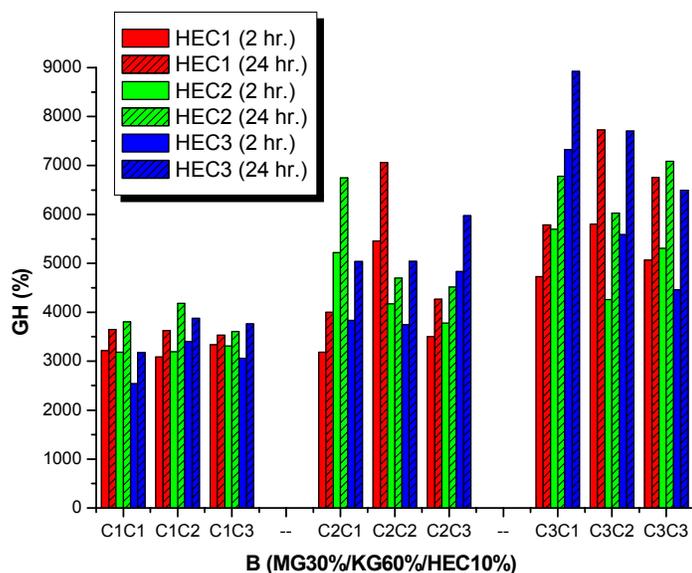


Figura 3.45 Resultados de la prueba de hinchamiento para los veintisiete hidrogeles preparados con goma de mezquite a las 2 y 24 hr. de iniciado el análisis.

En la figura 3.45 se pueden observar todas las variaciones tanto de iniciador como de entrecruzante, así como las tres diferentes hidroxietilcelulosas empleadas (HEC1, HEC2 y HEC3), mostrando como en todas las muestras aumenta considerablemente su porcentaje de hinchamiento después de 24 horas de iniciada la prueba. En ésta figura (3.45) se observan tres tipos de efecto, cuando se vario el iniciador y se deajo fijo tanto el entrecruzante como el peso molecular de la HEC, el efecto predominante es aumentar el grado de hinchamiento en el hidrogel conforme se incremento la concentración del iniciador, cuando la variación se realizo con el entrecruzante (dejando fijos iniciador y peso molecular) el efecto variable es el que predomina, es decir que aumenta y disminuye el grado de hinchamiento conforme se incremento la concentración de entrecruzante, y por último cuando la variación es en el peso molecular de la HEC (se dejaron fijos iniciador y entrecruzante) el efecto variable también es el más notorio, incrementa y disminuye el grado de hinchamiento de los hidrogeles. El patrón de comportamiento que se observó en estos hidrogeles fue que para el mayor peso molecular de HEC3 (1,300,000) y para concentraciones de iniciador altas (C3), se obtuvieron los mejores valores del grado de hinchamiento, esto es debido a que las fuerzas en el hinchamiento se incrementan grandemente

por la presencia de un mayor número de cargas en el sistema (673.31, 327.83 y 331.93 C/g, para los tres materiales que presentan un alto porcentaje de hinchamiento), debido a la alta concentración del iniciador. También se observó como a medida que se incrementa la concentración del entrecruzante disminuye el grado de hinchamiento, esto es porque cuando se tiene un mayor entrecruzamiento ($n = 2.673 \times 10^{-8}$), la estructura es más cerrada e impide que las moléculas de agua entren libremente en la matriz del hidrogel, dando por resultado un bajo porcentaje de hinchamiento alrededor de 3,334.3%.

Tabla 3.13 Resultados de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles con goma de mezquite que alcanzan una mayor absorción, así como la concentración de entrecruzamientos y el módulo de Young.

RELACIÓN	MUESTRA	% I*	% E*	% HINCHAMIENTO (alcanzado en 2 hr.)	n (mol/cm ³)	E (Pa)
B (30/60/10)	MG/KG/HEC1	C1	C3	3,334.3	2.673E-08	195.32
		C2	C2	5,458.7	8.269E-09	60.43
		C3	C2	5,800.9	3.302E-09	24.13
	MG/KG/HEC2	C1	C3	3,309.0	2.692E-08	196.73
		C2	C1	5,216.3	4.732E-09	34.58
		C3	C1	5,697.7	3.481E-09	25.44
	MG/KG/HEC3	C1	C2	3,400.0	3.170E-08	231.66
		C2	C3	4,835.2	4.014E-09	29.34
		C3	C1	7,326.0	1.765E-09	12.90

* C1 = 20%, C2 = 25%, C3 = 30%; Iniciador (I) = NaOH; Entrecruzante (E) = GA; n = Concentración de entrecruzamientos; E = Módulo de Young.

En la anterior tabla 3.13 se presentan los resultados de las muestras preparadas con goma de mezquite que alcanzan el mayor porcentaje de absorción, variando el iniciador en sus tres diferentes concentraciones para encontrar la muestra que más absorbe a diferente concentración de entrecruzante, se observan las tres diferentes HEC utilizadas para la preparación de los hidrogeles, en estas muestras se observa la tendencia a aumentar el valor del porcentaje de hinchamiento

que presentan las mismas cuando se incrementa la concentración de iniciador, debido a que cuando se aumenta, el material absorbe más agua, ya que a mayor concentración de iniciador existe una mejor reacción entre los reactivos, es decir, que los hidrogeles tienen un mejor acomodo molecular y es más fácil que las moléculas de agua interactúen con un material mejor formado, además, como no es la mayor concentración de entrecruzante la que se observa, la densidad de los entrecruzamientos es menor.

Las fotografías de estas muestras se pueden observar a continuación en las figuras de la 3.46 a la 3.48, donde se observa como aumenta considerablemente el tamaño de los hidrogeles después de solamente dos horas de encontrarse sumergidos en agua, la cual se agregó en exceso.

En la figura 3.46 se muestran las fotografías de los hidrogeles preparados con la goma de mezquite, antes y después de los hinchamientos, éstas corresponden a los preparados con la hidroxietilcelulosa de un peso molecular de 90,000 (HEC1); variando la concentración del iniciador se obtuvo que los hidrogeles que más hinchaban son los que tienen la concentración intermedia de entrecruzante la cual es del 25% (ver tabla 3.13). De esas tres muestras la que tiene el porcentaje más alto de hinchamiento es la de la muestra MG/KG/HEC1-C3C2B (ver figura 3.46 e) y f)) después de 2 hr.

En estas fotografías (figura 3.46) se observó claramente el aumento en las dimensiones en cuanto a su longitud de las tres muestras (24.14, 26.62, 29.21 mm respectivamente) la tendencia que tienen es que a medida que se aumento la concentración del iniciador (para este peso molecular HEC1 y para está concentración de entrecruzante C2) se alcanzó un mayor grado de hinchamiento el cual fue de 5,800.9% (para la muestra previamente mencionada), cuando se utilizó la concentración más alta de iniciador (C3), las fuerzas intermoleculares en el hinchamiento se incrementan grandemente por la presencia de un mayor número de cargas en el sistema (673.31 C/g), debido a esto existe una mejor reacción entre los

reactivos, es decir, los hidrogeles tienen un mejor acomodo molecular y es más fácil que las moléculas de agua interactúen con un material mejor formado, como se aprecia en todas las fotografías.

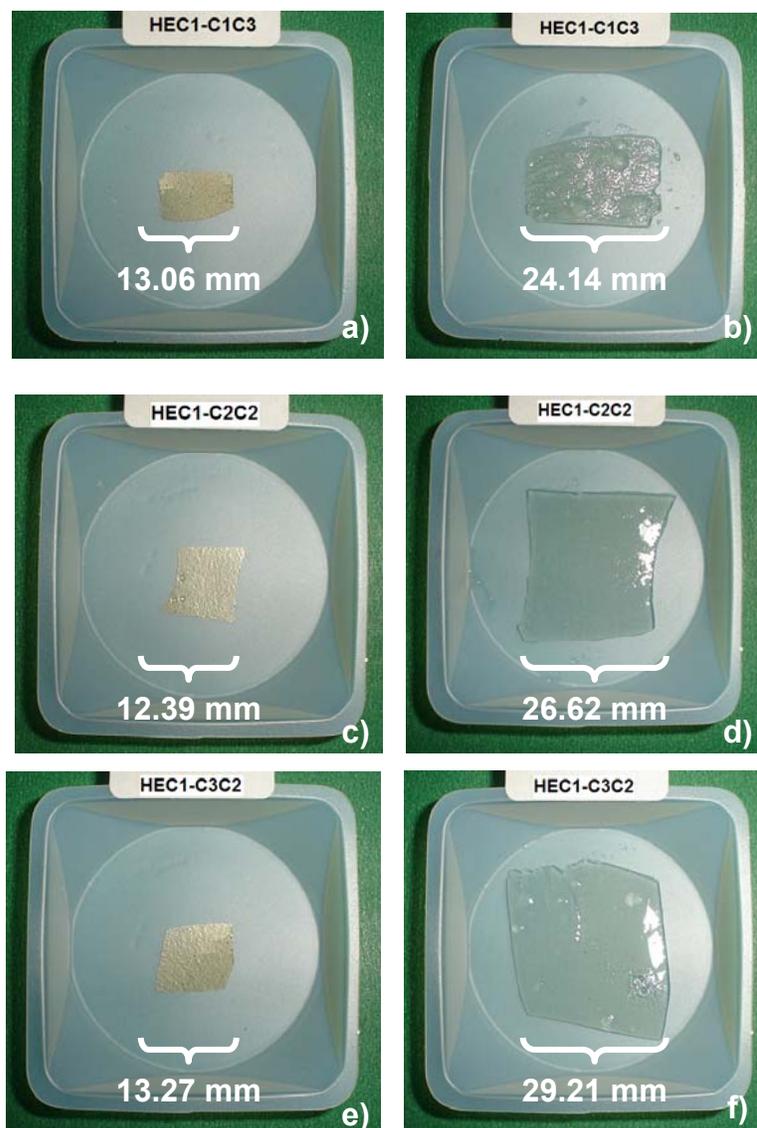


Figura 3.46 Fotografías del antes **a), c), e)** y el después de 2 hr. **b), d), f)** de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma de mezquite, utilizando la HEC1 con un M_w de 90,000; se aprecia su crecimiento longitudinal.

La figura 3.47 presenta las fotografías de los tres hidrogeles preparados con goma de mezquite antes y después de los hinchamientos, utilizando para su preparación la hidroxietilcelulosa con un peso molecular de 720,000 (HEC2); en

estos también se varió la concentración del iniciador y las concentraciones de entrecruzante que se obtuvieron de las muestras que más absorbieron agua fueron variadas (ver tabla 3.13), de estas tres muestras la MG/KG/HEC2-C3C1B es la que tiene el porcentaje de hinchamiento más alto siendo este de 5,697.7% después de 2 hr.

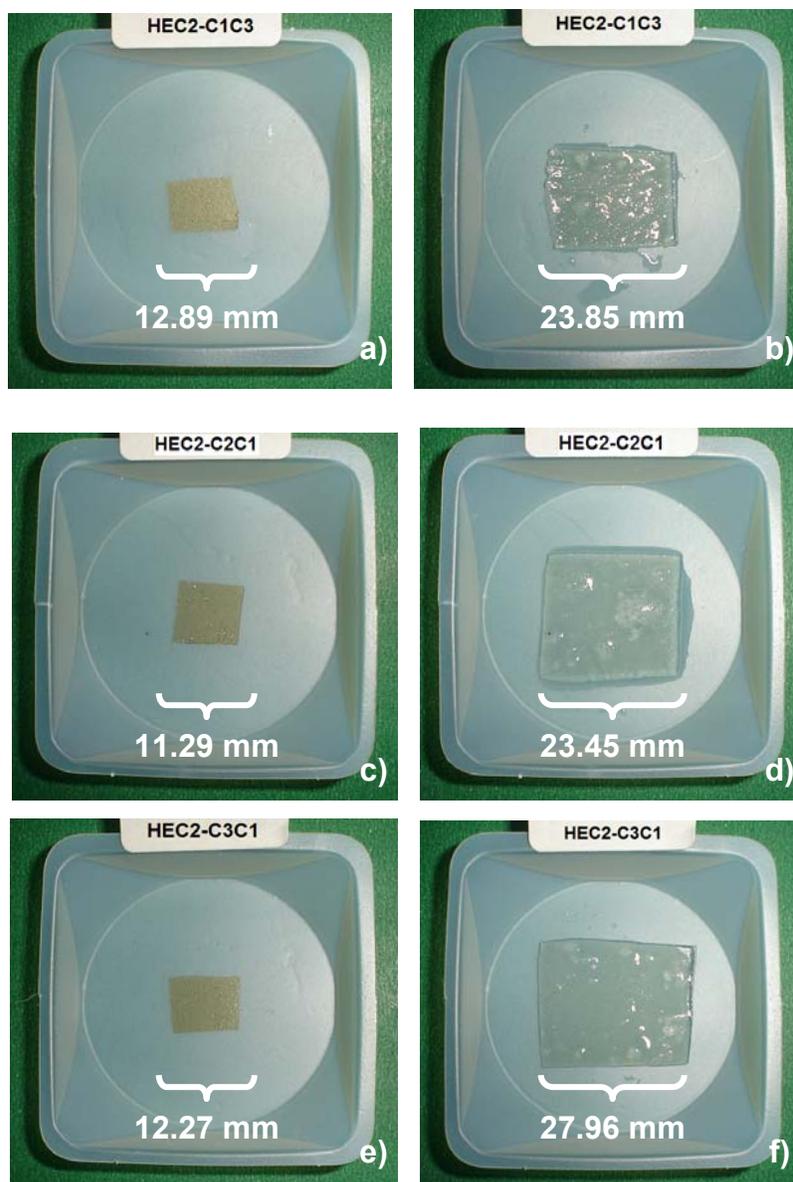


Figura 3.47 Fotografías del antes **a), c), e)** y el después de 2 hr. **b), d), f)** de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma de mezquite, utilizando la HEC2 con un M_w de 720,000; se aprecia su crecimiento longitudinal.

En las fotografías de la figura 3.47 se observa una muy buena apariencia tanto física como de sus propiedades, también en las muestras anteriores, se observó un aumento en las dimensiones (principalmente en su longitud siendo de 23.85, 23.45 y 27.96 mm respectivamente) de las muestras de su estado seco (figura 3.47 **a**), **c**) y **e**)) a su estado hinchado (figura 3.47 **b**), **d**) y **f**)), siendo la que tiene el mayor grado de hinchamiento, la que se comentó anteriormente con la concentración más alta de iniciador (C3), manteniendo fijos en esta muestra el peso molecular de la HEC2 y la concentración del entrecruzante (C1), esto se debe a que cuando se utilizó la concentración más alta de iniciador, se produjo un incremento en las fuerzas en el hinchamiento, este efecto se vio reflejado en un mayor número de cargas en el sistema (327.83 C/g), recordando que la polimerización iónica es la que se llevó a cabo para la formación de estos hidrogeles, por este motivo principalmente se tuvo una mejor reacción entre los reactivos, por lo tanto los hidrogeles tienen un mejor acomodo molecular y es más fácil que las moléculas de agua interactúen con un material mejor formado, como se apreció en las fotografías de la figura 3.47.

Las fotografías mostradas en la figura 3.48 corresponden a las muestras preparadas con goma de mezquite antes y después de los hinchamientos, la hidroxietilcelulosa que se empleó para su preparación es la que tiene un peso molecular de 1,300,000 (HEC3); se varió la concentración del iniciador y las concentraciones del entrecruzante que se obtuvieron de las muestras que más absorbieron no fueron constantes (ver tabla 3.13). De estas tres muestras la que más absorbió fue la MG/KG/HEC3-C3C1B alcanzando un valor de 7,326.0%.

Por último, en estas fotografías nuevamente se observó el mismo comportamiento que el descrito anteriormente para las otras muestras, en estos hidrogeles también se observó un aumento considerable en sus dimensiones (su longitud con valores de 20.90, 24.56 y 31.40 mm respectivamente) de su estado seco (figura 3.48 **a**), **c**) y **e**)) al hinchado (figura 3.48 **b**), **d**) y **f**)), en esta muestra la concentración alta de iniciador (C3) también fue la que arrojó el grado de

hinchamiento más alto (comentado anteriormente), con un peso molecular alto de la HEC3 y con la concentración baja de entrecruzante (C1).

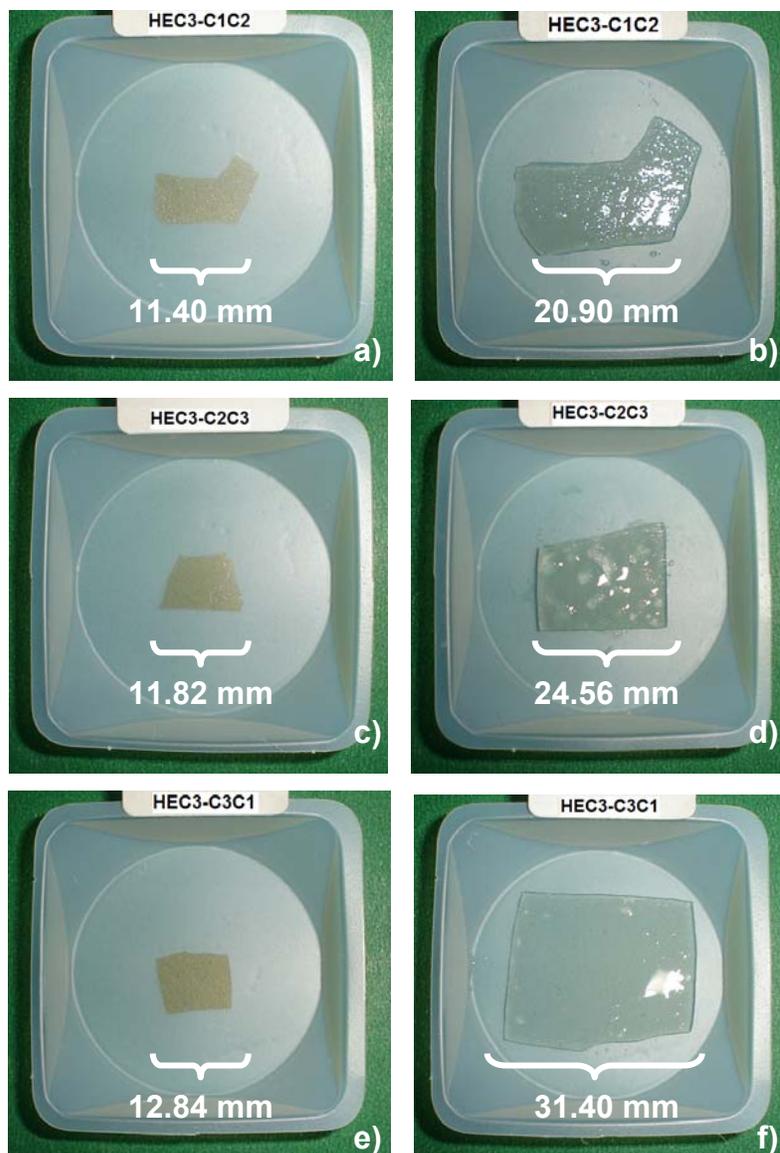


Figura 3.48 Fotografías del antes **a), c), e)** y el después de 2 hr. **b), d), f)** de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma de mezquite, utilizando la HEC3 con un M_w de 1,300,000; se aprecia su crecimiento longitudinal.

Como el incremento en la concentración del iniciador es lo que dio este efecto, la conclusión es similar a las anteriormente mencionadas, las fuerzas en el hinchamiento se incrementan grandemente por la presencia de un gran número de

cargas en el sistema (para este material es de 331.93 C/g), debido a esto existe una mejor reacción entre los reactivos, es decir, los hidrogeles tienen un mejor acomodo molecular y es más fácil que las moléculas de agua interactúen con un material mejor formado, como se observó en su fotografía (véase figura 3.48 e) y f)).

En la tabla 3.14 se observan los resultados de las pruebas de hinchamiento de los veintisiete hidrogeles pero ahora preparados con goma xantana a las 2 y 24 horas de iniciada la prueba, observándose también las tres diferentes hidroxietilcelulosas empleadas.

Tabla 3.14 Resultados de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles con goma xantana.

M _w HEC	Entrecruzante → Iniciador ↓	% H (2 hr.)			% H (24 hr.)		
		C1	C2	C3	C1	C2	C3
HEC1 90,000	C1	7,466.7	7,921.3	8,849.4	7,932.3	8,866.4	10,642.0
	C2	8,286.2	7,623.4	9,743.8	9,938.3	9,959.1	14,147.1
	C3	9,001.9	9,330.3	9,493.4	13,338.0	12,305.8	12,805.4
HEC2 720,000	C1	8,476.9	7,431.6	10,271.8	9,402.9	9,254.9	12,300.7
	C2	9,656.2	7,804.9	9,337.6	11,692.3	11,717.3	11,554.3
	C3	7,656.1	9,511.3	9,090.7	12,629.2	11,913.7	13,641.3
HEC3 1,300,000	C1	9,556.5	8,176.0	9,040.4	9,826.3	9,009.0	9,081.0
	C2	8,420.3	9,599.4	9,070.4	11,533.2	12,519.1	10,228.6
	C3	9,335.7	8,903.4	8,819.1	14,484.1	12,376.0	13,520.7

* C1 = 20%, C2 = 25%, C3 = 30%; Iniciador = NaOH; Entrecruzante = GA; % H = % de Hinchamiento.

Estos materiales tienen la peculiaridad de que la estructura aumenta considerablemente en cuanto a su espesor, pero es poco apreciable su crecimiento longitudinal (22.05, 19.03 y 19.82 mm, para las tres muestras que registraron mayor porcentaje de hinchamiento respectivamente), caso contrario ocurre con los hidrogeles preparados con goma de mezquite, donde su notorio crecimiento es

longitudinal, pero sin embargo en cuanto a su espesor es muy poco apreciable (1.22, 1.14 y 1.39 mm, para las tres muestras que registraron mayor porcentaje de hinchamiento respectivamente). Estos resultados de los porcentajes de hinchamiento de los materiales elaborados con goma xantana, también son mayores con respecto a los preparados con goma de mezquite, debido a la complejidad que presenta la estructura de la goma xantana, ya que al combinarla con la goma karaya e hidroxietilcelulosa se obtiene un material no tan entrecruzado ($n = 1.350 \times 10^{-10}$), pero con características físicas muy buenas y bastante aceptables. Los resultados muestran claramente un efecto proporcionado tanto por el iniciador como por el entrecruzante así mismo como por la hidroxietilcelulosa empleada.

En la figura 3.49 se pueden observar los resultados de las pruebas de hinchamiento preliminares para las veintisiete muestras sintetizadas con goma xantana, al igual que con las preparadas con goma de mezquite, se utilizó la relación B (30/60/10) variando las concentraciones tanto de iniciador, de entrecruzante y del M_w de la HEC en cada una de las muestras, para posteriormente realizar la selección de las mejores y someterlas nuevamente a pruebas de hinchamiento con agua así como con un fármaco de uso comercial y una solución salina de cloruro de sodio al 0.9%. En esta figura se observa claramente como aumenta el porcentaje de hinchamiento de las 2 a las 24 horas de iniciada la prueba, absorbiendo mayor cantidad de agua en comparación con las sintetizadas con goma de mezquite, debido a que estas muestras se encuentran menos porosas comparadas con las de mezquite, pero el tamaño de su poro es más grande (1.229 a 1.05 μm), permitiendo que las moléculas de agua entren con mayor facilidad dentro de la estructura del material, esto no sucede con las muestras de mezquite, ya que su estructura es más cerrada (como se observó con la técnica de AFM), es más porosa, pero con un tamaño de poro menor (700 a 790 nm) y dificulta la entrada de las moléculas de agua, teniendo como consecuencia un menor hinchamiento.

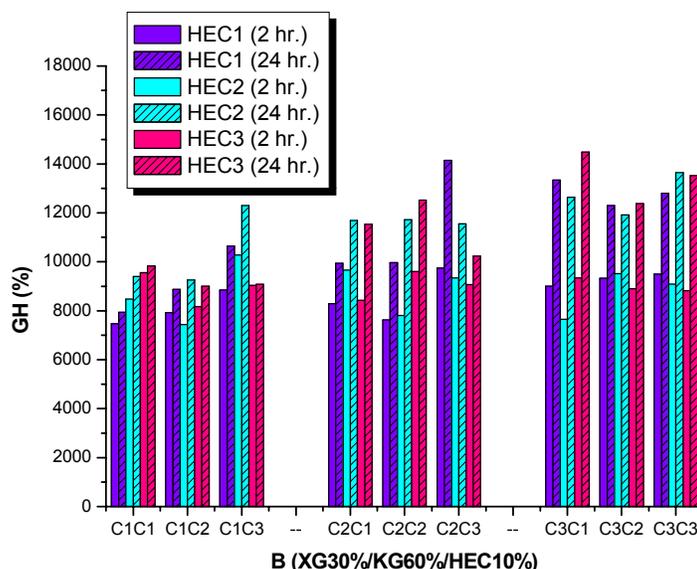


Figura 3.49 Resultados de la prueba de hinchamiento para los veintisiete hidrogeles preparados con goma xantana a las 2 y 24 hr. de iniciado el análisis.

En esta figura 3.49, el patrón de comportamiento del grado de hinchamiento de una variable a otra, es predominantemente variado, es decir tiende en ocasiones a aumentar, luego a disminuir y viceversa; ligeramente se observó un predominio en las muestras con un alto peso molecular de la HEC3, a concentraciones altas de iniciador (C3) pero a bajas de entrecruzante (C1) muy similar al descrito para los hidrogeles preparados con goma de mezquite, esto fue debido a que las fuerzas en el hinchamiento se incrementan grandemente por la presencia de un mayor número de cargas en el sistema (592.07, 522.03 y 622.70 C/g, para las tres muestras con el porcentaje de hinchamiento más grande respectivamente), las cuales son mayores en este tipo de hidrogel, principalmente por la goma xantana, aunado a la alta concentración del iniciador; se observó como a medida que se incrementa la concentración del entrecruzante disminuye y luego aumenta (ligeramente en ambos casos) el grado de hinchamiento, esto es porque cuando se tiene un mayor entrecruzamiento ($n = 1.455 \times 10^{-7}$), la estructura es más cerrada (fotografías de AFM) y tiene la tendencia a impedir que las moléculas de agua entren libremente en la matriz del hidrogel, en teoría. Pero en estos materiales es muy cercana la diferencia que existe entre un valor y otro, estas ligeras variaciones son debido a que

la estructura está muy abierta ($n = 5.674 \times 10^{-8}$), y así como entran con mucha facilidad las moléculas de agua, así de fácil pueden salir por eso aparentemente disminuye, pero luego aumenta nuevamente el valor en el grado de hinchamiento.

Tabla 3.15 Resultados de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles con goma xantana que alcanzan una mayor absorción, así como la concentración de entrecruzamientos y el módulo de Young.

RELACIÓN	MUESTRA	% I*	% E*	% HINCHAMIENTO (alcanzado en 2 hr.)	n (mol/cm ³)	E (Pa)
B (30/60/10)	XG/KG/HEC1	C1	C3	8,849.4	5.607E-10	4.10
		C2	C3	9,743.8	1.539E-10	1.12
		C3	C3	9,493.4	2.651E-10	1.94
	XG/KG/HEC2	C1	C3	10,271.8	1.606E-10	1.17
		C2	C1	9,656.2	3.610E-10	2.64
		C3	C2	9,511.3	2.345E-10	1.71
	XG/KG/HEC3	C1	C1	9,556.5	3.993E-10	2.92
		C2	C2	9,599.4	2.123E-10	1.55
		C3	C1	9,335.7	1.350E-10	0.99

* C1 = 20%, C2 = 25%, C3 = 30%; Iniciador (I) = NaOH; Entrecruzante (E) = GA; n = Concentración de entrecruzamientos; E = Módulo de Young.

En la anterior tabla 3.15 se observan los valores del grado de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma xantana, estas muestras fueron seleccionadas teniendo como requisito que fueron las que presentaron el mayor valor de hinchamiento alcanzado en tan solo dos horas, se observó como en la mayoría de los valores de estas muestras, que su tendencia es variable como se explicó anteriormente, encontrándose ligeros y no muy marcados valores en el grado de hinchamiento (9,743.8, 10,271.8 y 9,599.4% respectivamente). En general, en estas nueve muestras no existe mucha diferencia entre un valor y otro, para el mismo peso molecular de la HEC.

La figura 3.50 muestra las fotografías de los hidrogeles preparados con goma xantana antes y después de las pruebas de hinchamiento, utilizando la hidroxietilcelulosa con un peso molecular de 90,000 (HEC1); en ellas se varió la concentración del iniciador y para estas tres muestras la concentración del entrecruzante de las muestras que más absorben agua fue la misma, siendo ésta la concentración 3 la cual es la más alta (ver tabla 3.15). La muestra XG/KG/HEC1-C2C3B es la que absorbe más agua teniendo un valor de 9,743.8%.

Estas fotografías muestran como no es muy marcado el crecimiento en sus dimensiones en cuanto a longitud se refiere, es más notorio su aumento en su espesor (5.19, 4.52 y 4.17 mm respectivamente), estas muestras absorben mucho (3,942.9% más) en comparación de las elaboradas con goma de mezquite, pero el efecto que presentan entre ellas mismas no es tan evidente, de estas muestras la que más absorbió se describió anteriormente, y es la que tiene una concentración intermedia de iniciador (C2) y teniendo fijos tanto el peso molecular de la HEC1, como la concentración más alta del entrecruzante (C3), en esta muestra es muy poca la diferencia que existe con las otras dos (ver tabla 3.15), como la concentración intermedia de iniciador es la que nos dio este alto valor, es de indicarse que las fuerzas en el hinchamiento se incrementan grandemente por la presencia de un mayor número de cargas en el sistema (el cual es grande en este tipo de hidrogeles, para esta muestra es de 592.07 C/g), debido a esto existe una mayor reacción entre los reactivos, en este caso, los hidrogeles tienen un aceptable pero no buen acomodo molecular, presentan poros muy grandes (1.229 μm) lo que beneficia que las moléculas de agua interactúen con mayor facilidad y sin problemas dentro de la matriz del hidrogel, esto se observó en todas las fotografías de estos hidrogeles (véase figura 3.50).

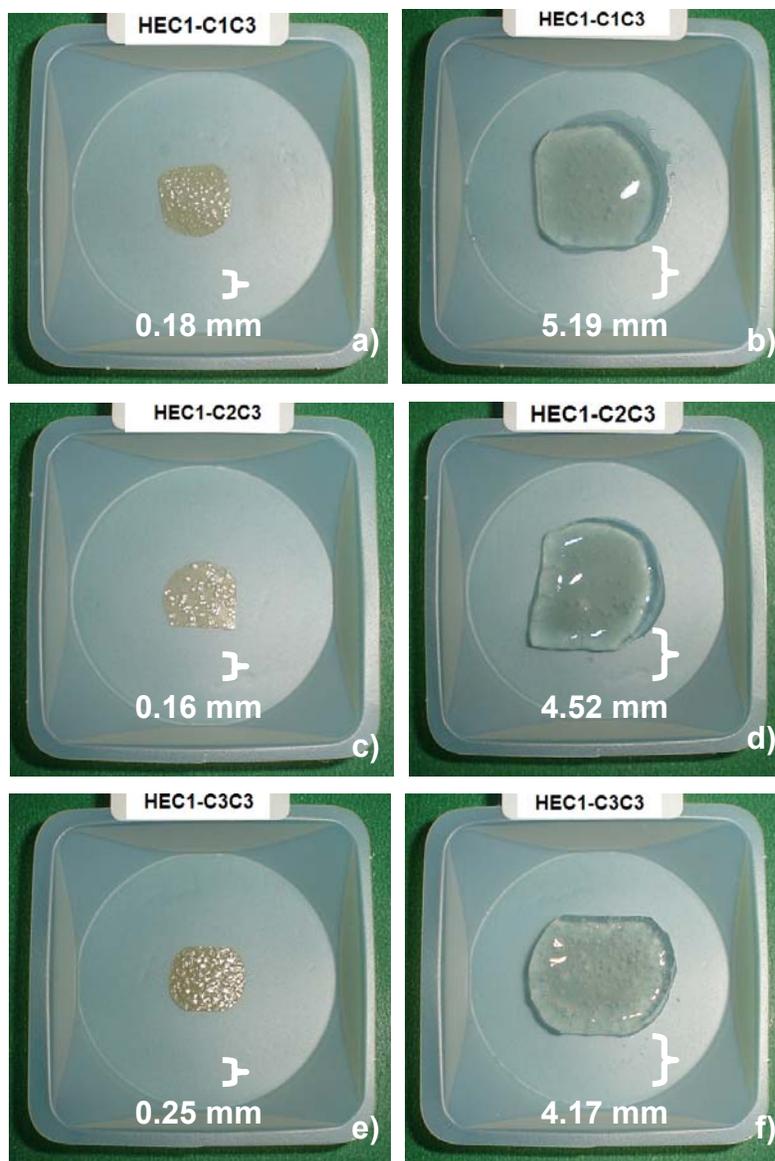


Figura 3.50 Fotografías del antes **a), c), e)** y el después de 2 hr. **b), d), f)** de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma xantana, utilizando la HEC1 con un M_w de 90,000; se muestra su crecimiento en cuanto a espesor.

En la figura 3.51 se observan las fotografías de los hidrogeles preparados con goma xantana, empleando la hidroxietilcelulosa con un peso molecular de 720,000 (HEC2); estas son del antes y el después de los hinchamientos y en ellos se variaron la concentración del iniciador, obteniéndose para estas tres muestras valores diferentes de concentración de entrecruzante (ver tabla 3.15) correspondientes a las muestras que tienen el porcentaje de hinchamiento más alto. De estas, la muestra

XG/KG/HEC2-C1C3B es la que más absorbe y el valor que alcanza es de 10,271.8%.

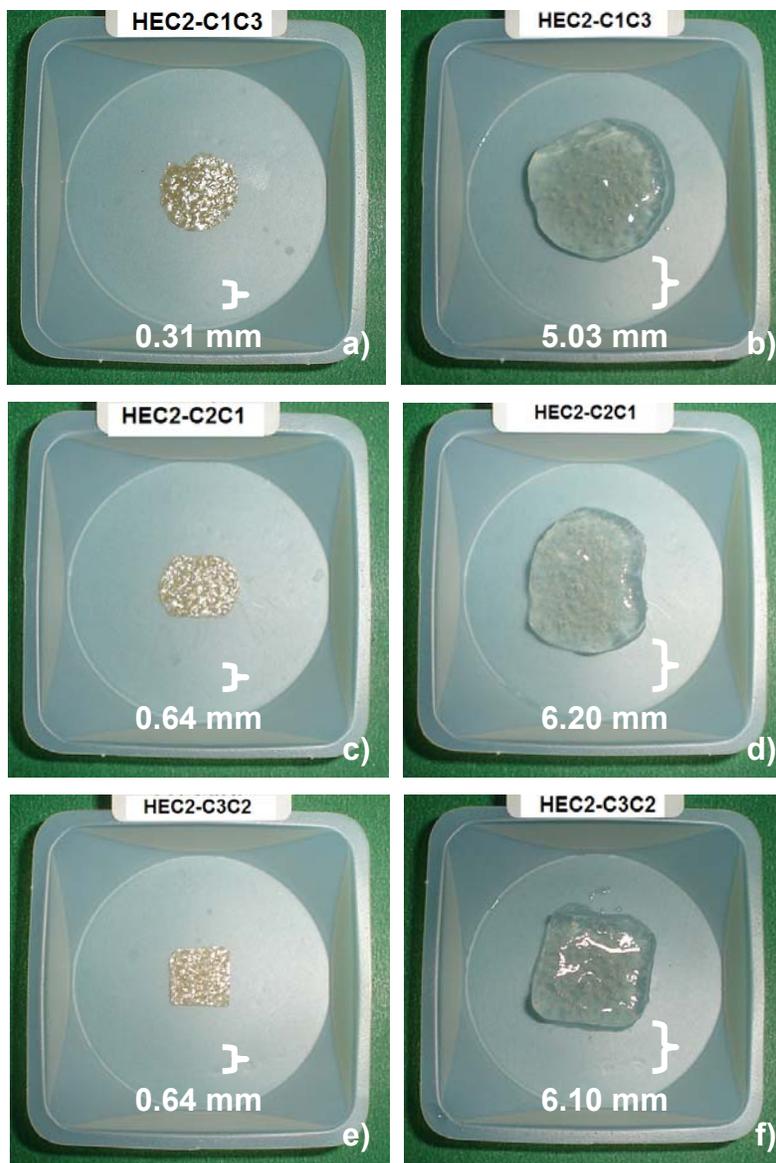


Figura 3.51 Fotografías del antes **a), c), e)** y el después de 2 hr. **b), d), f)** de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma xantana, utilizando la HEC2 con un M_w de 720,000; se muestra el crecimiento en su espesor.

En la figura 3.51 se observó nuevamente el aspecto de los hidrogeles cuando están en estado seco (figura 3.51 **a), c)** y **e)**) y en estado hinchado (figura 3.51 **b), d)** y **f)**), la muestra que más absorbe agua es la correspondiente a la concentración baja

de iniciador (C1) con la concentración alta de entrecruzante (C3) y el peso medio de la HEC2, aquí se mostró un claro efecto al aumentar la concentración del iniciador ya que cuando se hizo esto el grado de hinchamiento en los hidrogeles fue disminuyendo, esto se debió en primer lugar a que no fue la misma concentración del entrecruzante la que resultó al hacer la selección de las tres mejores muestras, y la segunda causa es que le favoreció completamente a la muestra el hecho de que fuera la concentración baja de iniciador y la alta de entrecruzante, ya que esta última le proporciona al hidrogel una estructura sólida, pero menos entrecruzada (1.606×10^{-10}) para poder absorber y retener el porcentaje más alto de agua, aunque era de esperarse que fuera el efecto contrario, ya que como se había venido observando cuando se utilizó en los otros casos, la concentración más alta de entrecruzante (C3) el hinchamiento disminuye, pero aquí claramente se mostró que no es universal este tipo de comportamiento, esto debido a la naturaleza de los materiales.

Las fotografías de los hidrogeles antes y después de las pruebas de hinchamiento mostradas en la figura 3.52 fueron preparados con goma xantana, utilizando a la hidroxietilcelulosa con un peso molecular de 1,300,000 (HEC3) y variando la concentración del iniciador; los valores de concentración del entrecruzante que se obtuvieron fueron diferentes (ver tabla 3.15) y son las muestras que más absorben agua, siendo la mejor la muestra la XG/KG/HEC3-C2C2B teniendo un valor de 9,599.4%.

Estos tres hidrogeles, al igual que los anteriores mostraron un hinchamiento considerable en cuanto a su espesor (5.54, 5.56 y 5.53 mm respectivamente) y no muy grande en cuanto a su longitud (18.96, 19.82 y 20.42 mm), siendo la muestra que resultó con un mayor porcentaje de absorción la que se mencionó anteriormente, la cual corresponde a la concentración intermedia de iniciador y entrecruzante (C2), para un alto peso molecular de la HEC3. Este comportamiento se debió a que se tiene un equilibrio tanto en el iniciador como el entrecruzante, lo cual favorece al hidrogel, ya que las fuerzas en el hinchamiento se incrementan grandemente por la presencia de un considerable número de cargas en el sistema (el cual es de 622.70

C/g en este hidrogel), debido a esto existe una mayor reacción entre los reactivos, en este caso, los hidrogeles presentan poros muy grandes ($1.229 \mu\text{m}$) lo que beneficia que las moléculas de agua interactúen con una mayor facilidad dentro de la matriz del hidrogel, la gran similitud que existe entre estas tres muestras se observó en todas las fotografías de estos hidrogeles (véase figura 3.52).

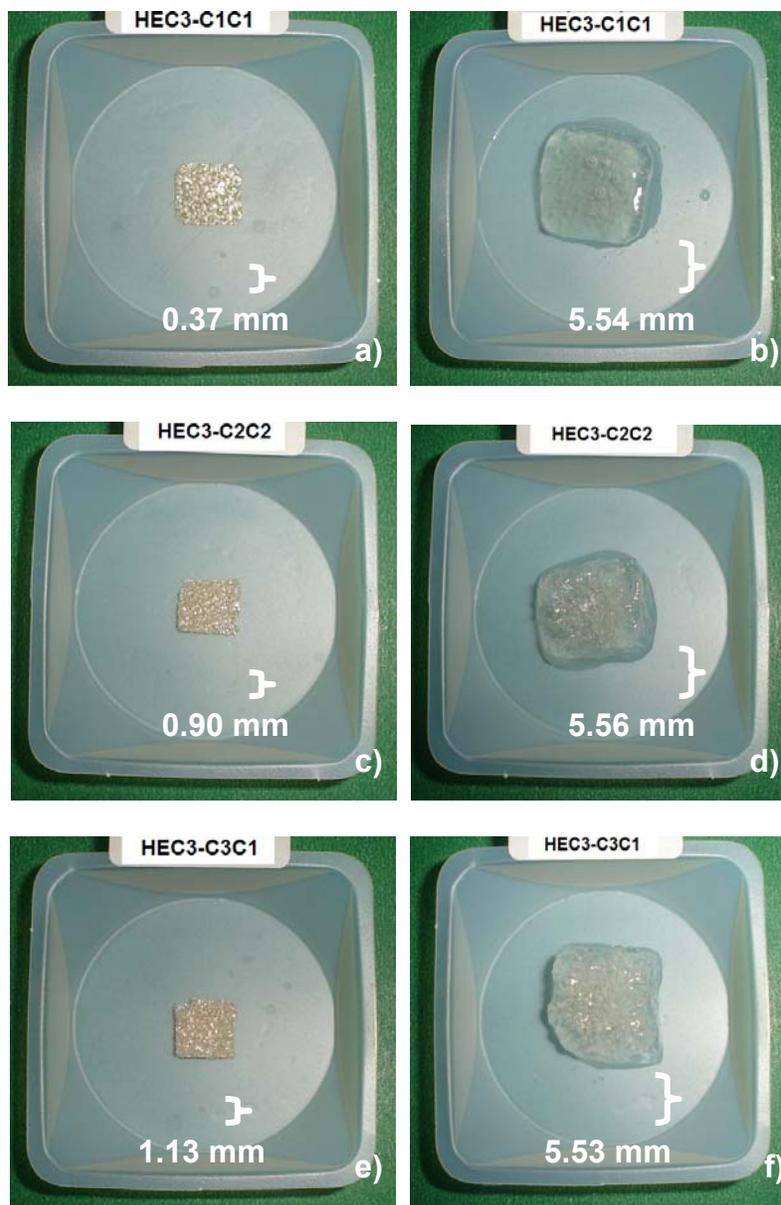
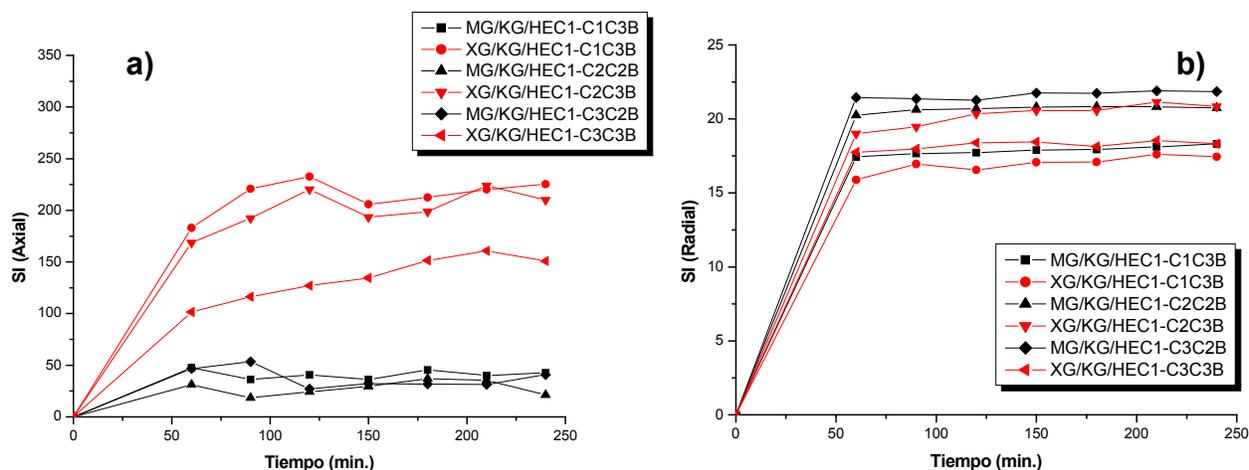


Figura 3.52 Fotografías del antes a), c), e) y el después de 2 hr. b), d), f) de las pruebas de hinchamiento de los hidrogeles preparados con goma xantana, utilizando la HEC3 con un M_w de 1,300,000; se muestra su crecimiento en cuanto a espesor.

3.4.1 Hinchamientos Axiales y Radiales

En las siguientes gráficas (figura 3.53) se muestran los perfiles de los hinchamientos axiales y radiales, correspondientes a los hidrogeles elaborados tanto con goma de mezquite (MG) como con goma xantana (XG) y empleando las tres diferentes hidroxietilcelulosas (HEC1, HEC2 y HEC3), estos hinchamientos fueron llevados a cabo con agua. En estas gráficas se pueden observar diferencias notables tanto en los hinchamientos axiales como los radiales, debido a que los hidrogeles dominantes en los hinchamientos axiales figuras 3.53 **a)**, **c)** y **e)**, son los elaborados con goma xantana esto es por la rápida velocidad de hinchamiento que posee esta goma, de esta manera las moléculas de agua entran más rápidamente aumentando considerablemente su espesor, lo cual no sucede con los hidrogeles elaborados con goma de mezquite cuya velocidad de hinchamiento es baja, por los resultados que se observan dando un espesor menor, pero en las figuras 3.53 **b)**, **d)** y **f)** estos hidrogeles son los que predominan en casi todas las figuras, ya que el hinchamiento radial es más grande en ellos, mostrando una mayor resistencia en comparación con los hidrogeles preparados con goma xantana, lo que nos indica un entrecruzamiento mayor en el hidrogel.



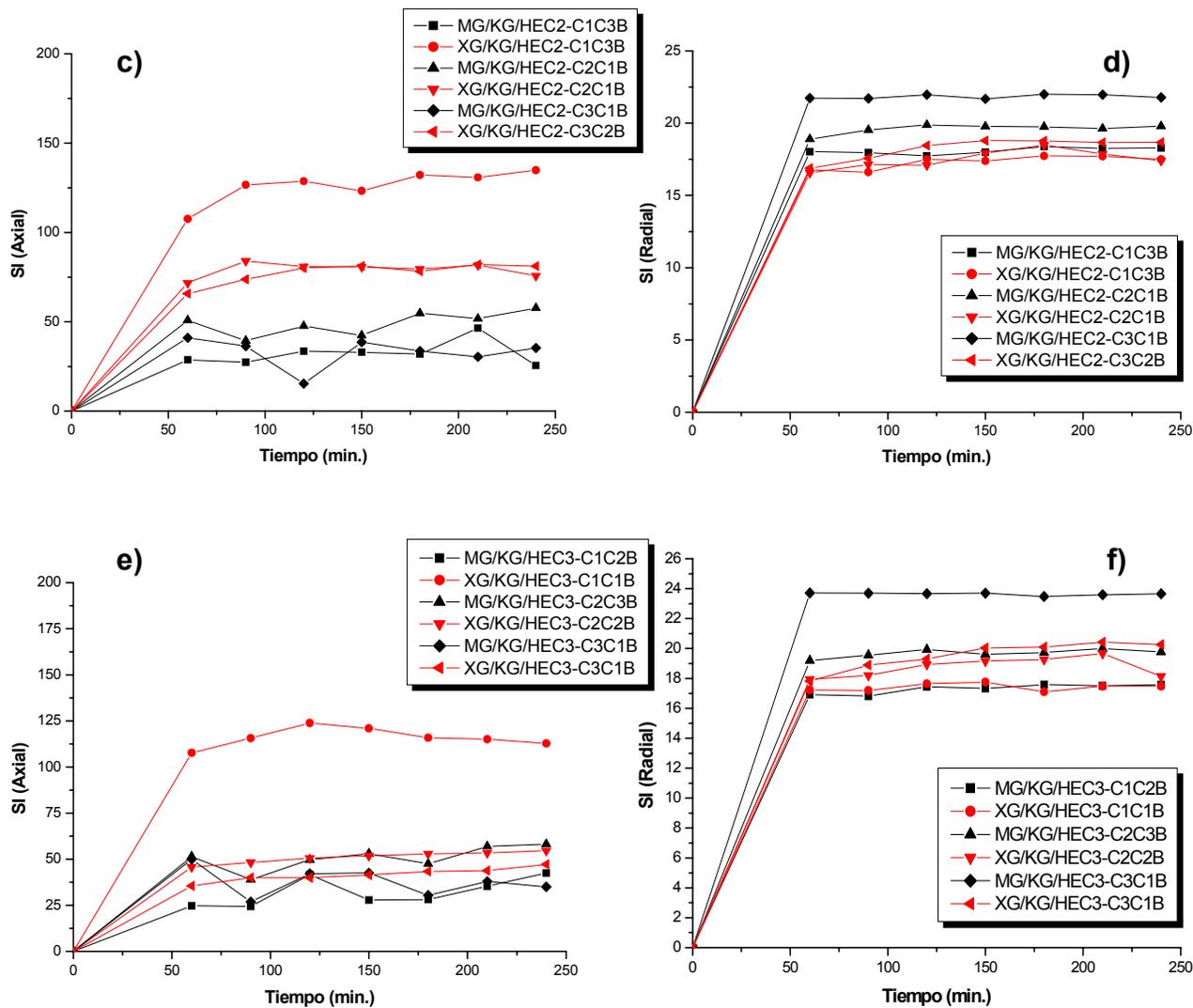


Figura 3.53 Gráficas de los índices de hinchamientos (SI) axiales y radiales respectivamente, **a)** y **b)** muestras utilizando la HEC1 (M_w 90,000); **c)** y **d)** muestras utilizando la HEC2 (M_w 720,000); **e)** y **f)** muestras utilizando la HEC3 (M_w 1,300,000).

El grado y el perfil de hinchamiento radial de los hidrogeles sintetizados tanto con goma de mezquite (MG), como con goma xantana (XG) en un fármaco de uso comercial como lo es la estreptomicina, se observan en la figura 3.54.

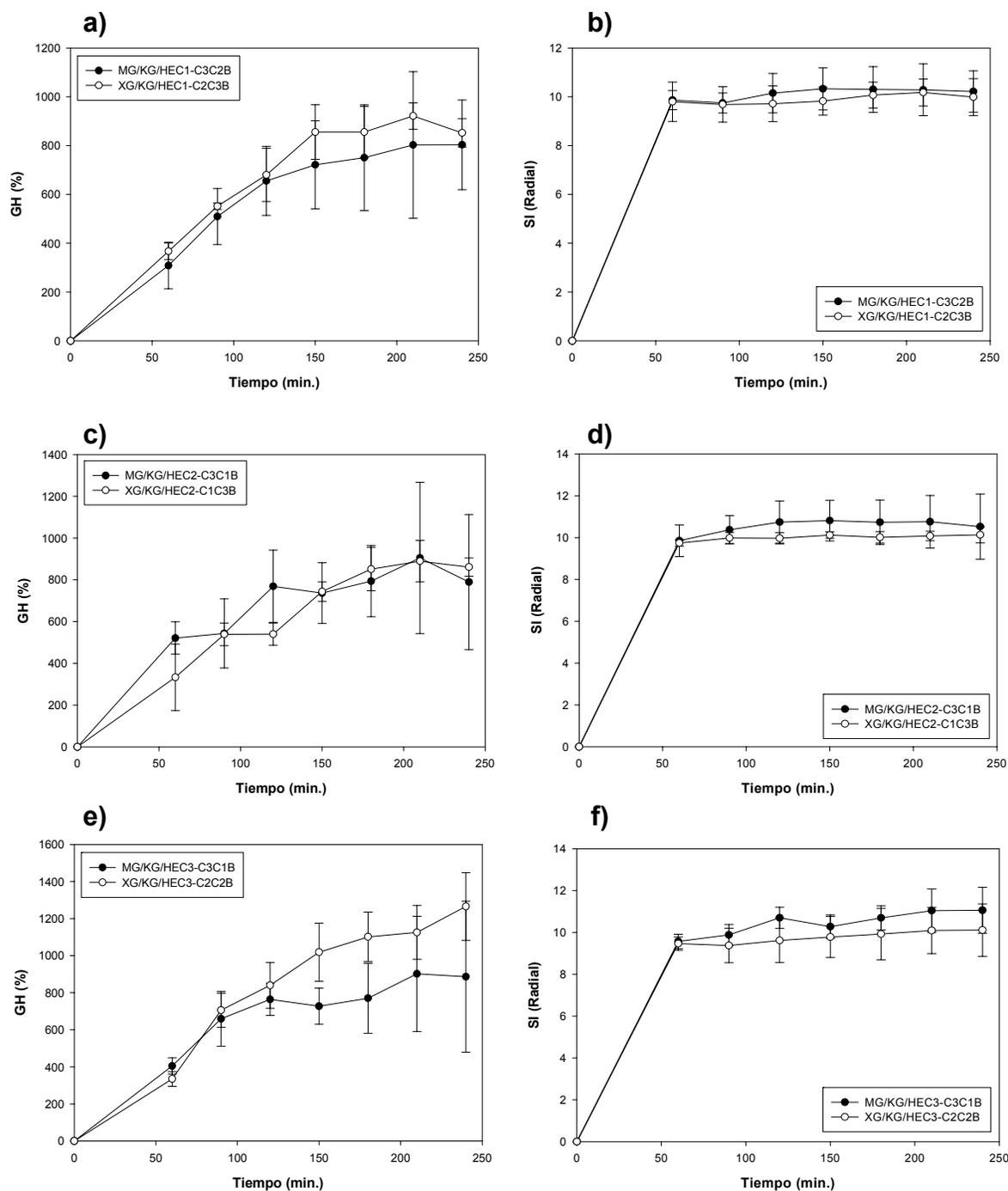


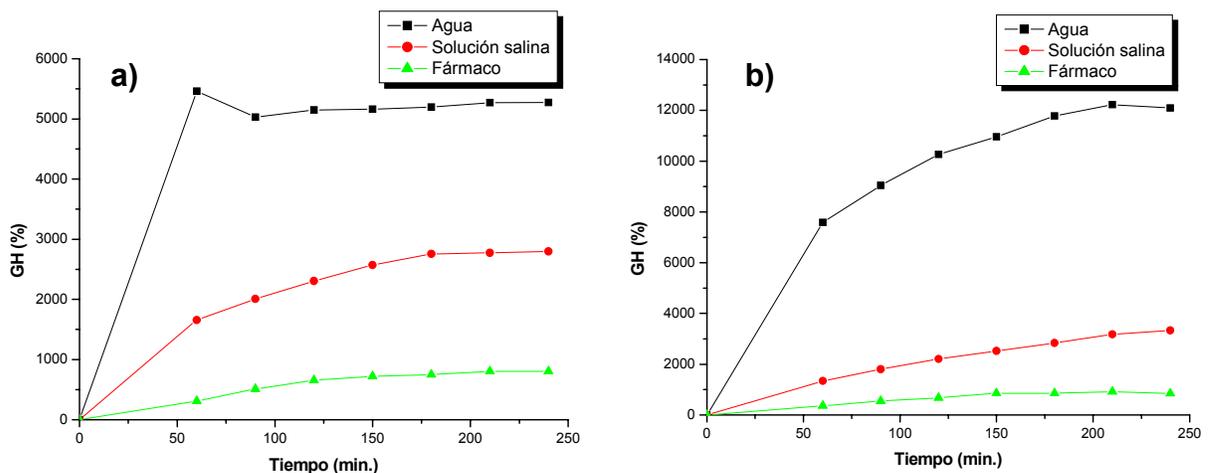
Figura 3.54 Gráficas del grado de hinchamiento (GH) y el índice de hinchamiento radial respectivamente, **a)** y **b)** muestras utilizando la HEC1 (M_w 90,000); **c)** y **d)** muestras utilizando la HEC2 (M_w 720,000); **e)** y **f)** muestras utilizando la HEC3 (M_w 1,300,000).

La tendencia que presentan estos resultados es muy similar a los resultados discutidos anteriormente, ya que para el grado de hinchamiento de los hidrogel

preparados con goma xantana son los que presentan los valores más altos, figuras 3.54 a), c) y e), mientras que los hidrogeles sintetizados con goma de mezquite muestran ligeramente un mayor hinchamiento radial, figuras 3.54 b), d) y f).

Todo es debido a la porosidad que presentan ambos sistemas, ya que las muestras que son a base de la goma de mezquite son sumamente porosas pero el tamaño de estos poros es pequeño (700 nm), mientras que las elaboradas con goma xantana son pocos los poros los que se observan en las muestras pero son de un gran tamaño (1.229 μm), es por esto la gran capacidad de absorción de estos hidrogeles (ver sección 3.3.4).

La comparación de los hinchamientos realizados en agua, solución salina y en fármaco se pueden apreciar en la figura 3.55, donde los resultados que se presentan en estas 3 muestras sigue la misma tendencia y es muy marcada en todos los casos, ya que los hidrogeles preparados tanto con goma de mezquite como con goma xantana absorben notoriamente más en agua, seguidos de la solución salina y por último en fármaco (estreptomicina), debido a que las moléculas de la estreptomicina son mucho más complejas en comparación con las moléculas del agua, y tienen un mayor impedimento para entrar en la estructura de los hidrogeles reflejado este fenómeno en los resultados de los hinchamientos.



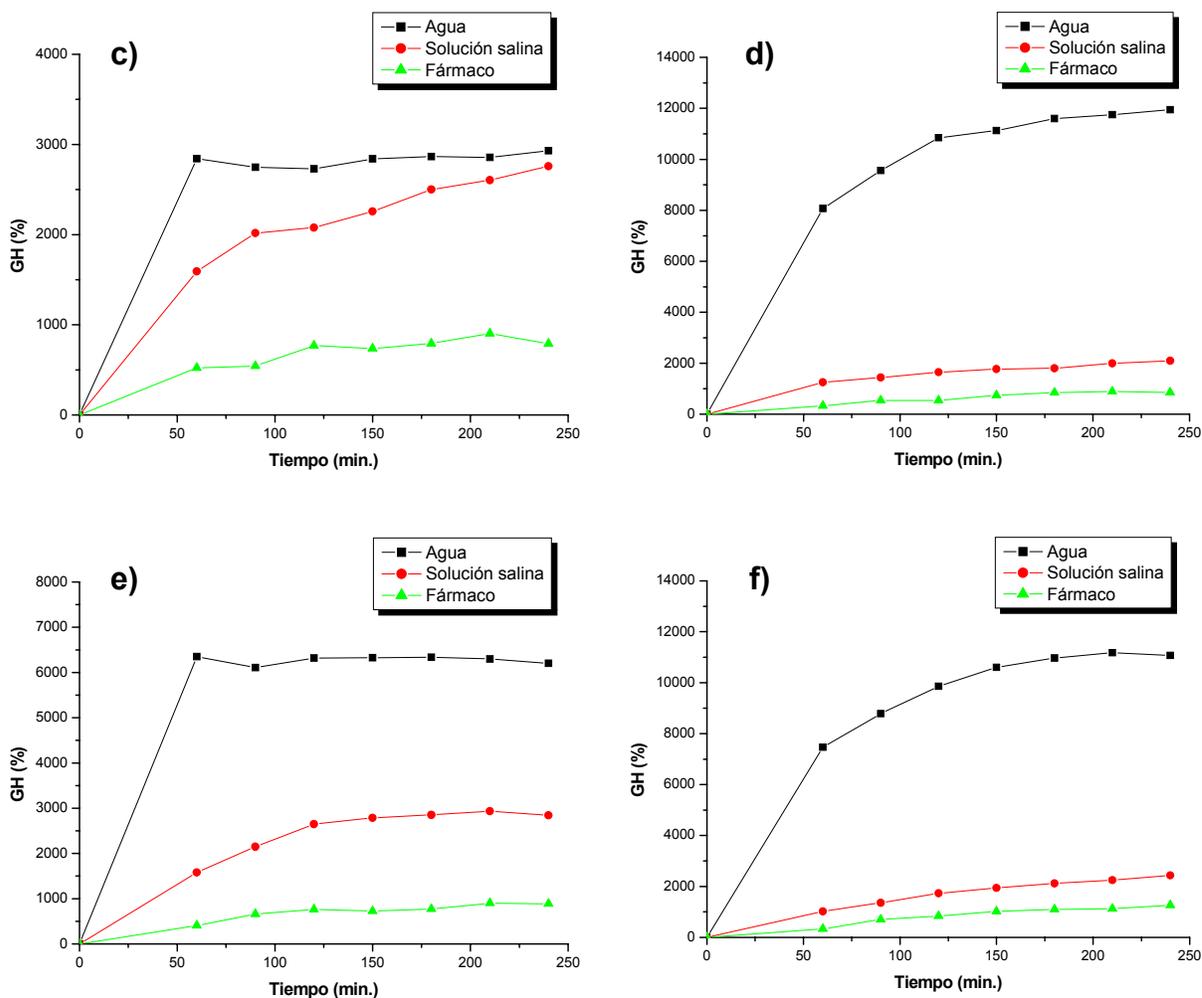


Figura 3.55 Comparación de los diferentes hinchemientos, a), c) y e) goma de mezquite y b), d) y f) goma xantana.

3.4.2 Cinéticas de hinchemiento de los hidrogeles para primer y segundo orden

En las siguientes tablas (tablas 3.16 y 3.17) se observan los resultados del cálculo de la cinética de la reacción (orden de reacción) aplicando la ley de Fick y la ley de Schott (ver sección 2.2.3.9.2). Estos resultados corresponden a las nueve muestras que reportaron el mayor hinchemiento en agua, preparadas tanto con goma

de mezquite como con goma xantana, en ambos casos el coeficiente de correlación es más cercano a uno con la ley de Schott por lo que se deduce que los materiales siguen una cinética de segundo orden.

Tabla 3.16 Resultados de la cinética de hinchamiento en agua de los hidrogeles preparados con goma de mezquite a 30°C.

MUESTRA	EN AGUA					
	Ley de FICK			Ley de SCHOTT		
	$\ln k$	n	Coeficiente de correlación	A	B	Coeficiente de correlación
MG/KG/HEC1-C1C3B	0.0160	3.1E-05	3.08E-06	-0.0007	0.0003	0.9994
MG/KG/HEC1-C2C2B	-0.0175	-0.0025	0.0237	0.0010	0.0002	0.9989
MG/KG/HEC1-C3C2B	0.0017	-0.0026	0.0367	0.0002	0.0002	0.9993
MG/KG/HEC2-C1C3B	-0.0098	-0.0049	0.1117	0.0011	0.0003	0.9985
MG/KG/HEC2-C2C1B	-0.0580	-0.0065	0.0156	0.0026	0.0002	0.9926
MG/KG/HEC2-C3C1B	-0.0226	0.0006	0.0008	0.0008	0.0002	0.9988
MG/KG/HEC3-C1C2B	-0.0215	-0.0051	0.0565	0.0018	0.0004	0.9981
MG/KG/HEC3-C2C3B	-0.0293	-0.0009	0.0009	0.0009	0.0002	0.9978
MG/KG/HEC3-C3C1B	0.0008	0.0023	0.0864	-0.00004	0.0002	0.9995

En las siguientes cuatro figuras 3.56, 3.57, 3.58 y 3.59, se observó de manera gráfica como las muestras siguen la ley de Schott (figuras 3.57 y 3.59), para las muestras de mezquite y xantana respectivamente, correspondiente a una cinética de segundo orden, debido a que tienen el comportamiento de una línea recta (alta cantidad de correlación), mientras que para la ley de Fick (figuras 3.56 y 3.58), no tiene ningún tipo de tendencia, es completamente desordenada (no existe correlación entre los valores de x e y). Para entender mejor la interpretación de estas gráficas consúltese el anexo B, correspondiente al ajuste de curvas: análisis de regresión.

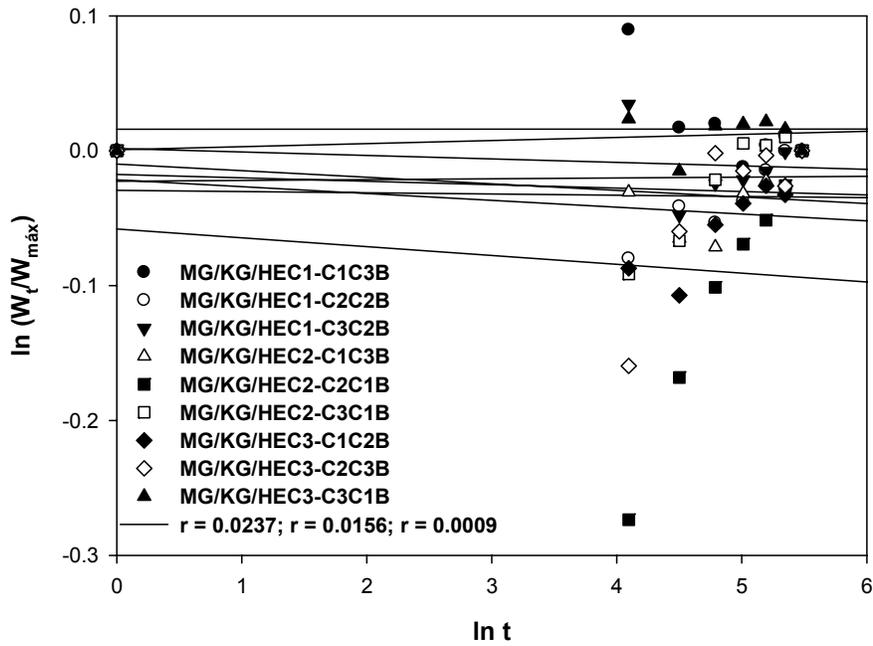


Figura 3.56 Gráfica del modelo cinético de Fick, para las nueve muestras elaboradas con goma de mezquite.

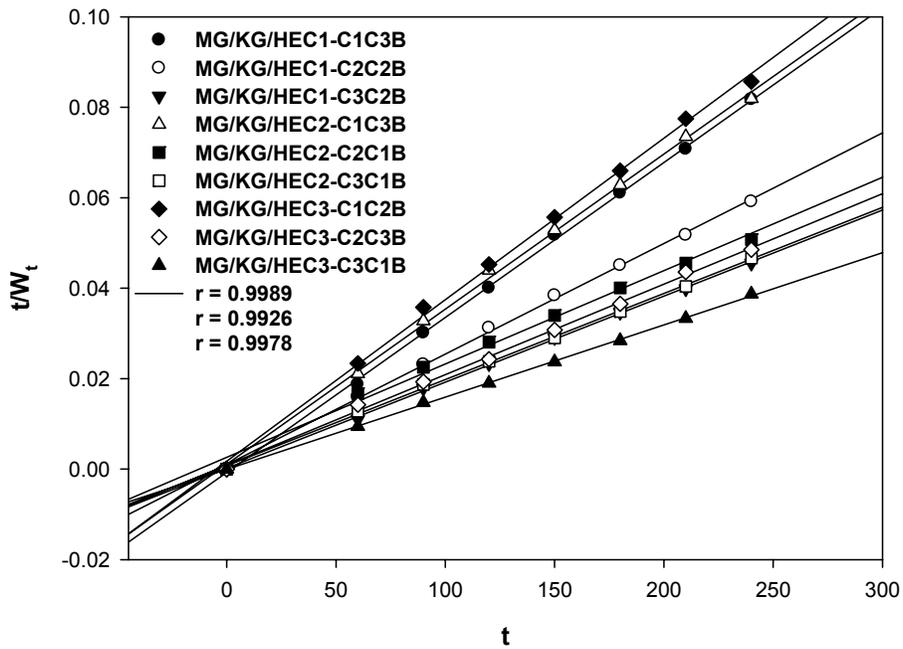


Figura 3.57 Gráfica del modelo cinético de Schott, para las nueve muestras elaboradas con goma de mezquite.

Tabla 3.17 Resultados de la cinética de hinchamiento en agua de los hidrogeles preparados con goma xantana a 30°C.

MUESTRA	EN AGUA					
	Ley de FICK			Ley de SCHOTT		
	$\ln k$	n	Coefficiente de correlación	A	B	Coefficiente de correlación
XG/KG/HEC1-C1C3B	-0.0620	0.0031	0.0026	0.0013	0.0001	0.9910
XG/KG/HEC1-C2C3B	-0.1059	-0.005	0.0032	0.0020	0.0001	0.9687
XG/KG/HEC1-C3C3B	-0.1075	-0.004	0.0016	0.0022	0.0001	0.9692
XG/KG/HEC2-C1C3B	-0.0839	-0.005	0.0036	0.0015	0.0001	0.9841
XG/KG/HEC2-C2C1B	-0.0847	-0.003	0.0011	0.0018	0.0001	0.9833
XG/KG/HEC2-C3C2B	-0.1193	-0.003	0.0008	0.0024	0.0001	0.9596
XG/KG/HEC3-C1C1B	-0.0657	0.0016	0.0006	0.0013	0.0001	0.9903
XG/KG/HEC3-C2C2B	-0.0886	-0.002	0.0007	0.0017	0.0001	0.9807
XG/KG/HEC3-C3C1B	-0.1477	-0.011	0.0064	0.0029	0.0001	0.9285

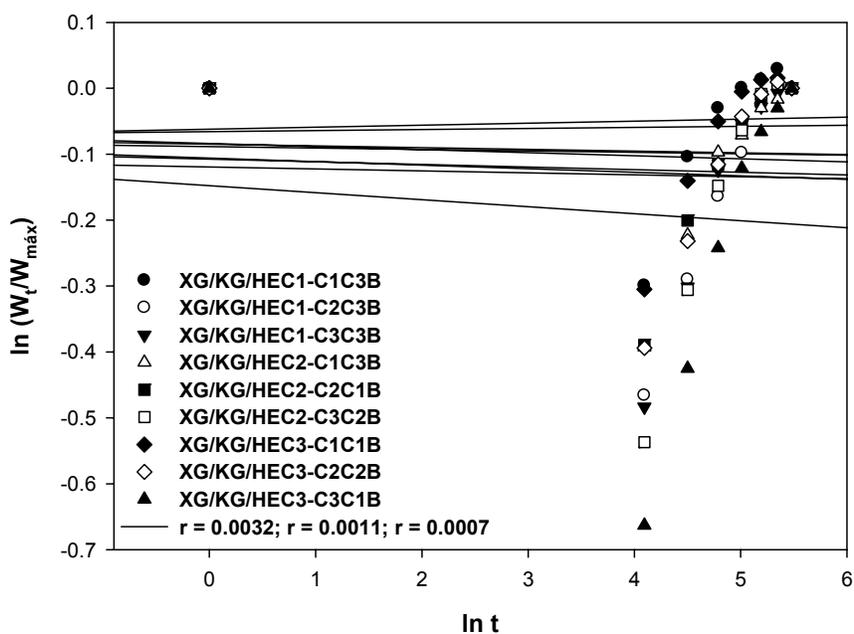


Figura 3.58 Gráfica del modelo cinético de Fick, para las nueve muestras elaboradas con goma xantana.

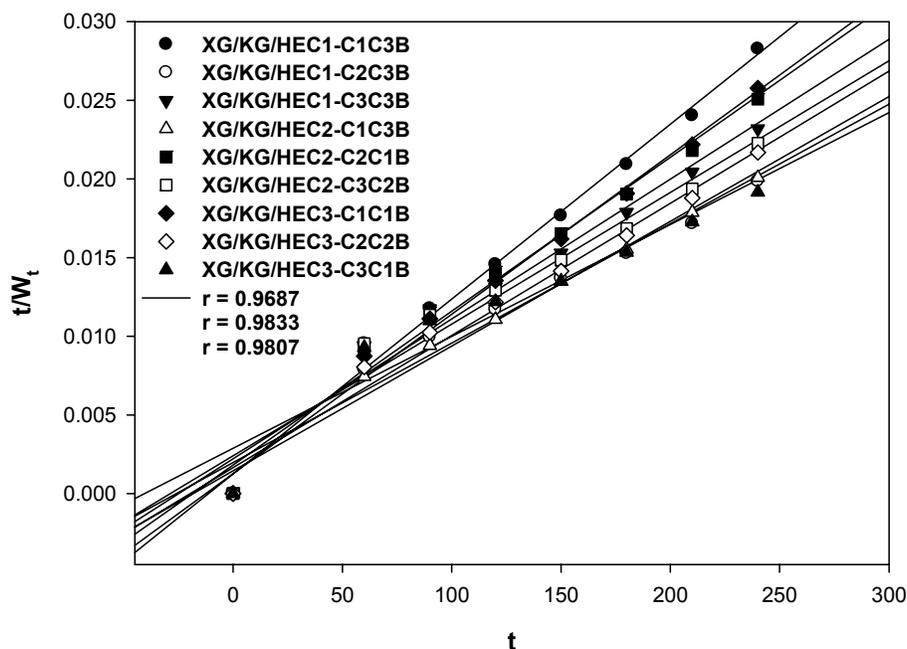


Figura 3.59 Gráfica del modelo cinético de Schott, para las nueve muestras elaboradas con goma xantana.

Las siguientes tablas (véase tablas 3.18 y 3.19) muestran los resultados de las tres mejores muestras hinchadas en solución salina preparadas con ambas gomas, cada una empleada por separado. Los resultados del orden de la reacción siguen el mismo comportamiento que los anteriores, son cinéticas de segundo orden ya que siguen la ley de Schott (véanse sus gráficas en el anexo C).

Tabla 3.18 Resultados de la cinética de hinchamiento en solución salina de los hidrogeles preparados con goma de mezquite a 30°C.

MUESTRA	EN SOLUCIÓN SALINA AL 0.9%					
	Ley de FICK			Ley de SCHOTT		
	<i>ln k</i>	<i>n</i>	<i>Coficiente de correlación</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>Coficiente de correlación</i>
MG/KG/HEC1-C3C2B	-0.1192	-0.006	0.0031	0.0097	0.0003	0.9583
MG/KG/HEC2-C3C1B	-0.1165	-0.017	0.0249	0.0108	0.0003	0.9531
MG/KG/HEC3-C3C1B	-0.1255	0.0023	0.0004	0.0089	0.0003	0.9503

Tabla 3.19 Resultados de la cinética de hinchamiento en solución salina de los hidrogeles preparados con goma xantana a 30°C.

MUESTRA	EN SOLUCIÓN SALINA AL 0.9%					
	Ley de FICK			Ley de SCHOTT		
	$\ln k$	n	Coefficiente de correlación	A	B	Coefficiente de correlación
XG/KG/HEC1-C2C3B	-0.2026	-0.023	0.0163	0.0179	0.0003	0.8152
XG/KG/HEC2-C1C3B	-0.1133	-0.017	0.0275	0.0138	0.0005	0.9559
XG/KG/HEC3-C2C2B	-0.1908	-0.020	0.0146	0.0219	0.0004	0.8519

Por último, las siguientes dos tablas (véase tablas 3.20 y 3.21) muestran resultados cinéticos de las tres mejores muestras hinchadas ahora en fármaco, observándose un comportamiento similar en comparación con los resultados previos, siguen una cinética de segundo orden por los resultados de los coeficientes de correlación tan cercanos a la unidad (ley de Schott) en ambos casos (véanse sus gráficas en el anexo C).

Tabla 3.20 Resultados de la cinética de hinchamiento en fármaco de los hidrogeles preparados con goma de mezquite a 30°C.

MUESTRA	EN FÁRMACO					
	Ley de FICK			Ley de SCHOTT		
	$\ln k$	n	Coefficiente de correlación	A	B	Coefficiente de correlación
MG/KG/HEC1-C3C2B	-0.1996	-0.006	0.0009	0.0623	0.0010	0.8246
MG/KG/HEC2-C3C1B	-0.1114	0.0043	0.0016	0.0309	0.0011	0.9373
MG/KG/HEC3-C3C1B	-0.1526	-0.010	0.0043	0.0414	0.0010	0.9045

Tabla 3.21 Resultados de la cinética de hinchamiento en fármaco de los hidrogeles preparados con goma xantana a 30°C.

MUESTRA	EN FÁRMACO					
	Ley de FICK			Ley de SCHOTT		
	$\ln k$	n	Coeficiente de correlación	A	B	Coeficiente de correlación
XG/KG/HEC1-C2C3B	-0.1898	0.0029	0.0003	0.0527	0.0009	0.8386
XG/KG/HEC2-C1C3B	-0.2127	-0.009	0.0021	0.0680	0.0009	0.7669
XG/KG/HEC3-C2C2B	-0.2660	-0.019	0.0062	0.0649	0.0006	0.5862

3.5 CURVAS DE CALIBRACIÓN A DIFERENTES CONTENIDOS DE AGUA

La selección de las muestras se realizó buscando las mejores muestras de los hidrogeles elaborados con goma de mezquite y goma xantana (dos en total), las cuales estaban constituidas de la siguiente manera:

Tabla 3.22 Características de las muestras seleccionadas para análisis.

FUENTE	HEC EMPLEADA	INICIADOR*	ENTRECRUZANTE*	% HINCHAMIENTO
Goma de mezquite (MG)	HEC3 = 1,300,000	C2	C2	3,747.6
Goma xantana (XG)	HEC3 = 1,300,000	C2	C2	9,599.4

* C2 = 25%; Iniciador = NaOH; Entrecruzante = GA.

Como se observó en la tabla 3.22, las únicas diferencias entre estos dos hidrogeles son la fuente de procedencia y el valor en el porcentaje de hinchamiento que logran en tan solo dos horas de inmersión en agua destilada.

Para poder calcular el contenido de agua de cada hidrogel, se colocaron las muestras (tres replicas) en cajas de plástico las cuales contenían soluciones salinas saturadas con humedades relativas específicas, por un lapso de una semana para lograr una buena saturación de la muestra, se pesaron las tres replicas y se saco el promedio. En la tabla 3.23 se muestran las soluciones salinas que se emplearon para este experimento.

Tabla 3.23 Soluciones salinas saturadas usadas para preparar muestras a condiciones de humedad controladas.

Solución salina	Fórmula	Humedad relativa (%)
Pentóxido de Fósforo	P_2O_5	0
Carbonato de Potasio	K_2CO_3	11
Cloruro de Litio	$LiCl$	11.3
Cloruro Cúprico	$CuCl_2$	14
Etanoato de Potasio	CH_3COOK	21.6
Cloruro de Magnesio	$MgCl_2$	32.8
Nitrato de Magnesio	$Mg(NO_3)_2$	52.8
Bromuro de Sodio	$NaBr$	57.5
Yoduro de Potasio	KI	67

Los resultados que se muestran en las tablas 3.24 y 3.25, corresponden a los hidrogeles de goma de mezquite así como el de goma xantana respectivamente, en ellas se muestra el contenido de agua que se consiguió cuando se colocó el hidrogel en esa sal a una cierta humedad relativa, todo esto con el propósito de obtener la curva de calibración, para los hidrogeles de goma de mezquite y goma xantana.

Tabla 3.24 Resultados obtenidos para la curva de calibración del hidrogel con goma de mezquite.

Sal utilizada	x Humedad Relativa (%)	y Contenido de agua (%)
P ₂ O ₅	0	-4.09836
K ₂ CO ₃	11	9.836066
LiCl	11.3	20
CuCl ₂	14	21.48148
CH ₃ COOK	21.6	23.9726
MgCl ₂	32.8	29.09091
Mg(NO ₃)	52.8	32.51534
NaBr	57.5	60.83916

Tabla 3.25 Resultados obtenidos para la curva de calibración del hidrogel con goma xantana.

Sal utilizada	x Humedad Relativa (%)	y Contenido de agua (%)
P ₂ O ₅	0	1.204819
K ₂ CO ₃	11	10.625
LiCl	11.3	11.97183
CuCl ₂	14	11.97183
CH ₃ COOK	21.6	21.33333
MgCl ₂	32.8	33.07087
Mg(NO ₃)	52.8	33.33333
NaBr	57.5	37.87879

En las siguientes gráficas 3.60 y 3.61 se muestran al porcentaje de humedad relativa vs. el porcentaje de contenido de agua de los hidrogeles con goma de mezquite y goma xantana, se observa la regresión lineal simple que se aplicó a los resultados mostrados anteriormente para obtener la curva de calibración, mostrando en ambos casos la ecuación que se obtuvo así como el valor del coeficiente de correlación (r), el cual es muy aceptable, ya que para el hidrogel con goma de mezquite es de 0.8070 mientras que para el hidrogel con goma xantana es de 0.9091, los cuales son muy cercanos a uno por lo que se puede concluir que se tiene una aceptable correlación de los datos obtenidos.

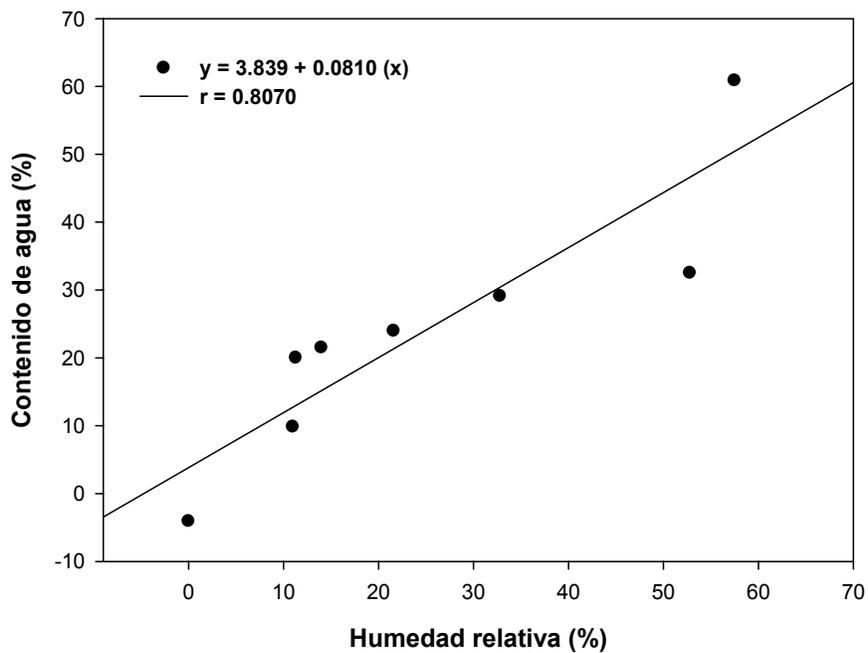


Figura 3.60 Curva de calibración de humedad relativa vs. contenido de agua de la muestra de mezquite.

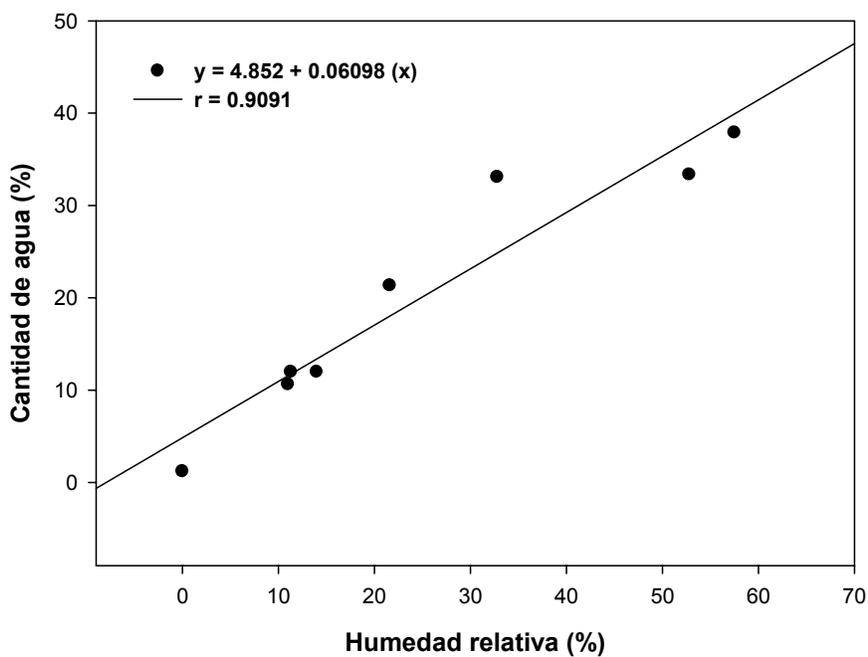


Figura 3.61 Curva de calibración de humedad relativa vs. contenido de agua de la muestra de xantana.

3.5.1 Pruebas de hinchamiento a diferentes contenidos de agua

Esta técnica se utilizó para determinar el porcentaje de hinchamiento de los materiales bajo condiciones controladas de temperatura y de humedad principalmente, monitoreando las muestras durante 4 horas, registrando el peso cada 10 min. en la primera hora, cada 20 en la segunda y tercera y cada 30 en la última hora, con tres replicas para cada diferente contenido de agua empleado, todo esto se realizó para determinar el orden que sigue la cinética de la reacción, a continuación en las siguientes tablas se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3.26 Resultados de la cinética de reacción a diferentes contenidos de agua para la muestra de mezquite.

Contenido de agua (%)	Ley de Fick			Ley de Schott		
	$\ln k$	n	r	A	B	r
0	-0.52802	0.06419	0.13741	0.00572	0.00025	0.98591
16	-0.70976	0.08240	0.12556	0.01004	0.00028	0.96211
21	-0.46837	0.07100	0.16948	0.00299	0.00025	0.99705
32	-0.52140	0.07855	0.19072	0.00426	0.00024	0.99408
70	-0.25125	0.04325	0.20194	0.00123	0.00027	0.99903

Tabla 3.27 Resultados de la cinética de reacción a diferentes contenidos de agua para la muestra de xantana.

Contenido de agua (%)	Ley de Fick			Ley de Schott		
	$\ln k$	n	r	A	B	r
0	-0.96206	0.14037	0.17531	0.00493	0.00012	0.97220
16	-1.04426	0.14792	0.17181	0.00554	0.00011	0.96247
21	-0.87708	0.13094	0.18278	0.00456	0.00013	0.98181
32	-0.86976	0.12758	0.18045	0.00374	0.00011	0.98160
70	-0.89867	0.13125	0.18100	0.00450	0.00012	0.97845

De las tablas 3.26 y 3.27 podemos comentar que se tiene un coeficiente de correlación (r) cercano a uno para la ley de Schott y muy diferente a la unidad para el caso de la ley de Fick, por lo tanto el orden de reacción de los materiales es de segundo. También se realizaron hinchamientos en solución salina de cloruro de sodio (NaCl) a diferentes concentraciones, se manejaron lo más bajas posibles (0.01, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 mol/L) muy parecidas al trabajo realizado por Pourjavadi y col. en el 2008, ya que ellos encontraron que para un hidrogel superabsorbente con características similares, a concentraciones altas el hinchamiento no tenía una variación significativa, es por esto que se escogieron esas concentraciones y los resultados de la cinética son los que se muestran en las tablas 3.28 y 3.29:

Tabla 3.28 Resultados de la cinética de reacción a diferentes concentraciones de cloruro de sodio para la muestra de mezquite.

conc. NaCl (mol/L)	Ley de Fick			Ley de Schott			
	$\ln k$	n	r	A	B	r	$1/A$
0.01	-0.39314	0.05276	0.15564	0.00557	0.00045	0.99593	179.6277
0.05	-0.41755	0.06015	0.17336	0.00728	0.00053	0.99570	137.2967
0.10	-0.43893	0.06485	0.18578	0.00879	0.00058	0.99479	113.7370
0.15	-0.45951	0.06147	0.15891	0.01001	0.00060	0.99370	99.9065
0.20	-0.43258	0.05686	0.15510	0.00940	0.00059	0.99352	106.3496

Tabla 3.29 Resultados de la cinética de reacción a diferentes concentraciones de cloruro de sodio para la muestra de xantana.

conc. NaCl (mol/L)	Ley de Fick			Ley de Schott			
	$\ln k$	n	r	A	B	r	$1/A$
0.01	-0.76068	0.11047	0.18042	0.00654	0.00022	0.98457	153.0065
0.05	-0.62787	0.08080	0.15171	0.00966	0.00037	0.98619	103.5398
0.10	-0.55531	0.06899	0.14344	0.01050	0.00043	0.98646	95.2697
0.15	-0.55219	0.06711	0.13803	0.01102	0.00047	0.98647	90.7326
0.20	-0.50508	0.05983	0.13172	0.01156	0.00051	0.98604	86.5281

En estos resultados se puede apreciar la misma tendencia que en los resultados anteriores, sigue una cinética de segundo orden (ley de Schott). Con estos resultados se pueden calcular la densidad de entrecruzamientos (n) y el módulo de Young (E) mediante el uso de las siguientes ecuaciones.

Primero calculamos el valor de q_v (relación del hinchamiento en el equilibrio), la cual está dada por la siguiente ecuación (Caykara y col., 2007):

$$q_v = \frac{1}{v_2} = 1 + \frac{\left(\frac{m_s}{m_d} - 1\right) \rho_2}{\rho_1} \quad \dots \quad \text{Ec'n. 3.1}$$

Donde:

q_v = Relación del hinchamiento en el equilibrio.

Es la fracción de volumen de la red

v_2 = polimérica en el gel hinchado en el estado de equilibrio, en ml/mol.

ρ_2 = Densidad del gel seco, en g/ml.

ρ_1 = Densidad del solvente, en g/ml.

m_s = Masa del hidrogel en el equilibrio, en g.

m_d = Masa del hidrogel seco, en g.

Con este resultado se calcula el valor de n con la ayuda de la ecuación 3.3. La densidad de entrecruzamientos o de la red (n) que representa el número de segmentos activos de la cadena por unidad de volumen, fue calculada usando la siguiente ecuación de Flory-Rehner (Sperling, 2006):

$$-\left[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2\right] = V_1 n \left[v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right] \quad \dots \quad \text{Ec'n. 3.2}$$

despejando n tenemos:

$$n = \frac{-\left[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2\right]}{V_1 \left[v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2}\right]} \quad \dots \quad \text{Ec'n. 3.3}$$

Donde:

V_1 = Es el volumen molar del solvente, mL/mol.
 χ = Es un parámetro de interacción polímero-solvente.

Los parámetros χ de los hidrogeles se calculan empleando la siguiente ecuación (Xue y col., 2006):

$$\chi_1 \cong \frac{1}{2} + \frac{v_2}{3} \quad \dots \quad \text{Ec'n. 3.4}$$

Mientras que para calcular el módulo de Young (E) se emplea la siguiente expresión (Sperling, 2006):

$$E = nRT \frac{\bar{r}_i^{-2}}{r_0^{-2}} \left(2\alpha^2 + \frac{1}{\alpha}\right) \cong 3n \frac{\bar{r}_i^{-2}}{r_0^{-2}} RT \quad \dots \quad \text{Ec'n. 3.5}$$

Donde:

E = Módulo de Young, en dinas/cm².
 n = Es la concentración de entrecruzamientos, en mol/cm³.
 $\frac{\bar{r}_i^{-2}}{r_0^{-2}}$ = Representan la misma cadena en los estados no entrecruzado y de red, respectivamente. En muchos casos el valor es igual o muy cercano a 1.
 R = Constante universal de los gases, es 8.31 E-07 dinas*cm/mol °K.
 T = Temperatura a la cual se llevo a cabo la prueba, en °K.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3.30 y 3.31, se observa el efecto que tiene la concentración de cloruro de sodio (NaCl), la cual se ve reflejada en los valores obtenidos para la concentración de los entrecruzamientos (n) y el módulo de Young (E), los cuales a medida que aumenta la concentración de NaCl aumentan en forma proporcional el valor de n y de E , para ambos hidrogeles se observa este mismo comportamiento y al graficar estos valores (figuras 3.62 y 3.63) se observó que el hidrogel elaborado con goma de mezquite presenta valores más altos en comparación con el de xantana, esto es debido en gran parte a que este hidrogel se encuentra más entrecruzado y más rígido en comparación con el otro que es más amorfo y flexible, presentando cadenas cortas y un menor entrecruzamiento.

Tabla 3.30 Efecto de la concentración de los entrecruzamientos (n) y el módulo de Young (E) a diferentes concentraciones de cloruro de sodio, para la muestra elaborada con mezquite.

conc. NaCl (mol/L)	n (mol/cm ³)	E (Pa)
0.01	6.134E-08	448.2611
0.05	8.759E-08	640.1014
0.10	1.353E-07	988.9226
0.15	1.352E-07	987.9952
0.20	1.455E-07	1063.1832

Tabla 3.31 Efecto de la concentración de los entrecruzamientos (n) y el módulo de Young (E) a diferentes concentraciones de cloruro de sodio, para la muestra elaborada con xantana.

conc. NaCl (mol/L)	n (mol/cm ³)	E (Pa)
0.01	3.950E-09	28.8706
0.05	2.244E-08	163.9637
0.10	3.445E-08	251.7323
0.15	4.958E-08	362.3364
0.20	5.674E-08	414.6591

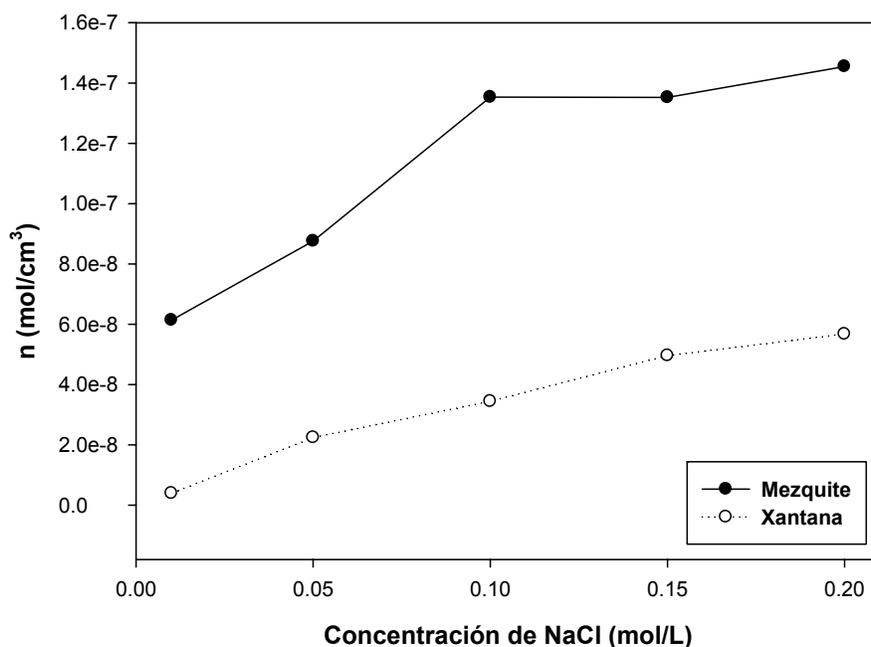


Figura 3.62 Gráfica de los xerogeles donde se muestra el efecto de la concentración de NaCl vs. la densidad de los entrecruzamientos.

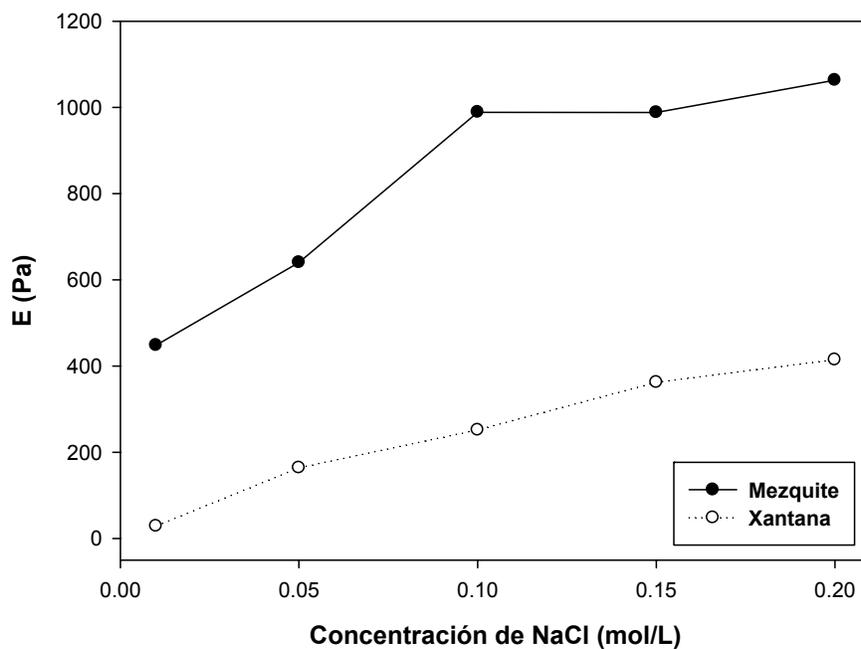


Figura 3.63 Gráfica de los xerogeles donde se muestra el efecto de la concentración de NaCl vs. el módulo de Young.

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones a las que se llegaron en el presente trabajo de investigación, después de haber realizado todas las caracterizaciones propuestas.

- ☞ Se obtuvieron las condiciones óptimas de preparación de los xerogeles a partir de la goma de mezquite, goma karaya e hidroxietilcelulosa, (MG/KG/HEC); así como de los preparados con goma xantana, goma karaya e hidroxietilcelulosa, (XG/KG/HEC).

- ☞ Estos xerogeles se prepararon empleando una temperatura de reacción de 60°C, con un tiempo de mezclado de 30 min. en agua, manteniendo la temperatura y la agitación mecánica constantes, para posteriormente agregar el iniciador y después el entrecruzante (estos se agregan en exceso), dejando reaccionar la mezcla por otros 30 min., transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se vació en una caja petri de plástico y se secó en una estufa de vacío a una temperatura de 50°C por 48 hrs. hasta la completa formación de la película.

- ☞ Después de numerosas pruebas, se determinó que la mejor relación para trabajar los xerogeles es la B, la cual corresponde a 30% de goma de mezquite o goma xantana (según sea el xerogel que se prepare), 60% de goma karaya y por último 10% de hidroxietilcelulosa (con tres diferentes pesos moleculares), dejando fijos estos dos últimos reactivos y mediante el análisis de FTIR, se confirmó la presencia del grupo aldehído (-CHO) en esta relación, este grupo no apareció en las relaciones A y C, indicando que no se llevó a cabo una reacción de entrecruzamiento, como sucedió con la relación B.

-
-
- ☞ Mediante los resultados de las pruebas de hinchamiento, se determinó el valor del porcentaje de absorción de agua para cada uno de los hidrogeles preparados tanto con goma de mezquite como con goma xantana, observando claramente que los preparados con goma xantana absorben mucha más cantidad de agua (10,250.5%), en comparación de los preparados con goma de mezquite (6,846.7%), esto es debido a que el entrecruzamiento en estos últimos es mayor, lo que nos indica una estructura más cerrada y compacta, la cual dificulta la entrada de las moléculas dentro de la matriz polimérica, mientras que los elaborados con goma xantana, su grado de entrecruzamiento es menor, la estructura es más abierta tanto física como químicamente, facilitando la entrada de las moléculas de agua, obteniendo así un mayor porcentaje de hinchamiento. Resultados similares encontraron Pinzón y col. en el 2002, ellos estudiaron una serie de hidrogeles y determinaron que cuando el entrecruzamiento en el material fue mayor, obtuvieron una capacidad de hinchamiento en sus materiales menor, debido a que una malla con mayor densidad de entrecruzamiento tiene menos espacio disponible para ser ocupado por el agua y también al limitar la movilidad de las cadenas se aumenta la fuerza elástica que se opone al hinchamiento.

 - ☞ Con los hinchamientos axiales y radiales en agua, se encontró que los hidrogeles de goma de mezquite hinchan más de forma radial (24.56 mm de longitud), mientras que los preparados con goma xantana les favorece más el hinchamiento axial (5.56 mm de ancho), marcándose una clara diferencia entre ambos hidrogeles. Cuando se sometieron estos hidrogeles a los hinchamientos pero en fármaco (Estreptomicina), se apreció un comportamiento muy similar a como se comportaron en agua, pero con una marcada diferencia en la absorción, ya que estos hidrogeles absorben más agua que fármaco, debido a que las moléculas del fármaco son más grandes y complejas en comparación con las del agua, teniendo una mayor dificultad para entrar libremente dentro de la matriz polimérica del hidrogel.

- ☞ Se estudió la cinética de hinchamiento en ambos sistemas (en agua, solución salina al 0.9% y estreptomycin), se obtuvieron valores en el coeficiente de correlación menores a 1 cuando se aplicó la ley de Fick, lo que nos indicó que tenemos una difusión anómala, y aplicando la ley de Schott se encontró que los dos sistemas siguen una cinética de segundo orden, teniendo valores del coeficiente de correlación muy cercanos a 1.

- ☞ Con la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se encontró que a los $3341-3347\text{ cm}^{-1}$ se encuentra un pico ancho correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo (OH's), en la región de los 2917 y 2872 cm^{-1} se observan dos picos característicos del estiramiento de los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) y metilenos ($-\text{CH}_2-$), a los 1601 cm^{-1} se tiene la presencia del estiramiento simétrico del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y por último el pico de gran longitud que aparece a los 1037 cm^{-1} es de un estiramiento enlace C-O, siendo todos estos picos característicos de los materiales preparados tanto con goma de mezquite como con goma xantana, existiendo una clara similitud entre ellos. Como los xerogeles se encuentran entrecruzados no se aprecia una aparición notoria del pico correspondiente al grupo aldehído ($-\text{CHO}$) el cual es debido al entrecruzante empleado (el glutaraldehído), el cual aparece aproximadamente a los $1719.90-1729.04\text{ cm}^{-1}$, este pico se presenta con muy poca intensidad en la mayoría de los infrarrojos de estos xerogeles, lo que nos indica que se llevó a cabo una buena reacción de entrecruzamiento en ambos sistemas, pero en todos los espectros es necesaria su presencia para indicar la formación de entrecruzamientos en el material, los cuales son necesarios para que el material sea insoluble y no pierda su forma original al ponerse en contacto con agua.

- ☞ Mediante la caracterización con la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se observó en los termogramas la aparición de una sola y amplia temperatura de transición vítrea (T_g), obteniendo de esta forma un

material con una sola matriz polimérica, debido a que está sucediendo la formación de enlaces entre los reactivos con el entrecruzante (GA). Pero claramente se observó que la matriz polimérica está formada principalmente por la goma karaya, la cual posee una estructura bidimensional y ayuda a la formación del xerogel y en gran medida a sus propiedades de hinchamiento.

- ☞ Con el Análisis Elemental se calculó el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno presentes en los xerogeles, no observando azufre en ellos ya que no se encuentra presente en ninguna de las materias primas. El mayor valor es de 50.68% correspondiente al nitrógeno, 46.87% para el carbono y un 2.44% para el hidrógeno, las demás muestras presentaron valores muy similares en sus resultados.

- ☞ La técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), se empleó para visualizar los poros que se encuentran presentes en los xerogeles, siendo el xerogel sintetizado con goma de mezquite el que mostró un mayor número de poros, teniendo un diámetro de poro promedio entre 700-790 nm, y un poro pequeño alrededor de 204.5 nm., mientras que el xerogel elaborado con goma xantana tiene una superficie mucho más irregular que el anterior y tiene demasiadas burbujas muy notorias en su superficie, presentó un gran tamaño de poro entre 1.229 a 1.05 μm y se determinó el tamaño de su poro pequeño entre los 299.9 – 500 nm.

- ☞ La morfología de los xerogeles se apreció utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), las micrografías que se presentaron fueron a diferentes aumentos y corresponden a la superficie de ambos xerogeles, para el caso del xerogel a partir de goma de mezquite se mostró una superficie muy homogénea y solo se presentaron pequeñas irregularidades, correspondientes a la formación de burbujas en el proceso de secado de la muestra, con algunos fragmentos o partículas de material que no alcanzó a reaccionar adecuadamente, atribuidas a la goma karaya e hidroxietilcelulosa, mientras

que la superficie del xerogel de goma xantana presentó una superficie bastante irregular en algunas zonas, con la formación de relieves y algunos pliegues, pero también se apreciaron zonas muy homogéneas y de buen aspecto, teniendo presentes fragmentos o partículas de material que no reaccionó, como en el caso del xerogel de mezquite. En esta técnica se apreció claramente una de las muchas diferencias que existen entre ambos materiales.

- ☞ Con la técnica de Difracción de rayos X (DRX), se determinaron los diagramas de rayos X de los xerogeles preparados tanto con goma de mezquite como con goma xantana, en ambos diagramas se determinó una estructura completamente amorfa mostrando solamente una curva difusa, lo que nos indica la ausencia de planos cristalográficos, para ambos xerogeles. El probable ruido o las protuberancias que aparecieron a lo largo de ambas gráficas es indicativo de un ordenamiento de corto alcance, lo que indicó que el material se comportó como un sólido amorfo real.

- ☞ Se determinó el punto isoeléctrico y la carga de la partícula en los xerogeles elaborados con goma de mezquite y goma xantana. Se encontró que el punto isoeléctrico es mucho menor en los xerogeles cuando se utiliza el HCl, en comparación de cuando se utiliza el Poly-DADMAC. Estos valores son para el hidrogel de mezquite de 6.12 con Poly-DADMAC y 2.10 con HCl, mientras que para el hidrogel de xantana son 6.25 con Poly-DADMAC y 1.84 con HCl. La influencia de la carga de la partícula es muy marcada, ya que se obtuvieron altos valores en el porcentaje de hinchamiento cuando la carga es alta, para el hidrogel elaborado con goma de mezquite con una carga de 331.93 C/g presentó un porcentaje de hinchamiento de 7,326.0%, mientras que el elaborado con goma xantana con una carga de 522.03 C/g obtuvo un valor de hinchamiento de 10,271.8%, debido a que un sistema con una carga mayor atrae rápidamente más cantidad de moléculas cargadas, en este caso de agua.

- ☞ Con el DMTA se encontraron los módulos de almacenamiento máximos para cada sistema, siendo el hidrogel de goma xantana el que presentó el mayor con un valor de 11.601 Pa, mientras que el elaborado con goma de mezquite fue de 11.470 Pa, a una frecuencia de 100 Hz y con un contenido previo de agua del 33%, así como sus respectivas temperaturas de transición vítrea, las cuales son a diferentes contenidos de agua (0, 16, 33 y 70%). Se observó claramente la influencia del contenido previo de agua en el material, ya que a medida que aumenta este porcentaje el valor de la T_g disminuye, debido a que está sucediendo en el material una hidratación y relajación previa de las cadenas, que lo favorece notoriamente ya que el material al estar muy relajado, la energía que se necesita para desplazar las moléculas es mínima y esto se ve reflejado en su bajo valor de la T_g .

- ☞ Se lograron hacer las curvas de calibración para los hidrogeles elaborados tanto con goma de mezquite como con xantana, a diferentes contenidos de humedad relativa, se encontró que la muestra de goma xantana presentó un coeficiente de correlación de 0.9091, lo que nos indica la gran correlación que existe en estas muestras, mientras que para el hidrogel de goma de mezquite su coeficiente fue de 0.8070, indicando que presenta una correlación en sus datos aceptable.

APLICACIONES PROPUESTAS PARA LOS MATERIALES

Después de todas las pruebas de caracterización que se les realizó a los materiales tanto de mezquite como de xantana se proponen las siguientes aplicaciones:

- ☞ Como ambos sistemas son completamente naturales y dadas sus buenas propiedades de resistencia, pueden ser utilizados en el ámbito médico, como sistemas de liberación controlada de fármacos, y como implantes subcutáneos, ya que por ser de origen 100% natural, el cuerpo no los rechazará, no causará efectos negativos en el organismo debido a su naturaleza inerte, su asimilación sería inmediata y una vez terminada su función, el mismo cuerpo sería el encargado de eliminarlo.
- ☞ Se proponen también como sustitutos de los polímeros sintéticos superabsorbentes que actualmente se utilizan en los pañales desechables, ya que estos materiales absorben una mayor cantidad de líquido, incluso que los sintéticos, se disminuirá considerablemente la contaminación producida por estos pañales, debido a que la naturaleza será la encargada de su completa asimilación y posterior eliminación.

BIBLIOGRAFÍA

Libros y revistas consultados

1. Beristain, C. I., Azuara, E., García, H. S., Vernon-Carter, E. J.; (1996); "Kinetic model for water/oil absorption of mesquite gum (*Prosopis juliflora*) and gum arabic (*Acacia senegal*)"; Int. Journal of Food Sci. Technol.; Vol. 31: p. 379-386.
2. Bevan, J. A. y col.; En "Fundamentos de Farmacología; Introducción a los principios de acción de los fármacos"; Printed in México; Harla, Harper & Row Latinoamericana, segunda edición; p. 578; (1982).
3. Billmeyer, F. W.; En "Textbook of Polymer Science / Second edition"; Printed in the United States of America; Wiley-Interscience, a Division of John Wiley and Sons, Inc.; p. 23, 126; (1971).
4. Brandrup, J., Immergut, E. H. y Grulke, E. A.; En "Polymer Handbook / Fourth edition"; Printed in the United States of America; A Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc.; p. VI/194,195; (1999).
5. Braverman, J. B. S.; En "Introducción a la bioquímica de los alimentos"; Ed. el Manual Moderno; p. 123, 124, 161, 162 y 164; (1976).
6. Bures, P., Y. Huang, E. Oral, y N. A. Peppas; (2001); "Surface Modifications and Molecular Imprinting of Polymers in Medical and Pharmaceutical Applications"; Journal of Contr. Rel.; Vol. 72, 25.
7. Caykara, T., Küçüktepe, S., Turan E.; "Swelling characteristics of thermo-sensitive poly[(2-diethylaminoethyl methacrylate)-co-(N,N-dimethylacrylamide)] porous hydrogels"; Polymer International, (2007): Vol. 56(4): p. 532-537.
8. Cedillo, V. y Mayoral, P.; (1997); "Prosopis laevigata". FAO. RLC. Agroforesteria en Zonas Áridas, México.
9. Cerning, J., Bouillanne, C., Desmazeaud, M. J. y Landon, M.; (1986); "Isolation and charaderisation of exopolysaccharide produced by *Lactobacillus bulgancus*"; Biotechnology Letters; Vol. 8, N 9; p. 625-628.

10. Cooper, J. W.; En "Spectroscopic Techniques for Organic Chemists"; Printed in the United States of America; A Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc.; p. 1; (1980).
11. Craig, D. H.; (1986); "Grafting reactions of (hydroxyethyl)-cellulose during emulsion polymerization of vinyl monomers"; Advances in Chemistry Series, 213, 351–367.
12. Danishevsky, B.; (1966); "The sulphates mucopolisaccharides from human umbilical cord."; Journal of Biol. Chem.; p. 241, 147.
13. Díaz, D. D.; (2006); "Los geles. Una maravilla de la Ciencia al servicio de la sociedad"; Un breve viaje por la ciencia, Universidad de la Rioja; p. 19-24.
14. Duarte A., S.; Tesis de Licenciatura; "Obtención y caracterización de mezclas de alginato para la elaboración de hidrogeles empleados en la liberación controlada de Aspirina"; Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería Química; (2001).
15. Dumitriu, S.; En "Polymeric Biomaterials / Second edition"; Marcel Dekker, Inc., New York; p.1, 3; (2001).
16. Dziezak, J. D.; (1991); "A focus on gums"; Food Technology; Vol. 45, n° 3; p. 115.
17. Eiselt, P., Kuen, Y. L., y David, J. M.; (1999); "Rigidity of two-component hydrogels prepared from alginate and poly(ethylene glycol)-diamines"; Macromolecules; Vol. 32; p. 5561-5566.
18. Erkselius, S. y O.J. Karlsson; (2005); "Free radical degradation of hydroxyethyl cellulose"; Carbohydrate Polymers; Vol. 62(4): p. 344-356.
19. Escalante, A., Wachter-Rodarte, C., García-Garibay, M. y Farrés, A.; (1998); "Enzymes involved in carbohydrate metabolism and their role on exopolysaccharide production in *Streptococcus thermophilus*"; Journal of Applied Microbiology; Vol. 84; p. 108-114.
20. Escobar, J. L., García, D. M., Zaldivar, D. y Katime, I.; (2001); "Influencia de la temperatura en el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida-co-N, N-Dimetilacetamida)"; Revista Iberoamericana de Polímeros; Vol. 3(1), p. 1.

21. Escobar, J. L., García, D. M., Zaldivar, D. y Katime, I.; (2002); "Hidrogeles. Principales Características en el diseño de sistemas de Liberación Controlada de Fármacos"; Revista Iberoamericana de Polímeros; Vol. 3(3), p. 1.
22. Estévez, A. M., Sáenz, C., Hurtado, M. L., Escobar, B., Espinoza, S., Suárez, C.; (2004); "Extraction methods and some physical properties of mesquite (*Prosopis chilensis* (Mol) Stuntz) seed gum"; Journal of the Science of Food and Agriculture; Vol. 84(12); p. 1487-1492.
23. Fernández, M. D., Gómez, C. M., Ramos, P. D., González, A. N., En "Métodos de obtención de microesferas biodegradables", II Congreso Latinoamericano de Biomateriales, La Habana (2000).
24. Flory, P.J.; En "Principles of Polymer Chemistry"; Chap. XVIII; Cornell University Press, Ithaca, N.Y., U.S.A.; p. 576; (1950).
25. Gamar, L., Blondeau, K. y Simonet, J.-M.; (1997); "Physiological approach to extracellular polysaccharide production by *Lactobacillus rhamnosus* strain C83"; Journal of Applied Microbiology; Vol. 83; p. 281-287.
26. García, D. M., Escobar, J. L., Bocourt, M., Bada, N., Zaldivar, D. y Katime, I.; (2003); "Influencia del agente entrecruzante y la composición en hidrogeles de poli(ácido itacónico-co-ácido metacrílico)"; Revista Iberoamericana de Polímeros; Vol. 4(1), p. 93-105.
27. Glicksman, M.; (1983); En "Gum arabic (Gum acacia)"; Glicksman, M. (Ed.); Food Hydrocolloids; V 2; CRC Press, Boca Raton.
28. Gómez, F., Signoret, J. y Abuín, M.C.; (1970); "Mezquites y Huizaches. Algunos Aspectos de la Economía, Ecología y Taxonomía de los Géneros, *Prosopis* y *Acacia* en México"; Instituto Mexicano de Recursos Naturales Renovables, A. C. México, D.F.
29. Hellgren, A. C., Weissenborn, P., y Holmberg, K.; (1999); "Surfactants in water-borne paints"; Progress in Organic Coatings; Vol. 35(1-4); 79-87.
30. Katzbauer, B.; (1998); "Properties and applications of Xanthan gum"; Polymer Degradation and Stability; Vol. 59; p. 81-84.
31. Kazanskii, K. y Dubroskii, S.; (1991); "Chemistry and physics of agricultural hydrogels"; Adv. Sci. Polym., 104, 99.

32. Kopecek, J., P. Kopeckova, y V. Omelyanenko; En "Biorecognizable, Biomedical Polymers: Advanced Biomaterials in Biomedical and Drug Delivery Systems"; N. Ogata, S. W. Kim, J. Feijen, and T. Okan, eds., Springer, Tokyo, p. 91-95 (1996).
33. Kroschwitz, J. I.; En "Encyclopedia of polymer science and engineering CONCISE"; Printed in the United States of America; p. 134, 135, 852, 880, 881, 1318; (1990).
34. Kroschwitz*, J. I.; En "Polymers: Polymer Characterization and Analysis"; Printed in the United States of America; A Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons; p. 371; (1990).
35. Lago G., Coto G. y Oruña L.; (2002); "Aislamiento de polisacáridos a partir de cordones umbilicales humanos"; Revista Cubana de Farmacia; Vol. 36(3), p. 182-188.
36. Laguna, E. P. y J.; En "Bioquímica de Laguna"; México, D.F.; Ed. El Manual Moderno; (2002).
37. Langer, R. y N.A. Peppas,; (2003); "Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology"; Aiche Journal; Vol. 49(12): p. 2990-3006.
38. Lee, V. H. L., M. Hashida, y Y. Mizushima, "Trends and Future Perspectives in Peptide and Protein Drug Delivery"; Harwood, Chur; (1995).
39. López-Franco, Y. L., F. M. Goycoolea, et al.; (2006); "Mesquite gum: Alternative of industrial use"; Interciencia; Vol. 31(3): 183-189.
40. López, P.; Gisbert, J.; Gómez, L. y Oliveira, C.; (1998); "Efecto de dosis de ácido polimaleico en la estabilidad estructural de suelos salinos"; Edafología; Vol. 5 (11).
41. Manson, J. A. y Sperling, L. H.; En "Polymer blend and composites"; A División of Plenum Publishing Corporation; Plenum Press, N. Y. (1976).
42. Manual de operación del analizador elemental CHNS/O serie II, modelo PE2400, Apéndice 6, 1985.
43. Mbuna, J. J. y Mhinzi, G.S.; (2003); "Evaluation of gum exudates from three selected plant species from Tanzania for food and pharmaceutical

- applications”; *Journal of the Science of Food and Agriculture*; 83(2): p. 142-146.
44. Nielsen, S.S.; En “Food analysis” 3rd ed.; Ed. Vol. 1. (2003); New York; London Kluwer Academic/Plenum Publishers; 557 p.
 45. Orozco-Villafuerte, J., F. Cruz-Sosa, et al.; (2003); “Mesquite gum: fractionation and characterization of the gum exuded from *Prosopis laevigata* obtained from plant tissue culture and from wild trees”; *Carbohydrate Polymers*; Vol. 54(3): p. 327-333.
 46. Park, J. B. y Lakes, R. S.; En “Biomaterials an introduction”; Ed. Plenum press, New York; (1992).
 47. Park, J. S., Park, J. W., Ruckenstein, E.; (2000); “Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels”; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. (42).
 48. Parker, S. P.; En “Diccionario de términos químicos”; Ed. McGraw-Hill; p. 150; (1991).
 49. Pennington, T. y Sarukán, J.; En “Árboles tropicales de México, segunda edición”; UNAM-Fondo de Cultura Económica, México, D.F.; (1998).
 50. Peppas, N. A., y R. Langer; “New Challenges in Biomaterials”; *Science*; 263, 1715 (1994).
 51. Peppas, N. A., P. Bures, W. Leobandung, and H. Ichikawa; (2000); “Hydrogels in Pharmaceutical Formulations”; *European Journal of Pharm. Biopharm.*; 50, 27.
 52. Peppas, N. A., et al.; (2006); “Hydrogels in biology and medicine: From molecular principles to bionanotechnology”; *Advanced Materials*; Vol. 18(11): p. 1345-1360.
 53. Pinzón, N., Espinosa, A., Perilla, J., Hernáez, E., y Katime, I.; (2002); “Modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles”; *Revista Iberoamericana de Polímeros*; Vol. 3(2): p. 38-53.
 54. Pourjavadi, A., Ghasemzadeh, H. y Hosseinzadeh, H.; (2004); “Preparation and swelling behaviour of a novel anti-salt superabsorbent hydrogel based on

- kappa-carrageenan and sodium alginate grafted with polyacrylamide”; *e-Polymers*; no. 027.
55. Pourjavadi, A., Seidi, F., Salimi, H., Soleyman, R.; (2008); “Grafted CMC/silica gel superabsorbent composite: Synthesis and investigation of swelling behavior in various media”; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 108(5): p. 3281-3290.
 56. PRONARE; (1999); “Fichas técnicas de especies forestales estratégicas”; No. 1-3; *Gaceta de la Red Mexicana de Germoplasma Forestal*; SEMARNAP-PRONARE; México, D.F.
 57. Rakoff, H. y Rose, N. C.; En “Química orgánica fundamental”; Ed. Limusa; p. 33; (1975).
 58. Reyes, M. M. E. e Hinojosa, R. M.; (2000); “Estructura de sólidos amorfos”; *Ingenierías*; Vol. 3(9), p. 7-14.
 59. Rodríguez, F.; En “Principios de sistemas de polímeros”; Ed. Manual moderno; p. 23, 24, 41; (1984).
 60. Rodríguez, F.C., Maldonado, A. L. J.; (1996); Overview of past, current and potential uses of mesquite in Mexico. En Felker R, Moss J (Eds.) “Prosopis: Semiarid Fuel wood and Forage Tree Building Consensus for the Disenfranchised”; Center for Semi-arid Forest Resources; Texas A&M University; Washington, DC, EEUU; p. 6.41-6.52.
 61. Sáez, V., Hernáez, E. y Sanz Angulo, L.; (2002); “Sistemas de liberación controlada de medicamentos”; *Revista Iberoamericana de Polímeros*; Vol. 3(3), p. 1-20.
 62. Schröder, E., Müller, G. y Arndt, K. F.; En “Polymer characterization”; Ed. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, p. 271, 272 y 273; (1989).
 63. Schwartz, M., y Baumstark, R.; (2001); “Waterbased acrylates for decorative coatings”. Hannover: Vincentz.
 64. Schott, H.; En “Swelling kinetics of polymers”; *Journal of Macromolecular Science. Physics, Part B*, Vol. 31(1), 1-9, (1992).
 65. Seymour, R. B. and Carraher, C. E.; En “Introducción a la Química de los Polímeros”; Ed. Reverté, S. A.; p. 181, 182, 184, 185; (1995).

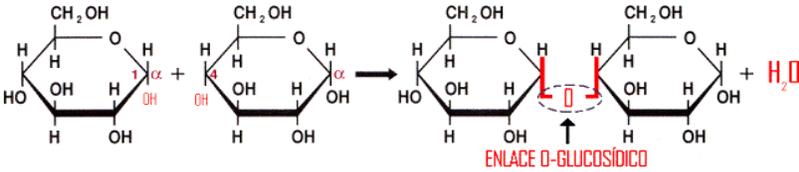
-
-
66. Sperling, L.H.; En "Introduction to physical Polymer Science"; 4th Edition ed.; Vol. 1. (2006); Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons, Inc. Publication. 866 p.
 67. Sujja-Areevath, J., Munday, D. L., Cox, P. J., Khan, K. A.; (1998); "Relationship between swelling, erosion and drug release in hydrophilic natural gum mini-matrix formulations"; European Journal of Pharmaceutical Sciences; Vol. 6 (3), p. 207-217.
 68. Vernon-Carter, E. J., Pedroza-Islas, R. y Beristain, C. I.; En "Mesquite gum (*Prosopis gum*)"; In G. Doxastakis y V. Kiosseoglou (Eds.), Novel macromolecules in food systems; Ed. Amsterdam: Elsevier; p. 217-238; (2000).
 69. Warson, H., y Finch, C. A.; (2001); "Applications of synthetic resin lattices". Chichester: Wiley.
 70. Whistler, R. L.; En "Factors influencing gum costs and applications"; In Whistler, R. L.; BeMiller, J. N. (Eds.), Industrial gums, 2nd Ed.; Academic Press, San Diego; (1973).
 71. Whistler, R. L. y Daniel, J. R.; En "Carbohydrates"; Fennema O. R. (Ed), Food chemistry, 2nd Ed.; Marcel Dekker, New York; (1985).
 72. Xue, W., S. Champ, and M.B. Huglin; (2001); "Network and swelling parameters of chemically crosslinked thermoreversible hydrogels"; Polymer; Vol. 42(8): p. 3665-3669.
 73. Yeom, C. K. y Lee, K. H.; (1998); "Characterization of sodium alginate and Poly(vinyl alcohol) blend membranas in pervaporation separation"; Journal of Applied Polymer Science; Vol. 67; p. 949-959.
 74. Zhai, M., Zhang, Y., Ren, J., Yi, M., Ha, H. y Kennedy, J. F.; (2004); "Intelligent hydrogels based on radiation induced copolymerization of *N*-isopropylacrylamide and Kappa carrageenan"; Carbohydrate Polymers; Vol. 58(1), p. 35-39.
 75. Zhou, J., Chang, C., Zhang, R., Zhang, L.; (2007); "Hydrogels Prepared from Unsubstituted Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution"; Macromolecular Bioscience; Vol. 7(6): p. 804-809.

Páginas de Internet consultadas

1. <http://taninos.tripod.com/goma2.html>, (2006)
2. http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/apbot-farm2c/evanswc01/25d.html, (2005)
3. <http://www.rancholobos.com/rancho-lobos/goma.shtml>, (2005)
4. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIGMA/G1253>, (2007) → (goma xantana)
5. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIGMA/G0503>, (2007) → (goma karaya)
6. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/434965?LastFive>, (2007) → (hidroxietilcelulosa M_w 90,000)
7. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/434973?LastFive>, (2007) → (hidroxietilcelulosa M_w 720,000)
8. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/434981?LastFive>, (2007) → (hidroxietilcelulosa M_w 1,300,000)
9. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIAL/S5881>, (2007) → (hidróxido de sodio)
10. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIAL/340855?LastFive>, (2007) → (glutaraldehído)
11. <http://www.ott.csic.es/rdcsic/rdcsciesp/rdserv14esp.htm>, (2009).
12. <http://www.uco.es/~iq2sagr/TranspTema9.pdf>, (2009).

GLOSARIO

Ácidos poliglucurónicos:	También conocidos como ácidos urónico y glucurónico, son polisacáridos naturales en los que el hidroxilo del carbono 6 se ha oxidado para formar un grupo ácido carboxílico.
Almidón:	Polisacárido lineal o ramificado que consta de muchas unidades de anhidroglucosa unidas con enlaces α -acetal. El almidón de amilosa es un polímero lineal, mientras que la amilodextrina es un polímero ramificado.
Amilodextrina:	Polímero de almidón muy ramificado con ramas o extensiones de cadena en el carbono 6 de las unidades de anhidroglucosa.
Amorfo:	Polímero no cristalino o áreas no cristalinas en un polímero.
Biomaterial:	Es una sustancia no farmacológica, apropiada para su inclusión en sistemas, que potencia o sustituye las funciones de los órganos y tejidos corporales.
Biomoléculas:	Son las moléculas constituyentes de los seres vivos. Los cuatro bioelementos más abundantes en los seres vivos son el carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, representando alrededor del 99% de la masa de la mayoría de las células.
Biopolímero:	Polímero natural, como las proteínas.
Celobiosa:	Disacárido que consta de dos unidades de D-glucosa unidas mediante un enlace β -acetálico. Es la unidad de repetición de la molécula de celulosa.
Celulosa:	Es un glucano que constituye gran parte de los tejidos vegetales; es una de las sustancias orgánicas más abundantes de la naturaleza. Es un homopolisacárido lineal de gran peso molecular, que consta de numerosas unidades de anhidroglucosa unidas mediante enlaces β -acetálicos.

Coloide:	En química un coloide, suspensión coloidal o dispersión coloidal es un sistema físico-químico compuesto por dos fases: una <i>continua</i> , normalmente fluida, y otra <i>dispersa</i> en forma de partículas; por lo general sólidas, de tamaño mesoscópico (en medio de las escalas macroscópica y microscópica). Así, se trata de partículas que no son apreciables a simple vista, pero mucho más grandes que cualquier molécula.
Conformación	Es el acomodo en el espacio de los monómeros de una cadena.
Dextrano:	Polisacárido ramificado de alto peso molecular sintetizado por bacterias a partir de la sacarosa.
D-glucosa:	Hexosa obtenida por hidrólisis del almidón o la celulosa.
Disacárido:	Dímero de D-glucosa u otro monosacárido, como por ejemplo la celobiosa. Se forman mediante la unión de dos monosacáridos con la eliminación de una molécula de agua.
DP:	Grado de polimerización o número de unidades de repetición o monómeros en una cadena de polímero.
Enlace covalente:	Enlaces químicos formados por electrones compartidos de átomos unidos, como por ejemplo los átomos de carbono en el grafito o los diamantes.
Enlace glucosídico:	En el ámbito de los glúcidos, el enlace O-glucosídico es el enlace para unir monosacáridos con el fin de formar disacáridos o polisacáridos.
	
Esqueleto:	La cadena principal de una molécula de polímero.
Fuerzas de van der Waals:	Fuerzas basadas en las atracciones entre grupos en moléculas distintas o entre sitios distintos de una misma

	molécula.
Fuerzas intermoleculares:	Fuerzas de valencia secundaria o de van der Waals entre distintas moléculas.
Glucógeno:	Polisacárido muy ramificado que sirve de reserva de hidratos de carbono en los animales.
Gomas vegetales:	Sustancias de origen vegetal, obtenidas como exudados de los frutos, de las ramas o los troncos. Son polisacáridos de arabinosa, fucosa, galactosa, manosa, ramnosa y xilosa, principalmente; la mayoría contienen L-arabinosa en las ramas laterales del polímero. En la planta sirven para sellar heridas y proteger de infecciones por bacterias y hongos. Algunos de sus usos son como emulsificantes y espesantes.
Grado de sustitución (D.S.):	Número que designa el número medio de grupos hidroxilo que han reaccionado en cada unidad de anhidroglucosa de la celulosa o el almidón.
Heteropolisacáridos:	Son los que contienen más de una clase de azúcar.
Hexosanós:	Polisacáridos cuyas unidades de repetición son anillos hexagonales (piranosas).
Hidrato de carbono:	Son los compuestos más abundantes hallados en la naturaleza, se encuentran como azúcares simples o como formas más complejas. El nombre nos indica que están constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno. Es un compuesto orgánico de fórmula empírica CH_2O .
Hidrófilo:	Proviene de la palabra griega <i>hydros</i> (agua) y <i>philia</i> (amistad); es el comportamiento de toda molécula que tiene afinidad por el agua. En una disolución o coloide, las partículas hidrófilas tienden a acercarse y mantener contacto con el agua.
Hidrófobo:	El término hidrofobia proviene del griego, donde se combinan las palabras <i>hydros</i> (agua), y <i>fobos</i> (horror). Por lo tanto, algo hidrófobo es aquello que tiene horror al agua. En

	el contexto fisicoquímico, el término se aplica a aquellas sustancias que son repelidas por el agua o que no se pueden mezclar con ella. Un ejemplo de sustancias hidrófobas son los aceites.
Hidroxilo:	El hidróxido, es el nombre usado para referirse al anión hidroxilo OH ⁻ , es uno de los iones poliatómicos más simples y más importantes. También hidróxido es un término general para cualquier sal que contenga cantidades estequiométricas de este ion poliatómico. Estas sales son generalmente álcalis o bases, es decir, presentan pH superior a 7 en agua.
Homopolisacáridos:	Son los polisacáridos que son polímeros de un solo monosacárido.
Ion:	Es definido como una especie química, ya sea un átomo o una molécula, cargada eléctricamente. Esto se debe a que ha ganado o perdido electrones de su dotación, originalmente neutra, fenómeno que se conoce como ionización.
Ionización:	Es el proceso químico o físico mediante el cual se producen iones, estos son átomos o moléculas cargadas eléctricamente debido al exceso o falta de electrones respecto a un átomo o molécula neutra.
Maltosa:	Disacárido que consta de dos unidades de D-glucosa unidas con un enlace α -acetal. Es la unidad de repetición de la molécula del almidón.
Módulo:	Medida de la resistencia total de los materiales a la deformación. Esfuerzo por unidad de alargamiento. Los plásticos de alto módulo son rígidos y tienen muy poco alargamiento.

$$G = \frac{\text{Tensión}}{\text{Deformación}}$$

Módulo elástico (almacenamiento): La relación esfuerzo-deformación, o fuerza-alargamiento con la que se mide la rigidez de un polímero. Es la capacidad del material para almacenar energía.

$$G' = \left(\frac{\text{Tensión}}{\text{Deformación}} \right) \cos \delta$$

Módulo viscoso (o de pérdida): Es la capacidad del material para disipar energía. Es la energía pérdida como calor.

$$G'' = \left(\frac{\text{Tensión}}{\text{Deformación}} \right) \sin \delta$$

Monómero: Unidad de repetición de un polímero.

Monosacárido: Azúcar sencillo que no puede hidrolizarse más (no pueden ser degradados a otros aun más simples), como por ejemplo la D-glucosa.

Oligómero: Polímero de muy bajo peso molecular normalmente con un DP inferior a 10 (la palabra griega *oligos* significa pocos).

Oligosacárido: Polisacárido de peso molecular relativamente bajo, formado por varias unidades de monosacáridos (usualmente de dos a ocho o diez). Los tres más comunes son los disacáridos maltosa, lactosa y sacarosa.

Polar: Término utilizado para designar una molécula que tiene un extremo más cargado que el otro extremo (en el sentido eléctrico).

Polímero: Macromolécula o molécula gigante constituida por una multitud de unidades de repetición, la palabra proviene de las palabras griegas que significan “muchos” y “partes”.

Polímeros inorgánicos: Polímeros que no contienen porciones orgánicas.

Polisacárido: Polímero constituido por muchas unidades de hexosa (monosacárido) como por ejemplo la anhidroglucosa formando una sola molécula polimérica. Pueden formar cadenas simples de longitudes variables, o bien cadenas

	ramificadas. Algunos ejemplos son los almidones, celulosas, glucógeno, etc.
Tangente Delta (Tan δ):	Es la medida de la humedad del material tal como la vibración o el sonido húmedo.
	$\text{Tan } \delta = \frac{G''}{G'}$
Temperatura de transición vítrea (T_g):	Temperatura mínima a la que se produce movimiento segmental de las cadenas de polímero.
Xerogel:	Es la estructura que se obtiene cuando un hidrogel se somete a un proceso de secado.

ANEXOS.

A CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

A continuación en las siguientes figuras se presentan los espectros infrarrojos y los termogramas, correspondientes a la caracterización que se llevo a cabo de las principales materias primas utilizadas, como lo son: la goma de mezquite y la goma xantana, utilizando las técnicas de FTIR y DSC.

A.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A.1.1 Goma de mezquite (MG)

En la siguiente figura (véase figura A.1) se muestra el espectro infrarrojo de la goma de mezquite, el cual presenta los siguientes picos: en la región de los 3305.69 cm^{-1} se encuentra un pico de gran intensidad y de moderada amplitud correspondiente al grupo hidroxilo (OH's), los dos picos que se encuentran en la región de los 2928.48 y 2875.19 cm^{-1} son característicos de los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) y metilenos ($-\text{CH}_2-$) presentes en la estructura de la goma, el pico que se encuentra alrededor de los 1602.24 cm^{-1} se atribuye al doble enlace $\text{C}=\text{C}$, seguido de un pico de mediana intensidad ubicado en la región de los 1332.77 cm^{-1} encontramos la confirmación del grupo hidroxilo, mientras que el pico de gran intensidad que se encuentra a los 993.68 cm^{-1} es el enlace del grupo éter $\text{C}-\text{O}$, que corresponde a un alcohol primario, en la región de los 902.95 y 835.37 cm^{-1} encontramos dos pequeños picos que son la confirmación de los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) y metilenos ($-\text{CH}_2-$) que presenta esta goma, siendo todos estos picos característicos de la goma de mezquite, la cual se utilizó como materia prima principal para la elaboración de los xerogeles.

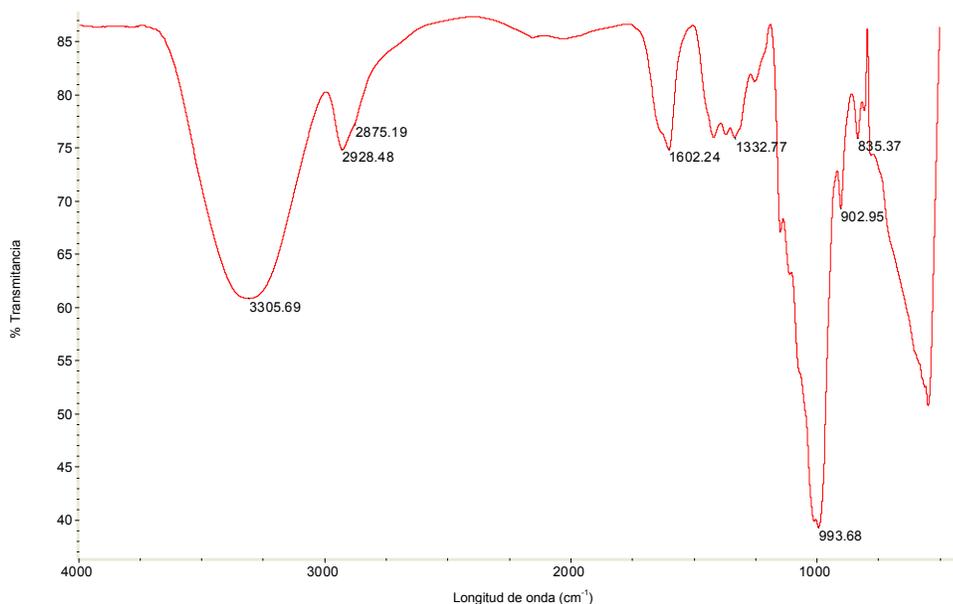


Figura A.1 Espectro infrarrojo de la goma de mezquite (MG).

A.1.2 Goma xantana (XG)

El siguiente espectro es el que corresponde a la goma xantana (XG), cuyos picos son los que se describen a continuación: a los 3429.97 cm^{-1} encontramos un pico de moderada amplitud correspondiente al grupo hidroxilo (OH's), seguido por dos pequeños picos uno a los 2905.67 y el otro a 2850.80 cm^{-1} atribuidos a los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) y metilenos ($-\text{CH}_2-$) respectivamente, en la región de los 1731.59 cm^{-1} se encuentra un pico del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, a los 1435.63 cm^{-1} aparece un pequeño pico de la confirmación del grupo metilo ($-\text{CH}_3-$), seguido de otro pequeño pico a los 1279.25 cm^{-1} que confirma la presencia del grupo hidroxilo, el pico que aparece en la región de los 1058.43 cm^{-1} es correspondiente al enlace del grupo éter $\text{C}-\text{O}$, o de un alcohol primario y por último a los 818.45 cm^{-1} aparece la confirmación del grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), todos estos grupos funcionales son característicos de la goma xantana, la cual también es empleada como materia prima en la elaboración de los xerogeles.

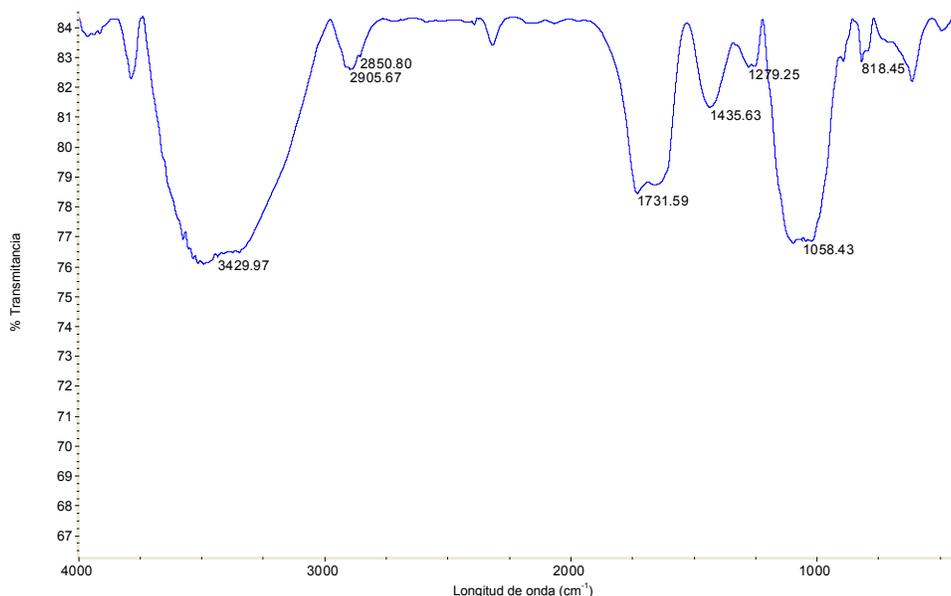


Figura A.2 Espectro infrarrojo de la goma xantana (XG).

A.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En la figura A.3 se presenta el termograma correspondiente al segundo barrido de la goma de mezquite, en donde se muestra su T_g la cual es de 110.84°C, mientras que en la figura A.4 se observa otro termograma pero este es de la goma xantana, también mostrando el segundo barrido y su T_g es de 88.17°C, la cual es muy diferente en comparación con la de la goma de mezquite, lo que se puede concluir en estas dos figuras es que la goma de mezquite es un material más rígido y muy entrecruzado, mientras que para el caso de la goma xantana es más amorfo y presenta menos entrecruzamientos. Los diferentes valores de las T_g 's de las otras materias primas se muestran más adelante en la tabla A.1.

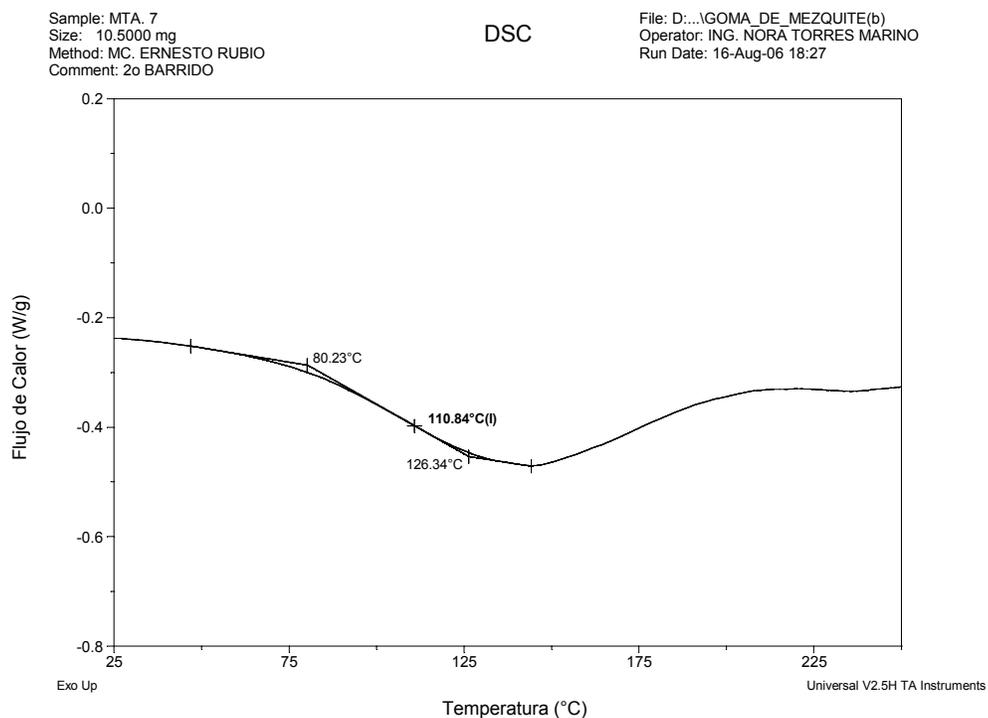


Figura A.3 Termograma del segundo barrido de la goma de mezquite (MG).

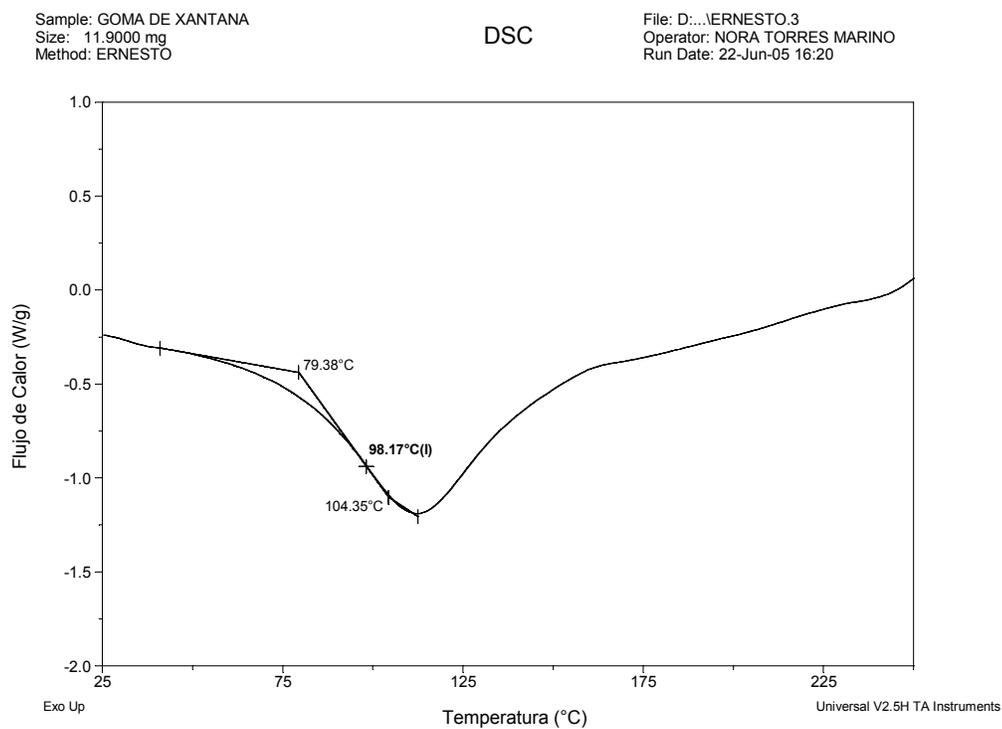


Figura A.4 Termograma del segundo barrido de la goma xantana (XG).

Tabla A.1 Valores de las T_g 's obtenidos para las materias primas.

MATERIA PRIMA	VALOR DE LA T_g (°C)
Goma de Mezquite (MG)	110.84
Goma Xantana (XG)	98.17
Goma Karaya (KG)	120.07
Hidroxietilcelulosa (M_w 90,000)	100.06
Hidroxietilcelulosa (M_w 720,000)	96.21
Hidroxietilcelulosa (M_w 1,300,000)	98.26

En está tabla se observan los valores de la T_g del resto de las materias primas, los cuales comparándolas con las otras dos (mezquite y xantana) son diferentes entre si, con estos valores y utilizando las siguientes ecuaciones podemos calcular la T_g teórica. La siguiente ecuación se utiliza para calcular la T_g para mezclas de polímeros, pero no para polímeros entrecruzados.

Ecuación de Fox:

$$\frac{1}{T_g(\text{calcd})} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_3}{T_{g3}} \quad \dots \quad \text{Ec'n. A.1}$$

De la ecuación anterior (ecuación A.1) se deriva la siguiente expresión, conocida como “regla de mezclado” (Rodríguez, 1984):

$$T_g(\text{calcd}) = w_1(T_g)_1 + w_2(T_g)_2 + w_3(T_g)_3 \quad \dots \quad \text{Ec'n. A.2}$$

Donde:

w_1, w_2 y w_3 = Fracción peso de PU, PS y PCL respectivamente.

$(T_g)_{1,2,3}$ = Transición para cada homopolímero.

De esta manera utilizando la ecuación A.2 podemos calcular la T_g teórica para los diferentes xerogeles que se prepararon. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla A.2 Temperaturas de transición vítrea (T_g 's) de los xerogeles calculada teóricamente.

MATERIA PRIMA	HEC EMPLEADA	T_g CALCULADA (°C)
Goma de Mezquite (MG)	HEC1	115.30
	HEC2	114.92
	HEC3	115.12
Goma Xantana (XG)	HEC1	108.50
	HEC2	108.11
	HEC3	108.32

Estos valores serían los únicos que se pueden calcular, ya que el diseño de experimentos propuesto está basado en dejar fija la relación de polímeros (30/60/10), emplear diferentes pesos moleculares de la HEC (3 diferentes) y en la variación de las concentraciones del iniciador y del entrecruzante, pero estos no son polímeros para poder incluirlos en la ecuación A.2, con estos resultados los cuales son diferentes comparándolos con los que se calculan mediante el equipo de DSC podemos concluir que no se tiene una mezcla de polímeros sino un material complejo y el cual se encuentra entrecruzado.

B AJUSTE DE CURVAS: ANÁLISIS DE REGRESIÓN

El ajuste de curvas es un término genérico usado para describir la relación y evaluación entre dos variables. La mayoría de los campos científicos usan procedimientos de ajuste de curvas para evaluar la relación de dos variables. Así, el ajuste de curvas o análisis curvilíneo de datos es un área extensa según lo evidenciado por los volúmenes de material que describen este procedimiento. En determinaciones analíticas, nos referimos generalmente solamente a un pequeño segmento del análisis curvilíneo, la curva estándar o la línea de la regresión.

Una *curva estándar* o *curva de calibración* es usada para determinar las concentraciones desconocidas, basadas en un método que nos da algunos tipos de respuestas medibles y que es proporcional a la cantidad conocida del estándar. Esto típicamente involucra, el hacer un grupo de estándares conocidos con la concentración cada vez mayor y después registrar el detalle del parámetro analítico medido (por ejemplo, absorbancia, el área de un pico en cromatografía, etc.). Lo que resulta cuando representamos gráficamente el par de valores x e y , es un diagrama de dispersión de puntos que se pueden unir juntos, para formar una línea recta que relaciona la concentración con la respuesta observada. Una vez que sabemos como cambian los valores observados con la concentración, es bastante fácil estimar la concentración de un valor desconocido por la interpolación en la curva estándar (Nielsen, 2003).

Se puede matemáticamente determinar el mejor ajuste de la línea usando la *regresión lineal*. Teniendo en mente la ecuación de la línea recta, la cual es $y = ax + b$, donde a = es la inclinación y b = intercepta el eje y . Los datos en el eje x son llamados **variable independiente** y se asume que están libres de error, mientras que los datos del eje y (llamados **variable dependiente**) pueden tener errores asociados con ellos. Esta suposición puede no ser verdadera, porque el error podría

incorporarse cuando los estándares son hechos, pero con los instrumentos modernos que se tienen hoy en día el error puede ser muy pequeño.

El *coeficiente de correlación* (r) se define como el modo en qué se ajustan bien los datos en una línea recta. Para una curva estándar, la situación ideal sería que todos los puntos queden perfectamente en una línea recta. Sin embargo, este nunca es el caso, por que los errores son introducidos en la fabricación de estándares y la medición de los valores físicos (observaciones). Para curvas estándar queremos el valor de r lo más cercano posible a $+1.0000$ o -1.0000 (los valores son usualmente reportados con al menos 4 cifras significativas), porque este valor indica una perfecta correlación (una perfecta línea recta). Generalmente, en el trabajo analítico, el valor de r debería ser 0.9970 o mejor (esto no aplica a los estudios biológicos). El *coeficiente de determinación* (r^2) se utiliza muy a menudo porque este da una mejor percepción de una línea recta, aunque no indica la dirección de la correlación (Nielsen, 2003). Las figuras mostradas a continuación ilustran diferencias en las curvas estándar, la figura B.1 **a)** muestra una buena correlación de los datos, mientras que la figura B.1 **b)** presenta una pobre correlación. En ambos casos **a)** y **b)** podemos dibujar una línea recta a través de los puntos de los datos. Para el caso de la figura B.1 **c)** se observa una buena correlación entre x y y pero en la dirección negativa y por último en la figura B.1 **d)** ilustra los datos que no tienen correlación en absoluto.

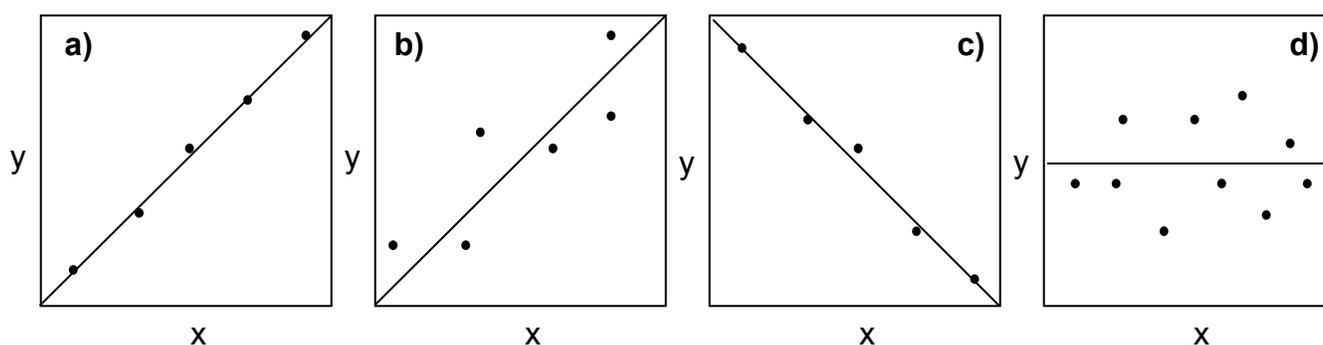


Figura B.1 Ejemplos de curvas estándar mostrando la relación que existe entre las variables x e y . **a)** para una alta cantidad de correlación, **b)** para una baja cantidad de correlación, **c)** para una alta cantidad de correlación negativa y **d)** cuando no existe correlación entre los valores de x e y .

El trazar intervalos de confianza, bandas o límites en una curva estándar a lo largo de la línea de regresión, es otra manera de ganar la visión en la confiabilidad de la curva estándar. Las bandas de confianza definen la incertidumbre estadística de la línea de regresión, en una probabilidad elegida (como 95%) usando la estadística-t y la desviación estándar calculada del ajuste. En la siguiente figura se muestran las bandas de confianza (líneas discontinuas), las cuales consisten en un límite superior y en un límite inferior que definen la variación del valor del eje y. Las bandas superiores e inferiores son las más estrechas en el centro de la curva y se hacen más amplias, cuando la curva se mueve a las concentraciones estándar más altas o más bajas (Nielsen, 2003).

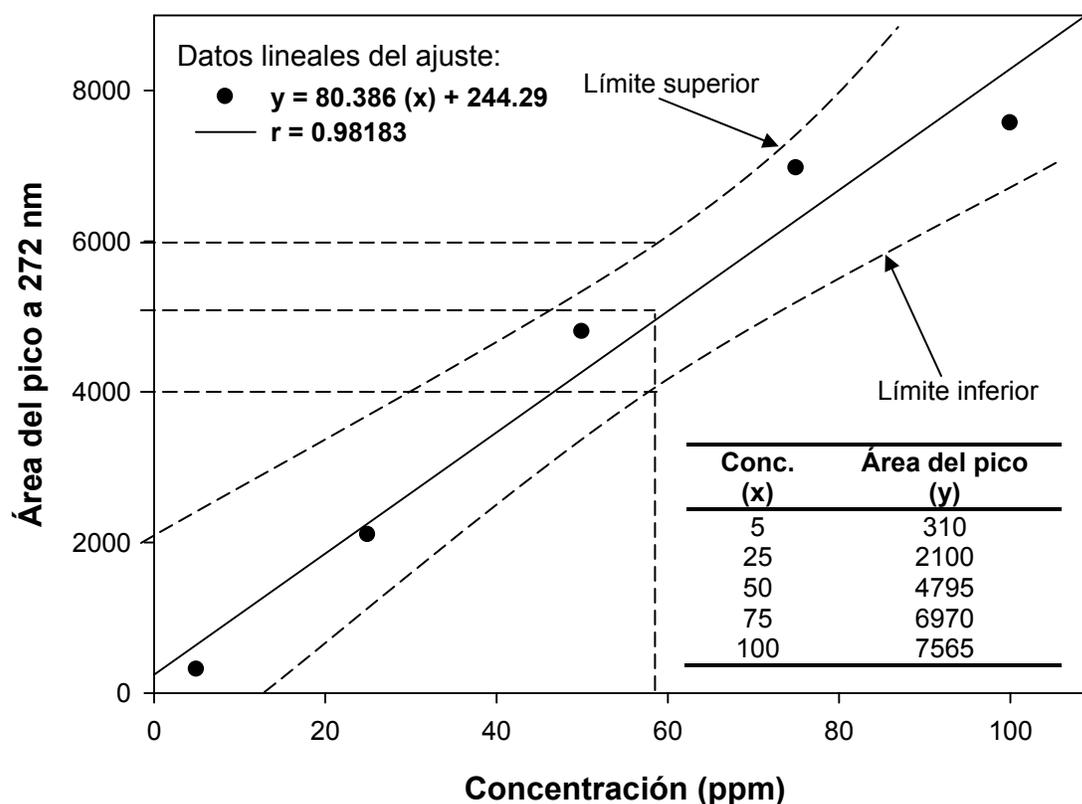


Figura B.2 Una gráfica de la curva estándar que muestra las bandas de confianza.

C GRÁFICAS DE LOS MODELOS CINÉTICOS (FICK Y SCHOTT)

Para las siguientes gráficas (figuras C.1, C.2, C.3 y C.4), las dos primeras corresponden a las muestras elaboradas con goma de mezquite y las dos últimas a las preparadas con goma xantana, utilizando una solución salina al 0.9% para el estudio de la cinética, en las figuras C.2 y C.4 se aplicó el modelo cinético de Schott, se observó la aceptable correlación que presentan estas muestras, debido a que siguen el comportamiento de una línea recta, lo que indica una cinética de segundo orden; mientras que para las figuras C.1 y C.3 el modelo cinético de Fick es el que se utilizó, para estas dos gráficas no existe una tendencia en los datos, esto indica que no existe correlación entre los valores de x e y .

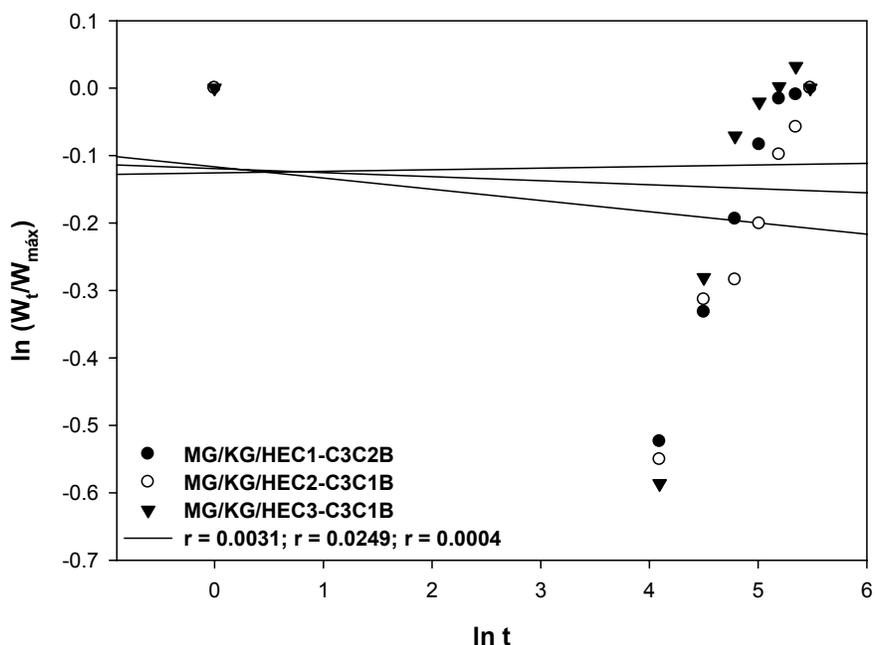


Figura C.1 Gráfica del modelo cinético de Fick, para las tres muestras elaboradas con goma de mezquite en solución salina al 0.9%.

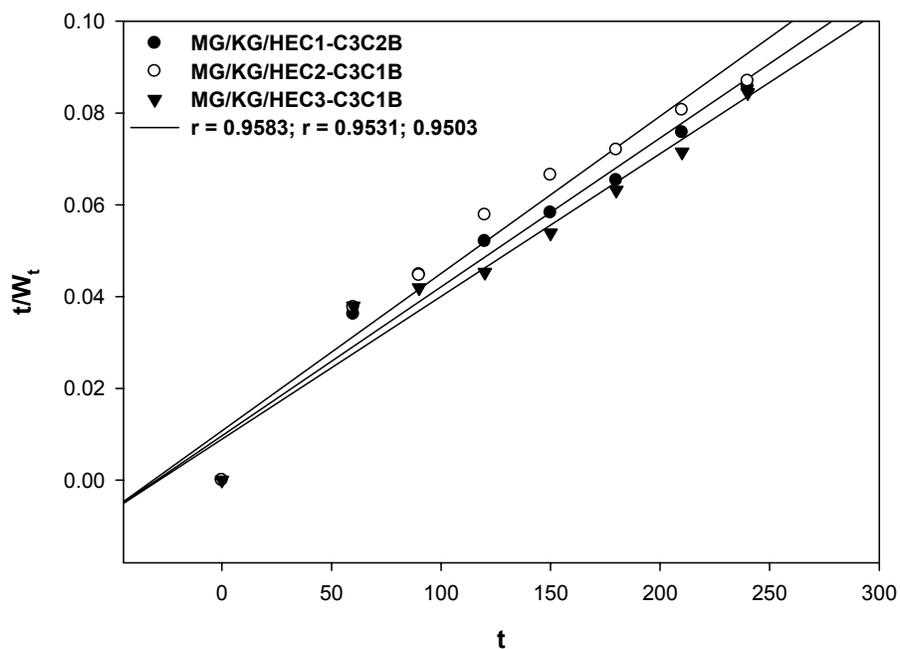


Figura C.2 Gráfica del modelo cinético de Schott, para las tres muestras elaboradas con goma de mezquite solución salina al 0.9%.

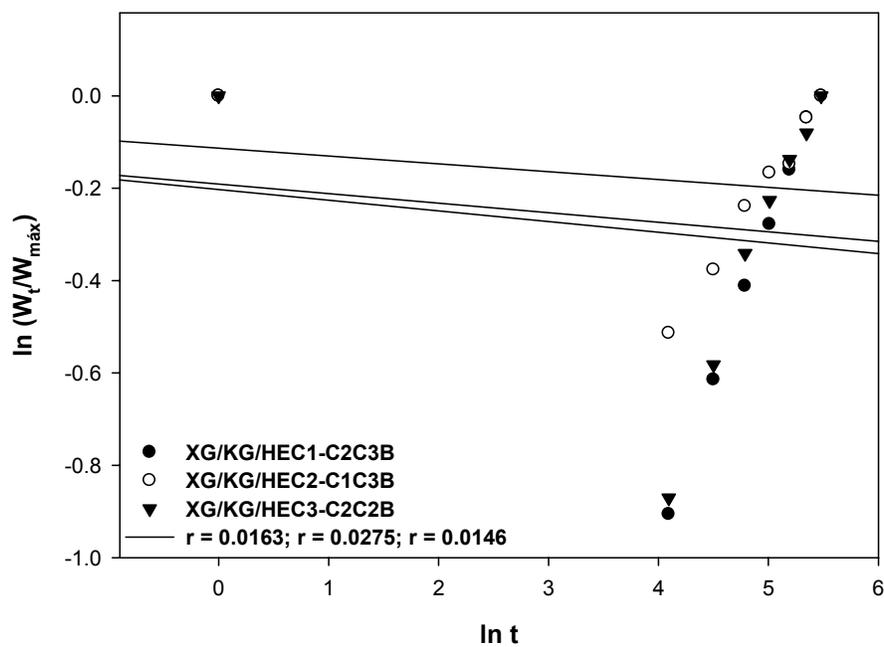


Figura C.3 Gráfica del modelo cinético de Fick, para las tres muestras elaboradas con goma xantana en solución salina al 0.9%.

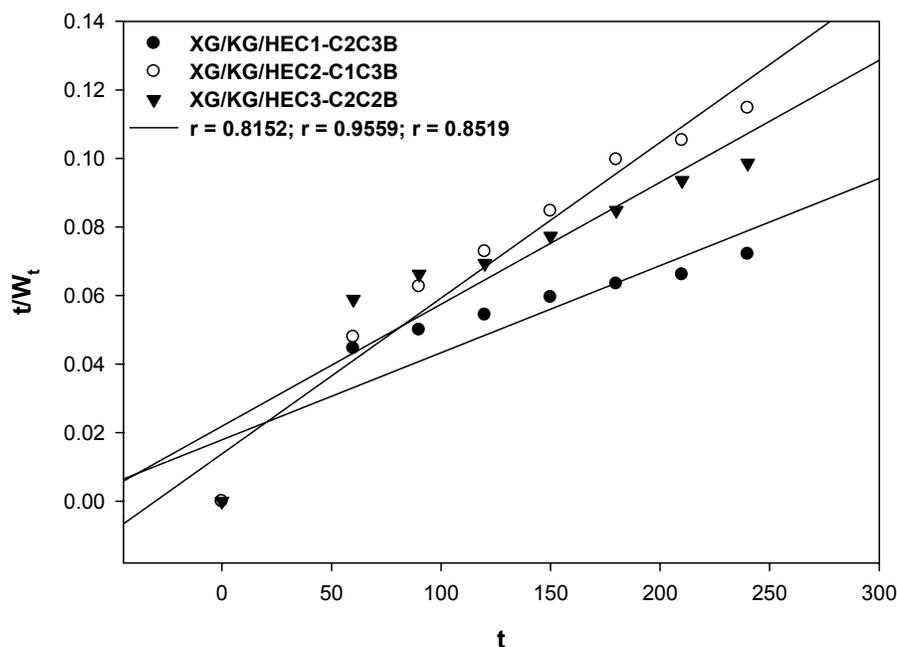


Figura C.4 Gráfica del modelo cinético de Schott, para las tres muestras elaboradas con goma xantana en solución salina al 0.9%.

Las siguientes figuras C.5, C.6, C.7 y C.8, corresponden las dos primeras a las muestras elaboradas con goma de mezquite y las dos últimas a las preparadas con goma xantana, empleando un fármaco de uso comercial (estreptomicina) para llevar a cabo el estudio de la cinética, en las figuras C.6 y C.8 se aplicó el modelo cinético de Schott, se observó la aceptable correlación que presentan estas muestras, debido a que siguen el comportamiento de una línea recta, lo que indica una cinética de segundo orden; mientras que para las figuras C.5 y C.7 el modelo cinético de Fick es el que se utilizó, para estas dos gráficas no existe una tendencia en los datos, esto indica que no existe correlación entre los valores de x e y.

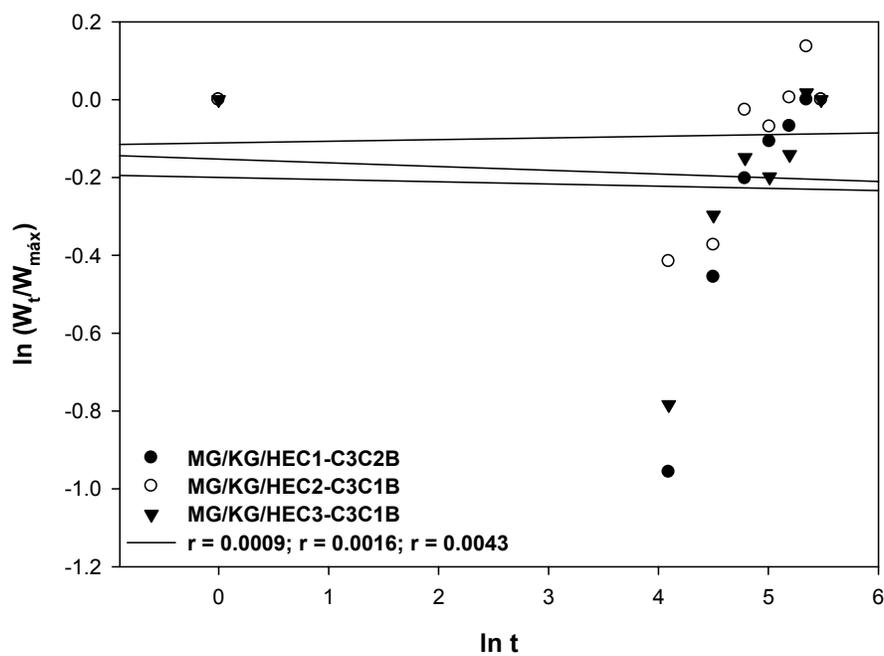


Figura C.5 Gráfica del modelo cinético de Fick, para las tres muestras elaboradas con goma de mezquite en fármaco.

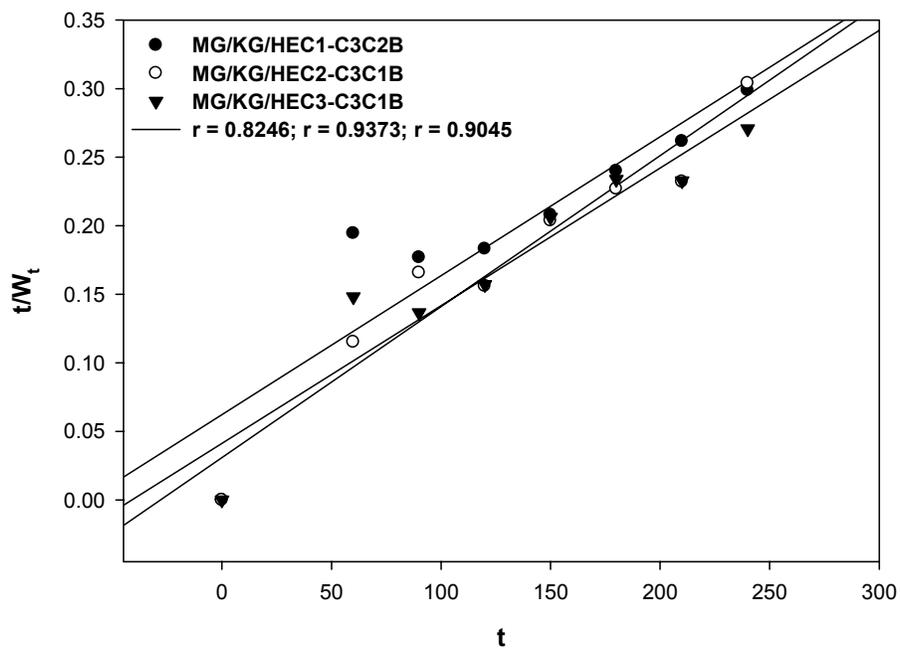


Figura C.6 Gráfica del modelo cinético de Schott, para las tres muestras elaboradas con goma de mezquite en fármaco.

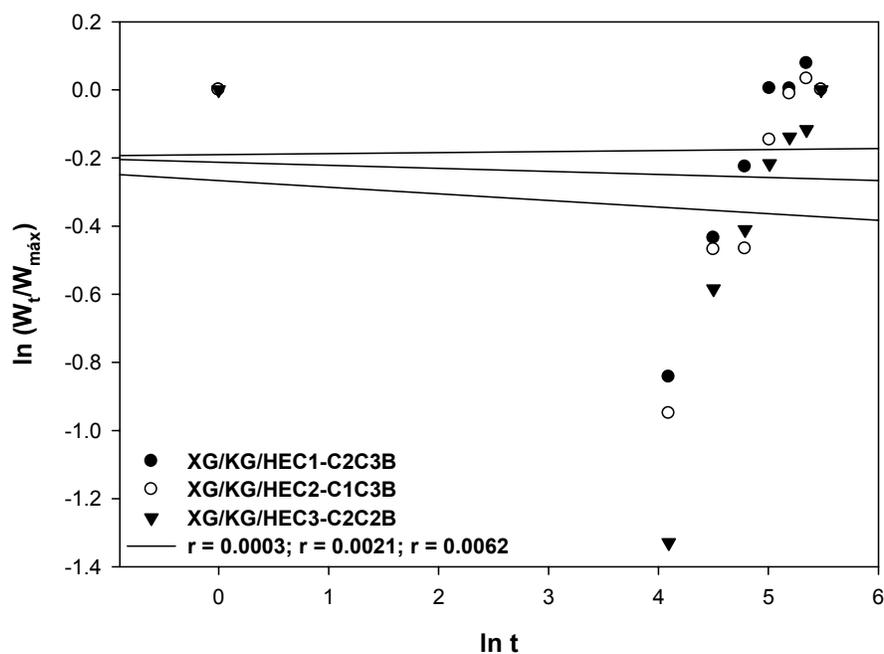


Figura C.7 Gráfica del modelo cinético de Fick, para las tres muestras elaboradas con goma xantana en fármaco.

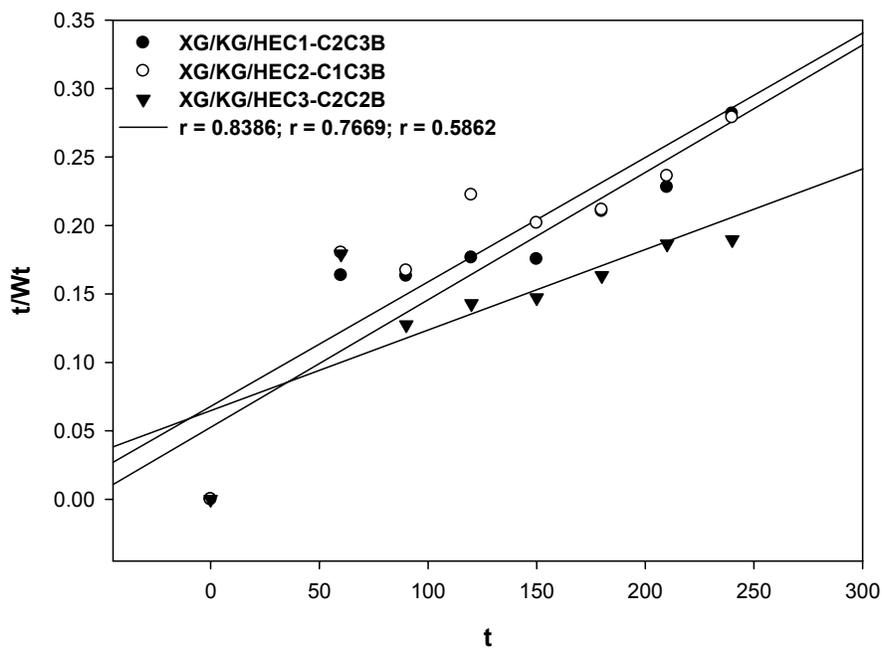


Figura C.8 Gráfica del modelo cinético de Schott, para las tres muestras elaboradas con goma xantana en fármaco.