

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN HIDROGEL A
PARTIR DE ACRILAMIDA Y METILCELULOSA”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

Ing. Elisa Ortiz Lucio

ASESORA:

Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

*A mis padres Armando y Cuquita,
a mis hermanos Mary y Armando,
y a ti güerito,
los amo.*

AGRADECIMIENTOS

A *Dios*, por ser mi fortaleza, la luz que ilumina mi camino y la paz de mi alma, gracias por permitirme abrir los ojos cada mañana y gozar de cada día. Esta etapa de mi vida que concluyo, es una prueba más que me hace saber que estas conmigo Señor y habitas en mí.

A *mis padres*, por ser mi mejor ejemplo en todo, mi motivación en la vida para seguir superándome día a día, a ustedes que tienen mi completa admiración por nunca darse por vencidos ante la adversidad, por darme la hermosa familia que juntos han formado, por enseñarme todos los valores y principios con los cuales he aprendido a crecer y ser mejor persona, por apoyarme en todas y cada una de mis decisiones, por corregirme cuando he estado equivocada y porque sé que cuento con ustedes incondicionalmente, gracias papás.

A *mis hermanos*, que han sido mis compañeros y cómplices de toda la vida que han compartido conmigo momentos de alegría, de diversión, de tristeza por soportar mi mal genio (pero los tres somos genios eh!) y por todo, gracias hermanitos, Chuchis y Goguis.

A mi *abuelito Elfego* por demostrarme siempre su cariño y estar siempre pendiente del bienestar de todos los que lo queremos, a mis tíos, tías, primos y primas especialmente a *Anahí (Anami)* quien con su característica forma de ser me recuerda que no hay edad ni motivos para perder el sentido del humor.

A mi asesora la *Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda*, por todo su apoyo durante el tiempo comprendido para realizar esta investigación, por su paciencia cada vez que acudía a ella, por su aliento a seguir adelante y sobre todo por su calidad humana, muchas gracias.

A dos personas quienes me brindaron su ayuda desinteresada para enriquecer este trabajo prestándome su valioso tiempo, además de darme su amistad y compartir conmigo su sentido del humor en esas charlas tan amenas, a ustedes *Dr. José Luis Rivera Armenta* y *MC. José Alberto Lumbreras Pacheco*, mil gracias.

A la *Dra. Rebeca Silva Rodrigo*, por haber sido la persona que sembró en mí la inquietud de realizar esta maestría y por sus palabras de motivación para continuar superándome.

A mis queridas amigas con las que he compartido muchos momentos, las que me han escuchado cuando ha sido necesario y que siempre están conmigo: *Griselda Álvarez Torres (Grisita)*, *Rocio F. Torres Del Angel*, *Elvira Valle Chantack* y *Ruth Z. Del Angel Aldana (mi Amigui)* por ser además también mi compañera en esta travesía. A mis dos grandes y entrañables amigos, gracias por su invaluable amistad, por haberme dado tantos gratos y divertidos momentos: *Zenón Rodríguez Juárez* y *Luis René Elliard Pérez* quien cuyas palabras y actitud han sido para mí fuente de aprendizaje y admiración.

A todas las personas que en todo este tiempo me demostraron que son grandes seres humanos, de los cuales guardaré un grato recuerdo de todo lo que conviví con ustedes, gracias, realmente aprecio mucho su valiosa amistad:

Mónica L. Zurita Cisneros, Ricardo Reyes, Rita Ávalos, Héctor Rubio (Héctor), Rodrigo Reséndiz, Salvador De Lira, Salvador Arias (Flaco), Valeria Rivas, Luis Jorge Rodríguez (Luisillo), Gabriel Alonso (Gabo), Claudia Guerrero, Cynthia Castañón, Marco Guzmán, Galdino Ferrétiz y muchos más que en este momento se me escapan sus nombres pero no dejan de ser menos importantes.

De igual manera deseo agradecer a *Neyda L. Martínez Vázquez* por todo el apoyo e información que me brindó durante la realización de este trabajo, por su ayuda en la etapa de experimentación, por el tiempo que me brindó para responder a mis dudas y por su amabilidad, muchas gracias.

A CONACYT por el apoyo económico que me brindó mediante la beca 181575, al DGIT por el apoyo brindado al proyecto con clave UR612, a la SEP por haberme otorgado una beca, al *Dr. Javier Cruz* por realizar la caracterización de SEM y al área de posgrado del ITCM por permitirme llevar a cabo en sus instalaciones la realización del presente trabajo, así como a todo el personal que labora en él.

RESUMEN

Actualmente la ciencia de los polímeros ha avanzado considerablemente en lo que a hidrogeles se refiere, ya que éstos tienen una gran cantidad de aplicaciones: en medicina para la fabricación de prótesis, en la farmacéutica para liberar de forma controlada medicamentos, así como también en agricultura donde se utilizan para formar sistemas de contención de agua para las plantas y en telecomunicaciones donde se emplean como protectores de humedad para la fibra óptica, por mencionar solo algunas. Un hidrogel es un tipo de materia que se compone por una parte sólida y una parte líquida, es decir, no fluye completamente y tampoco tiene una estructura totalmente rígida. La característica de retener agua entre sus moléculas, entre otras, es la que los convierte en materiales inteligentes. El objetivo de añadir componentes naturales en nuevos hidrogeles surge como una necesidad de crear materiales que tengan cierto grado de degradabilidad así como también que sean biocompatibles.

En esta investigación, se realizó la síntesis y caracterización de hidrogeles de acrilamida (AAm) y metilcelulosa (MC) variando la concentración del entrecruzante N'N-metilenbisacrilamida (NMBA) y el iniciador persulfato de potasio (KPS). En general el rendimiento de los hidrogeles fue superior al 90 %, los cuales presentaron mejor apariencia aquellos cuyo contenido de MC era superior del 60 % peso. Así mismo se corroboró que el grado de hinchamiento se vio afectado con las relaciones de NMBA y KPS utilizadas. El mayor porcentaje de absorción de agua fue de 706 % alcanzado en las primeras 12 horas en hidrogeles con 1.0/1.0 % peso de NMBA/KPS y 80/20 % de MC/PAAm, presentando una superficie homogénea libre de PAAm no reaccionada lo que se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM). Los xerogeles estudiados tuvieron una temperatura de transición vítrea (T_g) entre 80 y 92 °C indicando un posible entrecruzamiento químico determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Además de que se comprobó que efectivamente se encontraban presentes tanto la MC y la PAAm en el sistema polimérico ya que se observaron los grupos característicos de ambos por espectroscopia infrarroja (FTIR).

ABSTRACT

Nowadays has advanced considerably the polymers science about hydrogels, they have many applications: to make prosthesis in medicine, to release medicaments in controlled form in pharmaceutical, furthermore to create retaining water systems for plants in agriculture and like humidity protectors for fibre optics in telecommunications, just by naming some applications. An hydrogel is a matter type between solid and liquid parts, that is, do not flow completely and is not a rigid structure either. Water retaining among hydrogel molecules characteristic, like other, become them in intelligent materials. To add naturals compounds in hydrogels new is the objective that arises for necessity to create materials as well as being degradable, they are also biocompatible.

In this research, synthesis and characterization of hydrogels from acrylamide (AAm) and methylcellulose (MC) were made by varying of N, N'-metilenbisacrylamide (NMBA) crosslinker and potassium persulfate (KPS) catalyst. In general hydrogels yield was up to 90% having better appearance when the MC quantity was higher to 60 wt %. So, was corroborated that swelling rate, it can be affected by the ratio of the NMBA/KPS. The high percentage of the water absorption was determined in the first 12 hours, and the maximum value was 706 wt % using 80/20 mol % of MC/PAAm ratio and 1.0/1.0 wt % KPS/NMBA ratio. This hydrogel showed an homogeneous surface without presence of PAAm unreacted, it was determinated by means of Scanning Electronic Microscopy (SEM). Films analyzed had a glass transition temperature (T_g) between 80 to 90 °C, it can be suggested a possible chemical intercrosslinking verified by means of Differential Scanning Calorimetry. Furthermore, MC and PAAm presence in the polymer system was corroborated by means of Spectroscopy Infrared (FTIR) because characteristic groups of MC and PAAm were observed.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	
1.1 Importancia de los hidrogeles en la actualidad.	3
1.1.1 Aplicación de los hidrogeles	6
1.2 Generalidades sobre los hidrogeles	14
1.2.1 Clasificación de los hidrogeles	17
1.2.2 Síntesis de los hidrogeles	18
1.2.3 Hinchamiento de redes entrecruzadas	19
1.2.4 Cinética de hinchamiento de los hidrogeles	21
1.3 Hidrogeles sintetizados por otros autores	25
1.4 Aspectos generales de los materiales	29
1.4.1 La celulosa y sus derivados.	29
1.4.1.1 Aspectos generales de la metilcelulosa	31
1.4.2 Aspectos generales de la acrilamida	35
1.4.2.1 Polimerización de la acrilamida	36
1.4.2.2 Aplicación de la poliacrilamida	38
2. METODOLOGÍA	
2.1 Reactivos y materiales	39
2.2 Síntesis de los hidrogeles	40
2.2.1 Diseño experimental	40
2.2.2 Soluciones de glutaraldehído y ácido clorhídrico	40
2.2.3 Método de preparación	40
2.3 Caracterización de las películas de MC/PAAm	42
2.3.1 Grado de hinchamiento en agua	43
2.3.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	43
2.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	46
2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	47

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Síntesis de las películas de MC / PAAm	49
3.2 Grado de hinchamiento en agua	53
3.3 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	59
3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	64
3.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	70
CONCLUSIONES	76
RECOMENDACIONES	78
APÉNDICE. REACCIÓN PROPUESTA DE LA PAAm Y LA MC	80
BIBLIOGRAFÍA	85
GLOSARIO	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre	Página
1.1	Dispositivos construidos con biomateriales	5
2.1	Relación en peso de las películas de MC/PAAm	41
2.2	Bandas características del sistema polimérico MC/PAAm	45
3.1	Apariencia física de las películas del hidrogel sintetizado a partir de MC y PAAm, utilizando diferentes formulaciones	51
3.2	Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles de MC/PAAm variando las relaciones de los monómeros y la relación KPS/NMBA, obtenido en las 12 horas iniciales	54
3.3	Porcentaje de hinchamiento después de 12 horas, para las relaciones de 90/10, 80/20 y 70/30 de MC/PAAm, variando cantidades de KPS y NMBA	59
3.4	Valores de T_g en °C para los hidrogeles de MC/PAAm	69
3.5	Comparativo de T_g y grado de hinchamiento obtenidos en diferentes sistemas poliméricos	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Nombre	Página
1.1	Lente de contacto blanda	7
1.2	TerraCottem [®] formando micropantanos bajo suelo	13
1.3	Representación esquemática de un gel en dos dimensiones	16
1.4	Estados colapsado e hinchado de un gel	20
1.5	Estructura molecular de la carboximetilcelulosa (CMC)	30
1.6	Estructura molecular de la celulosa	31
1.7	Estructura molecular de la metilcelulosa (MC)	32
1.8	Estructura de la acrilamida	36
1.9	Polimerización de la acrilamida utilizando NMBA como entrecruzante	37
2.1	Sistema de polimerización utilizado	41
2.2	Espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum One	45
2.3	Calorímetro Diferencial de Barrido modelo 2010 marca TA Instruments	47
3.1	a) Película de MC20 / PAAm80 con 0.5% de KPS y 0.5% peso de NMBA. b) Película de MC10 / PAAm90 con 0.5% peso de KPS y 0.5% peso de NMBA	50
3.2	a) Película de MC80 / PAAm20 con 0.5% de KPS y 1.0% peso de NMBA. b) Película de MC90 / PAAm10 con 0.5/0.5 % peso de KPS/NMBA	52
3.3	a) Película de MC80 / PAAm20 con 1.0% peso de KPS y NMBA. b) Película de MC80/ PAAm20 con 1.0% de KPS y 1.5% peso de NMBA	53
3.4	Efecto de la relación de MC/PAAm y la cantidad de KPS y NMBA sobre el porcentaje de hinchamiento	55
3.5	Efecto de la cantidad de iniciador y entrecruzante sobre el grado de hinchamiento para un hidrogel con una relación MC/PAAm de 90/10 % peso	56
3.6	Efecto de la cantidad de iniciador y entrecruzante sobre el grado de hinchamiento para un hidrogel con una relación MC/PAAm de 80/20 % peso.	57
3.7	Infrarrojo de la película de metilcelulosa	60
3.8	Infrarrojo de la película de poli(acrilamida)	61
3.9	Espectrograma IR del xerogel con: MC/PAAm: 90/10 % peso y KPS/NMBA: 0.5/0.5 % peso	62
3.10	Espectrograma IR del xerogel con: MC/PAAm: 80/20 % peso y KPS/NMBA: 1.0/1.0 % peso	63
3.11	Espectrograma IR del xerogel con: MC/PAAm: 80/20 % peso y KPS/NMBA: 1.5/1.5 % peso	64
3.12	Termograma de DSC de la película de la MC	65
3.13	Termograma de DSC de la película de PAAm	66
3.14	Termograma de DSC de la película de MC/PAAm compuesta por la relación 80/20 % peso respectivamente, y con 1.0/1.0 % peso	67

	de KPS/NMBA	
3.15	Termograma de DSC del xerogel de MC/PAAm con la relación 80/20 % peso y 1.5/1.5 % peso de KPS/NMBA	67
3.16	Termograma de DSC del xerogel de MC/PAAm con la relación 90/10 % peso y 0.5/1.0 % peso de KPS/NMBA.	68
3.17	Termograma de DSC del xerogel de MC/PAAm con la relación 80/20 % peso y 0.5/1.5 % peso de KPS/NMBA	69
3.18	Micrografías del xerogel de MC con 1.0 % de GA a 500, 1000, 2000 y 3000 aumentos	71
3.19	Micrografías del xerogel de MC/PAAm 90/10 % y 0.5/0.5 % de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 3000 aumentos	72
3.20	Micrografías de la película de MC/PAAm 80/20 con 1.0/1.0 de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 3000 aumentos	72
3.21	Micrografías de la película de MC/PAAm 80/20 con 1.5/1.5 de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 4000 aumentos	73
3.22	Micrografías del xerogel de 90/10 % de MC/PAAm con 1.5/0.5 % de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 3000 aumentos	74
3.23	Micrografías de la película de MC/PAAm 80/20 con 0.5/1.5 de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 4000 aumentos	75
A1	Polimerización de la Acrilamida	80
A2	Reacción entre la PAAm y el entrecruzante NMBA	81
A3	Red 1 obtenida por el entrecruzamiento de la PAAm y la NMBA	82
A4	Reacción entre la MC y el GA	82
A5	Red 2 obtenida por el entrecruzamiento de la MC y el GA	83
A6	Sistema formado por el entrecruzamiento de las redes de PAAm y MC	84

NOMENCLATURA

AAm	Acrilamida
MC	Metilcelulosa
GA	Glutaraldehído
NMBA	N, N'-metilenbisacrilamida
KPS	Persulfato de potasio
HCl	Ácido clorhídrico
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier Transformed Infra Red)
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry)
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electronic Microscopy)
PAGE	Polyacrilamide Gel Electrophoresis
PMMA	Poli (metil metacrilato)
HEMA	Hidroxietil metacrilato
PHEMA	Poli (hidroxietil metacrilato)
MMA	Metil metacrilato
DMAEG	Dimetacrilato de etilenglicon
FDA	Food and Drug Administration
TMEDA	N, N, N, N'-tetrametilendiamina
NIPA	N-isopropilacrilamida
DAAm	N, N-dimetilacrilamida
TGA	Análisis termogravimétrico
PVA	Poli (alcohol vinílico)
TEGDMA	Trietilen glicol dimetacrilato
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales y con propiedades deseables para aplicaciones potenciales tecnológicas, ha generado en los últimos años una gran cantidad de investigaciones. Así, en la última década se ha incrementado el interés en varios tipos de geles en áreas como la farmacéutica, la química de los alimentos, medicina y biotecnología (Bajpai, 2000). Esto, junto con la preocupación de la conservación del medio ambiente, ha dado la pauta a que las investigaciones que se inician, tomen en cuenta este punto de suma importancia.

Un gel es una forma de materia entre un sólido y líquido, si la parte líquida es agua, al gel se le llama hidrogel. No existe una definición precisa del término hidrogel, la descripción más usual se refiere a ellos como materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que se hinchan en contacto con el agua formando materiales blandos y elásticos, y que retienen una fracción significativa de la misma en su estructura sin disolverse. De esta manera el hinchamiento es un comportamiento relevante de los hidrogeles el cual dependerá del medio externo, por lo que se dice que son fisiológicamente sensibles. Algunos de los factores que afectan el hinchamiento de los hidrogeles incluyen el pH, fuerza iónica, temperatura, grado de entrecruzamiento entre otros.

Algunos hidrogeles están elaborados por una mezcla de monómeros. Mezclar polímeros constituye uno de los métodos más utilizados para mejorar o modificar las propiedades fisicoquímicas de los materiales poliméricos. Las mezclas entre biopolímeros y polímeros sintéticos son muy importantes ya que son biodegradables (Park y col., 2000, Gaona y col., 2002). Actualmente muchos de los hidrogeles están basados en polímeros sintéticos, por lo que esta investigación propone la utilización de acrilamida (AAm), combinada con un material natural como lo es la metilcelulosa (MC), la cual se deriva de la celulosa.

La poliacrilamida es un polímero reticulado que conserva su naturaleza hidrofílica y puede absorber una gran cantidad de agua y aumentar su volumen. Algunas de las ventajas que presentan los hidrogeles basados en acrilamida, son químicamente inertes, transparentes y estables en un amplio rango de valores de pH, temperatura y fuerza iónica. Estudios recientes acerca de dichos hidrogeles indican que poseen adecuadas características físicas y químicas como son, resistencia a la tensión, una apropiada elongación y buena capacidad de hinchamiento (Tanaka, 2002).

Por otra parte, la celulosa es un compuesto que tiene en su estructura principal tres grupos hidroxilos (OH) libres que pueden ser modificados para obtener ésteres o éteres. En estas reacciones los grupos OH libres son sustituidos de tal forma que pueden tener un grado de sustitución desde 0.1 hasta 3, adquiriendo propiedades muy diferentes en cada caso. En la MC, uno de los mejores derivados de la celulosa, algunos de los grupos OH son remplazados por grupos metil (CH₃), lo cual atenúa los puentes de hidrógenos disminuyendo la cristalinidad de la celulosa y aumentando la solubilidad en agua.

En este trabajo se sintetizaron películas a partir de AAm y MC, por medio de entrecruzamiento químico, utilizando diferentes concentraciones de entrecruzante y diferentes relaciones de polímeros, para determinar el efecto de éstas variaciones en el hidrogel y establecer las condiciones óptimas de reacción. Posteriormente se caracterizaron para determinar las propiedades térmicas, estructurales, morfológicas, así como la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Importancia de los hidrogeles en la actualidad

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

Desde que los hidrogeles se introdujeron en el campo de la biomedicina, ha quedado demostrado que poseen un gran potencial como biomateriales, debido a su buena biocompatibilidad. Esta característica se debe a que las propiedades físicas de los hidrogeles se asemejan a las de los tejidos vivos más que cualquier otra clase de biomateriales sintéticos, particularmente, en lo referente a su contenido en agua relativamente alto, su consistencia blanda y elástica y su baja tensión superficial. Puesto que la biocompatibilidad de los hidrogeles no es necesariamente una simple función del contenido de agua, es razonable pensar que la naturaleza del agua en los geles y la interfase gel-agua es importante (Sáez y col., 2003).

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

La mayoría de los problemas de toxicidad se deben a monómeros, oligómeros o iniciadores que no reaccionaron durante la polimerización y son liberados al utilizar el material.

Los hidrogeles se usan para mantener la humedad de la tierra cultivada, como materiales absorbentes, en membranas, recubrimientos, en productos para la industria del papel, para la fijación de herbicidas, en cromatografía, como portadores de enzimas, el procesamiento de alimentos, en el tratamiento del aire, como rellenos en pieles artificiales, etcétera. Pero sobre todas ellas destacan aquellas aplicaciones dentro del campo de la biomedicina. Quizás uno de los principales incentivos del desarrollo de la ciencia de los biomateriales ha sido la imperiosa necesidad de encontrar, desarrollar y utilizar materiales biocompatibles. Los biomateriales son utilizados para reparar, restaurar o reemplazar parcial o totalmente tejidos u órganos humanos de complicada adaptación y funcionamiento que han sufrido daños irreversibles (Sáez y col., 2003).

Los dispositivos construidos con biomateriales están cobrando creciente importancia y su número aumenta continuamente (tabla 1.1). La prevención, el diagnóstico y el tratamiento de muchos trastornos de la salud se han hecho posibles gracias a la existencia de nuevos materiales y de formulaciones, y dispositivos que participan en ellos.

En la actualidad, en muchos casos, los biomateriales se han convertido en los factores determinantes de la factibilidad y del éxito de una determinada práctica médica (<http://www.ciencia-hoy.retina.ar/hoy49/biomat04.htm>; 2005).

Tabla 1.1. Dispositivos construidos con biomateriales (<http://www.ciencia-hoy.retina.ar/hoy49/biomat04.htm>; 2005).

LOCALIZACIÓN	DISPOSITIVO	ETIOLOGÍA	MATERIALES
Ojo	Lente intraocular, lentes de contacto, vendaje corneal	Cataratas Problemas de la visión	Acrílico (polimetilmetacrilato), silicona (Si), hidrogeles, Silicona-acrilatos. Colágeno
Oído	Marco oído externo	Pérdida congénita o traumática del oído externo	Silicona, polietileno, policloruro de vinilo (PVC)
Nariz	Rinoplastia	Nariz congénita en silla	Silicona
Barbilla	Prótesis de barbilla	Barbilla recesiva	Silicona
Boca	Prótesis mandibular	Traumatismo, anquilosis	Proplast™
Cara	Prótesis facial	Traumatismo	Acrílico, PVC, poliuretanos
Cuello	Caja de voz	Pérdida de la voz por laringectomía	Silicona, acetales
Corazón y Sistema vascular	Oxigenadores sanguíneos	Cirugía a corazón abierto	Policarbonato (PC), cauchos de silicona, poliacetales
	Almacenado de sangre y sistemas de liberación	Traumatismo, cirugía, enfermedades	Vinilos, poliacetales
	Suturas biodegradables	Traumatismo o enfermedad	Poliuretanos (PU), polilactidas
Sistema Digestivo	Segmentos gastrointestinales	Traumatismo o enfermedad	Silicona, PVC, nylon, poliacrilatos

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

La necesidad generada por el desarrollo de drogas que no pueden ser administradas por las vías tradicionales, intramuscular, subcutánea o endovenosa y la frecuente conveniencia de suministrar un fármaco de manera localizada y

controlada en el lugar donde debe ejercer su acción, han promovido un área de investigación y desarrollo de biomateriales dentro del campo de la farmacia. Por ejemplo, en la elaboración de dispositivos que incorporan una droga en una matriz bioabsorbible, la liberación y consiguiente disponibilidad de la droga está determinada por la velocidad con que se degrada el polímero que la contiene (<http://www.ciencia-hoy.retina.ar/hoy49/biomat04.htm>; 2005).

1.1.1 Aplicación de los hidrogeles

(<http://www.ofthalmored.com/lentes/cap3.htm>; 2005)

a) Lentes de Contacto

La velocidad de transporte de compuestos de bajo peso molecular a través de hidrogeles es un importante parámetro para muchas aplicaciones, así por ejemplo, la permeabilidad del oxígeno es de fundamental importancia en aplicaciones de lentes de contacto. Los polímeros en las lentes de contacto, tanto en las blandas hidrófilas como en las rígidas consisten en cadenas poliméricas de enlaces carbónicos de las que penden radicales diversos, predominando los radicales hidrófilos en las lentes blandas y los hidrófobos en las rígidas. En contraste, las lentes de silicona, de uso poco corriente actualmente, son materiales flexibles y elásticos, que consisten en cadenas poliméricas formadas por enlaces alternantes de oxígeno y silicio, de las cuales penden radicales hidrófobos. Las propiedades fisicoquímicas y fisiológicas de las lentes de contacto dependen de la composición de la cadena polimérica y de los radicales que de ella penden.

Las lentes de contacto se identifican con un nombre propio, que es el nombre legalmente registrado y un nombre genérico atribuido al material de construcción de la lente por United States Adopted Names (USAN, United States Pharmacopeial Convention, Inc., Rockville, MD) y por el nombre químico del polímero usado para la fabricación de la lente. Por ejemplo, todas las lentes con nombre genérico polymacon, que están hechas del mismo polímero, hidroxietil metacrilato, y se

conocen también como lentes HEMA, PHEMA o poliHEMA (poli (hidroxietil metacrilato)) y por sus nombres comerciales como, por ejemplo, Soflens, Optima38 y SeeQuence, (Bausch&Lomb), Hydron (American Hydron) y CooperThin (CooperVision Inc), entre otras muchas. Este hidrogel con 38% agua que fue utilizado en las lentes de contacto blandas originales desarrolladas según la invención de Wichterle en 1963 (figura 1.1).



Figura 1.1.- Lente de contacto blanda

b) Métodos de fabricación de las lentes de contacto

El método de polimerización usado en prácticamente la totalidad de las lentes de contacto es la polimerización aditiva. Los monómeros usados en las lentes de contacto tienen en su estructura molecular un enlace doble que une dos de sus carbonos terminales. Otras moléculas que tienen dos o más enlaces dobles terminales se mezclan con los monómeros, pero en mucha menor proporción que estos, para crear los puentes que enlazan las cadenas formadas por la unión de las moléculas del monómero durante la polimerización. En este proceso, los enlaces dobles se unen entre sí al ser activados por un iniciador de radicales libres. El resultado de esta reacción es la formación de cadenas macromoleculares, de dimensiones más o menos regular, unidas por puentes de enlace en redes tridimensionales. Los puentes de enlace imparten insolubilidad e infusibilidad a estos polímeros, denominados polímeros termoestables, a diferencia de los polímeros termoplásticos que carecen de puentes de enlace.

Aunque algunos polímeros termoplásticos como el poli (metil metacrilato (PMMA) han sido usados para fabricar lentes de contacto en moldes, la gran mayoría de las lentes de contacto actuales están hechas de polímeros termoestables.

A los monómeros hidrófilos, como son HEMA y otros usados en la fabricación de las lentes hidrogel, y a los monómeros hidrófobos, como el metil metacrilato (MMA) y otros usados para las lentes rígidas, se le añaden normalmente el dimetacrilato de etilenglicon (DMAEG) u otras moléculas con dos o más enlaces dobles, para que durante la polimerización se formen los puentes que entrelazan las cadenas poliméricas en mallas tridimensionales. Prácticamente todos los materiales usados para fabricar lentes de contacto consisten de polímeros en red tridimensional, que tienen mas estabilidad física que los polímeros termoplásticos. Cuando al MMA se le añade una proporción relativamente pequeña de DMAEG se obtiene PMMA termoestable. Lo mismo ocurre para el HEMA, es decir, usando el mismo proceso de polimerización y una pequeña proporción del DMAEG, se obtiene PHEMA termoestable.

Por otra parte, la introducción en 1995 de una clase de hidrogeles que imitaban la química de las membranas celulares fue considerada como un gran progreso en la tecnología de materiales. Biocompatibles, compañía de instrumental médico, creó un nuevo copolímero, “Omafilcon A”, el cual tiene como elemento principal la “Phosphorilcoline (PC)”, una sustancia presente en la membrana de los glóbulos rojos y la responsable fundamental de la biocompatibilidad.

Las primeras lentes de contacto de “Omafilcon A” fueron lanzadas al mercado por “Proclear” de 59% de hidratación, de uso diario. A éstas le siguieron en 1996 el lanzamiento de “Proclear Compatibles”, con un 62% de agua y que son lentes de reemplazo mensual de uso diario. “Proclear” también dispone de una lente tórica hecha a medida y está en proyecto la creación de una lente tórica de reemplazo mensual. El “Omafilcon A” está clasificado por la Food and Drug Administration (FDA) como un material del 2º Grupo, y en 1998 “Proclear” y “Proclear Compatibles

fueron las primeras lentes que la FDA aprobó como lentes especiales para pacientes con ojo seco (<http://www.coopervision-es.com/cv%20template/ArticuloBiomimeticas.html>; 2005).

c) Los materiales de las lentes de contacto

Desde el punto de vista de los materiales de construcción, las lentes de contacto de uso más corriente están hechas de dos clases principales de materiales: los materiales rígidos permeables a los gases (O_2 y CO_2), usados en las lentes rígidas permeables a los gases (RGP), y los hidrogeles, usados en las lentes blandas hidrofílicas. Las lentes de contacto de hidrogel convencionales han sido clasificadas por la FDA en cuatro grupos:

- 1) Lentes no iónicas que contienen entre 35 y 50% de agua de hidratación. Entre ellas se encuentran las lentes isofilcon (36% agua) [AL47], polymacon (38% agua) (Soflens, Hydron Mini, Cooper Thin, Optima 38), tefilcon (38% agua) (Cibasoft, Torisoft), crofilcon (39% agua) (CSI, Aztech), hefilcon A y B (43% agua) (Flexlens, Optima Toric) y tetrafilcon A (43% agua) (AOsoft, Aquaflex, CooperClear).
- 2) Lentes no iónicas que contienen entre 51 y 80 % de agua de hidratación. En este grupo se encuentran las lentes netrafilcon A (65% agua) (Gentle Touch), lidofilcon A (70% agua) (LL 70, N&N 70), lidofilcon B (79% agua) (CW 79, LL 79), surfilcon A (74% agua) (Permaflex), omafilcon A (59% agua) (Proclear), hefilcon C (Gold Medalist Toric), alfafilcon A (66% agua) (Soflens66).
- 3) Lentes iónicas de hidratación similar a las de grupo 1. Ejemplos de las lentes en este grupo son las lentes phemfilcon A (38% agua) (DuraSoft 2), ocufilcon A (44% agua) (Tresoft), bufilcon A (45% agua) (Hydrocurve II 45, Soft Mate), droxilfilcon A (47% agua) (Accugel), deltafilcon A (43% agua) (Amsoft, Comfort Flex, Metrosoft).
- 4) Lentes iónicas de hidratación similar al grupo 2. En este grupo se encuentran las lentes ocufilcon B (53% agua) (Ocu-Flex, Continental), ocufilcon C (55%

agua) (UCL 55), bufilcon A (55% agua) (Hydrocurve II), methafilcon (55% agua) (Kontur, Sunsoft Toric 15.0, SunFlex), vifilcon A (55% agua) (Softcon, Spectrum, Newvue, Focus), phemfilcon A (55% agua) (DuraSoft 3), etafilcon A (58% water) (Acuvue, Surevue) y perfilcon A (71 % water) (Permalens) (<http://www.oftalmored.com/lentes/cap3.htm>, 2005).

d) Electroforesis en geles de poliacrilamida

(http://www.bvs.sld.cu/revistas/uni/vol1_2_00/uni07200.htm; 2005)

La electroforesis es la migración de solutos iónicos bajo la influencia de un campo eléctrico; estas partículas migran hacia el cátodo o ánodo (electrodos - y +), en dependencia de una combinación de su carga, peso molecular y estructura tridimensional. La electroforesis es un método analítico–semipreparativo, en el que se separan biomoléculas, en dependencia entre otros factores de su carga y bajo la acción de un campo eléctrico, fue empleado por primera vez por Tiselius en el año 1937. Raymond y Weintraub en 1959 emplearon como soporte para la electroforesis un gel de poliacrilamida (PolyAcrylamide Gel Electrophoresis, PAGE).

Los métodos electroforéticos son de alta sensibilidad, poder de resolución y versatilidad, y sirven como método de separación de mezclas complejas de ácidos nucleicos, proteínas y otras biomoléculas, donde aportan un potente criterio de pureza. Se pueden conocer también mediante estas técnicas, las características ácido-básicas de las proteínas presentes en un extracto crudo, lo que da la información necesaria si se pretende realizar una separación cromatográfica basada en diferencias de carga. Es útil además para determinar otros parámetros como peso molecular, punto isoeléctrico y número de cadenas polipeptídicas de las proteínas.

La poliacrilamida es un soporte empleado frecuentemente en electroforesis donde el gel es químicamente inerte, de propiedades uniformes, capaz de ser preparado de forma rápida y reproducible. Forma además, geles transparentes con estabilidad mecánica, insolubles en agua, relativamente no iónicos y que permiten

buena visualización de las bandas durante tiempo prolongado. Además tiene la ventaja de que variando la concentración de polímeros, se puede modificar de manera controlada el tamaño del poro.

e) Formación del gel de poliacrilamida como soporte para la electroforesis

(http://www.bvs.sld.cu/revistas/uni/vol1_2_00/uni07200.htm; 2005)

Los geles de poliacrilamida se forman por la polimerización vinílica del monómero acrilamida $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ y del monómero entrecruzante N, N'-metilenbisacrilamida $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$. La polimerización se inicia con la formación de radicales libres del monómero, que se producen por radicales libres de oxígeno, por causa de la acción de iones persulfato. Las aminas terciarias como el N, N, N, N'-tetrametilendiamina (TMEDA) se emplean como catalizadores de esta reacción, porque causan la formación de radicales libres del persulfato. Esta reacción es fuertemente inhibida por altos niveles de oxígeno, por lo que la solución debe ser desgasificada para lograr una formación de gel reproducible.

Las soluciones de acrilamida se desgasifican pues el oxígeno es un inhibidor de la polimerización, además, durante la polimerización se libera calor que podría provocar la formación de burbujas en el seno del gel, la velocidad de polimerización viene determinada por la concentración de persulfato (catalizador) y TMEDA (iniciador). La porosidad del gel la determina las proporciones relativas de poliacrilamida y bisacrilamida, siendo menor el poro cuanto más bisacrilamida versus acrilamida se use. El porcentaje total de acrilamida/bisacrilamida determina el rango de separación del gel, habitualmente los geles se denominan en función del % de acrilamida/bisacrilamida que contienen. Así, la mayoría de las proteínas se separan bien en el rango 5 a 10%, un menor porcentaje (mayor tamaño de poro) es mejor para separar proteínas de gran tamaño.

f) Estabilidad de los geles de electroforesis

El principal problema que afecta la estabilidad y la resolución en todos los medios de electroforesis es la absorción y desorción. Las características de tamizaje del gel están fundamentalmente dirigidas por el tamaño del poro y cuando el medio absorbe agua, el tamaño medio del poro se incrementa, esto hace que las moléculas puedan migrar más rápido a lo largo del gel y disminuye la resolución. Pero como la absorción de agua no es uniforme en cada porción del gel, casi siempre es mayor en la región central que en los extremos, por lo que las moléculas localizadas en esta migran a través del gel más rápido que las que están en los extremos, lo que deforma y afecta la reproducibilidad de la electroforesis. Todos los geles de poli(acrilamida) absorben agua durante el proceso de polimerización y durante la conservación, pero la tendencia se incrementa con el aumento del porcentaje de acrilamida (http://www.bvs.sld.cu/revistas/uni/vol1_2_00/uni07200.htm, 2005).

g) Hidrogeles en tierras de cultivo

En este campo, una de las marcas más prestigiadas es la TerraCottem. TerraCottem es una mezcla bien equilibrada de 23 sustancias diferentes pertenecientes a 6 familias distintas (polímeros hidrófilos, abonos minerales solubles, abonos minerales de cesión lenta, abonos orgánicos, estimuladores de crecimiento y material portador) que mezclado con la tierra o sustrato va a mejorar su estructura, convirtiendo un suelo árido, estéril, degradado, etc. en un suelo fértil; además de incrementar la capacidad del suelo para retener agua y nutrientes reduciendo las necesidades de riego hasta en un 75 % (http://www.terravida.com/tcot1_es.htm; 2005).

h) Forma de actuación de los hidrogeles en tierras de cultivo

El agua de lluvia y/o riego, así como los abonos y estimuladores de crecimiento, son absorbidos y almacenados por los polímeros de TerraCottem[®]

formando una especie de micropantanos en la zona de las raíces (Fig. 1.2), estableciendo de esta forma una gran reserva de agua y nutrientes para las plantas.



Figura 1.2.- TerraCottem[®] formando micropantanos bajo suelo
(http://www.terravida.com/tcot1_es.htm; 2005).

El agua y los nutrientes que las plantas necesiten, la absorberán sin dificultad de las reservas almacenadas en el hidrogel. Este hidrogel se cargará de agua cuando nuevamente se riegue o llueva, evitando su pérdida ya sea por filtración y/o evaporación. De esta forma la reserva de agua estará nuevamente a disposición de las plantas permitiendo un desarrollo y nutrición equilibrados y reducir las necesidades de riego hasta en un 75 %, facilitando que las plantas soporten sin sufrimiento largos períodos de sequía, este proceso se repetirá durante muchos años.

Este producto se puede aplicar para el medio ambiente (reforestación, taludes, revegetación y recuperación de suelos degradados y contaminados, regeneración de dunas, etc.), también en áreas verdes (parque y jardines, campos de golf, campos de fútbol, zonas recreativas y deportivas, etc.), en la agricultura (invernaderos, horticultura, floricultura, árboles frutales, etc.) y en el hogar (macetas, jardineras, huertos, jardines, etc.) (http://www.terravida.com/tcot1_es.htm; 2005).

Aunque exteriormente un polímero hidroabsorbente pueda parecerse a otro, su estructura química, la estructura física de su red y, particularmente, la densidad del reticulado, pueden variar enormemente y afectar a su modo de absorción, almacenamiento y liberación de sus contenidos, y determinarán su toxicidad, y durabilidad. Como puede observarse en las aplicaciones anteriormente mencionadas los hidrogeles juegan un papel importante en diversas áreas.

Materiales elaborados a partir de acrilamida son muy comunes por su buena absorción, transparencia y estabilidad, por lo que en la presente investigación se llevó a cabo el estudio de la interacción que tiene la acrilamida con un material orgánico, la metilcelulosa.

1.2 Generalidades sobre los hidrogeles

Los geles son sistemas de dispersión habitualmente transparentes, uniformes, fácilmente deformados, que constan como mínimo de dos componentes. De éstos, uno es líquido y actúa como agente dispersante y el otro, un componente generador de estructura, frecuentemente una materia coloidal sólida. Ésta estabiliza la parte líquida formando una red tridimensional. Es decir, un gel consiste de polímeros entrecruzados formando una red tridimensional y esta red se encuentra sumergida en un líquido, provocando una fuerte dependencia entre ambos, es decir, el líquido impide que la red polimérica se colapse, mientras que la red impide que el líquido fluya libremente. Entonces se le llama hidrogel, a un gel cuya parte líquida es agua (Peppas y col., 2000).

No existe una definición precisa del término hidrogel, la descripción más usual se refiere a ellos como materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que se hinchan en contacto con el agua

formando materiales blandos y elásticos, y que retienen una fracción significativa de la misma en su estructura sin disolverse (Wichterle, 1971).

Los hidrogeles son materiales que van a responder a cambios del medio ambiente que los rodea modificando su volumen (grado de hinchamiento). Esto ha provocado que a estos materiales se les llame geles actuantes, inteligentes o sensibles y están siendo sujetos a muchos trabajos de investigación para sus aplicaciones y desarrollo. De acuerdo a su arquitectura o diseño estos materiales son sensibles a la temperatura, pH, campos eléctricos, tipos de solvente, intensidad de luz, longitud de onda, presión, fuerza iónica, tipo de iones e incluso a compuestos químicos específicos (Morales, 2004).

Primariamente los geles se clasifican en dos tipos en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen. Los *geles físicos*, presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables, sino que están asociadas a una reacción de enlace-no enlace, que se puede dar en los dos sentidos. Generalmente, las uniones son del tipo de Van der Waals, mucho más débiles que las uniones covalentes (DeGennes, 1979).

Por otro lado, están los *geles químicos*, que son aquellos en los que la red está formada a través de enlaces covalentes. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del gel, por este motivo, se dice que los geles químicos no son reversibles con la temperatura, una vez rotos los enlaces no se pueden volver a formar. Este tipo de enlaces dan lugar a un proceso de gelificación fuerte. En el caso de redes entrecruzadas, el entramado molecular está fijado por los nudos covalentes de la red. En los polímeros no entrecruzados existe un entramado de origen físico (no permanente), puesto que las cadenas se enredan unas con otras en una maraña tridimensional que puede albergar y retener moléculas de líquido (Sáez y col., 2003).

El término hidrogeles también incluye a matrices solubles en agua, las cuales son capaces de hincharse en el agua infinitamente y los componentes moleculares se disuelven desde la superficie de la matriz. El proceso de hinchamiento del hidrogel debido a su entrecruzamiento con otro monómero o consigo mismo, se observa esquemáticamente en la figura 1.3.

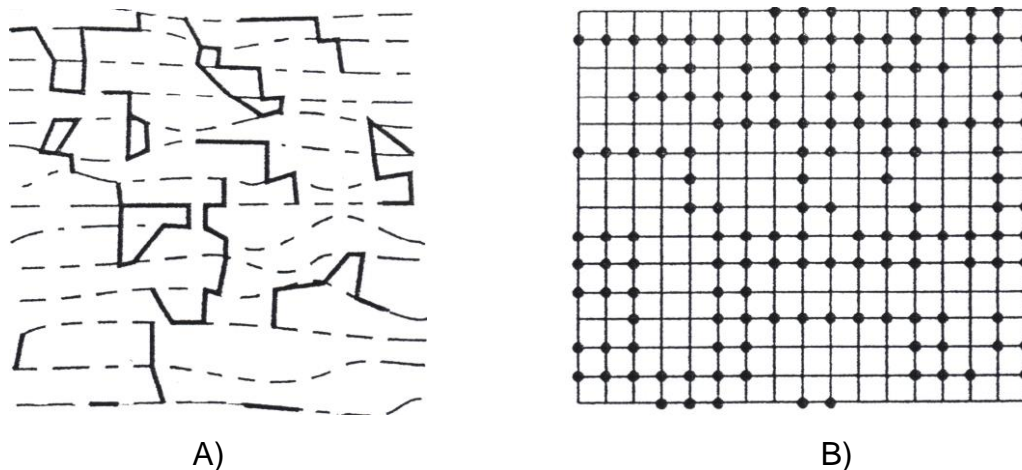


Figura 1.3.- Representación esquemática de un gel en dos dimensiones. A) Hinchamiento con un buen solvente, las pequeñas cadenas remarcadas en el hidrogel indican las partes que no se hincharon. B) En estado seco, los bloques oscuros indican el entrecruzamiento.

Los hidrogeles presentan una serie de características particulares como son:

- Carácter hidrófilo: debido a la presencia en la estructura de grupos solubles en agua como $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CONH$, SO_3H (Friends y col., 1993).
- Insolubles en agua: debido a la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura.
- Presentan una consistencia suave y elástica la cual está determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero (Allen y col., 1992).
- Se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio químico-físico, pero sin perder su forma. El estado

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

El entrecruzamiento en los hidrogeles es debido a las uniones covalentes, típicas de cualquier material entrecruzado a las fuerzas intermoleculares de van der Waals y los enlaces de hidrógeno.

1.2.1 Clasificación de los hidrogeles

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

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

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

1.2.2 Síntesis de los hidrogeles

En la síntesis de un hidrogel además de los elementos habituales de cualquier reacción de polimerización, como el disolvente, monómero o monómeros y el iniciador, se requiere de un agente entrecruzante, el cuál será el responsable de la estructura reticulada del hidrogel (Ratner y Hoffman, 1976).

En la síntesis de hidrogeles, la práctica más habitual consiste en copolimerizar distintos monómeros para obtener propiedades finales adecuadas a la aplicación deseada. Por lo general, a un monómero hidrófilo, que asegura una mayor entrada de agua en la red molecular, y por tanto, un mayor contenido de agua se le añade uno hidrófobo, que mejora sensiblemente las propiedades del hidrogel resultante (Nagoaka, 1989). Independientemente del tipo de polimerización y de los monómeros que se utilicen, es necesario emplear un agente desencadenante de la reacción de polimerización, también llamado iniciador. Los sistemas de iniciación que pueden emplearse son los habituales en la síntesis de polímeros tales como radicales libres, temperatura, iniciadores iónicos, radiación gamma o por redox.

En general, la solubilidad, el grado de hinchamiento, el tamaño de poro del material, el área total superficial y la resistencia mecánica del polímero son determinados por el grado de entrecruzamiento. La elección del agente entrecruzante y de otros monómeros modificadores de propiedades, depende del tipo de monómero base elegido y es fundamental a la hora de optimizar las propiedades del hidrogel a sintetizar.

La densidad de entrecruzamiento es una expresión del número promedio de unidades de monómeros repetidas entre nudos. Una densidad baja de entrecruzamiento baja permite tener una red más abierta, un valor mayor de este parámetro permite un hinchamiento potencial, pero a su vez el gel es menos deformable. El caso más simple de entrecruzamiento es la formación de enlaces

covalentes entre cadenas de polímeros individuales formando una red tridimensional finita (Sáez y col., 2003).

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

1.2.3 Hinchamiento de redes entrecruzadas

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

A medida que la red se hincha con el disolvente aumenta dicha presión elástica y el hinchamiento alcanza su equilibrio cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas. En el estado de equilibrio esta presión es suficiente para incrementar el potencial químico del disolvente en la disolución de forma tal que compense el valor debido al exceso de disolvente alrededor del gel hinchado.

La relación de entrecruzamiento es uno de los factores más importantes que afectan el hinchamiento de los hidrogeles y se define como la relación entre los moles de agente entrecruzante y los de las unidades repetidas de monómero. A mayor entrecruzamiento, mayor cantidad de agente entrecruzante es incorporado en la estructura del hidrogel. Los hidrogeles muy entrecruzados tienen una estructura más compacta y se hinchan mucho menos comparándolos con el mismo hidrogel con

un entrecruzamiento menor. El entrecruzamiento dificulta la movilidad de las cadenas de polímero, disminuyendo así el hinchamiento.

La estructura molecular del polímero también afecta el hinchamiento. Aquellos hidrogeles que contienen grupos hidrófilos en su estructura se hinchan en mayor grado que aquellos que contienen grupos hidrófobos, estos grupos colapsan en presencia de agua, minimizando su interacción con las moléculas de la misma y dando como resultado hidrogeles mucho menos hinchados.

La figura 1.4 muestra esquemáticamente los dos posibles estados de un gel, el estado colapsado y el hinchado. El comportamiento de hinchamiento es una parte integral del comportamiento físico de los hidrogeles. Desde su preparación deben estar en contacto con el agua para obtener la estructura solvatada final. Por otro lado, la capacidad de estas matrices poliméricas de absorber un soluto y liberarlo de forma controlada está íntimamente relacionada con las propiedades de hinchamiento del gel.

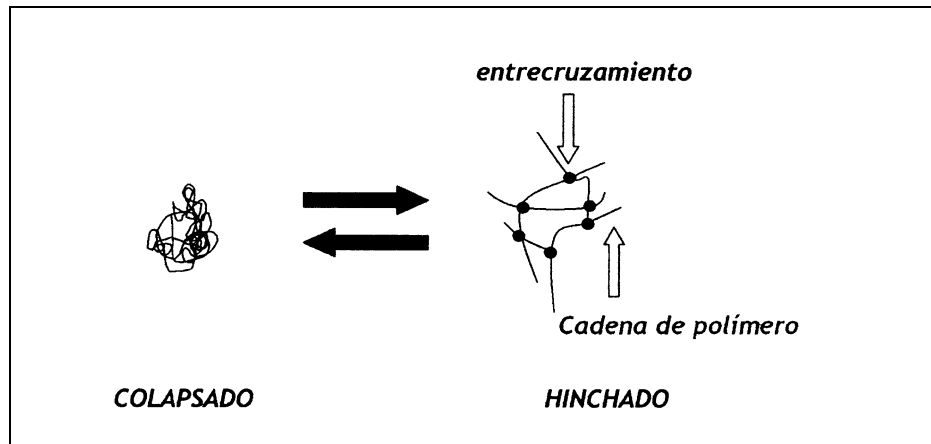


Figura 1.4.- Estados colapsado e hinchado de un gel (Sáez y col., 2003).

1.2.4 Cinética de hinchamiento de los hidrogeles

Para un hidrogel es muy importante conocer cuál es la cinética de hinchamiento que lo rige, ya que de esto dependerá que aplicaciones pueda tener dicho hidrogel. A continuación se presentan las posibilidades de que el hinchamiento esté controlado ya sea por una cinética de primer o segundo orden (Katime y col., 2003).

a) Cinética de primer orden

Existen pocas teorías rigurosas sobre la cinética de hinchamiento de los hidrogeles. Li y Tanaka (1990) propusieron la siguiente expresión:

$$\frac{W}{W_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left(-t/\tau_n\right) \quad (\text{Ecn. 1.1})$$

Donde:

W = hinchamiento (g hidrogel/ g xerogel)

W_{∞} = hinchamiento en el equilibrio

B_n = constante

t = tiempo

τ_n = cociente entre la cizalla y el módulo osmótico longitudinal

donde B_n es una constante relacionada con el cociente entre la cizalla y el módulo osmótico longitudinal, de forma que $\sum_{n=1}^{\infty} B_n$ es igual a la unidad. Sin embargo, para valores elevados de t o cuando τ_1 es mucho mayor que los otros τ_n , se puede eliminar en la ecuación anterior los términos de τ_n superiores a $n \geq 2$, de forma que se puede escribir:

$$\frac{W}{W_{\infty}} = 1 - B_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (\text{Ecn. 1.2})$$

Se ha visto que para muchos geles B_1 suele tener un valor ≈ 1 , con lo que, si $k = 1/\tau$, tenemos que

$$\frac{W}{W_{\infty}} = 1 - \exp(-kt) \quad (\text{Ecn. 1.3})$$

Donde:

k = constante de velocidad de reacción

que es una ecuación de primer orden, que en forma diferencial puede escribirse como:

$$\frac{dW}{dt} = k(W_{\infty} - W) \quad (\text{Ecn. 1.4})$$

que integrada da:

$$\ln\left(\frac{W_{\infty}}{W_{\infty} - W}\right) = kt \quad (\text{Ecn. 1.5})$$

donde W es el hinchamiento (expresado en g hidrogel/g xerogel) y W_{∞} es el hinchamiento cuando se alcanza el equilibrio ($t = \infty$). En este caso k es la constante de velocidad de la reacción (expresada en g xerogel/g hidrogel \cdot hr). Si suponemos que la difusión del solvente tiene lugar en una lámina de dimensiones infinitas perpendicular a la dirección de difusión (es decir, el espesor de la lámina, h , es pequeño comparado con su superficie) podemos escribir que (Crank, 1975):

$$\frac{W}{W_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-(n+1)^2 \pi^2 Dt}{h^2}\right) \quad (\text{Ecn. 1.6})$$

donde D es el coeficiente de difusión (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), t el tiempo (en segundos) y h el espesor de la película de hidrogel. Esta ecuación converge rápidamente para tiempos elevados. Es obvio que para hinchamientos elevados h no se puede

considerar constante, pero para tiempos de hinchamiento altos pueden despreciarse los términos en $n \geq 1$ así como el $\ln(8/\pi^2)$, con lo que la ecuación anterior se puede escribir de la forma:

$$\frac{W}{W_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{h^2}\right) \quad (\text{Ecn. 1.7})$$

que es similar a la ecuación (Ecn. 1.3) suponiendo que:

$$k = \frac{\pi^2 D}{h^2} \quad (\text{Ecn. 1.8})$$

con lo que podemos escribir la ecuación anterior de la forma:

$$\ln\left(\frac{W_\infty}{W_\infty - W}\right) = \left(\frac{\pi^2 D}{h^2}\right)t \quad (\text{Ecn. 1.9})$$

b) Cinética de segundo orden

Otros autores (Schott, 1992a, 1992b; Robinson, 1964) han propuesto que el hinchamiento puede describirse de acuerdo a una ecuación de segundo orden:

$$\frac{dW}{dt} = k(W_\infty - W)^2 \quad (\text{Ecn. 1.10})$$

Integrando esta ecuación en el intervalo $t = 0$ (xerogel) y $t = \infty$ (hidrogel completamente hinchado) se obtiene que:

$$W = \left(\frac{k t W_\infty^2}{1 + k t W_\infty}\right) \quad (\text{Ecn. 1.11})$$

Reordenando esta ecuación para ponerla de la forma lineal $y = a + bx$, entonces:

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{kW_{\infty}^2} + \frac{t}{W_{\infty}} \quad (\text{Ecn. 1.12})$$

Considerando que $K_{\infty} = kW_{\infty}^2$ (constante de velocidad aparente de hinchamiento en el equilibrio) se tiene finalmente que

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{K_{\infty}} + \frac{t}{W_{\infty}} \quad (\text{Ecn. 1.13})$$

Por lo que representando el cociente t/W en función del tiempo, se debería obtener una recta cuya ordenada en el origen es igual a $1/K_{\infty}$ y de la pendiente se puede calcular $1/W_{\infty}$.

Otro método para determinar el orden del proceso de hinchamiento es integrando la ecuación diferencial:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{A} \left(\frac{W_{\infty} - W}{W_{\infty}} \right)^2 \quad (\text{Ecn. 1.14})$$

cuyo resultado es:

$$\ln \left(\frac{\Delta W}{\Delta t} \right) = -\ln A + n \ln \left(\frac{W_{\infty} - W}{W_{\infty}} \right) \quad (\text{Ecn. 1.15})$$

representando $\ln (\Delta W/\Delta t)$ en función de $\ln [(W_{\infty} - W)/W_{\infty}]$ podemos determinar de la pendiente de la recta obtenida el valor del exponente n , es decir, el orden del proceso de hinchamiento del hidrogel.

1.3 Hidrogeles sintetizados por otros autores

A continuación se resumen las investigaciones que se han realizado en la búsqueda de nuevos hidrogeles a partir de polímeros naturales y polímeros sintéticos, donde la acrilamida y la metilcelulosa forman parte de dichos materiales.

Escobar y col., (2001), estudiaron la síntesis de los hidrogeles mediante la copolimerización radical de N-isopropilacrilamida (NIPA) con N, N-dimetilacrilamida (DMA), en solución acuosa a 60°C utilizando persulfato de potasio como iniciador y N, N'-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante. El objetivo principal fue determinar la influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de hinchamiento. En este sentido se estudio el comportamiento de hinchamiento de copolímeros sintetizados en agua destilada a diferentes temperaturas. Teniendo en cuenta las características de la N-isopropilacrilamida, en este caso se utilizó como comonomero en el diseño y caracterización de un material inteligente (sensible a la temperatura) para su utilización en medicina como sistema de liberación controlada.

Ellos demostraron que el grado de hinchamiento en el sistema copolimérico NIPA y DMA disminuye con el contenido de NIPA y la temperatura de 40 a 20 °C. Se comprobó también que el proceso de hinchamiento para todas las composiciones estudiadas en los primeros tiempos de inmersión se ajusta al modelo fickiano de la difusión observándose que para tiempos superiores de inmersión el hidrogel obedece una cinética de difusión de segundo orden propuesta por Schott.

Park y col., (2000), realizaron un estudio de hidrogeles basados en el entrecruzamiento químico de poli (alcohol vinílico)/metilcelulosa (PVA/MC) con glutaraldehído (GA) usando ácido clorhídrico (HCl) como catalizador, en solución acuosa. Las propiedades térmicas y viscoelásticas fueron investigadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y

análisis dinámico-mecánico (DMA). En este estudio se concluyó que el grado de entrecruzamiento de los hidrogeles de PVA y MC, evaluado en términos de la cantidad de agua absorbida, se incrementó con el aumento de las concentraciones del entrecruzante y el catalizador. Ellos proponen que el abatimiento de la temperatura de fusión es causado por los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos de PVA y MC, los cuales mejoraron su miscibilidad.

Escobar y col., (2000), sintetizaron diferentes hidrogeles de copolímeros de poli (acrilamida-co-ácido metacrílico) mediante copolimerización vía radical en solución acuosa. En los momentos iniciales del proceso hinchamiento calcularon el exponente difusional de los copolímeros y los valores obtenidos indicaron que el proceso se ajusta al modelo propuesto por Schott (segundo orden). Por otra parte estudiaron la liberación dosificada de la cefazolina sódica (CFS) a partir de los hidrogeles sintetizados, observaron que el mecanismo de liberación para este tipo de hidrogeles es no-Fickiano, es decir no obedecen la Ley de Fick de difusión. Se demostró con este trabajo, que el grado de hinchamiento en el sistema estudiado se incrementa con diferentes parámetros como son la temperatura y el tiempo.

También se han realizado estudios acerca de la gelación de la MC, donde ésta es causada principalmente por la interacción hidrofóbica entre las moléculas que contienen sustituyentes metoxi. Son completamente reversibles los geles formados, y se presenta un cierto grado de controversia acerca del mecanismo de gelación (Desbrieres y col., 1998).

Yoshinobu y col., (1992) injertaron un polímero sintético en este caso la acrilamida, en la celulosa, logrando un polímero de estructura porosa. Esta característica obtenida le permite ser ampliamente utilizada en la agricultura, principalmente en suelos permeables, donde las plantas absorberán el agua directamente del polímero.

Baek y Kim, (2003) llevaron a cabo la síntesis de hidrogeles de poliacrilamida (PAAm) y poliuretano (PU) utilizando metilbisacrilamida (MBAAm) como entrecruzante y persulfato de potasio (KPS) como iniciador. La temperatura utilizada fue de 70 °C. Ellos observaron que la resistencia de la PAAm en estado hinchado aumentaba aproximadamente dos veces con una pequeña adición de PU (10-20 %), sin embargo, el mecanismo de resistencia aún no está claro, este efecto es muy deseable para aplicaciones de geles.

Makino y col., (2000), estudiaron la cinética de hinchamiento de un hidrogel de poli (N-isopropilacrilamida) a diferentes temperaturas. Ellos encontraron que existen tres tipos de agua en el hidrogel, 1) moléculas de agua absorbidas en la cadena polimérica hidrofóbica formada por el encogimiento del hidrogel a 37 y 40 °C, 2) moléculas de agua movibles en la red del polímero, 3) moléculas de agua conectados a otras en los enlaces de hidrógeno, adsorbidas en la cadena hidrofílica y movible en las matrices del polímero. Ellos mencionan que el grado de hinchamiento esta muy relacionado con el parámetro de solubilidad, así como también reportan que el grado de hinchamiento se reduce con respecto al tiempo durante las tres primeras horas, observando que la reducción del agua absorbida es particularmente más alta dentro de los 15 minutos iniciales.

Chen y Park, (2000) sintetizaron hidrogeles superporosos de poli (acrilamida-co-3-sulfopropil acrilato-sal de potasio) utilizando materiales compuestos como Ac-Di-Sol (polvo de carboximetilcelulosa de sodio ligeramente entrecruzada), frecuentemente empleada en tabletas farmacéuticas. De esta forma se sintetizó dicho hidrogel que tiene alto índice y velocidad de hinchamiento para el desarrollo de mecanismos de retención gástrica. La adición del Ac-Di-Sol promovió la formación de canales capilares interconectados que promueven el rápido hinchamiento de los hidrogeles. Ellos reportan que el Ac-Di-Sol agregado al hidrogel, promovió la formación de canales capilares intrafibrilar que causó una fuerte relajación de las fibras de celulosa que facilitó la penetración del agua expandiendo los capilares

cerrados. Estos efectos causaron la rápida desintegración de tabletas, reduciendo el tiempo de hinchamiento de hidrogeles superporosos de 1 hora (sin Ac-Di-Sol) a tan solo 5-6 minutos (con Ac-Di-Sol).

Rivas (2003), sintetizó hidrogeles basados en PAAm y Trimetilsilil celulosa (TMSC), los cuales fueron entrecruzados con GA a tres diferentes concentraciones en presencia de KPS en una solución de n-hexano. La capacidad de hinchamiento de las películas fue medida a diferentes temperaturas (30, 40 y 50 °C), resultando la temperatura de 50 °C la más apropiada. Los termogramas de DSC indicaron la presencia de una sola T_g en todas las muestras debido al entrecruzamiento de ambos polímeros. Se observó que mientras era más baja la concentración de entrecruzante, el grado de entrecruzamiento es menor y la red tiene espacios intermoleculares para formar puentes de hidrógeno aumentando el grado de retención de agua de los hidrogeles.

Zumaya (2005), llevó a cabo el estudio de hidrogeles basados en Carboximetilcelulosa (CMC) y PAAm. Empleó el GA y la NMBA como entrecruzantes ya que fueron compatibles con los polímeros utilizados siendo el KPS el iniciador de la polimerización, mientras que el HCl actuó como catalizador. La temperatura de reacción fue de 60 °C y el tiempo de reacción de 2 hrs. El análisis de DSC arrojó una sola T_g resultado de un entrecruzamiento químico de ambos polímeros. En el análisis dinámico mecánico (DMA) se observó que la película con 70/30 % de CMC/PAAm con el 1.0 % de GA, NMBA, KPS y HCl presentó una mayor resistencia a la tensión y una mayor capacidad para absorber energía. Se verificó que cuando los entrecruzantes tenían la cantidad de 0.5 % el hinchamiento era mayor (905 %) ya que cuando se empleó la cantidad de 1.5 % el grado de absorción era de 825 %.

Guzmán (2005), llevó a cabo la síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de hidroxietilcelulosa (HEC) con PAAm. En este estudio se observó que cuando la cantidad de AAm era mayor del 50 %, obtenían películas muy heterogéneas.

Fue factible llevar a cabo la reacción a 80 °C durante un lapso de 2 hrs. Dichos hidrogeles fueron caracterizados vía DSC, FTIR, DMA, SEM así como también pruebas de hinchamiento, teniendo como resultados los siguientes: el índice máximo de absorción lo alcanzó el hidrogel compuesto por 50/50 % de HEC/PAAm y 0.5 % de GA y NMBA el cual fue de 1141 %, lo que se deduce que para este sistema, la relación equimolar favorece la miscibilidad de los polímeros empleados; en los termogramas de DSC se verificó una sola T_g debido al buen entrecruzamiento químico de la HEC y la PAAm. En los espectrofotómetros se observaron todos los grupos funcionales característicos esperados, y en las micrografías de SEM se apreció que estos geles eran homogéneos con cierta porosidad.

1.4 Aspectos generales de los materiales

1.4.1 La celulosa y sus derivados

Aproximadamente 50 millones de toneladas de este recurso natural renovable son producidos anualmente por las plantas de madera en todo el mundo (Seymour y col., 1992). De las grandes cantidades de celulosa producidas por la naturaleza anualmente, solo una pequeña cantidad es usada por los humanos. La celulosa es uno de los polisacáridos más abundantes en el mundo. El algodón es una buena fuente de polímero natural, la cantidad que contiene de celulosa varía de un 85 a 97% dependiendo de la variedad de la planta de algodón, edad de la planta y localización del cultivo.

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

Los derivados de la celulosa incluyen ésteres inorgánicos (nitrato de celulosa), ésteres orgánicos (acetatos), ésteres de celulosa como la carboximetilcelulosa (CMC) figura 1.5, y celulosa regenerada como el rayón. Las propiedades de los derivados de la celulosa son determinadas por el tipo de grupo funcional. Sin embargo pueden ser modificados significativamente ajustando el grado de funcionalización y el grado de polimerización de la cadena principal del polímero (Rivera, 2002).

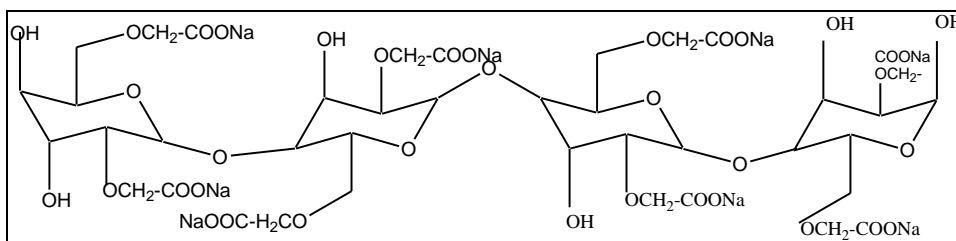


Figura 1.5.- Estructura molecular de la Carboximetilcelulosa (CMC).

La introducción de grupos en la estructura de la celulosa constituye una de las más versátiles transformaciones, ya que provee acceso a varios productos nuevos e intermedios con propiedades valoradas. Por su naturaleza polimérica, se ha usado la celulosa como precursor para modificaciones químicas.

La celulosa es un homopolímero sindiotáctico lineal compuesto de unidades D-anhidroglucosa (AGU), las cuales están unidas por enlaces β -glucosídicos. Tomando el dímero de celobiosa como unidad base, la celulosa puede ser considerada como un polímero isotáctico (Fig. 1.6) cada una de las AGU's poseen grupos hidroxilos en C-2, C-3 y C-6, capaces de sufrir reacciones típicas de alcoholes primarios y secundarios. La celulosa es un polímero sólido, incoloro, inodoro y no tóxico. Es insoluble en agua y en solventes orgánicos comunes, pero se hincha en muchos líquidos polares prácticos y aprácticos; se encuentra disponible en forma de varias fibras de plantas y como pulpa de madera (Klemm y col., 1998).

Tiene un peso molecular de 162, que dependiendo de su origen puede tener valores de grado de polimerización (DP) de 100 hasta varios miles. La celulosa puede ser considerada como un polímero térmicamente estable, ya que conserva su estructura en estado sólido y sus propiedades mecánicas arriba de una temperatura de aproximadamente 200 °C. Es un polímero inerte y puede ser combinado con otras clases de materiales de construcción. Permanece estable en agua de pH neutro o ligeramente alcalino y en un gran número de líquidos orgánicos de diferente polaridad, pero se hincha en estos medios a diferentes puntos (Zumaya, 2005).

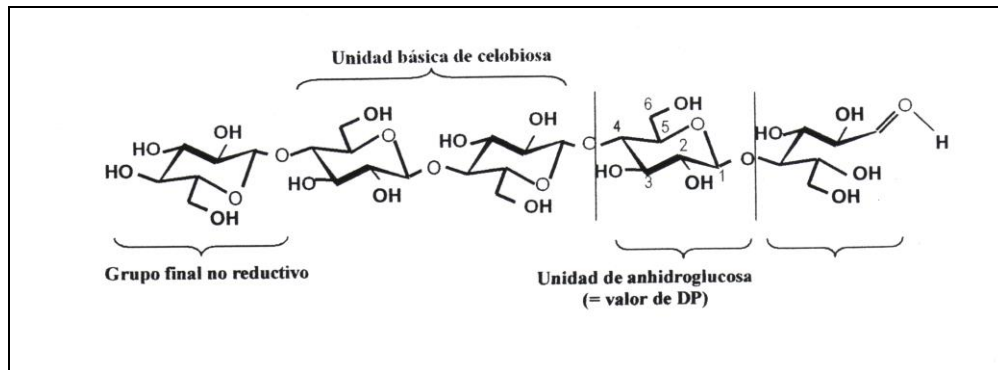


Figura 1.6.- Estructura molecular de la celulosa.

1.4.1.1 Aspectos generales de la metilcelulosa

La eterificación de la celulosa es una rama muy importante de los derivados comerciales de celulosa que inició considerablemente después de la conversión del polímero a éter. Por éter de celulosa se entiende cualquier éter de celulosa iónico o no iónico. Son ejemplos de éteres de celulosa: metilcelulosa (MC), hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxietilcelulosa (HEC), etilhidroxietilcelulosa (EHEC), carboximetilcelulosa sódica (CMCNa), sales de amonio cuaternario de hidroxietilcelulosa con sustituyente trimetilamonio, copolímeros de hidroxietil celulosa y cloruro de dimetil dialil amonio (Klemm y col., 1998).

La preparación de un éter de celulosa fue reportada por primera vez en 1905 por Suida. La producción industrial inició entre los años de 1920 y 1940, empezando por la carboximetilcelulosa (CMC) a principios de 1920 en Alemania. Las propiedades más importantes de los éteres de celulosa son su solubilidad combinada con su estabilidad química y su no-toxicidad (Klemm y col., 1998).

Los éteres de celulosa son preparados bajo condiciones cáusticas, y generalmente son remplazados menos de la mitad de los grupos hidroxilos de la celulosa. La celulosa reacciona con cloruro de metilo y la sal sódica del ácido α -cloroacético en presencia de hidróxido de sodio, para formar la Metilcelulosa (MC). En la MC, el cloruro de metilo se añade predominantemente a la posición C-2 que a la C-6 (con una relación de 5:2 de C-2 sobre C-6). La adición a la posición C-2 imparte una gran estabilidad para la degradación enzimática. La conversión de algunos grupos hidroxilos de la celulosa a sustituyentes hidrofóbicos, atenúa la formación de puentes de hidrógeno lo que permite que disminuya la cristalinidad y se incremente la solubilidad en agua. La MC puede ser químicamente entrecruzada con un dialdehído en la presencia de un ácido fuerte para dar lugar a un hidrogel. La estructura de la MC se observa en la figura 1.7.

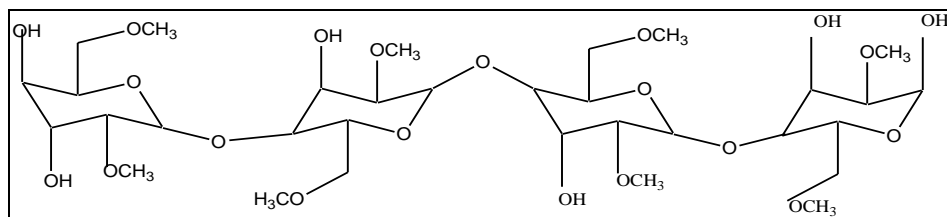


Figura 1.7.- Estructura molecular de la metilcelulosa (MC).

La MC es un polvo blanco, inodoro y no tóxico, que se descompone térmicamente sin fusión o ablandamiento. La aplicación de este derivado de la celulosa se presenta en diversas áreas, ya sea farmacéuticas o de la construcción, por mencionar algunas aplicaciones, encontramos que es empleada para la

asociación fármaco-vehículo para la administración de fármacos vía tópica ocular. Es decir, sistemas de gelificación in situ son soluciones acuosas de polímeros que se administran en forma de gota y gelifican bien mediante un aumento del pH o de la temperatura en el momento de la instilación. Dentro de estos polímeros se encuentra la MC, como gel es un buen medio para estar en contacto con la superficie ocular, suministrar el medicamento, y de igual forma ser expulsado sin presentar daños o problemas de toxicidad (Herrero, 2001).

Otra aplicación de la MC, se encuentra en la microencapsulación. La utilización de microcápsulas abarca una amplia gama de campos: la eliminación controlada de sabores, olores, aromas, perfumes, drogas, fertilizantes. La encapsulación es un proceso mediante el cual ciertas sustancias bioactivas (sabores, vitaminas o aceites esenciales) son introducidas en una matriz o sistema pared con el objetivo de impedir su pérdida, para protegerlos de la reacción con otros compuestos presentes en el alimento o para impedir que sufran reacciones de oxidación debido a la luz o al oxígeno. Las aplicaciones de esta técnica han ido incrementándose en la industria de los alimentos debido a la protección de los materiales encapsulados de factores como calor y humedad, permitiendo mantener su estabilidad y viabilidad. La microencapsulación puede mejorar el sabor y la estabilidad de medicamentos. Las microcápsulas han sido también barreras contra malos olores y sabores; las microcápsulas ayudan a que los materiales frágiles resistan las condiciones de procesamiento y empaque mejorando sabor, aroma, estabilidad y valor nutritivo. Para esta técnica es importante la selección del tipo de cobertura de las cápsulas, y dentro de ellas, la MC es ampliamente utilizada.

(www.cinvestav.mx/publicaciones/avayper/sepoct02/APLICACIONES.PDF; 2005).

En la construcción la MC, también tiene gran influencia, la metilcelulosa tiene un efecto espesante en los morteros (un mortero es una mezcla de conglomerantes inorgánicos, áridos y agua, y posibles aditivos y adiciones, generalmente se utiliza para obras de albañilería, como material de agarre, revestimiento de paredes, etc.) y

eligiendo el tipo y la dosificación adecuadas se puede aumentar gradualmente la consistencia de los mismos. El efecto espesante de la metilcelulosa guarda una estrecha relación con sus propiedades reológicas especiales, tales como la viscosidad estructural.

La principal característica de la MC es el poder de retención de agua, y éste es función de la viscosidad, tamaño de partícula y de la velocidad de disolución fundamentalmente.

(www.revistaplasticosmodernos.com/anteriores/febrero2004/influencia.htm; 2005).

Dentro de la industria alimentaria, en la fabricación de productos rebozados tradicionalmente se incluye una etapa de prefritura. La prefritura tiene un aspecto negativo, el alimento absorbe una importante cantidad de aceite, que luego se verá incrementada cuando el consumidor vuelva a freír el alimento antes de su consumo. Por lo que investigadores del Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA; Valencia, España), centro del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), han ideado y desarrollado un proceso de fabricación de alimentos rebozados congelados en el que se elimina la etapa de prefritura.

El nuevo proceso, consta de las mismas etapas que el tradicional a excepción de la etapa de prefritura. Ésta última se ha sustituido por una etapa de coagulación del rebozado en un baño de agua, a 70-80 °C de temperatura, seguida de otra etapa de impacto térmico. El método se basa en la capacidad de termogelificar (fenómeno por el que una sustancia deja de ser líquida y toma consistencia por acción del calor) la MC. Derivado químico de la celulosa, la MC se añade habitualmente a la pasta para rebozar los alimentos y evitar que absorban aceite. (www.alimentariaonline.com/alimngen_articulos_viewed.asp?did=290; 2005).

De esta manera, podemos apreciar la gran utilidad de este derivado de la celulosa, en muchas ramas, donde contribuye al mejoramiento de un producto o de algún proceso y por lo cual se consideró para llevar a cabo la presente investigación.

1.4.2 Aspectos generales de la acrilamida

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

El grupo amida y el doble enlace deficiente de electrones son dos centros reactivos de acrilamida. El grupo amida es rápidamente hidrolizable por un ácido o una base, dando como resultado el ácido acrílico. La hidrólisis de los derivados N-alquilos se lleva a cabo a baja velocidad. La presencia de un grupo con un electrón retirado sobre el nitrógeno facilita la hidrólisis, pero también afecta el comportamiento de la polimerización de los derivados.

Una vez polimerizada la acrilamida cambian sus propiedades físicas y químicas. La poliacrilamida es soluble en agua en un amplio rango de concentración y mientras no exceda los límites más altos y bajos de la misma. A altas concentraciones las soluciones contienen puntos de contacto cadena-cadena y se convierten en geles.

La poliacrilamida hidrolizada interactúa con muchos cationes metálicos en las soluciones. Algunos solventes de la poliacrilamida son: agua, etilen glicol, etanol, metanol, dimetil éter, acetona, formamida, hidracina y morfolina. No es soluble en heptano ni benceno. La estructura de la acrilamida se muestra en la figura 1.8.

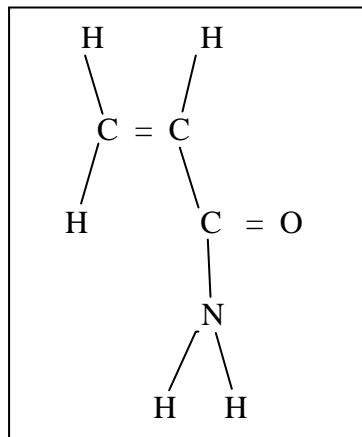


Figura 1.8.- Estructura de la acrilamida

1.4.2.1 Polimerización de la acrilamida

La polimerización se inicia por la formación de radicales libres en el medio, lo que se obtiene mediante la adición de iniciadores, entre los más utilizados se encuentran los persulfatos que al disolverse en agua se disocian originando radicales libres. La reacción de polimerización es exotérmica y se lleva a cabo con contracción de volumen.

A una concentración demasiado baja de persulfato se tiene una imparcialidad de polimerización en el monómero; por el contrario, un exceso de iniciador origina un número elevado de cadenas de acrilamida inadecuadamente cortas. La cinética de polimerización al emplear persulfato es rápida; se inicia a los pocos minutos y se puede considerar completamente terminada entre 1 y 2 horas de sus inicio (Zumaya, 2005).

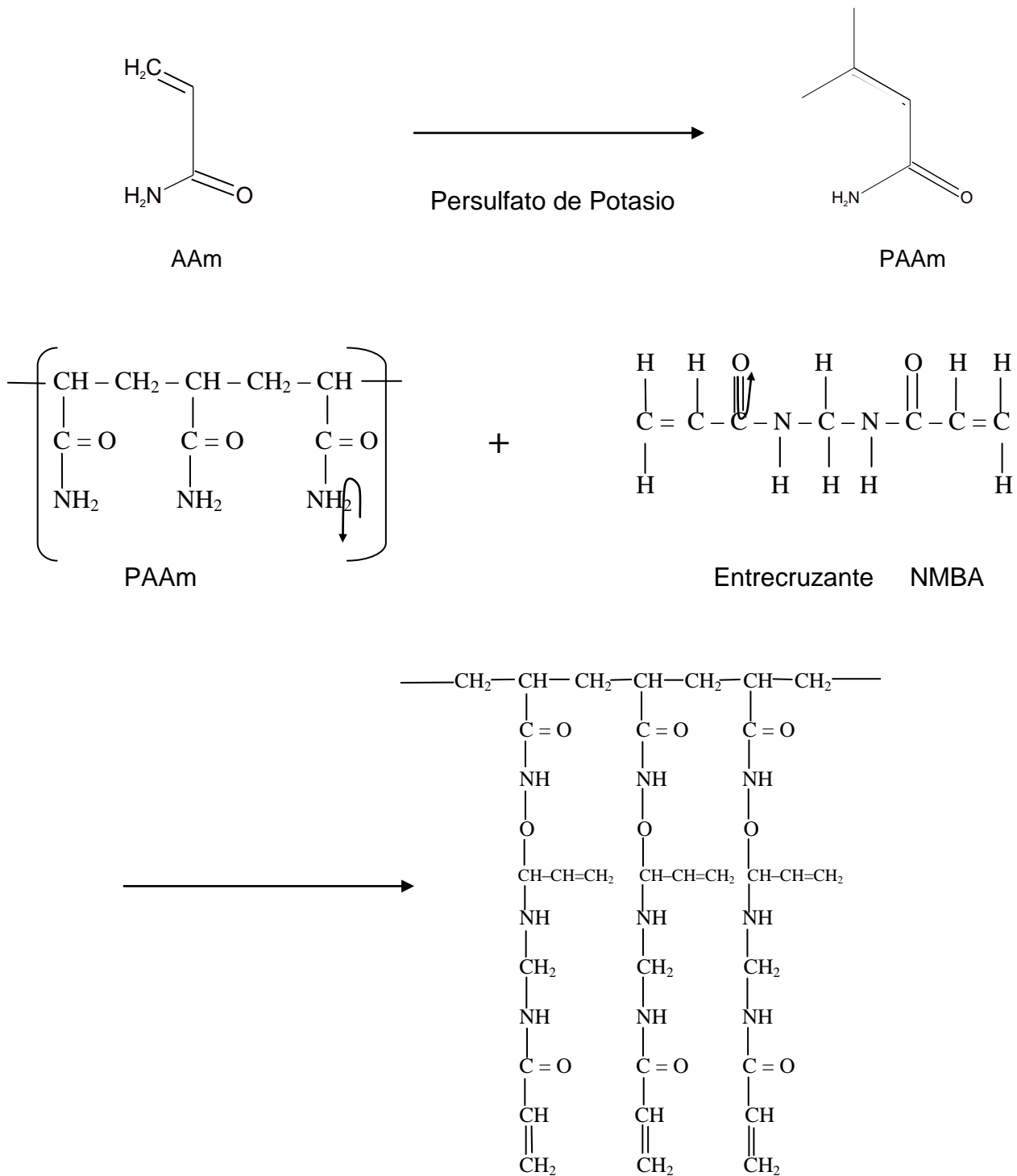


Figura 1.9.- Polimerización de la acrilamida utilizando NMBA como entrecruzante (Rivas, 2003).

La polimerización de la acrilamida sola no origina un gel, sino una especie de goma que es una disolución muy viscosa de largas cadenas lineales de PAAm. Para que se forme un gel es necesario crear uniones covalentes entre esas cadenas, para esto se agrega una molécula capaz de formar puentes que se entrecrucen. El entrecruzante más utilizado es la N, N' metilenbisacrilamida (NMBA), por su capacidad de integrarse en dos cadenas en crecimiento. En la figura 1.9 se puede observar la polimerización de la acrilamida utilizando NMBA como entrecruzante.

1.4.2.2 Aplicación de la Poliacrilamida

Se emplea fundamentalmente como floculante en el tratamiento del agua de suministro a las poblaciones y en el procesado de pulpa de papel. Se emplea también para retirar sólidos en suspensión de las aguas residuales de la industria antes de su vertido, reutilización o eliminación. Sin embargo existe un gran número de otras aplicaciones, como aditivo en cosméticos, acondicionadores de suelos, procesado de minerales y en la formulación de agentes selladores para diques, túneles y alcantarillados. (www.terra.es/personal/uscal.le/infovet/acrilamd.htm; 2005).

2. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos y materiales

Para la síntesis de los hidrogeles, se emplearon los reactivos que a continuación se mencionan, así como las características de los mismos.

- ▣ Acrilamida (AAm): 2-Propenamida (C_3H_6NO) de la familia de las amidas. Físicamente se presenta en forma de cristales blancos de la marca Aldrich, cuenta con un 97 % de pureza y un peso molecular de 71.08, su punto de fusión es de 83-85 °C. Es altamente hidrofílico y tóxico; peligroso al ponerse en contacto con la piel ya que causa irritación.
- ▣ Metilcelulosa (MC): ($C_{14}O_{10}H_{30}$) Derivado de la celulosa. Es un polvo blanco de la marca Aldrich, con un peso molecular promedio de 40000, un grado de sustitución de 1.6–1.9 (metoxi) y con una viscosidad de 400 cps. (al 2 % wt en solución acuosa), no causa irritación al contacto con la piel.
- ▣ Dialdehído glutámico ($C_5H_8O_2$): de la familia de los aldehídos alifáticos. Es el glutaraldehído (GA) de la marca Merck-Schuchardt al 25 % wt en agua, de olor desagradable.
- ▣ N, N'metilenbisacrilamida ($H_2C=CHCONH_2$)₂CH₂: Tiene una presentación de polvo blanco de la marca Aldrich, con un punto de fusión de 300 °C.
- ▣ Ácido Clorhídrico (HCl): De la marca Productos Químicos de Monterrey, S.A. y con un peso molecular de 36.46. Es altamente tóxico y desprende vapores al contacto con el medio ambiente con olor muy penetrante.
- ▣ Persulfato de potasio (KPS): Peroxi bisulfato de potasio ($K_2S_2O_8$). Se presenta en forma de cristales blancos de la marca Fischer-Chemical. Utilizado ampliamente como iniciador en las reacciones de polimerización por radicales libres.
- ▣ Agua bidestilada (H_2O): Ésta se utilizó como medio de solvatación.

2.2 Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles de MC/PAAm se sintetizaron utilizando el método descrito por Park y col. (2000) con algunas modificaciones requeridas debidas al diseño experimental. Se prepararon soluciones de glutaraldehído y ácido clorhídrico, respectivamente.

2.2.1 Diseño experimental

Se llevó a cabo un estudio del efecto de los tiempos de agitación en un rango de tiempo que osciló de 30 y 60 minutos y de reacción el cuál fue de 60, 90 y 120 minutos esto en base a las características de apariencia de las películas obtenidas, es decir aquellas que se obtenían con mayor transparencia, son las que definieron los tiempos de agitación y reacción adecuados. De igual manera se realizaron pruebas con dos diferentes temperaturas (60 y 80 °C). Posteriormente se estudiaron las concentraciones de monómero (acrilamida), polímero (metilcelulosa), iniciador (KPS), catalizador (HCl) y agentes entrecruzantes (NMBA y GA).

2.2.2 Soluciones de glutaraldehído y ácido clorhídrico

Para la solución de glutaraldehído se utilizó una concentración de 2.5×10^{-6} mol/mL. En tanto que la concentración utilizada para la solución de HCl fue de 2.25×10^{-1} mol/L (Park y col., 2000). Las cantidades que se utilizaron fueron de 0.5, 1.0 y 1.5 % con respecto al contenido total de la fórmula, esto para observar la influencia sobre las películas de MC/PAAm.

2.2.3 Método de preparación

La solución polimérica se preparó al 5 % peso agregando 2 gramos de monómeros (MC y AAm), 38 mL de agua bidestilada y se llevó inicialmente a una

temperatura de 60 °C con agitación constante durante 60 min. Las relaciones de MC y AAm se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1.- Relación en peso de las películas de MC/PAAm

% MC	Peso (gr)	% AAm	Peso (gr)
50	1.0	50	1.0
60	1.2	40	0.8
70	1.4	30	0.6
80	1.6	20	0.4
90	1.8	10	0.2

El equipo utilizado para llevar a cabo la síntesis del hidrogel consistió en una parrilla con agitación magnética, un baño de etilenglicol para mantener la temperatura constante, un matraz redondo de fondo plano, y una trampa, la cual impidió la volatilización de la solución. En la figura 2.1 se puede apreciar el sistema de polimerización que se utilizó.



Figura 2.1.- Sistema de polimerización utilizado.

Una vez transcurrido el tiempo de mezclado (60 min.), se agregaron el iniciador persulfato de potasio (KPS), el catalizador ácido clorhídrico (HCl), así como también el glutaraldehído (GA) y la N,N'-metilenbisacrilamida (NMBA) los cuales son los agentes entrecruzantes. Se dejó reaccionar durante 60 min. con la temperatura en cuestión (60 °C) y agitación constante.

Al concluir la reacción, la mezcla se depositó en una placa de plástico para permitir su reposo y se llevó a una estufa con una temperatura de 40 °C donde permaneció 72 horas para llevar a cabo la gelificación.

Una vez que se obtuvieron las películas, se pesaron y se determinó el rendimiento de las mismas, mediante la ecuación 2.1 (Rivas, 2003):

$$\% R = \left(\frac{W_f}{W_o} \right) \times 100 \quad (\text{Ecn. 2.1})$$

Donde:

% R = Rendimiento en porcentaje

W_f = Peso inicial (monómeros)

W_o = Peso final (película)

2.3 Caracterización de las películas de MC/PAAm

Una vez sintetizadas las películas se realizaron pruebas de hinchamiento en agua, así como también se emplearon técnicas de caracterización como lo son Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para determinar y evaluar las propiedades y características de estos hidrogeles.

2.3.1 Grado de hinchamiento en agua

La capacidad superabsorbente y la utilidad del polímero son determinadas por el grado de hinchamiento la cual es la propiedad más importante de un hidrogel. El contenido de agua en equilibrio (CAE) fue determinado por medio del método gravimétrico. Esta prueba se llevó a cabo mediante la inmersión de las películas secas previamente pesadas (se pesaron 200 mg de muestra las cuales se secaron durante 24 hrs. en una estufa a 40 °C contenidas en biales de 20 mL), en agua bidestilada. El peso de las muestras hinchadas se monitoreó en un tiempo de 30 min. hasta los 60 min., posteriormente se registró el peso cada hora, por 12 hrs. a partir del primer registro. Transcurrido este tiempo se adicionó agua a las 24 hrs. y así consecutivamente hasta el punto de equilibrio. La determinación del CAE se obtuvo como incremento de peso con respecto al peso de la muestra hinchada usando la ecuación propuesta por Park y col. 2000. (Ecn. 2.2).

$$CAE(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (\text{Ecn. 2.2})$$

Donde:

CAE = Contenido de agua en equilibrio

W_s = Peso de la muestra hinchada

W_d = Peso de la muestra seca

2.3.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que da más información acerca de su estructura es su espectro infrarrojo. La espectroscopia de infrarrojo es una herramienta para investigar la orientación tanto de los componentes de cadenas alifáticas como de otros grupos funcionales de las muestras analizadas. La espectroscopia infrarroja es el estudio de las interacciones de la luz o radiación electromagnética de la región infrarroja con átomos o moléculas dentro de la región

del espectro electromagnético de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} obteniendo como resultado un espectro con bandas características del material, por lo tanto es el resultado de la absorción de energía infrarroja por átomos o moléculas, lo cual será posible cuando exista un cambio en el momento dipolar durante la vibración normal.

Cabe mencionar que los polímeros presentan fuertes absorciones al momento de los análisis y esto se debe a sus momentos dipolares. Aunque los fotones IR no tienen suficiente energía para provocar transiciones electrónicas, pueden hacer que vibren grupos de átomos con respecto a los enlaces que los unen, y al igual que las transiciones electrónicas estas transiciones vibratorias corresponden a energías específicas, es así como las moléculas solo absorben radiación infrarroja a ciertas longitudes de onda y frecuencias. La posición de una banda de absorción infrarroja se especifica por su longitud de onda. El número de onda (en cm^{-1}) es el más común para especificar las absorciones IR y es proporcional a la frecuencia de onda, por lo tanto, también es proporcional a la energía de un fotón con esta frecuencia.

Los espectros obtenidos en los espectrofotómetros de infrarrojo contienen generalmente un gran número de bandas significativas que se identifican por su frecuencia y su intensidad. Esta última se clasifica en intensa, media, débil y variable. La frecuencia de una vibración característica de una molécula depende del tipo de agrupamientos atómicos existentes en la estructura y del tipo de entorno molecular que les rodea.

Para la identificación de las películas de MC/PAAm se utilizó un espectrómetro de infrarrojo de Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One (Fig. 2.3) utilizando la técnica de pastilla de KBr, usando 200 mg de KBr y 2 mg de muestra. La resolución fue de 2 cm^{-1} y 16 barridos. Esta técnica fue requerida para ver los grupos funcionales principales de cada monómero, para identificar si realmente existen dentro de las muestras y verificar que no se estén llevando a cabo reacciones secundarias.



Figura 2.2.- Espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum One.

Los posibles picos que aparecen frecuentemente en los espectros de los hidrogeles de MC/PAA se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2.- Bandas características del sistema polimérico MC/PAAm.

Grupos funcionales	Longitud de onda (cm^{-1})	
C-O-C (presente en la MC) Éter simétrico	1150 - 1070	
C-O-H (presente en la MC) Enlace OH-O	3200 - 3525	
-CO-N (presente en la PAAm) -CO-NH ₂ Amida no sustituida	3140 – 3250 3300 – 3400	1610 – 1625 1640 – 1690
CH₃ (presente en ambas) Estiramiento asimétrico y simétrico Deformación asimétrica y simétrica	2910 – 3000 1412 – 1475	2800 – 2910 1255 - 1450
CH₂ (presente en ambas) Estiramiento asimétrico y simétrico Deformación	2910 – 3090 1400 - 1488	2750 – 3000

2.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Poco a poco, las técnicas de análisis térmico y de calorimetría se están haciendo imprescindibles en amplios sectores industriales. Su uso permite conocer el comportamiento térmico de la materia sea cual sea su naturaleza y composición. La gran diversidad de técnicas que se ubican dentro de este campo le confiere el atractivo de la diversidad y la posibilidad de abordar los problemas más diversos como pueden ser la identificación del propio material o determinar sus propiedades térmicas así como conocer la estabilidad térmica de un determinado compuesto hasta definir el riesgo de un proceso reactivo.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que nos permite estudiar el comportamiento que tienen los polímeros cuando son sometidos a una aplicación de calor (transición térmica), y determinar las características físicas de los materiales puros, de mezclas de materiales o de productos acabados, se utiliza para determinar la T_g , T_m , capacidad calorífica, etc.

Las transiciones térmicas son todos aquellos cambios que ocurren en un polímero cuando es calentado. Cuando un polímero amorfo es enfriado suficientemente, éste tiende a endurecerse y llegar a quebrarse como un cristal. A la región de temperaturas en donde ocurren dichas transiciones térmicas se le denomina transición vítrea, la cual abarca un amplio rango de temperaturas, por ejemplo 10 a 15 °C en el caso de polímeros puros.

Existen dos tipos de métodos para obtener datos en calorimetría diferencial de barrido los cuales son DSC de potencia condensada y DSC de flujo de calor. En el DSC de potencia condensada, la muestra y el material de referencia son calentados por calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen igual mientras aumentan o disminuyen linealmente. En el DSC de flujo de calor, se mide la

diferencia de cantidad de calor de la muestra y de referencia, cuando la temperatura de la muestra aumenta o disminuye linealmente (Skoog y col., 2001).

En esta investigación se utilizó un equipo TA Instruments modelo 2010 (Fig. 2.2) y la cantidad de muestra utilizada fue de 10 mg aproximadamente. Se realizaron dos barridos, el primero de ellos fue con una rampa de 20 °C con un rango de 0° C hasta 250 °C para borrar el historial térmico del material, posteriormente se realizó el segundo barrido con una rampa de 5 °C con el mismo rango de temperatura, se empleó un flujo de nitrógeno de 20 mL/min del cual se tomaron los datos para el análisis.



Figura 2.3.- Calorímetro Diferencial de Barrido modelo 2010 marca TA Instruments.

2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Generalmente, la morfología de los polímeros puede ser investigada por microscopía de electrones o microscopía electrónica de barrido (SEM). Es una técnica útil para determinar las estructuras cristalinas, morfologías de fracturas, estructuras en perfiles y películas, también estudia las inclusiones, aglomerados y huecos en matrices poliméricas (Maron y col., 1952). La técnica de SEM se lleva a

cabo cuando los electrones de alta velocidad golpean la superficie de un sólido en vacío, los electrones son reflejados por la superficie, por estos electrones que barren la superficie se forma una imagen de la superficie barrida.

Una superficie ideal del sólido debería ser homogénea en composición molecular y suave a nivel molecular. Sin embargo, las superficies reales son heterogéneas así como rugosas y con una topografía compleja. La influencia de la rugosidad en la superficie de los biomateriales y su funcionalidad ha sido demostrada así como un número de estudios independientes, en donde se enfatiza la relevancia de la rugosidad en las superficies de materiales que son usados como candidatos en aplicaciones biomédicas en forma de películas (Hoffman y col., 1991).

Existen varias ventajas de usar SEM en vez de luz; primeramente la SEM tiene una profundidad de campo que permite que una gran parte de la muestra pueda ser enfocada al mismo tiempo. Además el microscopio produce imágenes de alta resolución, lo cual significa que la muestra puede ser examinada a una mayor ampliación.

Este análisis se realizó para observar la morfología de los hidrogeles, y el tamaño y distribución de sus poros. Se llevó a cabo en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) en la Facultad de Química. El equipo que se utilizó para este estudio fue un microscopio modelo JEOL JSM 5900, con un tamaño de muestra de 28 mm. El voltaje de aceleración fue de 5 KV, una magnitud de 500, 1000, 2000, 3000 y 4000 aumentos y la apertura de 20 μm .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de las películas de MC / PAAM

De acuerdo a los trabajos de Rivas (2003) y Zumaya (2005), se comenzó a sintetizar un hidrogel utilizando una relación de 50 MC/ 50PAAM, con KPS como precursor de la polimerización de la AAm, HCl como catalizador para la MC, así como NMBA y GA como agentes entrecruzantes todos al 0.5 % peso, para obtener los tiempos de mezclado, reacción y de curado.

La síntesis de dicho hidrogel se llevó a cabo en un reactor de vidrio a 80 °C, ya que a esta temperatura se obtuvieron películas con mejores propiedades visuales, como ocurrió en el trabajo de Guzmán (2005). Obteniéndose de esta manera los tiempos de trabajo, los cuales fueron: tiempo de mezclado: 30 minutos, tiempo de reacción: 120 minutos y tiempo de curado: 72 horas a temperatura constante de 40 °C. Cabe destacar que antes de iniciar la mezcla de los monómeros, el sistema de reacción se lleva a la temperatura deseada (80 °C), y posteriormente se inicia el proceso de mezclado, esto facilita la disolución de dichos monómeros asegurando una completa integración de los mismos.

De la misma manera se realizaron pruebas con diferentes relaciones de monómeros MC/PAAM, que variaron desde 10/90 hasta 90/10 % peso, determinándose que, a medida que incluía mayor cantidad de AAm en la formulación, la película obtenida era más heterogénea y difícilmente se tenían películas bien formadas, como se aprecia en la figura 3.1. Lo mismo ocurrió con los hidrogeles sintetizados por Guzmán (2005) y Zumaya (2005), que a medida que la PAAM predominaba en la formulación obtenía películas muy irregulares.

Por esta razón se optó por trabajar con relaciones de 50/50 hasta 90/10 % peso de MC/PAAm respectivamente, aunque hubo casos en los que no se formaron películas dentro de estas relaciones, pero fueron mínimos. Cabe señalar que hasta este momento no se habían realizado las variaciones en las cantidades de los reactivos. Del mismo modo se sintetizaron las películas de 100% MC y 100% peso PAAm, las cuales presentaron muy buena apariencia física.

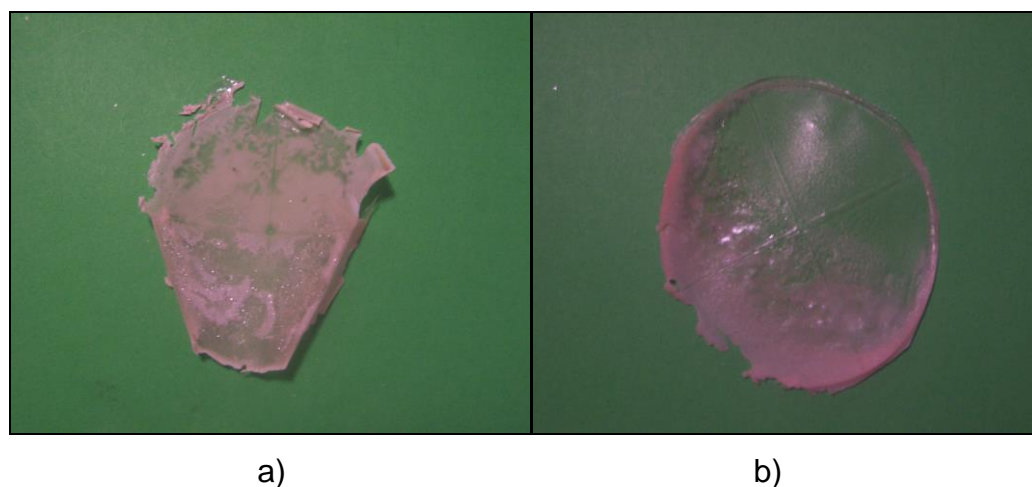


Figura 3.1.- a) Película de MC20 / PAAm80 con 0.5% de KPS y 0.5% peso de NMBA. b) Película de MC10 / PAAm90 con 0.5% peso de KPS y 0.5% peso de NMBA.

Posteriormente se variaron las cantidades del iniciador KPS y del entrecruzante NMBA desde 0.5, 1.0 y 1.5 % peso, manteniendo constante las cantidades del GA y HCl así como también la concentración. A partir de estas variaciones, se observó que aquellas películas que contenían de un 70 a un 90 % peso de MC presentaban mejor apariencia ya que tenían homogeneidad en su superficie, cierta transparencia así como también flexibilidad y rigidez al tacto (ver tabla 3.1).

Tabla 3.1.- Apariencia física de las películas del hidrogel sintetizado a partir de MC y PAAm, utilizando diferentes formulaciones.

RELACIÓN (% peso MC/AAm)	KPS/NNMBA (% peso)	APARIENCIA
90/10	0.5/0.5	Color amarillo claro, superficie homogénea, flexible.
80/20	0.5/0.5	Color amarillo, un poco opaca, flexible y con superficie homogénea.
70/30	0.5/0.5	Color amarillo muy claro, transparente, muy flexible y con superficie homogénea.
90/10	0.5/1.0	Amarillo claro, con buena flexibilidad y superficie uniforme.
80/20	0.5/1.0	Color amarillo claro, superficie uniforme y flexible.
70/30	0.5/1.0	Amarillo muy claro, muy flexible y superficie homogénea.
90/10	0.5/1.5	Color amarillo blanquizco con cierta transparencia, superficie uniforme y un poco rígida
80/20	0.5/1.5	Color amarillo claro con cierta turbidez, superficie homogénea, algo rígida.
70/30	0.5/1.5	Color amarillo con cierta turbidez y con una rigidez media.
90/10	1.0/0.5	Color amarillo ligeramente opaca, superficie homogénea y con cierta rigidez.
80/20	1.0/0.5	Color amarillo claro con turbidez, superficie homogénea, flexible.
70/30	1.0/0.5	No se formó película, los monómeros se volvieron rígidos y tomaron un color muy amarillo y opaco.
90/10	1.0/1.0	Color amarillo muy claro, con cierta flexibilidad y homogénea en su superficie.
80/20	1.0/1.0	Color amarillo claro, muy transparente, superficie homogénea, flexible.
70/30	1.0/1.0	Color amarillo claro con cierta transparencia homogénea, y muy flexible.
90/10	1.0/1.5	Color amarillo, un poco opaca, superficie homogénea y cierta flexibilidad.
80/20	1.0/1.5	Color amarillo opaco, con grumos en la superficie, flexible.
70/30	1.0/1.5	Color amarillo opaco, superficie homogénea y algo flexible.
90/10	1.5/0.5	Color amarillo, superficie uniforme pero muy rígida.

(Continuación Tabla 3.1)

80/20	1.5/0.5	Color amarillo opaco, con pequeños grumos, es decir monómero que no reaccionó, flexible.
70/30	1.5/0.5	Amarilla con cierta opalescencia, superficie homogénea y cierta flexibilidad.
90/10	1.5/1.0	Color amarillo claro, superficie uniforme, con flexibilidad media.
80/20	1.5/1.0	Color amarillo muy claro, superficie homogénea y con mínima flexibilidad
70/30	1.5/1.0	Color amarillo con cierta turbidez, superficie homogénea, pobre flexibilidad.
90/10	1.5/1.5	Color amarillo muy claro con cierta transparencia, superficie homogénea y cierta rigidez.
80/20	1.5/1.5	Color amarillo, superficie homogénea, muy poco flexible.
70/30	1.5/1.5	No hubo formación de película, solo fragmentos, los cuales eran muy blancuzcos y rígidos.

En las figuras 3.2 y 3.3 se pueden observar las películas de diferentes relaciones de MC/PAAm que se obtuvieron con las condiciones óptimas de reacción, es decir, $t_{\text{mezclado}} = 30$ minutos, $t_{\text{reacción}} = 2$ horas $T = 80$ °C, con una agitación constante, y el $t_{\text{curado}} = 72$ horas a 40 °C.

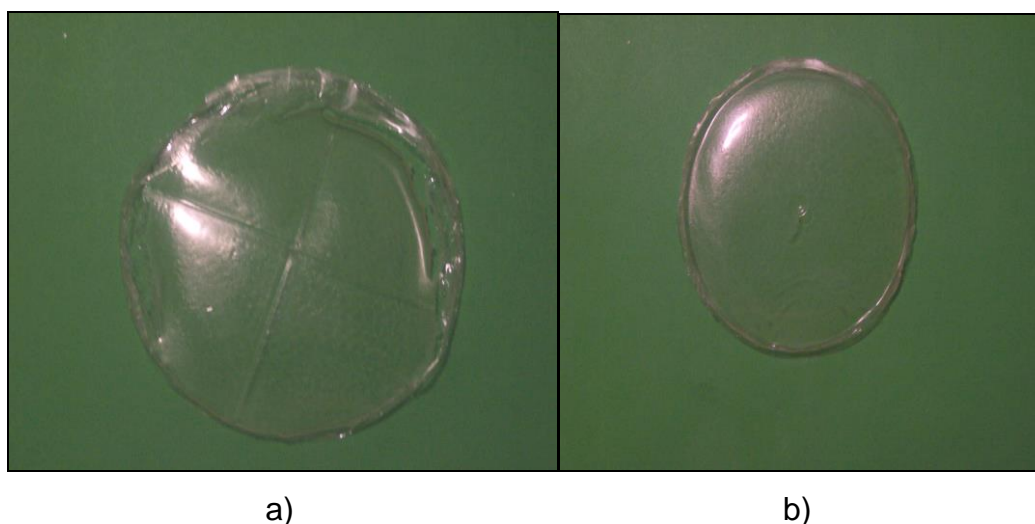


Figura 3.2.- a) Película de MC80 / PAAm20 con 0.5% de KPS y 1.0% peso de NMBA. b) Película de MC90 / PAAm10 con 0.5/0.5% peso de KPS/NMBA.

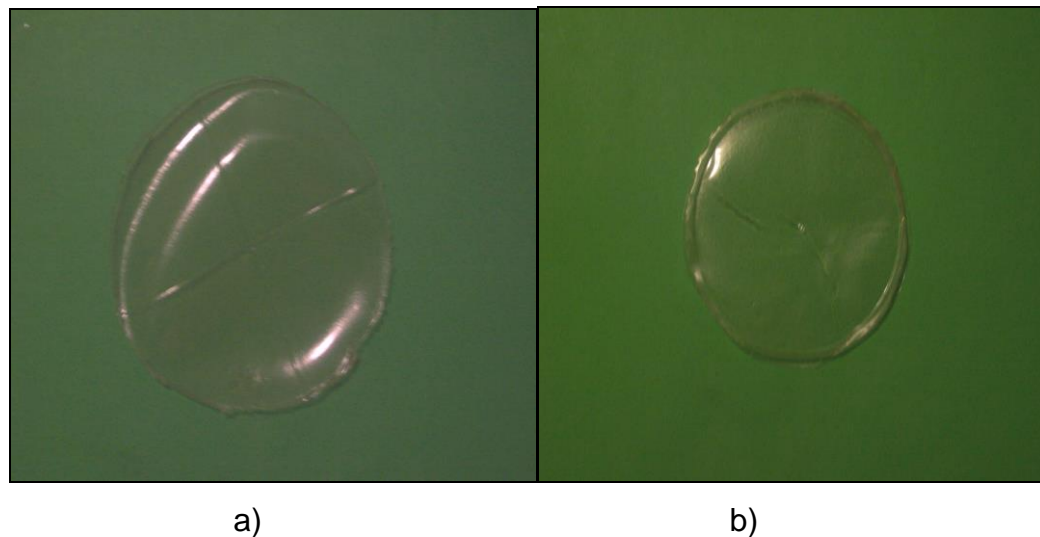


Figura 3.3.- a) Película de MC80 / PAAm20 con 1.0% peso de KPS y NMBA. b) Película de MC80/ PAAm20 con 1.0% de KPS y 1.5% peso de NMBA.

3.2 Grado de hinchamiento en agua

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

En la Tabla 3.2, se presenta un resumen del comportamiento que tuvieron los hidrogeles seleccionados de 90/10 y 80/20 % peso de MC/PAAm, durante el proceso de absorción de agua, en ella se visualiza el tiempo que requirieron para alcanzar el máximo grado de hinchamiento. La selección de dichos hidrogeles se basó en la

aparición que tenían como xerogeles y en los porcentajes de absorción obtenidos al terminar el hinchamiento en agua.

Tabla 3.2.- Porcentaje de hinchamiento de hidrogeles de MC/PAAm variando las relaciones de los monómeros y la relación KPS/NMBA, obtenido en las 12 horas iniciales.

Relación % peso		Tiempo de Hinchamiento				
KPS/NMBA	MC/PAAm	30 min	1 hr	6 hr	9 hr	12 hr
0.5/0.5	90/10	153	205	459	613	663
0.5/1.0	80/20	151	200	452	604	705
0.5/1.5	80/20	150	201	453	503	605
1.0/0.5	80/20	151	202	456	556	658
1.0/1.0	80/20	151	202	454	605	706
1.0/1.5	80/20	151	201	455	506	557
1.5/0.5	90/10	151	202	453	508	609
1.5/1.0	90/10	156	208	458	509	560
1.5/1.5	80/20	151	201	452	562	613

De los datos de la tabla se puede observar que en los primeros 30 minutos el porcentaje obtenido fue muy parecido en la mayoría de los hidrogeles, guardando esta proporción hasta haber transcurrido 6 horas, entre la hora 9 hasta llegar a la hora 12, es donde se alcanza apreciar con mayor certeza la diferente capacidad de absorción de cada uno de los hidrogeles. A partir de este tiempo, el hinchamiento permanece constante por 48 horas.

En la figura 3.4, podemos observar que el hidrogel sintetizado con 1.0/1.0 % peso de KPS/NMBA y con 80/20 % peso de MC/PAAm respectivamente, es el que alcanzó el mayor porcentaje de hinchamiento que fue 706 %, sin embargo se puede apreciar que el hidrogel compuesto por 0.5/1.0 % peso con la misma relación de monómeros, obtuvo un porcentaje de hinchamiento muy similar. Con esto se confirma que la cantidad de iniciador no afecta gravemente el comportamiento de los hidrogeles con esta relación de monómeros.

Durante el hinchamiento en agua hubo tiempos en los que los hidrogeles no absorbían agua, lo que sugiere que en ese período de tiempo, éstos se encontraban en un proceso de reacomodo o de estabilidad de sus moléculas para posteriormente seguir absorbiendo líquido hasta llegar al equilibrio, lo que se refleja en el comportamiento escalonado que presentan las líneas de la misma figura. Desde el tiempo inicial hasta la hora 6, el hinchamiento de las películas fue el mismo, ya que absorbieron agua en tiempos y cantidades iguales.

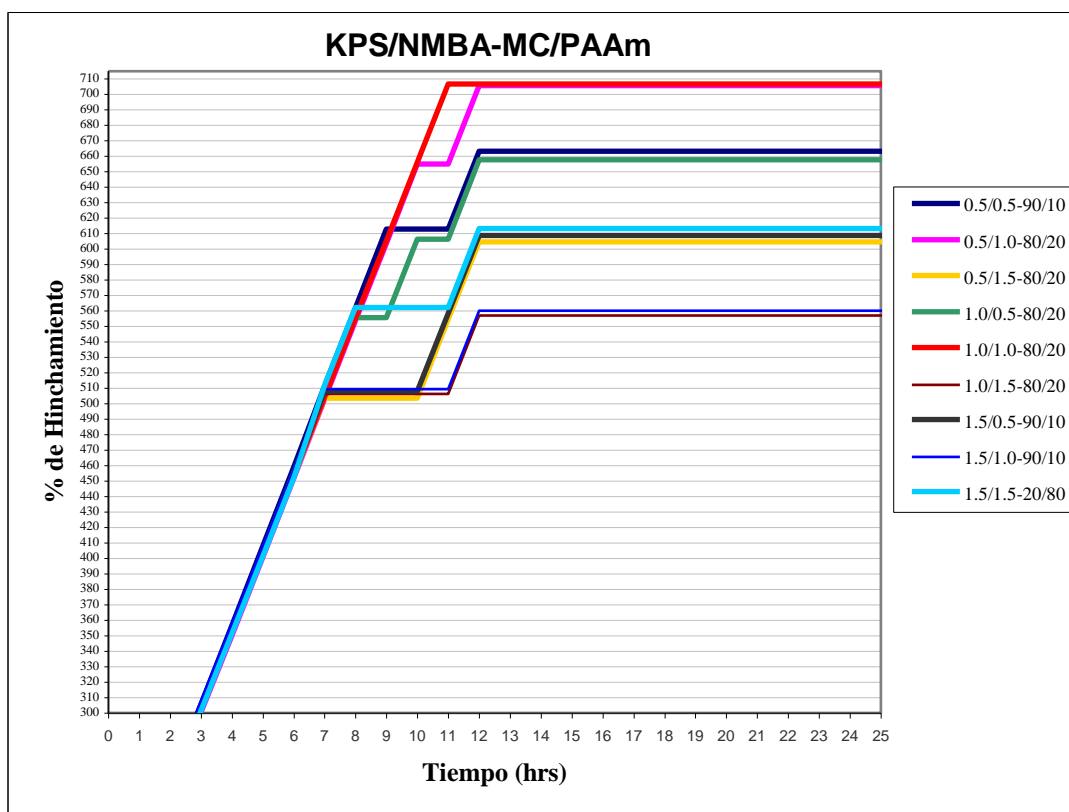


Figura 3.4.- Efecto de la relación de MC/PAAm y la cantidad de KPS y NMBA sobre el porcentaje de hinchamiento.

Cuando la cantidad de KPS es de 1.5 % peso, el porcentaje de hinchamiento oscila entre 500 a 600 %, de igual manera cuando la cantidad de NMBA también es de 1.5 % peso ocurre lo mismo. Esto puede explicarse, con el hecho de que a mayor

iniciador las cadenas del polímero se formarán rápidamente pero no predominará la longitud de las mismas, sino la cantidad de éstas, y por otro lado si se agrega mayor cantidad de entrecruzante NMBA, las cadenas formadas estarán más próximas unas a otras. Los dos casos anteriores serán motivos suficientes para que el grado de absorción se vea afectado tendiendo a disminuir.

Aun cuando el estudio del grado de hinchamiento de los hidrogeles, se llevó a cabo para relaciones de monómeros entre 50/50 y 90/10 % peso de MC/PAAm respectivamente, se otorgó mayor atención en aquellos que arrojaron mayores valores, los cuales fueron las relaciones de 90/10 y 80/20.

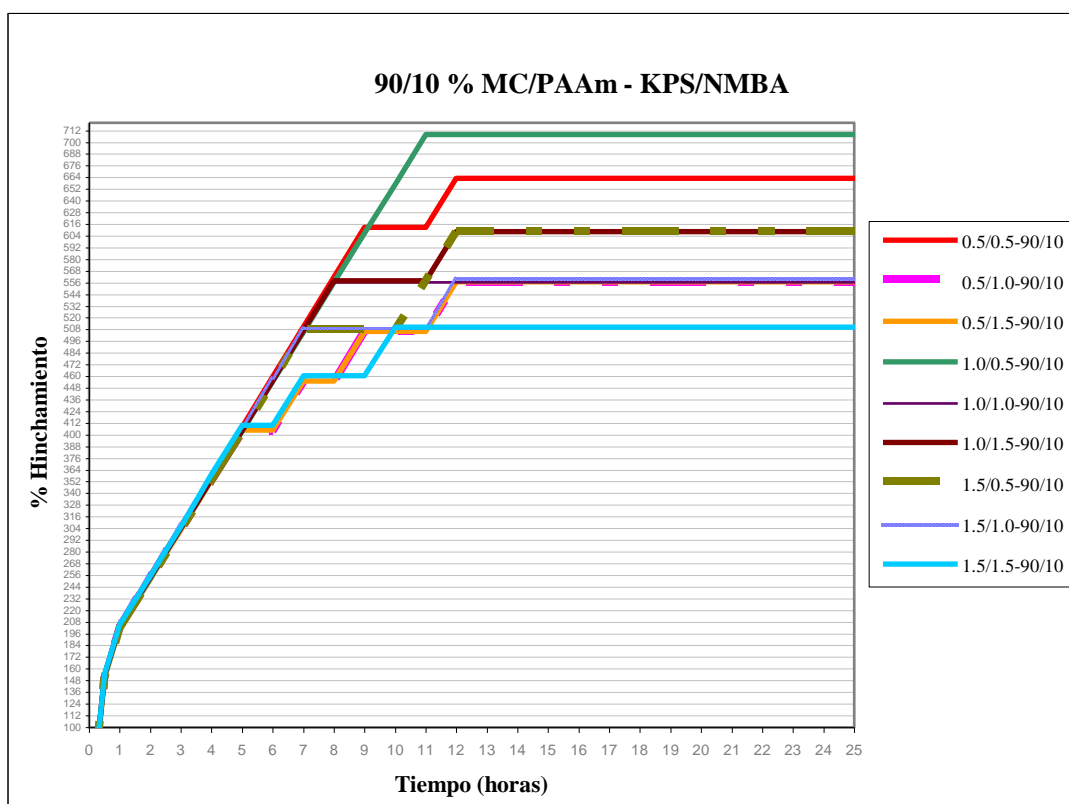


Figura 3.5.- Efecto de la cantidad de iniciador y entrecruzante sobre el grado de hinchamiento para un hidrogel con una relación MC/PAAm de 90/10 % peso.

La figura 3.5 muestra las películas para la relación 90/10 de MC/PAAm a diferentes cantidades de iniciador y entrecruzante. En la formulación de 1.0/0.5 con KPS/NMBA se obtuvo el valor más alto de hinchamiento (708 % aprox.), siguiendo a este valor el de 663 % correspondiente a la formulación de 0.5/0.5 de KPS/NMBA. Además, se observa que los demás hidrogeles tienen valores de hinchamiento dentro del rango de 510 y 610 %. Se confirma, que la cantidad de iniciador (KPS) que favorece al proceso de absorción es el de 1.0 %, siempre y cuando la cantidad de entrecruzante (NMBA) no sea de 1.5 %. Se observa que el comportamiento escalonado de las líneas se presenta nuevamente.

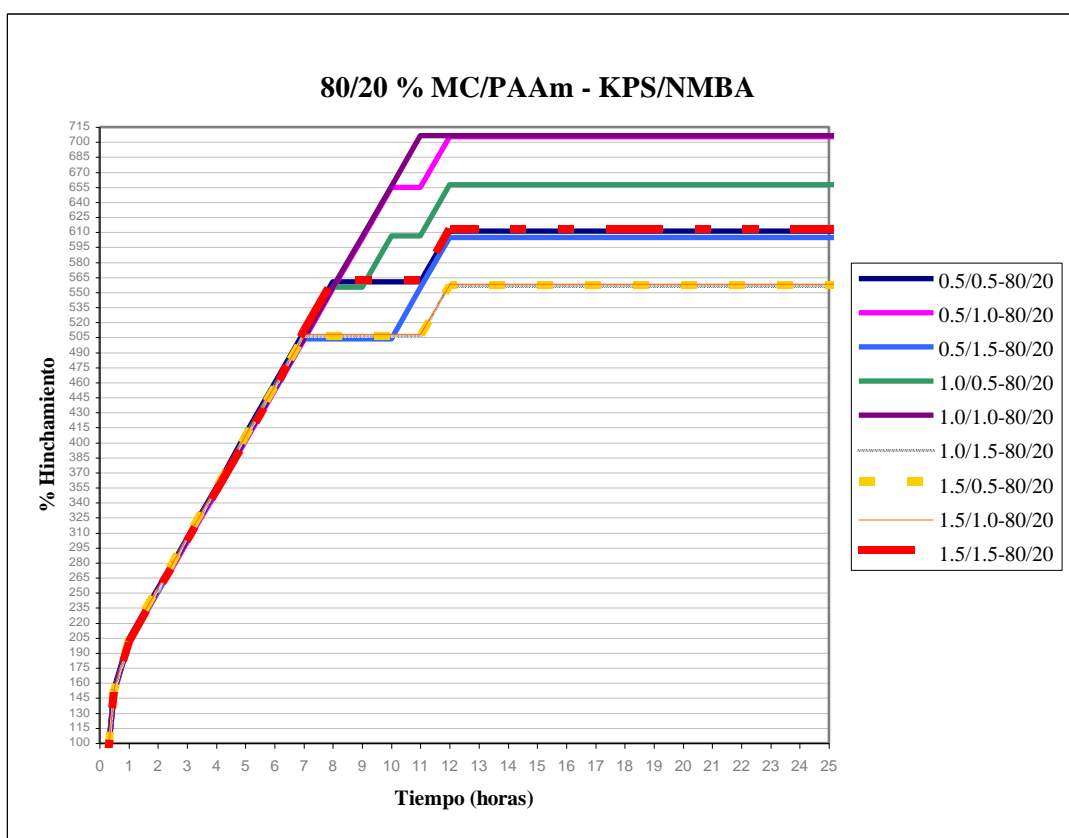


Figura 3.6.- Efecto de la cantidad de iniciador y entrecruzante sobre el grado de hinchamiento para un hidrogel con una relación MC/PAAm de 80/20 % peso.

En la figura 3.6, se aprecia que para la relación de monómeros de 80/20 % de MC/PAAm, en donde la cantidad de KPS y NMBA utilizada fue de 1.0/1.0 y 0.5/1.0 %, el porcentaje de la cantidad de agua en equilibrio absorbida, fue el mismo aunque a diferente tiempo, es decir, de 706 %. A este valor siguió el de 657 %, el cual se atribuye al hidrogel con 1.0/0.5 % de KPS/NMBA. El resto de los hidrogeles obtuvieron un grado de hinchamiento dentro del rango de 560 y 610 %. Una vez más afirmamos que la cantidad de KPS para un mayor hinchamiento es de 1.0 % peso.

Comparativamente con los trabajos realizados por Guzmán (2005) donde se reporta en el mismo tiempo (12 horas) un valor cercano a 700 % para el sistema HEC/PAAm con una relación 50/50 %, y por Zumaya (2005) donde en las primeras 10 horas se tiene un grado de hinchamiento de 876 % para el sistema CMC/PAAm, observamos que para el sistema de esta investigación, el grado de hinchamiento así como el tiempo en el que se alcanza el equilibrio es ampliamente aceptable si consideramos la similitud que hay entre los derivados celulósicos utilizados en las anteriores investigaciones.

En la Tabla 3.3 se presentan los porcentajes de hinchamiento obtenidos durante el estudio del hinchamiento de los hidrogeles sintetizados en un tiempo de 12 horas, en las diferentes relaciones de MC/PAAm, las cuales son las de 90/10, 80/20 y 70/30; así como para diferentes cantidades de iniciador y entrecruzante. Observamos que los hidrogeles con la relación 70/30 no obtuvieron relativamente un buen porcentaje de hinchamiento (<650 %), por lo que se decidió investigar sólo las relaciones de 90/10 y 80/20 para las posteriores caracterizaciones.

Tabla 3.3.- Porcentaje de hinchamiento después de 12 horas, para las relaciones de 90/10, 80/20 y 70/30 de MC/PAAm, variando cantidades de KPS y NMBA.

Relación de MC/PAAm	KPS (% peso)	NMBA (% peso)		
		0.5	1	1.5
90/10	0.5	663	557	557
	1	702	556	609
	1.5	609	560	511
80/20	0.5	611	705	605
	1	658	706	557
	1.5	557	559	613
70/30	0.5	556	506	601
	1	558	608	609
	1.5	558	519	510

3.3 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Se realizó el análisis de Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier a las películas de MC y PAAm puros para determinar los grupos funcionales característicos de cada uno, así como a diferentes sistemas de xerogel sintetizado de MC/PAAm.

La metilcelulosa presenta tanto el grupo de un alcohol (OH) como el grupo de un éter (C–O), ya que se puede considerar como un hemiacetal (C–O–C–OH). En el espectrograma de la figura 3.7 correspondiente a la MC cuya cantidad de GA fue de 1.0 % peso podemos observar un pico a 3478 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo OH, así como también podemos observar entre los 1115 y 1059 cm^{-1} una banda de estiramiento, la cual es debida al enlace C–O y por lo general es bastante fuerte, como se puede apreciar. Se presenta además a los 2933 cm^{-1} una banda de estiramiento con un pequeño hombro a 2835 cm^{-1} lo que se le atribuye a los grupos CH_3 y CH_2 respectivamente. En el área dactiloscópica observamos otras bandas producidas por las flexiones –CH.

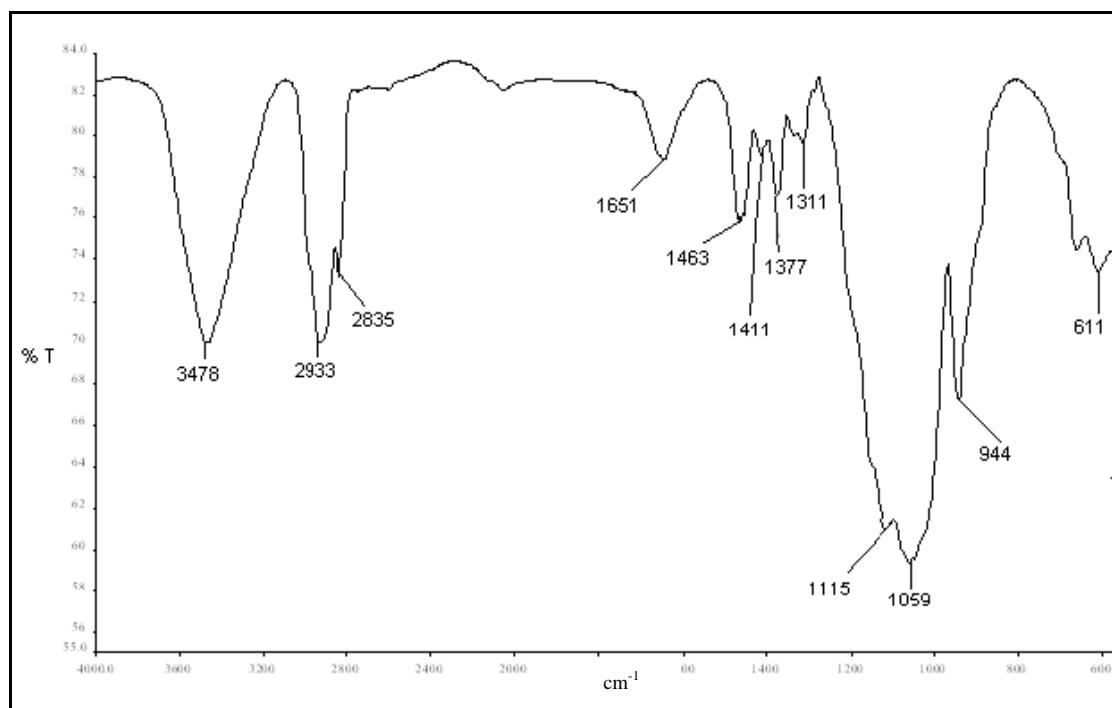


Figura 3.7.- Espectrograma de la película de metilcelulosa con 1.0 % peso de GA.

El espectrograma de la poliacrilamida sintetizada con 1.0 % del entrecruzante NMBA, se observa en la figura 3.8, en el cual se encuentran las bandas de la amida ($-\text{CO}-\text{NH}_2$) a 3150 cm^{-1} que corresponde a la PAAm y se comprueba su existencia con una banda de flexión a los 1612 cm^{-1} atribuido a un estiramiento del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). El estiramiento $\text{C}-\text{N}$ se aprecia con la bandas a 1399 y 1314 cm^{-1} . Además la banda a 2813 cm^{-1} se le asigna a un estiramiento del grupo metileno CH_2 el cual esta presente en la estructura de la PAAm. Los estiramientos de $\text{C}-\text{C}$ se localizan en 987 y 776 cm^{-1} .

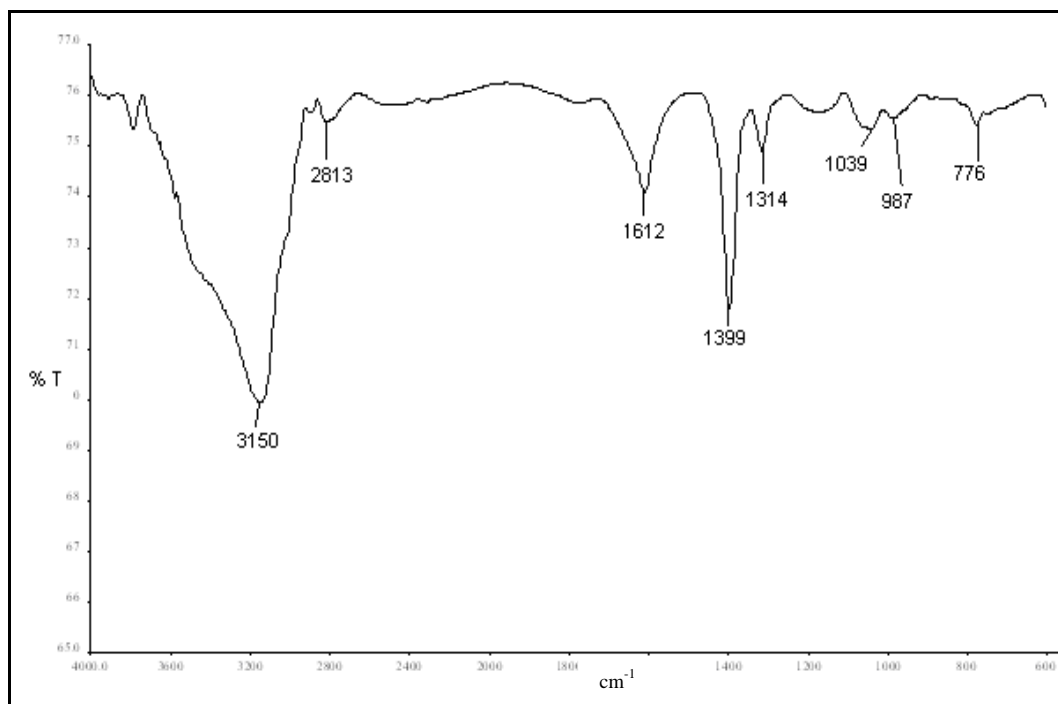


Figura 3.8.- Espectrograma de la película de PAAm con 1.0 % de NMBA.

En la figura 3.9, se muestra el espectrograma del xerogel con una relación de monómeros de 90/10 % peso de MC/PAAm respectivamente, el cual fue sintetizada con 0.5 % peso de entrecruzante y con 0.5 % peso de iniciador, en donde se puede apreciar las bandas de estiramiento del grupo OH a 3609 cm^{-1} atribuida al grupo OH, y a 3313 cm^{-1} el estiramiento típico de una amida ($-\text{CO}-\text{NH}_2$) corroborando esto con la banda que aparece a 1681 cm^{-1} del estiramiento $\text{C}=\text{O}$; se presenta también una banda de estiramiento a 2918 cm^{-1} con un hombro a 2846 cm^{-1} la cual se le atribuye al enlace $-\text{CH}$ de la unidad anhidroglucosa. El estiramiento $\text{C}-\text{N}$ se aprecia con la bandas a 1443 y 1371 cm^{-1} , observamos también una banda de estiramiento entre 1114 y 1026 cm^{-1} , la cual es típica del enlace $\text{C}-\text{O}$.

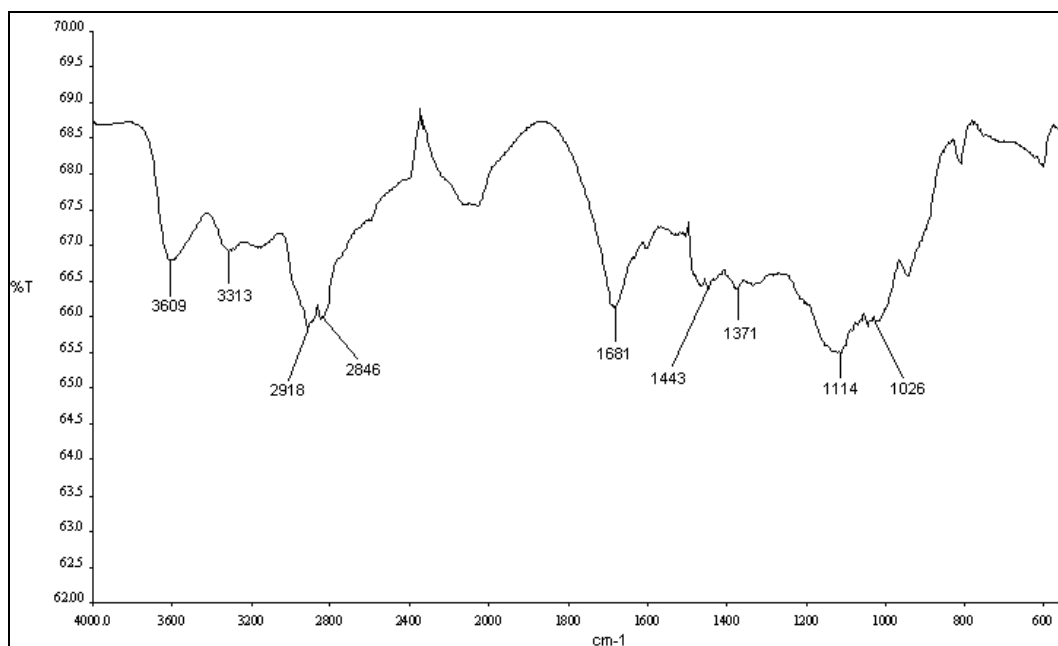


Figura 3.9.- Espectrograma IR del xerogel con: MC/PAAm: 90/10 % peso y KPS/NMBA: 0.5/0.5 % peso.

En la figura 3.10 aparece el espectrograma de la película sintetizada con 80 % de MC y 20 % de PAAm, con 1.0 % tanto para el KPS como para la NMBA. En esta película, la cual obtuvo el mayor porcentaje de hinchamiento, podemos observar que efectivamente se encuentran las absorciones características de los grupos presentes en el material sintetizado, es decir, observamos el estiramiento del grupo OH a 3637 cm^{-1} , a 3126 cm^{-1} se identifica el estiramiento de la amida y también la confirmación de este grupo con el estiramiento C=O a 1698 cm^{-1} y a los 1486 cm^{-1} aparece el estiramiento C–N.

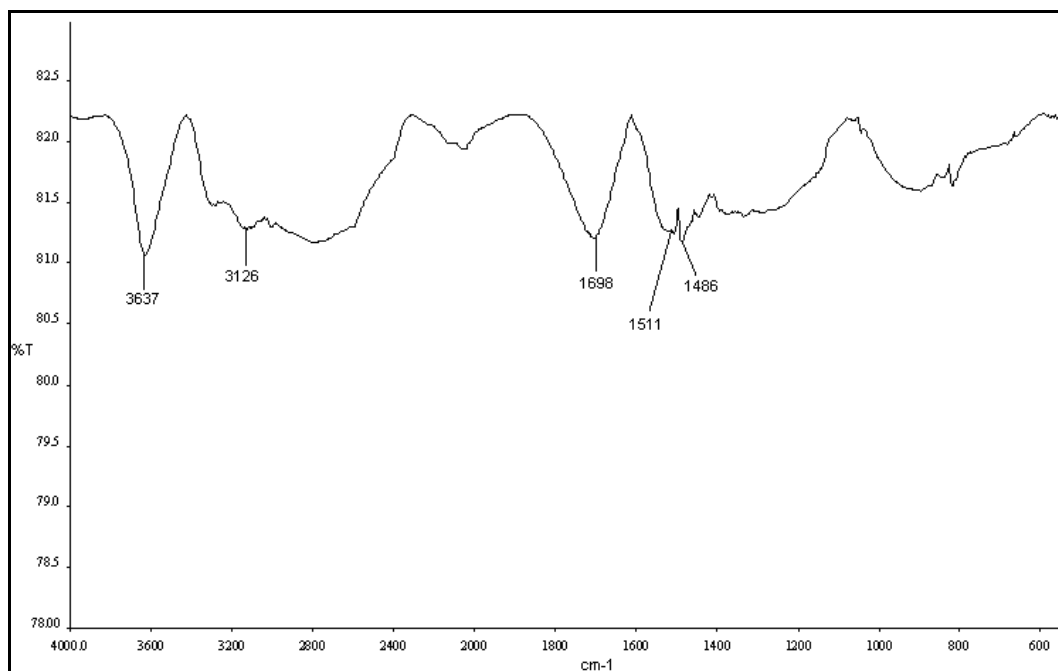


Figura 3.10.- Espectrograma IR del xerogel con: MC/PAAm: 80/20 % peso y KPS/NMBA: 1.0/1.0 % peso.

En general, en los espectrogramas de los xerogeles que se encuentran en el rango de 70/30 y 90/10 % peso de MC/PAAm, aun con diferentes cantidades de entrecruzante e iniciador, aparecen los mismos picos, solo con pequeñas diferencias en cuanto a la intensidad de los mismos, como es el caso de la figura 3.11, que corresponde a la película sintetizada con la relación 80/20 % peso MC/PAAm y 1.5/1.5 % peso de KPS/NMBA, la cual es muy parecida al espectrograma de la figura 3.9.

Como se aprecia, el grupo OH, que esta unido a la unidad anhidroglucosa (estructura base de la metilcelulosa), esta presente en todos los espectrogramas, esto es debido porque en los hidrogeles la cantidad de MC se encuentra en grandes proporciones, por lo que se justifica la aparición de picos correspondientes a este grupo. También cabe aclarar que la aparición del grupo carbonilo es el que confirma la presencia de una amida primaria.

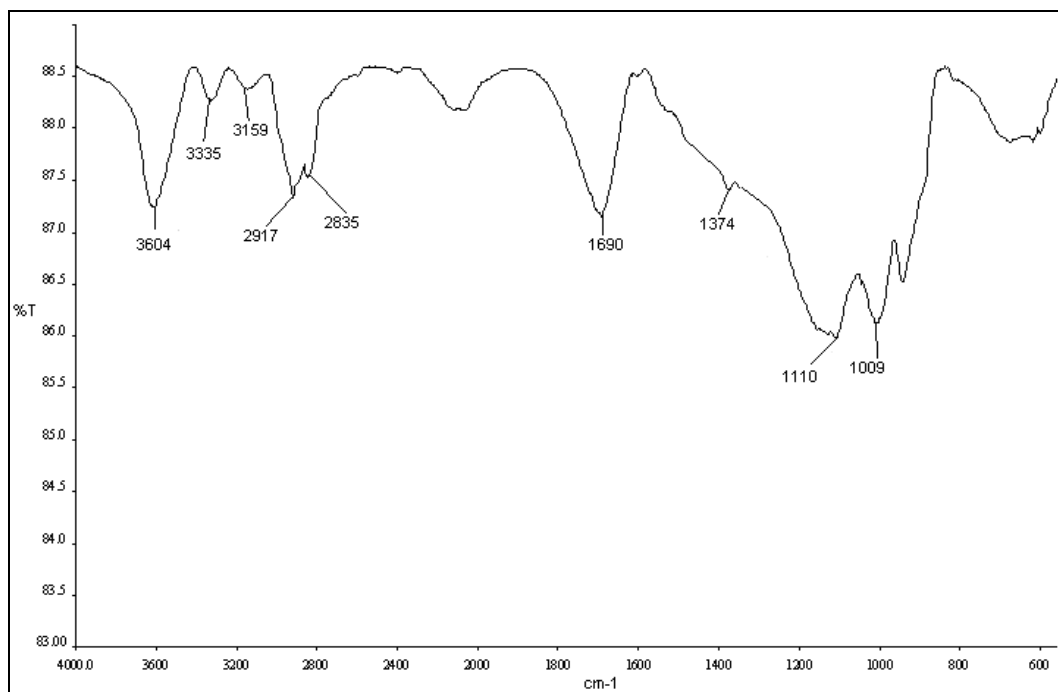


Figura 3.11.- Espectrograma IR del xerogel con: MC/PAAm: 80/20 % peso y KPS/NMBA: 1.5/1.5 % peso.

3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizaron análisis de DSC para los hidrogeles de MC/PAAm a diferentes concentraciones del derivado celulósico, así como agente entrecruzante e iniciador. La realización de este estudio tuvo como finalidad el análisis de la movilidad de las cadenas del material, es decir, su historial térmico.

La temperatura de transición vítrea (T_g) indica el punto en el cual el material sufre un reblandecimiento que ocasiona que las moléculas puedan moverse en el espacio. Se han reportado valores de la T_g para de la PAAm lineal de 165 y 188 °C (Kroschwitz, 1990), estos valores pueden aumentar o disminuir en función del peso molecular, la cantidad de entrecruzante y la cristalización, entre otros factores.

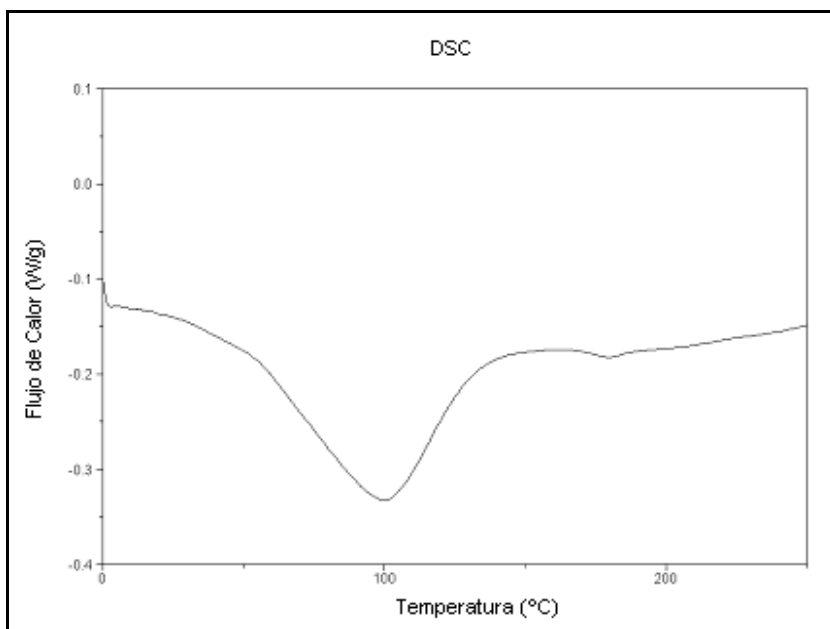


Figura 3.12.- Termograma de DSC de la película de la MC con 1.0 % peso de GA.

En la figura 3.12 se observa el termograma DSC de la MC con 1.0 % peso de GA, el cual presenta un pico endotérmico muy pronunciado a 104 °C haciendo confusa la lectura de una T_g , esto puede deberse a algún reblandecimiento del material o también al reacomodo de las moléculas cuando están bajo un flujo de calor.

En la figura 3.13 se presenta el termograma DSC de la PAAm pura, con una relación de 1.0 y 1.0 % peso de KPS y NMBA respectivamente. Se aprecia una T_g a 135 °C, la cual difiere 30 °C con la reportada en bibliografía, más sin embargo se considera un buen resultado, ya que en investigaciones anteriores (Guzmán y Zumaya, 2005) los valores reportados oscilan en 70 y 40 °C, esto probablemente se deba a cambios morfológicos como resultado del entrecruzamiento del hidrogel sintetizado. Así mismo, se presenta un pico endotérmico a una temperatura de 210 °C, que indica la posibilidad de la existencia de regiones cristalinas relacionadas a

una disposición ordenada de cadenas de PAAm de alto peso molecular. Guzmán (2005) reporta esta T_m a 200 °C para la misma relación de KPS y NMBA.

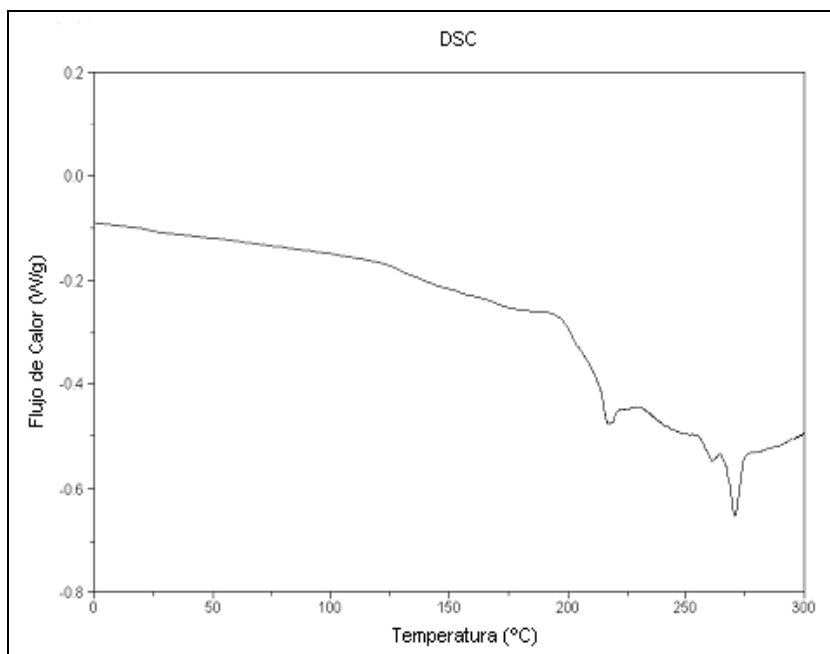


Figura 3.13.- Termograma de DSC de la película de PAAm

En la figura 3.14 se observa que en el termograma DSC para el xerogel de MC/PAAm 80/20 % peso, con KPS/NMBA 1.0/1.0 % peso se obtuvo una muy marcada T_g a 89 °C. Siendo mayor el contenido del derivado celulósico, es razonable pensar que la T_g sería menor que la de la PAAm pura, además, esta película fue la que obtuvo el mayor grado de hinchamiento, siendo un hidrogel flexible. Al presentarse una sola T_g para las películas de MC/PAAm se deduce que no hay separación de fases y que hay un buen entrecruzamiento. Lo mismo ocurre para la película con las mismas relaciones de MC/PAAm pero con 1.5/1.5 % peso de KPS/NMBA, cuyo termograma aparece en la figura 3.15, en él se verifica que la T_g se encuentra a 90 °C.

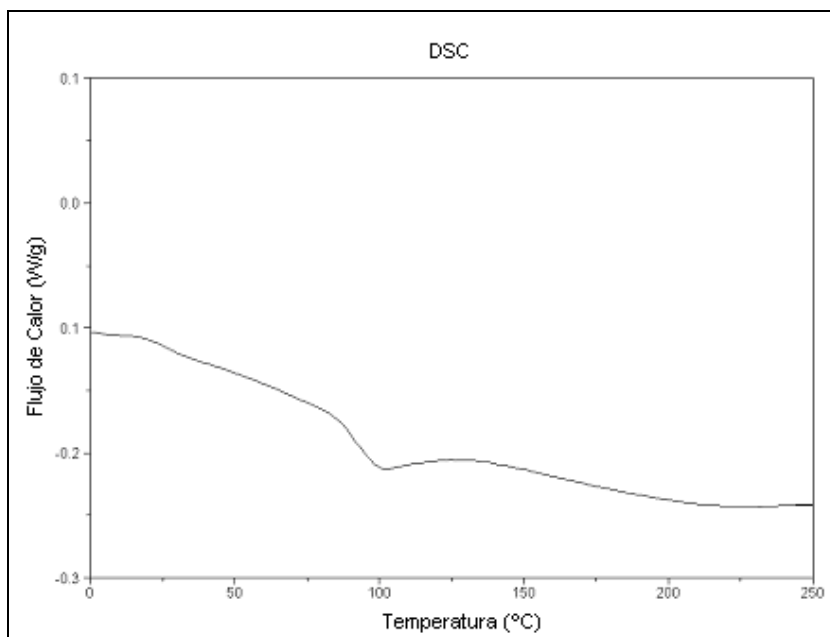


Figura 3.14.- Termograma de DSC de la película de MC/PAAm compuesta por la relación 80/20 % peso respectivamente, y con 1.0/1.0 % peso de KPS/NMBA.

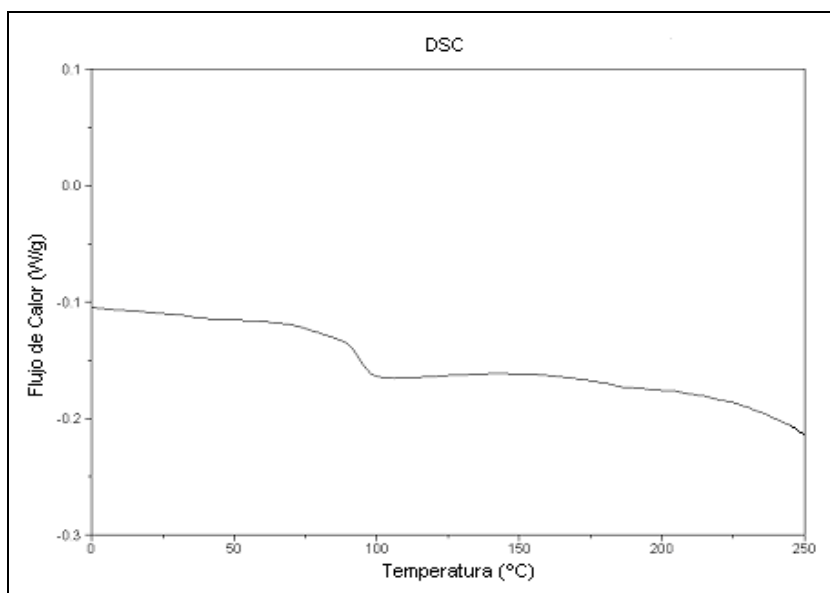


Figura 3.15.- Termograma de DSC del xerogel de MC/PAAm con la relación 80/20 % peso y 1.5/1.5 % peso de KPS/NMBA.

Para la película de MC/PAAm 90/10 % peso y una relación de 0.5/1.0 % peso de iniciador y entrecruzante, se obtuvo el termograma DSC que aparece en la figura 3.16, donde la temperatura de transición vítrea se localiza a 80 °C, esta disminución de T_g ocurre al aumentar la MC. Se verifica además que aun al predominar la NMBA como en este caso, no es factor suficiente para que forme un material tan rígido que arroje una T_g más alta.

En la figura 3.17 se observa el termograma DSC del xerogel de 80/20 % peso de MC/PAAm sintetizado con una relación de KPS/NMBA de 0.5/1.5 % la T_g es aun menor siendo este valor de 39 °C. Esto nos indica que un mayor contenido de entrecruzante favorece a obtener un material más flexible y con mejores características físicas, es posible también que en esta película no se haya llevado a cabo un buen entrecruzamiento de los polímeros.

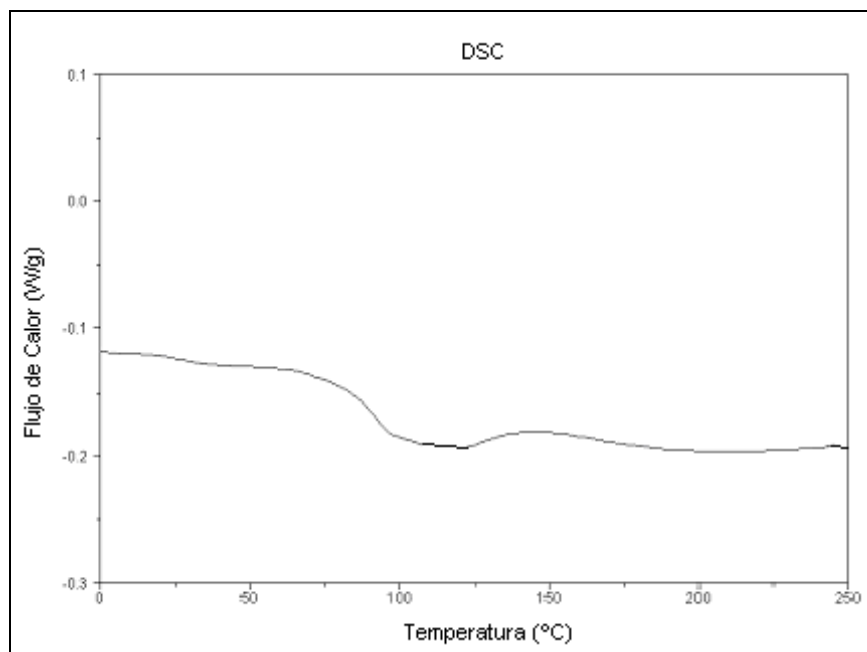


Figura 3.16.- Termograma de DSC del xerogel de MC/PAAm con la relación 90/10 % peso y 0.5/1.0 % peso de KPS/NMBA.

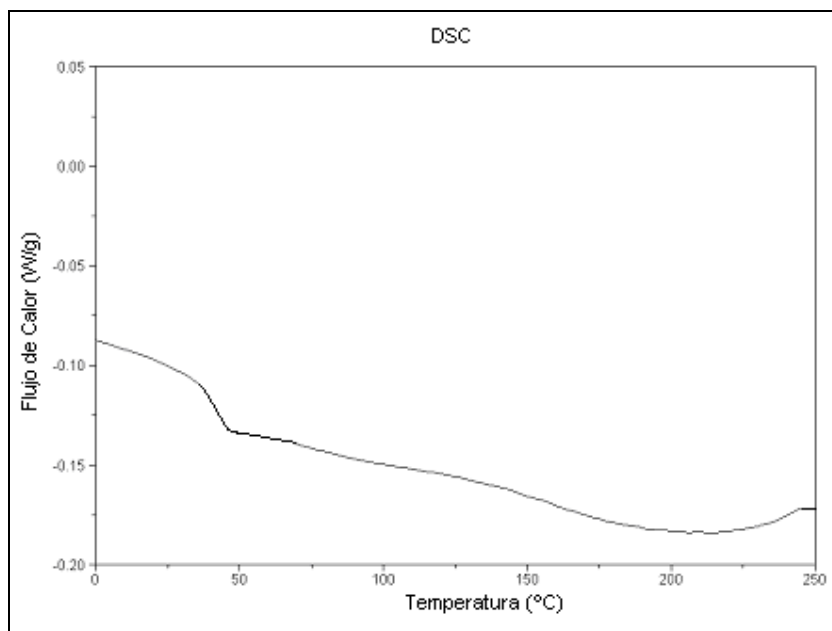


Figura 3.17.- Termograma de DSC del xerogel de MC/PAAm con la relación 80/20 % peso y 0.5/1.5 % peso de KPS/NMBA.

La tabla 3.4 presenta el resumen de los valores de las T_g obtenidas para los hidrogeles de MC/PAAm, con diferentes cantidades de los agentes entrecruzantes. La presencia de una sola T_g , indica que no existe separación de fases como resultado de un buen entrecruzamiento.

Tabla 3.4.- Valores de T_g en °C para los hidrogeles de MC/PAAm.

MC/PAAm (% peso)	KPS/NMBA (% peso)	T_g (°C)
100/0	---	---
0/100	1.0/1.0	135
80/20	1.0/1.0	89
80/20	1.5/1.5	90
90/10	0.5/1.0	80
80/20	0.5/1.5	39

Al hacer un análisis de los valores de la tabla anterior con los obtenidos en el trabajo de Zumaya (2005) donde las T_g obtenidas abarcan temperaturas de 40 y 60 °C, se deduce que estos resultados se verán reflejados en la forma en que se hinchen los polímeros, ya que a una menor T_g se obtienen valores más altos de hinchamiento y viceversa. Aun cuando los materiales celulósicos de los sistemas poliméricos tienen distintos grupos funcionales y dichos sistemas diferentes condiciones de reacción, se toma como una referencia. Esta observación se resume en la tabla 3.5.

Tabla 3.5.- Comparativo de T_g y grado de hinchamiento obtenidos en diferentes sistemas poliméricos.

Sistema polimérico	Rango de T_g (°C)	Valor máximo de hinchamiento (%)
MC/PAAm	80 – 90	706
CMC/PAAm	40 – 60	876

3.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para estudiar la morfología de las películas sintetizadas y apreciar la manera en que se llevó a cabo la distribución de los polímeros durante el proceso de formación de las mismas.

La figura 3.18 muestra la micrografía de la película de MC con 1.0 % peso de GA a 500, 1000, 2000 y 3000 aumentos, observando que posee una superficie homogénea sin ningún tipo de rugosidad o fractura, muy similar a la del material celulósico empleado en la investigación de Guzmán (2005). Esta película (Fig. 3.18) nos dará la referencia para observar que es lo que sucede cuando se agrega otro

monómero, en esta caso la AAm y de igual forma, agregando diferentes cantidades de KPS y NMBA.

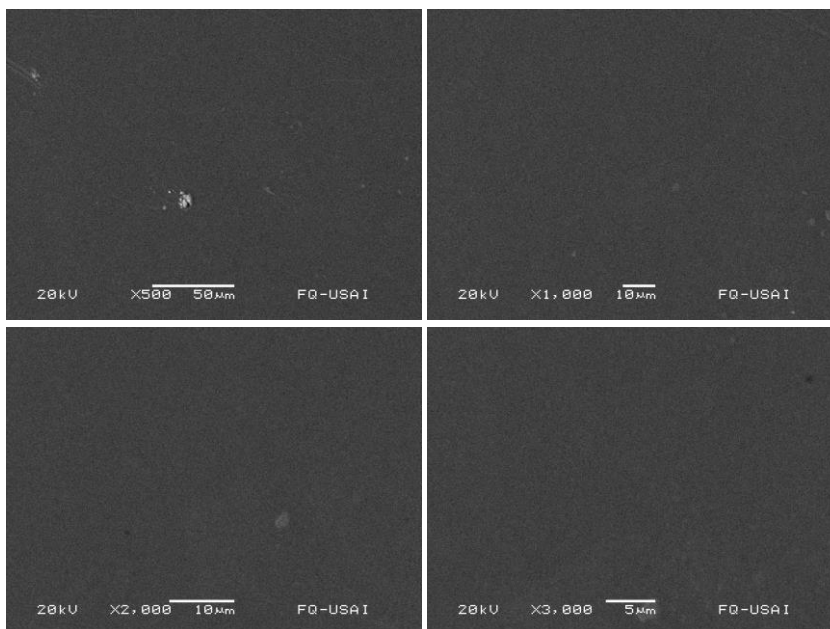


Figura 3.18.- Micrografías del xerogel de MC con 1.0 % de GA a 500, 1000, 2000 y 3000 aumentos.

En la figura 3.19 observamos la micrografía del xerogel compuesto por 80/20 % de MC/PAAm y 0.5/0.5 % de KPS/NMBA. Se aprecia unas pequeñas aglomeraciones blancuzcas que se atribuyen a la presencia de la AAm, la superficie es homogénea, está película mostró flexibilidad y un grado de hinchamiento aceptable.

La micrografía mostrada en la figura 3.20 corresponde a la película de MC/PAAm 80/20 % con una relación de 1.0/1.0 % de KPS/NMBA, la cual fue la que presentó el mayor porcentaje de hinchamiento; podemos observar que siguen presentes las aglomeraciones blancuzcas guardando una mejor distribución en la superficie de la película, y quizá sea este factor, el que le dio el carácter absorbente.

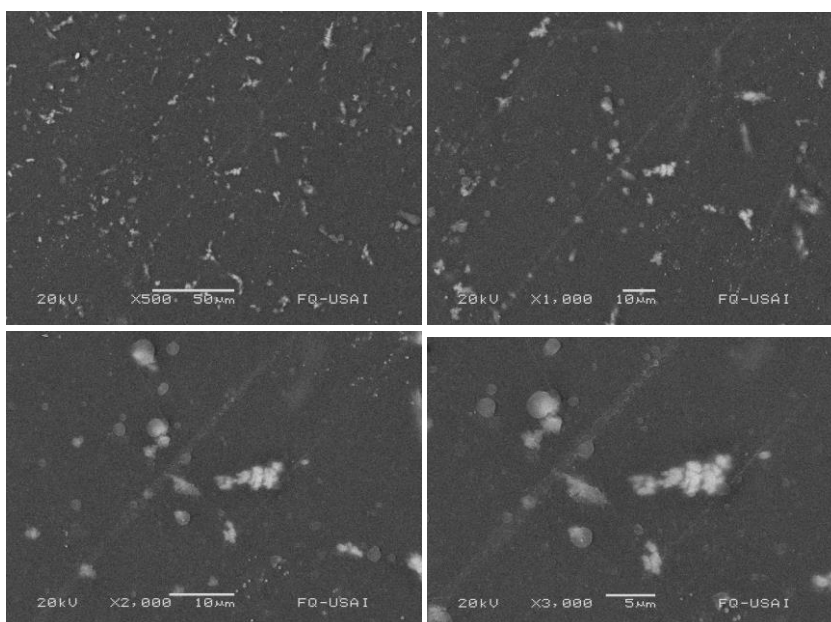


Figura 3.19.- Micrografías del xerogel de MC/PAAm 90/10 % y 0.5/0.5 % de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 3000 aumentos.

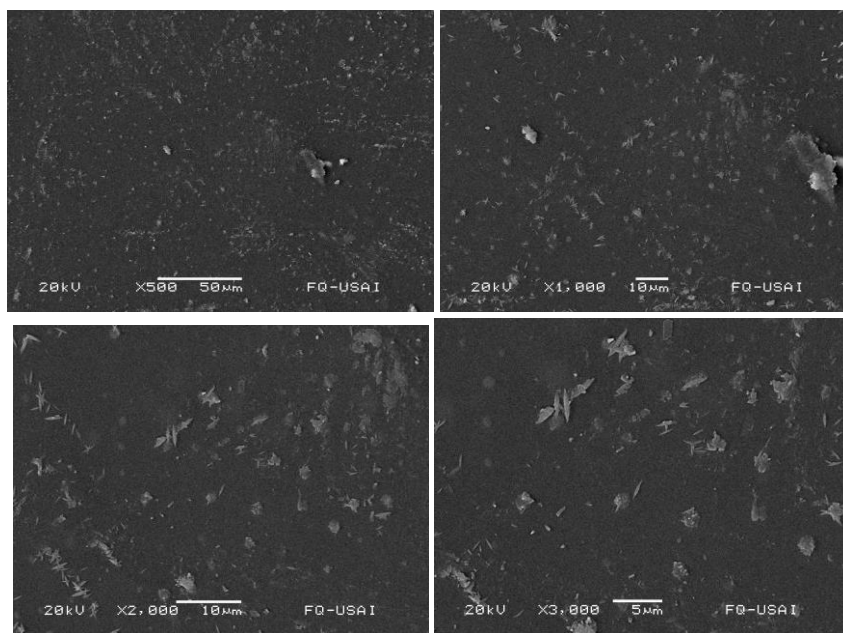


Figura 3.20.- Micrografías de la película de MC/PAAm 80/20 con 1.0/1.0 de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 3000 aumentos.

La micrografía que aparece en la figura 3.21 correspondiente al xerogel de MC/PAAm con 1.5/1.5 % de KPS/NMBA muestra que esta relación de iniciador y entrecruzante favorece la formación de poros uniformes. Se observa que dentro de cada poro están las aglomeraciones blancuzcas, las cuales están siendo aisladas por la otra parte del material (MC) haciendo que la absorción disminuya, sin embargo, no deja de ser una película flexible.

Esto puede compararse con la investigación realizada por Yoshinobu y col. (1992), donde en el sistema acrilamida/celulosa, obtuvieron un polímero de estructura porosa, teniendo una amplia tendencia a usos de agricultura, es decir, que el sistema MC/PAAm podría aplicarse en suelos permeables realizando con antelación las pruebas pertinentes.

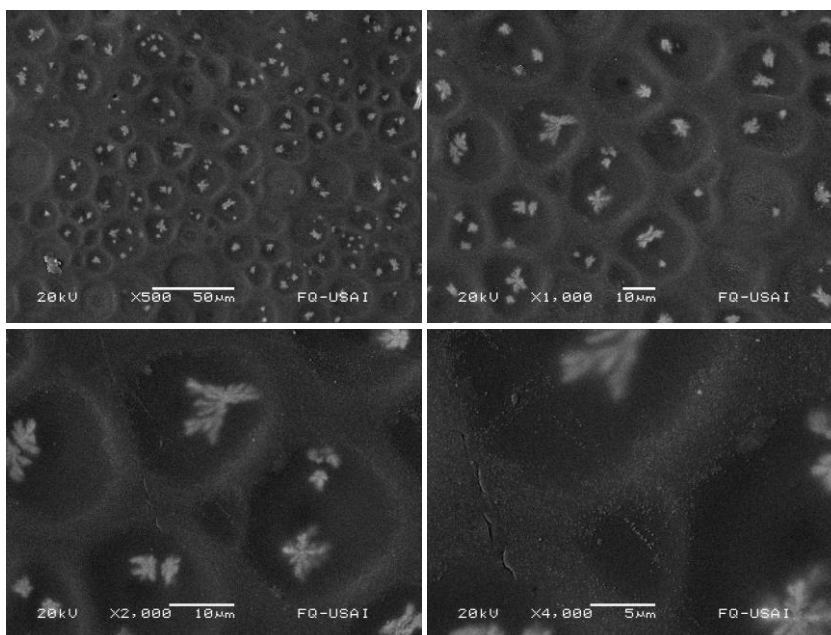


Figura 3. 21.- Micrografías de la película de MC/PAAm 80/20 con 1.5/1.5 de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 4000 aumentos.

La figura 3.22 corresponde a las micrografías de la película de MC/PAAm 90/10 % con 1.5/0.5 % de KPS/NMBA. Podemos ver como al aumentar la cantidad de iniciador (KPS) las cadenas formadas por la PAAm se ven favorecidas, ya que se logran apreciar claramente en la superficie de la película. En la figura 3.23 que corresponde a las micrografías de MC/PAAm 80/20 % con 0.5/1.5 % de KPS/NMBA se observa que al aumentar la cantidad de entrecruzante (NMBA) la aparición de las aglomeraciones blancuzcas disminuían considerablemente, permitiendo obtener una superficie más uniforme.

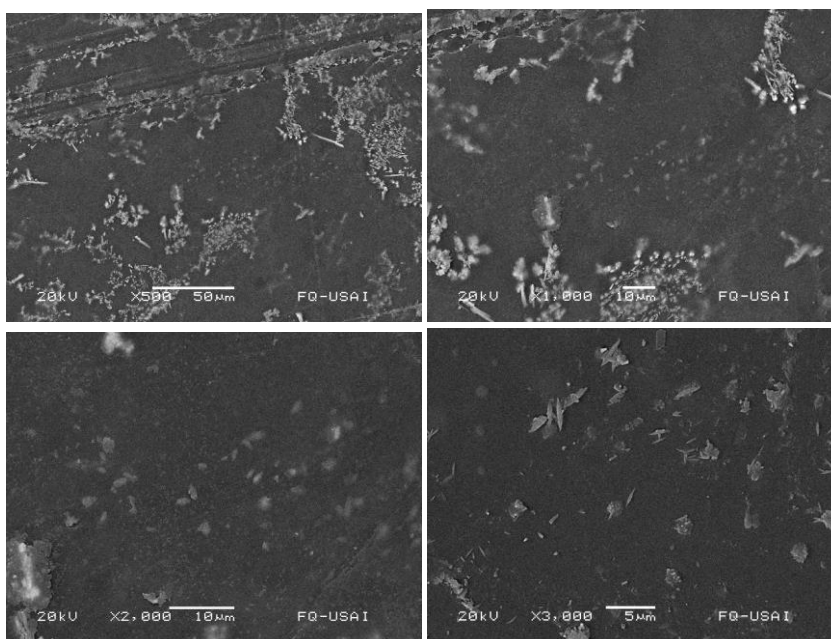


Figura 3. 22.- Micrografías del xerogel de 90/10 % de MC/PAAm con 1.5/0.5 % de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 3000 aumentos.

Es conveniente analizar que en el caso de los resultados presentados por Guzmán (2005) y Zumaya (2005), al existir mayor cantidad de entrecruzante NMBA (con la misma cantidad que iniciador KPS), en las micrografías de sus respectivos materiales, observaron la formación de cristales atribuidos a la PAAm. Caso contrario ocurre en esta investigación donde se combinaron las relaciones de KPS y NMBA, es decir, al usar 0.5 % de KPS y 1.5 % de NMBA (mayor cantidad de entrecruzante) la

superficie de los hidrogeles era la más homogénea (fig. 3.23). De esta manera, las características de superficie de las películas también serán determinadas por la cantidad de iniciador que se este utilizando y no sólo por el entrecruzante.

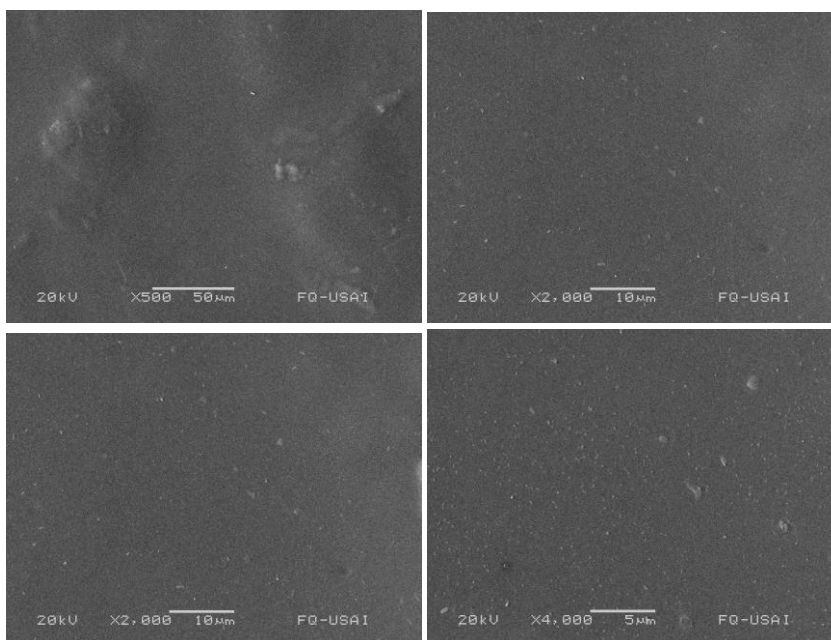


Figura 3. 23.- Micrografías de la película de MC/PAAm 80/20 con 0.5/1.5 de KPS/NMBA a 500, 1000, 2000 y 4000 aumentos.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en las diferentes técnicas de caracterización, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- ▣ Es posible sintetizar hidrogeles a partir de la metilcelulosa, la cual es un derivado de la celulosa, junto con la poliacrilamida mediante el método simultáneo, obteniendo buena apariencia visual ya que presentaron transparencia, uniformidad, flexibilidad y superficies homogéneas.

- ▣ Las películas con relaciones superiores de 50 % de PAAm no cumplieron con las características visuales deseadas por lo que solo se sintetizaron películas con relaciones de 60/40 – 90/10 % de MC/PAAm, obteniendo mejores resultados en cuanto a apariencia las que contenían 70/30, 80/20 y 90/10 % de MC/PAAm.

- ▣ Las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis de estos hidrogeles fueron: tiempo de mezclado 30 minutos, tiempo de reacción 120 minutos, tiempo de curado 72 horas (a 40 °C) y temperatura de reacción 80 °C. Cabe mencionar que durante los tiempos de mezclado y reacción se utilizó agitación magnética constante y que el solvente empleado fue agua debido a la solubilidad de ambos polímeros.

- ▣ Es necesario llevar a los 80 °C el solvente (agua) para disolver primero la MC, ya que de lo contrario se presenta la formación de grumos y el tiempo de agitación se eleva considerablemente, posteriormente se agrega la AAm y los reactivos.

- ▣ Los agentes entrecruzantes empleados (GA y NMBA) fueron compatibles con ambos polímeros en la formulación de los xerogeles. Así como también el KPS fue capaz de iniciar la polimerización de la AAm.

-
- El estudio del hinchamiento de los hidrogeles se llevó a cabo a temperatura ambiente utilizando agua como medio de inmersión. El tiempo al cual los hidrogeles alcanzaron su mayor grado de hinchamiento fue de 12 horas, permaneciendo así durante 48 horas.

 - Al mantener constante las relaciones de GA y HCl y variando las relaciones de KPS/NMBA de 0.5, 1.0 y 1.5 %, se obtuvo un mayor grado de hinchamiento para aquellas películas compuestas por 80/20 y 90/10 % de MC/PAAm. Siendo el mayor grado de hinchamiento de 706 % (12 hrs.) para el xerogel de 80/20 % peso de MC/PAAm con 1.0/1.0 % peso de KPS/NMBA.

 - Se logró comprobar la presencia de ambos polímeros en la red mediante la técnica de caracterización de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier, ya que se observaron los diferentes grupos funcionales de cada uno de ellos, como lo fueron grupos OH, C=O, N-H, CH₂, C-O. Se observó la existencia del grupo OH libre debido a que en las relaciones de los xerogeles predominaba la cantidad de MC, ya que dicho grupo se encuentra unido a la unidad anhidroglucosa.

 - Los hidrogeles sintetizados arrojaron una sola T_g, dentro del rango de 80 y 92 °C lo que nos indica la formación de un material homogéneo, el cual resulta de un buen entrecruzamiento químico entre ambos polímeros.

 - Las superficies de los hidrogeles indican la presencia de la MC y la PAAm, observándose en términos generales un material con una superficie homogénea, así como una morfología porosa, donde la aparición de aglomeraciones blancuzcas se le atribuyen a la PAAm.

RECOMENDACIONES

Durante el transcurso de la síntesis y caracterización de los hidrogeles, se observaron ciertos aspectos que son importantes mencionar para obtener mejores resultados en posteriores investigaciones sobre este tipo de materiales, recomendando de esta manera lo siguiente:

- ▣ Realizar un estudio de hinchamiento a diferentes valores de pH (ácido y básico) y a diferentes temperaturas para tener una mejor visión de las posibles aplicaciones de dichos hidrogeles.
- ▣ Utilizar pipetas automatizadas para realizar la inyección de las películas del medio de inmersión para realizar las pruebas de hinchamiento.
- ▣ Como se concluye en esta investigación, las películas que mostraron mejor apariencia y mayor grado de hinchamiento fueron aquellas que contenían mayor cantidad de MC, por lo que es conveniente variar las concentraciones del entrecruzante de la misma (GA), ya que solo se trabajó con 0.5 % de éste, se sugiere entonces las siguientes variaciones:

Concentración (% peso) GA = HCl	Concentración (% peso) KPS	Concentración (% peso) NMBA
1.0	0.5	0.5, 1.0, 1.5
	1.0	0.5, 1.0, 1.5
	1.5	0.5, 1.0, 1.5
1.5	0.5	0.5, 1.0, 1.5
	1.0	0.5, 1.0, 1.5
	1.5	0.5, 1.0, 1.5

- ▣ Realizar una extracción soxhlet para remover iniciador, entrecruzante y acrilamida que no haya reaccionado.

- ▣ Llevar a cabo la inmersión de las películas en un medio salino para verificar su utilización en aplicaciones médicas, así como también realizar pruebas de estos hidrogeles en el área de agricultura, ya que obtuvieron un buen grado de hinchamiento y además buena retención.

- ▣ Hacer pruebas de caracterización de Análisis Dinámico Mecánico (DMA) para comprobar la T_g obtenida, así como también la resistencia de las películas. Realizar Resonancia Magnética Nuclear (RMN) a los hidrogeles de MC/PAAm con la finalidad de determinar realmente los sitios activos de la red de MC que se estén entrecruzando con la de la PAAm y conocer si existen otros posibles entrecruzamientos dentro del sistema.

APÉNDICE

REACCIÓN PROPUESTA DE LA PAAm Y LA MC

1) INICIACIÓN Y POLIMERIZACIÓN

La iniciación de la reacción toma lugar cuando la AAm se disocia con el persulfato de potasio, para formar los radicales libres y así volver reactivo al monómero, y dar paso a la polimerización de la AAm (figura A1).

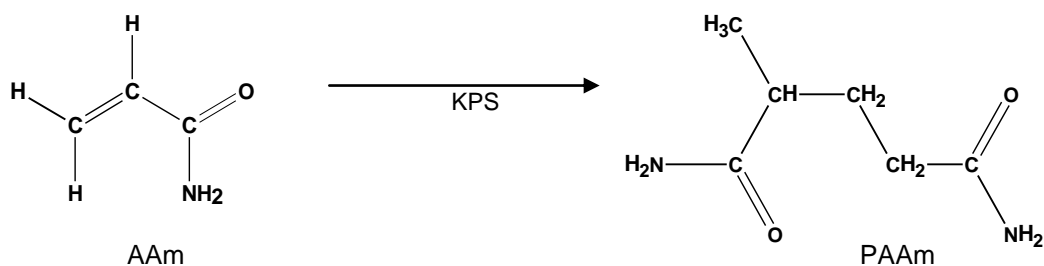


Figura A1. - Polimerización de la Acrilamida

2) ENTRECruzamiento ENTRE LA PAAm Y LA NMBA

Una vez formada la PAAm, se llevará a cabo el entrecruzamiento con la NMBA, donde se rompe el doble enlace del oxígeno del grupo carbonilo de la NMBA, esto debido al carácter reactivo del oxígeno. Se desprende un hidrógeno que está unido al nitrógeno de la PAAm, y de esta manera el oxígeno se une al nitrógeno en base a la sustitución nucleofílica, donde el oxígeno quedará parcialmente negativo y el carbono carbonilo parcialmente positivo por lo que a éste llegará el hidrógeno parcialmente negativo que se desprendió del nitrógeno anteriormente mencionado (figura A2).

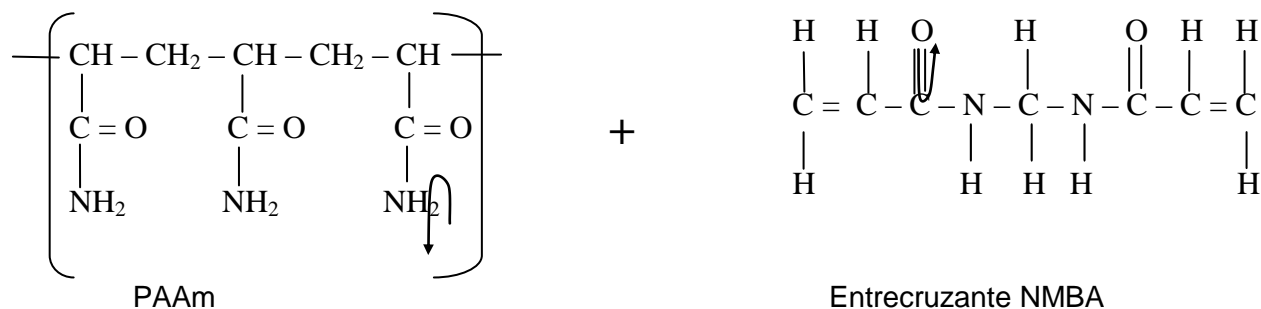


Figura A2.- Reacción entre la PAAm y el entrecruzante NMBA

3) OBTENCIÓN DE LA PRIMERA RED

Aun cuando se ha enfocado el entrecruzamiento entre la PAAm y la NMBA (figura A3) por esta ruta hipotética, no se descarta la posibilidad de otros puntos reactivos, por donde pueda llevarse a cabo dicho entrecruzamiento, y esto debido a la presencia de los grupos carbonilos tanto en la PAAm como en la NMBA.

4) ENTRECruzAMIENTO DE LA MC Y EL GA EN PRESENCIA DE HCl PARA LA OBTENCIÓN DE LA SEGUNDA RED

En condiciones ácidas, un aldehído (en este caso el GA) reacciona con un alcohol (la MC tiene grupos OH) y dan lugar a hemiacetales y acetales (figura A4). El grupo característico en los hemiacetales y acetales es el enlazamiento C – O – C – OH de manera que son tanto un éter como un alcohol (Wingrove y Caret, 1984). Donde como primer paso se lleva a cabo la protonación del GA, que es reacción típica del oxígeno; posteriormente ocurre el ataque nucleofílico de la MC al átomo carbono deficiente de electrones y por eso se presenta la pérdida de un protón a partir de un ión oxonio para formar un hemiacetal y así dar lugar al entrecruzamiento del GA y la MC (figura A5).

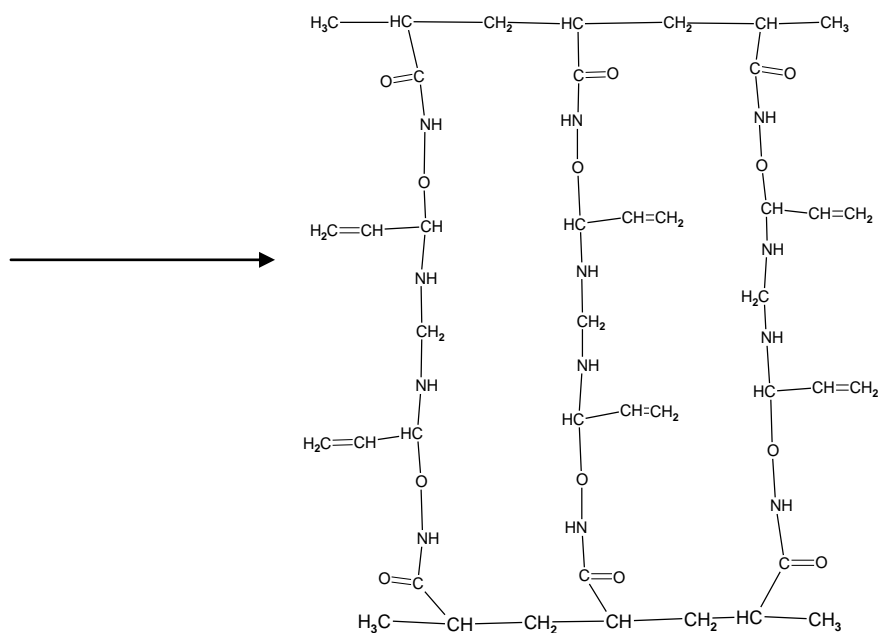


Figura A3.- Red 1 obtenida por el entrecruzamiento de la PAAm y la NMBA.

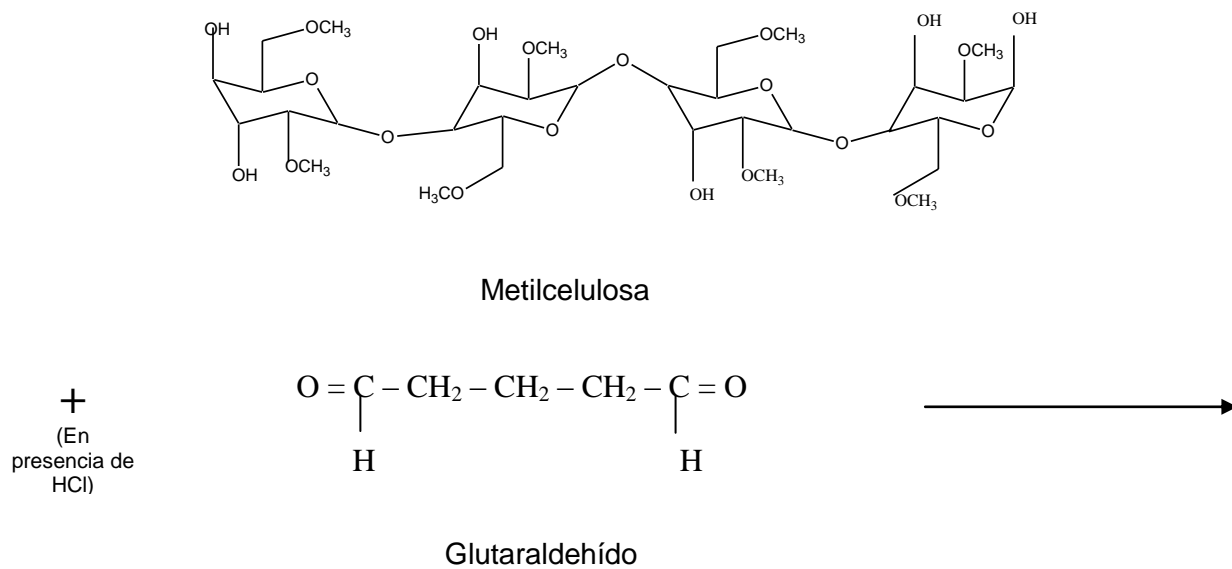


Figura A4.- Reacción entre la MC y el GA

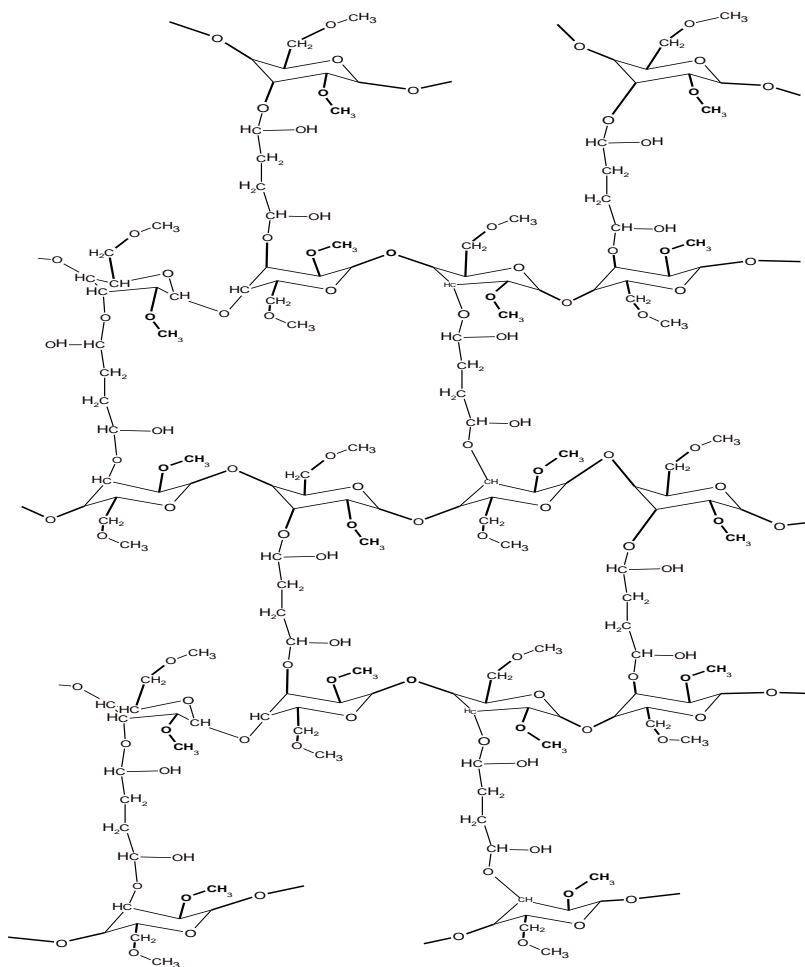


Figura A5.- Red 2 obtenida por el entrecruzamiento de la MC y el GA

5) ENTRECruzamiento DE LAS REDES OBTENIDAS

Una vez que se formaron las dos redes, estas se entrecruzarán de manera que existe la probabilidad que se forme una red polimérica interpenetrada que puede actuar como un hidrogel, (semi-IPN) y también que dicha reticulación sea de manera covalente o no-covalente. Todo dependerá del carácter de los grupos funcionales presentes, para poder concretar algo es necesario realizar el estudio sugerido de RMN. De una manera hipotética se propone el entrecruzamiento de las redes de

PAAm y MC como se muestra en la figura A6, donde se propone la pérdida de una molécula de agua, y se lleva el ataque nucleofílico por parte de la red de PAAm que se une al carbono carbonilo de la MC que estaba parcialmente positivo debido al desprendimiento de la molécula de H₂O.

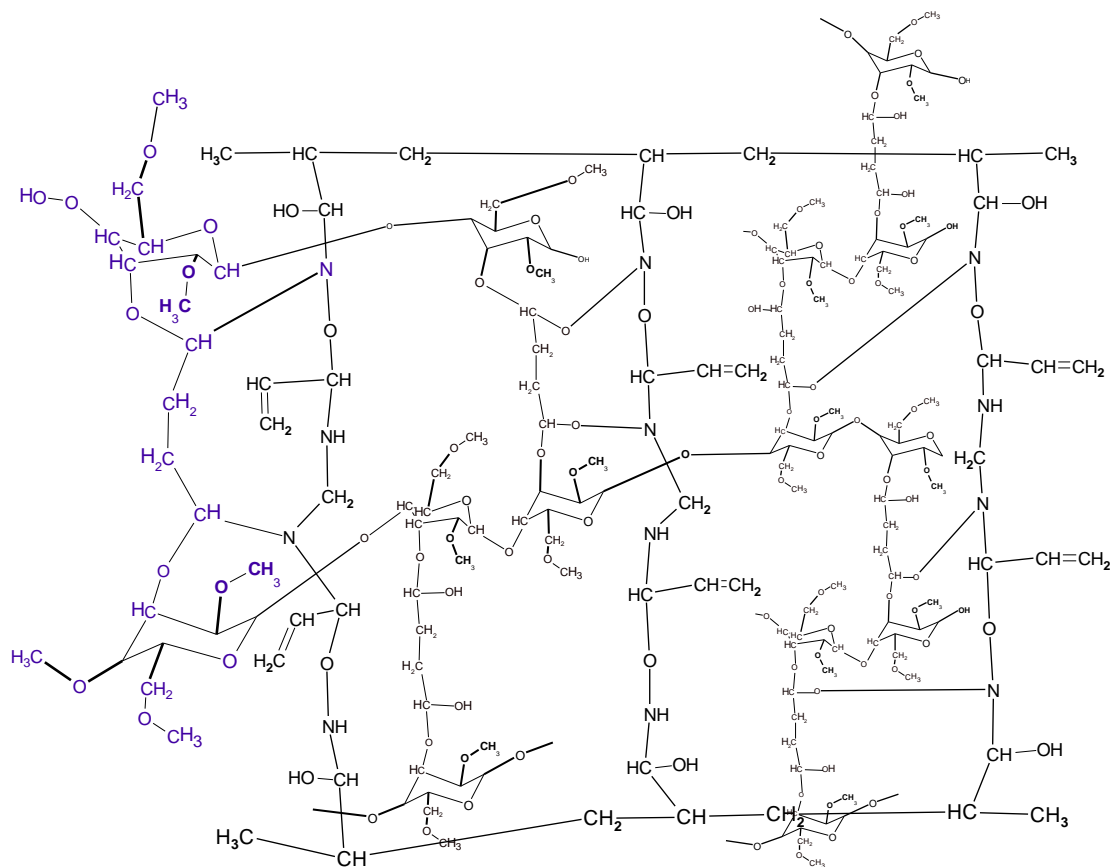


Figura A6.- Sistema formado por el entrecruzamiento de las redes de PAAm y MC.

BIBLIOGRAFÍA

- ▣ Allen P.E.M., Bennett D.J. y Williams D.R.G.; Eur. Polymer Journal, Vol. 28, 347; (1992).
- ▣ Baek S.H., Kim B.K.; "Synthesis of polyacrilamide/polyurethane hydrogels by latex IPN and AB crosslinked polymers"; Colloids and Surfaces, Elsevier, 191-198; (2003).
- ▣ Bajpai S. K.; Swelling – Deswelling behavior of poly (acrilamide-co-maleic-acid) hydrogels; J. Applied Pol. Sci.; Vol. 50, 2729-2752; (2000).
- ▣ Chen J., Park K., Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites. Elsevier Science Ltd Journal of controlled release, 65 73-82; (2000).
- ▣ Crank J., "The Mathematics of difusión", Clarendon Press, Oxford; (1975).
- ▣ DeGennes P.G., Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, New York; (1979).
- ▣ Desbrieres J., Hirrien M., Rinaudo M., "A calorimetric study of methylcellulose gelation", Polymer 145 (1998).
- ▣ Escobar J. L., García D. M., Zaldívar D., Katime I.; Influencia de la temperatura en el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida-co-N,N-Dimetilacetamida); Revista iberoamericana de polímeros, Vol. 3(1), (2001).
- ▣ Escobar J. L., Zaldívar D., Agüero L., Fernández S., Katime I.; Liberación de cefazolina sódica a partir de hidrogeles de copolímeros de poli (acrilamida-co-ácido metacrílico); Revista Iberoamericana de polímeros, Vol. 2(1), (2000).
- ▣ Gaona C., L. A., Moreno T., M.P., Espinosa A., Katime I.; Síntesis de Hidrogeles de base acrílica mediante polimerización en emulsión inversa; Revista Iberoamericana de polímeros, Vol. 3(1), (2002).
- ▣ Guzmán M., Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química "Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de hidroxietilcelulosa (HEC) con acrilamida (AAm)", Inst. Tec. de Cd. Madero, (2005).

-
- ▣ Herrero V., “Nuevos sistemas de administración de fármacos por vía tópica ocular”; Archivos de la Sociedad Española de Oftalmología, (2001)
 - ▣ Hoffman, AS. In: DeRossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A., editors. “Polymer Gels-fundamentals and biomedical application”, New York: Plenum Press, (1991).
 - ▣ Katime I. A., Katime O., Katime D., “Los materials inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares” Serv. Edit. Universidad del País Vasco, 98-101; (2003).
 - ▣ Kúdela V., Encyclopedia of Polymers. Science and Technology Encyclopedia; 7 783; (1987).
 - ▣ Klemm D., Phillip B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W.; “Comprehensive Cellulose Chemistry”; Wiley-VCH; (1998).
 - ▣ Kroschwitz Lacqueline I. Concise. “Encyclopedia of polymer science and engineering”; executive editor, edit. Wiley, (1990).
 - ▣ Li Y. y Tanaka T., “Kinetics of swelling and shrinking of gels”. J. Chem. Phys., 1365 ; (1990).
 - ▣ Makino K., Hiyoshi J., Ohshima H., Kinetics of swelling and shrinking of poly (N-isopropilacrilamida) hydrogels at different temperatures. Colloids and surfaces B: Biointerfaces Vol. 19, 197-204; (2000).
 - ▣ Maron, Moore, Powell; Journal of Applied Physics; 23; 900; (1952).
 - ▣ Morales Cepeda E.A., Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química “Estudio preliminar de la síntesis de un hidrogel basado en PVA y derivados de celulosa”, DEPI, Inst. Tec. de Cd. Madero, (2004).
 - ▣ Nagoaka S., Polymers Science, Vol. 21, 847; (1989).
 - ▣ Park J.S., Park J.W., Ruckenstein E.; J. Appl. Polym. Sci.; “Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels”; Vol. 42, 4271-4280; (2000).

-
- ▣ Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H.; Hydrogels in pharmaceutical formulations; European J. Of pharmaceutics and biopharmaceutics; Vol. 50, 27-46, (2000).
 - ▣ Ratner B.D. y Hoffman A.S., Hydrogels for Medical and Related Applications, ed. J.D. Andrade, ACS Symposium Series 31, American Chemical Society, Washington, 1 (1976)
 - ▣ Rivas Orta V., Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química “Estudio comparativo de un hidrogel a partir de Poliacrilamida (PAAm) y Trimetilsililcelulosa (TMSC)”, DEPI, Inst. Tec. de Cd. Madero, (2003).
 - ▣ Rivera Armenta J.L., Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química “Síntesis y caracterización de espumas de poliuretano a partir de celulosa funcionalizada”, DEPI, Inst. Tec. de Cd. Madero, (2002).
 - ▣ Robinson I. D., “Photograph. Sci. Eng, 220; (1964).
 - ▣ Sáez V., Hernández E., Sanz L.; “Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles”, Revista iberoamericana de polímeros, Vol. 4(1), (2003).
 - ▣ Schott H. J., “Macromol. Sci. Phys., B31 (1); (1992b).
 - ▣ Schott H. J., “Pharm. Sci., 81, 467; (1992a).
 - ▣ Seymour R.B., Carraher Jr., C.E.; “Polymer Chemistry”, Third Edition Marcel Decker Inc., 296-298, 416; (1992).
 - ▣ Shukla S.R., Athalye A.R., Journal of Appl. Polym. Sci., 51, 1499; (1994).
 - ▣ Skoog, Holler y Nieman. Principios de Análisis Instrumental, 5ª ed., Edit. McGrawHill, 670; (2001).
 - ▣ Tanaka T.; “Noticias de la ingeniería: Geles Inteligentes”, Washington; (2002).
 - ▣ Wingrove A.S. y Caret R.L.; “Química Orgánica”, Primera Edición, Edit. Harla; 944, 945; (1984).
 - ▣ Wichterle O.; Encyclopedia of Polymers. Science and Technology, 1ª Ed., 15 273; (1971).

- ▣ Yoshinobu M., Reuben A., Sakata I., Journal of Applied Polymer Science Vol. 45, 805; (1992).
- ▣ Zumaya Quiñones R., Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química “Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de Carboximetil celulosa y Acrilamida”, DEPI, Inst. Tec. de Cd. Madero, (2005).
- ▣ www.ciencia-hoy.retina.ar/hoy49/biomas04.htm (disponible en el año 2005).
- ▣ www.coopervision-es.com/cv%20template/ArticuloBiomimeticas.html (disponible en el año 2005).
- ▣ www.ofthalmored.com/lentes/cap3.htm (disponible en el año 2005).
- ▣ www.bvs.sld.cu/revistas/uni/vol1_2_00/uni07200.htm (disponible en el año 2005).
- ▣ www.terravida.com/tcot1_es.htm (disponible en el año 2005).
- ▣ www.oftalmo.com/seo/2001/03mar01/02.htm (disponible en el año 2005).
- ▣ www.cinvestav.mx/publicaciones/avayper/sep0ct02/APLICACIONES.PDF (disponible en el año 2005).
- ▣ www.revistaplasticosmodernos.com/anteriores/febrero2004/influencia.htm (disponible en el año 2005).
- ▣ www.alimentariaonline.com/alimgen_articulos_viewed.asp?did=290 (disponible en el año 2005).
- ▣ www.terra.es/personal/uscal.le/infovet/acrilamd.htm (disponible en el año 2005).

GLOSARIO

Absorción:	Característica que determina el grado de hinchamiento de un hidrogel, ya que muestra la capacidad que tiene el polímero para retener agua (solvente) y su utilidad.
Biopolímeros:	Polímeros elaborados por organismos.
Enlace de hidrógeno:	Es una asociación molecular en la que existe una atracción dipolo –dipolo entre moléculas que poseen un átomo de H unido a O, N ó F.
Entrecruzamiento:	Es la formación de polímeros insolubles e infundibles en los cuales las cadenas están unidas por medio de enlaces covalentes, para formar una estructura tipo red tridimensional.
Fuerza iónica:	Fuerzas de atracción entre átomo o moléculas cargados, que han perdido o ganado electrones
Hidrófobos:	Son aquellos que repelen al agua.
Hidrogel amorfo:	Los que no poseen un orden determinado en su estructura. Los polímeros entrecruzados son amorfos, presentan transparencia.
Hidrogel semicristalino:	Son aquellos polímeros que se caracterizan por tener sus cadenas moleculares alineadas.
Hidrólisis:	Es un proceso mediante el cual se descompone el agua en sus elementos constituyentes hidrógeno y oxígeno, por acción de la corriente eléctrica, o se rompe una molécula por la acción del agua.
Instilación:	Acción y efecto de instilar. Echar poco a poco, gota a gota, un líquido en otra cosa.
Lente tórica:	Lente que se usa para corregir el astigmatismo. Se efectúa con una lente tórica (astigmática) de signo algebraico opuesto, para así anular la toricidad del ojo. Una superficie tórica es una superficie más curvada en un sentido que en otro.

Micropantanos:	Reserva de agua y nutrientes que son absorbidos y almacenados por los polímeros, se localizan en la zona de las raíces de las plantas.
Monómero:	Son los compuestos simples (todos idénticos o al menos, químicamente similares), con los que se hacen los polímeros. Se caracterizan por contener en su estructura dobles enlaces, grupos funcionales o pequeños anillos.
pH:	Medida de la concentración de protones en una solución.
Polimerización vinílica:	Se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono.
Proplast™:	Es un producto en base a una dispersión acuosa de copolímero de acetato de vinilo y ésteres del ácido acrílico, exento de plastificantes.
Radicales libres:	Un radical libre es una molécula (orgánica o inorgánica), en general extremadamente inestable y, por tanto, con gran poder reactivo. Se pueden sintetizar en el laboratorio, se pueden formar en la atmósfera por radiación, y también se forman en los organismos vivos (incluido el cuerpo humano) por el contacto con el oxígeno.
Sustitución nucleofílica:	Cuando un nucleófilo (sustancia que tiene afinidad hacia las cargas positivas) es el encargado de llevar a cabo una reacción química.
Temperatura de transición vítrea (T_g):	Temperatura de transición de un polímero amorfo o semicristalino de un estado elástico (o viscoso) a un estado vídrioso. Debajo de la T _g el polímero es rígido y quebradizo y arriba de ésta es blando y flexible.
Xerogel:	Es la estructura cristalina que se obtiene cuando un hidrogel se somete a sequedad.