

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN**



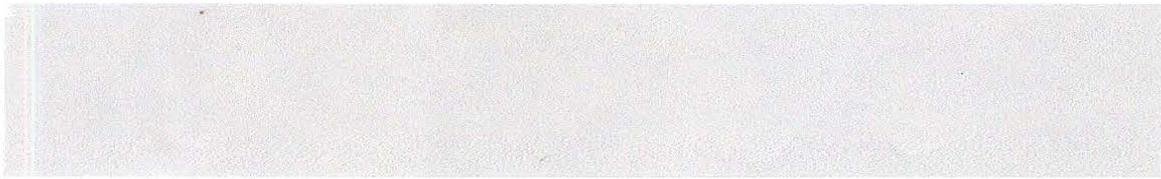
**TESIS
“GEL DE CARBOXIMETIL CELULOSA A PARTIR
DEL BAGAZO DE PIÑA”**

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

**PRESENTA:
Ing. Juan Daniel Aldana Arreola**

**DIRECTOR DE TESIS:
Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz**

MIEMBROS DEL JURADO:
Presidente: Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz
Secretario: M.P. María Yolanda Chávez Cinco
Vocal: Dra. Claudia E. Ramos Galván
Suplente: Dr. Juan Gabriel Robledo Muñiz



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

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

SEP

Ciudad Madero, Tamps; a **14 de Junio de 2012.**

OFICIO No.: U1.451/12
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ING. JUAN DANIEL ALDANA ARREOLA
PRESENTE

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

“GEL DE CARBOXIMETIL CELULOSA A PARTIR DEL BAGAZO DE PIÑA”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
“Por mi patria y por mi bien”

M. P. María Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Minuta
Archivo

MYCHC 'RCAC' jar
[Signature]



RESUMEN

Actualmente existe la necesidad de desarrollar procesos donde se aprovechen residuos orgánicos de origen vegetal, la valoración parece ser la alternativa con más ventajas medio ambientales y económicas. La transformación de los desechos en subproductos es una forma de aprovechar los recursos. La obtención de derivados de celulosa está recobrando importancia, en particular los éteres de celulosa, como la carboximetilcelulosa (CMC), la cual constituye una parte importante y funciona como espesante, suspensores, coloides protectores y agentes hidrofílicos.

En esta investigación se muestra el proceso para aprovechar el bagazo de piña que es desechado, con la finalidad de formar un gel de CMC. Primeramente se presenta como se extrae la celulosa, para posteriormente funcionalizarla con monocloroacetato de sodio ($C_2H_2ClO_2Na$) y obtener la CMC (Vieira y col., 2002), y con esta, realizar la síntesis del gel, utilizando glutaraldehído (GA) como agente entrecruzante (Rivas y col., 2007) Las caracterizaciones realizadas a la celulosa, CMC y gel de CMC fueron: espectroscopía de infrarrojo (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopia electrónica de barrido (SEM) y cromatografía de líquidos (HPLC) y pruebas de hinchamiento a tres temperaturas (35, 37 y 39°C) y tres pH (4, 7 y 10).

Los resultados obtenidos mediante FTIR mostraron los grupos característicos en la región de los 1060, 1582 y 1600 cm^{-1} para la celulosa, CMC y gel de CMC, respectivamente. Mediante HPLC se determinó el grado de sustitución de la CMC, el cuál fue de 0.9, y las pruebas de hinchamiento para los geles de CMC se realizaron a tres temperaturas y tres pH y, las condiciones óptimas fueron para el que presentó un máximo grado de hinchamiento (1800 %), estas condiciones fueron: $[GA]= 3\%$, $T= 35^{\circ}C$, y $pH= 7$, este gel se utilizará en parches médicos para la liberación de fármacos.

ABSTRACT

Currently there is a need to develop processes where organic residues advantage of plant origin, valuation alternative seems to be more economic and environmental advantages. The transformation of waste products is a way to leverage resources. Obtaining derivatives of cellulose is regaining importance, in particular cellulose ethers such as carboxymethylcellulose (CMC), which constitutes an important part and acts as thickener, suspending, protective colloids and hydrophilic agents.

This research shows the process to take advantage pineapple bagasse is disposed, in order to form a gel of CMC. First presented as production from cellulose, later functionalize with sodium monochloroacetate ($C_2H_2ClO_2Na$) and get the CMC (Vieira y col., 2002), and with this, the synthesis of the gel, using glutaraldehyde (GA) as a crosslinking agent (Rivas y col., 2007). Characterizations to cellulose, CMC gel and CMC were: infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), liquid chromatography (HPLC) and evidence of swelling at three temperatures (35, 37 and 39 ° C) and three pH (4, 7 and 10).

The results obtained of FTIR showed the characteristic groups in the region of 1060, 1582 and 1600 cm^{-1} for cellulose, CMC and CMC gel, respectively. HPLC was determined by the degree of substitution of the CMC, which was 0.9, and evidence of swelling for gels of CMC were performed at three temperatures and three pH and optimum conditions were present for which a maximum degree of swelling (1800%), these conditions were: [GA] = 3%, T = 35 ° C and pH = 7, this gel is used in medical patches for drug delivery.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	iii
Índice de figuras.....	v
Índice de tablas.....	vi
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I.- MARCO TEÓRICO.....	4
1.1.- Aspectos generales.....	5
1.2.- Hidrogeles.....	6
1.2.1.- Clasificación de hidrogeles.....	7
1.2.2.- Propiedades de los hidrogeles.....	9
1.2.3.- Síntesis de hidrogeles.....	11
1.3.- Hinchamiento de estructuras entrecruzadas.....	13
1.4.- Geles sensibles al medio.....	14
1.5.- Geles sensibles al pH.....	15
1.6.- Geles sensibles a la temperatura.....	16
1.7.- Geles sensibles a la luz.....	16
1.8.- Geles sensibles al campo eléctrico.....	17
1.9.- Geles sensibles a reacciones bioquímicas.....	17
1.10.- Aspectos generales de los materiales.....	17
1.10.1.- Celulosa.....	17
1.10.1.1.- Funcionalización de la celulosa.....	19
1.10.2.- Carboximetilcelulosa (CMC)	19
1.10.2.1.- Propiedades de la CMC.....	23
1.10.2.2.- Áreas de aplicación de la CMC.....	23

CAPITULO II.- METODOLOGÍA.....	28
2.1.- Reactivos y materiales.....	29
2.2.- Síntesis de la celulosa.....	30
2.3.- Síntesis de la carboximetilcelulosa (CMC)	30
2.4.- Síntesis del gel de carboximetilcelulosa.....	30
2.4.1.- Diseño experimental.....	30
2.4.2.- Método de preparación.....	30
2.5.- Caracterización de las muestras.....	33
2.5.1.- Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)	33
2.5.2.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	34
2.5.3.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
2.5.4.- Pruebas de hinchamiento.....	35
CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	38
3.1.- Síntesis del gel de CMC.....	39
3.2.- Pruebas de hinchamiento.....	42
3.3.- Espectroscopia de infrarrojo	49
3.4.- Calorimetría diferencial de barrido.....	55
3.5.- Microscopia electrónica de barrido.....	60
CONCLUSIONES.....	65
BIBLIOGRAFIA.....	68
GLOSARIO.....	73

INDICE DE FIGURAS

Figura	Nombre	Pág.
1.1	Cadena lineal de celulosa	18
1.2	Estructura de la carboximetil celulosa	20
2.1	Reactor marca Parr modelo 5100	31
2.2	Sistema de reacción de los hidrogeles	32
2.3	Baño de temperatura constante Cole-Parmer Instrument Company	35
3.1	Celulosa obtenida del bagazo de piña	38
3.2	Muestra de CMC (a) y Muestra de CMC triturada (b).	39
3.3	Película de gel a 3% de GA	39
3.4	Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 4 y T = 35°C	41
3.5	Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 7 y T = 35°C	41
3.6	Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 10 y T = 35°C	42
3.7	Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 4 y T = 37°C	42
3.8	Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 7 y T = 37°C	43
3.9	Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 10 y T = 37°C	44
3.10	Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 4 y T = 39°C	44
3.11	Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 7 y T = 39°C	45
3.12	Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 10 y T = 39°C	45
3.13	Espectro IR de la celulosa	48
3.14	Espectro IR de la CMC	49
3.15	Espectro IR de la película del gel con una concentración de 1% de GA	50
3.16	Espectro IR de la película del gel con una concentración de 2% de GA	51
3.17	Espectro IR de la película del gel con una concentración de 3% de GA	52
3.18	Termograma DSC de la celulosa	54
3.19	Termograma DSC de la carboximetil celulosa (CMC)	55

3.20	Termograma DSC del gel con 2% de GA.	56
3.21	Termograma DSC del gel con 3% de GA	57
3.22	Microscopia de la celulosa a (a) 100x, (b) 500x, (c) 1500x y (d) 5000x	58
3.23	Microscopia de la CMC a (a) 100x, (b) 500x, (c) 1500x y (d) 5000x	59
3.24	Microscopia del gel con 1% de GA a (a) 100x, (b) 500x, (c) 1500x y (d) 5000x	60
3.25	Microscopia del gel con 2% de GA a (a) 100x, (b) 500x y (c) 1500x	61
3.26	Microscopia del gel con 3% de GA a (a) 30x, (b) 100x, (c) 500x, (d) 1500x y (e) 5000x	62

INDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre	Pág.
1.1	Grupos sensibles a los cambios del pH	15
1.2	Aplicaciones de la CMC de acuerdo a su pureza	21
2.1	Diseño de experimentos	30

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Con las actividades industriales y comerciales relacionadas con la piña en México, cada año se desechan un total de 12,900 toneladas de bagazo. Se estima que del fruto de la piña se aprovecha solo un 35%, ya que en la mayoría de los casos se desecha la corona, el corazón y la cáscara; además del rastrojo de la planta.

Debido al gran volumen y lenta degradación de los desechos de la piña, se emplean herbicidas tóxicos para acelerar la degradación, como el dicloruro de dimetil-4,4-bipiridilo (Paraquat), el cual deseca los desechos, que luego son quemados. La toxicidad del Paraquat es acumulativa y contamina los suelos amenazando su uso futuro.

Actualmente existe la necesidad de desarrollar procesos donde se aprovechen residuos orgánicos de origen vegetal, la valorización parece ser la alternativa con más ventajas medio ambientales y económicas. La transformación de los desechos en subproductos es una forma de aprovechar los recursos.

El aprovechamiento del bagazo de piña evitará el consumo de cultivos destinados a la alimentación, y el empleo de residuos orgánicos agrícolas o agroindustriales ya existentes no incrementaría el empleo de fertilizantes, por el contrario, evitaría la quema discriminada de residuos agrícolas en el campo mexicano.

La celulosa es uno de los polímeros más abundantes que existen en la naturaleza; la madera, el papel y el algodón contienen celulosa. La celulosa esta formada por unidades repetidas del monómero glucosa. La celulosa ocupa un lugar importante en la historia de los polímeros porque fue utilizada para hacer algunos de los polímeros sintéticos, tales como el nitrato de celulosa, acetato de celulosa y rayón. La celulosa es un compuesto que tiene en su estructura principal

tres grupos de OH libres que pueden ser modificados para obtener ésteres o éteres. En estas reacciones los grupos OH libres son sustituidos de manera que pueden tener un grado de sustitución desde 1 hasta 3, con lo cual las propiedades serán muy diferentes. En la actualidad, la obtención de derivados de celulosa está recobrando importancia en particular los éteres de celulosa, como la CMC, por cuyas propiedades (solubilidad, estabilidad química y no-toxicidad) quizá sea el más importante de los derivados, las cuales constituyen una parte importante y funcionan como espesantes, agentes controladores de flujo de fluidos (en perforaciones petroleras), suspensores, coloides protectores y agentes hidrofílicos. Por lo tanto, esta investigación tiene como objetivo el desarrollo de un proceso para el aprovechamiento del bagazo de piña para obtener CMC para entrecruzarla y darle una aplicación en el área farmacéutica como geles.

CAPITULO I
MARCO TEÓRICO

1. MARCO TEORICO

1.1 Aspectos generales

El uso de polímeros naturales como la celulosa en la elaboración de hidrogeles es de gran importancia para algunas áreas. La celulosa es un carbohidrato natural, insoluble en agua. Su alta rigidez e insolubilidad en la mayoría de los solventes es debido a los grupos hidroxilos de la anhidroglucosa, los cuales forman fuertes enlaces de hidrogeno que provocan su cristalinidad. (Park y col., 2000). La celulosa constituye el principal componente estructural de las plantas y la fuente más abundante de carbohidratos de la naturaleza. Para solubilizar la celulosa es necesario incorporar varios sustituyentes en la estructura de la anhidroglucosa para disminuir su cristalinidad.

Se han realizado estudios acerca de la gelación de la MC, donde esta es causada principalmente por la interacción hidrofóbica entre las moléculas que contienen sustituyentes metoxi. Los geles son completamente reversibles y existe un grupo de controversia acerca del mecanismo de gelacion (Desbrieres y Col., 1998).

El uso de polímeros naturales como la celulosa en la elaboración de hidrogeles, tiene gran importancia para algunas áreas como la farmacéutica, química, medica, industria alimenticia y biotecnología, debido a la baja toxicidad aportada y al carácter biodegradable de los mismos (Thiel y col., 2000). Un área de investigación y desarrollo que actualmente se ha promovido para el uso de polímeros naturales, es la farmacobiología.

Los hidrogeles pueden ser impregnados con agentes biológicamente activos como: antibióticos, enzimas, contraceptivos, anticoagulantes, drogas, anticancerígenos, fitodrogas y también pueden servir como sistemas de liberación controlada con agentes que se absorban y desorban en un tiempo prolongado en

un sitio específico del cuerpo. Por lo tanto, una de las aplicaciones más importantes es el sistema de liberación controlada de drogas, en donde el polímero en estado seco libera una gran variedad de polímeros naturales como la celulosa, gelatina, colágenos y quitosán que son empleados como cargadores de drogas, los sistemas sintéticos macromoleculares también ofrecen ciertas ventajas por los rangos amplios que permiten una amplia manipulación química en el hidrogel, así como excelentes propiedades mecánicas (Bajpai, 2000).

1.2 Hidrogeles

Son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que se hinchan en contacto con el agua formando materiales blandos y elásticos, y que retienen una fracción significativa de la misma en su estructura sin disolverse.

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

En los últimos años se han sintetizado diferentes tipos de hidrogeles que son sensibles a los cambios de temperatura y pH. Se ha visto que la variación de cualquiera de estos dos parámetros provoca en el material cambios estructurales interesantes, fundamentalmente por su aplicación. La temperatura es uno de los factores más significativos que afecta el comportamiento de fases de los hidrogeles. La transición de fase en volumen de un gel termosensible fue publicado por primera vez por Hirokawa y Tanaka en 1984 para geles de N-isopropil acrilamida en agua. Los dos posibles estados de un gel son: el estado colapsado y el hinchado; en estado seco un gel es un material sólido, pero cuando se añade un disolvente se hincha hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento, de modo que el disolvente queda retenido en su interior.

Por otra parte, si un hidrogel posee grupos funcionales ionizables, entonces es muy probable que sea sensible a los cambios de pH del medio. Por el contrario, si el hidrogel no posee ningún grupo funcional ionizable, el pH no tiene ningún efecto sobre su hinchamiento. Existen grupos funcionales que son sensibles a los cambios de pH del medio. Por ejemplo: $-\text{COO}^-$, $-\text{OPO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{N}^+$, $-\text{NH}_2^-$, etc. Dependiendo de la existencia y número de estos grupos en la estructura molecular de los monómeros que componen el hidrogel, se observará un mayor o menor hinchamiento del mismo.

1.2.1 Clasificación de hidrogeles

Los hidrogeles se clasifican de varias formas dependiendo de las características y propiedades particulares que se tomen como referencia (Peppas y Col., 2000).

En base a la naturaleza de los grupos laterales pueden clasificarse en neutros o iónicos (aniónicos, catiónicos o alifáticos). De acuerdo a sus características mecánicas y estructurales, se pueden clasificar en redes afines o redes fantasmas. Dependiendo del método de preparación: red homopolimérica, copolimérica, multipolimérica o red polimérica interpenetrada. Finalmente, pueden clasificarse en base a la estructura física de la red en hidrogeles amorfos, semicristalinos, estructuras por enlaces de hidrógeno y agregados hidrocoloidales (Saez y col., 2003).

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

Por otra parte, se pueden clasificar en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen:

- Geles físicos, presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables. Generalmente, las uniones son del tipo de van der Waals, muchos más débiles que las uniones covalentes. Dan origen a las mallas no entrecruzadas.
- Geles químicos, que son aquellos en los que la red está formada a través de enlaces covalentes. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del gel. Dando lugar a las mallas entrecruzadas.

En el caso de mallas entrecruzadas, el entramado molecular está fijado por los nudos covalentes de la malla.

En los polímeros no entrecruzados existe un entramado de origen físico (no permanente), puesto que las cadenas se enredan unas con otras en una maraña tridimensional que puede albergar y retener moléculas de líquido.

Por lo que respecta al hinchamiento, la diferencia fundamental entre polímeros entrecruzados y no entrecruzados reside en que, en los primeros, la entrada de líquido no puede separar las cadenas por estar covalentemente unidas mientras que en los segundos, la entrada de líquido puede desenmarañar las cadenas, separándolas, debido a que las fuerzas que las mantienen unidas son de origen físico.

La apariencia externa que tiene un gel depende de su proporción líquido/sólido.

En el caso de los polímeros entrecruzados, los geles mantienen su aspecto de sólidos elásticos. Pero en el caso de polímeros no entrecruzados, a medida

que aumenta la proporción de líquido se va pasando desde dicho aspecto de sólido elástico al de líquido viscoso.

Los hidrogeles presentan una serie de características particulares como son:

- ✓ Carácter hidrófilo: debido a la presencia en la estructura de grupos solubles en agua (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, SO₃H).
- ✓ Insolubles en agua: debido a la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura.
- ✓ Presentan una consistencia suave y elástica la cual está determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero.
- ✓ Se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio químico-físico, pero sin perder su forma. La forma no hidratada se denomina xerogel.

El entrecruzamiento en los hidrogeles es debido no solo a uniones covalentes (enlaces σ), típicas de cualquier material entrecruzado sino también a fuerzas intermoleculares de van der Waals y a los enlaces de hidrógeno.

En los hidrogeles existen, además, otros tipos de interacciones como son las fuerzas electrostáticas, tanto atractivas como repulsivas, uniones intermoleculares de componentes hidrófobos e interacciones iónicas.

1.2.2 Propiedades de los hidrogeles

Entre las propiedades de un hidrogel y su estructura, existe una relación directa, de tal forma que ambas características no pueden considerarse de forma aislada, ya que el método de síntesis influye de manera decisiva sobre ellas.

Las propiedades mecánicas de los hidrogeles son muy importantes para aplicaciones farmacéuticas. La resistencia mecánica representa la capacidad de

un material para soportar la acción de una fuerza sin romperse, y generalmente se caracteriza por el esfuerzo que induce dicha ruptura. Estas propiedades pueden ser afectadas por variables de formulación, tales como la cantidad del agente entrecruzante, el tipo de plastificante, el tipo de monómero y el tratamiento de postgelación (Chen y Park, 2000).

Los materiales poliméricos poseen la capacidad de sufrir deformaciones temporales cuando se les aplica un esfuerzo externo de intensidad limitada. Dicha deformación desaparece cuando el esfuerzo cesa. A este comportamiento se le denomina elasticidad y esta relacionado con la flexibilidad molecular de los polímeros. Cuando el material se encuentra entrecruzado formando una malla o red tridimensional, puede resistir esfuerzos mucho mayores sin perder su forma original, puesto que los enlaces intermoleculares evitan el desplazamiento de unas cadenas con respecto a otras.

El cambio del grado de entrecruzamiento se utiliza para lograr las propiedades mecánicas deseadas; el incremento de este origina un hidrogel mas fuerte. Sin embargo un alto grado de entrecruzamiento origina una estructura mas quebradiza. Por lo tanto, existe un grado optimo de entrecruzante con el cual se obtienen hidrogeles relativamente fuertes y elásticos (Peppas y col., 2000).

Otra propiedad muy importante es el término biocompatibilidad, hablando de hidrogeles, se refiere a dos aspectos diferentes pero que se encuentran directamente relacionados, como lo son la elevada tolerancia que han de mostrar los tejidos a ese agente extraño, fundamentalmente cuando el polímero va a ser implantado y a la estabilidad química y física del material polimérico durante todo el tiempo en el que se encuentre en contacto con el organismo.

Desde que los hidrogeles se introdujeron en el campo de la biomedicina, ha quedado demostrado que poseen un gran potencial como biomateriales, debido a su buena compatibilidad. Esta característica se debe a que las propiedades físicas

de los hidrogeles se asemejan a la de los tejidos vivos mas que cualquier otra clase de biomateriales sintéticos, particularmente, en lo referente a su contenido en agua relativamente alto, su consistencia blanda y elástica y su baja tensión superficial. Puesto que la biocompatibilidad de los hidrogeles no es necesariamente una simple función del contenido de agua, es razonable pensar que la naturaleza del agua en los geles y la interfase gel-agua es importante (Saez y col., 2003).

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

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

1.2.3 Síntesis de hidrogeles

En la síntesis de un hidrogel, junto a los elementos habituales de cualquier reacción de polimerización, tales como el disolvente, monómero o monómeros y el iniciador, se necesita de un agente entrecruzante, que va a ser el responsable de la estructura reticulada del gel.

Al sintetizar un hidrogel se puede elegir entre un gran número de monómeros, que dividiremos en tres categorías:

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

Los hidrogeles se preparan mediante el hinchamiento de una estructura entrecruzada en agua o fluidos biológicos que contienen grandes cantidades de ésta. En muchas ocasiones el fluido puede estar presente durante la formación de la estructura entrecruzada.

Existen varios métodos de preparar hidrogeles entrecruzados como son:

- **Entrecruzamiento por radiación:** Esta reacción utiliza la emisión de electrones, rayos gamma, rayos X o luz ultravioleta para excitar el polímero y producir la estructura entrecruzada.
- **Reacción química:** Este método es una reacción de copolimerización y entrecruzamiento entre uno o más monómeros y un monómero multifuncional el cual está presente en muy pequeñas cantidades, este último se denomina agente entrecruzante y presenta una masa molecular pequeña, se une a cadenas de peso molecular grande a través de sus grupos multifuncionales.

Independientemente del tipo de polimerización y de los monómeros que se utilicen, es necesario emplear un agente desencadenante de la reacción de polimerización o iniciador. Los sistemas de iniciación que pueden emplearse son los habituales en la síntesis de polímeros: radicales libres, temperatura, iniciadores iónicos, radiación gamma o par redox.

El entrecruzamiento covalente puede obtenerse por una variedad de técnicas:

- **polimerización de una disolución concentrada de ácido acrílico** que puede causar auto-entrecruzamiento a través de la eliminación de átomos de hidrógeno del esqueleto del polímero, seguida de combinaciones de radicales.
- **radiación ionizante** que puede ser controlada a través de la dosis y la velocidad de la radiación aplicada al sistema.
- **copolimerización del monómero principal con una pequeña cantidad de un comonómero multifuncional** (la ruta más común).

Las fuerzas cohesivas que permiten el entrecruzamiento no son tan sólo de carácter covalente. También intervienen otras fuerzas, como por ejemplo, las electrostáticas, hidrófobas, interacciones dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno.

La elección del agente entrecruzante es fundamental para optimizar las propiedades del hidrogel. Estos agentes han de poseer varios grupos reactivos en su estructura, siendo habitual la utilización de compuestos tetrafuncionales y hexafuncionales. Un ejemplo de este tipo de monómeros y uno de los más utilizados es la N,N-metilenbisacrilamida (NMBA).

1.3 Hinchamiento de estructuras entrecruzadas

Una red polimérica tridimensional puede absorber una gran cantidad de agua o fluido con el que se ponga en contacto. Durante el hinchamiento, las cadenas que conforman la red asumen una configuración elongada y esta dilatación va

acompañada de la aparición de una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, que actúa como una presión que las cadenas de la malla ejercen sobre el disolvente contenido en ella. A medida que la malla se hincha con el disolvente aumenta dicha presión elástica y el hinchamiento alcanza su valor máximo o de equilibrio cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas. Cuando hablamos de un polímero entrecruzado, la explicación del hinchamiento es sencilla, ya que los enlaces de puente impiden una dispersión de las cadenas dentro de líquido del solvente. Por otro lado, es más difícil cuando se refiere a macromoléculas lineales sin enlaces transversales, aquí el hinchamiento es debido a la existencia de interacciones moleculares numerosas localizadas en determinados sitios que provocan una fuerte cohesión molecular (Uribe y Mehrenerger, 1990).

Algunos de los factores que pueden afectar el hinchamiento son la relación de entrecruzamiento es uno de los factores más importantes que afectan al hinchamiento de los hidrogeles y se define como la relación entre los moles de agente entrecruzante y los de las unidades repetidas de monómero. A mayor entrecruzamiento, mayor cantidad de agente entrecruzante es incorporado en la estructura del hidrogel. Los hidrogeles muy entrecruzados tienen una estructura más compacta y se hinchan mucho menos comparándolos con el mismo hidrogel con un entrecruzamiento menor. Otro factor es la estructura molecular del polímero también puede afectar al hinchamiento. Aquellos hidrogeles que contienen grupos hidrófilos en su estructura se hinchan en mayor grado que aquellos que contienen grupos hidrófobos, los cuales se colapsan en presencia de agua, minimizando su interacción con las moléculas de agua y dando como resultado hidrogeles mucho menos hinchados.

1.4 Geles sensibles al medio

Los hidrogeles a veces sufren cambios de volumen en respuesta a cambios en las condiciones externas. La red polimérica puede cambiar su volumen en

respuesta a un cambio en el medio como la temperatura, composición del disolvente, campo eléctrico, luz, pH, presión, etc.

En particular la mayoría de los trabajos de investigación han estado centrados en el efecto del pH y la temperatura debido a la importancia de estas variables en sistemas fisiológicos, biológicos y químicos.

El volumen de los hidrogeles depende del balance entre las interacciones específicas repulsivas y atractivas que existen en la red. La combinación de interacciones moleculares tales como las fuerzas de van der Waals, interacciones hidrófobas, enlaces de hidrógeno e interacciones electrostáticas, determinan el grado de hinchamiento del hidrogel en el equilibrio.

1.5 Geles sensibles al pH

Si un gel contiene grupos ionizables (Tabla 1.1), es un gel sensible al pH, dado que la ionización está determinada por el pH en términos de ionización de equilibrio. La variación del pH del medio de hinchamiento induce cambios en el grado de ionización de los electrolitos y, por tanto, un cambio en el grado de hinchamiento del hidrogel.

Grupos Aniónicos	Grupos Catiónicos
$-\text{COO}^-$	$-\text{N}^+$
$-\text{OPO}_3^-$	$-\text{NH}^+$
$-\text{OSO}_3^-$	$-\text{NH}_2^+$
$-\text{SO}_3^-$	$-\text{NH}_3^+$
$-\text{OCS}_2^-$	$-\text{NRNH}_2^+$
$-\text{OPO}_3^{2-}$	$-\text{NR}_2\text{H}^+$
$-\text{PO}_3^{2-}$	$-\text{NR}_3^+$
$-\text{PO}_2^{2-}$	$-\text{S}^+$
$-\text{SiO}_2^{2-}$	$-\text{P}^+$

Tabla 1.1 Grupos sensibles a los cambios del pH

1.6 Geles sensibles a la temperatura

La temperatura es uno de los parámetros más significativos que afectan al comportamiento de fases de los geles. Se ha demostrado la posibilidad de producir geles con una temperatura de transición concreta o incluso desarrollar geles con varias temperaturas de transición.

1.7 Geles sensibles a la luz

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

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

1.8 Geles sensibles al campo eléctrico

En un estudio se observó que la intensidad de la corriente eléctrica y la composición del gel influían en el mecanismo de liberación de un fármaco. El

efecto más importante parece ser la migración y redistribución de los contraiones e iones añadidos dentro del gel.

1.9 Geles sensibles a reacciones bioquímicas

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

1.10 Aspectos generales de los materiales

1.10.1 Celulosa

Los polímeros han existido durante mucho más tiempo que nosotros. De hecho, son tan antiguos como la vida misma, ya que toda la vida en la tierra se basa en tres tipos de polímeros: Ácido desoxirribonucleico (ADN), Ácido ribonucleico (RNA), y proteínas. Otro polímero fundamental en la naturaleza es la celulosa, que se encuentra en todos los organismos vegetales.

La celulosa es un hidrato de carbono polimérico que se encuentra en las paredes de las células de las plantas. La pared de una célula vegetal joven contiene aproximadamente un 40% de celulosa; la madera un 50 %, mientras que el ejemplo más puro de celulosa es el algodón con un porcentaje mayor al 90%. La celulosa se obtiene de la madera, el algodón, el lino, el yute, el cáñamo, la paja, y de plantas de crecimiento rápido. En las plantas, la celulosa suele aparecer combinada con sustancias leñosas, grasas o gomosas. Salvo algunos insectos, ningún animal tiene en los tejidos verdadera celulosa. Los microorganismos del aparato digestivo de los herbívoros descomponen la celulosa en compuestos absorbibles. La celulosa es insoluble en todos los disolventes comunes y se separa fácilmente de los demás componentes de las plantas. La celulosa se usa en la fabricación de papel, celofán, rayón, viscosa, película fotográfica, productos químicos.

La solubilidad de la celulosa aumenta mediante tratamiento con álcalis que hincha la estructura, seguida por la reacción con ácido tricloroacético, cloruro de metilo u óxido de propileno produciendo la carboximetilcelulosa (CMC), hidropropilmetilcelulosa (HPMC) o hidroxipropilcelulosa (HPC).

La celulosa se forma por la unión de moléculas de β -glucopiranososa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico. Por hidrólisis de glucosa. La celulosa (Figura 1.1) es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, con un valor mínimo de $n=200$.

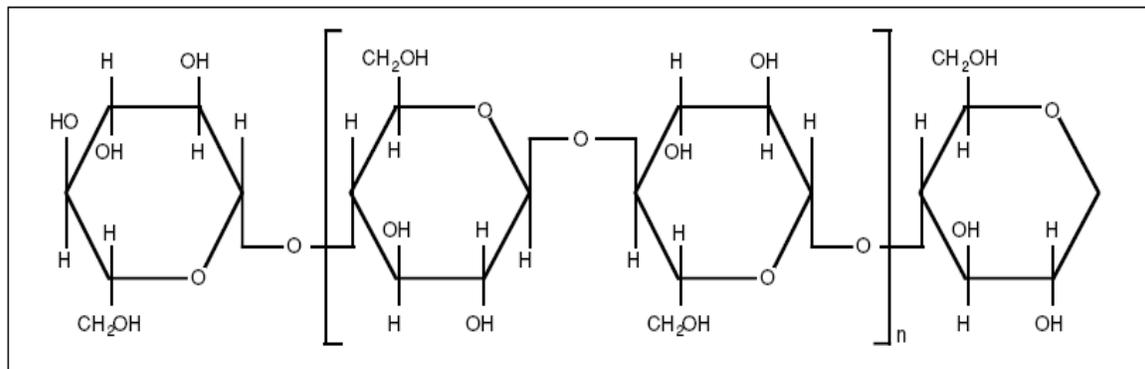


Figura 1.1 Cadena lineal de celulosa

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales. Así mismo, se la puede encontrar en la pared celular de organismos procariontas.

La celulosa ocupa un lugar importante en la historia de los polímeros porque fue utilizada para hacer algunos de los primeros polímeros sintéticos, tales como el nitrato de celulosa, acetato de celulosa y rayón.

1.10.1.1 Funcionalización de la celulosa

En la actualidad se conocen una gran variedad de polímeros iónicos, debido al gran número de estructuras base de polímeros. La mayor parte de los polielectrolitos comerciales se obtienen por procesos de polimerización, policondensación y poliadición. Los polisacáridos aniónicos como pectinas, alginatos, carragenas y heparinas muestran grandes diferencias en composición de azúcar, tipo de grupos iónicos y en estructura lineal, ramificada o tipo bloque. Además, los detalles de la estructura molecular de estos ocurren naturalmente en macromoléculas y puede afectarse por muchos parámetros, por ejemplo, tipo de organismo, etapa de crecimiento, condiciones ambientales y procedimiento de separación.

Los polímeros iónicos también pueden sintetizarse a partir de poliglucanos no iónicos de origen natural tales como almidón y celulosa. La introducción de grupos en celulosa constituye una de las más versátiles transformaciones, ya que provee acceso a varios productos nuevos e intermedios con propiedades valoradas.

La celulosa como iniciador para modificaciones químicas se ha usado antes por su naturaleza polimérica, fue reconocida y bien estudiada. Su éster parcialmente nitrato fue uno de los primeros materiales poliméricos usados como un "plástico" mejor conocido como celuloide. Nitratos de celulosa de alto contenido de nitrógeno se han usado extensamente para propósitos militares. Hoy en día, el nitrato de celulosa es el único éster de celulosa de interés comercial.

1.10.2 Carboximetilcelulosa (CMC)

La CMC (Figura 1.2) es uno de los éteres de celulosa más importante, debido a su carácter poli electrolito, la no toxicidad y biocompatibilidad de la CMC permite que sea usada en productos alimenticios y farmacéuticos. La CMC exhibe

una “estabilidad salina” limitada, quiere decir, que el poli electrólito muestra un decremento en la viscosidad y un poder de “dispersión estabilizada” en presencia de bajos electrólitos moleculares.

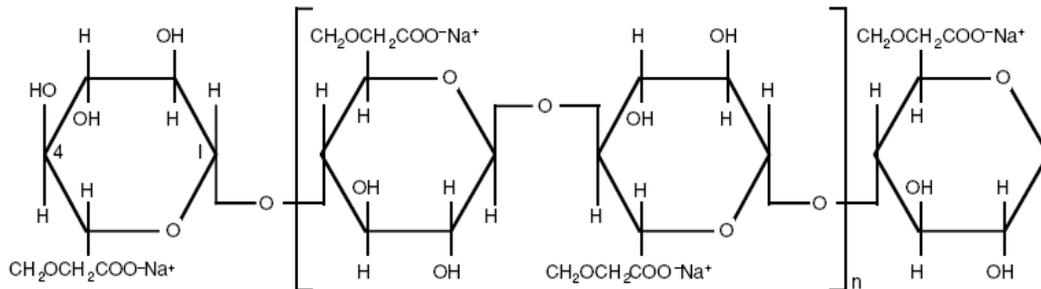


Figura 1.2 Estructura de la Carboximetil Celulosa

Durante la primer guerra mundial la CMC se uso como un sustituto potencial de la gelatina. Sin embargo, por problemas técnicos y altos costos de manufactura evitaron la comercialización del producto en aquella época. Posteriormente se encontró que la CMC mejoraba el lavado al usar detergentes que la contuvieran, evitando la redeposicion de la suciedad en la ropa. Con la llegada de la Segunda Guerra Mundial, los materiales usados normalmente para hacer limpiadores naturales de ropa (como los acidos grasos) fueron utilizados con fines bélicos, dando pie a una mayor utilización y auge de las gomas solubles en agua, renovándose así el interés en la fabricación de CMC.

La primera aplicación alimenticia de la CMC se tuvo en los helados, cuyo éxito se debió en parte a la escasez de gelatina después de la Segunda Guerra Mundial. Para mediados de 1950, la CMC se estableció como un estabilizador de helados. A partir de esta fecha, su utilización además de alimentos, ha tenido un gran auge en productos farmacéuticos, cosméticos, cementos, adhesivos y textiles.

La carboximetilcelulosa (CMC) o sodio O-(carboximetilcelulosa) es un derivado muy importante de la celulosa es muy conocido por sus propiedades superabsorbentes. Es un polímero aniónico soluble en agua. Este éter celulósico se produce haciendo reaccionar álcali celulosa con monocloroacetato de sodio bajo estrictas condiciones de proceso. En la reacción se obtienen como subproductos cloruro de sodio y glicolato de sodio, estas sales son posteriormente removidas obteniéndose la carboximetilcelulosa de sodio altamente purificada. La alta capacidad de hinchamiento se puede alcanzar y controlar por medio de diferentes formas de insolubilidad del polímero, estas formas pueden ser por adición de un agente entrecruzante, tratamiento térmico o conversión del estado iónico. La conversión de algunos grupos hidroxilo de la celulosa en sustituyentes hidrofóbicos atenúa el enlace por puente de hidrógeno, disminuyendo la cristalinidad e incrementando la solubilidad en agua.

Las múltiples aplicaciones de la NaCMC en los diferentes sectores de la industria alimenticia hacen de este producto un elemento casi indispensable, es producida en grandes cantidades, en grados comerciales crudos sin ningún refinamiento para emplearlo en detergentes, fluidos de perforación y en la industria papelera. En grados de pureza más altos se emplea como aditivo alimenticio, en la tabla 1.2 se observan algunas aplicaciones de acuerdo a su pureza.

Tabla 1.2 Aplicaciones de la CMC de acuerdo a su pureza.

Grado	Pureza	Aplicaciones
Cruda	60-80%	Detergentes, lodos de perforación, papel
Refinada	97% mínimo	Papel, pinturas, adhesivos, cerámica y textiles
Pura	99.5% mínimo	Alimentos, bebidas, cosméticos, pañales, compresas y farmacéuticos.

La CMC es un polvo blanco, inodoro y no tóxico que se descompone térmicamente sin fusión o ablandamiento. En solución se comporta como un polielectrólito con un grupo débil ácido de $pK_a= 3-4$ (Kotz y col. 1990). La solubilización de la CMC es la propiedad mas importante, la cual depende del grado de sustitución, el método de preparación y el grado de polimerización. Los usos de la CMC están en combinación con otros materiales para la estabilización de suelos, o como catalizador para hidrogenación de aromáticos CMC-Pt (Tang y col., 1999).

La dispersión y disolución de la CMC no son complicadas, ya que ésta es soluble en agua fría y caliente, sin embargo, al igual que todos los polímeros solubles en agua, las partículas de la CMC tienen la tendencia de aglomerarse y formar grumos cuando es humectada en agua.

Para obtener una buena solución es necesario considerar dos etapas en la disolución:

1. Dispersar el polvo seco de CMC en agua.
2. Disolver las partículas humectadas.

Existen factores físicos y químicos que inciden en la velocidad de disolución de la CMC. Los tipos de CMC con mayor tamaño de partícula se dispersan fácilmente en agua, sin embargo requieren de un mayor tiempo de disolución. Esta CMC es recomendable cuando no se dispone de un sistema de agitación adecuado.

Para conseguir una buena dispersión debe adicionarse muy lentamente la CMC en el agua y para disolver las partículas humectadas debe contarse con una vigorosa agitación.

La CMC puede utilizarse, operando en forma correcta, en soluciones fuertemente ácidas. En medio alcalino la viscosidad será superior en el caso de añadir la CMC a la solución alcalina. Los ácidos fuertes hidrolizan la CMC.

La CMC es compatible con muchos otros coloides orgánicos como almidones, gelatinas, alginatos, harinas vegetales, éteres y esteres celulósicos, detergentes tensoactivos, gomas, alcohol de polivinilo y en general con la mayoría de los polímeros aniónicos y no aniónicos solubles en agua.

1.10.2.1 Propiedades de la CMC

Todos los grados de CMC son blancos, inoloros y no tóxicos. La solubilidad de la CMC es la propiedad mas relevante y depende del grado de sustitución (DS), pero también es influido por el grado de polimerización y el procedimiento de preparación.

1.10.2.2 Áreas de aplicación de la CMC

La producción de CMC comercial comprende un DS de 0.3 a 0.9 y un gran número difieren en la viscosidad de la solución y en otras propiedades reológicas. La CMC es generalmente aplicada en soluciones acuosas como un espesante y como agente estabilizante de dispersión en muchas áreas de la industria y de la vida doméstica. La no-toxicidad y biocompatibilidad de la CMC le permite ser usada en productos alimenticios y farmacéuticos.

Debido a su carácter hidrofílico, alta viscosidad en soluciones diluidas, buenas propiedades para formar películas, inocuidad y excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo, entre algunas otras características, la CMC tiene una amplia variedad de aplicaciones, las cuales se enlistan a continuación:

Industria de la construcción. La CMC se utiliza en la mayoría de las composiciones de cemento y materiales para la construcción debido a que actúa como estabilizador y agente hidrofílico. Mejora la dispersión de la arena en el cemento, además intensifica la acción adhesiva del cemento. También se utiliza como pegamento en los papeles de tapicería.

Detergentes. La industria de los detergentes es el mayor consumidor de CMC. En su mayoría se utilizan CMC de grados técnicos para composiciones de jabones y detergentes. La CMC actúa como inhibidor de la redeposición de grasa en las telas después de que ha sido eliminada por el detergente.

Industria papelera. Este recubrimiento reduce el consumo de cera en papeles y cartones encerados debido a que hay menos penetración de la cera en el papel. De la misma manera, el consumo de la tinta de impresión se reduce, teniéndose como resultado una superficie con más brillo. Además la superficie presenta más suavidad y mayor resistencia a la grasa y la unión entre fibras es mejor, mejora la coloración del papel. La CMC también es usado como dispersante auxiliar en la extrusión de las fibras de la pasta de celulosa y para evitar la floculación de las mismas.

Agricultura. En pesticidas y sprays a base de agua, la CMC actúa como agente suspensor. Además funciona como pegamento después de aplicarlo para unir el insecticida a las hojas de las plantas. En algunas ocasiones, la CMC es utilizada como auxiliar en la degradación de algunos fertilizantes que son altamente contaminantes.

Adhesivos. La CMC es añadida a varias composiciones de colas y para pegamentos para casi cualquier material. Es muy eficaz en la industria de la piel. También se ha probado hacer mezclas de CMC con almidón y fenol-formaldehído para fabricar adhesivos que permitan unir madera con madera.

Cosméticos. La CMC se utiliza en materiales de impresión dental y en pastas o geles dentríficos. Este éter soluble en agua sirve como espesante, estabilizador, agente suspensor y formador de películas en cremas, lociones, o shampoo, es muy utilizado en productos para el cuidado del cabello.

Pinturas. La CMC es utilizada en pinturas de aceite y barnices. Actúa como espesante y suspensor de los pigmentos en el fluido.

Industria petrolera. La CMC cruda o purificada se utiliza en los lodos de perforación como un coloide espesante que se aplica al momento de retirar el taladro de perforación del agujero y así evitar asentamientos.

Plásticos. El uso de la CMC en esta industria, es ayudar a incrementar la viscosidad de algunos plásticos como el látex.

Cerámica. La mayoría de los éteres solubles en agua se utilizan para unir piezas de porcelana, tienen buenas propiedades de horneado ya que las soluciones de CMC originan muy pocas cenizas.

Industria textil. La CMC cruda se utiliza como agente antideformante de telas. La CMC se aplica en combinación con almidón en operaciones de lavandería. También se utiliza para darle un mejor acabado a las telas en el proceso de fabricación, la tela se impregna con CMC y después es tratada con ácido y calor. Además, es un agente muy efectivo en la impresión de telas y como agente espesante de pinturas y barnices textiles.

Industria farmacéutica. Para recubrimientos de tabletas se utilizan CMC con alto grados de pureza y baja viscosidad. La CMC es insoluble en el ambiente ácido del estómago pero soluble en el medio básico del intestino. También es utilizada como formador de geles, portador del medicamento, desintegrador de la tableta y

estabilizador para suspensiones, emulsiones, sprays y bioadhesivos en tabletas que se adhieren internamente a la mucosidad de alguna parte del cuerpo.

Alimentos. La CMC es utilizada como agente auxiliar en el batido de helados, cremas y natas, como auxiliar para formar geles en gelatinas y pudines, como espesante en aderezos y relleno, como agente suspensor en jugos de frutas, como coloide protector en emulsiones y mayonesas, como agente protector para cubrir la superficie de las frutas y estabilizador en productos listos para hornear. Debido a que la CMC no es metabolizada por el cuerpo humano ha sido aprobada su utilización en los alimentos bajos en calorías.

Medicina. Las aplicaciones más innovadoras de CMC se encuentra en el área de la medicina. Las soluciones de CMC para formar geles son utilizadas en cirugías del corazón, torácicas y de córnea. En las operaciones del tórax, los pulmones son engrapados y después cubiertos con una solución de CMC para evitar fugas de aire y entrada de fluídos. En la rama de ortopedia, soluciones de CMC se utilizan en la lubricación de las uniones de los huesos, la mayoría de las veces en muñecas, rodillas y cadera. El fluído se inyecta en estas uniones para evitar la erosión, inflamación y la posible destrucción del cartílago de los huesos.

Otras aplicaciones. La CMC también es utilizada en la fabricación de pañales y productos sanitarios de este tipo. Por su carácter hidrofílico, la CMC ayuda a que los líquidos se gelatinicen y se favorezcan su retención.

CAPITULO II
METODOLOGÍA

2. METODOLOGIA

2.1 Reactivos y materiales

En este proyecto se utilizaron los siguientes reactivos:

- Bagazo de piña:
- 1-Octanol ($C_8H_{18}O$): De la marca Sigma Aldrich, con 99% de pureza y peso molecular de 130.23 g/mol, punto de fusión de $-16^{\circ}C$.
- Hidróxido de sodio (NaOH): Tiene una presentación en forma de pellets de la marca Sigma Aldrich, con 98% de pureza y peso molecular de 39.99 g/mol, punto de fusión de $323^{\circ}C$. Es altamente corrosivo; peligroso al ponerse en contacto con la piel ya que causa irritaciones e incluso hasta úlceras.
- Alcohol Isopropílico: 2-Propanol (C_3H_8O), con 99.73 de pureza y peso molecular de 60.10 g/mol, punto de fusión de $-87.9^{\circ}C$, de la marca Productos Químicos Monterrey S.A.
- Monocloroacetato de sodio: Sal de sodio del ácido cloroacético ($C_2H_2ClO_2Na$). Es un polvo blanco de la marca Sigma Aldrich, con una pureza de 98% y peso molecular de 116.5 g/mol, punto de fusión de $150-200^{\circ}C$.
- Alcohol Metílico: Metanol (CH_3OH). De la marca HYCEL Reactivos Químicos, con una pureza de 99.8% y peso molecular de 32.04 g/mol, punto de fusión de $-97.16^{\circ}C$. En concentraciones elevadas el metanol puede causar dolor de cabeza, mareo, náuseas, vómitos y muerte (la ingestión de 20g a 150g se trata de una dosis mortal).
- CH_3COOH): De la marca Sigma Aldrich con una pureza de 99.85% y peso molecular de 60.05 g/mol, punto de fusión de $16.85^{\circ}C$. En concentraciones altas es corrosivo; puede causar quemaduras en la piel, daño permanente en los ojos, e irritación a las membranas mucosas.
- Glutaraldehído (GA): Dialdehído Glutárico ($C_5H_8O_2$) de la familia de los aldehídos alifáticos. De la marca Sigma Aldrich al 25% wt en agua, de olor desagradable.
- Ácido Clorhídrico (HCl): De la marca Productos Químicos Monterrey S.A. y con un peso molecular de 36.46 g/gmol.

2.2 Síntesis de la celulosa

La celulosa se sintetizó utilizando el método de Vieira y col., (2002), usando 5 gr de bagazo de piña en lugar de fibra de agave, en una solución de 400 ml de 1-octanol y 10 ml de NaOH (al 40% en peso), se mantuvo en agitación por 3 hrs a una temperatura de 160°C, para después filtrar la mezcla y lavarla con 500 ml de agua destilada para eliminar el 1-octanol y finalmente se seca al vacío a 100°C por un tiempo de 12 hrs.

2.3 Síntesis de la carboximetilcelulosa (CMC)

La CMC se obtuvo de acuerdo al método de Vieira y col., (2002), utilizando la celulosa obtenida a partir del bagazo de piña, en una solución de 30 ml de 2-porpanol y 3 ml de NaOH (al 30% en peso), se mantuvo en agitación por 30 min a temperatura ambiente, después se agregó 2.4 gr monocloroacetato de sodio y se agitó por 30 min, posteriormente se puso a una temperatura de 55°C y se agitó por un tiempo de 5 hrs, transcurrido el tiempo se lavó con una solución acuosa de metanol (al 80% en volumen) y se neutralizó con ácido acético, a continuación se filtró tres veces con una solución acuosa de metanol (al 80% en peso), para finalmente secarla al vacío a una temperatura de 55°C por un tiempo de 24 hrs.

2.4 Síntesis del gel de carboximetilcelulosa

El gel se sintetizó usando el método de Rivas y col., (2002), se utilizó 5gr. de CMC en una solución de agua al 5% en peso, se agitó por 30 minutos a una temperatura de 80°C manteniendo una atmósfera inerte (N₂), después se agregó el glutaraldehído (al 2.5 x 10⁻³ M), se mantuvo a una temperatura de 80°C por 30 minutos en agitación, posteriormente se colocó en una caja Petri para un secado lento a una temperatura de 60°C por 6 horas, finalmente se lavó con agua por varios minutos

2.4.1 Diseño experimental

Se sintetizó utilizando únicamente CMC y no un copolímero, también se estudió la concentración del agente entrecruzante (GA).

La tabla 2.1 muestra el diseño de experimentos utilizado.

MATERIAL	OBSERVACION	CONDICIONES	VARIABLES
Bagazo de piña	Materia prima	T=160°C t=3h	
Celulosa	Producto de síntesis	T=55°C t=5h	
Carboximetil celulosa	Producto de síntesis	T=80°C t=3h	[GA]=1,2,3% en peso
Gel de CMC	Producto de síntesis		T=35,37,39°C [GA]=1,2,3% en peso pH= 4,7,10

Tabla 2.1.- Diseño de experimentos

2.4.2 Método de preparación

En la primera etapa del proyecto se obtuvo la celulosa, suspendiendo 5 g de bagazo de piña en una mezcla de 1-octanol y NaOH al 40% (wt), esta mezcla se agitó por 3 horas a 160°C. La figura 2.1 muestra el equipo en el cual se llevó a cabo la síntesis de la celulosa, el cual es un reactor que tiene una camisa que permite la circulación de un líquido, en este caso de etilenglicol, para poder controlar la temperatura interna del reactor. Posteriormente, el bagazo se filtró y se colocó en agua destilada y se agitó con una mezcladora para eliminar el 1-octanol que se encuentre en la celulosa obtenida del bagazo. Una vez eliminado el olor a 1-octanol, la celulosa se lavó con agua y se secó a 100°C a vacío durante 24 horas.



Figura 2.1 Reactor marca Parr modelo 5100

La celulosa obtenida del bagazo de piña se suspendió en 2-propanol, y NaOH y se agitó a temperatura ambiente. Posteriormente, se le agregó monocloroacetato de sodio y se volvió a agitar. Luego, la mezcla se agitó por 5 horas a 55°C y en seguida se filtró, para llevar a cabo esta síntesis, también se utilizó el equipo de la figura 2.1, controlando la temperatura y agitación. El filtrado se colocó en una solución acuosa de metanol y se neutralizó con ácido acético. Una vez neutralizado, se filtró y el producto se lavó tres veces con una solución acuosa de metanol, y se secó a vacío a 55°C durante 24 horas para obtener la CMC. (Vieira y col., (2002)).

La figura 2.2 muestra el equipo que se utilizó para la elaboración del gel; y consiste de una parrilla con agitación magnética, un baño de etilenglicol, para mantener la temperatura deseada, un matraz con una trampa, en la cual se fijó un

globo con nitrógeno para mantener una atmosfera inerte. El gel de CMC se obtuvo usando la CMC obtenida de la celulosa del bagazo de piña, se realizó una solución con la CMC y se calentó con agitación constante por 30 minutos. Transcurrido este tiempo el GA con una concentración de $[2.5 \times 10^{-3} \text{ M}]$ variando a cantidad en 1, 2 y 3% y el ácido HCl a una concentración $[1 \times 10^{-2} \text{ M}]$, ambos se agregaron a la solución, manteniéndola con agitación durante 3h a una temperatura de 80°C . Posteriormente la mezcla se vertió en una caja Petri para obtener una película por secado a 60°C durante 4 horas, para permitir la evaporación del solvente, lo cual lo llevará a su flexibilidad. La película se lavó con agua por varios minutos para eliminar las impurezas solubles en agua. (Rivas y col., (2002)).



Figura 2.2 Sistema de reacción de los hidrogeles

2.5 Caracterización de las muestras

La celulosa, CMC y el gel obtenidos en este trabajo de investigación se analizaron mediante las técnicas de FTIR, DSC y SEM, para observar las características de cada uno de ellos. Además, al hidrogel se le realizaron pruebas de hinchamiento y HPLC, con la finalidad de obtener el grado de sustitución.

2.5.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía electrónica de barrido es una técnica para el análisis cualitativo de polímeros e involucra el examen de los modos vibracionales y rotaciones de torsión y flexión de los átomos de una molécula. Esta técnica permite la caracterización de materiales por absorción de luz infrarroja dentro de la región del espectro electromagnético de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} obteniendo como resultado un espectro con bandas características del material.

La región espectral que más se utiliza es la región del infrarrojo intermedio, que abarca frecuencias de 4000 a 400 cm^{-1} . El espectro infrarrojo de un compuesto es esencialmente la superposición de bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos, aunque las interacciones débiles con los átomos circundantes de la molécula le confieren un sello de individualidad al espectro de cada compuesto. Uno de los mejores aspectos de un espectro infrarrojo es que la absorción, en regiones específicas de frecuencia, puede correlacionarse con movimientos específicos de estiramiento o flexión y en algunos casos, con la relación de estos grupos y el resto de la molécula. Entonces, cuando se interpreta un espectro, es posible establecer que ciertos grupos funcionales se encuentran presentes en el material en tanto que otros están ausentes.

Para algunas sustancias se ha comprobado que por debajo de una cierta longitud de onda, la absorción es mínima. Para trabajar en esta zona, la óptica del aparato, prismas, cubetas para muestras, etc., deben ser de materiales tales como

KBr, CsBr, TlBr, etc. Para análisis comunes, el límite de longitudes de onda, impuesto por el NaCl, no es inconveniente, ya que es un sustrato no absorbente, debido a esto, esta sal se utiliza en un número considerable de aparatos comerciales.

2.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es el método de análisis térmico que más se utiliza. En esta técnica la muestra y el material de referencia están sujetos a un cambio de temperatura programado con precisión. Cuando ocurre una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una emisión o absorción de calor) en la muestra, se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia con el objeto de mantener ambas a la misma temperatura (Willard y col., (1998)).

Mediante un análisis de DSC se pueden determinar: calor de transición, calor de reacción, pureza de la muestra, diagrama de fase, calor específico, identificación de la muestra, porcentaje de incorporación de la muestra, velocidad de reacción, velocidad de fusión y cristalización, retención de solvente y energía de activación (Seymour, (1992)).

2.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, además de ser considerada relativamente rápida. A través de esta técnica es posible caracterizar materiales poliméricos y se puede determinar, la forma, tamaño y distribución del tamaño del material lo cual es útil para seguir una cinética de formación, dispersión y compatibilidad de las fases presentes, estudios de degradación, etc.

Con esta técnica se logra obtener una imagen del material a través de un barrido de haz de electrones sobre la muestra. Un aspecto de suma importancia que debe de presentar una muestra para ser observada mediante la microscopía electrónica, es que esta debe de tener como principal propiedad la de ser conductora. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se produce una señal, la cual es enviada a un registrador que traduce las señales a una imagen.

2.5.4 Pruebas de hinchamiento

Las pruebas de hinchamiento se realizaron a tres diferentes temperaturas (35, 37 y 39°C) y pH (ácido “4”, básico “10” y neutro “7”). Se pesaron 0.1 gr de muestra de las tres diferentes concentraciones de GA de la película del gel (1, 2 y 3%) y se pusieron en viales, posteriormente se les agregó 0.1 ml de la solución de los tres diferentes pH para cada concentración, obteniéndose 9 viales, colocándolos en un baño (ver figura 2.3) para controlar la temperatura. A cada uno de los viales se le agregó 0.1 ml de solución pH cada 2 horas hasta cumplir las primeras 6 horas y luego cada 12 horas, hasta que el material llegara a su nivel máximo de hinchamiento.



Figura 2.3 Baño de temperatura constante Cole-Parmer Instrument Company

El tiempo de hinchamiento de la película se determinó de acuerdo a la retención máxima de agua (Bajpai, 2000) y la determinación de agua absorbida por el hidrogel se llevó a cabo utilizando la siguiente ecuación:

$$W_c = \left(\frac{W_s - W_D}{W_c} \right) \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde:

W_c = solución absorbida por gramo de película del hidrogel
W_D y **W_S** = pesos de la película del hidrogel antes y después del hinchamiento, respectivamente.

CAPITULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Síntesis del gel de CMC

La celulosa obtenida a partir del bagazo de la piña (figura 3.1) presenta unos grumos de coloración café claro, los cuales se podían deshacer fácilmente en polvo.



Figura 3.1 Celulosa obtenida del bagazo de piña.

Al iniciar el proceso de obtención de la CMC, las muestras obtenidas fueron grumos sólidos muy rígidos de color café oscuro como se muestra en la figura 3.2 [a], por lo cual se tuvo que utilizar nitrógeno líquido para poder triturarla y obtenerla en forma de polvo como se aprecia en la figura 3.2 [b]. Cabe mencionar que su coloración es debida a que es obtenida de la piña, en comparación con la CMC comercial que es un polvo blanco (Marca Aldrich CAS 90004-32-4).

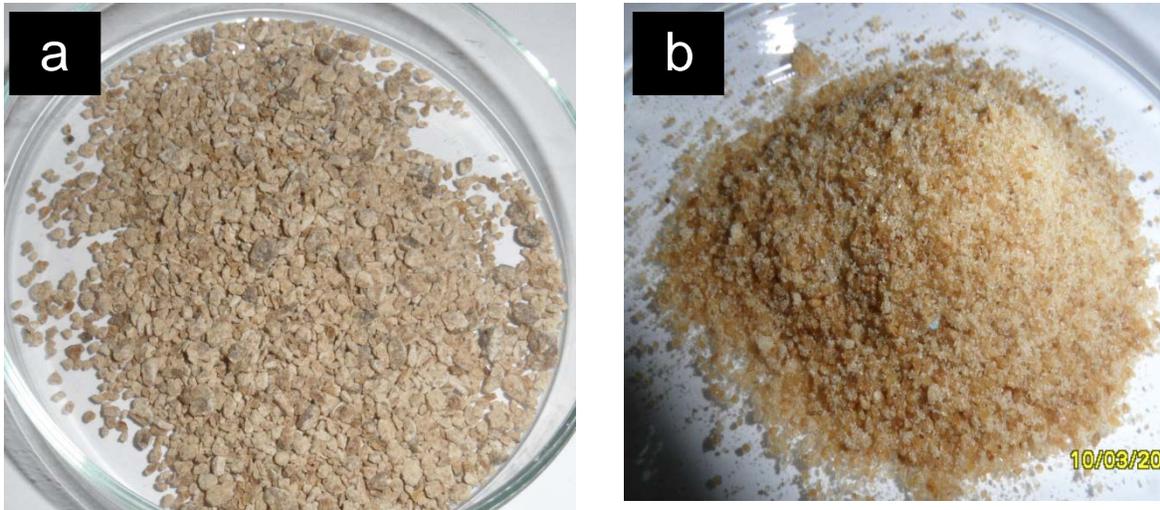


Figura 3.2 Muestra de CMC (a) y Muestra de CMC triturada (b).

De acuerdo al trabajo de Rivas y col., 2002; se comenzó a sintetizar un gel a partir de la CMC, utilizando glutaraldehído (GA) como agente entrecruzante y HCl como catalizador, las concentraciones fueron tomadas de la bibliografía, en donde se presentan los resultados y se pueden observar que con esta se obtenían películas de apariencia uniforme.

En la figura 3.3 se observa la película del gel de CMC obtenido con el 3% de GA, observándose que a medida que aumenta el GA (1, 2, 3%), el gel presentaba mayor uniformidad en la superficie y rigidez al tacto.



Figura 3.3 Película de gel a 3% de GA.

3.2 Pruebas de hinchamiento

Cuando un hidrogel es puesto en contacto con agua, el agua se difunde dentro de la matriz del polímero causando entonces que este se hinche. La difusión involucra la migración del agua con los espacios preexistentes formados entre las cadenas poliméricas. El hinchamiento del hidrogel involucra un gran movimiento de los segmentos del polímero, ya que es el resultado del incremento en la distancia de separación entre las cadenas del hidrogel (Bajpai, 2000).

Como ya se mencionó, los hidrogeles se hinchan en presencia de soluciones acuosas, en este caso se utilizaron soluciones buffer (pH = 4, 7 y 10), para observar el comportamiento de la película en diferentes medios. La solución es absorbida por la película la cual aumenta su capilaridad (Chen y Park, 2000). La cantidad de la solución absorbida depende de la hidrofiliidad de los polímeros constituyentes. Además este proceso es reversible y dependiente de las condiciones ambientales (Luzardo y col., 2002).

Las figuras 3.4-3.12 muestran el porcentaje de hinchamiento de las películas, con las diferentes concentraciones del agente entrecruzante, los pH y las temperaturas a las cuales se llevaron a cabo las pruebas. Las muestras se pesaron a las 2 primeras horas, luego a las 4, 6, 12, 24 y por último a las 36 horas, ya después la muestra no presentó mayor hinchamiento y se mantuvo constante.

En la figura 3.4 se muestran los porcentajes de hinchamiento de las películas sintetizadas que se hincharon durante 36 horas, a una concentración de 1, 2 y 3% de GA, con un pH ácido de 4 y a una temperatura de 35°C. El gel que presentó mayor hinchamiento (1647 %) fue con una concentración de 3% de GA.

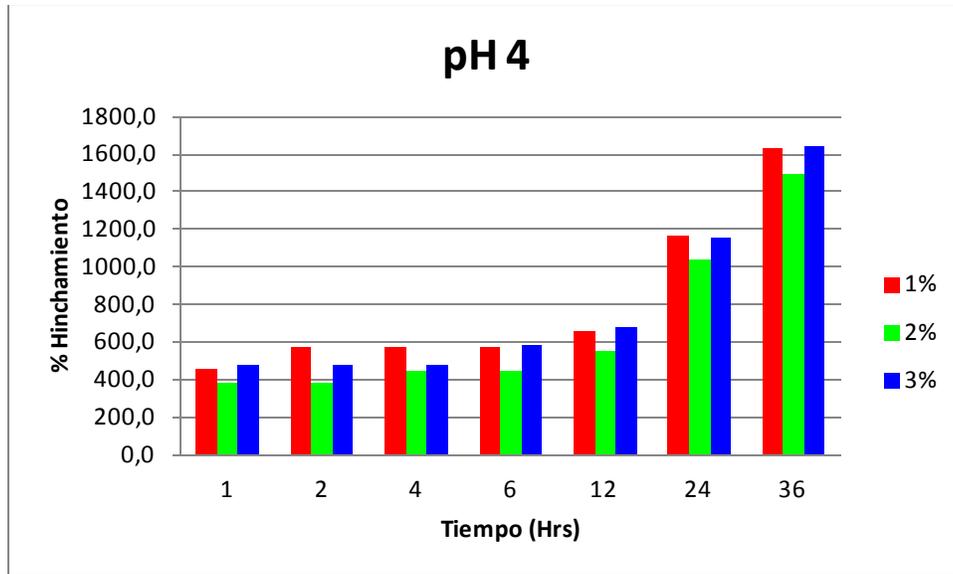


Figura 3.4 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 4 y T = 35°C

En la figura 3.5, se puede observar la muestra que presentó mayor porcentaje de hinchamiento (1837 %), y cabe mencionar que es el mejor porcentaje de toda la investigación, la cual tiene una concentración de 3% de GA, a una temperatura de 35°C y un pH de 7.

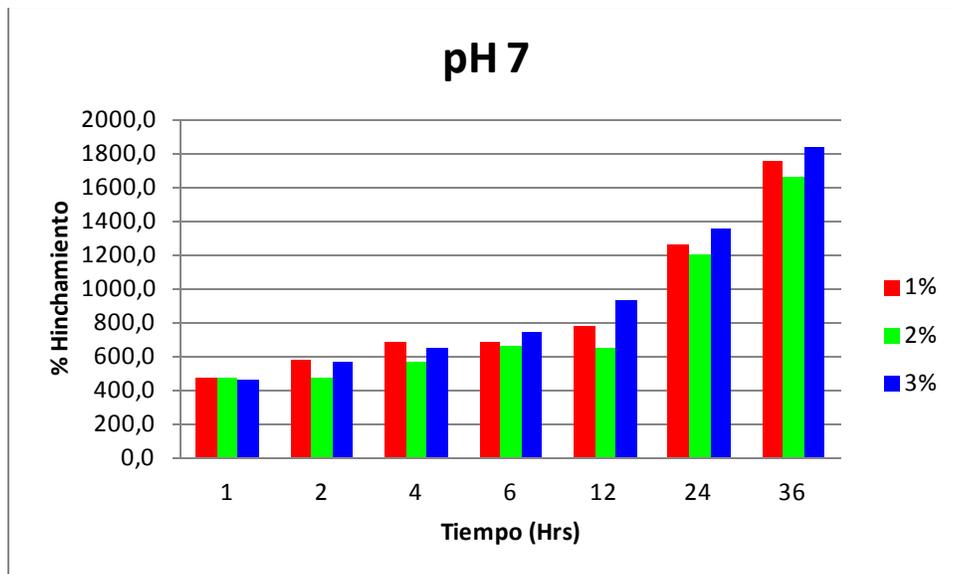


Figura 3.5 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 7 y T = 35°C

La figura 3.6 muestra el porcentaje de hinchamiento del gel a una temperatura de 35°C, un pH de 10 y a las 3 concentraciones de GA, observando el porcentaje mas alto a 1646%, con una concentración de 2% de GA.

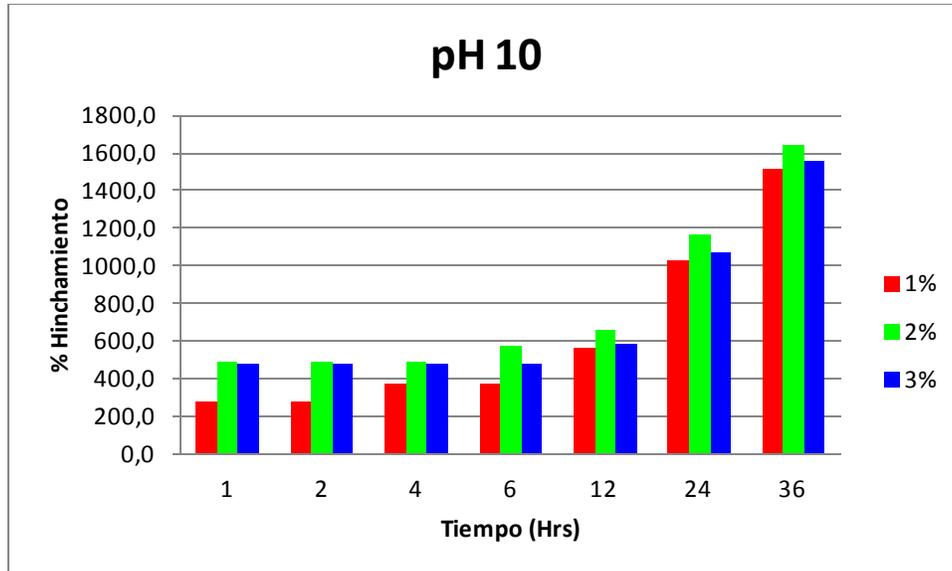


Figura 3.6 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 10 y T = 35°C

La figura 3.7 presenta el mayor porcentaje de hinchamiento a 1031% con una concentración de 1% de GA, esta muestra tiene una temperatura de 37°C y un pH de 4.

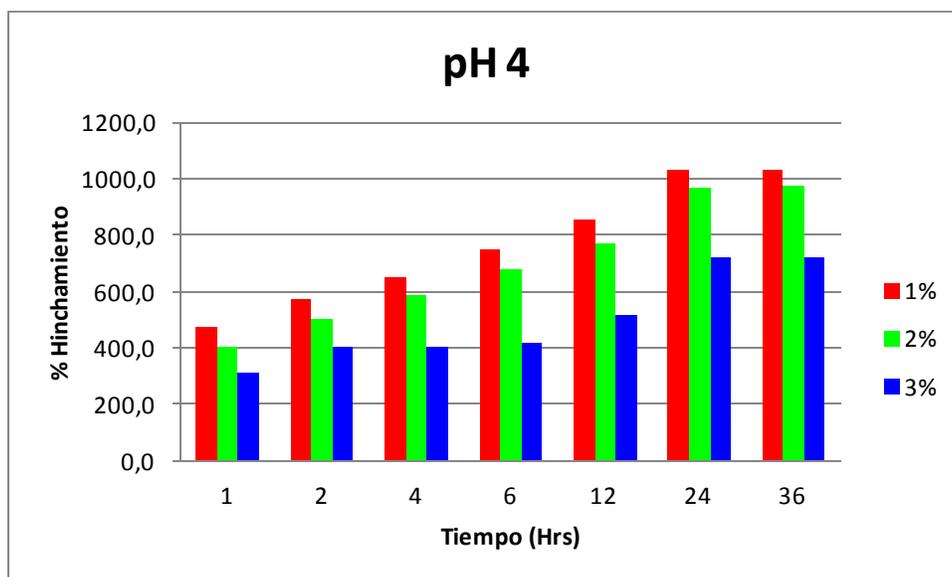


Figura 3.7 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 4 y T = 37°C

En la figura 3.8 se muestra el porcentaje de hinchamiento a 37°C y un pH de 7, teniendo el mayor porcentaje a 1100%, la cual tiene una concentración de 1% de GA.

La figura 3.9 presenta el porcentaje de hinchamiento a las condiciones de 37°C y un pH de 10, se puede observar que el mayor porcentaje es de 1010% con una concentración de 1% de GA.

La figura 3.10 presenta un mayor porcentaje a 1021% con una concentración de 1% de GA, esta muestra esta a 39°C y un pH de 4.

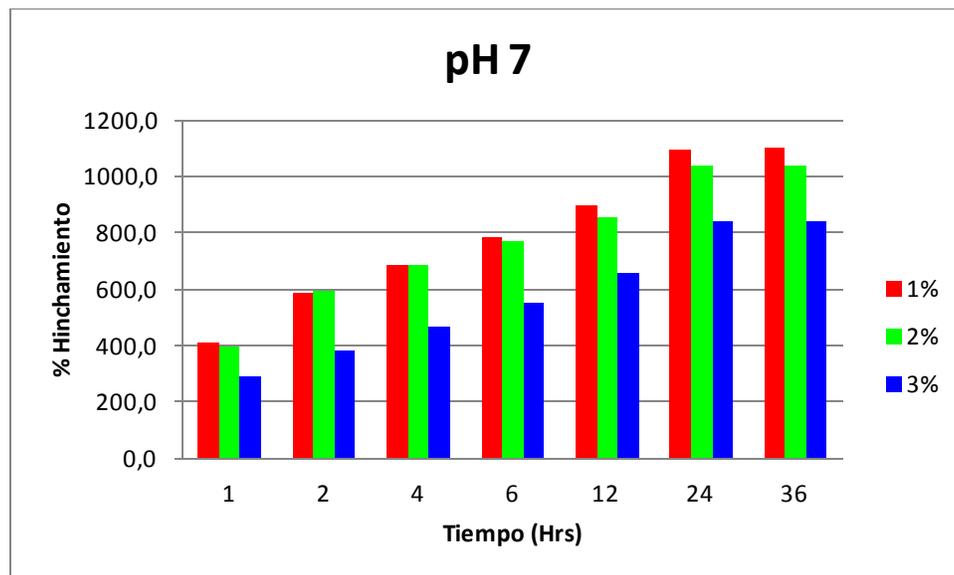


Figura 3.8 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 7 y T = 37°C

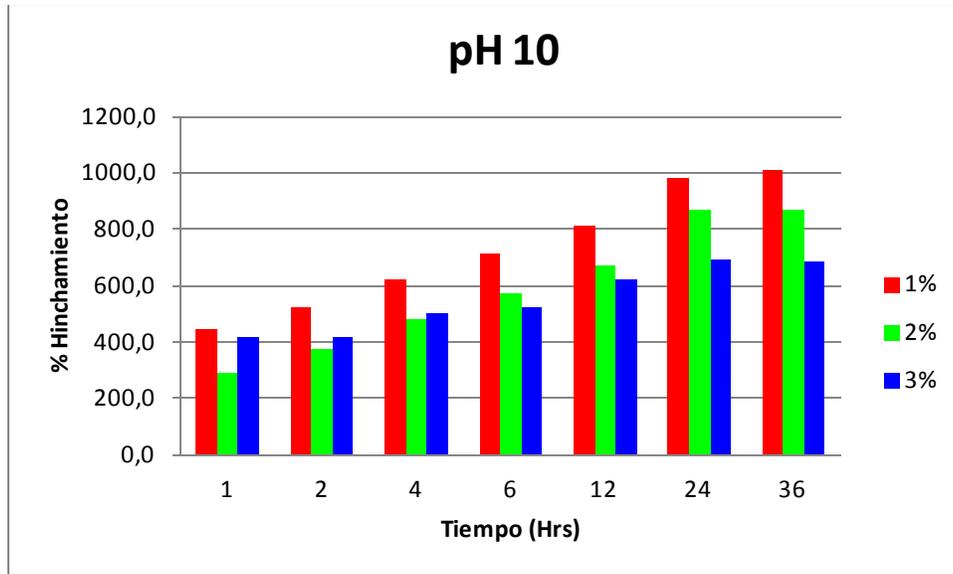


Figura 3.9 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 10 y T = 37°C

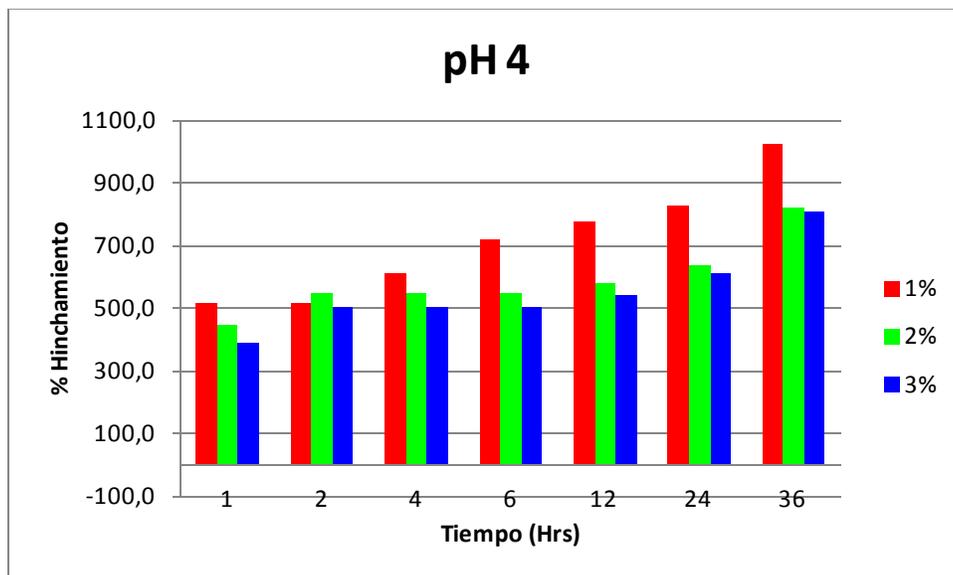


Figura 3.10 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 4 y T = 39°C

En la figura 3.11 se muestra el porcentaje de hinchamiento del gel a 39°C y un pH de 7, observando el mayor porcentaje a 848%, la cual tiene una concentración de GA de 2%.

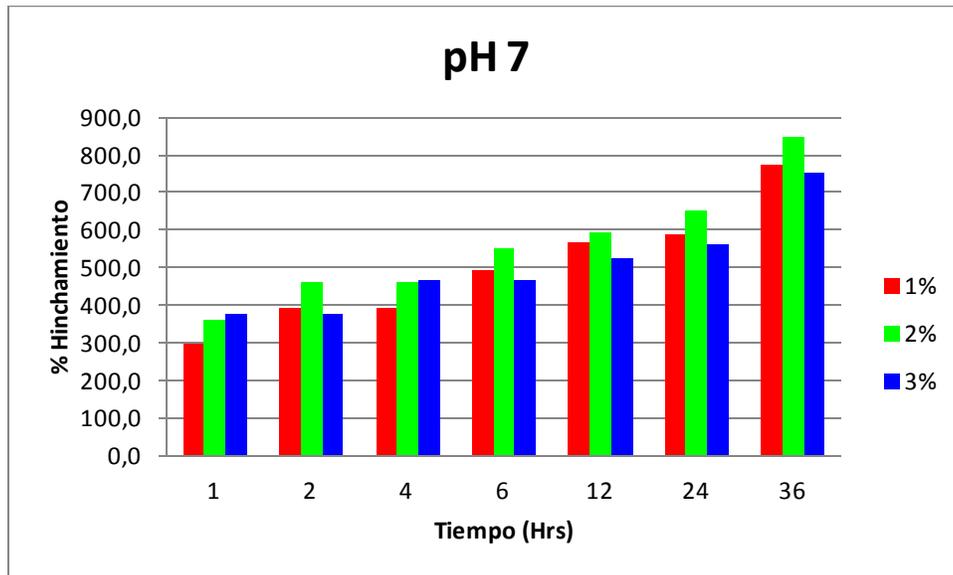


Figura 3.11 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 7 y T = 39°C

El mayor porcentaje de hinchamiento que se muestra en la figura 3.12 es a 1046%, teniendo una concentración de 1% de GA, esta muestra se encuentra a 39°C y un pH de 10.

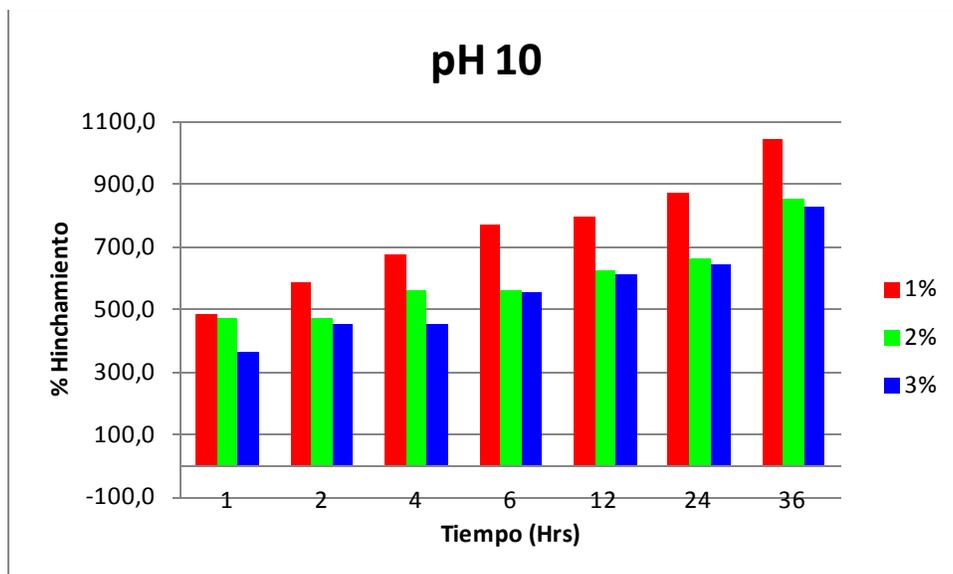


Figura 3.12 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH = 10 y T = 39°C

Los porcentajes de hinchamiento que presentaron las muestras oscilan entre 848 y 1837%, en donde los más altos se encuentran en un pH 7, para las temperaturas de 35 y 37°C, ya que a 39°C presenta una disminución en el porcentaje de hinchamiento y se puede observar que mientras aumenta la temperatura el gel tiene menor porcentaje de hinchamiento.

A la temperatura de 35 y 37°C con un pH de 4 y 7, el gel presenta la misma tendencia de hinchamiento, conforme aumenta el pH, aumenta el hinchamiento, esto no se ve a 39°C, donde el hinchamiento disminuye y el porcentaje mayor lo tiene el pH de 10. También se observa que a 37°C el porcentaje de hinchamiento tiene una tendencia a disminuir conforme aumenta el porcentaje de entrecruzamiento sin importar el pH utilizado, aunque los mayores porcentajes de hinchamiento se presentan a una temperatura de 35°C.

3.3 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Se realizó el análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier, de la celulosa, CMC y el gel. Se utilizó un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), con punta de selenuro de zinc con 16 barridos y una resolución de 4cm^{-1} , con la finalidad de observar los principales grupos funcionales de los materiales obtenidos, al establecer la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales característicos de los materiales analizados por sus vibraciones moleculares.

La figura 3.13 muestra el espectro IR de la celulosa, en donde se pueden observar los picos característicos a 3411cm^{-1} atribuidos al estiramiento de los grupos OH, a 2917cm^{-1} el estiramiento de los grupos CH_2 , y además se observa a 1605 y 1040 los picos atribuidos a los grupos COO^- y C-O.

En la figura 3.14 se muestra el espectro IR de la muestra de un derivado de la celulosa (CMC), en el cual se aprecian claramente los picos a 3400cm^{-1} el cual corresponde al estiramiento del grupo OH, a 2950cm^{-1} el estiramiento de los grupos CH_2 , a 1640cm^{-1} el pico atribuido al grupo C=O y 1420cm^{-1} el grupo

COONa, y además a 1110cm^{-1} el estiramiento del grupo CO de la unidad anhidroglucosa.

En la figura 3.15 y 3.17, se muestran los espectros IR del gel con una temperatura de 35°C a un pH de 7, y a diferente concentración de GA, 2 y 3% respectivamente, los cuales tuvieron los mayores porcentajes de hinchamiento de 1658 y 1837% correspondientemente, estas presentaron asignaciones a 3400cm^{-1} debido al estiramiento de los grupos OH, a 2950cm^{-1} atribuido a los grupos CH_2 , a 1640cm^{-1} del estiramiento asimétrico del grupo COO^- , a 1422cm^{-1} del estiramiento simétrico de los grupos COONa y a 1116cm^{-1} el estiramiento de los grupos CO. Podemos observar que no existe diferencia entre los espectros, por lo cual se concluye que el entrecruzante no afecta los grupos funcionales, además no se observa ningún pico diferente al del material con el que se trabajó, por lo cual podemos decir que tuvimos reacciones secundarias.

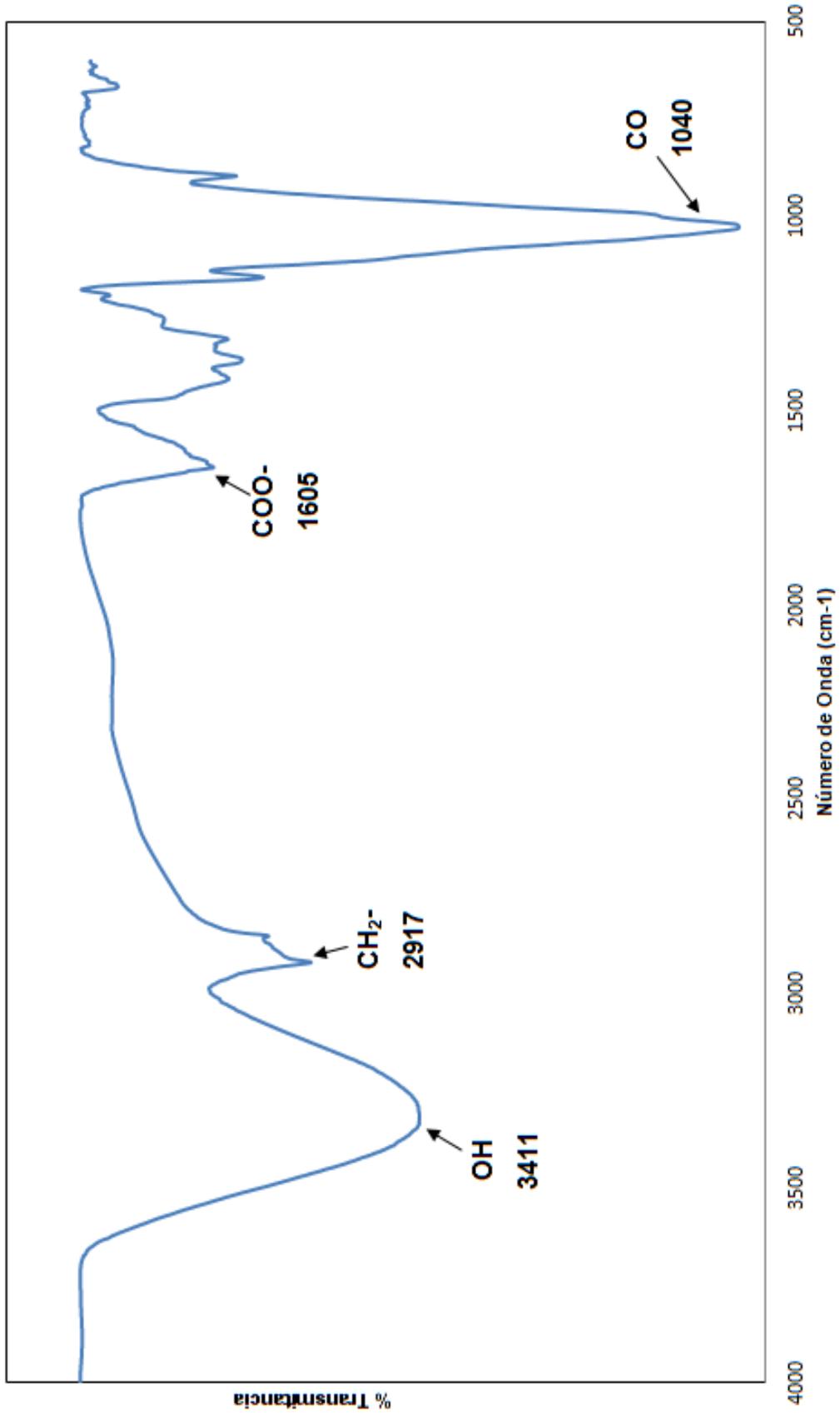


Figura 3.13 Espectro IR de la celulosa

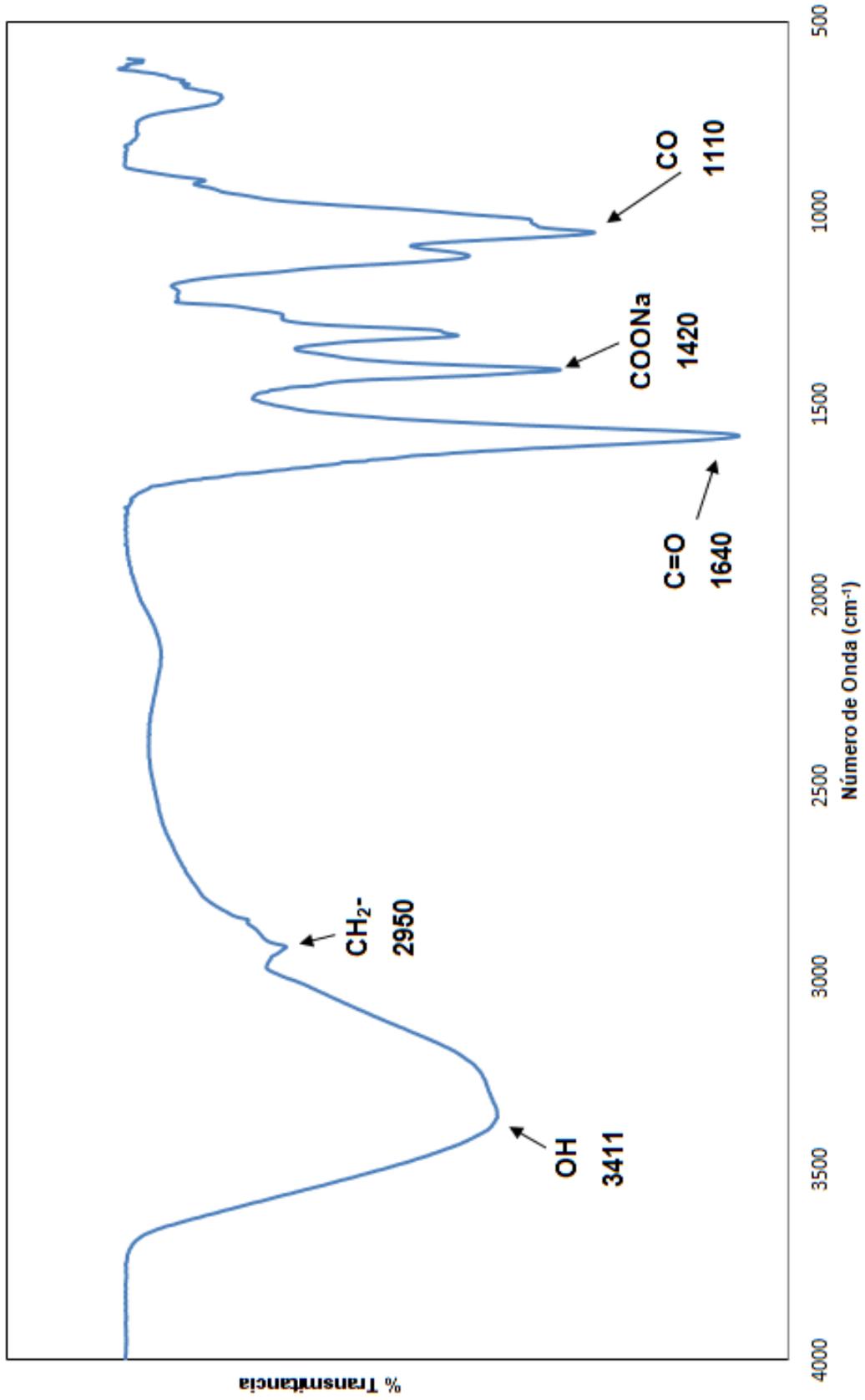


Figura 3.14 Espectro IR de la CMC

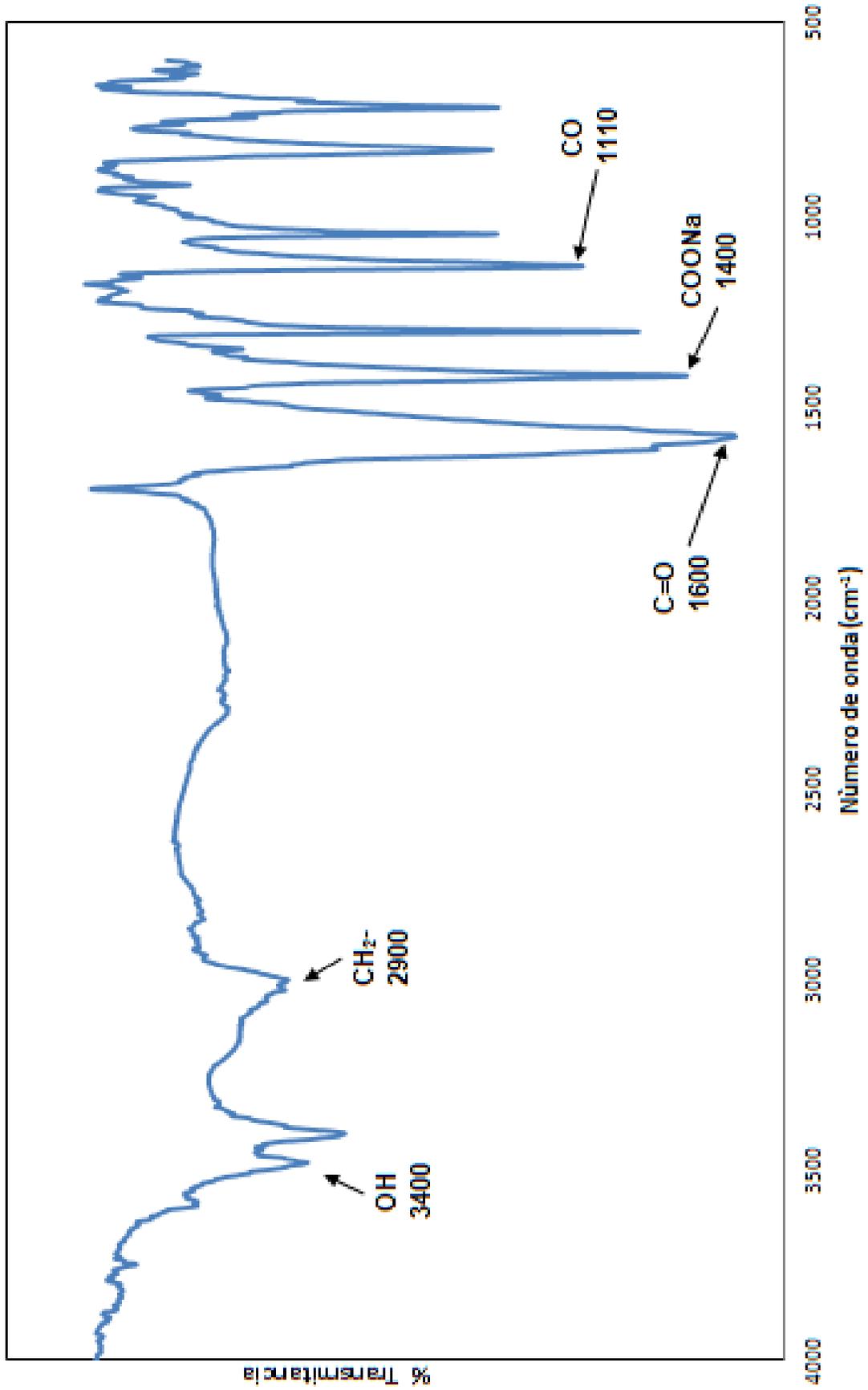


Figura 3.15 Espectro IR de la película del gel con una concentración de 1% de GA

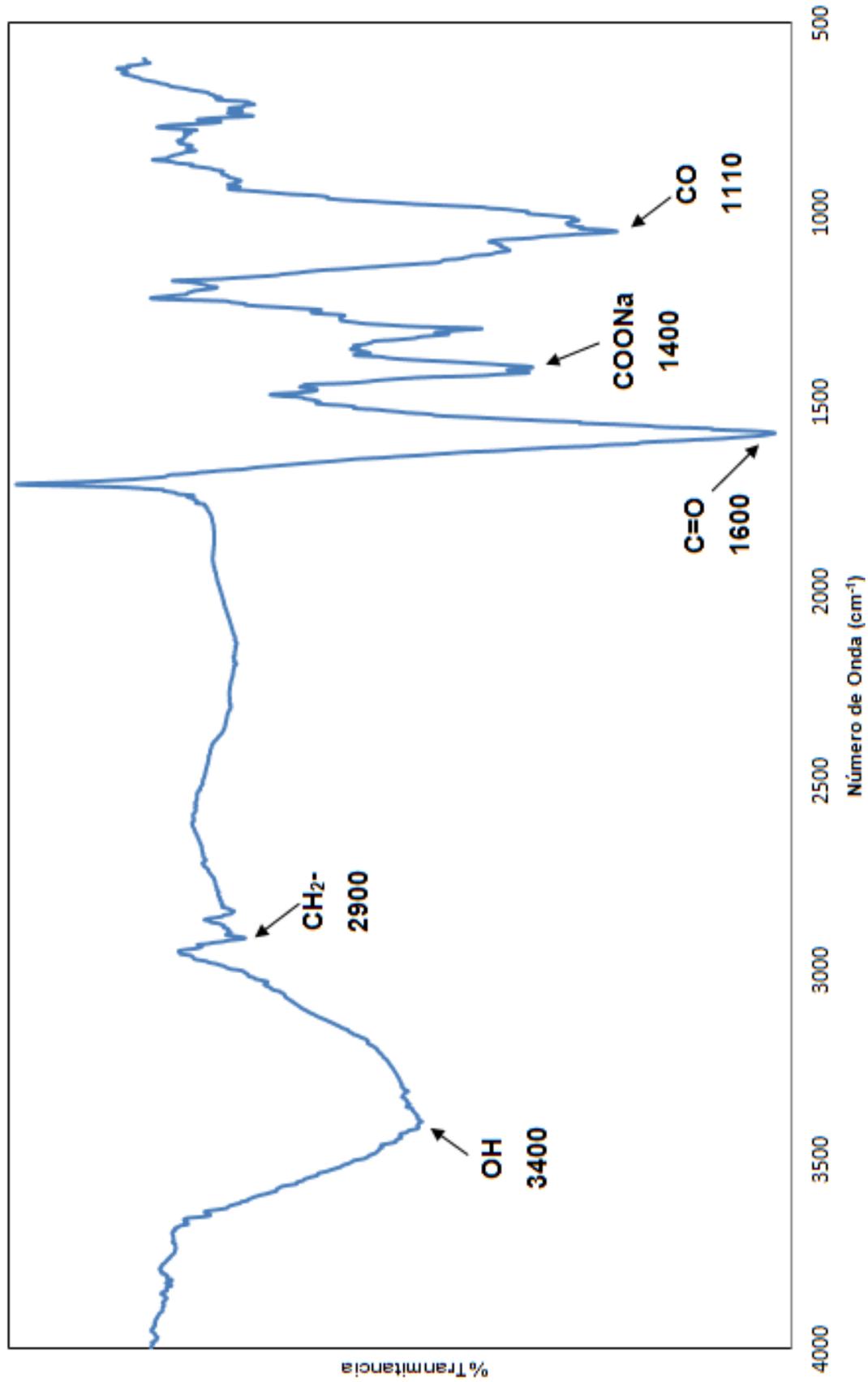


Figura 3.16 Espectro IR de la película del gel con una concentración de 2% de GA

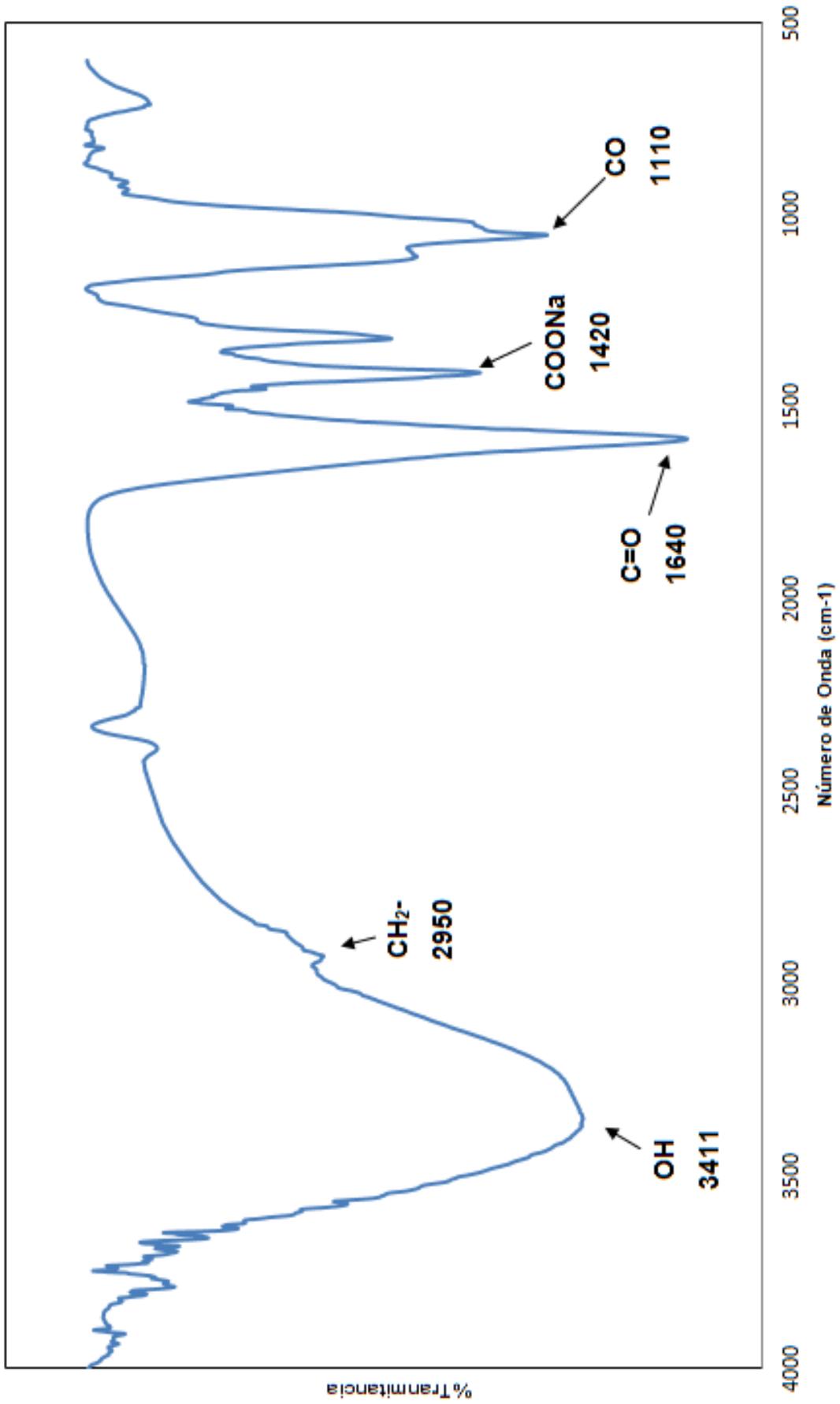


Figura 3.17 Espectro IR de la película del gel con una concentración de 3% de GA

Las transiciones térmicas de las muestras se obtuvieron mediante un análisis de DSC. La temperatura de transición vítrea (T_g) es una de las características importantes de los polímeros, la cual indica el punto en el cual el material sufre un reblandecimiento que ocasiona que las moléculas de la estructura puedan moverse libremente en el espacio.

En la figura 3.18 se muestra el termograma de la CMC. Se puede observar que presenta dos T_g , las cuales aparecen a 205°C y la otra a 238°C . Además presenta un pico exotérmico a los 322°C , el cual nos puede indicar alguna oxidación o descomposición del material.

La figura 3.20 muestra el termograma de la muestra del gel con una concentración de 2% de GA; esta presenta una señal a 88°C , que se atribuye a la temperatura de transición vítrea de la CMC, este valor es mas alto que el reportado en bibliografía de 78°C (Kroschwitz, 1990), esto se debe a que nuestro material obtenido esta entrecruzado, esto también concuerda con Zurita y colaboradores en 2005, quienes obtuvieron esta señal a 96°C . También se puede apreciar un pico exotérmico a 321°C , correspondiente a la descomposición del material.

En la figura 3.21 se presenta el termograma de la muestra del gel con 3% de GA; donde observamos una T_g de 85°C y un pico exotérmico a 326°C , apreciando que al variar el porcentaje de GA no existe un cambio significativo en las transiciones.

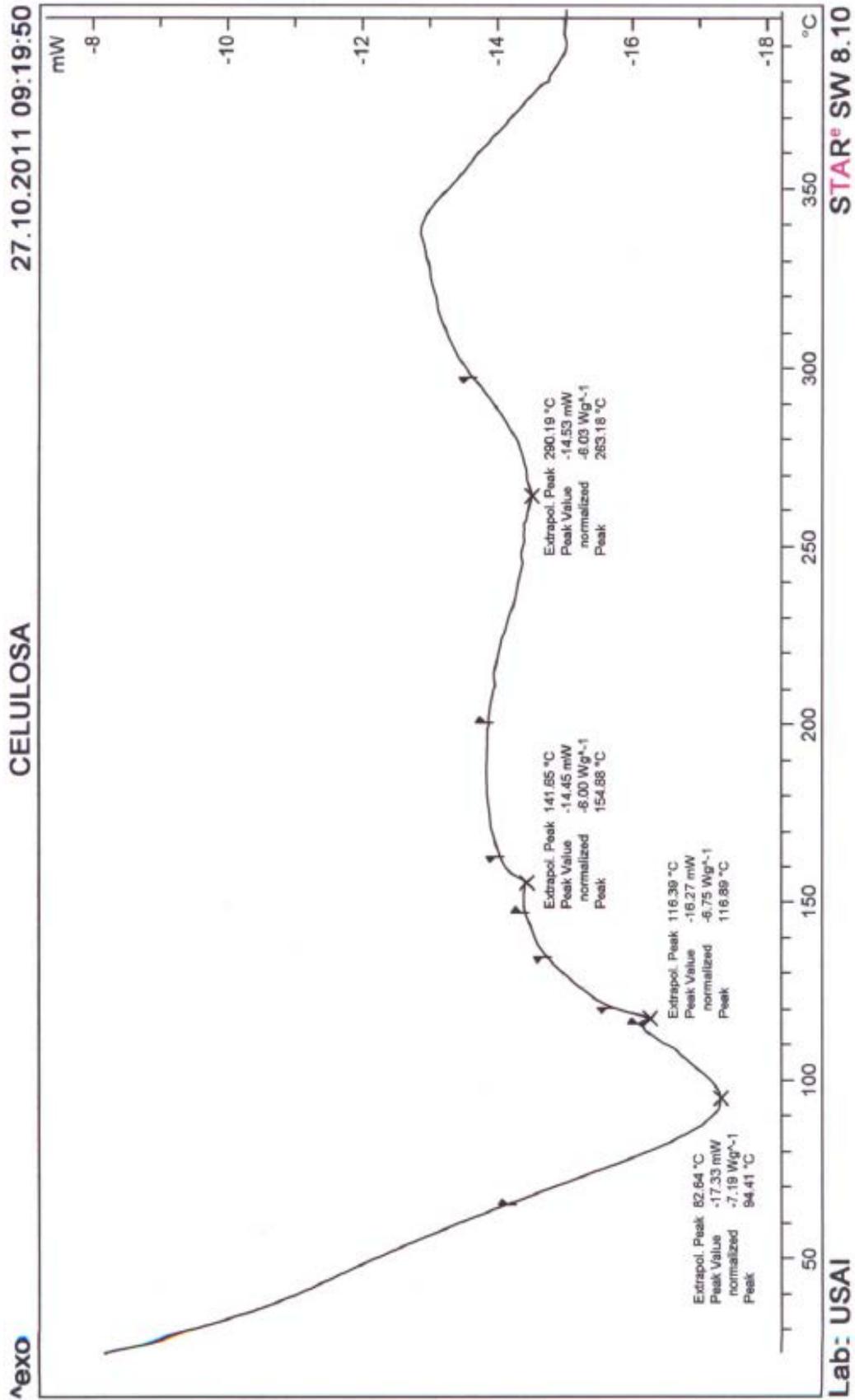


Figura 3.18 Termograma DSC de la Celulosa.

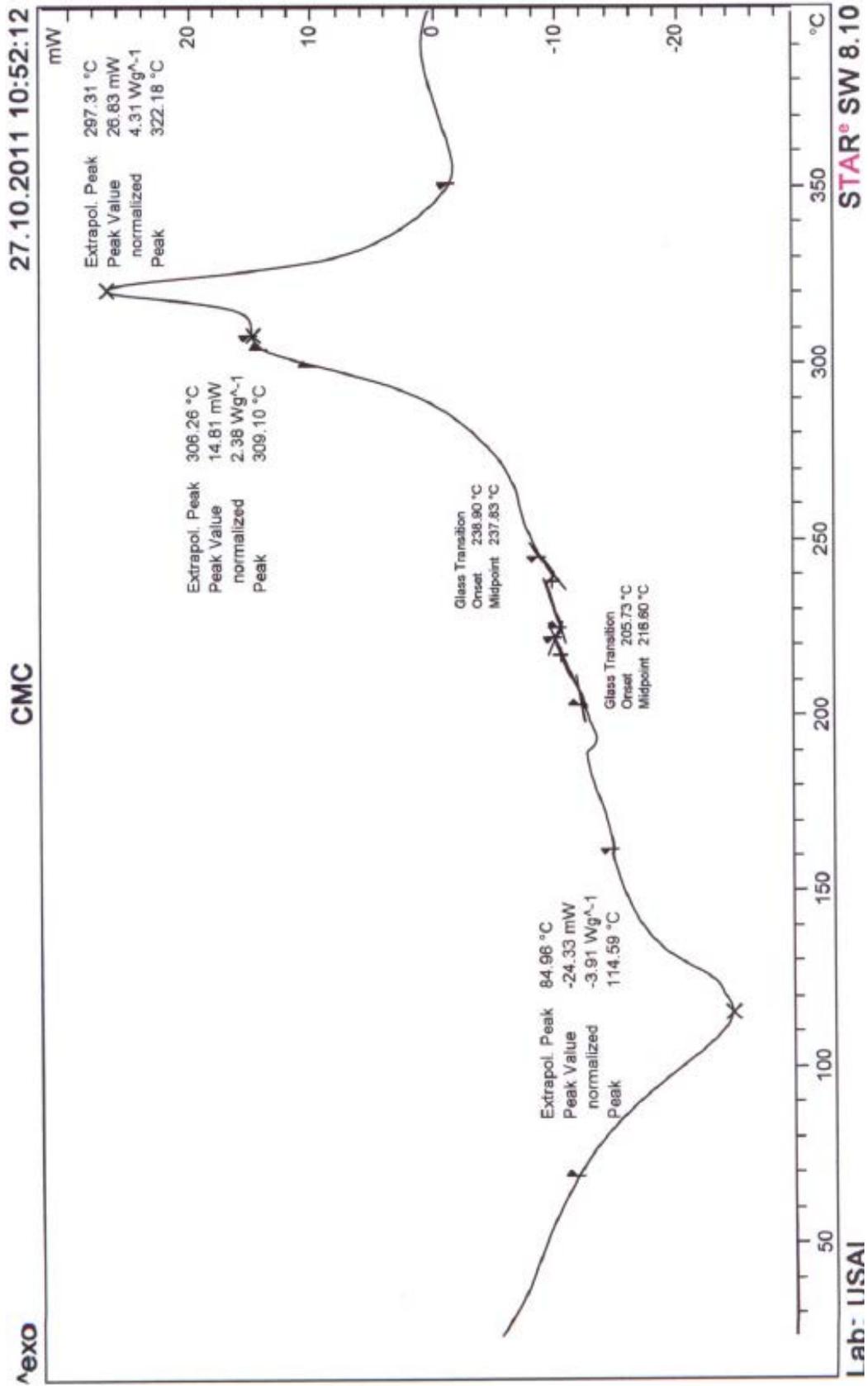


Figura 3.19 Termograma DSC de la Carboximetil Celulosa (CMC).

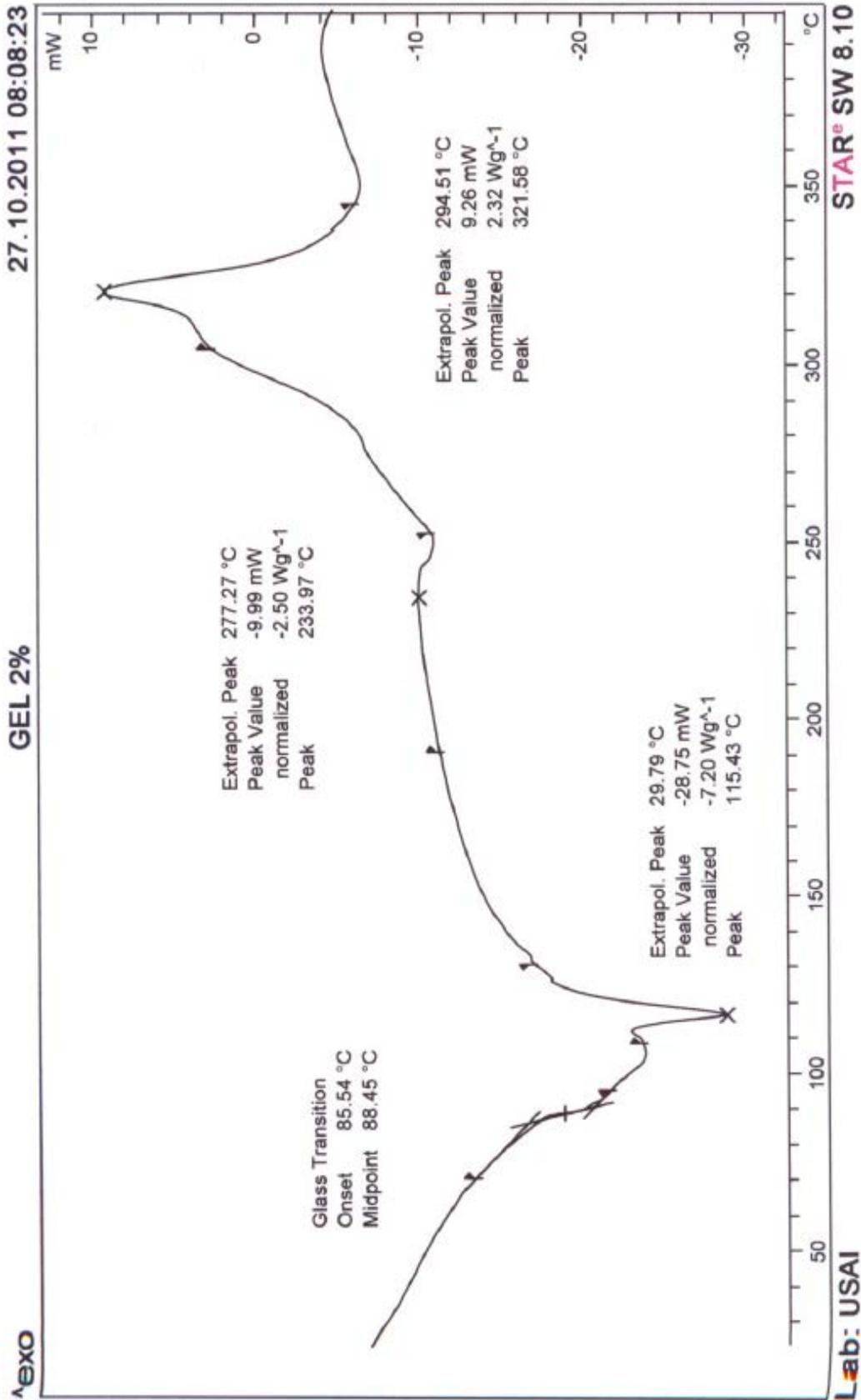


Figura 3.20 Termograma DSC del gel con 2% de GA.

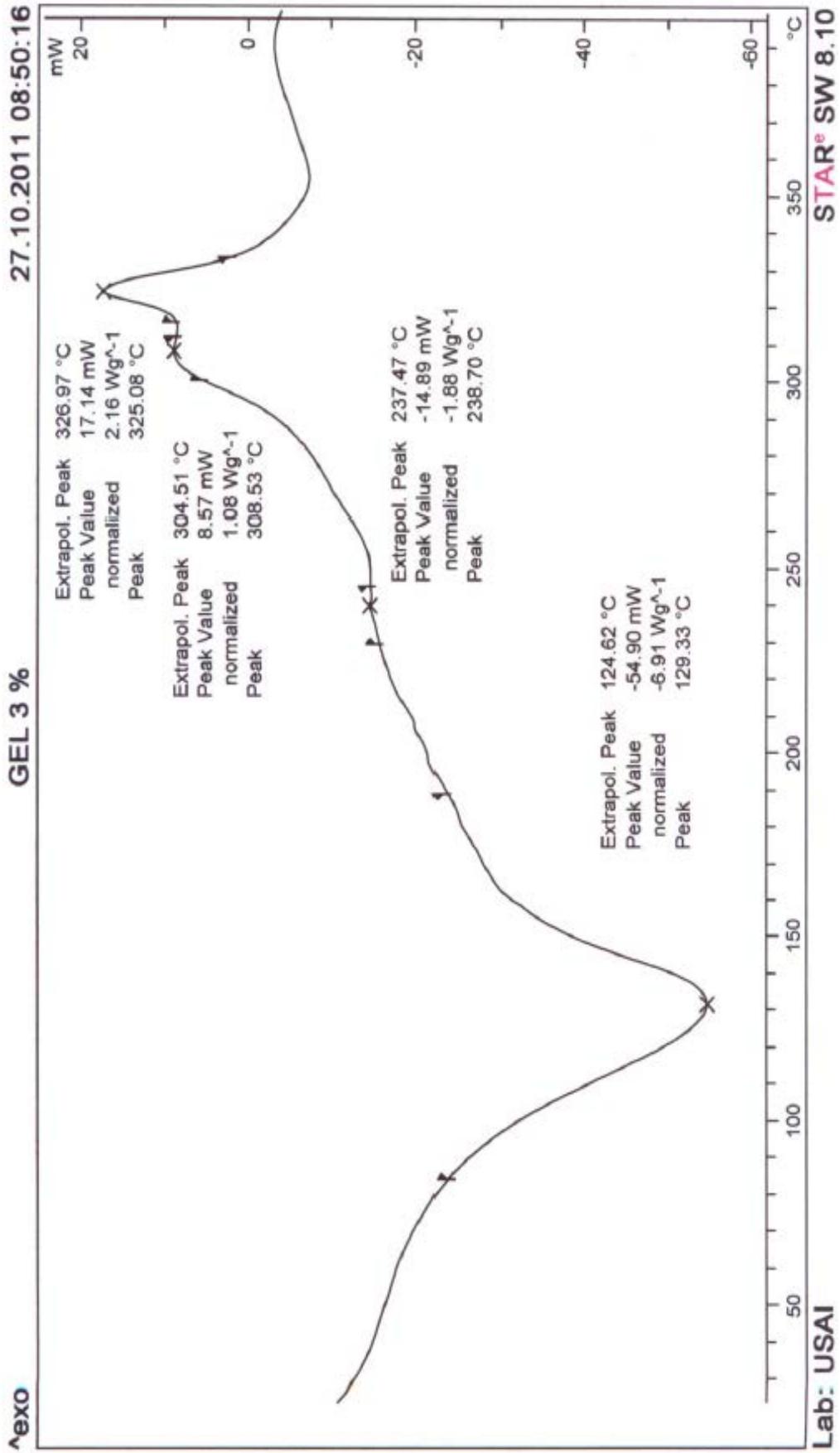


Figura 3.21 Termograma DSC del gel con 3% de GA.

3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para estudiar la distribución y morfología de las superficies de las muestras sintetizadas, como son la celulosa, CMC y gel. En las figuras 3.22 a 3.26 se muestran las micrografías de películas a diferentes aumentos.

La figura 3.22 muestra la micrografía de la celulosa, observando una superficie con rugosidad debido a que se obtuvo directamente del bagazo de piña, las fisuras que se muestran en la figura (b), son a consecuencia del haz de luz del instrumento de análisis.

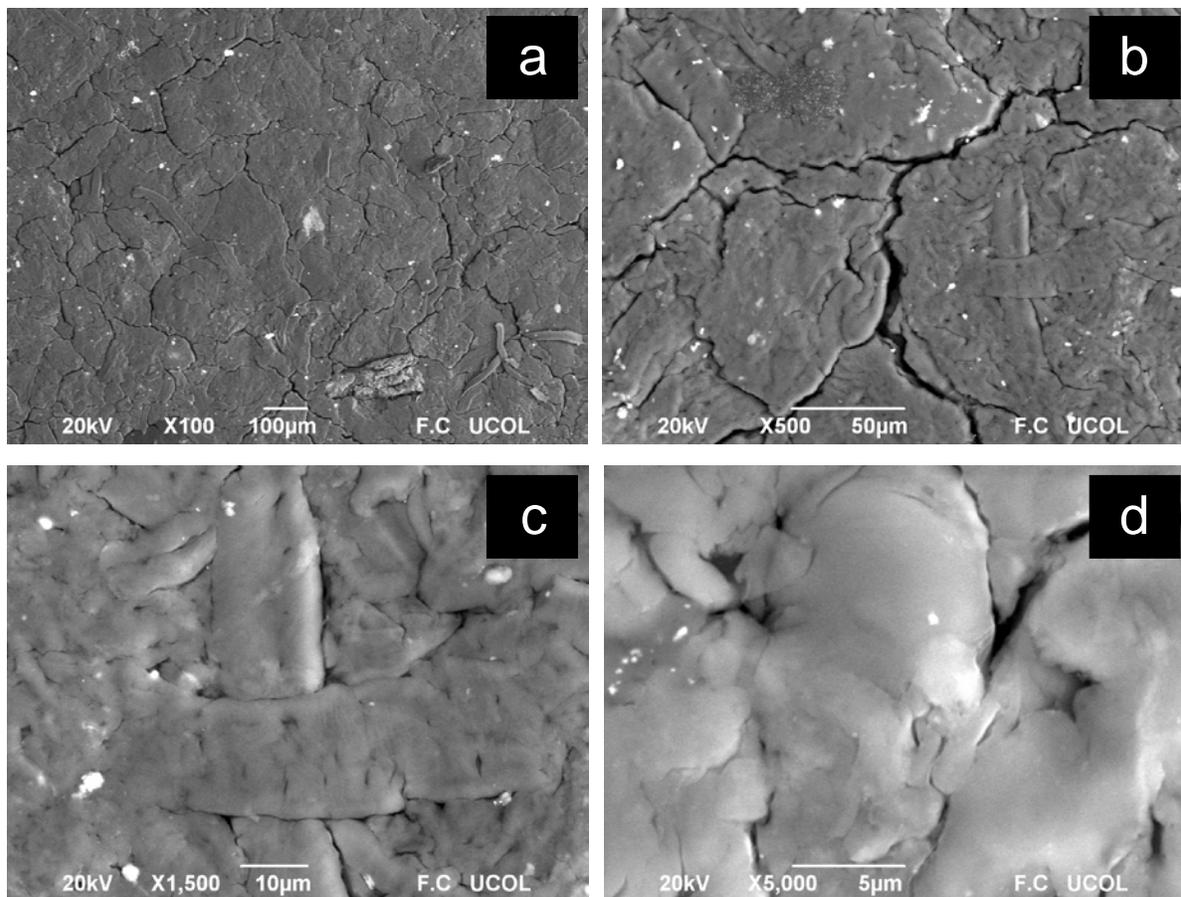


Figura 3.22 Micrografía de la Celulosa a (a) 100x, (b) 500x, (c) 1500x y (d) 5000x.

La figura 3.23 presenta la micrografía de la CMC, se observa que la película presenta una superficie con algunas fracturas, debido al haz de luz y protuberancias, pero con una superficie más homogénea que la celulosa.

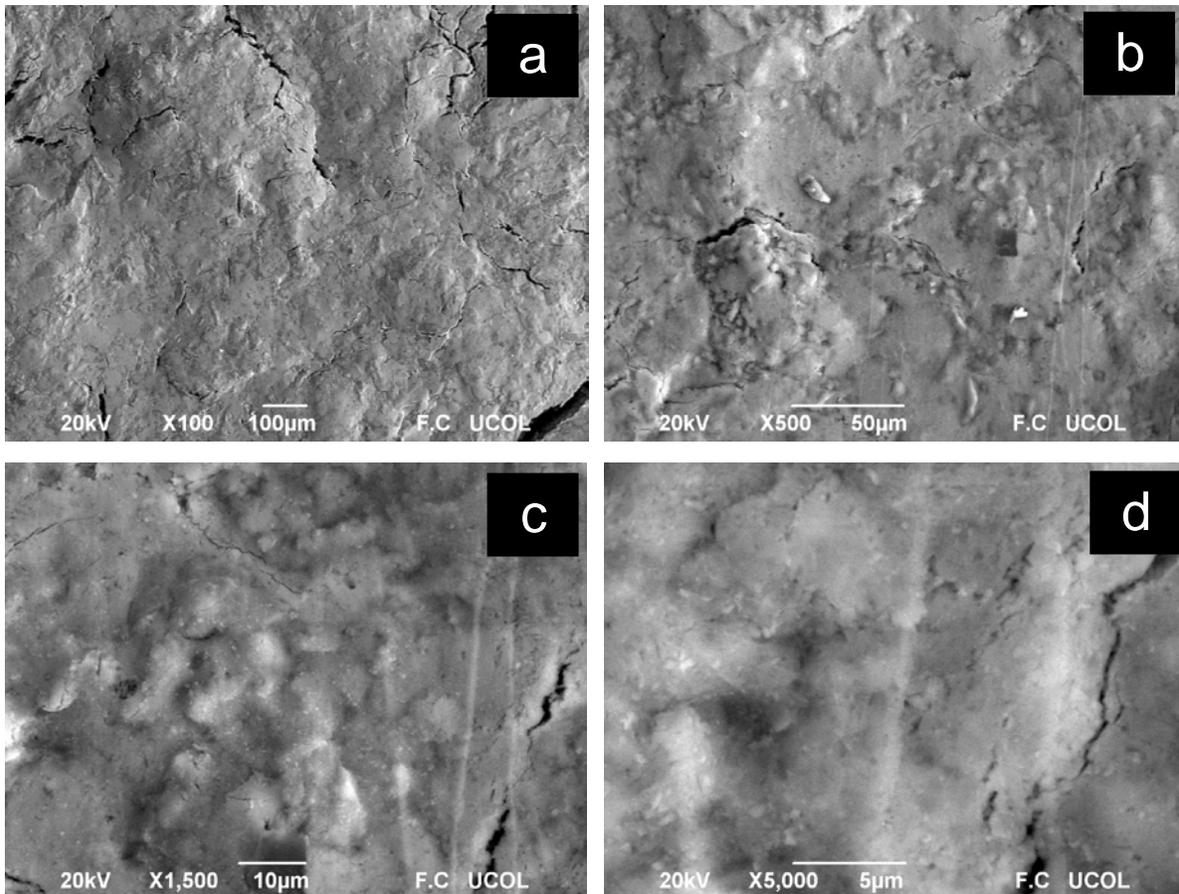


Figura 3.23 Micrografía de la CMC a (a) 100x, (b) 500x, (c) 1500x y (d) 5000x.

Las figuras 3.24, 3.25 y 3.26 muestran las micrografías de las diferentes muestras de gel a las concentraciones de 1, 2 y 3% de GA, observado en la figura 3.24, formación de cristales para la muestra de 1% de GA, mientras que en la de 2 y 3% se observa una superficie rugosa con puntos blancos, estos atribuidos a la CMC según Del Ángel y col. en el 2012, quienes presentan la micrografía de la CMC pura comercial.

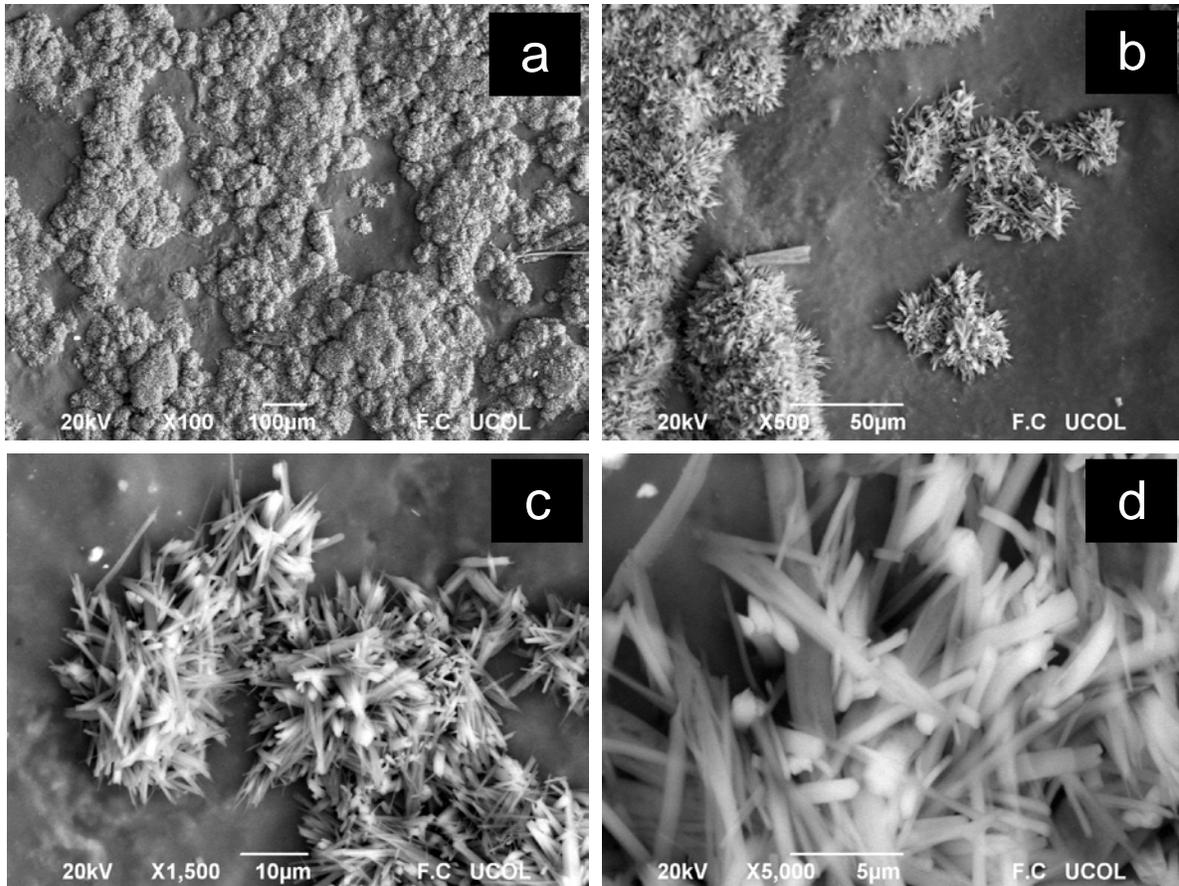


Figura 3.24 Micrografía del gel con 1% de GA a (a) 100x, (b) 500x, (c) 1500x y (d) 5000x.

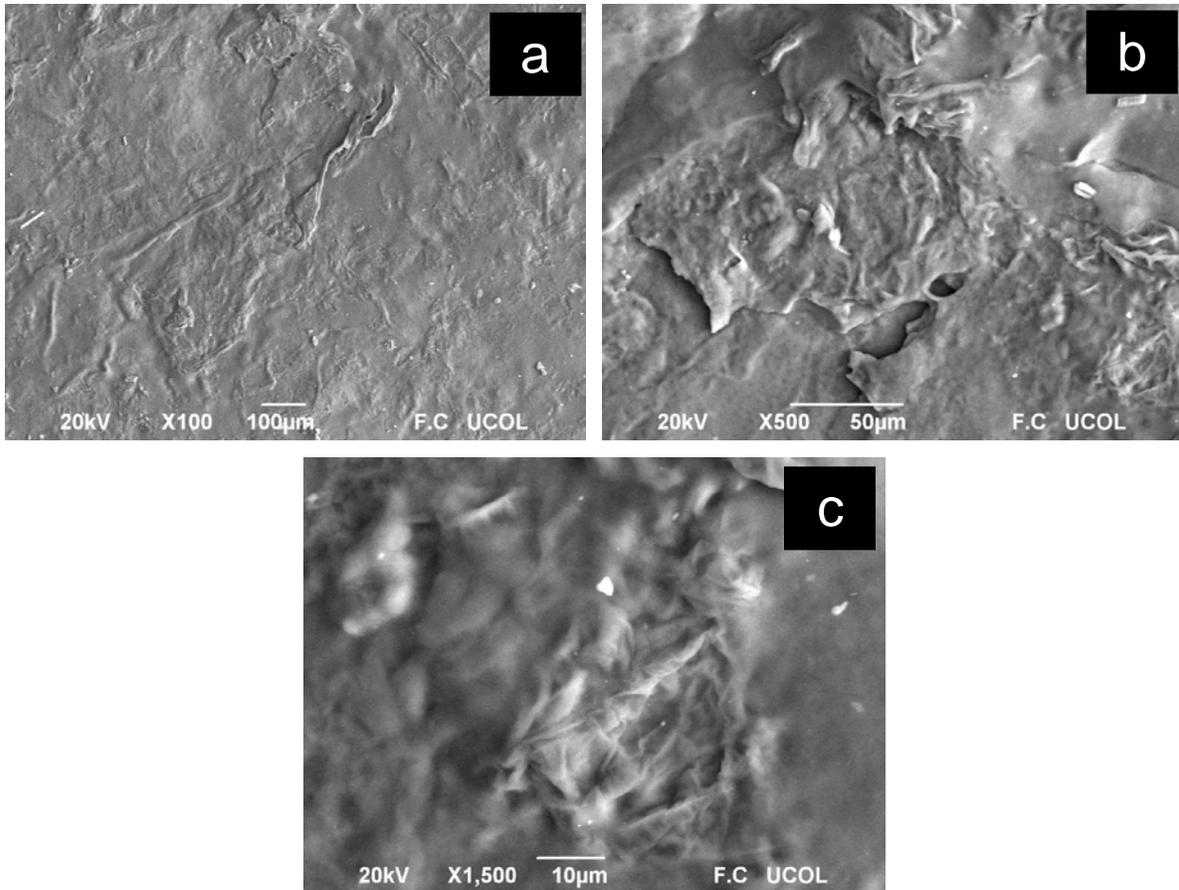


Figura 3.25 Micrografía del gel con 2% de GA a (a) 100x, (b) 500x y (c) 1500x.

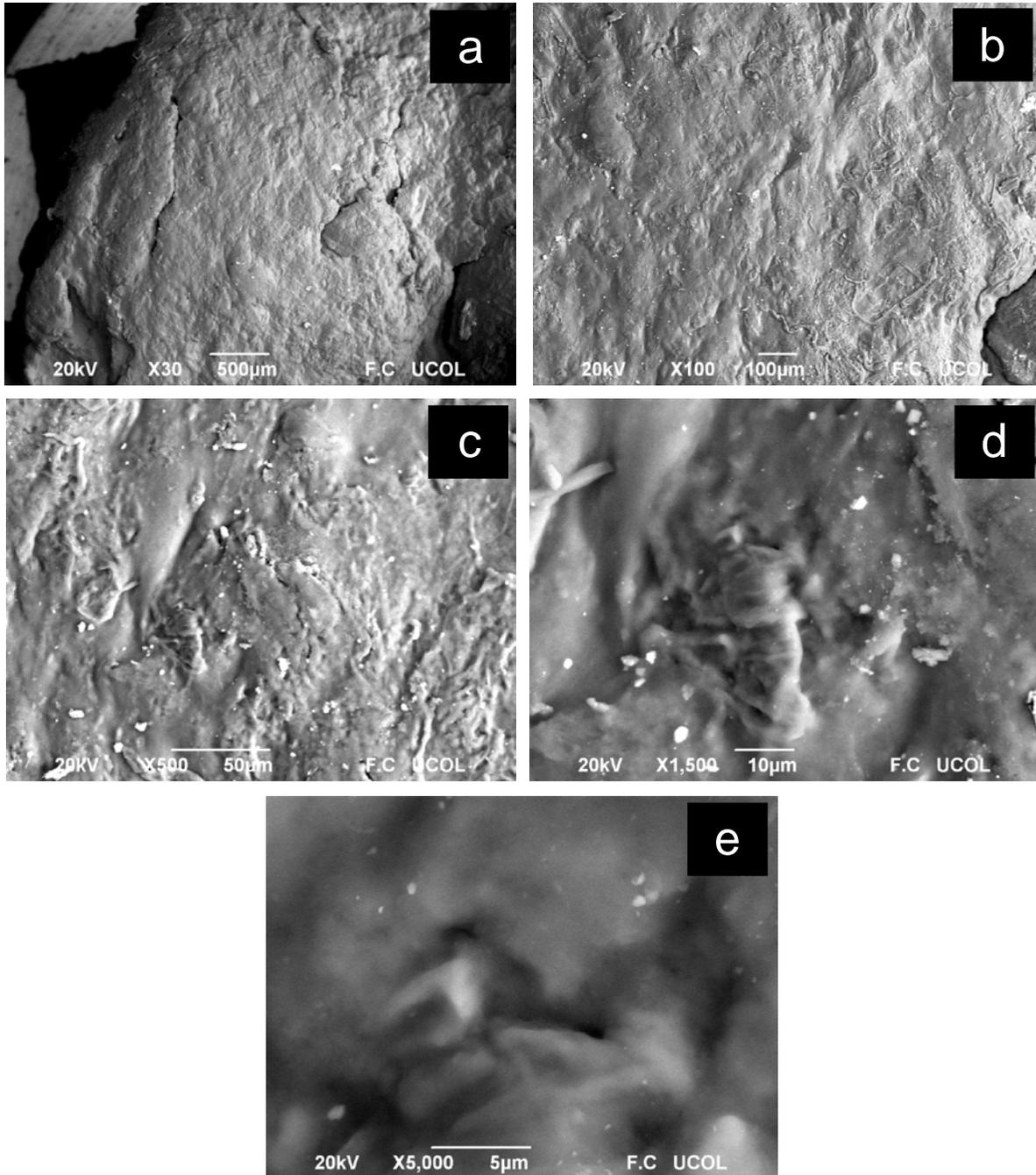


Figura 3.26 Micrografía del gel con 3% de GA a (a) 30x, (b) 100x, (c) 500x, (d) 1500x y (e) 5000x.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y presentados en el capítulo anterior, se llegó a las siguientes conclusiones:

- ❖ Se demostró que es posible sintetizar geles de CMC en forma de películas delgadas, obteniendo la celulosa de manera natural, en este caso el bagazo de piña. Utilizando como solvente el agua, como catalizador el ácido clorhídrico (HCl a 1×10^{-2} M) y como entrecruzante el glutaraldehído (GA a 2.5×10^{-2} M).
- ❖ Al realizar las pruebas de hinchamiento se comprobó que las redes interpenetradas obtenidas son geles, debido a los porcentajes de hinchamiento que presenta, y estas se efectuaron a tres temperaturas (35, 37 y 39°C), tres pH (4, 7 y 10) y tres concentraciones de GA (1, 2 y 3%), obteniéndose el porcentaje más alto de 1837% para el gel con un pH de 7 y concentración de GA de 3%.
- ❖ Las condiciones que más favorecieron al hinchamiento en forma general fueron: una temperatura de 35°C y un pH neutro (7), y el tiempo en el que el gel absorbe la mayor cantidad de agua es a las 36 horas. Además, las películas obtenidas sufrieron un aumento de volumen al estar en contacto con agua, esto debido a la formación de puentes de hidrógeno.
- ❖ Mediante los análisis de FTIR, se pudo comprobar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada una de las muestras, observando que el espectro del gel CMC, no se forman reacciones secundarias en la reacción.
- ❖ En los análisis de DSC se muestra la existencia de una temperatura de transición vítrea (T_g), con lo que se concluye que es un material amorfo.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

- Ángulo J. L., *“Caracterización fisicoquímica de polímeros”*; Ed. Limusa-Noriega; 67-96; (1984).
- Álvarez Lorenzo C. y Concheiro Nine A.; *“Hidrogeles y polímeros sensibles a estímulos. Una herramienta eficaz en la terapéutica ocular”*; Archivos de la Sociedad Española de Oftalmología; Vol. 1, enero (2002).
- Bajpai S. K.; *Swelling – Deswelling behavior of poly (acrylamide-co-maleic-acid) hydrogels*; J. Applied Pol. Sci.; Vol 50, 2752-2729; (2000).
- Birley A. W., Haworth B., Batchelor J.; *“Physics and Plastics: Processing, properties and materials engineering”*; Hanser Publishers, 19; (1992).
- Chen Jun, Park Kinam; *“Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites”*; Journal of controlled release 65 p. 74 (2000).
- Desbrieres J., Hirrien M., Rinaudo M., *“A calorimetric study of methylcellulose gelation”*, Polymer 145 (1998).
- Evans Jon,; *“Electrophoresis in Organogels”*; Analytical Chemical, 76, 5399, (2004).
- Fisher F., A. Rigacci, R.Pirard, S. Berthon-Fabry and P. Achar, *“Cellulose-based aerogels”*; Polymer, Volume 47, Issue 22, 7636-7645, (2006).
- Fresno Contreras M. J., Jiménez Soriano M. M.; *“Análisis térmico aplicado a la caracterización estructural de geles de Carbopol (CMC)”*; Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Alcalá (2003).

-
- Granja, P. L., Pouyse ´Gu L., Deffieux D.; “*Cellulose Phosphates as Biomaterials II. Surface Chemical Modification of Regenerated Cellulose Hydrogels*”; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 82 (2001).
 - Hirokawa Y., Tanaka T.; “*Microbial adhesion and aggregation*”; New York (1984).
 - Hoffman, AS. In: DeRossi, D. Kajiwara, K. Osada, Y. Yamauchi, A. editors. “*Polymer Gels – fundamentals and biomedical application*”, New York: Plenum Press, (1991).
 - Issa Katime A., Oscar Katime T., Daniel Katime T.; “*Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones.*”; Ed. de la Universidad del País Vasco.
 - Just, E. K., Majewicz, T. G., *Enciclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd Ed. Vol. 3, Wiley, New York, 226-269, (1989).
 - Katime Amashta I.A.; “*Hidrogeles Inteligentes*”, Grupo de Nuevos Materiales, (2001).
 - Kotz J., Phillip B., Heinze T., Klem D., *Acta Polimerica*, Vol. 41, pag. 333-338. (1990).
 - Odian G., “*Principles of Polymerization*”, 3rd Edition, ed. Willey-Interscience, 136-138, (1991).
 - Park J. S., Park J. W., Ruckenstein E.; *J. Appl Polym Sci*; “*Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/CMC blend hydrogels*” Vol 42, 4271-4280; (2000).

-
- Peppas N. A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H.; *"Hydrogels in pharmaceutical formulations; European J. pharmaceuticals and biopharmaceutics"*, Vol. 50, 27-46, (2000).
 - Peppas N. A., Khare A. R., *"Investigation of hydrogel water in polyelectrolyte gels using differential scanning calorimetry"* Polymer, Volume 34, 22, p.p. 4736-4739, (1993).
 - Pinzón Nelson, Espinosa Armando, Perilla Jairo, Hernáez Estibaliz; *"Modelamiento del hinchamiento y difusión de solutos en hidrogeles"*, Revista Iberoamericana de Polímeros; Volumen 3(2), p.p. 38-54, (2002).
 - Rivas-Orta V. y col.. *Hydrogels from poly (acrylic acid/ carboximethyl cellulose) y poly(acrylic acid)/methyl cellulose*, (2007).
 - Sáez V., Hernáez E., Sanz A. L., *"Liberación Controlada de Fármacos. Hidrogeles"*, Revista Iberoamericana de Polimeros, Vol 4(1), Pag. 55. 2003.
 - Seymour R. B., Carraher Jr., C. E.; *"Polymer Chemistry"*, Third Edition Marcel Decker Inc., 296-298, 416; (1992).
 - Tanaka T.; *"Noticias de la Ingeniería: Geles Inteligentes"*, Washington, (2002).
 - Tang L., Huang M., Jiang Y., Chin J., Journal of polymer Science, 14, pp. 199-205. (1999).
 - Thiel J. Maurer G.; *Swelling equilibrium of poly(acrylamide) gels in aqueous salt and polymer solutions*; Fluid Phase Equilibria; 165, 225-260; (2000).
 - Uribe V. M.; Y. Merenerberg P., *"Los polímeros: Síntesis y Caracterización"*, Ed. Limusa; (1990).

- Vieira y col.. *“Cellulose derivatives from cellulosic material isolated from Agave lechuguilla and fourcroydes”*, (2002).
- Zumaya y col.. *“Liberación de ibuprofeno empleando hidrogeles de poli(carboximetil celulosa-co-acrilamida)”*, (2009).

GLOSARIO

GLOSARIO

Amorfo.- Que no posee un ordenamiento determinado. Los polímeros son amorfos cuando sus cadenas están entrelazadas de cualquier manera. Los polímeros son no amorfos cuando sus cadenas se encuentran alineadas en cristales ordenados.

Biocompatibilidad.- Estabilidad química y física de un material cuando esta en contacto con un organismo vivo

Electrólito.- Molécula que se separa en un catión y una anión cuando es disuelto en un solvente, generalmente agua.

Entrecruzamiento.- Es la formación de polímeros insolubles e infundibles en los cuales la cadenas están unidas por medio de enlaces covalentes, para formar una estructura tipo red tridimensional.

Estiramiento.- Grado de deformación que experimenta una muestra cuando se somete bajo tensión.

Gel.- Polímero entrecruzado que ha absorbido una gran cantidad de solvente. Por lo general los polímeros entrecruzados se hinchan apreciablemente cuando absorben solventes.

Iniciador.- Sustancia capaz de producir radicales libres generalmente por aumento de temperatura.

Ion.- Átomo o molécula con carga eléctrica positiva o negativa.

Hidrofílico.- Sustancia o polímero que absorbe el agua.

Hidrofóbico.- Sustancia o polímero que repele el agua.

Monómero.- Molécula pequeña que puede reaccionar químicamente para unirse con otras moléculas del mismo tipo, formando una gran molécula llamada polímero.

Morfología.- Estudio del aspecto físico de los compuestos.

Oligómero.- Polímero cuyo peso molecular es demasiado bajo como para ser considerado como tal. Los oligómeros tienen pesos moleculares de varios cientos, pero los polímeros exhiben pesos moleculares de varios miles o aun más.

pH.- Medida de concentración de protones en una solución.

Polímero.- Molécula de gran tamaño constituida de pequeñas unidades simples llamadas monómeros. El peso molecular esta entre 10 000 y 2 000 000.

Temperatura de transición vítrea (Tg).- Temperatura a la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo otro blando y maleable.

Tensión.- Grado de fuerza ejercida sobre un objetivo dividida por el área transversal del mismo. El área transversal es el área de una sección transversal del objeto en un plano perpendicular a la dirección de la fuerza.