



INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**ELIMINACIÓN DE COBRE Y NÍQUEL DE AGUAS RESIDUALES
MEDIANTE HIDROGELES DE HIDROXIPROPIL CELULOSA (HPC)/
POLIACRILAMIDA (PAAm)**

Para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:
Ing. José Luis Zamarripa Cerón

Directora de Tesis:
Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

"2011, Año del Turismo en México"



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

Cd. Madero, Tam., a **06 de Abril de 2011.**

OFICIO No.: U1.199/11
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. ING. JOSÉ LUIS ZAMARRIPA CERÓN
PRESENTE**

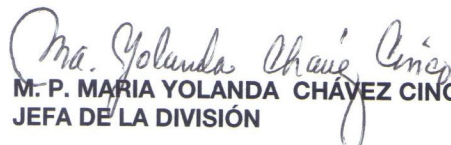
Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"ELIMINACIÓN DE COBRE Y NIQUEL DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE HIDROGELES DE HIDROXIPROPIL
CELULOSA (HPC)/POLIACRILAMIDA (PAAm)"**

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. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Minuta
c.c.p.- Archivo

MYCHC 'RCAC' aygc*

Ave. 10. De Mayo y Sor Juana I. De la Cruz, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tels. (833) 3 57 48 20, Fax: (833) 3 57 48 20, Ext. 1002, email: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx

Dedicatoria

Primeramente, este trabajo se lo dedico a Dios porque sin él no hubiera podido terminar éste proyecto y mucho menos presentar mi examen de titulación. Me hizo pasar por pruebas muy difíciles antes de yo poder escribir esta dedicatoria y por ende presentar mi examen de grado. Sé que todo tiene un propósito en la vida de cada persona planeado por el Señor. En mi caso, las pruebas impuestas me sirvieron para crecer, apreciar y valorar lo que tengo en mi casa; mi familia.

En segundo lugar, les dedico la culminación este trabajo a mis padres: José Luis Zamarripa Herbert y Elvira Cerón Cerón ya que sin su apoyo y confianza brindada en que podía terminar la investigación y la redacción de la tesis me hubiera sido imposible llegar a presentar este proyecto de tesis. Hasta el día de hoy, ellos han sido una inspiración para mí en cuanto a responsabilidad y trabajo se refiere. No cabe duda que uno no escoge a sus padres sin embargo me siento bendecido porque fueron ellos los escogidos de Dios para guiarme en la vida.

En tercera instancia, le dedico este trabajo a mis hermanos, Denisse Janette Zamarripa Cerón y a Juan Carlos Zamarripa Cerón, que con su apoyo constante me alentaban a hacer el último esfuerzo y a terminar el trabajo comenzado.

Además, quiero dedicar este trabajo especialmente a mi amorosa novia Diana Beatriz Martínez Orozco, ya que con sus palabras de aliento y motivación para seguir adelante pude sacar esta meta personal adelante. Su paciencia, apoyo e impulso a lo largo de la redacción de esta tesis fueron para mi fundamentales.

Agradecimientos

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (DEPI) por haberme permitido utilizar todos sus recursos e instalaciones en aras de terminar este proyecto y alcanzar un objetivo más en mi vida profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado la beca No. 253875 con la cual me pude apoyar durante la realización del presente trabajo.

A mi asesora de tesis la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda quien con su paciencia y ayuda me facilitó las cosas para culminar este proyecto. Aún cuando pasé por circunstancias difíciles en mi vida personal ella supo esperarme hasta que al fin alcancé el cometido para el cual ella me había brindado todo su apoyo y soporte.

Al Dr. Hugo de Alva porque a través de él pude conseguir el trabajo que tengo hasta ahora y del cual me siento orgulloso. Sus consejos me ayudaron mucho al comienzo de mi carrera laboral y eso no se me olvida.

A la Dra. Nancy Patricia Díaz y al Dr. José Luis Rivera por haberme apoyado con las pruebas de UV y FTIR respectivamente, y por haberme respondido cuando tenía dudas de forma clara y amable.

A los profesores de la DEPI ya que sus conocimientos transmitidos contribuyeron en gran manera para tener unas muy buenas bases técnicas y poder aplicarlas en el campo laboral. A ello ahora los veo más que como maestros como amigos.

A mis compañeros y amigos de la maestría Lalo, Edgar, Faby, Lili, Luisa y Cinthia que de alguna forma u otra me ayudaron a resolver alguna duda y que además me han brindado su amistad y apoyo sincero hasta ahora.

Finalmente, al Ing. José David Pérez Rocha y al Ing. Felipe Rodríguez Saldierna por su valiosa ayuda en los experimentos de absorción de cobre y níquel. Su apoyo fue fundamental para el desarrollo de la técnica y por ende para la aplicación de los hidrogeles.

RESUMEN

Los hidrogeles son polímeros que cuentan con una red entrecruzada y su principal aplicación es la de absorción de solventes. El fenómeno de absorción depende en muchos casos de la temperatura y el pH de las soluciones donde se desempeña el gel. Por otro lado, un aspecto importante para tener una mayor captación de agua es la selección apropiada de los monómeros que conformarán la matriz polimérica. En el presente proyecto se utilizaron hidrogeles sintetizados utilizando la hidroxipropil celulosa (HPC) y la acrilamida (AAM) como reactivos en una relación de 25/75% peso respectivamente. Una vez obtenidos los hidrogeles, se aplicaron en soluciones de cobre y de níquel con la finalidad de remover la mayor cantidad de los iones metálicos. Las soluciones se prepararon a diferentes pH, los cuales fueron 4, 7 y 10. Los experimentos se realizaron a dos temperaturas diferentes, 25 y 40°C. Las películas fueron caracterizadas mediante *pruebas de hinchamiento*; donde se encontró que los hidrogeles tienen un porcentaje de hidratación de 11050%, lo que quiere decir que pueden almacenar hasta 110.5 veces su peso en agua, lo cual los clasifica como superabsorbentes. Por medio de la *Espectroscopía Infrarroja (FTIR)*, el análisis reveló la existencia de los principales grupos funcionales tanto de la HPC (OH, C-O-C, OH+CH, CH₂) como de la PAAm (N-H, C-N, C=O), lo que garantiza un buen entrecruzamiento del material. El análisis por *Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)* mostró que se tiene una mejor adsorción de los metales en un medio ácido y a temperatura de 40°C, lo que significa que el material resultó ser termohinchable y sensible al pH de las soluciones. La técnica conocida como *calorimetría diferencial de barrido (DSC)* demostró que el material tiene una fase ya que se observó solo una sola T_g a 160.1°C. Para finalizar, los resultados de la técnica de *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)* junto con el análisis elemental revelaron la existencia de cristales de un tamaño de aproximadamente 30 µm para el cobre y 40 µm para el níquel depositados en la superficie de las muestras después de su aplicación, lo que confirma claramente el buen desempeño de los hidrogeles utilizados en este proyecto.

ABSTRACT

Hydrogels are polymers which have a cross-linked network. Hydrogel's main function consists in adsorbing aqueous solutions. It has been proved that the adsorption phenomenon depends in many cases on the pH and on the temperature of the solutions where they were performed in. On the other hand, one important issue to have in mind in order to have a maximum adsorption is the monomer selection which conform the polymer matrix. In this project, hydroxypropylcellulose (HPC) and acrylamide (AAm) were used to synthesize the hydrogels. The reactives mentioned before were supplied in a 25/75% weight ratio respectively. Once hydrogels were made, they were applied in Copper and Nickel solutions with the purpose of removing as much metallic ions as it was possible. The solutions were prepared at different pH; 4, 7 and 10. Moreover, the experiments were carried out at different temperature; 25 and 40°C. The films were characterized by means of *swelling test*; this technique revealed that hydrogels had a swelling degree of 11050% which means that a little sample of gel is capable of adsorbing till 110.5 times its own weight in water. Through *Infrared Spectroscopy (FTIR)* it was showed the existence of the main functional groups of the monomers used in the synthesis. It means for the HPC (OH, C-O-C, OH+CH, CH₂) and for the PAAm (N-H, C-N, C=O). The *Atomic Absorption Spectroscopy (AA)* demonstrated that, in an acidic pH and 40°C of temperature metallic adsorption is reached in a better way. This showed that hydrogels are pH sensitive and also that temperature favors the adsorption. By *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* it was proved that hydrogels were cross-linked appropriately since the analysis exhibited only one T_g at 160.1 °C. Finally, the results of the *Scanning Electron Microscope (SEM)* along with elemental analysis revealed that some crystals of either Cooper or Nickel are deposited on the surface of the polymers. This was obtained from samples of hydrogels after its application. The results described before confirm that the hydrogels have a great performance adsorbing either Cooper or Nickel in aqueous solutions.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1 Aspectos generales de los hidrogeles.....	3
1.2 Aplicaciones de los hidrogeles.....	5
1.3 Contenido de agua en hidrogeles (hinchamiento).....	9
1.4 Factores que afecta el hinchamiento en un hidrogel.....	12
1.4.1 Efecto de la composición química en un gel.....	13
1.4.2 Efecto del grado de entrecruzamiento en hidrogeles.....	14
1.4.3 Geles sensibles a cambios de pH.....	17
1.4.4 Geles sensibles a la temperatura.....	21
1.5 Cinética de hinchamiento.....	23
1.6 Contaminación del agua por metales pesados.....	26
1.6.1 Daños para la salud por metales pesados.....	28
1.7 Generalidades del níquel.....	30
1.7.1 Efectos del níquel sobre la salud.....	31
1.7.2 Efectos ambientales del níquel.....	32
1.8 Generalidades del cobre.....	33
1.8.1 Efectos del cobre sobre la salud.....	34

1.8.2 Efectos ambientales del cobre.....	36
1.9 Trabajos previos.....	38
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.....	40
2.1 Reactivos y sustancias.....	40
2.2 Síntesis de los hidrogeles de HPC/AAm.....	42
2.3 Preparación de las soluciones de Cu y Ni para la aplicación de los geles.....	43
2.4 Caracterizaciones realizadas en los hidrogeles obtenidos.....	44
2.4.1 Pruebas de hinchamiento.....	44
2.4.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
2.4.3 Espectroscopía de Absorción Atómica (AA).....	47
2.4.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	48
2.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Análisis Elemental.....	49
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
3.1 Aplicación de los geles en soluciones con cobre y níquel.....	52
3.2 Caracterización de los hidrogeles.....	55
3.2.1 Pruebas de hinchamiento.....	55
3.2.1.1 Cinética de hinchamiento.....	58
3.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	59

3.2.3 Espectroscopía de Absorción Atómica (AA).....60

3.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....66

3.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Análisis Elemental.....68

CONCLUSIONES.....72

BIBLIOGRAFÍA.....75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	Interacciones posibles en un hidrogel.....	5
1.2	Absorción de agua de un hidrogel y un gel de sílice.....	7
1.3	Esquema del hinchamiento en un hidrogel.....	10
1.4	Fotografías de una pastilla de hidrogel: a) en estado seco, b) hinchada y fracturada.....	12
1.5	Representación de la penetración del disolvente en el hidrogel...	15
1.6	Red tridimensional presente en los hidrogeles de origen químico.....	16
1.7	Representación del efecto del pH en un hidrogel.....	18
1.8	Gráfico de un gel colapsado y uno hinchado.....	18
1.9	Variación del hinchamiento de un hidrogel según el pH del medio.....	20
1.10	Disminución del tamaño de un poro por efecto del hinchamiento del hidrogel como consecuencia de la variación del pH del medio.....	20
1.11	Representación del funcionamiento de hidrogeles termosensibles.....	21
1.12	Gráfico de LCST y UCST.....	22
1.13	Modelos de difusión: a) Modelo de Schott, b) Modelo de Fick....	25
1.14	Representación de contaminación por aguas residuales.....	26
1.15	Fotografía de un trozo de níquel en estado natural.....	33
1.16	Fotografía de un trozo de cobre en estado natural.....	37

2.1	Sistema de reacción para la síntesis de hidrogeles de HPC/PAAm.....	42
2.2	Soluciones de Cu y Ni para la aplicación de los geles.....	44
2.3	Prueba de hinchamiento aplicada a los hidrogeles de HPC/PAAm	45
2.4	Espectrofotómetro marca Perkin Elmer Spectrum One.....	47
2.5	Espectrofotómetro marca GBC 932AA.....	48
2.6	Equipo de DSC marca Perkin-Elmer PYRIS 1.....	49
2.7	Equipo de SEM marca JEOL JSM-5900.....	50
2.8	Equipo de STEM marca HITACHI S-5500	51
3.1	Soluciones preparadas de: a) cobre y b) níquel.....	52
3.2	Precipitados de: a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y b) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en soluciones a pH 10.....	53
3.3	Esquema de las preparaciones para la adsorción de Cu y Ni...	54
3.4	Absorción de: a) cobre y b) níquel mediante los geles de HPC/PAAm.....	54
3.5	Porcentaje de absorción de agua en los hidrogeles de HPC/PAAm.....	56
3.6	Hidrogel totalmente hinchado al equilibrio	57
3.7	Espectro IR del xerogel de HPC/PAAm con relación 25/75 peso.....	59
3.8	Isotermas de Langmuir aplicadas a las soluciones de Cu.....	62
3.9	Isotermas de Freundlich aplicadas a las soluciones de Cu.....	63
3.10	Isotermas de Langmuir aplicadas a las soluciones de Ni.....	64
3.11	Isotermas de Freundlich aplicadas a las soluciones de Ni.....	65

3.12	Termograma de la muestra de hidrogel HPC/PAAm (25/75) % peso.....	67
3.13	Micrografías SEM de la superficie del xerogel: a) 40X y b) 50X.....	68
3.14	Micrografía SEM de un hidrogel con cobre: a) 100X y b) 500X.....	69
3.15	Análisis EDX de la adsorción de Cu (II) en el gel.....	69
3.16	Micrografías SEM de xerogel con níquel a: a) 100X y b) 500X.....	70
3.17	Análisis EDX de la adsorción de Ni (II) en el gel.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Contenido	Página
1.1	Factores importantes que afectan el hinchamiento.....	13
1.2	Agentes entrecruzante utilizados comúnmente en hidrogeles	14
1.3	Grupos sensibles a los cambios de pH.....	19
1.4	Límites de concentración de los metales pesados en agua.....	27
3.1	Cinética de hinchamiento de los geles HPC/PAAm a 25°C y pH 7.....	58
3.2	Claves de las soluciones utilizadas en el experimento.....	61
3.3	Parámetros de adsorción de Cu con modelos de Freundlich y Langmuir.....	63
3.4	Parámetros de adsorción de Ni con modelos de Freundlich y Langmuir.....	65

INTRODUCCIÓN

Desde hace muchos años se han desarrollado y mejorado materiales poliméricos para ayudar al hombre a cumplir propósitos específicos de manera práctica y sobre todo económica. Los hidrogeles son parte de esta innovación en las macromoléculas (Katime y col., 2005).

Los hidrogeles son básicamente polímeros entrecruzados que tienen la capacidad de absorber agua o soluciones acuosas y, debido a esta propiedad y a su estructura, tienen una gran diversidad de fines, tales como: membranas para aplicaciones biomédicas, materiales para procesos de separación, materiales absorbentes y geles sensibles a la temperatura y al pH (Katime, 1997).

Las propiedades físicas de estos materiales dependen, principalmente, del balance de grupos iónicos presentes en el hidrogel, generando interacciones atractivas o repulsivas entre sus cadenas; aunque también la fuerza iónica del medio donde se encuentren, y la elasticidad de la red polimérica, son factores importantes para su comportamiento.

En años recientes se han realizado investigaciones sobre la caracterización y el grado de hinchamiento de hidrogeles preparados por copolimerización vía adición; encontrándose que los hidrogeles exhiben una combinación de propiedades únicas en función de su composición química, la cual es definida por los monómeros utilizados para llevar a cabo la síntesis de la macromolécula (Rojas y col., 2007).

En cuanto a la remoción de metales por medio de hidrogeles, se ha comprobado que el buen desempeño del hidrogel en el experimento de adsorción, depende mucho de los comonómeros que se utilicen en la síntesis del gel; y por otro lado, que el gel puede ser selectivo en cuanto a uno u otros metales pesados (Bejarano y col., 2008).

También, se tiene referencia de trabajos donde el pH de la solución influencia en la cantidad removida del catión. Dependiendo del pH, se tendrá una mayor o menor adsorción de ión metálico (Castro, 2009).

En el trabajo a continuación se expone, se utilizó un copolímero sintetizado a base de un polímero sintético y un polímero natural, los cuales fueron la acrilamida (AAm) y la hidroxipropil celulosa (HPC) respectivamente. La acrilamida es un compuesto que está comprobado que es uno de los monómeros sintéticos con más afinidad por las soluciones acuosas como medios de dispersión (Sasia, 2002).

Por otro lado, la HPC es un polvo granulado o fibroso, blanco o ligeramente amarillento o grisáceo, ligeramente higroscópico, inodoro e insípido. Es un derivado polisacárido derivado de la celulosa obtenido semisintéticamente porque se sintetizan a partir de un producto natural como lo es la celulosa, pero después se alquila químicamente (Mark, 1999).

En el presente proyecto se utilizó la capacidad superabsorbente de estas estructuras poliméricas tan utilizadas actualmente para la captación de iones metálicos como lo son el cobre y el níquel en solución acuosa. Esto, en medios de dispersión con pH ácido, neutro y básico (4, 7, 10 respectivamente) y las temperaturas utilizadas en el experimento fueron de 25 y 40°C en cada solución.

Los hidrogeles sintetizados y aplicados en el presente trabajo fueron caracterizados físico-químicamente mediante las siguientes técnicas: pruebas de hinchamiento, con esta técnica se determinó la capacidad máxima del hidrogel en cuanto a la absorción de solución acuosa, la técnica de FTIR sirvió para constatar la presencia de los principales grupos funcionales de los monómeros utilizados en la síntesis, la AA se usó para obtener la cantidad de cada ión metálico en peso adsorbida con la red polimérica, el análisis de DSC se utilizó para obtener las propiedades térmicas del material, por último la caracterización por SEM en conjunto con el análisis elemental provisto por el mismo microscopio electrónico, fueron utilizados para confirmar la adsorción metálica en la parte superficial del hidrogel.

Al final se presentarán las conclusiones obtenidas después de la interpretación de resultados así como las referencias bibliográficas utilizadas como soporte de los argumentos expuestos en esta investigación.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 Aspectos generales de los hidrogeles

El reciente interés en el desarrollo de nuevos hidrogeles sintéticos con propiedades de biocompatibilidad, permeabilidad e hidrofilia, es una de las investigaciones de mayor relevancia en la actualidad (Rojas y col., 2007).

Un gel se define como una red tridimensional de cadenas flexibles, constituida por segmentos conectados de una determinada manera e hinchada por un líquido. Si el líquido que solvata las cadenas es orgánico recibe el nombre de organogel, mientras que si el responsable de la solvatación es el agua, entonces se denominan hidrogeles.

Los hidrogeles son polímeros que poseen unas características muy peculiares. Son hidrófilos, lo que significa que los geles sienten atracción por los medios acuosos, son insolubles en agua, blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan, aumentando considerablemente su tamaño, pero manteniendo su forma hasta alcanzar el equilibrio físico-químico. Estos geles, estando en una fase deshidratada (xerogel) son cristalinos (Katime y col., 2005).

Las características particulares de los hidrogeles son consecuencia de los siguientes factores:

- a) Su carácter hidrófilo es debido a la presencia en su estructura molecular de grupos funcionales hidrófilos como, por ejemplo: OH, COOH, CONH₂, CONH, SO₃H, etc.
- b) Su insolubilidad en agua es originada por la existencia de una malla o red tridimensional en su estructura polimérica. Este entrecruzamiento puede ser debido a la existencia de fuerzas cohesivas débiles (como fuerzas de Van Der Waals y enlaces de hidrógeno) y a enlaces covalentes y iónicos.

- c) Su tacto suave y consistencia elástica se encuentra determinada por un monómero hidrófilo de partida y su baja densidad de entrecruzamiento.

El estado de equilibrio del hidrogel hinchado es el resultado del balance entre las fuerzas osmóticas originadas por el agua al entrar en la red macromolecular y las fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares, las cuales se oponen a esa expansión.

La capacidad de absorber agua e iones, sin perder su forma, es de gran importancia en los hidrogeles. Algunas de las aplicaciones que se le dan hoy en día a los hidrogeles.

En la síntesis de un hidrogel, además de un monómero, se precisa de un sistema iniciador, que será el responsable de la formación de radicales libres monoméricos, que van a permitir el crecimiento de las cadenas macromoleculares, y un agente entrecruzante, ya que una de las características particulares de cualquier hidrogel es su estructura reticulada, la cual se consigue solamente con la ayuda de dicho agente.

Un importante factor que hay que tener en cuenta en la síntesis de los geles es la cantidad de entrecruzante, ya que hay numerosas investigaciones en donde se ha encontrado una fuerte relación en la cantidad de agua que puede retener un gel entre sus cadenas poliméricas y la densidad de entrecruzamiento utilizada en la elaboración del polímero. Entre más baja sea la densidad de entrecruzamiento del hidrogel, mayor será la captación del disolvente dentro de la red (Rojas y col., 2007).

Entre otras cosas, esta estructura tridimensional permite la presencia de disolvente en su interior (agua), que sirve tanto de medio para llevar a cabo la reacción de polimerización como de solvente, el cual provoca el hinchamiento del gel.

Las fuerzas cohesivas que producen el entrecruzamiento del polímero no sólo son de carácter covalente; sino que también intervienen otras fuerzas, como

por ejemplo: las electrostáticas, hidrófobas, interacciones dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno. Se ha comprobado que tanto el grado como la naturaleza del entrecruzamiento, la tacticidad y la cristalinidad del polímero (Katime y col., 2004).

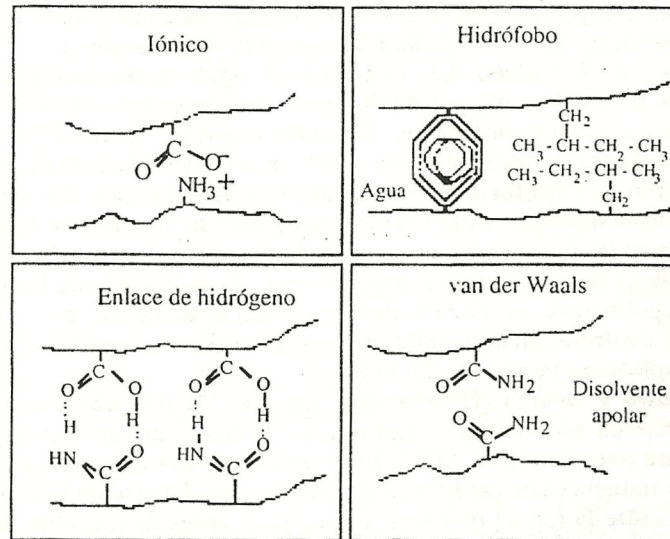


Figura 1.1 Interacciones posibles en un hidrogel.

1.2 Aplicaciones de los hidrogeles (Katime y col., 1997)

Los hidrogeles tienen una amplia diversidad de aplicaciones por sus características inherentes. Entre algunas de estas aplicaciones, se pueden destacar las siguientes:

- i. *Lentes de contacto.* Para esta aplicación, es preciso que el gel permita el acceso de oxígeno a la córnea y que el fluido lacrimal forme una película entre la córnea.
- ii. *Lentes para gafas.* La ventaja que presentan los hidrogeles en esta aplicación, es que son más resistentes al impacto, de menor peso, de precio más bajo, menos duros y más resistentes al rayado que los lentes de vidrio.

- iii. *Prótesis de tejidos*. Debido a las propiedades físicas de los hidrogeles se han utilizado en prótesis de tejidos blandos, y en implantes cerebrales se han usado como sustrato para la cura y crecimiento de tejidos.
- iv. *Prótesis de conductos humanos*. Los hidrogeles se han utilizado como sustitutos de uréter, de conductos biliares y esófago. Debido a la pequeña resistencia al desgarro que presentan, los geles se han utilizado para encapsular materiales duros que no presentan buena biocompatibilidad.
- v. *Liberación controlada de fármacos*. En la actualidad, los hidrogeles han demostrado ser un medio muy eficiente para la liberación de fármacos, con el fin de curar algunos malestares humanos.
- vi. *Hemodiálisis*. Aunque en la hemodiálisis se utilizan membranas de celulosa regenerada, se han ensayado membranas que presentan permeabilidad y permeoselectividad basadas en polímeros de metacrilato de 2-hidroxiethyl, N-vinil-2-pirrolidona (NVP), ácido acrílico y acrilonitrilo.
- vii. *Aplicaciones sanitarias*. El empleo de hidrogeles superabsorbentes ha hecho posible la fabricación de pañales cada vez más delgados y ligeros. Los primeros pañales para bebés que se fabricaron en Japón contenían entre 55 a 60 g de algodón, que era el material absorbente principal, a los que se le agregaban como suplemento de 1 a 2 g de hidrogel superabsorbente, mientras que los que se confeccionan en la actualidad tienen una cantidad de algodón mucho menor (entre 30 a 35 g) y alrededor de 7 g de hidrogel. Esto representa una disminución del 40% de algodón, que puede emplearse para otros fines industriales.
- viii. *Hidrogeles superdesecantes*. Los hidrogeles superdesecantes están actualmente sustituyendo a los desecantes convencionales como, por ejemplo, el gel de sílice, debido a sus mejores prestaciones en la eliminación de la humedad ambiental. A modo de comparación, en la Figura 1.2 se muestra el aumento de peso que experimenta un hidrogel

superdesecante, el poli (ácido acrílico), y el gel de sílice cuando se les coloca en recintos que contienen diferentes grados de humedad, a 20 °C. Como puede observarse en esta figura ambos materiales se comportan de forma similar en el intervalo 0 - 50% humedad, pero a porcentajes mayores, el hidrogel superabsorbente elimina de forma más eficaz el agua del ambiente.

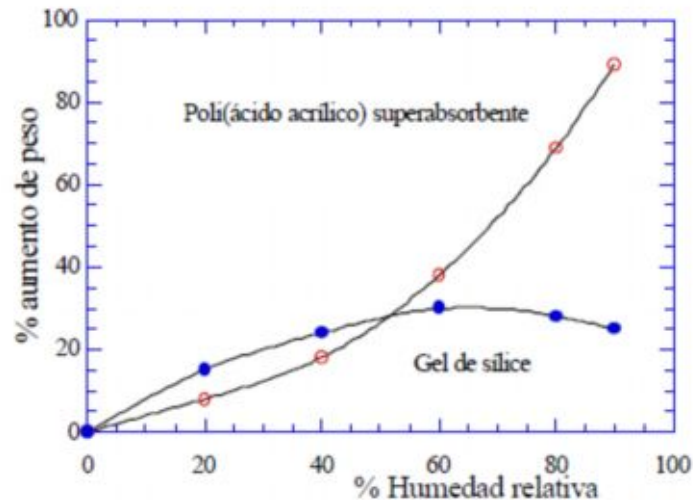


Figura 1.2 Absorción de agua de un hidrogel y un gel de sílice.

- ix. *Geles con comportamiento contráctil.* Existen determinados geles polielectrolíticos que experimentan cambios de forma y de tamaño cuando se les aplica una corriente eléctrica continua, observándose que la velocidad del cambio es proporcional a la variación de densidad del gel polimérico. Este es probablemente el primer modelo de músculo artificial activado eléctricamente en un medio acuoso en condiciones isotérmicas. El dispositivo experimental es muy simple; consiste en insertar en un hidrogel polielectrolítico un par de electrodos conectados a un generador de corriente eléctrica continua. Cuando se hace pasar la corriente eléctrica a través del hidrogel, éste comienza a contraerse perdiendo en el proceso agua.

- x. *Ferrogeles*. Actualmente se están investigando hidrogeles capaces de responder a las variaciones del campo magnético, originando una transición de fase de volumen. Estos compuestos se denominan ferrogeles y consisten en un hidrogel hinchado en un fluido férrico o fluido magnético, que es una dispersión coloidal de nanopartículas magnéticas. Su tamaño típico es de aproximadamente 10 nm, que exhiben comportamiento superparamagnético. En ausencia de un campo magnético los momentos de las nanopartículas magnéticas están orientadas al azar y el ferrogel no tiene un momento magnético neto. Si se le aplica un campo externo, los momentos magnéticos se alinean con el campo y se produce un momento magnético neto en el hidrogel.
- xi. *Agricultura y horticultura*. El primer hidrogel superabsorbente fue reportado por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América y lo aplicaron en la retención de humedad y en la liberación de sustancias nutrientes (abonos). Los hidrogeles se han empleado en agricultura para realizar estudios de crecimiento de plantas en el laboratorio, para el trasplante en terrenos "sin tierra" y también para analizar su efecto sobre el consumo de agua y nutrientes en suelos cuidadosamente mantenidos. En esta última aplicación se han empleado para analizar el efecto de la frecuencia de riego y el suministro de nutrientes, observando características del material como la capacidad de retención de agua tanto destilada como con altos contenidos de sales.
- xii. *Nieve artificial*. La primera pista cubierta de ski artificial que se construyó en el mundo, fue cerca de Tokio en 1991. La pista tiene una pendiente de 50 m de ancho y 120 m de largo. La nieve artificial se prepara hinchando el hidrogel con una cantidad de agua 100 a 200 veces su masa y congelándolo "*in situ*". La capa de gel congelada se trata para darle un aspecto real, similar al obtenido con la nieve en polvo. Una vez obtenida

se esparce hasta que la nieve alcance un espesor de 15 cm. Una de las ventajas de emplear hidrogeles superabsorbentes para la construcción de pistas de ski artificiales es que se puede mantener el edificio a temperaturas relativamente altas ($\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$), mientras que con los sistemas convencionales esto no es posible, ya que en estos casos se necesita mantener el edificio a temperaturas menores de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, mejorando de esta forma el confort de los esquiadores.

xiii. *Nanopartículas. La eficacia de la administración de fármacos puede aumentarse de forma significativa empleando como portadores de nanopartículas de polímeros hidrófilos reticulados. El grado de interacción, adhesión y asimilación de los fármacos a partir de nanopartículas de diversos tamaños, parece incrementarse a medida que disminuye el tamaño de las partículas portadoras de los fármacos. Este grado de interacción y asimilación por parte del paciente puede aumentarse de forma notable mediante el empleo de nanopartículas preparadas con hidrogeles "inteligentes", esto es, materiales sensibles a los cambios de pH o de temperatura. Un método de preparar nanopartículas de polímeros hidrófilos es por polimerización en microemulsión inversa.*

1.3 Contenido de agua en hidrogeles (hinchamiento)

Una red polimérica tridimensional puede absorber una gran cantidad de agua o fluido con el que se ponga en contacto. Durante el hinchamiento, las cadenas que conforman la red asumen una configuración elongada y esta dilatación va acompañada de la aparición de una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, que actúa como una presión que las cadenas de la malla ejercen sobre el disolvente contenido en ella (Katime, 1997).

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.

El contenido de agua en el equilibrio es una de las características fundamentales en los hidrogeles que controla gran número de sus propiedades tales como la permeabilidad, las propiedades mecánicas y superficiales o su biocompatibilidad.

En la figura 1.3 se puede ver la representación esquemática del proceso de hinchamiento de un xerogel en función de algunos estímulos externos que influyen en el proceso de hinchamiento como por ejemplo: la composición del disolvente, temperatura, iones, pH, luz, campo eléctrico, entre otros. (Katime y col., 2005).

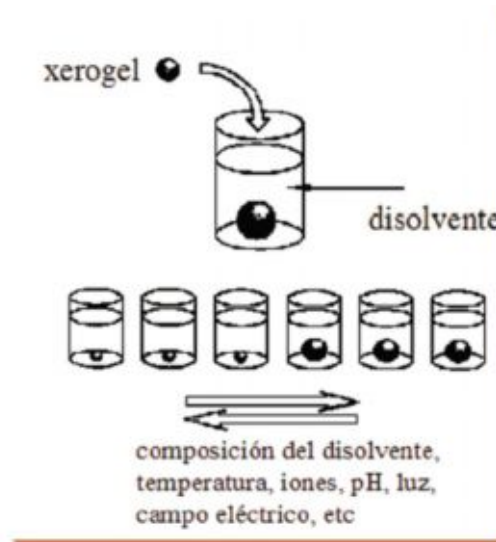


Figura 1.3 Esquema del hinchamiento en un hidrogel.

Dentro del hinchamiento, los hidrogeles suelen clasificarse en función del contenido de agua que han absorbido en (Katime y col., 2004):

- ✓ de *bajo hinchamiento*, si solo absorben entre el 20% y el 50%

- ✓ de *hinchamiento medio*, si el agua absorbida oscila entre el 50 % y el 90%
- ✓ de *hinchamiento alto*, si el porcentaje de agua fluctúa entre el 90 y el 99.5 %
- ✓ *superdesecantes*, si el contenido de agua es superior al 99.5%

La cantidad de agua retenida por el hidrogel en el equilibrio puede expresarse de varias formas:

Fracción de agua (en peso). Se define mediante la siguiente expresión:

$$W_f = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso húmedo}} \quad (1.1)$$

Porcentaje de agua (en peso). Esta magnitud viene expresada mediante la ecuación:

$$W_p = W_f \times 100 \quad W_p < 100 \quad (1.2)$$

Porcentaje de hinchamiento. Se puede expresar matemáticamente de la siguiente manera:

$$H_p = \left(\frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso húmedo}} \right) \times 100 \quad (1.3)$$

Grado de hinchamiento (en peso). Esta magnitud viene dada mediante la ecuación siguiente:

$$D_h = \frac{\text{peso húmedo}}{\text{peso seco}}, D_h \geq 1 \quad (1.4)$$

En lo que respecta este mismo tema del hinchamiento, la diferencia esencial entre los polímeros entrecruzados y no entrecruzados radica en que, en los primeros la entrada del disolvente no puede separar las cadenas que forman el gel por estar covalentemente unidas, mientras que en los otros se pueden desenredar

y separar unas de otras a medida que progresa la entrada del disolvente en la red macromolecular.

La entrada del solvente alcanza un límite o grado máximo de hinchamiento ya que la estructura covalente no puede deformarse indefinidamente, ya que en cualquier momento sufrirá una fractura (Katime y col., 2005). A continuación se muestra una figura como representación de un pedazo de xerogel (gel en estado seco) y una porción de gel hinchado.

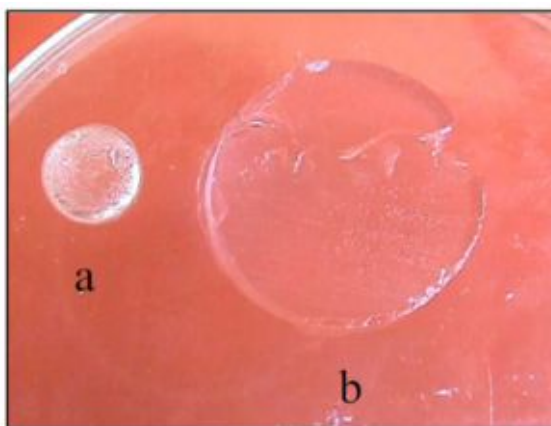


Figura 1.4 Fotografías de una pastilla de hidrogel: (a) en estado seco, (b) hinchada y fracturada (Rojas y col., 2007).

1.4 Factores que afecta el hinchamiento en un hidrogel

Los factores que afectan son varios y pueden dividirse fundamentalmente en dos grupos según favorezcan o perjudiquen la entrada del disolvente en la red. Al poner en contacto un polímero con el agua, una fuerza de naturaleza entrópica causará la entrada de agua libre en el hidrogel. Las interacciones de los grupos polares del polímero y el agua aumentarán, por lo que aparecerá una fuerza que conduce al hinchamiento del gel.

El mismo hinchamiento obligará a las cadenas macromoleculares a adoptar una conformación más extendida, menos favorable desde el punto de vista

entrópico que la configuración al azar que dichas cadenas poseían antes de la entrada del solvente en la red. En otras palabras, a la fuerza osmótica favorable al hinchamiento, de naturaleza entálpica, se le opone otra fuerza desfavorable, fruto de las tensiones en las macromoléculas de naturaleza entrópica. Se alcanza el equilibrio cuando ambas fuerzas se igualan (Katime y col., 2004).

Los factores más importantes que afectan las interacciones entre el disolvente y las cadenas poliméricas se pueden resumir en la siguiente tabla.

Tabla 1.1 Factores importantes que afectan el hinchamiento.

Favorables al hinchamiento	Inhibidores del hinchamiento
Composición química Baja densidad de entrecruzamiento Variaciones del pH de solución Temperatura	Débiles interacciones con el agua Alta densidad de entrecruzamiento Baja flexibilidad de la cadena polimérica

1.4.1 Efecto de la composición química en un gel

La composición química de un hidrogel (es decir, la proporción de los diferentes comonomeros y del agente entrecruzante utilizados) es de vital importancia a la hora de comprender sus propiedades o de diseñar nuevos materiales con propiedades específicas.

Por lo general, aumentar la proporción del monómero hidrófilo conduce a hidrogeles con mayor contenido en agua pero con peores propiedades mecánicas. Esto puede resolverse en parte añadiendo un monómero más hidrófobo que, si bien reduce el contenido total de agua en el hidrogel, lo cual por lo general, disminuye su biocompatibilidad, mejora la consistencia del material y sus

propiedades mecánicas. En años recientes se han realizado investigaciones sobre la caracterización y el grado de hinchamiento de hidrogeles preparados por copolimerización vía adición utilizando diversos comonómeros, encontrándose que los hidrogeles exhiben una combinación de propiedades únicas. Esto como una función de su composición química (Escobar y col., 2003).

1.4.2 Efecto del grado de entrecruzamiento en hidrogeles

Un aspecto importante en la síntesis de un hidrogel, es la importancia de elegir un agente entrecruzante adecuado para los monómeros polimerizados. En la tabla 1.2 se muestran algunos de los entrecruzantes que se utilizan más frecuentemente en la síntesis de los hidrogeles. Se ha encontrado en algunas investigaciones que al aumentar la concentración de entrecruzante origina una red macromolecular más tupida, lo cual favorece sus propiedades mecánicas pero disminuye su poder de retención de agua (Castro, 2009).

Tabla 1.2 Agentes entrecruzante utilizados comúnmente en hidrogeles.

HIDROGELES BASADOS EN	MONOMERO BASE	AGENTES ENTRECruzANTES	COMONOMEROS MODIFICADORES DE PROPIEDADES
Monómeros Acrílicos con grupos hidroxilo en la cadena lateral	HEMA Acrilato de 2-hidroxietilo	Dimetacrilato de etilenglicol Dimetacrilato de dietilenglicol Trimetacrilato de trimetilpropano Hexameten-bis(metacrilatoiloxi-etilencarbamato) Dimetacrilato de 2-hidroxitrimetileno Dimetacrilato de 2,3-dihidroxitetrametileno	Acido metacrílico Acido acrílico Metacrilato de 1-hidroxipropilo Metacrilato de 2-hidroxipropilo Metacrilato de 5-hidroxipropilo Metacrilato de 8-hidroxipropilo Metacrilato de glicilo Acrilato de etilo Acrilato de butilo
Acrilamida	Acrilamida	N,N'-metilénbisacrilamida 1,3,5-triacriloilhexahidrotiazina	Acrilonitrilo
N-vinil-2-pirrolidona	N-vinil-2-pirrolidona	N,N'-metilénbisacrilamida Metilénbis-4-fenilsocianato Dimetacrilato de etilenglicol Metacrilato de alilo Divinilbenceno	Acrilonitrilo
Alcohol vinílico	Alcohol vinílico	Divinil sulfona	Celulosa de hidroxipropilo

Por otra parte, los materiales poliméricos poseen la capacidad de deformarse temporalmente cuando son sometidos a esfuerzos externos de intensidad limitada, que desaparece cuando cesa el esfuerzo aplicado al material. A dicho comportamiento se le denomina elasticidad y está relacionado con la flexibilidad molecular de las macromoléculas. Cuando dichas macromoléculas se encuentran unidas entre sí (ya sea mediante enlaces químicos o físicos) formando una malla o red tridimensional, el material puede resistir esfuerzos mucho mayores sin perder su forma original, dado que los enlaces intermoleculares evitan el flujo relativo de unas cadenas con respecto a otras.

Se llama *densidad de nudos* al número de puntos de entrecruzamiento que existen por unidad de volumen en el material. Si esta densidad de nudos es elevada, el material presentará poca elasticidad mientras que, en caso contrario la baja densidad de nudos permite desplazamientos temporales importantes y conduce a altas elasticidades.

Al hablar de grado de entrecruzamiento se puede distinguir entre dos valores: *el real y el efectivo*. Mientras el primero es el se puede calcular a partir de las cantidades de monómero y agente entrecruzante empleadas en la polimerización suponiendo una conversión del 100%, el efectivo es el que se calcula a partir de medidas experimentales de propiedades relacionadas con dicho entrecruzamiento como por ejemplo; el módulo de rigidez (Katime y col., 2004).

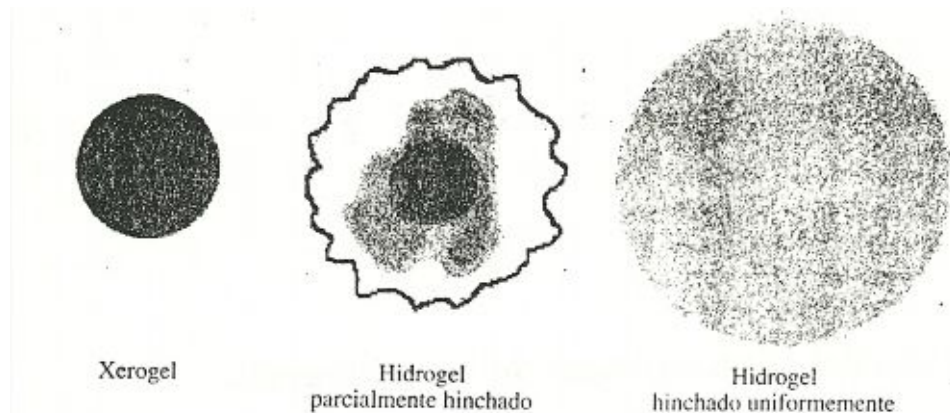


Figura 1.5 Representación de la penetración del disolvente en el hidrogel.

Cuando un disolvente penetra dentro de una red polímera, produce una deformación como consecuencia del hinchamiento de esta como se observa en la figura 1.5. En el caso de que los enlaces entre moléculas sean de origen físico, el disolvente puede ser capaz de disolver al polímero, pero si los entrecruzamientos son de origen químico la estructura es insoluble y se alcanzará un equilibrio en el que la fuerza elástica ejercida por la red tridimensional queda contrarrestada por la tendencia del disolvente a incorporarse en la red. En tal caso, se tiene un gel químico. En la figura 1.6 se observa la red tridimensional que se forma en un gel con enlaces intermoleculares de origen químico.

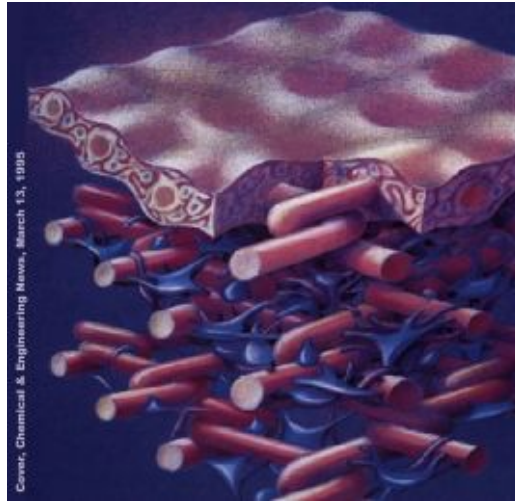


Figura 1.6 Red tridimensional presente en los hidrogeles de origen químico (www.uned.es/dpto-fisicoquimica).

La densidad de entrecruzamiento es probablemente es posiblemente la magnitud que más controla el hinchamiento de un gel. Cuanto mayor es la densidad de entrecruzamiento menor es la distancia de los puntos entrecruzados, lo que provoca fundamentalmente dos efectos en lo que se refiere a la red que constituye el hidrogel:



Aumenta la resistencia a la elongación



Disminuye el tamaño de poro

El primer aspecto conlleva a una reducción en la cantidad del disolvente que el gel puede retener; mientras que el segundo aspecto afecta fundamentalmente a la velocidad con la que el disolvente penetra en la red polimérica. Si la flexibilidad del polímero es alta, aumenta la cantidad del disolvente retenida ya que puede estirarse más la red. Si, por el contrario, el polímero es rígido, el hinchamiento disminuye debido a la mayor resistencia de la red macromolecular frente a la deformación que acompaña a la entrada del disolvente.

1.4.3 Geles sensibles a cambios de pH

En los últimos años, se han realizado diversos trabajos de investigación en donde una de las variables que afectan notablemente el desempeño de los hidrogeles es el pH de la solución en donde está inmerso el hidrogel llevando a cabo cierta aplicación (Alonso y col., 2007).

El volumen de los hidrogeles depende del balance entre interacciones específicas repulsivas y atractivas que existen en la red. La combinación de las 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 equilibrio (Katime y col., 2004).

Si un hidrogel posee grupos funcionales ionizables entonces es muy probable que sea sensible a los cambios del pH del medio. Por el contrario, si el hidrogel no posee ningún grupo funcional ionizable el pH no tiene ningún efecto sobre su hinchamiento. El pH afecta a algunos hidrogeles de forma similar que la temperatura.

Este tipo de comportamiento se muestra de forma esquemática en la figura 1.7 en donde, como puede verse, una determinada variación del pH del medio

hace que el hidrogel se hinche, lo que conlleva un aumento del tamaño de los poros de la red polímera, lo que se traduce en un significativo aumento de tamaño del material polímero (Katime, 1997).

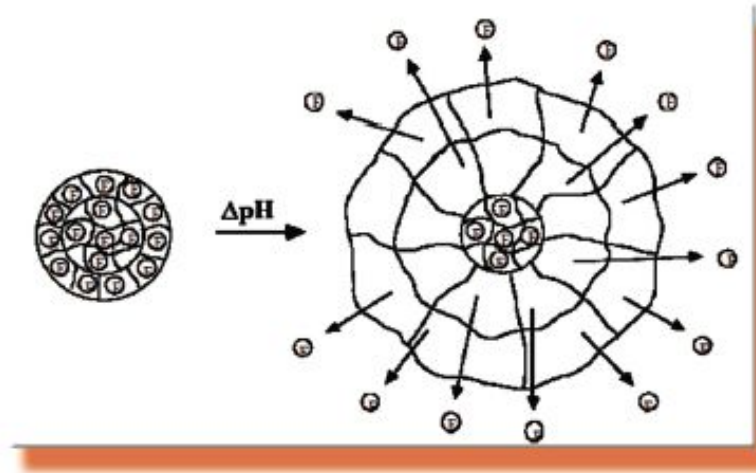


Figura 1.7 Representación del efecto del pH en un hidrogel (Katime y col., 2005).

El mecanismo de hinchamiento de geles que presentan grupos ionizables en su estructura como grupos carboxílicos se pueden interpretar de la siguiente manera: los geles que son sensibles al cambio de pH en la disolución, usualmente tienen grupos ionizables, generalmente ácidos carboxílicos o dominios básicos amino alquílicos. Cuando estos grupos se ionizan se presenta una presión osmótica de hinchamiento dentro del gel. Así, los grupos ionizados se convierten a su forma no iónica, la presión de hinchamiento desaparece y el gel se colapsa, lo que en la figura 1.8 se ilustra.

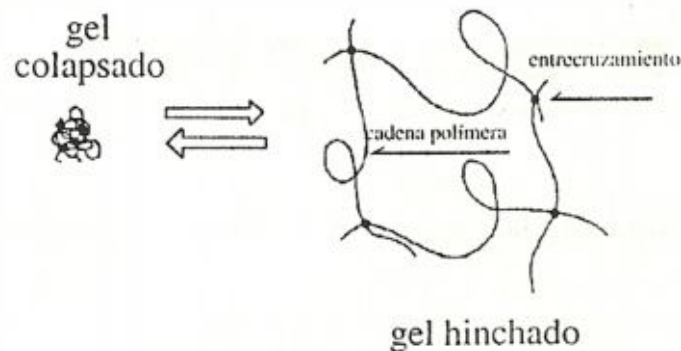


Figura 1.8 Gráfico de un gel colapsado y uno hinchado (Katime y col., 2004).

El proceso de ionización y desionización es un proceso de intercambio iónico y, por tanto, la velocidad de este intercambio iónico influye decisivamente en la cinética del proceso global de hinchamiento o colapso.

En la Tabla 1.3 se muestran algunos de los grupos funcionales que son sensibles a los cambios de pH del medio. Dependiendo de la existencia y número de estos grupos en la estructura molecular de los monómeros que componen el hidrogel, se observará un mayor o menor hinchamiento del mismo.

Tabla 1.3 Grupos sensibles a los cambios de pH (Katime y col., 2004).

Grupos aniónicos	Grupos catiónicos
-COO ⁻	-N ⁺
-OPO ₃ ⁻	-NH ⁺
-OSO ₃ ⁻	-NH ₂ ⁺
-SO ₃ ⁻	-NH ₃ ⁺
-OCS ₂ ⁻	-NRNH ₂ ⁺
-OPO ₃ ²⁻	-NR ₂ H ⁺
-PO ₃ ²⁻	-NR ₃ ⁺
PO ₂ ²⁻	-S ⁺
-SiO ₂ ²⁻	-P ⁺

En la figura 1.9 se muestra cómo el hidrogel se va deshinchando por efecto del cambio de pH. El hidrogel se somete a soluciones con un pH que van desde el valor 5.0 (ácido) hasta 7.0 (neutro), en intervalos de 0.5 unidades de pH. Cualquier aumento del pH hace que el material reaccione deshinchándose, de forma que cuando alcanza el pH neutro el hidrogel ha cambiado un 350% su volumen inicial. Sin embargo, también se observa otro fenómeno y es que a medida que el pH se va haciendo menos ácido, es necesario esperar más tiempo para que se alcance el equilibrio de hinchamiento en el hidrogel (Katime y col., 2004).

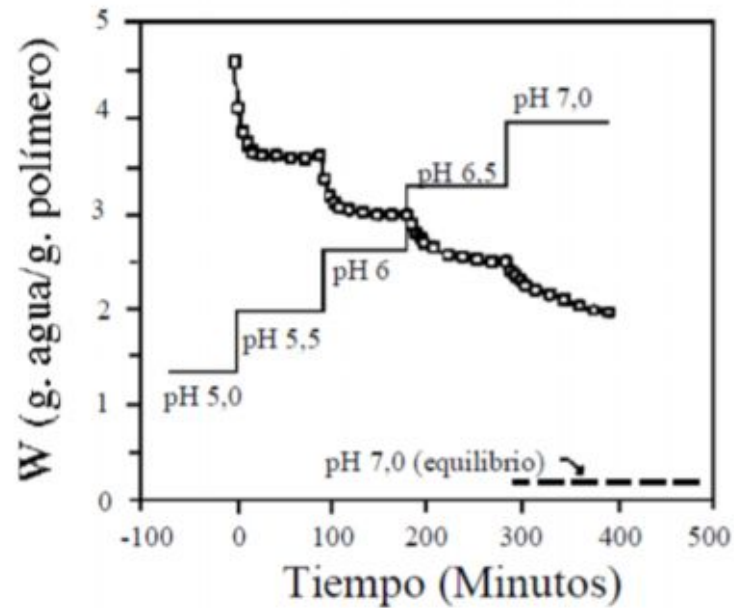


Figura 1.9 Variación del hinchamiento de un hidrogel según el pH del medio.

Una aplicación interesante de los hidrogeles con este tipo de comportamiento consiste en la fabricación de membranas de filtración de diámetro de poro variable con el pH, como se muestra en la figura 1.10. Dependiendo del grado de hinchamiento que experimente el hidrogel con el pH se podrían construir dispositivos con diámetros internos muy pequeños e incluso nulos, útiles para determinadas aplicaciones.

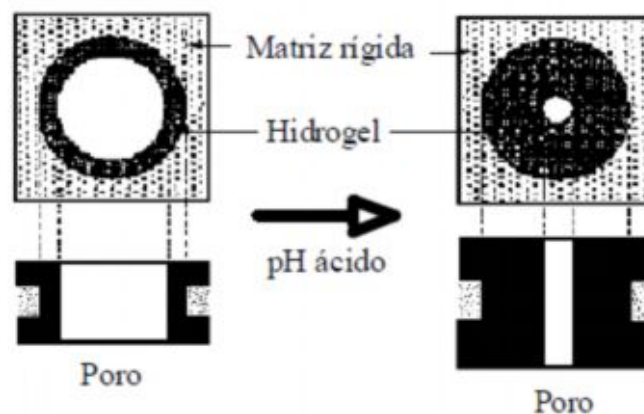


Figura 1.10 Disminución del tamaño de un poro por efecto del hinchamiento del hidrogel como consecuencia de la variación del pH del medio.

1.4.4 Geles sensibles a la temperatura

La temperatura es uno de los parámetros que más afectan el comportamiento de fases. En la última década se han sintetizado diferentes tipos de hidrogeles que son sensibles a los cambios de temperatura. Se ha visto que la variación de este importante parámetro provoca en el material inteligente cambios estructurales interesantes. (García y col., 2005).

En la última década se han observado transiciones de fase en hidrogeles hidrófilos dependientes de la temperatura. Estas transiciones de fase se manifiestan en grandes cambios de volumen en los hidrogeles. Este comportamiento puede regularse sencillamente mediante un adecuado control de las fuerzas hidrófobas e hidrófilas. (Katime, 1997).

También este comportamiento, como se muestra en la figura 1.11, sirve para fabricar sistemas inteligentes de liberación de fármacos. Estos sistemas dependen de la temperatura del paciente en los que se ha implantado el hidrogel. Cuando la temperatura corporal rebasa un determinado valor (aumento de la temperatura) el hidrogel libera el fármaco, que comienza a actuar para restaurar la temperatura del paciente.

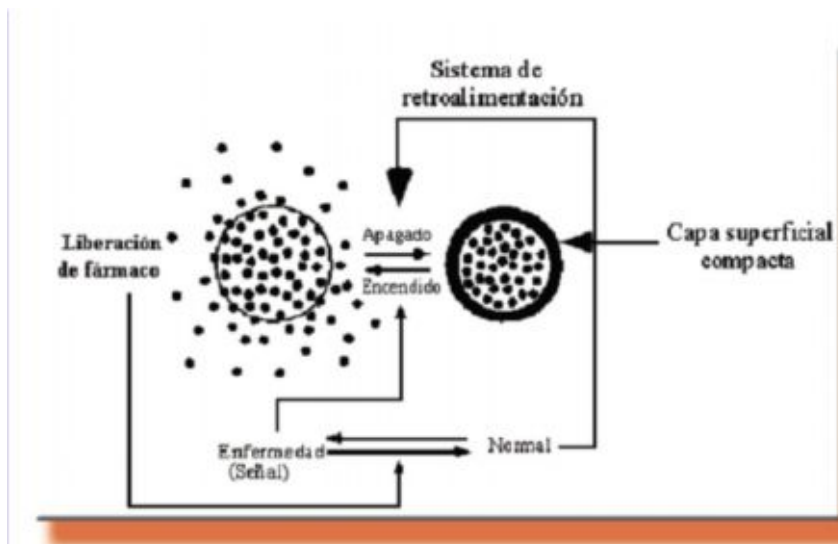


Figura 1.11 Representación del funcionamiento de hidrogeles termosensibles.

Una vez restablecida la temperatura corporal a valores normales, la salida del fármaco de la matriz polímera disminuye drásticamente o incluso se inhibe completamente debido a que el hidrogel recupera su volumen inicial. En definitiva, en estos sistemas la liberación del fármaco depende de la temperatura del sujeto en donde se implante el módulo (Katime y col., 2005).

Por otro lado, la mayoría de los materiales se expanden cuando se calientan y si están disueltos, su solubilidad también aumenta al hacerlo la temperatura. Sin embargo, algunos polímeros presentan un comportamiento opuesto a éste. Los hidrogeles sensibles a los cambios de temperatura se caracterizan por poseer una temperatura crítica de miscibilidad inferior (LCST: lower critical solution temperature) del polímero o copolímero en solución acuosa. En general, los hidrogeles que presentan una temperatura crítica de miscibilidad superior (UCST: upper critical solution temperature) se expanden a medida que aumenta la temperatura, mientras que los que tienen una LCST se contraen. La LCST de un polímero puede variarse copolimerizándolo con monómeros con diferentes grados de hidrofilia (Katime y col., 2005). En la figura siguiente se muestra una ilustración de la LCST y UCST.

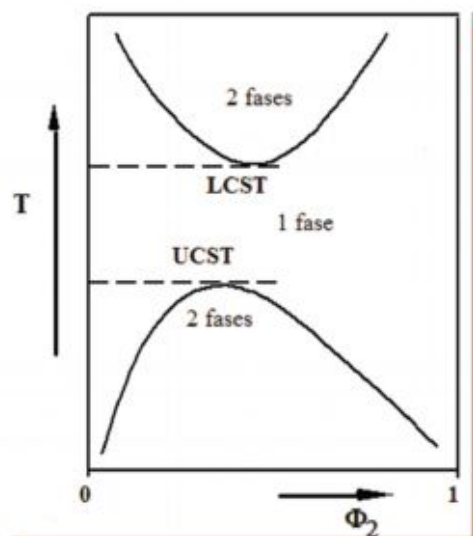


Figura 1.12 Gráfico de LCST y UCST (Katime y col., 2005).

En esencia, ciertos polímeros con una composición y densidad de entrecruzamiento apropiadas pueden hincharse enormemente en agua a temperatura ambiente y colapsar a la LCST.

1.5 Cinética de hinchamiento

Durante el hinchamiento el disolvente se mueve dentro y fuera del hidrogel hasta que la presión osmótica se anula, es decir, que se ha llegado a un equilibrio entre las fuerzas que provocan la expansión o contracción del gel (García, 2009).

La búsqueda de un modelo teórico que explique el comportamiento de hinchamiento de un gel se centra, primordialmente, en dos aspectos: la determinación de la condición de equilibrio, y la correlación del fenómeno difusivo tanto del soluto como del disolvente.

Existen diversos modelos que describen los fenómenos de difusión que tienen lugar en el interior de un hidrogel, algunos de los cuales intentan explicar los comportamientos anómalos que no pueden ser representados por la ley de Fick. En estos casos, la formulación final del problema se puede encuadrar dentro de una de las siguientes categorías (Pinzón y col., 2002).

- i. *Difusión con modelo convencional*: Incorporando un término convectivo en la ecuación de difusión o en las condiciones de frontera.
- ii. *Modelo de tensión de hinchamiento diferencial*: En el que la velocidad de hinchamiento se relaciona con la tensión resultante de la penetración del disolvente en la matriz cristalina.
- iii. *Modelo de relajación molecular*: Donde la penetración relativamente lenta induce un proceso de relajación molecular del polímero, el cual se

cuantifica usando como variable la concentración superficial y un coeficiente de difusión dependiente del tiempo.

Por esta razón, una adecuada evaluación de los modelos citados anteriormente requiere de la obtención y análisis de los datos experimentales obtenidos durante la prueba de hinchamiento. Durante la realización de esta, para determinar la naturaleza de la difusión del agua hacia el interior del gel se utilizó la siguiente ecuación:

$$\ln \left(\frac{W_t}{W_{m\acute{a}x}} \right) = \ln k + n \ln t \quad (1.5)$$

Es esta ecuación, W_t y $W_{m\acute{a}x}$ representan las cantidades de agua absorbida por el gel en el tiempo t , y en el equilibrio respectivamente; k es una constante característica del sistema, y n es el exponente difusional que tiene en cuenta el modo de transporte del agua. Un valor de $n=0.50$ indica un mecanismo de difusión que sigue la ley de Fick, mientras que si $0.50 < n < 1$ indica que la difusión no es del tipo de sistema que sigue la ley de Fick o del tipo anómala.

En el caso especial en el que $n=1$, el mecanismo de transporte se conoce por el nombre del tipo II y es particularmente interesante debido al hecho que la migración del soluto ocurre a velocidades constantes y es fundamentalmente controlado por la relajación de las cadenas (Martínez y col., 2007).

Por otro lado, se ha propuesto un modelo teórico para el hinchamiento en las películas poliméricas rígidas, ya que ha grandes hinchamientos obviamente, el espesor de la película no permanece constante y el primer orden no es aplicable (Escobar y col., 2000). Sin embargo se ha demostrado que para el segundo orden

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

$$\frac{t}{W_t} = A + Bt \quad (1.6)$$

En esta ecuación, A y B son dos coeficientes con significado físico, los cuales se interpretan de la siguiente manera: para tiempos largos de tratamiento, $Bt \gg A$ y la pendiente de B será el recíproco del hinchamiento en el equilibrio ($B = 1/W_{m\acute{a}x}$). Por el contrario, en tiempos muy cortos del tratamiento, $A \gg Bt$ y se puede despreciar Bt y en este caso A es igual al inverso de la velocidad de hinchamiento inicial:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{dW}{dt} \right) = \frac{1}{A} \quad (1.7)$$

Por consecuencia, la ordenada al origen (A) representa el inverso del hinchamiento inicial. En las siguientes imágenes se muestran ejemplos de los modelos anteriormente descritos, tanto el de primer orden (Fick) como el de segundo orden (Schott).

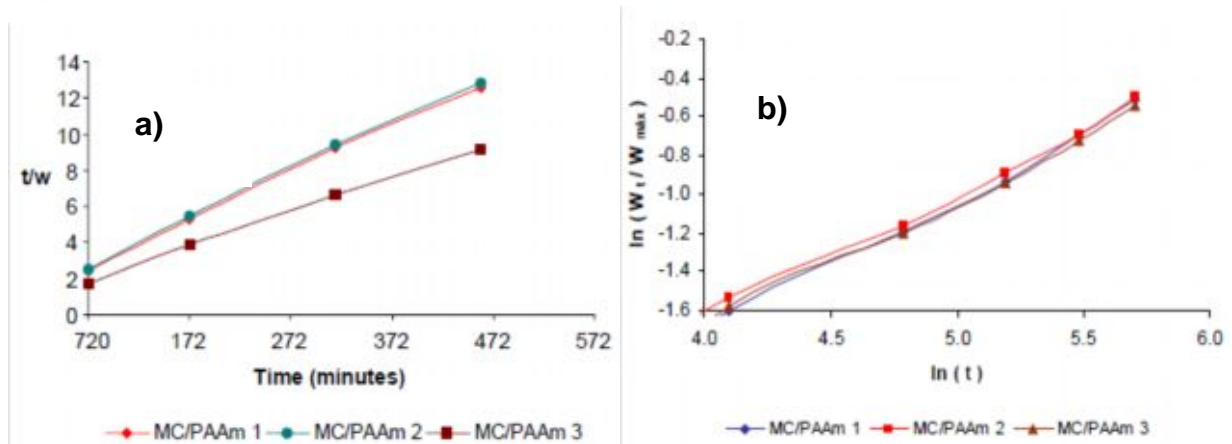


Figura 1.13 Modelos de difusión: a) Modelo de Schott, b) Modelo de Fick (Martínez y col., 2007).

1.6 Contaminación del agua por metales pesados

Las aguas residuales no tratadas, provenientes de minas y fábricas, llegan a los ríos, mientras los desechos contaminan las aguas subterráneas. Cuando se abandonan metales tóxicos en el ambiente, contaminan el suelo y se acumulan en las plantas y los tejidos orgánicos.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación.



Figura 1.14 Representación de contaminación por aguas residuales.

Estos metales suelen ser acumulativos, la ingesta repetida de pequeñas cantidades determina al cabo del tiempo altas concentraciones de metales en los tejidos de los organismos. Estas aguas contaminadas suelen terminar en el mar y gran cantidad de peces de consumo humano se convierten a su vez en agentes tóxicos (www.estrucplan.com.ar/).

Debido a su naturaleza tóxica, los metales pesados causan impacto negativo sobre los tratamientos biológicos convencionales, así como sobre los ecosistemas receptores.

Todos los metales pesados existen en las aguas superficiales en una forma coloidal. Asimismo, estos compuestos tienen niveles óptimos de concentración, por encima de los cuales resultan tóxicos.

La toxicidad de un metal depende de su vía de administración y del compuesto químico al que está ligado. En la tabla 1.4 se muestran los límites de concentración de algunos metales que inhiben el tratamiento biológico:

Tabla 1.4 Límites de concentración de los metales pesados en agua.

Sustancia	Concentración de inhibición (mg/L)
Cadmio (Cd^{2+})	2-5
Bicromato (CrO_4^{2-})	3-10
Cobre (Cu^{2+})	1-5
Níquel (Ni^{2+})	2-10
Zinc (Zn^{2+})	5-20

La combinación de un metal con un compuesto orgánico puede aumentar o disminuir sus efectos tóxicos sobre las células. En cambio, la combinación de un metal con el azufre, en forma de sulfuro, da lugar a un compuesto menos tóxico que el hidróxido u óxido correspondiente, debido a que el sulfuro es menos soluble en los humores corporales que el óxido.

La toxicidad de los metales pesados suele resultar:

- ✓ Cuando el organismo se ve sometido a una concentración excesiva del metal durante un periodo prolongado.
- ✓ Cuando el metal se presenta en una forma bioquímica.
- ✓ Cuando el organismo lo absorbe por vía inusitada.

Durante los últimos años, ha ido aumentando la exposición del hombre a contaminantes metálicos introducidos en su medio ambiente por la producción industrial.

El problema esencial que plantean los metales pesados es el de que muchos de ellos se han utilizado durante siglos y son fundamentales para industria importantes, pero pueden perjudicar la salud humana y transformar el equilibrio de los sistemas ambientales si se permite que alcancen concentraciones excesivas en el agua, suelo y aire.

Existen tres tipos principales de fuentes de emisión de metales en el medio ambiente. El más evidente es el proceso de extracción y purificación: minería, fundición y refinación. El segundo, menos conocido, es la emisión de metales al quemarse combustibles fósiles como el petróleo o el carbón.

Tales combustibles contienen cadmio, plomo, mercurio, níquel, vanadio, cromo y cobre. La tercera fuente, la más diversa, es la producción y utilización de productos industriales que contienen metales, que aumenta al descubrirse nuevas tecnología y aplicaciones.

Los metales siguen muchas vías y ciclos en el medio ambiente, y algunos de ellos experimentan transformaciones. Algunas plantas y animales invertebrados acumulan metales hasta niveles potencialmente tóxicos. Cuando se formulan juicios sobre la inocuidad de una determinada descarga con contenido metálico en el medio ambiente, es preciso considerar la posibilidad de que se produzca tal acumulación y transformación (Seoanez, 1999).

1.6.1 Daños para la salud por metales pesados

De los 106 elementos conocidos por el hombre, 84 son metales, por lo que no es de extrañar que las posibilidades de contaminación metálica en el ambiente sean numerosas. Hay que tener presente que los metales son materias naturales

que desde la antigüedad han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones.

El problema surge cuando prolifera su uso industrial. Y su empleo creciente en la vida cotidiana termina por afectar a la salud. De hecho, el crecimiento demográfico en zonas urbanas y la rápida industrialización han provocado serios problemas de contaminación y deterioro del ambiente, sobre todo, en los países en vías de desarrollo.

Pero no todos los metales son peligrosos; algunos, pese a su toxicidad, se presentan de forma muy escasa o insoluble, por lo que el número de estos productos dañinos para la salud sólo engloba a unos pocos. De entre ellos, destacan el plomo y el mercurio, el berilio, el bario, el cadmio, el cobre, el manganeso, el níquel, el estaño, el vanadio y el cinc.

Estudios muy recientes se han ocupado de la repercusión negativa de los metales pesados en la situación del ecosistema y la salud del ser humano. Hoy día se conoce mucho más sobre los efectos de estos elementos, cuya exposición está relacionada con problemas de salud como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en el riñón, e, incluso, con casos de muerte.

La relación con niveles elevados de mercurio, cobre, níquel, oro y plomo ha estado asociada al desarrollo de la autoinmunidad (el sistema inmunológico ataca a sus propias células tomándolas por invasoras). La autoinmunidad puede derivar en el desarrollo de dolencias en las articulaciones y el riñón, tales como la artritis reumática, y en enfermedades de los sistemas circulatorio o nervioso central.

A pesar de las abundantes pruebas de estos efectos nocivos para la salud, la exposición a los metales pesados continúa y puede incrementarse por la falta de una política escrupulosa y concreta.

Es por ello que a menudo resulta conveniente medir y controlar las concentraciones de estas sustancias. Las cantidades de muchos de estos metales pueden determinarse, a concentraciones muy bajas, empleando métodos instrumentales entre los que destacan la espectroscopía de emisión de plasma con detención óptica o con detención de masas y la espectroscopía de absorción atómica (www.madrimasd.org/).

1.7 Generalidades del níquel

El níquel puro es un metal duro, blanco-plateado, que tiene propiedades que lo hacen muy deseable para combinarse con otros metales y formar mezclas llamadas aleaciones. Algunos de los metales con los cuales se combina el níquel son el hierro, cobre, cromo y cinc. Estas aleaciones se usan para fabricar monedas y joyas y en la industria para fabricar artículos tales como válvulas e intercambiadores de calor (www.lenntech.es/ni).

La mayor parte del níquel se usa para fabricar acero inoxidable. El níquel también se combina con muchos otros elementos tales como el cloro, azufre y oxígeno para formar compuestos de níquel. Muchos de los compuestos de níquel son solubles en agua (se disuelven fácilmente en agua) y tienen un color verde característico.

El níquel ocurre en forma natural en la corteza terrestre combinado con otros elementos. Se encuentra en todos los suelos y es liberado por volcanes. El níquel ocupa el lugar número 24 en la lista de elementos más abundantes. En el ambiente se encuentra principalmente combinado con oxígeno o azufre en forma de óxidos o sulfuros.

El níquel también se encuentra en meteoritos y en el fondo del océano formando masas de minerales llamadas nódulos del fondo del mar. El centro de la tierra está compuesto de 6% de níquel. El níquel es liberado a la atmósfera

cuando se mina y por industrias que fabrican o usan níquel, aleaciones de níquel o compuestos de níquel.

Estas industrias también pueden desechar níquel en aguas residuales. El níquel también es liberado a la atmósfera por plantas de energía que queman petróleo o carbón y por incineradores de basura.

1.7.1 Efectos del níquel sobre la salud

El níquel es un elemento que se encuentra en el ambiente sólo en muy pequeños niveles. Los humanos usan el níquel para muchas aplicaciones diferentes. La aplicación más común del níquel es el uso como ingrediente del acero y otros productos metálicos. Este puede ser encontrado en productos metálicos comunes como es la joyería.

Los alimentos contienen pequeñas cantidades de níquel de manera natural. El chocolate y las grasas son conocidos por contener altas cantidades. El níquel es tomado y este aumenta cuando la gente ingiere grandes cantidades de vegetales procedentes de suelos contaminados. Es conocido que las plantas acumulan níquel y como resultado la toma de níquel de los vegetales será importante. Los fumadores tienen un alto grado de exposición al níquel a través de sus pulmones.

Finalmente, el níquel puede ser encontrado en detergentes. Los humanos pueden ser expuestos al níquel al respirar el aire, beber agua, comer comida o fumar cigarrillos. El contacto de la piel con suelo contaminado por níquel o agua puede también resultar en la exposición al níquel. En pequeñas cantidades el níquel es esencial, pero cuando es tomado en muy altas cantidades este puede ser peligroso para la salud humana.

La toma de altas cantidades de níquel podrían tener las siguientes consecuencias:

- Elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata.
- Enfermedades y mareos después de la exposición al gas de níquel.
- Embolia de pulmón.
- Fallos respiratorios.
- Defectos de nacimiento.
- Asma y bronquitis crónica.
- Reacciones alérgicas como erupciones cutáneas, mayormente con joyas.
- Desórdenes del corazón.

1.7.2 Efectos ambientales del níquel

El níquel es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basuras. Este se depositará en el suelo o caerá después de reaccionar con las gotas de lluvia. Usualmente lleva un largo periodo de tiempo para que el níquel sea eliminado del aire. El níquel puede también terminar en la superficie del agua cuando es parte de las aguas residuales.

La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se absorberán por los sedimentos o partículas del suelo y llegará a inmovilizarse. En suelos ácidos, el níquel se une para llegar a ser más móvil y a menudo alcanza el agua subterránea.

No hay mucha más información disponible sobre los efectos del níquel sobre los organismos y los humanos. Sabemos que altas concentraciones de níquel en suelos arenosos puede claramente dañar a las plantas y altas concentraciones de níquel en aguas superficiales puede disminuir el rango de crecimiento de las algas. Los microorganismos pueden también sufrir una disminución del crecimiento debido a la presencia de níquel, pero ellos usualmente desarrollan resistencia al níquel.

Para los animales el níquel, es un elemento esencial en pequeñas cantidades. Pero el níquel no es sólo favorable como elemento esencial; puede ser también peligroso cuando se excede la máxima cantidad tolerable.

Esto puede causar varios tipos de cánceres en diferentes lugares de los cuerpos de los animales, mayormente en aquellos que viven cerca de refinerías. No es conocido que el níquel se acumule en plantas o animales. Como resultado el níquel no se biomagnifica en la cadena alimentaria (ATSDR, 2005).



Figura 1.15 Fotografía de un trozo de níquel en estado natural
(www.rdnatural.es).

1.8 Generalidades del cobre

El cobre es un metal rojizo que ocurre naturalmente en las rocas, el agua, los sedimentos y, en niveles bajos, el aire. Su concentración promedio en la corteza terrestre es aproximadamente 50 partes de cobre por millón de partes de suelo (ppm) o, expresado de otra manera, 50 gramos de cobre por 1,000,000 de gramos de suelo (1.8 onzas ó 0.11 libras de cobre por 2,220 libras de suelo). El cobre también ocurre naturalmente en todas las plantas y en los animales.

En bajas concentraciones en la dieta es un elemento esencial para todos los organismos, incluyendo a los seres humanos y otros animales. A niveles mucho más altos pueden ocurrir efectos tóxicos (www.lenntech.es/cu).

El cobre metálico puede ser moldeado fácilmente. El color rojizo de este elemento está de manifiesto en la moneda 1 centavo de los EE.UU., en cables eléctricos y en algunas cañerías de agua. También se encuentra en muchas mezclas de metales, llamadas aleaciones, como por ejemplo latón y bronce.

Existen muchos compuestos (sustancias formadas por dos o más sustancias químicas) de cobre. Estos incluyen a minerales que ocurren naturalmente como también a productos manufacturados. El compuesto de cobre que se usa más comúnmente es el sulfato de cobre. Muchos compuestos de cobre pueden ser reconocidos por su color azul-verdoso. El cobre es minado y procesado extensamente en los Estados Unidos y es usado principalmente por sí solo o en aleaciones en la manufactura de alambre, láminas de metal, cañerías y otros productos de metal.

Los compuestos de cobre se usan comúnmente en agricultura para tratar enfermedades de las plantas, por ejemplo hongos, o para el tratamiento de aguas y como preservativo para madera, cuero y telas.

1.8.1 Efectos del cobre sobre la salud

El cobre es una sustancia muy común que ocurre naturalmente y se extiende a través del ambiente a través de fenómenos naturales, los humanos usan ampliamente el cobre. Por ejemplo este es aplicado en industrias y en agricultura. La producción de cobre se ha incrementado en las últimas décadas y debido a esto las cantidades de cobre en el ambiente se ha expandido.

El cobre puede ser encontrado en muchas clases de comidas, en el agua potable y en el aire. Debido a que se absorbe una cantidad considerable de cobre cada día por la comida, bebiendo y respirando. La absorción del cobre es necesaria, porque el cobre es un elemento traza que es esencial para la salud de

los humanos. Aunque los humanos pueden manejar concentraciones de cobre proporcionalmente altas, mucho cobre puede también causar problemas de salud.

La mayoría de los compuestos del cobre se depositarán y se enlazarán tanto a los sedimentos del agua como a las partículas del suelo. Compuestos solubles del cobre forman la mayor amenaza para la salud humana. Usualmente compuestos del cobre solubles en agua ocurren en el ambiente después de liberarse a través de aplicaciones en la agricultura.

Las concentraciones del cobre en el aire son usualmente bastante bajas, así que la exposición al cobre por respiración es descartable. Pero gente que vive cerca de fundiciones que procesan el mineral cobre en metal pueden experimentar esta clase de exposición.

La gente que vive en casas que todavía tiene tuberías de cobre están expuestas a más altos niveles de cobre que la mayoría de la gente, porque el cobre es liberado en sus aguas a través de la corrosión de las tuberías. La exposición profesional al cobre puede ocurrir.

En el ambiente de trabajo el contacto con cobre puede llevar a coger gripe conocida como la fiebre del metal. Esta fiebre pasará después de dos días y es causada por una sobre sensibilidad.

Exposiciones de largo periodo al cobre pueden irritar la nariz, la boca y los ojos y causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una toma grande de cobre puede causar daño al hígado y los riñones, la enfermedad de Wilson e incluso la muerte. Si el cobre es cancerígeno no ha sido determinado aún.

Hay artículos científicos que indican una unión entre exposiciones de largo término a elevadas concentraciones de cobre y una disminución de la inteligencia en adolescentes.

1.8.2 Efectos ambientales del cobre

La producción mundial de cobre está todavía creciendo. Esto básicamente significa que más y más cobre termina en el medioambiente. Los ríos están depositando barro en sus orillas que están contaminados con cobre, debido al vertido de aguas residuales contaminadas con cobre. El cobre entra en el aire, mayoritariamente a través de la liberación durante la combustión de algún combustible.

El cobre en el aire permanecerá por un periodo de tiempo considerable, antes de depositarse cuando empieza a llover. Este terminará mayormente en los suelos, como resultado los suelos pueden también contener grandes cantidades de cobre después de que esté sea depositado desde el aire.

El cobre puede ser liberado en el medioambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales. Ejemplo de fuentes naturales son las tormentas de polvo, descomposición de la vegetación, incendios forestales y aerosoles marinos.

Anteriormente se han mencionado algunos ejemplos de actividades humanas que contribuyen a la liberación del cobre. Otros ejemplos son la minería, la producción de metal, la producción de madera y la producción de fertilizantes fosfatados.

El cobre es a menudo encontrado cerca de minas, asentamientos industriales, vertederos y lugares de residuos. Cuando el cobre termina en el suelo, éste es fuertemente atado a la materia orgánica y minerales. Como resultado este no viaja muy lejos antes de ser liberado y es difícil que entre en el agua subterránea. En el agua superficial el cobre puede viajar largas distancias, tanto suspendido sobre las partículas de lodos como iones libres.

El cobre no se rompe en el ambiente y por eso se puede acumular en plantas y animales cuando éste es encontrado en suelos. En suelos ricos en cobre sólo un número pequeño de plantas pueden vivir.

Por esta razón no hay diversidad de plantas cerca de las fábricas de cobres, debido al efecto del cobre sobre las plantas, es una seria amenaza para la producción en las granjas. El cobre puede seriamente influir en el proceso de ciertas tierras agrícolas, dependiendo de la acidez del suelo y la presencia de materia orgánica. A pesar de esto el estiércol que contiene cobre es todavía usado.

El cobre puede interrumpir la actividad en el suelo, su influencia negativa en la actividad de microorganismos y lombrices de tierra. La descomposición de la materia orgánica puede disminuir debido a esto.

Cuando los suelos de las granjas están contaminados con cobre, los animales pueden absorber concentraciones de cobre que dañan su salud. Principalmente las ovejas sufren un gran efecto por envenenamiento con cobre, debido a que los efectos del cobre se manifiestan a bajas concentraciones (ATSDR, 2004).

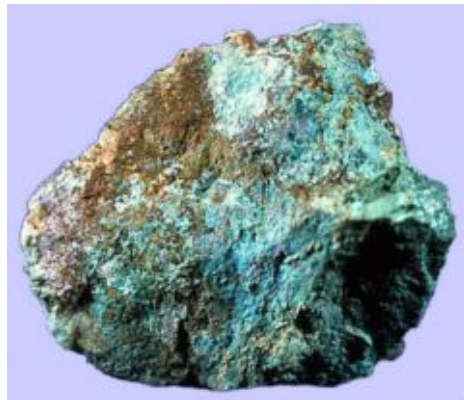


Figura 1.16 Fotografía de un trozo de cobre en estado natural
(www.perso.wanadoo.es/).

1.9 Trabajos previos

En el tema de la aplicación de los hidrogeles, recientemente se encontró que es posible remover algunos metales indeseables en el agua como por ejemplo el cobre usando hidrogeles de poliacrilamida (PAAm) y ácido maléico (AM) (Rojas y col., 2007).

Además, se han sintetizado hidrogeles de acrilamida (AAm)/AM y de ácido acrílico (AAc)/AM, con la finalidad de estudiar la absorción de Cu y Mg. Encontrándose que la absorción del metal depende de la naturaleza química de los monómeros utilizados en la síntesis y los grupos hidrófilos que contenga cada uno. En el mismo experimento, también se encontró que el hidrogel podría ser selectivo a cierto catión, ya que la cantidad de magnesio residual en la solución fue menor que el cobre (Bejarano y col., 2008).

Por otra parte, se ha encontrado que el grado de hinchamiento en los hidrogeles depende de la temperatura, del pH que tenga la solución y número de grupos hidrofílicos y en sí de la naturaleza de los compuestos que forman el polímero. Esto utilizando hidrogeles sintetizados con hidroxipropil celulosa (HPC) en conjunto con AAc y PAAm (García, 2009).

De igual forma, la cantidad de agente entrecruzante es una variable también de gran importancia en el grado de hinchamiento en los hidrogeles, ya que a menor cantidad de éste, mayor será el grado de hinchamiento del material (Castro, 2009).

El mismo Castro en el 2009 también aplicó los hidrogeles en la remoción de Pb (II). Resultando que el hidrogel de PAAm/HPC logra remover alrededor de un 50% peso del metal en solución acuosa, funcionando mejor en pH ácido que en neutro o alcalino.

El presente trabajo tiene como finalidad la aplicación de hidrogeles sintetizados con HPC/PAAm en una relación en peso de 25/75 respectivamente. Esto utilizando para el experimento soluciones patrón de 1000 ppm para Cu y para Ni. Además, las condiciones del experimento serán: soluciones a pH ácido (4), neutro (7) y básico (10) y cada una de las anteriores se tendrá a dos temperaturas diferente; 25 y 40°C. Estos con el fin de observar si se puede encontrar una correlación entre la adsorción del metal pesado y las temperaturas o el pH.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos y sustancias

Los reactivos que se utilizaron para llevar a cabo la síntesis de los hidrogeles son los siguientes:

- ✓ Acrilamida (AAM). 2-propenamida (C_3H_5NO), marca Aldrich con un 97% de pureza. Monómero para polimerizar. Polvo blanco con un peso molecular de 71.08 g/mol, su punto de ebullición es de 125°C a 25 mmHg y su punto de fusión es de 84°C. Soluble en agua y en solventes orgánicos.
- ✓ Hidroxipropil celulosa (HPC). Derivado de la celulosa, marca Aldrich con un peso mol de 10,000. La HPC es un polvo color blanco y de olor parecido al del azúcar. El peso molecular de la URC ($C_{36}H_{70}O_{19}$) es de 803.94 g/gmol. Es soluble en agua a menos de 45°C, y a más temperatura es insoluble, aunque soluble en solventes polares. Su densidad a 20°C es de 0.5 g/mL, y su viscosidad es de 150,000 – 700,000 cP. El grado de sustitución molar (MS) de la HPC usada fue de 3.6.
- ✓ Agua desionizada. Solvente para la reacción. Peso molecular 18.016 g/gmol, punto de ebullición 100°C y de fusión 0°C. Su densidad es de 1 g/mL.
- ✓ Persulfato de amonio (APS). Fabricante: Sigma–Aldrich, pureza: 98%. Iniciador de la polimerización de los acrilatos vía radicales libres. Fórmula $(NH_4)_2S_2O_8$, peso molecular 228.2 g/gmol. Debe almacenarse a una temperatura de 2 a 8°C, su densidad es de 1.98 g/mL. Sólido (polvo), color blanco e inodoro.

- ✓ Metilénbisacrilamida (MBA). Marca Aldrich, con una pureza de 99%. N,N'-metilénbis (2-propenamida), fórmula $C_7H_{10}O_2N_2$. Entrecruzante para el poli(ácido acrílico). Su peso fórmula es de 154.17 g/gmol, punto de fusión 185°C, densidad de 1.235 g/mL. Polvo blanco inodoro de estructura cristalina.

- ✓ Divinil sulfona (DVS). 1,1'-sulfonilbisetano ($C_4H_6O_2S$), marca Aldrich con un 97% de pureza. Entrecruzante específico para la HPC. La DVS es un líquido incoloro a amarillento de olor muy desagradable. Su peso molecular es de 118.15 g/gmol, su densidad es de 1.177 g/mL. Su punto de fusión es de -26°C, y el de ebullición de 234.3°C. Soluble en agua y en solventes polares. Debe mantenerse en refrigeración.

- ✓ Tetrametiletilendiamina (TEMED) ó 1,2 – bi(dimetilamino)etano, marca Sigma-Aldrich con un 99% de pureza. Líquido incoloro de olor un tanto desagradable. Este reactivo funciona principalmente como un co-catalizador para catalizar la formación de radicales libres del APS y hacer la reacción a bajas temperaturas, su fórmula es $C_6H_{16}N_2$. El peso molecular de la TEMED es 116.21 g/gmol. La densidad de la TEMED es 0.775 g/mL, el punto de fusión de ese compuesto es de -55°C, punto de ebullición de 120 a 122°C, flash point de 20°C y el índice de refracción es 1.4179.

- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH). Marca Aldrich reactivo American Chemical Society (A. C. S.), con una pureza mínima de 97%. Peso fórmula: 40.0 g/gmol. La NaOH viene en pequeñas pastillas de color blanco, se funde a 318°C. La sosa es soluble en agua, se usa disuelta en agua como solución buffer para llevar la mezcla de reacción al pH de 12 y catalizar el entrecruzamiento de los derivados de celulosa. Es un compuesto muy higroscópico.

- ✓ Soluciones estándar de cobre y níquel. Marca Accue Standard de 500 mL con una concentración de 1000 ppm para cada uno de los metales. Diluidas al 2% en ácido nítrico cada una.

2.2 Síntesis de los hidrogeles de HPC/AAm

La reacción se efectuó en un reactor de cuatro bocas, en una atmósfera inerte de nitrógeno y a una temperatura de $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Inicialmente, se cargaron 20 mL de agua destilada y se agregó 1g de HPC y se dejó disolver durante 15 horas aproximadamente para obtener una solución homogénea y libre de grumos.

Después de agregada la HPC, se añadieron 3 g de la AAm, ya que el gel se sintetizó bajo una relación en peso de HPC/AAm de 25/75. Por otra parte, en un vial con 8 mL de agua destilada se disolvieron 0.06 g de APS con 0.003 g de MBAm. De igual manera, en otro vial con 8 mL de agua destilada se disolvieron 0.06 g de TEMED. Una vez disueltas las soluciones en los viales, se inyectan al reactor. Inmediatamente después se inyectan 0.09 g de la DVS por separado y se inicia la polimerización a 40°C . Se le agrega una solución de NaOH 1.0 M hasta llegar a un pH de 12. Se deja reaccionar durante 1 hora con agitación constante.

Una vez que se observó que el agitador magnético estaba inmóvil, se vació la solución en una caja petri y se mete al horno a 40°C por una semana para secarlo con el fin de obtener una película delgada del hidrogel. Ya que se tienen las muestras secas, se enjuagan con agua desionizada y se vuelven a secar (Castro, 2009).



Figura 2.1 Sistema de reacción para la síntesis de hidrogeles de HPC/PAAm.

2.3 Preparación de las soluciones de Cu y Ni para la aplicación de los geles

En matraces de aforación de 250 mL se agregan 7.5 mL de solución estándar de Cu o Ni, ambos estándares tenían una concentración de 1000 ppm. Esto con el fin de obtener una concentración de 10 ppm del metal. Se aforaron las soluciones con agua desionizada hasta la marca y se le sumergió un agitador magnético. Una vez hecho esto, se dejó agitando durante 24 horas. Al cabo de este tiempo, se le tomó el pH y era de 4.

Para las soluciones a pH neutro, se utilizó el mismo procedimiento anterior, solo con la diferencia de que una vez que ya se tenía la solución aforada, se le agregaron 2 mL de solución de NaOH 1M con el fin de obtener el pH deseado, que fue de 7 y se dejó agitando durante todo un día.

En lo que concierne a las soluciones a pH 10, una vez aforadas con agua desionizada, se agregó solución de NaOH hasta alcanzar el pH requerido. Una vez que se tenían las soluciones a pH ácido, neutro y básico tanto de cobre como de níquel, se procedió a agregarles 1g de xerogel a cada uno en forma de pequeños cuadros de 1cm². Ya que la solución tenía el gel en su interior, empezaba a contar el tiempo.

A intervalos arbitrarios de tiempo, se tomaron alícuotas de 8 mL con el fin de analizarlas y saber la cantidad en ppm que se tenía del metal en cada muestra. Esto con el objetivo de aplicar los modelos de Langmuir y de Freundlich para describir la adsorción de los cationes por medio de los geles.

Todos los experimentos, tanto de las soluciones de cobre como de níquel a pH ácido y neutro, se llevaron a cabo en dos temperaturas: 25 y 40 °C. Lo anterior con el único propósito de evaluar el desempeño del hidrogel en diferentes condiciones.

Las muestras tomadas de cada una de las soluciones fueron analizadas por medio de la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica.

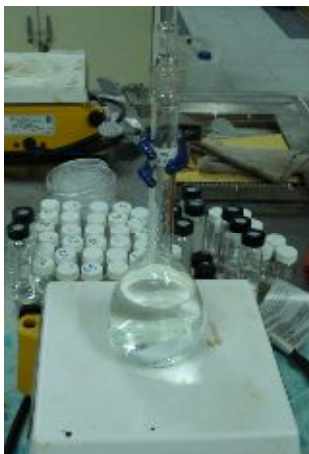


Figura 2.2 Soluciones de Cu y Ni para la aplicación de los geles.

2.4 Caracterizaciones realizadas en los hidrogeles obtenidos

2.4.1 Pruebas de hinchamiento

En lo que respecta al hinchamiento, cuando se expresa el contenido de agua en equilibrio de un gel es necesario indicar la temperatura a la cual se realiza la prueba y si la misma se efectúa en agua pura o en disoluciones salinas. La composición del hidrogel, así como su densidad de entrecruzamiento, condicionan el contenido de agua en el equilibrio y puede variarse modificando la composición de los comonómeros en la síntesis (Katime y col., 2004).

Los experimentos de la prueba de hinchamiento se realizaron a temperatura ambiente y a un pH neutro. Para esta prueba, se cortaron pastillas de xerogel de aproximadamente 1 cm^2 y se midió el espesor de cada una con la ayuda de un Vernier. Una vez cortado el xerogel, se pesó y se tomó ese dato como W_i , después, se pesó el vial con la muestra y se tomó como W_v .

A lo largo de la prueba de hinchamiento, a cada vial se le agregaron 1 mL de agua destilada y se pesaron a diferentes periodos de tiempo W_H , los cuales fueron cada 15 minutos durante la primera hora, cada hora durante las primeras 9 horas

de comenzada la prueba y cada 24 horas durante un lapso de 5 días. Cabe resaltar que en algunas muestras, el hinchamiento máximo se obtuvo hasta el tercer día después del inicio de la técnica.

El grado de hinchamiento de la película se llevó a cabo utilizando la relación de retención de agua máxima en el equilibrio dentro del hidrogel mediante la siguiente ecuación (Guilherme y col., 2005).

$$W_C(\%) = \frac{W_H - W_T}{W_i} \times 100 \quad (2.1)$$

Donde:

$W_C(\%)$ = grado de hinchamiento del gel.

W_H = Peso del gel húmedo

W_T = Peso del vial con el xerogel

W_i = Peso de xerogel

En la siguiente figura se muestra un ejemplo de la prueba de hinchamiento aplicada a los hidrogeles.



Figura 2.3 Prueba de hinchamiento aplicada a los hidrogeles de HPC/PAAm.

Tanto el hinchamiento en el gel como el volumen del mismo dependen de la cantidad de agua absorbida por el hidrogel; todo aquello que provoque cambios en el contenido en volumen afectará, por tanto, la estabilidad dimensional del gel.

Esta prueba se emplea con el fin de conocer la capacidad de absorción de líquido que tiene el hidrogel obtenido y determinar a cual modelo de absorción se ajusta mejor, si al modelo de Fick o al modelo de Schott. Esto con el objetivo de aplicarlo después a la absorción de los cationes metálicos.

2.4.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) constituye una técnica espectroscópica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja. Aunque esta comprende longitudes de onda entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre $4000-300\text{cm}^{-1}$ es la más empleada desde un punto de vista práctico.

Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR que puede asociarse a variaciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación.

Esta técnica es una herramienta muy útil para identificar la presencia de ciertos grupos funcionales en una molécula con enlaces químicos específicos, los cuales tienen una banda de absorción de energía única (Li y Renbi, 2002).

Se obtiene un espectro de absorción colocando una muestra en el paso de un rayo de luz y midiendo la opacidad de las muestras como función de la frecuencia de luz. Esta técnica se realizó en un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One. El análisis se realizó con la ayuda del accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con una punta de diamante con un total de 12 barridos.

Esta técnica se llevó a cabo con el fin de observar los grupos funcionales representativos de los monómeros usados en la síntesis del hidrogel de HPC/PAAm.



Figura 2.4 Espectrofotómetro marca Perkin-Elmer Spectrum One.

2.4.3 Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)

La Espectroscopía de Absorción Atómica (AA) es un método que se utiliza comúnmente para determinar los átomos que componen un analito determinado. Esta técnica usa la adsorción de la luz para medir la concentración de la fase gaseosa de átomos. Ya que la mayoría de las muestras son sólidas o líquidas, los átomos o iones de los analitos deben ser vaporizados a la flama o en un horno de grafito (Havey, 2000).

Los átomos adsorben luz visible o ultravioleta y hacen transiciones a niveles de energía más altos. La concentración del analito es determinada por la cantidad de adsorción. Aplicando la ley de Beer-Lambert directamente en la AA es difícil debido a la eficiencia de la atomización de la muestra de la matriz y a la no-uniformidad de la concentración, y a la longitud de la trayectoria de los átomos del analito (en el horno de grafito de técnica de AA).

Las mediciones de concentración son generalmente determinadas de una curva de calibración, después de haber calibrado el aparato con los estándares de concentración conocida.

El propósito de usar esta técnica es el de medir cuantitativamente el Cu y el Ni en las soluciones preparadas a diferentes intervalos de tiempo con el objetivo de evaluar la cinética de absorción de los cationes mediante los geles. Esta caracterización se efectuó en un espectrofotómetro marca GBC modelo 932AA con utilización de una lámpara de cobre y níquel para su realización.



Figura 2.5 Espectrofotómetro marca GBC 932AA.

2.4.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que se emplea para estudiar qué ocurre cuando un polímero es calentado. Esta técnica se utiliza para analizar lo que se conoce como las transiciones térmicas de un polímero. Estas transiciones son cambios que tienen lugar en un polímero cuando es calentado. La fusión de un polímero cristalino es un ejemplo. La transición vítrea es también una transición térmica.

En los polímeros amorfos la T_g es la única transición que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte en los muy cristalinos la T_g es difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero. Los procesos de fusión/cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura del pico de fusión y cuantitativa sobre la cristalinidad del polímero.

En esta técnica, la muestra y los materiales de referencia están sujetos a un cambio de temperatura programado con precisión, es decir, se suministra calor a la muestra para mantener la misma temperatura que el bloque de referencia. En este caso, se monitorea la cantidad de calor necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o la temperatura.

Los análisis se llevaron a cabo en un calorímetro marca Perkin-Elmer DSC-PYRIS 1. El calibrado se realizó con indio ($T_f=429.75$ °K, $\Delta H_f=3.267$ kJ/mol). Las calorimetrías se registraron a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ para el enfriamiento. Se utilizaron de 5-10 mg de hidrogel depositados en cápsulas de aluminio.



Figura 2.6 Equipo de DSC marca Perkin-Elmer PYRIS 1.

2.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Análisis Elemental

La morfología de los polímeros, especialmente su superficie puede ser investigada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica es útil para determinar las estructuras cristalinas, morfología de los polímeros y de fracturas, estructuras en perfiles y películas, también estudia las inclusiones, aglomerados y huecos en matrices poliméricas.

En cada la estrategia de exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras. El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los

electrones secundarios que se generan de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de mapeo.

La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para proporcionar las imágenes topográficas.

En el SEM el metalizado de las muestras poliméricas es indispensable y su función, además de hacer conductiva la superficie, es eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica. Normalmente, el metal utilizado es oro en una atmósfera ionizante de argón.

Con esta técnica se realizó con el fin observar a través de una micrografía la capa superficial de los hidrogeles así como también posibles fracturas o grietas que tenga el material. El equipo utilizado para la caracterización de las muestras fue un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM-5900 (ver Figura 2.7), operando con un voltaje de 50 kV, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro con un espesor de 50 μm .



Figura 2.7 Equipo de SEM marca JEOL JSM-5900.

Cabe mencionar que la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido se realizó en dos lugares diferentes; en el Centro de Física Aplicada y Tecnología avanzada (CFATA) en Querétaro y también en la Universidad de Texas en San Antonio (UTSA). El equipo usado en la UTSA fue el microscopio HITACHI STEM S-5500 con un detector STEM de campo brillante y campo oscuro con un detector elemental marca Bruker X Flash 4010.



Figura 2.8 Equipo de STEM marca HITACHI S-5500.

El mencionado análisis elemental se realizó a la muestras con la ayuda del mismo microscopio electrónico con el detector elemental marca Bruker X Flash mencionado anteriormente integrado dentro del mismo microscopio electrónico.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Aplicación de los geles en soluciones con cobre y níquel.

Para la preparación de las soluciones de cobre y níquel disueltos se agregaron 7.5 ml de la solución estándar o patrón de cada metal. Esto a su vez hecho por separado, es decir, se prepararon soluciones con níquel solamente y otras conteniendo solo cobre.

Las soluciones preparadas de cada uno de los metales a los diferentes pH (4, 7 y 10), se disolvieron por un periodo de 24 horas, con la finalidad de tener una mezcla homogénea en cuanto a la concentración del metal en la solución, la concentración usada fue de 10 ppm de cobre y níquel respectivamente (Minamisawa y col., 2004).

Como detalle importante, se checó el pH de la solución estándar en su estado natural y se observó que era cero, ya que los solventes utilizados en el patrón eran agua y HNO_3 . Para hacer la corrección de pH de la solución a la que se habían de aplicar los geles se utilizó solución de NaOH 1M.

Un ejemplo de las soluciones preparadas se encuentra en la figura 3.1, la cual ilustra tanto una solución de níquel como una de cobre.

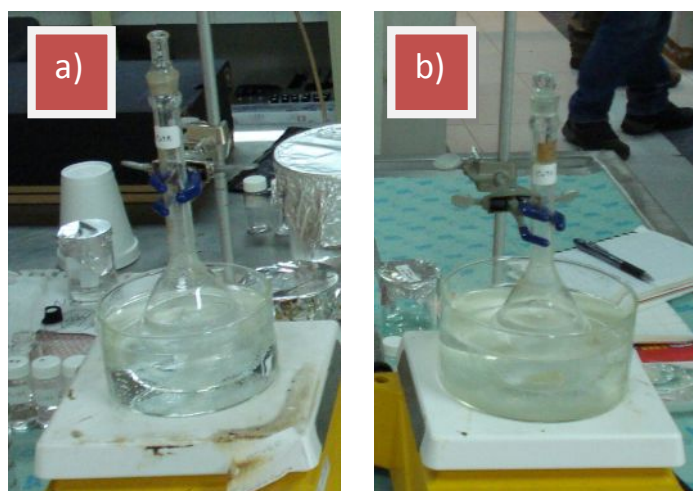


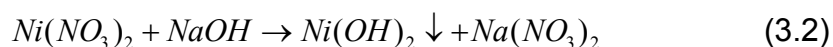
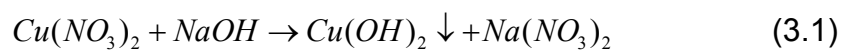
Figura 3.1 Soluciones preparadas de: a) cobre y b) níquel.

Una vez que se obtuvieron las soluciones al pH deseado, se calentó mediante baño María las soluciones a 40°C, ya que 22°C era la temperatura ambiente.

Por otra parte, al realizar la preparación de las muestras a pH 10 tanto para cobre como para níquel, se registró un hecho especial. Se observó que después de unos breves momentos en agitación, había un precipitado en la parte superficial de la solución.

En la figura 3.2 se observa claramente este fenómeno. Este hecho ocurrió tanto en cobre como en níquel por lo que los experimentos a pH 10 quedaron descartados.

La explicación para el fenómeno descrito anteriormente, se atribuye a que a en un medio alcalino, el estándar sufre una reacción de doble sustitución al adicionarse la solución de NaOH. La cual se muestra a continuación.



Al realizarse el intercambio catiónico, los hidróxido de cobre (azul-verdoso) y de níquel (amarillento) precipitaron permaneciendo en la superficie de la solución y adhiriéndose a la pared del matraz.

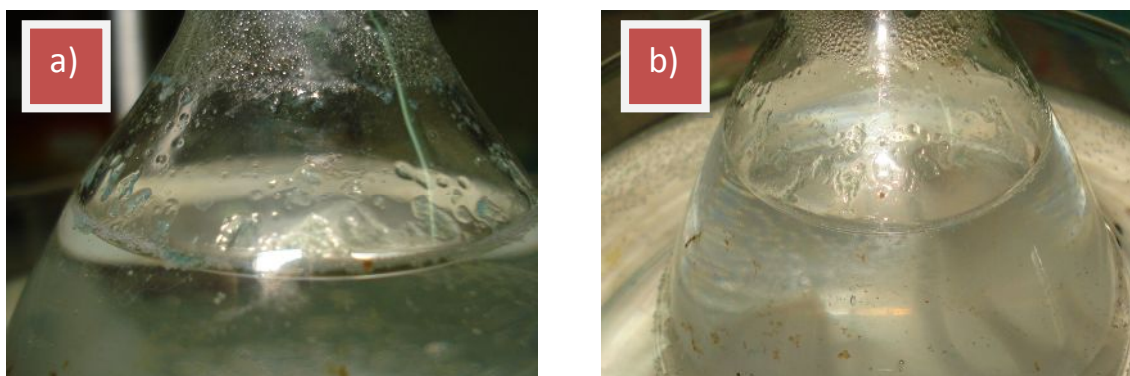


Figura 3.2 Precipitados de: a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y b) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en soluciones a pH 10.

En lo referente a los experimentos realizados durante el presente trabajo. El esquema mostrado en la figura 3.3 tiene el propósito de ilustrar el sistema de experimentación bajo el cual se estuvo trabajando.

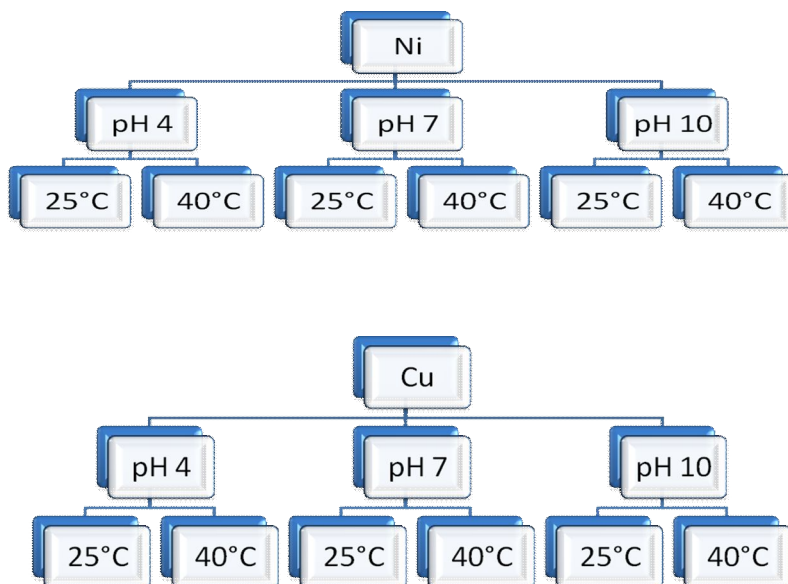


Figura 3.3 Esquema de las preparaciones para la adsorción de Cu y Ni.

Una vez realizada la aplicación de los gels con ambos metales, se secaron en horno a 40°C durante cinco días. En la figura 3.4 queda manifiesto casi con seguridad que el hidrogel adsorbió un compuesto con el ión Cu (II) y con Ni (II), en este caso se trata del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente.

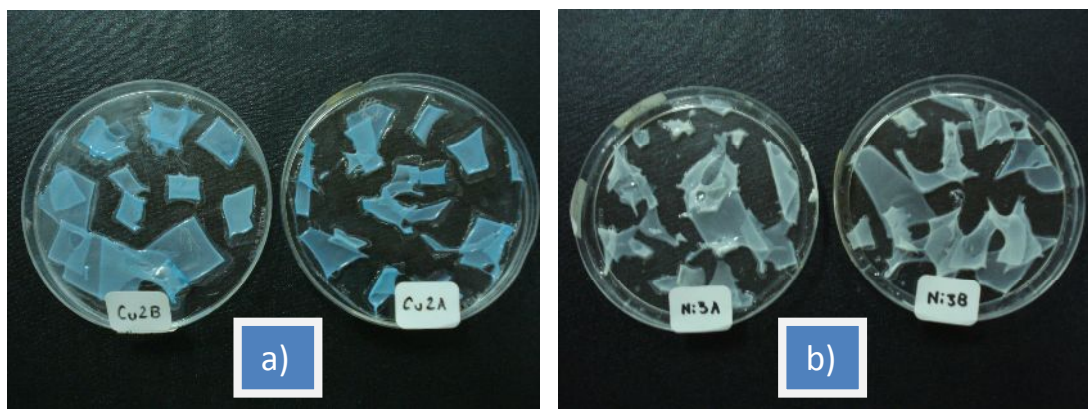


Figura 3.4 Adsorción de: a) cobre y b) níquel mediante los gels de HPC/PAAm.

Esto debido a la coloración presentada, los geles aplicados en cobre presentaron un color azulado mientras que aquellos aplicados en níquel tenían una apariencia verdosa-amarillenta.

3.2 Caracterización de los hidrogeles

Una vez que se llevaron a efecto los procesos de síntesis y aplicación de los geles, a diferentes pH y diferentes temperaturas, se procedió a realizar la caracterización fisicoquímica de los mismos. Esto con la finalidad de evaluar el desempeño de los materiales sintetizados.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de hinchamiento, de la espectroscopia infrarroja, de la espectroscopia de absorción atómica, de análisis calorimétricos, de microscopia electrónica de barrido y del análisis elemental.

Las caracterizaciones antes mencionadas dejaron manifiesto que los materiales sintetizados cumplen con la función de ser hidrogeles con gran capacidad de absorción de solución metálica.

3.2.1 Pruebas de hinchamiento

Dentro de los biomateriales los polímeros hidrofílicos (hidrogeles) desempeñan un papel muy importante. Estos materiales con características blandas y porosas. Tienen la capacidad de absorber grandes cantidades de agua, hinchándose hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento (Escobar y col., 2000).

Como el hidrogel lo constituye básicamente una red entrecruzada, durante el hinchamiento, la superficie que separa al disolvente puro de la mezcla polímero/disolvente actúa como una membrana permeable al disolvente. Conforme el disolvente penetra en la red macromolecular aparece en ésta una tensión de origen elástico-retráctil que se opone todo el tiempo a dicho proceso.

La tensión inicialmente nula, aumenta de manera paralela al grado de solvatación de la red, ya que conforme el disolvente se integra a la red, ésta se ha

de estirar en mayor grado. Es evidente que, por lo tanto, que en estos sistemas existen dos fuerzas distintas: una de origen químico y otra de origen físico. Mientras la primera favorece la solvatación la segunda tiende a impedirla (Katime y col., 2004).

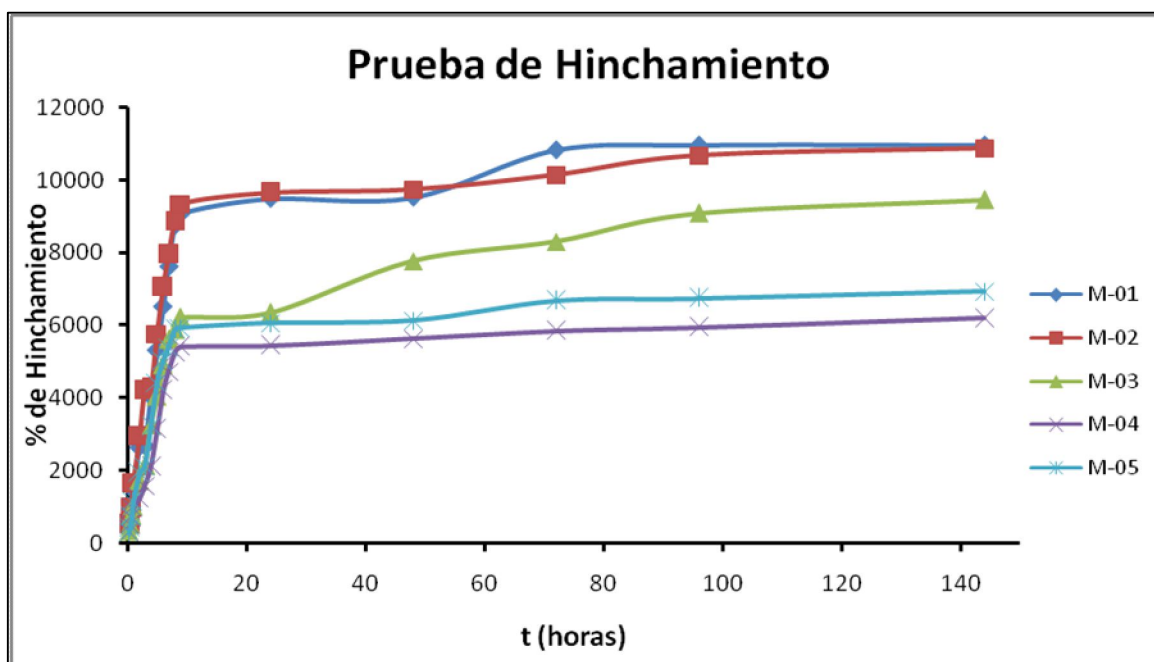


Figura 3.5 Porcentaje de absorción de agua en los hidrogeles de HPC/PAAm.

Las pruebas de hinchamiento se efectuaron a 25°C y a pH neutro. Al agregar una muestra de hidrogel de 1cm² dentro de un vial previamente tarado, se empezó a tomar el tiempo y se pesó el gel a ciertos intervalos durante varios días. En la figura 3.5 se observan los porcentajes de hinchamiento calculados para los hidrogeles de HPC/PAAm con 25% en peso de HPC y 75% de PAAm.

Respecto a la figura 3.5 se observa que fundamentalmente durante las primeras horas de la prueba de hinchamiento, las cinco muestras que se tomaron como representativas absorben la mayor cantidad de agua. Esto debido a que durante ese tiempo las cadenas poliméricas tienen gran capacidad de absorción de solvente ya que pueden sufrir un mayor reacomodo interior para dar cabida a las moléculas de agua.

Caso contrario cuando ya han pasado alrededor de 24 horas de pruebas que poco a poco empieza la saturación de la red tridimensional y por consecuencia el equilibrio entre las fuerzas de solvatación y la resistencia macromolecular al estiramiento.

Dentro de los aspectos relevantes de la gráfica anterior, se observa además que los hidrogeles que más absorbieron tienen un porcentaje de hinchamiento muy alto, de alrededor de 11050%, lo que significa que los geles tienen la capacidad de absorber más de hasta 110 veces su peso en agua lo que es ampliamente notorio.



Figura 3.6 Hidrogel totalmente hinchado al equilibrio.

Para evidenciar lo anterior, se muestra la figura 3.6 donde se observa claramente un hidrogel totalmente hinchado al final de los días de realización de la prueba.

Con los mismos datos de la prueba de hinchamiento se obtuvo lo que se conoce como el porcentaje de agua en peso (Katime y col., 2004). El resultado obtenido es que los hidrogeles aproximadamente tienen un porcentaje de absorción de 99.09%, lo cual los ubica dentro de la clasificación que se tiene en literatura en el rango de muy alto ya que esta categoría es de 90-99.5% de absorción de agua, solo por debajo de los hidrogeles superdesecantes que tienen un rango mayor de 99.5%.

3.2.1.1 Cinética de hinchamiento

Dentro de este análisis lo que se busca es modelar o describir el proceso de hinchamiento del hidrogel mediante una ecuación, ya sea mediante una de primer orden (Método de Fick) o de segundo orden el cual es el método propuesto por Schott (Schott, 1992).

Los cálculos se realizaron utilizando las ecuaciones 1.5 y 1.6 (Fick y Schott respectivamente). A continuación se muestra la tabla 3.1 que resume los parámetros encontrados para ambos métodos, así como el coeficiente de correlación.

Tabla 3.1 Cinética de hinchamiento de los geles HPC/PAAm a 25°C y pH 7.

Muestra	Modelo de Fick			Modelo de Schott		
	n	k	Coefficiente de correlación	A	B	Coefficiente de correlación
M-01	0.5196	0.01717329	0.8327	44.654	0.121	0.997
M-02	0.4301	0.03658928	0.7645	37.286	0.1759	0.9991
M-03	0.5278	0.0143386	0.8685	63.252	0.1272	0.9957
M-04	0.4811	0.02418555	0.8231	47.102	0.1495	0.9971
M-05	0.4846	0.02364367	0.7886	40.205	0.1446	0.9978

Se observa en la tabla anterior que el valor de “ n ” no es 0.5 por lo que se dice que la difusión dentro del hidrogel es del tipo anómalo (Martínez y col., 2007). Esto quiere decir que tiene una desviación con respecto a la ley de Fick. Además, en el coeficiente de correlación se observa de manera precisa que los datos de hinchamiento no son adecuadamente modelados por esta ecuación.

Por otra parte, se aplicó el método de segundo orden, el cual es un método teórico propuesto para describir el hinchamiento en las películas poliméricas rígidas, ya que a grandes hinchamientos el espesor de la película obviamente no permanece constante y el primer orden no permanece (Escobar y col., 2000).

Los resultados arrojados del método demuestra según la tabla 3.1 que este sistema es el que mejor describe la relajación de las cadenas poliméricas en las pruebas de hinchamiento realizadas a los hidrogeles estando por encima del 99% los coeficientes de correlación en las cinco muestras.

3.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis de espectroscopía de infrarrojo se hicieron con el propósito de observar los diferentes monómeros (HPC y PAAm) utilizados para la síntesis de los hidrogeles superabsorbentes.

Los resultados obtenidos antes del hinchamiento por medio de esta caracterización, se muestran en la figura 3.7, en la cual se observan las bandas de absorción infrarroja de los principales grupos funcionales del gel como la banda de estiramiento simétrico NH a 3418 cm^{-1} , la cual es atribuible a la poliacrilamida.

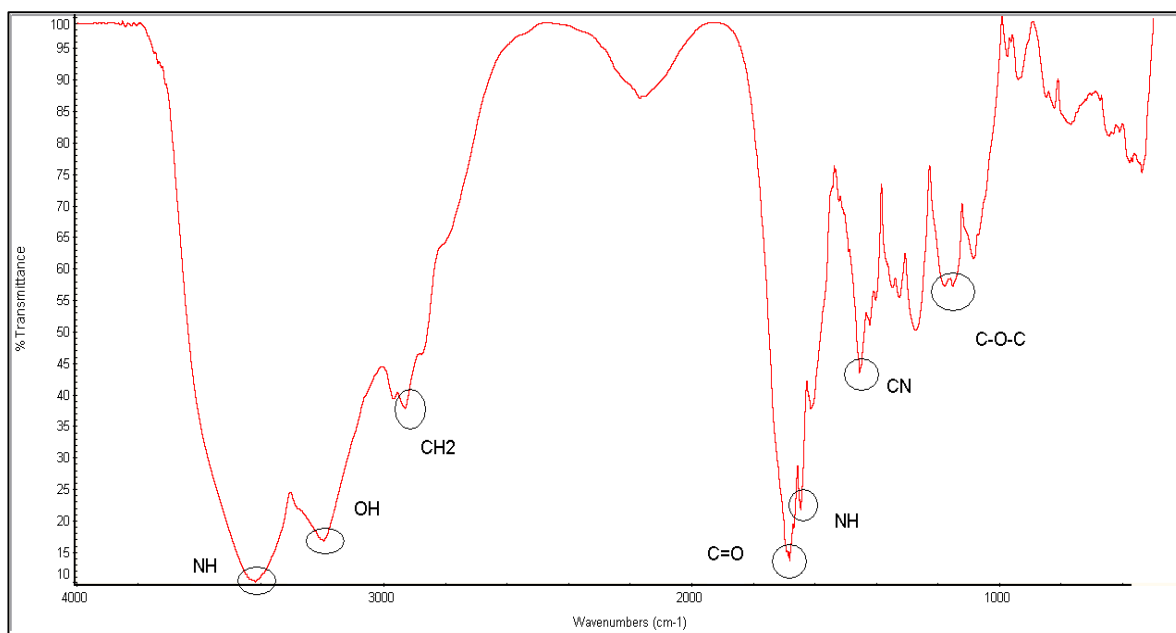


Figura 3.7 Espectro IR del xerogel de HPC/PAAm con relación 25/75 peso.

Además, se observa una banda de estiramiento OH a 3196.61 cm^{-1} atribuible a la hidroxipropil celulosa (Mark, 1999). Cabe mencionar que los dos picos anteriores son de alta intensidad, caso contrario la banda de estiramiento

asimétrico CH₂ localizada a 2932.7 cm⁻¹ atribuible a los grupos metileno de la HPC según la literatura encontrada de este compuesto (Mark, 1999).

Asimismo, se observó una banda de alta intensidad de un estiramiento C=O a 1683 cm⁻¹ la cual confirma la presencia de la AAm utilizada en la síntesis polimérica.

De igual forma, se presentó otro pico a 1645.8 cm⁻¹ que se atribuye a una flexión N-H de la PAAm, la banda a 1455.7 cm⁻¹ es de un estiramiento C-N de la AAm, a 1326.2 cm⁻¹ hay un pequeño pico atribuible a la deformación anular del CH-OH de la HPC. Por último, se observa un estiramiento asimétrico C-O-C el cual se otorga al derivado de celulosa utilizado a 1152.4 cm⁻¹.

Una vez analizado el espectro anterior es factible decir que la síntesis del xerogel de HPC/PAAm se llevó a cabo de buena forma, dados los resultados de IR, ya que se constató ampliamente la presencia de ambos monómeros en la figura anterior.

También se puede decir que gracias a una síntesis adecuada, se tuvo un buen entrecruzamiento, lo que se comprobó notoriamente en los resultados de la prueba de hinchamiento.

Por otra parte es necesario decir que estos resultados de IR son muy similares a trabajos anteriores a este, en lo que se utilizaron los mismos materiales de síntesis en xerogeles (Castro, 2009 y García, 2009).

3.2.3 Espectroscopia de absorción atómica (AA)

La realización de las pruebas de absorción atómica a las muestras de las soluciones de Cu y Ni, tanto a pH 4 como a pH 7 a las temperatura de 25 y 40 °C, fue con la finalidad de determinar la cantidad de metal adsorbida en el hidrogel de HPC/PAAm.

Las soluciones se prepararon a una concentración de 10 ppm de cada metal pesado mencionado anteriormente, se mezcló durante algunas horas, se

establecieron las condiciones del experimento en pH y temperatura, se añadió 1 gramo de muestra de hidrogel absorbente, se tomaron alícuotas de 10 ml y se analizaron con un espectrofotómetro de absorción atómica.

En la tabla 3.2 se muestran las claves para las condiciones dadas para el experimento en cuanto al pH y la temperatura utilizada se refieren. Con estas claves se seguirán los cálculos posteriores.

Tabla 3.2 Claves de las soluciones utilizadas en el experimento.

Clave	Condiciones
Cu1A	Cobre pH= 4 T=25°C
Cu1B	Cobre pH= 4 T=40°C
Cu2A	Cobre pH=7 T=25°C
Cu2B	Cobre pH=7 T=40°C
Ni1A	Níquel pH= 4 T=25°C
Ni1B	Níquel pH= 4 T=40°C
Ni2A	Níquel pH=7 T=25°C
Ni2B	Níquel pH=7 T=40°C

Con los datos obtenidos se probaron los modelos cinéticos de adsorción de Freundlich y Langmuir (Zhang y Renbi, 2003).

Las isothermas de equilibrio son usadas para determinar la capacidad bioabsorbente para iones metálicos. Las relaciones entre la cantidad adsorbida del metal y la concentración metálica remanente en la solución se describen por una isoterma (Paulino y col., 2007).

En seguida se describen las ecuaciones que describen los modelos cinéticos de adsorción de Langmuir y de Freundlich.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKc} \quad (3.3)$$

$$q = kc^{1/n} \quad (3.4)$$

Donde q es la cantidad adsorbida del metal (mol/g), c es la cantidad residual del soluto en la solución (M), K es la constante de equilibrio de adsorción (L/mol), b es la máxima capacidad de adsorción, y k y $1/n$ son valores arbitrarios.

En la figuras 3.8 y 3.9 se muestran los resultados obtenidos para las soluciones de Cobre aplicándoles los modelos descritos anteriormente.

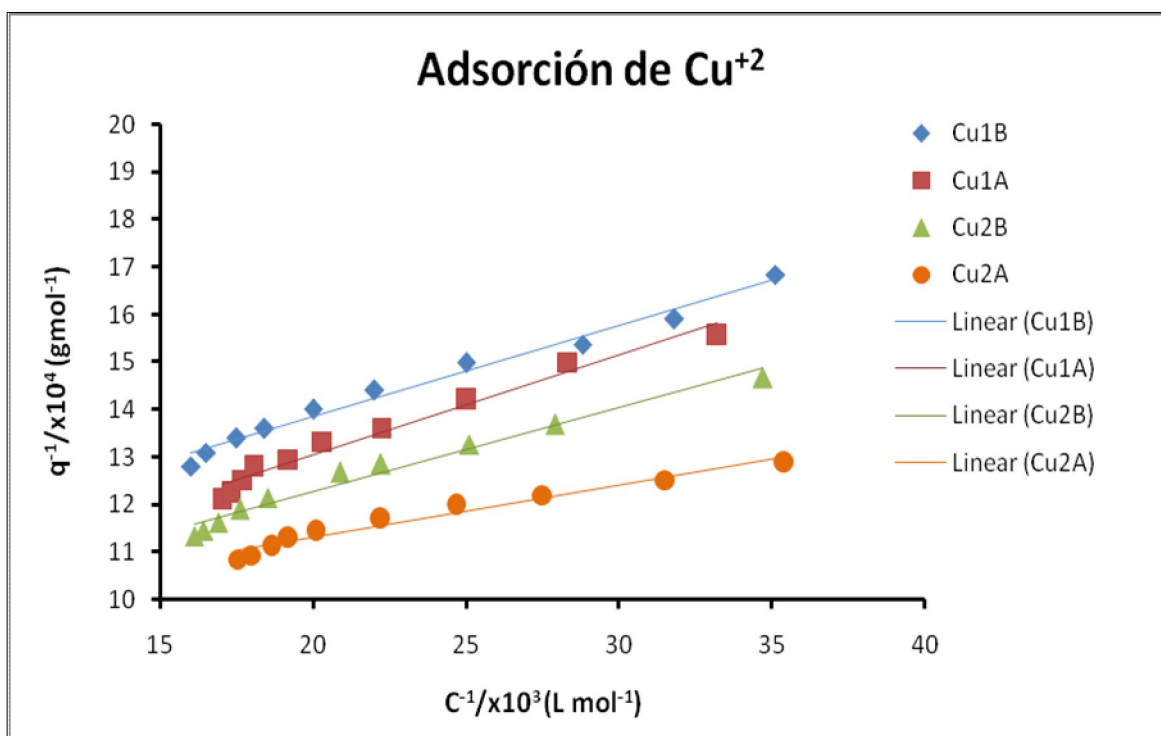


Figura 3.8 Isotermas de Langmuir aplicadas a las soluciones de Cu.

A continuación se presenta la tabla 3.3 que resume los parámetros específicos de los modelos utilizados en el presente proyecto primeramente para el cobre.

Tabla 3.3 Parámetros de adsorción de Cu con modelos de Freundlich y Langmuir.

Solución	Modelo de Adsorción					
	Langmuir			Freundlich		
	K [L/mol]	b [mol/g]	R^2	k	$1/n$	R^2
Cu1A	42.0190×10^4	1.133×10^{-5}	0.970	2.87×10^{-4}	2.7322	0.982
Cu1B	52.0781×10^4	1.000×10^{-5}	0.983	1.63×10^{-4}	3.1746	0.988
Cu2A	83.7339×10^4	1.095×10^{-5}	0.964	8.21×10^{-5}	4.2918	0.981
Cu2B	49.6306×10^4	1.144×10^{-5}	0.974	2.07×10^{-4}	3.0581	0.989

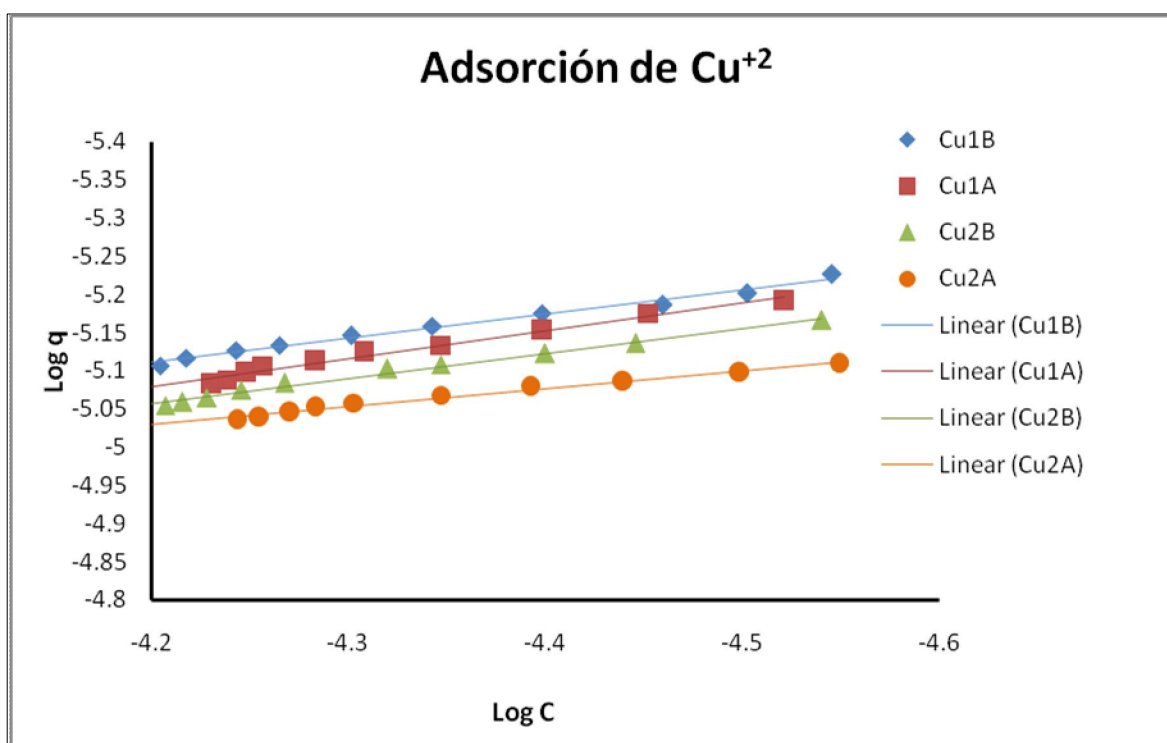


Figura 3.9 Isotermas de Freundlich aplicadas a las soluciones de Cu.

Por los resultados de la tabla 3.3, se observa claramente que los datos obtenidos por medio de la técnica de absorción atómica para el cobre son adecuadamente modelados mediante las isotermas propuestas.

Además, la cantidad adsorbida de cobre (II) es mayor en el pH ácido que en el neutro y tiene un mejor desempeño a la temperatura alta del experimento. Esto indica la sensibilidad al pH de la solución de los geles lo que se atribuye a que las cadenas de un gel obtenido a pH alcalino (12) funcionan mejor en un medio ácido (Katime y col., 2004).

Por otra parte, el gel resulta ser termohinchable, es decir, que se logra estimular la red macromolecular al incrementarse la temperatura del sistema, lo cual provoca un reblandecimiento en las cadenas del hidrogel logrando una mayor captación de agua (Katime y col., 2005).

Es necesario decir que se observa una tendencia a adsorber rápidamente el ión metálico pero conforme transcurre el experimento se hace asintótico la adsorción lo cual es señal de que el polímero va llegando al equilibrio. Asimismo, se muestran los gráficos 3.10 y 3.11 obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos de adsorción al níquel.

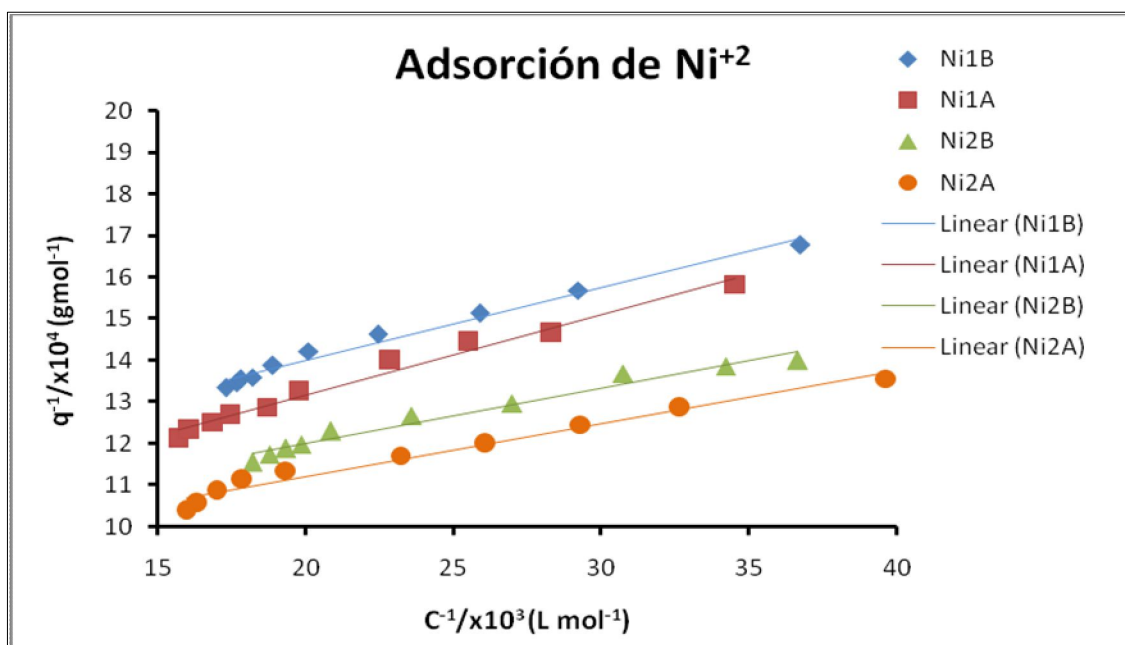


Figura 3.10 Isothermas de Langmuir aplicadas a las soluciones de Ni.

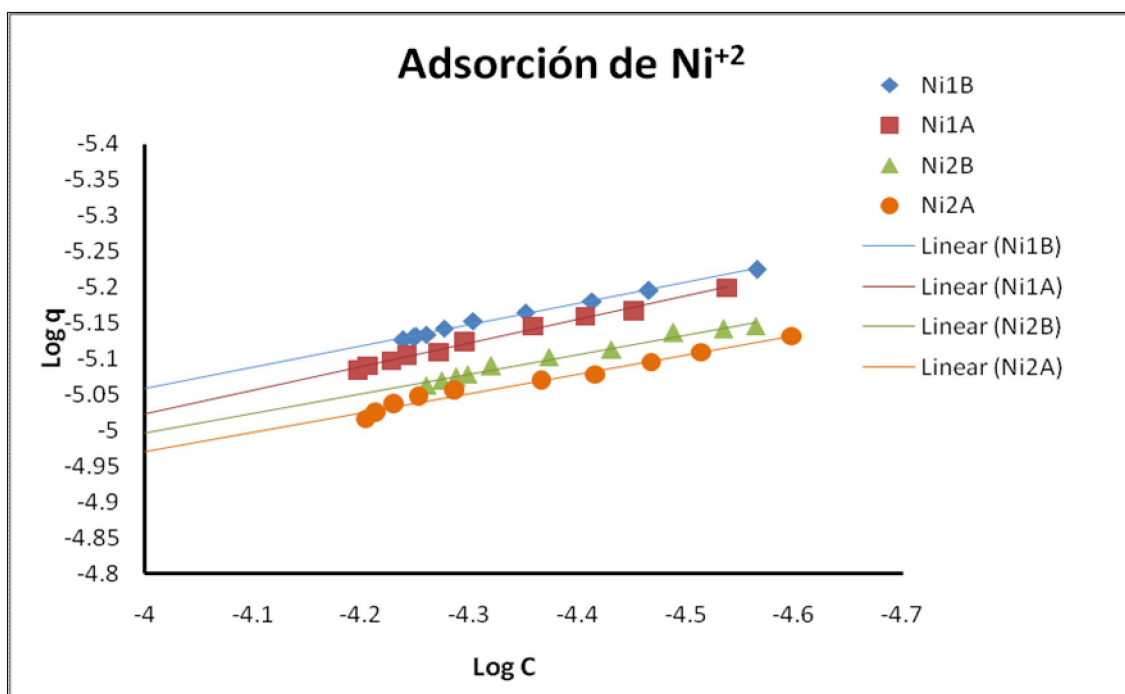


Figura 3.11 Isotermas de Freundlich aplicadas a las soluciones de Ni.

Tabla 3.4 Parámetros de adsorción de Ni con modelos de Freundlich y Langmuir.

Solución	Modelo de Adsorción					
	Langmuir			Freundlich		
	$K [L/mol]$	$b [mol/g]$	R^2	k	$1/n$	R^2
Ni1A	47.8611×10^4	1.077×10^{-5}	0.982	1.99×10^{-4}	3.0303	0.992
Ni1B	60.0051×10^4	9.523×10^{-6}	0.983	1.35×10^{-4}	3.3783	0.994
Ni2A	65.7618×10^4	1.152×10^{-6}	0.973	1.29×10^{-4}	3.7174	0.981
Ni2B	74.2424×10^4	1.069×10^{-5}	0.968	1.25×10^{-4}	3.633	0.983

Analizando los resultados en la tabla 3.4 obtenidos para los modelos aplicados al níquel, se observa inicialmente que los valores del coeficiente de

correlación es muy alto para ambas isothermas, mayor de 95%, por esta razón ambos modelos son adecuados. De igual forma, se nota la misma tendencia de los datos en las gráficas, es decir, que al principio del análisis se adsorbe la mayor cantidad de metal pesado, en este caso níquel (II) y conforme transcurre el experimento se hace muy lenta la captación del metal mediante el hidrogel.

Se realizaron algunos cálculos y se obtuvo que el hidrogel remueve o adsorbe el 52.24% del níquel total de la solución y un 51.09% de cobre total disperso en la solución. Los valores anteriores se refieren a las condiciones pH 4 y $T=40^{\circ}\text{C}$, que fue donde más adsorbió para ambos metales. Estos valores son aceptables comparados con trabajos anteriores utilizando el mismo hidrogel de HPC/PAAm pero con soluciones de Pb (II) (Castro, 2009).

Los resultados obtenidos demuestran que el hidrogel tiene un buen desempeño en ambos medios, tanto ácido como neutro, pero ligeramente más en el ácido. Por otro lado, estos hidrogeles no son selectivos al catión metálico a comparación de trabajos anteriores sino que adsorben ya sea cobre o níquel indistintamente (Bejarano y col., 2008).

3.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La obtención de la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual es la temperatura en donde el polímero comienza a tener el primer movimiento molecular significativo debido al calentamiento, fue gracias al uso de la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

Los hidrogeles de HPC y PAAm fueron sometidos a este análisis y por medio del termograma mostrado en la figura 3.12 se muestra los resultados de esta prueba realizada con el fin de obtener la temperatura de reblandecimiento de las cadenas poliméricas del hidrogel.

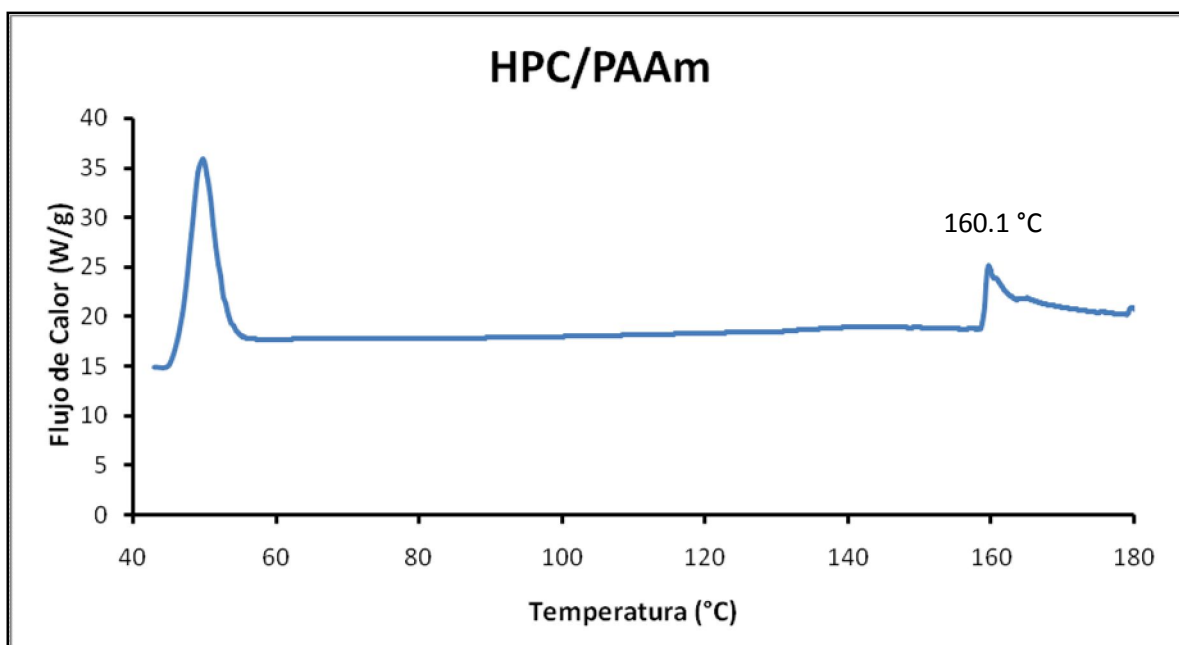


Figura 3.12 Termograma de la muestra de hidrogel HPC/PAAm (25/75) % peso.

Lo que se puede observar en la figura anterior es una T_g en forma apreciable a 160.1°C que se puede atribuir a la poliacrilamida, ya que se encuentra en el rango descrito en la literatura de 165°C (Brandrup, 1999). Aunque cabe mencionar que se ha observado la T_g de la HPC en rangos de $20\text{-}30^\circ\text{C}$ según otros autores, pero en este caso tal vez no se observó por la velocidad del análisis de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (García 2009).

Por otra parte, dado el termograma es posible decir que al haber solo una transición, en el hidrogel se tiene una sola fase aunque se utilizaron dos monómeros, teniendo por ende un buen entrecruzamiento de los reactivos utilizados.

Además, según otros autores es difícil apreciar la temperatura de transición vítrea de la HPC usando esta técnica debido a la baja sensibilidad del DSC a la cristalinidad y sería mejor usar otros métodos como el DSC de temperatura modulada o una reometría oscilatoria (Gómez-Carracedo y col., 2003).

3.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Análisis Elemental

Mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido se observó la superficie del xerogel antes y después de la adsorción de los metales pesados en soluciones acuosas.

Las figura 3.13 muestra el xerogel de HPC/PAAM, en la cual se tiene estructuras lamelares del derivado de celulosa (líneas) y que reafirman el ordenamiento de las cadenas y por lo tanto la alta cristalinidad del mismo.

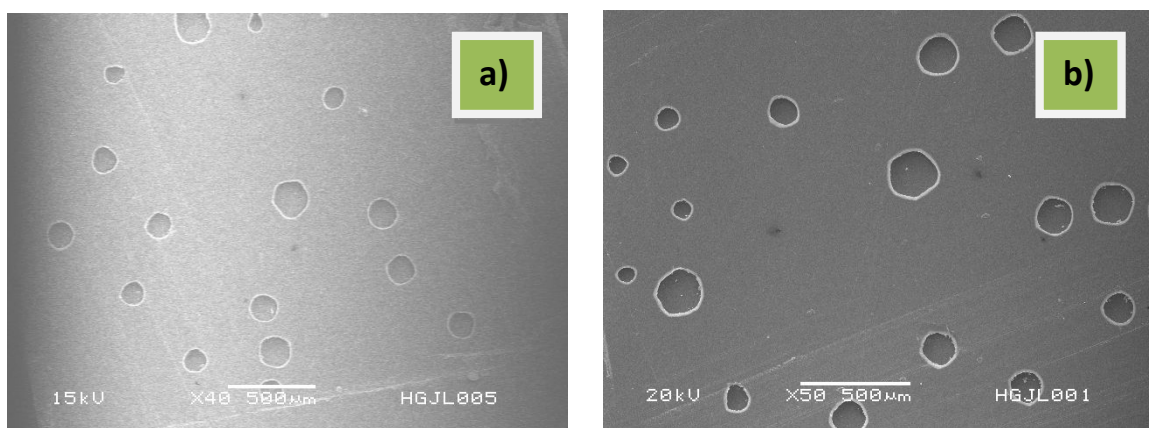


Figura 3.13 Micrografías SEM de la superficie del xerogel: a) 40X y b) 50X.

En la figura anterior se observar como líneas blancas que son atribuidas a la matriz reticulada producida por la interacción entre la PAAm y la HPC; también se observan claramente unos orificios que son atribuidos a la evaporación del agua de la reacción durante el secado que atravesaron la superficie del gel.

Las micrografías anteriores fueron obtenidas de muestras de xerogeles justo después de su síntesis, cuando todavía no se aplicaban a las soluciones metálicas. En la figura 3.14 se observa la acumulación de ciertos cristales de Cobre sobre la superficie del hidrogel. Los cristales observados de cobre son de alrededor de 30 μm . Estas micrografías se obtuvieron de muestras de geles aplicados en soluciones a pH 4 y temperatura de 40°C, ya que fueron las que más adsorbieron según el análisis de absorción atómica.

A juzgar por las micrografías, se puede decir que se adsorbió buena parte de ión metálico existente en la solución debido a la gran cantidad de cristales observados.

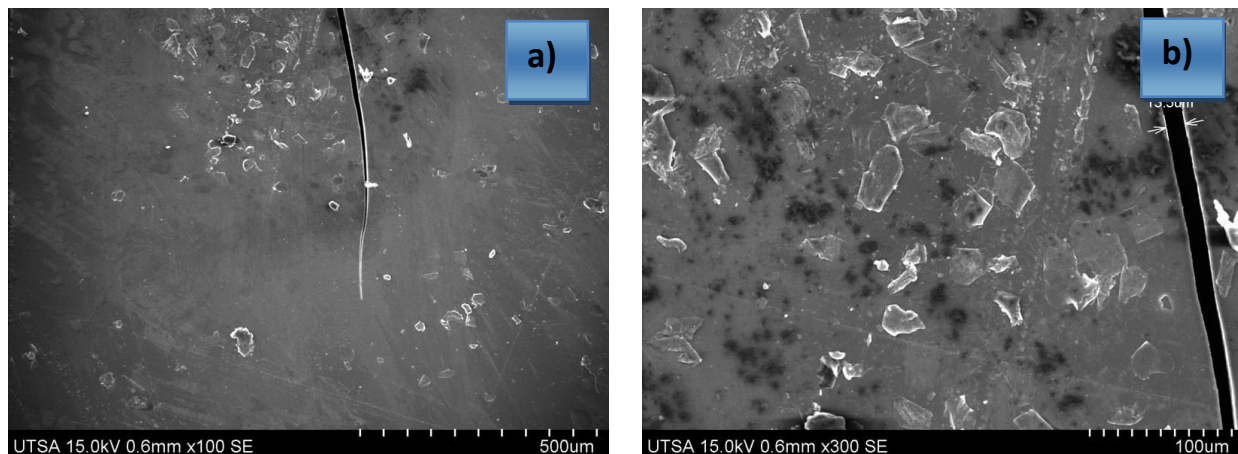


Figura 3.14 Micrografía SEM de gel con Cobre: a) 100X y b) 500X.

Con el uso del mismo microscopio, utilizando un detector elemental (EDX) se obtuvo el mapa mostrando la distribución del Cu donde los puntos coloreados en turquesa representan las partículas del metal retenido por el hidrogel.

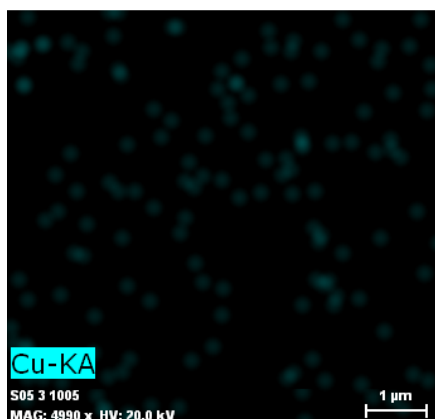


Figura 3.15 Análisis EDX de la adsorción de Cu (II) en el gel.

De la figura anterior se establece la retención del catión en la red entrecruzada debido a los electrones libres de los compuestos utilizados en la

preparación; según el análisis elemental efectuado en la muestra de hidrogel, el 2.40% peso de la muestra es Cu (II).

Por otra parte, se muestran las micrografías obtenidas para las muestras de hidrogeles hinchados con solución de níquel a pH 4 y temperatura de 40°C ya que fue donde existió un mejor desempeño del material en cuanto a absorción según el análisis de absorción atómica y que posteriormente se secaron para ser analizados.

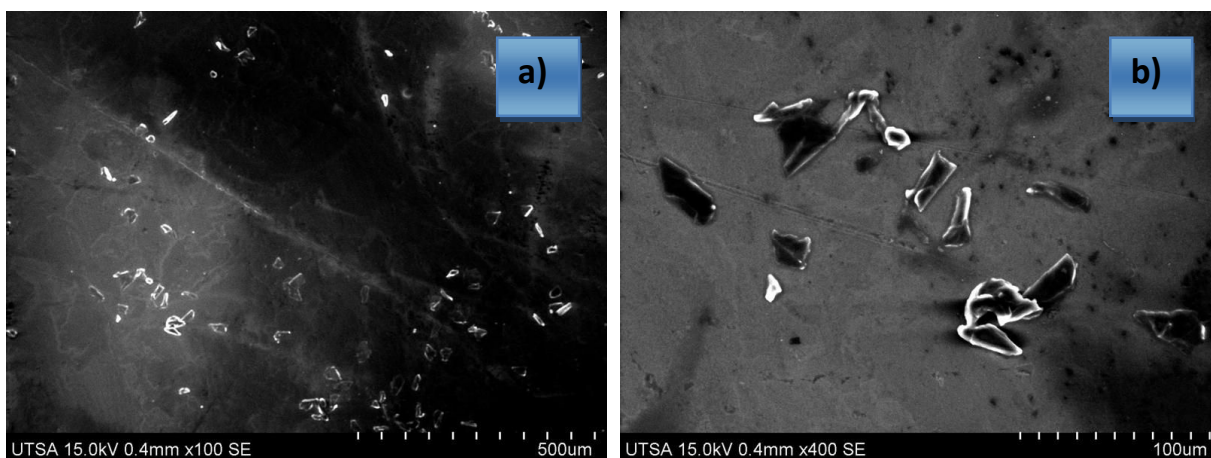


Figura 3.16 Micrografías SEM de xerogel con níquel a: a) 100X y b) 500X.

En los resultados anteriores se observa que con el níquel al igual que con el cobre, se tiene cierta cantidad de cristales adheridos a la superficie del hidrogel, esto como ya se explicó, debido a la atracción física entre los electrones libres del polímeros y el catión.

La cantidad de níquel encontrada en la muestra fue de 1.17% peso de la muestra analizada. Este valor se obtuvo por medio de una función adicional del microscopio electrónico de barrido utilizado para la caracterización en la UTSA. El gráfico anterior revela de manera más apreciable la adsorción del metal pesado en la red del hidrogel.

En la figura 3.17 se observa los puntos de níquel pigmentados en color rosa mexicano, dicho gráfico fue digitalmente obtenido gracias al detector elemental del mismo microscopio electrónico.

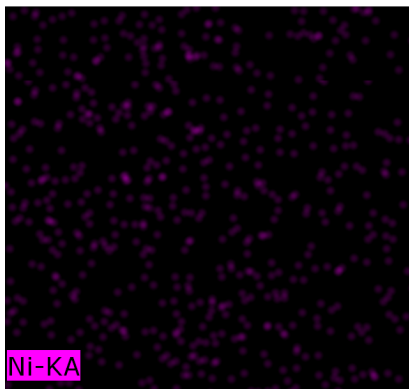


Figura 3.17 Análisis EDX de la adsorción de Ni (II) en el gel.

Con los resultados anteriores se demuestra lo obtenido también con los resultados de absorción atómica; que el hidrogel de HPC/PAAm adsorbe indistintamente cobre ó níquel según las condiciones propuestas en la presente investigación.

CONCLUSIONES

Una vez obtenidos los resultados de las caracterizaciones efectuadas a los hidrogeles de HPC/PAAm y realizada la interpretación de los mismos, se llegó finalmente a las siguientes conclusiones:

- ✓ Inicialmente, el experimento se llevaría a cabo a pH 10, no solo a pH 4 y 7 pero al realizar la solución a pH alcalino, se observó que se formaba un precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$, dependiendo del metal que se tratara, en la superficie del matraz. Por lo tanto se desistió de realizar la aplicación del hidrogel en este medio.
- ✓ Una vez que fueron aplicados los hidrogeles en la soluciones de Cu y Ni, y después de haber sido secados, las fotografías revelaron un color azulado para los que fueron aplicados en Cu y un color amarillo-verdoso para los que fueron aplicados en Ni, lo cual confirma claramente la adsorción de los metales pesados.
- ✓ Las pruebas de hinchamiento mostraron que los geles resultaron ser superabsorbentes teniendo un porcentaje de hinchamiento de 11050%, que significa que el material puede retener hasta 110.5 veces su peso en agua.
- ✓ La cinética de hinchamiento demostró que la difusión del solvente dentro de la matriz polimérica no obedece la ley de Fick pero si el modelo propuesto por Schott de segundo orden. Esto era de esperarse ya que los experimentos se llevaron a cabo en un tiempo mayor de dos horas y por ende el hinchamiento es controlado por la difusión ya que el espesor de la película obviamente no permanece constante y el primer orden ya no aplica.
- ✓ La caracterización por FTIR mostró que la síntesis del gel se realizó de manera adecuada, ya que se observaron los principales grupos

funcionales en el análisis tanto para la HPC (OH, C-O-C, CH-OH, CH₂) como para la PAAm (N-H, C-N, C=O). Por ende, se confirmó un buen entrecruzamiento de los dos monómeros utilizados.

- ✓ La espectroscopia de absorción atómica reveló que el hidrogel de HPC/PAAm tiene ligeramente un mejor desempeño en cuanto a la adsorción de Cu y Ni en pH ácido en comparación con el pH neutro. La diferencia de las adsorciones para el Ni es de 6.08% peso mientras que para el Cu hubo un diferencial de 2.85% peso.
- ✓ Además, en el experimento de adsorción, el hidrogel resultó tener un mejor desempeño a la temperatura elevada del experimento que fue de 40°C en comparación con la adsorción realizada a temperatura ambiente (25°C). Esto tanto para un metal como para el otro. Lo anterior demuestra que los hidrogeles resultaron ser termohinchables.
- ✓ La cinética de adsorción, de los modelos probados que fueron los de Langmuir y de Freundlich. Los resultados demostraron que ambos modelos describen bien la adsorción metálica a través del hidrogel.
- ✓ La adsorción de Cu y Ni por medio del polímero entrecruzado resultó ser muy buena para ambos cationes. La remoción total fue de 51.09 % en peso para Cu y 52.24% en peso para Ni por gramo de hidrogel. Por lo tanto este gel resultó no ser selectivo en cuanto a un metal en específico, lo cual es muy apropiado para fines de aplicación en soluciones acuosas.
- ✓ Con análisis de DSC se observó que el xerogel antes de adsorber los cationes posee una sola temperatura de transición vítrea T_g a 160.1°C lo cual demuestra que la síntesis del material fue adecuada y que tiene por ende tiene una sola fase. Este resultado confirma lo obtenido con el FTIR que la red polimérica tuvo un buen entrecruzamiento de la HPC y la PAAm.

- ✓ Las micrografías obtenidas por SEM, de los xerogeles mostraron la alineación de las lamelas en la superficie del mismo. Además se observó una superficie porosa debido a la evaporación del solvente usado en la síntesis. Estos mismos poros fueron propicios para llevar a cabo una buena adsorción de los metales en solución acuosa.
- ✓ Por otra parte, en las micrografía correspondientes a las muestras de gel con cobre se observó un buen número de cristales del catión en la superficie del hidrogel de un tamaño de aproximadamente 30 μm .
- ✓ De igual forma en las micrografías de las muestras de xerogel después de adsorción con níquel, se observó también la presencia de cristales adsorbido en la parte superficial del polímero. Estos tuvieron un tamaño de aproximadamente 40 μm .
- ✓ Con las micrografías del análisis elemental, se ratificó la presencia de los cationes metálicos con puntos coloreados en turquesa para cobre y rosa mexicano para níquel. De este modo, se confirmó de manera notable todo lo anteriormente descrito en las caracterizaciones; que el hidrogel adsorbe ya sea cobre o níquel indistintamente.

BIBLIOGRAFÍA

- *Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR). Resumen de Salud Pública. Cobre. División de Toxicología. CAS#: 7440-50-8 (2004).*
- *Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR). Resumen de Salud Pública. Níquel. División de Toxicología. CAS#: 7440-02-0 (2005).*
- *Alonso G., Rivera J., Mendoza A., Mendez M. Effect of temperature and pH on swelling behavior of hydroxyethyl cellulose-acrylamide hydrogel. Revista e-Polymer. No. 150 (2007).*
- *Bejarano L., Rojas B., Prin J., Mohsin M, García, A., Mostue M., Rojas L., Ramírez M., Katime I. Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli (ácido acrílico) y ácido maléico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. Revista Iberoamericana de Polímeros. Vol. 9, No. 3 (2008).*
- *Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Polymer Handbook. 4a edición, Ed. John Wiley and Sons Inc., P. VI-198 (1999).*
- *Castro Carlos. Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química; "Síntesis y caracterización de nanogeles y microgeles a partir de derivados de celulosa y poli(acrilatos)" I.T.C.M.; (2009).*
- *Del Ángel Ruth. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química; "Evaluación del grado de hinchamiento de un hidrogel de hidroxietil celulosa y poli(alcohol vinílico)" I.T.C.M.; (2006).*

-
- Escobar J., Agüero L., Zaldivar D., Ramírez E. *Estudio de hinchamiento “in vitro” y evaluación preliminar de biocompatibilidad de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido metacrílico)*. Biomecánica, 8 (1), pp. 54-57 (2000).
 - Escobar J., García D., Valerino A., Zaldivar D., Hernáez E., Katime I. *Influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli-(n-isopropilacrilamida-co-n,n,dimetilacrilamida)*. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 4(4) (2003).
 - García D., Escobar J., Bada N. Casquero J. *Estudio de la transición crítica a temperaturas bajas (LCST) en hidrogeles termosensibles de poli-(n-isopropilacrilamida-co-dimetilacrilamida)*. Ingeniería Electrónica Automática y Comunicaciones, Vol. XXVI, No. 1 (2005).
 - García Juan. *Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química; “Cinética de hinchamiento de hidrogeles de hidroxipropil celulosa y poli(acrilatos)”* I.T.C.M.; (2009).
 - Gómez-Carracedo, A., Álvarez-Lorenzo, C., Gómez-Amoza, J. L., Concheiro, A. *Chemical Structure and Glass Transition Temperature of Non ionic Cellulose Ethers DSC, TMDSC*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 73(2) 587-596 (2003).
 - Guilherme M., Campesea G., Radovanovica E., Rubira A., Feitosa J., Muniz E. *Morphology and water affinity of superabsorbent hydrogels composed of methacrylated cashew gum and acrylamide with good mechanical properties*. Science Direct. Polymer 46. pp. 7867–7873 (2005).

-
- Katime I. *Hidrogeles inteligentes. Grupo de Nuevos Materiales*. Universidad del País Vasco (EHU/UPV). Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física. Campus de Leioa (1997).
 - Katime I., Katime O. y Katime D. *Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares, síntesis propiedades y aplicaciones*. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España (2004).
 - Katime I., Katime O. y Katime D. *Materiales inteligentes: hidrogeles macromoleculares; algunas aplicaciones biomédicas*. Anales de la Real Sociedad Española de Química (2005).
 - Li J., Renbi B. *Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads*. Langmuir, 18, pp. 9765-9770 (2002).
 - Mark J. *Polymer Data Handbook*. Editorial Oxford University Press, Inc. Primera Edición. Estados Unidos. (1999).
 - Martínez N., Antonio R., Álvarez A., Mendoza A., Morales A. *Swelling Kinetic of Hydrogels from Methyl Cellulose and Polyacrylamide*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 6. No. 003. México. ISSN 1665-2738. (2007).
 - Minamisawa, M., Minamisawa, H., Yoshida, H., Takai, N. *Adsorption Behavior of Heavy Metals on biomaterial*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 5605 – 5611 (2004).
 - Morales-Cepeda E. *Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química; "Estudio preliminar de la síntesis de un hidrogel basado en PVA y derivados de celulosa"* I.T.C.M.; (2004).

-
- Paulino A., Guilherme M., Reis A., Tambourgi E., Nozaki J., Muniz E. *Capacity of adsorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation.* Journal Hazardous Materials. (2007).
 - Pinzón N., Espinosa A., Perilla J., Estibaliz Hernáez, Katime I. *Modelamiento del Hinchamiento y Difusión de Solutos en Hidrogeles.* Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 3(2) (2002).
 - Rojas B., Ramírez M., Aguilera R., García A., Prin J., Lias J., Torres C. y Katime I. *Hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico, ácido acrílico y monoitaconato de octilo: síntesis, capacidad absorbente y variaciones de pH en soluciones de sulfato de cobre.* Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol. 30, Nº 1, pág. 74 - 84, (2007).
 - Sasia M. Perdro. *Polímeros de acrilamida y copolímeros derivados para el tratamiento de aguas.* Director Técnico y de Producción ACIDEKA, S.A. Vizcaya. España (2002).
 - Schott H. *Swelling Kinetics of Polymers.* Journal of Macromolecular Science Physics Parte B. 31(1), pp.1-9 (1992).
 - Seoanez, M. *Ingeniería del Medio Ambiente Aplicada al Medio Natural Continental.* Editorial Mundi-Prensa Libros. 2da Edición. Madrid, España. (1999).
 - Zhang X., Renbi B. *Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules.* Journal of Colloid Interface Science. 264. pp. 30-38 (2003).

- <http://perso.wanadoo.es/agl1334/alquimista%20cobre.html>
- <http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=1533>
- <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm#ixzz0nMxvffDX>
- <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm#ixzz0nMvu1LUd>
- <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/02/02/83698>.
- [http://www.rdnatural.es/plantasynutrientesparaelorganismo/minerales/nique
l/attachment/niquel-2/](http://www.rdnatural.es/plantasynutrientesparaelorganismo/minerales/nique
l/attachment/niquel-2/)
- <http://www.uned.es/dpto-fisicoquimica/investigacion/lineas-hidrogeles.htm>