

97
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

HIDROGELES. ESCALAMIENTO EN
PLANTA PILOTO PARA LA SINTESIS DEL
COPOLIMERO HIDROLIZADO ALMIDON-g-
POLIACRILONITRILLO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :

DANIEL ROJAS VERTIZ CUESY

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

	Página
Resumen	1
Objetivos	2
Capítulo 1. Marco Teórico.	
1.1. Introducción.	3
1.2. Clasificación de Hidrogeles.	8
1.3. Características y Propiedades.	22
1.4. Métodos de Síntesis de Hidrogeles.	31
1.5. Hidrogeles de Polímeros Naturales Injertados.	39
Capítulo 2. Procedimiento Experimental.	
2.1. Materias Primas.	44
2.2. Procedimiento.	45
2.3. Formulación.	47
2.4. Caracterización.	49
2.5. Resultados.	53
Capítulo 3. Análisis de Resultados y Conclusiones.	
3.1. Análisis de Resultados.	55
3.2. Conclusiones.	59
Apéndice 1. ASTM D570-77	62
Apéndice 2. Comportamiento del ALPAN-H ante varios factores.	65
Apéndice 3. Fundamentos de Escalamiento.	69
Bibliografía.	77

RESUMEN.

En el campo de los polímeros se pueden encontrar diferencias en cuanto a la estructuras moleculares, pudiendo ser, básicamente, lineales, ramificadas o reticuladas. Los hidrogeles se consideran dentro de las últimas con la particularidad de que presentan substituyentes hidrofílicos, lo cual los hace muy hábiles para absorber grandes cantidades de agua sin disolverse.

En principio, encontramos dos tipos de hidrogeles: aquellos derivados de moléculas sintéticas y aquellos a partir de polímeros naturales modificados. Se sintetizará uno del segundo tipo.

A partir de la síntesis en laboratorio de un hidrogel de almidón injertado con poliacrilonitrilo se pretende hacer el escalamiento a nivel de planta piloto, a fin de observar el comportamiento de la reacción y los problemas que podría acarrear el incremento en el volumen de la mezcla de reacción. Se caracterizará el producto final para poder comparar los resultados obtenidos con los esperados. El procedimiento consiste en injertar cadenas de poliacrilonitrilo sobre los gránulos de almidón utilizando un iniciador de Ce^{4+} que genera radicales libres en los grupos glucopiranosos del almidón. El copolímero obtenido es posteriormente hidrolizado para generar, así, tanto el entrecruzamiento de la red como los grupos hidrofílicos necesarios para tener un superabsorbente.

Para la caracterización del material se harán pruebas de absorbencia a distintos tiempos de inmersión en agua, a fin de obtener una curva de hinchamiento que nos defina la velocidad del mismo. También se evaluarán la proporción de polímero injertado a la cadena principal de almidón y la proporción de homopolímero formado.

OBJETIVOS

- Adquirir conocimientos fundamentales acerca de los materiales superabsorbentes.
- Adquirir conocimientos acerca de los copolímeros de productos naturales modificados.
- Sintetizar mediante una reacción de escalamiento en planta piloto un material superabsorbente de almidón-g-poliacrilonitrilo hidrolizado (ALPAN-H).
- Evaluar las propiedades del material sintetizado en planta piloto y compararlo con las propiedades de materiales similares obtenidos a nivel laboratorio.
- Determinar la influencia de los cambios que se tienen en un escalamiento a planta piloto sobre las propiedades del ALPAN-H.

1.1. INTRODUCCION.

El concepto de "gel" se refiere a un polímero de estructura reticulada, que tiene la capacidad de hincharse si se pone en contacto con un disolvente de bajo peso molecular. La estructura reticular se logra por la generación de entrecruzamientos entre las cadenas lineales, éstos enlaces se pueden generar durante la polimerización o después de ella, con o sin disolvente. La propiedad principal de los hidrogeles es su capacidad de hinchamiento, la cual está determinada, entre otras cosas por la manera en que se introducen los enlaces de entrecruzamiento, la concentración y la interacción polímero-disolvente. Los polímeros de esta clase presentan una conectividad molecular en toda la muestra; fácilmente reconocible por pruebas mecánicas que revelarían la existencia de cadenas terminales libres, "nudos" moleculares y moléculas no entrecruzadas.

Existen definiciones un poco más detalladas en las que se toma en cuenta la influencia de el carácter hidrofílico de su estructura química, debido a lo cual el polímero se "hincha" de agua cuando entra en contacto con ella. La insolubilidad del hidrogel se debe al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que lo constituyen, esto es, existen enlaces permanentes (ligaduras químicas definidas) y/o regiones organizadas (entrecruzamiento efectivo) que mantienen unidas a las macromoléculas, ya sea uniendo dos cadenas principales por medio

de una cadena lateral, en el primer caso; o formando un "tejido" con las cadenas principales, en el segundo. Cuando tenemos un entrecruzamiento del segundo tipo y el polímero es sometido a tensión mecánica entonces es posible perder el carácter insoluble si se alcanza a "deshacer" el tejido formado por las cadenas poliméricas.

En el caso en que la reticulación es por enlaces químicos definidos, se escogen agentes de reticulación que presenten grupos hidrofílicos del tipo $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$; con el fin de incrementar la afinidad de la red hacia el agua sin perder su carácter insoluble.

Dentro del campo de los hidrogeles es posible distinguir dos grandes grupos: los hidrogeles naturales y los artificiales o sintéticos. Como hidrogeles naturales podemos distinguir tejidos naturales de tipo muscular, tendones, órganos internos, que cumplen con todas las características para ser considerados como polímeros superabsorbentes. También son hidrogeles naturales el almidón y la celulosa.

Los hidrogeles sintéticos básicamente son polímeros de ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos, acrilamidas, metacrilamidas, N-vinil-2-pirrolidona, y alcoholes vinílicos entrecruzados con etilen-dimetacrilato o compuestos del tipo alquil-dimetacrilato, en los que el grupo alquílico presenta substituyentes hidrofílicos.

La síntesis de hidrogeles artificiales se lleva a cabo por

polimerización por radicales libres debido a la naturaleza vinílica de los comonomeros utilizados. La reticulación, entonces, se llevará a cabo uniendo dos cadenas poliméricas, dejando huecos en los cuales se fijarán moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno con los substituyentes hidrofílicos de la red. Por esto es importante usar monómeros con grupos hidrofílicos para obtener hidrogeles con una gran capacidad de absorción tanto de agua como de soluciones acuosas, y que presenten afinidad con tejidos orgánicos para hacer posible su uso como materiales para prótesis, lentes de contacto suaves y productos sanitarios.

Un aspecto importante en una copolimerización tiene que ver con las reactividades relativas de los monómeros empleados en la síntesis, esto es, la facilidad con la que un monómero terminal reaccionará con una molécula similar, o con una del comonomero utilizado. Para el caso de redes, éste punto se reflejará en propiedades tales como densidad de reticulación, capacidad de absorción y forma del polímero hinchado.

Los hidrogeles naturales son ampliamente usados en la producción de seda artificial, papel, en la industria textil, etc. Están basados en la modificación de macromoléculas como celulosa o almidón, sobre las cuales se injertan cadenas poliméricas hidrofílicas basadas en acrilonitrilo y ésteres de ácidos acrílico, sobre las que se hace una hidrólisis posterior para incrementar la hidrofilidad de la red, además de provocar una reticulación más densa.

La injercción de cadenas poliméricas sobre la macromolécula principal consiste en "pegar", a los lados de ésta última, polímeros que provoquen la ramificación del polímero principal. Para la formación de la red es necesario llevar a cabo otra reacción que haga posible que se unan dos cadenas diferentes formando una sola cadena cerrada.

En cuestión de nomenclatura se distingue entre un polímero superabsorbente cuando está seco de cuando está hinchado como "xerogel" e "hidrogel" respectivamente.

La gran capacidad de absorción de estos materiales, en resumen, se puede deber a los siguientes factores:

- a).- Carácter hidrofílico de los substituyentes, tanto en la cadena principal como en las cadenas de entrecruzamiento,
- b).- densidad de entrecruzamiento,
- c).- elasticidad de la red,
- d).- fuerza iónica de la solución que deseamos sea absorbida por el polímero,
- e).- pH,
- f).- temperatura.

Ya se ha mencionado la importancia de la hidrofiliad de la red, y algunos aspectos sobresalientes del entrecruzamiento, como las características básicas de un superabsorbente para distinguirlo como tal ante cualquier otro material.

Algunos hidrogeles presentan un comportamiento especial ante la variación de pH, comparable con el que observan las proteínas

en el punto isoelectrico, en cuanto a que ocurre un cambio drástico en las propiedades físicas del material a partir de cierta condición en el medio. Así pues ante la variación de pH puede ser que ocurra una contracción repentina del hidrogel con una separación de fases como consecuencia. Este fenómeno es reversible, por lo que abre nuevas posibilidades a los superabsorbentes.

En estudios realizados para determinar las interacciones polímero-agua (3), se explica la posible naturaleza o dependencia de estas con la temperatura a través de determinaciones calorimétricas con el fin de cuantificar la cantidad de agua ligada y agua libre en un hidrogel.

En lo que se refiere a elasticidad de la red polimérica o, en general, al aspecto de propiedades mecánicas, es posible obtener hidrogeles con buenas características si se incluyen en la formulación cantidades mínimas de monómeros hidrofóbicos (1). Así pues, también se ha encontrado que existe una relación inversa entre la densidad de entrecruzamiento y la capacidad de absorción de agua, esto es, si se incrementa la densidad de la red es posible que disminuya la cantidad de agua que ésta pueda retener, tal y como reporta Huglin et al. (4) en estudios realizados en copolímeros de acrilato de butilo y N-vinil-2-pirrolidona usando trimetacrilato de trimetilpropano como agente de reticulación.

1.2. CLASIFICACION DE HIDROGELES.

Debido al gran auge que han tenido los hidrogeles en los últimos años, la clasificación se ha tornado un poco difícil por la gran cantidad y variedad de monómeros empleados para su síntesis y, sobre todo, por la amplia gama de procesos utilizados para ella. Esto nos lleva a utilizar criterios muy generales para poder tener una buena idea de los tipos de polímeros superabsorbentes que se han sintetizado hasta la actualidad.

En base a la clase de unidades monoméricas empleadas es posible establecer los siguientes tipos:

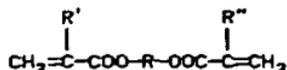
- a).- Hidrogeles basados en ésteres de ácidos acrílico y metacrílico.
- b).- Hidrogeles de acrilamida y metacrilamida.
- c).- Hidrogeles a partir de N-vinil-2-pirrolidona.
- d).- Hidrogeles complejos de polielectrolitos cargados.
- e).- Hidrogeles entrecruzados de polímeros de alcoholes vinílicos.
- f).- Hidrogeles para recubrimientos de superficies.
- g).- Hidrogeles de heterocadena.

1.2.1. HIDROGELES DE ESTERES DE ACIDOS ACRILICO Y METACRILICO.

Dentro de esta clase de hidrogeles encontramos todos aquellos en los que el/los monómeros principales están basados en estructuras del tipo:



en donde: R= -H, -CH₃; y los agentes de entrecruzamiento o reticulación son del tipo:



en donde R puede ser cualquier radical alquílico con substituyentes hidrofílicos.

1.2.1.1. Hidrogeles de metacrilatos y acrilatos hidroxialquílicos.

El primer polímero de ésta serie lo constituye el poli-hidroxiethylmetacrilato (p-HEMA), el cual tiene un hinchamiento máximo del 40% limitado por razones termodinámicas, el cual se puede incrementar por la presencia de un segundo grupo hidroxilo, ya que también se incrementa la hidrofiliidad de la red.

A) Copolímeros de hidroxialquilmacrilatos con hidrofiliidad incrementada.

Los grupos éteres incrementan la hidrofiliidad cuando están presentes en los substituyentes de ésteres de ácido acrílico o metacrílico.



5-hidroxi-5-oxopentil metacrilato



3-hidroxi-3,6-dioxaoctil metacrilato

B) Copolímeros con comonómeros ionogénicos.

Para obtener copolímeros de esta clase, es posible agregar grupos liberadores de iones para modificar las propiedades de los hidrogeles. Por ejemplo, los grupos ácidos minimizan la calcificación de los copolímeros empleados en materiales para implantes.

La fuerza iónica de la solución que deseamos sea absorbida (absorbato) modifica el contenido de agua en el polímero hinchado. Un incremento en la fuerza iónica suprime el hinchamiento y puede llegar a causar el colapso del hidrogel.

Dentro de esta clase de polímeros encontramos hidrogeles duros y flexibles, que se preparan con HEMA y ésteres de fosfatos y sulfatos.

Los hidrogeles con grupos altamente iónicos combinan las propiedades de geles neutros y geles cargados.

C) Copolímeros con alta hidrofiliidad y propiedades mecánicas mejoradas.

Se usan monómeros de 2-hidroxietilacrilato (HEA) y 2-HEMA y comonómeros hidrofóbicos para obtener hidrogeles con mejor manejabilidad y resistencia a la tensión.

No es conveniente emplear monómeros que produzcan macromoléculas con cadenas laterales hidrofóbicas excesivamente largas ya que, si bien, mejorarán las propiedades mecánicas de la red, también disminuirán su capacidad de absorción.

D) Copolímeros con constituyentes tanto hidrofóbicos como hidrofílicos.

Agentes de reticulación como el etilenglicol-dimetacrilato (EGDMA), dietilenglicol-dimetacrilato (DEGDMA) y tetraetilenglicol-dimetacrilato (TEGDMA), siendo algo hidrofóbicos, controlan el comportamiento mecánico del hidrogel y, en particular los dos últimos, con largas secuencias etoxilicas son empleados junto con HEMA para la fabricación de lentes de contacto.

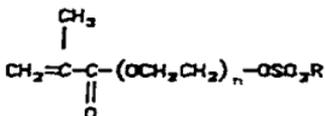
E) Copolímeros que incorporan macrómeros u oligómeros presintetizados.

Este tipo de polímeros presenta estructuras ordenadas semejando sistemas biológicos; las reacciones son altamente específicas y el producto, generalmente presenta una alta biocompatibilidad. Se obtienen estructuras ordenadas por estereoregularidad o la formación de bloques alternados. Estos polímeros se hacen a partir de poli-HEMA, poli-oxietileno, poli-estireno, poli-MMA (metilmetacrilato) y presentan excelentes propiedades mecánicas.

1.2.1.2. Hidrogeles no basados en ésteres hidroxialquílicos de ácido acrílico y metacrílico.

Se usan principalmente en la manufactura de membranas selectivas de diálisis, presentan hidrofiliidad, insolubilidad en agua y no tienen enlaces covalentes. Las interacciones hidrofóbicas (dipolo-dipolo) de secuencias de acrilonitrilo le confieren insolubilidad en agua y las características de un hidrogel.

El monómero más común es del tipo ω -metacriloalquil sulfonatos con un agente de reticulación como divinil-benceno o EGDMA.



ω -metacriloalquil sulfonato.

en donde: $n=1$ ó 2

$\text{R} = -\text{CH}_3,$

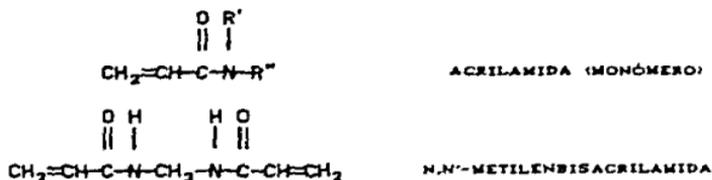
1.2.2. HIDROGELES DE ACRILAMIDA Y METACRILAMIDA.

Esta clase de hidrogeles no están limitados en lo que corresponde al contenido de agua, pero carecen de estabilidad hidrolítica. La estabilidad hidrolítica varía en función del sustituyente y presenta la siguiente secuencia:

Acrilamida < Metacrilamida < N-sustituyente acrilamida <

N-substituyente metacrilamida < N,N-disubstituyente acrilamida
<...

La polimerización por radicales de monómeros de acrilamida puede darse con o sin agentes de entrecruzamiento. Una polimerización con agente de entrecruzamiento produce hidrogeles. La polimerización sin agente de entrecruzamiento produce polímeros solubles en agua, lo cual tiene cierta utilidad en soportes para medicamentos, y también como agentes espesantes.



1.2.2.1. Hidrogeles con grupos amida no substituidos.

Los hidrogeles de acrilamida tienen buena hidrofiliidad pero tienen poca estabilidad hidrolítica y poca resistencia a la tensión. Se usan monómeros de acrilamida en copolímeros con HEMA y monómeros vinílicos hidrofóbicos a fin de incrementar la hidrofiliidad.

1.2.2.2. Hidrogeles de acrilamida con comonómeros ionogénicos.

Con ácido acrílico, la acrilamida se copolimeriza con radiación y la absorción de agua depende del contenido de acrilamida en el producto.

Con acrilonitrilo la copolimerización se realiza con transferencia de cadena, y una concentración del primero mayor a 18-20% el copolímero es insoluble. El grado de entrecruzamiento depende de la concentración inicial de acrilonitrilo, la variación de ésta se refleja en la densidad del xerogel, en el hinchamiento, en la densidad de carga, en los potenciales de membrana y conductividades eléctricas.

Los terpolímeros de ácido acrílico, acrilamida, y acrilonitrilo presentan mejores propiedades que los copolímeros.

1.2.2.3. Hidrogeles con grupos amida sustituidos.

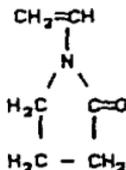
La hidrofiliidad depende del sustituyente.

Las mejores propiedades mecánicas de copolímeros en comparación con poli-dietil acrilamida (poli-DEAA) se debe en parte a su menor hinchamiento, pero principalmente a la influencia de interacciones hidrofóbicas.

1.2.3. HIDROGELES BASADOS EN N-VINIL 2-PIRROLIDONA.

El empleo de la N-vinil-2-pirrolidona (NVP) como monómero base para la síntesis de hidrogeles, tiene gran importancia debido a que la NVP presenta un alto carácter hidrofílico, pero esto, en ciertas circunstancias, redundará en un efecto contrario al que se podría esperar ya que se ha observado una gran dificultad para obtener el polímero homogéneamente entrecruzado, y éste presenta propiedades mecánicas muy pobres.

Es muy común observar en las formulaciones basadas en NVP un alto contenido de agente de reticulación, por lo que esta clase de polímeros se diseñan generalmente para obtener características muy especiales de capacidad de retención de agua, resistencia a la tensión y manejabilidad.



N-vinil-2-pirrolidona

1.2.3.1. Copolímeros de NVP con comonómeros poco hidrofílicos.

Se conoce que el empleo de NVP es altamente efectivo para incrementar la capacidad de absorción de hidrogeles de HEMA en agua, además de que mejora la estabilidad del hidrogel.

1.2.3.2. Copolímeros de NVP con comonómeros ionogénicos.

El comonómero ionizable más común para NVP es el ácido metacrílico. Esta clase de polímeros se hacen cuando el líquido en contacto con el hidrogel mantiene un pH estable, o bien se requiere un efecto de pH inducido especial. También se usan comonómeros catiónicos.

1.2.3.3. Copolímeros empleando macrómeros u oligómeros que

contienen NVP.

Pueden prepararse oligómeros o macrómeros presintetizados usando NVP y/o algún otro monómero. Cuando se usa NVP, el oligómero generalmente se polimeriza con HEMA, para obtener un copolímero en bloque por transferencia de cadena o una mezcla de homopolímero con copolímero.

La polimerización de poli-NVP con HEMA se lleva a cabo por radicales libres y los bloques de poli-HEMA son "inertados" con peróxidos o por radiación.

Existen estudios de sistemas poliméricos de poli-NVP, poli-HEMA, HEMA, NVP, MAA, DMAEA, en los cuales se ha observado que al incrementar el contenido de NVP disminuye el grado de reticulación del polímero.

1.2.3.4. Polímeros de NVP con comonómeros hidrofóbicos.

La intención de utilizar monómeros hidrofóbicos es mejorar las propiedades mecánicas del producto final. Esto, además, también reduce la capacidad de absorción del material por la disminución en el contenido de grupos hidrofílicos por unidad polimérica. Un efecto similar de reducción de capacidad de absorción se observa si se incrementa la temperatura tanto de polimerización (ref) como la del sistema (ref).

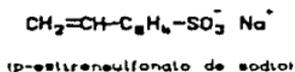
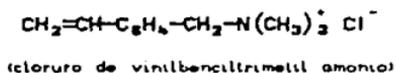
El comonómero más común para NVP es el MMA.

1.2.4. HIDROGELES COMPLEJOS Y POLIELECTROLITOS CARGADOS.

1.2.4.1. Complejos con grupos iónicos de signos opuestos en las cadenas poliméricas.

Los copolímeros de esta clase no son de uso biomédico ya que son trombogénicos, pero sí son de amplio uso en el área de recubrimientos (usando mezclas de solventes).

El entrecruzamiento en este tipo de hidrogeles se da por enlaces iónicos entre cadenas aniónicas y catiónicas, y su preparación es con exceso de especies iónicas o cambiando la proporción de componentes aniónicos y catiónicos. Un ejemplo típico es:



1.2.4.2. Polielectrolitos o ionómeros entrecruzados con iones polivalentes.

Son hidrogeles con un solo tipo de cadena electrolítica iónicamente ligada por iones polivalentes pequeños.

Generalmente se trata de copolímeros de ácido acrílico y/o metacrílico, aunque también existen aquellos basados en copolímeros de acrilamida y/o metacrilamida.

La ruta de obtención puede ser por polimerización directa, o bien, por hidrólisis parcial de la poliacrilamida o

polimetacrilamida.

Como agente de reticulación se usa una sal de un catión polivalente del tipo de $Al_2(SO_4)_3$.

Con estos materiales es posible obtener membranas con buenas propiedades de transporte, por lo cual son muy empleadas en procesos de diálisis y transferencia por diferencia de presiones, tales como ultrafiltración y ósmosis inversa. Así pues, membranas cargadas positivamente se usan para separar o retener sustratos con cargas negativas y, viceversa, membranas aniónicas se usan para retener cationes.

1.2.4.3. Hidrogeles cargados a partir de materiales compuestos (composites).

Pueden prepararse a partir de una matriz no iónica, un componente cargado portador de grupos ionizables y un agente de entrecruzamiento. antiguamente se usaba colodión como matriz, pero a últimas fechas se ha incrementado el uso de materiales poliméricos basados en polímero de ácido estirén sulfónico.

Estos hidrogeles se usan como membranas de separación para procesos de ultrafiltración con capas alternadas selectivas de cationes y aniones, con porosidad controlada y alta retención de sales (más del 95%).

La combinación más sobresaliente es la de poli-fluoruro de vinilideno y poli-ácido estirén sulfónico como material compuesto (composite).

Se usan para la recuperación de: oxianiones metálicos tóxicos, metales pesados de aguas de proceso o en la producción de cobre y zinc y metales en aguas ácidas de minas. También se usan en operaciones de electrodeposición.

1.2.4.4. Redes polielectrolíticas con entrecruzamiento covalente.

Se usan etilendimetacrilato o divinilbenceno como agentes de entrecruzamiento y se han hecho estudios sobre su comportamiento fotoelástico (ref). Además del entrecruzamiento se ha hidrolizado el copolímero con el fin de obtener grupos iónicos y así elevar la hidrofiliidad.

1.2.4.5. Hidrogeles cargados a partir de secuencias presintetizadas.

Por ejemplo la copolimerización alcalina de ácido acrílico con α,ω -(2,3-epoxipropil) polioxietileno da geles con una gran capacidad de absorción de agua. La característica principal de éstos hidrogeles es que son copolímeros de monómeros hidrofílicos con macrómeros u oligómeros presintetizados.

A partir de silicón interpenetrado con monómeros hidrofílicos (HEMA, acrilamida, NVP) se obtienen compuestos de transición a hidrogeles injertados.

1.2.5. HIDROGELES ENTRECRUZADOS DE POLÍMEROS DE ALCOHOLES VINÍLICOS.

Los polímeros de alcoholes vinílicos son solubles en agua y para formar geles se deben entrecruzar por medio de enlaces covalentes, usando formaldehído y glutaraldehído, soluciones concentradas de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados. Si se usan cetonas como agente de entrecruzamiento se logra obtener propiedades mecánicas buenas. Ahora bien, si se puede alcanzar una reticulación adicional con sales de cromo III (Cr^{3+}) antes de llevar a cabo el entrecruzamiento con ácidos dicarboxílicos se pueden lograr aún mejores resultados. Pero lograr que un polímero de alcohol vinílico entrecruzado alcance la estabilidad no es nada fácil.

1.2.6. RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES CON HIDROGELES.

Se pueden obtener en base a dos principios diferentes:

- a).- Modificando la superficie del polímero a través de una segunda reacción que altere la estructura de las moléculas superficiales, o bien
- b).- Injertando moléculas hidrofílicas sobre sustratos hidrofóbicos.

Esta clase de hidrogeles se clasifican de acuerdo al método de preparación.

1) Hidrofilización por "etching" (grabado con agua dura).

2) Deposición de capas de Hidrogeles a partir de soluciones.

Es un método de fácil aplicación a polímeros o a vidrio. La capa formada se pega por entrecruzamiento covalente. Este método

no sólo incrementa la absorción de agua sino que también incrementa la velocidad de absorción.

3) Hidrogeles injertados en superficies.

Para este caso hay que activar la superficie químicamente o por radiación para generar radicales libres. Los iniciadores más comunes para la activación química son Ce^{4+} e hidrógeno atómico. Un buen monómero para formar la capa hidrofílica es HEMA, si se usan acrilamidas se requiere emplear etilenglicol en la corriente de monómero para prevenir la cristalización. Como sustratos generalmente se usan vidrio y poliuretano. Este método de iniciación química se usa mucho en materiales biomédicos (prótesis vasculares o no vasculares y catéteres de muestreo sanguíneo).

La radiación activa tanto al sustrato como al monómero. Se han usado radiaciones de electrones acelerados, vapor de mercurio de alta presión y fuentes naturales como ^{60}Co .

1.2.7. HIDROGELES CON HETEROCADENA.

En todos los sistemas superabsorbentes descritos con anterioridad, los grupos vinílicos forman la cadena principal y en las cadenas laterales y de entrecruzamiento es donde encontramos heteroátomos. Existen heteroátomos en la cadena principal de polímeros del tipo de polisulfonas sulfonatadas, poli-clorometil-oxietileno, poli-oxiranos monosustituidos.

Este tipo de polímeros superabsorbentes se presentan entre los más prometedores en lo que respecta a propiedades mecánicas.

1.3. CARACTERISTICAS DE LOS HIDROGELES.

La importancia que han tomado los polímeros sintéticos como substitutos de materiales naturales o como materiales con propiedades totalmente nuevas, ha provocado una revolución en lo que se refiere a la investigación dentro de este campo, con el fin de lograr productos cada vez con mejores propiedades mecánicas, estéticas, de procesamiento y manufactura, y durabilidad. Pero, a la par con investigaciones biomédicas, ecológicas y agrícolas se está llevando a cabo una intensa búsqueda para lograr polímeros que sean resistentes, mientras el objeto en sí sea útil, pero que en cuanto este deje de serlo, el material sea capaz de biodegradarse.

Así pues en el campo biomédico, se investiga con materiales para substituir órganos dañados, pero estos productos, en primer lugar, no deben ser alérgicos y también deben ser resistentes a la acción natural de los organismos ante agentes extraños además de presentar estabilidad y compatibilidad con medios acuosos. Es entonces importante el desarrollo de los hidrogeles en este campo, donde han encontrado su principal uso; aunque también están siendo empleados en productos sanitarios (con un gran éxito comercial) y en la agricultura en productos para incrementar la capacidad de retención de agua en la capas superficiales del suelo, en donde las plantas están en disponibilidad de tomarla según sus necesidades.

A continuación se presenta un resumen con el fin de detallar un poco las propiedades de los hidrogeles y los factores que las afectan.

1.3.1. HINCHAMIENTO.

Desde un punto de vista termodinámico, el hinchamiento máximo se produce cuando se igualan los potenciales químicos tanto del agua en el polímero como del agua que lo rodea. Esto también ocurre cuando se ponen en equilibrio la presión osmótica del agua en el polímero con la fuerza contráctil de las cadenas cuando sufren la elongación debida al hinchamiento (2). Esto es, cuando el polímero se pone en contacto con agua, esta ejerce una fuerza, llamada presión osmótica, que es quien induce al hidrogel a absorber agua, pero debido a la existencia de una segunda fuerza que actúa en sentido opuesto se logra un equilibrio, que coincide con el equilibrio termodinámico, y que es el estado de máximo hinchamiento del hidrogel. La segunda fuerza que se menciona, ocurre como reacción a la deformación a la cual es sometida la red cuando comienza a hincharse de agua; y cuya magnitud depende directamente, tanto de la densidad de reticulación como de la elasticidad de la malla.

Esto es válido únicamente para hidrogeles no iónicos, los cuales en estado hinchado de equilibrio, mantienen una presión de hinchamiento igual a cero (2,5).

$$P = \Pi - p \dots (1)$$

en donde P es la presión de hinchamiento, Π es la presión osmótica y p es la presión debida a la contracción de la red polimérica deformada.

Por otro lado, la presión de hinchamiento obedece a una relación empírica de tipo exponencial,

$$P = k \cdot C^n \dots (2)$$

en donde k y n son constantes de valores entre 2 y 3 (1), y C es la concentración de la red de polímero. Por lo tanto, si aumenta la concentración de polímero, la presión de hinchamiento aumentará aún con mayor rapidez.

Entonces, la dependencia del hinchamiento con el potencial químico de la solución, nos lleva a que también existe una dependencia con la naturaleza y concentración de solutos en la misma, ya que el potencial químico de una sustancia se ve afectado por todas las especies presentes. Además de que la presencia de solutos en la solución afecta la capacidad de contracción de la red cuando estos alcanzan a penetrar dentro de aquella, como en el caso de soluciones salinas absorbidas en redes con substituyentes iónicos. En resumen, las especies químicas presentes en el medio que rodea al gel, alteran el potencial químico del agua y, por lo tanto, alteran al mismo tiempo su grado de hinchamiento.

El cálculo de la capacidad de retención de agua en un gel se obtiene a partir de los estándares determinados por la prueba ASTM D 570-77, aplicable a cualquier clase de polímeros, aunque para el caso de los hidrogeles se pueden hacer simplificaciones dada la naturaleza de los productos que no alteran los resultados.

El procedimiento simplificado consiste en sumergir una muestra pesada de gel seco (≈ 0.1 gr) en 150 mL. de agua desionizada, durante 30-40 min. La mezcla se filtra con vacío usando un filtro de vidrio poroso previamente tarado hasta que la velocidad de extracción de agua se reduzca hasta 1 gota por minuto. La retención de agua se determina en gramos de agua por gramo de gel seco usando la siguiente ecuación:

$$W_r = \frac{\text{peso polim. hum.} - \text{peso polim. seco}}{\text{peso polim. hum.}}$$

Otros parámetros que caracterizan al hinchamiento son:

Porcentaje de agua en peso:

$$W_p = W_r \times 100; \quad W_p < 100$$

Porcentaje de hidratación:

$$H_p = \frac{(\text{peso polim. hum.} - \text{peso polim. seco}) \times 100}{\text{peso polim. seco}}$$

Grado de hinchamiento:

$$D_{sv} = \frac{(\text{peso polim. húmeda})}{(\text{peso polim. seco})}; \quad D_{sv} \geq 1$$

Relación de hinchamiento:

$$R_{sv} = D_{sv} \frac{d_s}{d_{sv}} = \frac{\text{volumen húmedo}}{\text{volumen seco}}$$

donde d_s es la densidad del gel seco y d_{sv} es la densidad del gel hinchado.

La fracción volumétrica de polímero en el gel hinchado es:

$$v_2 = (m_p d_p^{-1}) / (m_p d_p^{-1} + m_v d_v^{-1})$$

donde m_p y m_v son los pesos de polímero seco y solvente respectivamente, y d_p y d_v son las densidades de polímero seco y solvente respectivamente determinadas a 25°C. Cuando el hinchamiento crece, v_2 disminuye.

El hinchamiento se caracteriza termodinámicamente en base a un parámetro de energía de interacción polímero-disolvente χ , que se determina a partir de mediciones de hinchamiento al equilibrio y de propiedades a la tensión.

El parámetro de interacción se genera en la deducción de la ecuación de la energía libre de mezcla hecha por Flory (5).

El cambio de energía libre total de hinchamiento es la suma del cambio de energía libre de mezclado y del cambio de energía libre elástica debida a la deformación de la red (5,6). La ecuación de Flory corregida para redes formadas de un sólo tipo de segmentos se lee:

$$\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + v_2 v_1 (A v_2^{1/3} + B v_2) = 0$$

donde:

- v_2 fracción volumétrica de polímero en el gel hinchado.
- χ parámetro termodinámico de interacción polímero-disolvente.
- ν_e número de redes elásticamente activas en moles por unidad de volumen de gel seco.
- V_1 volumen molar del disolvente.
- A, B parámetros de ajuste.

Los parámetros A y B dependen tanto de ν_e como del grado de hinchamiento, como lo han demostrado revisiones a la teoría clásica de elasticidad (6-2,6-3.6-4) y ν_e se calcula a partir de mediciones de estiramiento y tensión (1).

Las teorías de hinchamiento no son aplicables a redes iónicas, en las que hay que tomar en cuenta las interacciones electrostáticas.

Para geles no iónicos se han propuesto modelos que evalúan las contribuciones de cada tipo de segmentos en la red y las interacciones con segmentos de la misma clase, con los de otra clase y con el disolvente; además de que también involucra la funcionalidad de las unidades monoméricas (6).

Las interacciones polímero-disolvente determinan dos propiedades de la red: la flexibilidad de las cadenas y la movilidad del agua dentro del gel hinchado. Estos dos parámetros son importantes en polímeros usados como soportes para medicamentos de dosificación continua. El agua dentro del gel

hinchado puede estar como agua libre o como agua ligada. Esto se determinó por mediciones calorimétricas en hidrogeles de poli-(hidroxietil metacrilato) y poli-(hidroxietil metacrilato + ácido metacrílico). Durante estos estudios se detectaron fenómenos de histéresis en la comparación de los procesos de calentamiento y enfriamiento de hidrogeles hinchados.

Se reconoce como agua ligada a aquella que permanece sin congelar cuando se enfría el polímero hinchado y se presenta una disminución en la entalpía de fusión respecto a la entalpía de fusión del agua pura. Aún no se tiene en claro si el exceso en la capacidad calorífica de hidrogeles se deba a que la interacción polímero-agua sea débil, o si la dependencia de esta interacción con la temperatura no es fuerte (3).

Otros factores que afectan la capacidad de hinchamiento son la estructura del monómero y su afinidad con el polímero correspondiente (23), la frecuencia de los injertos y su peso molecular, y por lo que se refiere al entrecruzamiento son importantes la longitud y la hidrofiliidad de la cadena entre los grupos vinílicos de los agentes de entrecruzamiento y, por supuesto, la frecuencia de éstos.

Como factores externos que modifican la teoría clásica de la elasticidad están: la permeabilidad del hidrogel, el efecto de la presión y de los grupos iónicos.

A bajas densidades de reticulación, existen poros que hacen posible el transporte de agua y solutos, cuando la densidad de

reticulación es mayor, se explica el transporte de agua y solutos por el mecanismo de partición en solución. Entonces, si se hacen membranas con estos materiales, es posible obtener permeabilidad selectiva.

Dado que el hinchamiento al equilibrio está definido por la presión osmótica y el grado de compresión del gel, al incrementar la presión externa se alcanza el hinchamiento máximo con un contenido de agua menor al que se tendría a bajas presiones.

El mismo efecto de menor grado de hinchamiento ocurre cuando se incrementa el contenido de grupos iónicos en la solución que se desea absorber.

1.3.2. INJERTOS.

Para los hidrogeles a partir de polímeros acrílicos injertados sobre matrices de polímeros naturales, es de importancia conocer la cantidad de cadenas laterales injertadas a lo largo de la principal (polímero natural).

Los parámetros más comunes para indicar la cantidad y/o proporción de injertos son:

a) Proporción de polímero injertado (porcentaje de polímero sintético injertado respecto al polímero natural).

b) Eficiencia de injerto (porcentaje de polímero sintético injertado respecto al polímero sintético total, tanto injertado como en homopolímero).

c) Add-on (porcentaje de polímero sintético injertado

respecto al copolímero).

d) Porcentaje de homopolímero (proporción de polímero sintético no injertado al polímero natural).

Experimentos de síntesis de hidrogeles a partir de polímeros naturales modificados, han demostrado que se obtienen mejores resultados (mayor eficiencia de injerto) cuando el sustrato es pretratado a temperaturas por encima de la temperatura de gelatinización del mismo.

La eficiencia de injerto varía en proporción directa con la capacidad de retención de agua del producto final.

1.4. METODOS DE SINTESIS DE HIDROGELES.

Los polímeros superabsorbentes pueden prepararse usando técnicas de soluciones acuosas, de suspensión, de rociado, de fotoiniciación y de emulsión entre otras. Tanto en suspensión como en emulsión, se presentan como dispersiones simples (aceite en agua) (10,16) e inversas (agua en aceite) (17,18,19)

Los métodos más usados industrialmente son la suspensión y la emulsión. En ambos casos, los monómeros más comunes son del tipo de hidrocarburos insaturados de tipo acrílico. Aunque también se emplean macrómeros (19), sobre los cuales se llevan a cabo modificaciones superficiales (hidrólisis superficial) o reticulación global como un segundo paso de reacción. En el primer caso, además se pueden injertar moléculas humectantes (12) con fin de incrementar la velocidad de absorción de agua.

Evani et al. (10) emplean monómeros ionogénicos con el fin de incrementar la hidrofiliidad de la red. la proporción de monómero adicionada está limitada por la cantidad que provoca que el polímero sea soluble en agua.

Las cantidades relativas de monómero hidrofílico / hidrofóbico van desde un 85/15 hasta 99/1, y la proporción de agentes de reticulación generalmente es menor de 5% en peso. Esto es con el fin de lograr la cantidad mínima necesaria para evitar que el polímero resultante sea soluble y forme un gel en contacto con una solución acuosa.

En la siguiente tabla se enlistan los monómeros de mayor uso en la industria manufacturera.

1.4.1. Monómeros Hidrofóbicos.

Alquil ésteres de á. carboxílicos α, β insaturados.

Dodecil acrilato, dodecil metacrilato, tridecil acrilato, tridecil metacrilato, tetradecil acrilato, tetradecil metacrilato, etil éster de anhídrido maleico.

Alquilaril ésteres de á. carboxílicos insaturados.

Nonil- α -fenil acrilato y metacrilato, dodecil- α -fenil acrilato y metacrilato.

N-alquil amidas insaturadas.

N-octadecil acrilamida y metacrilamida, N,N-dioctil acrilamida y otros derivados similares.

α -olefinas.

1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno.

Alquilatos de vinilo endonde el alquil tiene al menos 8 carbonos.

Laureato de vinilo y estearato de vinilo.

Eteres vinil alquílicos.

Dodecil vinil éter, hexadecil vinil éter.

1.4.2. Monómeros solubles en agua.

Incluidos los monómeros ionizables e hidrolizables.

Ácidos carboxílicos insaturados.

Ac. acrílico, ac. metacrílico y ac. fumárico.

Acrilamidas con dobles ligaduras insaturadas.

Acrilamida, metacrilamida y fumaramida.

Derivados sustituidos de acrilamida.

Ac. 2-acrilamido-2-metilpropil sulfónico, N-(trimetil amonio propil)acrilamida, así como las sales cuaternarias correspondientes.

Sulfoalquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados.

2-sulfoetil metacrilato.

Aminoalquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados.

2-aminoetil metacrilamida.

Aminas vinílicas.

Vinil piridina, vinil morfolina.

Amidas vinílicas heterocíclicas.

Vinil pirrolidona

Vinil aril sulfonatos.

Vinil bencil sulfonato.

1.4.3. Agentes de entrecruzamiento.

Monómeros polivinílicos.

Divinil benceno, acriloil o metacriloil poliésteres de compuestos polihidroxilados, divi-

nil ésteres de ácidos policarboxílicos, dialil ésteres de ácidos policarboxílicos, metilén bisacrilamida, dialil maleato, hexametilén bis maleimida, trialil fosfato, gliceril trimetacrilato, divinil éter.

Cuando se usan monómeros ácidos, es común neutralizarlos antes de llevar a cabo la reacción (17,18,19,40), pero si la reacción se lleva a cabo sin esta preneutralización, es conveniente neutralizar el polímero final para así evitar un polímero salino cuyo comportamiento sea distinto del esperado.

La presentación comercial de polímeros de alta absorbencia generalmente incluye en la formulación ciertas cargas como son un soporte coloidal o bien una carga no coloidal. Ambos tipos influyen en el desempeño mecánico del absorbente, lo cual redundará en una mayor facilidad de manejo así como una mejora en sus características de procesamiento.

1.4.4. Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión consiste en la dispersión de monómeros insolubles en una fase acuosa estabilizada por un agente emulsificante. La reacción se promueve con la adición de un iniciador soluble en la fase acuosa y el producto final es una dispersión coloidal de partículas de polímero en agua.

En el transcurso de la polimerización pueden observarse tres etapas de acuerdo a la existencia de una fase separada de monómero y al número de partículas: I) Nucleación. En esta etapa se lleva

acabo la iniciación de la polimerización, en los intervalos II y III se lleva a cabo el crecimiento de las partículas. La transición de uno a otro intervalo está marcada por la desaparición de las gotas de monómero en la emulsión.

1.4.5. Polimerización en suspensión.

La polimerización en suspensión difiere de la polimerización en emulsión básicamente en el tamaño de partícula obtenido al final de la reacción, aunque también existen diferencias en cuanto al mecanismo de iniciación y también en la manera de mantener la estabilidad de la mezcla de reacción.

A diferencia de la polimerización en emulsión, el iniciador usado en la polimerización en suspensión es soluble en la fase orgánica de la mezcla, y se mantiene la estabilidad por medio de agitación y de agentes estabilizantes que impiden el colapso de las partículas de polímero.

1.4.6. Polimerización en masa.

La polimerización en masa presenta dificultades en el control debido a un incremento brusco en la temperatura de reacción por la deficiencia en el mecanismo de eliminación del calor de reacción, lo cual ocasiona un fenómeno de autoaceleración. Es por esto que la polimerización en masa no es tan común industrialmente como lo es a nivel laboratorio. Otra característica de la polimerización en masa es que no es posible alcanzar altas conversiones a menos que se reduzca la velocidad de polimerización y se mantenga un

régimen de agitación muy turbulento para mejorar los mecanismos de difusión tanto de masa como de calor.

1.4.7. Polimerización en solución.

La polimerización en solución se lleva a cabo con monómeros solubles en un medio continuo, que también debe disolver al polímero producido. El mecanismo es muy similar al mecanismo de una polimerización en masa con las diferencias que implica la presencia de un disolvente, como son el mejor control de proceso, la posibilidad de transferencia de cadena con el disolvente, etc.

Se puede dar el caso en que los monómeros sean solubles en el medio pero el polímero no, como en el caso del poli-acrilonitrilo en agua. Es posible que se usen disolventes puros o mezclas de ellos como medios de reacción. Los hidrogeles obtenidos por polimerización en solución presentan capacidades de absorción que van desde 200 hasta 1900 gr. de agua por gr. de hidrogel seco. Los monómeros más comunes son sales de ácido acrílico, acrilamida, N-vinil-2-pirrolidona, sales cuaternarias de amidas acrílicas (38-42).

Existen muchas características que hacen que los sistemas de polimerización dispersos sean los más utilizados industrialmente, ya sea por la facilidad de control o bien, en la polim. en emulsión es posible obtener altos pesos moleculares y buenos rendimientos sin modificar la velocidad de reacción a diferencia de los demás procesos.

En la producción de hidrogeles, los sistemas dispersos

(emulsión y suspensión) tienen el inconveniente de que el producto se obtiene en estado hinchado, lo que ocasiona ciertos inconvenientes en la purificación y secado del producto.

La purificación del hidrogel, cuando se obtiene en un sistema acuoso, se hace generalmente con etanol, con el fin de desplazar el agua absorbida en la red junto con sales disueltas en ella, y se obtienen así hidrogeles capaces de absorber más 300 gr. de agua por gr. de hidrogel seco. La cantidad de agua absorbida disminuye a menos de 100 gr. de agua por gr. de hidrogel seco si suprime la purificación con etanol y únicamente se seca el material.

Con esta segunda opción se obtienen materiales con menor capacidad de absorción pero se reducen en mucho los costos de producción al evitar el consumo de etanol.

Para la obtención de hidrogeles macroporosos es muy común la polimerización en suspensión, aunque se obtengan productos muy entrecruzados y, por lo tanto, con baja capacidad de absorción (2).

La polimerización en suspensión también es muy utilizada en la síntesis de copolímeros de almidón injertado (15,21,22,27,30,31,32,33, 34).

La síntesis de hidrogeles de carbohidratos injertados con cadenas laterales de polímeros se ha popularizado gracias a que presentan buenas características de degradabilidad y biocompatibilidad para usos biomédicos. Se han injertado polímeros sobre almidón, celulosa (20,23,35,36,) y colágeno (25), usando

diversos métodos como polimerización por radiación, por iniciación química, en masa, y en sistemas dispersos.

1.5. HIDROGELES DE POLIMEROS NATURALES INJERTADOS.

Actualmente, el desarrollo que se está dando en esta clase de hidrogeles se debe básicamente a dos factores: por un lado, la biocompatibilidad de estos debido a que son estructuras naturales modificadas y, en segundo lugar, a la vulnerabilidad de estos hacia la degradación.

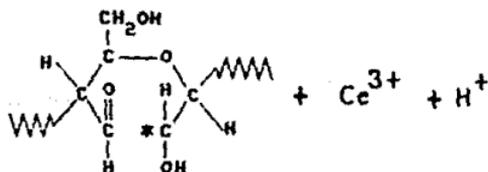
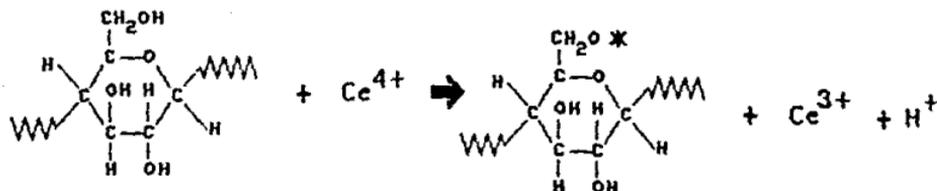
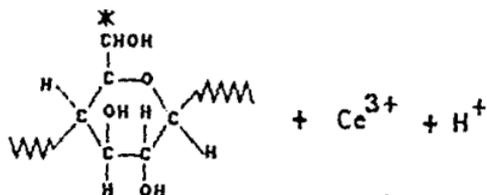
Los polímeros naturales más usados son almidón, celulosa y colágeno, sobre los cuales se injertan cadenas laterales altamente hidrofílicas. El proceso se puede hacer en varios pasos básicos que pueden ser: a) pretratamiento de el polímero natural, b) reacción de copolimerización, c) hidrólisis y d) purificación.

La preparación del polímero matriz se hace para incrementar la frecuencia, y los pesos moleculares de las cadenas que se van a injertar y aumentar la capacidad de absorción en el producto final. El pretratamiento consiste en el hinchamiento o gelatinización en agua; con esto se logra una mayor penetración del agua en la estructura de los gránulos o tejidos del polímero matriz, y así mejorar la profundidad de la raíz del injerto.

La copolimerización se lleva a cabo por radicales libres siendo el iniciador más común las sales de Ce^{4+} , aunque también se utiliza la fotoiniciación y sistemas redox de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado-peróxido de hidrógeno para los cuales no se ha comprobado el mecanismo de iniciación.

Para la iniciación con Ce^{4+} se proponen tres mecanismos de iniciación, en el primero el radical libre se genera en el carbono

6 de la unidad glucopiranososa; en el segundo , se genera en el oxígeno del C6; y, en el tercer mecanismo propuesto se considera la generación del radical a partir de la formación de complejos con el grupo glicol C2-C3 de las unidades glucopiranosas de los polisacáridos con una posterior oxidación de uno de los átomos de carbono involucrados, generándose así el radical libre.



A pesar de que se han encontrado evidencias de la validez del último mecanismo, aún no se puede explicar la formación de homopolímero, en el caso de copolimerización con comonómeros insaturados, ni tampoco la existencia de dobles enlaces residuales.

En la copolimerización también es muy importante la estructura del monómero y su afinidad con el polímero final. Así pues, el acrilonitrilo y la acrilamida dan altos pesos moleculares en los injertos cuando el gránulo de almidón está hinchado y, por el contrario, metacrilato de metilo y otros ésteres catiónicos de ácido metacrílico lo hacen con gránulos no hinchados. La frecuencia de injerto generalmente va en relación inversa con el peso molecular del injerto (22).

La hidrólisis es necesaria para los casos en que el monómero injertado polimeriza produciendo cadenas lineales o poco ramificadas, y se requiere un tratamiento para lograrlo. Es importante decir que la hidrólisis en medio ácido aísla la parte correspondiente al almidón en el copolímero, no así la hidrólisis básica, que es la que promueve la reticulación y el incremento en la hidrofiliidad, al menos en el caso de copolímeros almidón-injertado-acrilonitrilo. En este mismo caso, durante la hidrólisis hay desprendimiento de amoníaco porque el grupo nitrilo del acrilonitrilo se hidroliza hasta grupo carboxilo (15).

La purificación es un proceso físico por el cual se desplaza el agua retenida durante la reacción dentro de la red, utilizando generalmente etanol o por simple secado.

En base a estos conocimientos se intentó sintetizar en planta piloto un hidrogel de almidón injertado con acrilonitrilo. Este producto ya fué sintetizado a nivel laboratorio (15,21,22) obteniendo una capacidad de absorción de 450-750 gr. de agua por gr. de polímero seco, injertándose en el almidón más del 90 % del acrilonitrilo polimerizado con una conversión de monómero de 65 % aproximadamente.

El uso de polímeros naturales acarrea muchas variables al proceso ya que, hablando de celulosa o almidón, se sabe que presentan estructuras químicas diferentes dependiendo de la fuente de extracción, por ejemplo son "diferentes" la celulosa obtenida de madera de pino que la obtenida de algodón, ya que presentan acomodos distintos de las fibras además de que existen más o menos zonas semicristalinas en cada una de ellas.

La cristalinidad en una fibra de celulosa o en un grano de almidón, afecta mucho el tipo de pretratamiento necesario para obtener buenos resultados. Para gránulos de almidón el pretratamiento es térmico, en cambio con fibras de celulosa muchas veces también se requieren tratamientos químicos (generalmente con sosa) para lograr la ruptura de los puentes de hidrógeno en las regiones cristalinas.

Los absorbentes de polímeros naturales son capaces de permitir el crecimiento de colonias de hongos, lo cual los pone en desventaja con los absorbentes sintéticos ya que reduce el tiempo de vida útil de esos materiales en uso agrícola y, en usos sanitarios, definitivamente los hace muy riesgosos.

La tendencia de la industria, por lo tanto, se inclina ligeramente en favor de los materiales sintéticos; tanto por su resistencia al almacenamiento como a la superioridad de sus propiedades.

2.1. MATERIA PRIMA.

Se utilizó almidón de yuca (Calotmul, Yuc.), acrilonitrilo (PEMEX). Nitrato cérico amoniacal (Mallinckrodt), ácido nítrico (J. T. Baker), potasa cáustica 50% peso, etanol grado industrial y nitrógeno (Linde).

2.2. PROCEDIMIENTO.

El lavado del almidón se hizo preparando una suspensión en agua, en relación 1:3 respectivamente. Se hicieron tres lavados utilizando agua como disolvente, luego uno con etanol y un último lavado con agua.

De experiencias anteriores se sabe que se obtiene un producto de mejores propiedades de absorción si se hacen estos lavados ya que se eliminan tanto basura como grasa que contiene el almidón de yuca.

El almidón lavado se cargó al reactor en las proporciones que se indicarán más adelante, para llevar a cabo la gelatinización con agua desionizada a 90-100 C y agitando a 150 rpm durante 30 min. Una vez lograda la gelatinización del almidón, se enfría la mezcla hasta 30 C aproximadamente, para agregar acrilonitrilo y desairar el reactor, purgándolo con nitrógeno varias veces. Después de 5 min. de agitación se agregó el iniciador (solución acuosa acidulada de Ce^{4+} 4.0 mmol/L aprox.) manteniendo la temperatura de reacción en el intervalo de 30-35 C durante 2.5 hrs. como tiempo de reacción. La reacción se llevó a cabo a 20 psi. de nitrógeno para mantener inerte la atmósfera de reacción.

La hidrólisis se llevó a cabo a temperatura de ebullición durante 2.0 hrs. después de haber agregado una solución al 25 % en peso de potasa cáustica. Durante la reacción se conectó el desfoque del reactor hacia la chimenea para así, eliminar el amoniaco producido en la hidrólisis de los grupos nitrilo. Para

esta reacción, no es necesario inertizar la atmósfera en el reactor. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se enfría la mezcla de reacción para llevar a cabo la neutralización del producto, usando ácido acético diluido, hasta $\text{pH}=8$.

El producto neutralizado se descarga del reactor para llevar a cabo la precipitación del polímero, usando etanol con el propósito de "extraer" el agua que mantiene hinchado al polímero.

El primer lavado con etanol se hace con una proporción 1:1 mezcla final:etanol para provocar la floculación del producto. En el segundo lavado se busca extraer cualquier resto de agua en el polímero por lo que el consumo de etanol en este segundo lavado, se reduce grandemente.

Por último, el producto precipitado se secó en un secador de charolas a 60-70 C y luego se molió en un molino de granos para usar muestras molidas para las pruebas de caracterización.

2. 3. FORMULACION.

A continuación se presentan dos formulaciones con proporción de sólidos diferente, esto se hizo en base a la efectividad de agitación obtenida durante la reacción de hidrólisis. La primera de ellas, A, se utilizó en un reactor de acero inoxidable de 10 gal. con agitador de tipo ancla sin mamparas. La segunda formulación, B, corresponde a la que se uso en el reactor de 100 gal. también de acero inoxidable con agitador de propela de tres dedos y con mampara.

Básicamente estas formulaciones mantienen las proporciones entre reactivos utilizadas por Vázquez y colaboradores(15) con algunas variaciones en cuanto al porcentaje de sólidos, debido a las adaptaciones propias para la óptima operación del equipo de planta piloto.

REACTIVOS	EXP. A	EXP. B
Almidón (Kg.)	0.518	10.8
Agua (L.)	13.0	163.0
Acrilonitrilo (L.)	0.650	14.0
KOH (25 % peso) (Kg.)	4.35	63.4
Ac. acético		cbp pH=8
Etanol (95%)		cbp precipitar
HNO ₃ (0.1N) (L.)	0.350	3.6
Nitrato Córico	16.5	197
Amoniacal (gr.)		

La formulación usada para el experimento A tiene un porcentaje de sólidos de 5.6 %. Este porcentaje es bajo en comparación con la cantidad de sólidos que se trabajan en emulsión, que son del 15 % aproximadamente. Esto es porque después de la hidrólisis se incrementa mucho la viscosidad de la mezcla de reacción y se presentan problemas de agitación.

El porcentaje de sólidos para el experimento B se incrementó hasta cerca del 9%.

2. 4. CARACTERIZACION.

Para los materiales obtenidos se determinaron propiedades de absorción y retención de agua, así como características de injerto y homopolímero formado.

Contenido de Homopolímero.

La cantidad de homopolímero se determinó por extracción con dimetil formamida DMF. Se pesan 2 gr. de copolímero no hidrolizado y se mezclan con 100 mL. de DMF con agitación durante 24 hrs. Se centrifuga la suspensión a 2000 rpm durante 40 min. Se decanta el sobrenadante y se filtra el resto en un embudo de vidrio poroso clase "C" previamente tarado. El residuo se lava con etanol (50 mL.) a temperatura ambiente y con agitación durante 1 hr. en un matraz erlenmeyer. El homopolímero formado se calcula por diferencia de peso después de haber secado el copolímero recobrado a 60 C.

Poliacrilonitrilo injertado.

Se pesan 2 gr. de copolímero tratado con DMF y se mezclan con 150 mL de HCl 0.5 N. Se lleva la mezcla a reflujo durante 2 hrs., se deja enfriar y se filtra en un filtro de vidrio poroso clase "C". Se lava con agua hasta tener un pH neutro, se filtra y se seca a 60 C con vacío.

Capacidad de retención de agua.

Se pesan muestras de copolímero hidrolizado (0.1 gr.) y se mezclan con 100 mL. de agua desionizada. Después de 30 min., se filtra el copolímero hinchado en un filtro de vidrio poroso clase

"C" de peso conocido; hasta que la velocidad de goteo sea mínima.

La cantidad de agua retenida se expresa en gramos de agua por gramo de polímero seco.

Con los datos obtenidos de las determinaciones anteriores, se calcularán los siguientes parámetros de caracterización.

$$\text{PROPORCION DE POLIMERO INJERTADO} = \frac{\text{PESO DE POLIM. SINTETICO INJERTADO}}{\text{PESO DE SUSTRATO}}$$

$$\text{EFICIENCIA DE INJERTO} = \frac{\text{PESO DE POLIM. SINTETICO INJERTADO}}{\text{PESO DE POLIM. SINTETICO INJERTADO} + \text{PESO DE HOMOPOLIMERO}}$$

$$\text{PORCENTAJE DE ADICION (ADD-ON)} = \frac{\text{PESO DE POLIM. SINTETICO EN INJERTO}}{\text{PESO TOTAL DE COPOLIMERO}}$$

$$\text{PROPORCION DE HOMOPOLIMERO} = \frac{\text{PESO DE POLIMERO SINTETICO NO INJERTADO}}{\text{PESO TOTAL DE POLIMERO SINTETICO}}$$

Equipo Utilizado.

Se usaron dos reactores, de 10 y 100 gal. respectivamente, de acero inoxidable enchaquetados. Con agitadores de velocidad variable, de ancla y de aspas de tres dedos para el reactor de 10 y 100 gal. respectivamente.

Ambos reactores tienen sistemas de control de temperatura, líneas de presurización de nitrógeno y líneas de desfogue directo a chimenea.

Las reacciones se llevaron a cabo a 20 psi. de presión de

nitrógeno para mantener inerte el sistema.

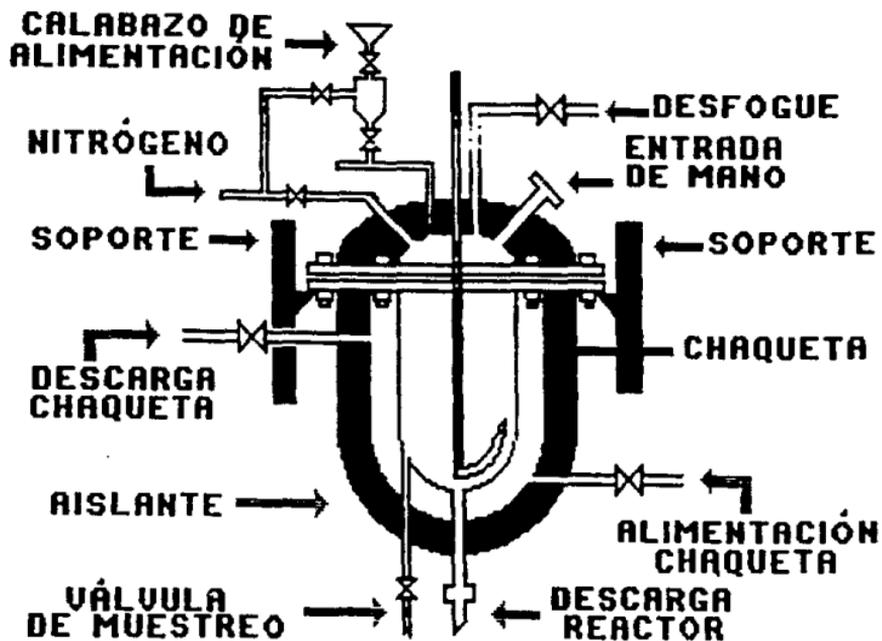
El control en la velocidad del agitador se mantuvo mediante un amperímetro, además de que nos dio idea del incremento en la viscosidad de la masa reaccionante.

Para los lavados del almidón se usaron un tanque agitado y una centrifuga, para eliminar el exceso de agua o etanol según sea el caso.

La purificación del producto final se hizo en cubetas, con un agitador portátil y se utilizó un secador de charolas.

En la figura de la página siguiente se muestra un esquema general de los reactores utilizados.

ESQUEMA GENERAL DE LOS REACTORES
DE LA PLANTA PILOTO.



2. 5. RESULTADOS.

El rendimiento de producto respecto a acrilonitrilo y almidón cargados, fué de 75 % en el reactor de 10 gal. y de 65 % en el reactor reactor de 100 gal. Comparados con rendimientos entre el 75 - 80 % obtenidos en las pruebas de laboratorio con un control de calidad mayor en la purificación de los reactivos, podemos decir que son muy buenos.

En total se obtuvieron 22 Kg. de ALPAN-H (almidón - g - poliacrilonitrilo hidrolizado) con una retención de agua de 50 gr. de agua / gr. de ALPAN-H aproximadamente, en 2 hrs. de inmersión. Esto, comparado con los resultados reportados en la literatura está muy por debajo de lo esperado para esta clase de materiales, lo cual nos indica una gran influencia de los cambios de proceso en las características del material obtenido.

El ALPAN-H presentó una fracción soluble de entre 11 - 14 % dependiendo del tiempo de inmersión y basado en el peso de polímero antes de ser hinchado, esta fracción se determinó pesando las muestras de polímero seco después de haber estado en contacto con agua D.I. La fracción soluble representa a la proporción de moléculas de polímero solubles y también, de manera indirecta a la fracción sin polimerizar ya sea por bajo peso molecular.

A partir de la fracción soluble, es posible determinar la absorbencia efectiva, que es la cantidad de agua que puede ser absorbida por unidad de masa de polímero insoluble en agua. La absorbencia efectiva obtenida fué de 55 gr. de agua / gr. de

ALPAN-H insoluble. Este incremento se debe a que se toma como base una fracción efectiva de polímero absorbente.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para los materiales obtenidos en cada una de las dos síntesis realizadas.

TABLA DE PROPIEDADES DE ALPAN-H.

REACCION	RENDIMIENTO	X DE AGUA	X DE HIDRATACION	GRADO DE INCREMENTO	GR. DE AGUA GR. DE POLIM.	ABSORBENCIA EFECTIVA
1	75	97	5130	514	51.3	53.27
2	78	97.2	4928	493	49.2	53.66

REACCION	FRACCION SOLUBLE (X)	X DE HOMOPOLI-MERO	PROPORCION DE INJERTO (X)	EFICIENCIA DE INJERTO (X)	X DE ADICION (ADD-ON)
1	13.6	21.36	56.17	56.98	28.29
2	13.7	28.63	54.35	57.53	27.95

Como se puede ver, no existe mucha diferencia entre los resultados obtenidos en ambas pruebas.

Llamamos reacción 1 y reacción 2 a las realizadas en los reactores de 10 y 100 gal, respectivamente.

3.1. ANALISIS DE RESULTADOS.

La baja capacidad de absorción de agua que presenta el material sintetizado, según las pruebas de absorción, puede deberse a tres factores principalmente, sean baja proporción de cadenas injertadas, densidades de reticulación muy elevadas o bajo contenido de grupos hidrofílicos.

Analizando los datos de proporción de injerto obtenidos de las pruebas de caracterización y comparándolos con los propuestos por Vázquez para materiales similares, vemos mayor concordancia con un material con una proporción a la alimentación de monómero / almidón ligeramente mayor que 1.5/1 que con una relación a la alimentación de 1.2/1 como se pretendió hacer. Esto es fácilmente explicable si consideramos los errores de medición en la alimentación que se pudieran tener por el manejo de materiales húmedos (almidón lavado). Pero, ahora bien, aunque la capacidad de retención de agua sí es afectada por estos parámetros de hinchamiento, dicha influencia no es lo suficientemente fuerte como para ser considerado un factor decisivo en la capacidad de absorción de este material.

Como segunda opción para explicar la baja absorción del material, propongo una alta densidad de reticulación, esto es porque un material altamente reticulado presenta una estructura tan poco elástica que, aunque tenga grupos hidrofílicos, no tiene una buena capacidad de hinchamiento. Por otro lado, es posible darnos cuenta que la densidad de reticulación esperada no es

realmente elevada. Si tomamos en cuenta que la hidrólisis de los grupos nitrilo del poliacrilonitrilo injertado da como productos grupos amida, carboxilo y una posible reacción tipo "zipper", con la cual se puede explicar la formación de la red. Esto es posible de comprobar si consideramos los datos de fracción soluble, que inclusive son ligeramente mayores a los esperados según la literatura, lo cual indirectamente nos da idea de la reticulación del material, entonces al tener fracciones solubles mayores podemos considerar densidades de reticulación reducidas. En resumen considero que es incorrecto pensar en una elevada densidad de reticulación como posible causa de la reducida capacidad de absorción del ALPAN-H sintetizado.

Por último, vamos a examinar el contenido de grupos hidrofílicos como causa de nuestro problema.

El pensar en la baja hidrofiliad del material significa también, pensar en que la reacción de hidrólisis no se llevó a cabo completamente, y la única manera de comprobar esto, es someter al producto a una segunda reacción quizá en condiciones más drásticas que las que se tuvieron durante el proceso. Esto se llevó a cabo a nivel laboratorio en un reactor de vidrio de 1 L. El producto de ésta segunda hidrólisis (ALPAN-H₂) presenta algunas diferencias con el ALPAN-H desde el color, ya que el color amarillo obscuro del segundo, pasa a un amarillo algo más claro, y, lo más importante, la capacidad de absorción se incrementa hasta un valor de 720 gr. de H₂O/gr. de polim. seco. Con esto nos aseguramos que es muy necesario lograr una hidrólisis completa

para que el material tenga una mayor afinidad al agua.

El ALPAN-H# se obtuvo en una segunda hidrólisis con la siguiente formulación y manteniendo una evacuación de amoníaco muy eficiente:

COMPONENTE	CANTIDAD
ALPAN-H	25 gr.
NaOH lentejas	40 gr.
agua	800 mL.

Los resultados de absorbencia para varias pruebas oscilaron entre 200 y hasta 700 gr. de agua por gr. de polímero seco. Siendo el valor promedio 530 gr. de agua/gr. de polim. seco.

Por otra parte podemos mencionar que en el copolímero se tiene una composición aproximada de 30 / 60 poliacrilonitrilo : almidón en peso, ya que la proporción de injerto obtenida fué de 56 % y 54 % esto quiere decir que de cada 100 grs. de almidón AL aproximadamente se tienen 55 grs. de poliacrilonitrilo PAN.

Una eficiencia de injerto de 57 % - 57.5 % significa que un poco más de la mitad del AN polimerizado está injertado en los gránulos de almidón y la otra mitad es homopolímero. No hay que confundir con el porcentaje de homopolímero que es una cantidad referida al copolímero obtenido como producto de la reacción sin purificar.

Por otra parte, con un porcentaje de homopolímero del 20 % lo que parece ocurrir es que una quinta parte del PAN existe como tal

y esto parece afectar, como es de esperarse, a la capacidad de absorción aunque también a la degradabilidad del material final (ALPAN-H) ya que transcurrido cierto tiempo de que el material está en contacto con el agua aparecen algunas colonias de hongos. El porcentaje de adición está muy relacionado con el porcentaje de homopolímero puesto que ambos valores están calculados sobre la misma base, por lo tanto son complementarios. Un valor de ADD-DN de 28 % significa que de una muestra de 100 gr. de mezcla final de reacción 28 gr. son de PAN injertado.

A condiciones de reacción con un mejor control de calidad de los reactivos, es posible mejorar las eficiencias de injerto hasta valores inclusive superiores al 80 %, lo que significa que sólo una quinta parte del poliacrilonitrilo presente en la mezcla, no está injertado a gránulos de almidón; la diferencia con los valores que nosotros obtuvimos se puede deber a que en los reactores utilizados también se hacen otro tipo de síntesis y pueden haber residuos que promuevan la homopolimerización del acrílonitrilo.

3.2. CONCLUSIONES.

Según estudios recientes realizados en Japón, los principales consumidores de polímeros superabsorbentes los utilizan en la manufactura de pañales desechables, toallas sanitarias, usos industrial y agrícola en proporciones de 83%, 9.5%, 4.5%, y 0.65% respectivamente y se exporta aproximadamente el 65% de la producción total de estos materiales. Se sabe también que el mercado de los pañales desechables y las toallas sanitarias está saturado y se cree que los polímeros de uso agrícola pasarán a ser un mercado muy importante para estos materiales.

Además en Europa y Estados Unidos se está compitiendo en este tipo de productos por alcanzar el liderazgo tecnológico; esto lo podemos comprobar al examinar datos de registros de patentes en Europa. Actualmente los países líderes en el registro de patentes de superabsorbentes son Alemania, Reino Unido y Francia.

En base a un análisis de este tipo de datos se puede concluir que la tendencia de la industria es a producir materiales sintéticos y polímeros basados en monómeros con extremos tanto hidrofílicos como lipofílicos. Estos productos se están utilizando en la industria de los detergentes y las ceras antirredeposición, como modificadores reológicos en algunos fluidos como tintas, y como absorbentes en tratamiento de aguas y productos sanitarios. Los monómeros más comunes son acrilamidas, imidas, metacrilatos, y vinilpirrolidona, así como polímeros de alcoholes vinílicos.

Actualmente las diez compañías líderes en la producción de

superabsorbentes son: Johnson & Johnson, Kimberly Clark, Dow Chemical, Hoechst, Celanese, Union Carbide, Unilever, Sumimoto, Kao Kurakay y Sanyo Chemical.

Por otro lado, el ALFAN-H presentó una alta sensibilidad hacia la modificación de algunos factores en el proceso que disminuyen grandemente su absorbencia, entonces es por eso que se siguió exactamente el mismo procedimiento propuesto por Vazquez y colaboradores; pero a nivel planta piloto el producto resultó ser excesivamente caro por lo que se hace necesario un balance costo-propiedades. Para esto se requiere mucho trabajo de laboratorio que proporcione los datos necesarios, y esto, además de que representa mucho tiempo, es algo que no se planteó como objetivo en este trabajo de tesis.

Como resumen, se obtuvo un copolímero de poliacrilonitrilo injertado sobre una matriz de almidón, el cual fué hidrolizado en medio básico para lograr tanto el entrecruzamiento como la inclusión de grupos hidrofílicos en la cadena. Para mejorar la absorbencia del material, fué necesario realizar una segunda hidrólisis, aunque fué únicamente a nivel laboratorio debido a los problemas que representaba el hacerlo a mayor escala. Cabe mencionar, entonces que es necesario modificar las condiciones de la hidrólisis para asegurar la mayor capacidad de absorción posible en el producto final.

A pesar de los altos costos que representó la síntesis de este material, existe una puerta que nos hace creer que tiene buenas posibilidades, nos referimos a que, debido a que es un

polimero natural modificado, es susceptible de biodegradarse. No se hicieron estudios serios sobre esta posibilidad, pero se observó la formación de colonias de microorganismos en muestras envejecidas.

Recapitulando:

- 1.- Se logró sintetizar un material en planta piloto que presentó una capacidad de absorción hasta de 50 grs. de agua por gr. de polímero.
- 2.- Es necesario modificar las condiciones de la hidrólisis para mejorar la capacidad de absorción de el copolímero.
- 3.- El material obtenido es susceptible de ser biodegradable.
- 4.- La tendencia de los productores actuales es hacia los materiales totalmente sintéticos.
- 5.- El uso principal de los materiales superabsorbentes es en productos sanitarios.

APENDICE I.

Prueba ASTM D570-77.

Método para determinar la absorción de agua en plásticos.

1).- Aparatos:

- Balanza analítica.
- Estufa.

2).- Dimensiones de muestras para plásticos moldeados.

a) Discos:

Diámetro: 50.8 mm. (2 in.)

Espesor: 3.2 mm. (1/8 in.) \pm 0.18 mm para piezas
moldeadas en caliente.

\pm 0.3 mm para piezas
moldeadas en frío.

b) Láminas:

Largo: 76.2 mm. (3 in.)

Ancho: 25.4 mm. (1 in.)

c) Rodillos o pellets:

Diámetro \leq 1 in.: 25.4 mm. (1 in.)

Diámetro $>$ 1 in.: 12.7 mm. (1/2 in.)

3).- Acondicionamiento de muestras.

a) Las muestras que son sensibles a temperaturas cercanas a los 110°C, deberán secarse a $50 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 24 hs., enfriadas en un desecador y pesadas inmediatamente.

b) Las muestras que no son sensibles a temperaturas cercanas

a los 110°C, deberán secarse durante 1 hr. a 110°C.

4).- Procedimiento.

a) Inmersión 24 hs.: Las muestras acondicionadas se colocan en un recipiente con agua destilada y desionizada a $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Una vez transcurridas las 24 + 1/2 hs. se sacarán las muestras, se les quitará el exceso de agua y se pesarán inmediatamente.

b) Inmersión 2 hs.: Para muestras con un incremento de peso significativo en un periodo de tiempo corto se sigue un procedimiento similar al propuesto en (a) excepto que el tiempo de inmersión se reduce de 24 hs. a 2 hs.

c) Inmersión repetida: Una muestra acondicionada se somete a inmersión 2 hs. se pesa y luego se sigue el procedimiento de inmersión de 24 hs.

Existen otras pruebas para las cuales se modifica ya sea el tiempo de inmersión o la temperatura del agua o ambos factores.

5).- Reacondicionamiento.

Cuando se sospecha que un material presenta una cantidad apreciable de ingredientes solubles, será necesario reacondicionar la muestra con el mismo procedimiento usado para la muestra original.

6).- Cálculos y reporte.

El reporte deberá incluir los siguientes datos:

- a) Dimensiones de las muestras utilizadas,
- b) tiempo y temperatura de acondicionamiento,
- c) procedimiento de inmersión usado,

d) porcentaje de incremento en peso durante la inmersión, calculado con la siguiente ecuación:-

$$\frac{\text{peso húmedo} - \text{peso acond.}}{\text{peso acond.}} \times 100$$

e) porcentaje de materia soluble, calculado con la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{peso acond.} - \text{peso reacond.}}{\text{peso acond.}} \times 100$$

f) el porcentaje de agua absorbida, que es la suma de los valores obtenidos en (d) y (e) y, por último,

g) observaciones.

APÉNDICE 2.

Influencia de la temperatura y tiempo de pretratamiento del almidón.

Es importante, ya que se tiene conocimiento previo sobre este material, mencionar como influyen los cambios en las condiciones de pretratamiento del almidón sobre las propiedades de injerto y de absorbencia del copolimero final.

Según lo reporta la bibliografía (15), para dos temperaturas, 65°C y 95°C, se observó que tanto la conversión de monómero, como la proporción de injerto y porcentaje de adición (ADD-ON) fueron mayores para tiempos cortos de pretratamiento a 65°C que a 95°C. Pero estos valores disminuyen si a 65°C se alargan los tiempos de calentamiento, no así a 95°C que se incrementan grandemente al aumentar el tiempo desde 15 hasta 30 min. Para tiempos largos, ambas, en temperaturas temperaturas se alcanzan eficiencias de injerto que se estabilizan en un máximo.

TEMP. (°C)	TIEMPO. (min.)	C.M. ¹ (%)	PROPOR. INJERTO (%)	EFIC. INJERTO (%)	ADD- ON (%)	HOMO- POLIM. (%)	WR ²
65	15	64	65	90	39	4.2	533
65	30	61	62	91	38	3.7	553
65	45	57	60	96	37	1.6	512
65	60	69	63	81	39	1.9	444

¹C.M.=conversión de monómero

²WR=retención de agua en g./g. de ALPAN-H seco.

TEMP. (C) *	TIEMPO. (MIN.)	C.M. ¹ (%)	PROPOR. INJERTO (%)	EFIC. INJERTO (%)	ADD- ON (%)	HOMO- POLIM. (%)	WR ²
95	15	40	42	99	30	0.3	625
95	30	67	61	87	38	5.2	737
95	45	56	57	95	36	9.5	523
95	60	60	58	98	38	4.5	625

¹C.M.=conversión de monómero

²WR=retención de agua en g./g. de ALPAN-H seco.

Influencia de la relación monómero/almidón.

El valor de los parámetros estructurales y de composición de el copolímero ALPAN se incrementan con la relación monómero/almidón. Luego, tomando en cuenta que el copolímero ALPAN-H mostró una absorbencia mayor en relaciones monómero/almidón entre 1 y 2 podemos considerar este intervalo como el más indicado para aplicarse en la alimentación al reactor.

M/S ¹ (F/P)	C.M. ² (%)	PROPOR. INJERTO (%)	EFIC. INJERTO (%)	ADD- ON (%)	HOMO- POLIM. (%)	WR ³
0.5	32	20	62	17	9.5	SOLUBLE
1.0	53	38	72	27	9.3	508
1.5	56	53	83	35	6.5	620
2.0	60	62	81	38	8.2	664
5.0	79	151	88	60	7.8	494

¹M/S=relación monómero/estireno.

²C.M.=conversión de monómero.

³WR=retención de agua en g./g.de ALPAN-H seco.

Influencia de la concentración de iniciador.

En general se ha observado que todos los parametros de injerto del copolimero ALPAN se incrementan con la concentración de iniciador pero llegan a un valor máximo asintótico a partir de una concentración de 4.0 mmol/L. de ion Ce(IV) al ser usado sobre almidón gelatinizado.

[Ce(IV)] (mmol/L.)	C.M. ¹ (%)	PROPOR. INJERTO (%)	EFIC. INJERTO (%)	ADD- ON (%)	HOMO- POLIM. (%)
2.0	48	39	72	28	9.9
4.0	65	62	92	38	2.1
6.0	68	64	95	39	2.8
8.0	69	65	96	40	3.0

¹C.M.=conversión de monómero.

Influencia del tiempo de reacción de copolimerización.

Los valores de los parámetros de injerto se incrementan con el tiempo de reacción de copolimerización, llegando a valores máximos asintóticos en tiempos mayores a 3.0 hrs.

TIEMPO (h)	C.M. ¹ (%)	PROPOR. INJERTO (%)	EFIC. INJERTO (%)	ADD- ON (%)	HOMO- POLIM. (%)	WR
1.5	55	57	79	35	8.6	730
2.0	63	60	86	36	5.0	750
2.5	66	63	91	37	4.5	620
3.0	67	64	91	37	4.0	675

¹C.M.=conversión de monómero.

²WR=retención de agua en g./g.de ALPAN-H seco.

FUNDAMENTOS DE ESCALAMIENTO.

Después de la experimentación a nivel laboratorio, durante el desarrollo de un proceso o de un producto, el siguiente paso es el escalamiento a plantas de producción de pequeña escala.

Una planta de producción de pequeña escala es un conjunto de equipos de proceso en los que se llevan a cabo experimentos con el fin de "medir" los efectos de el incremento en la escala de producción y, poder obtener así, una mayor cantidad de datos para el diseño de la planta comercial.

El empleo de plantas de pequeña escala en ingeniería química se hace con dos objetivos principales: hacer corridas preliminares a la producción comercial en una planta que aún no está construida. En este caso se obtienen datos útiles en el diseño último de la planta comercial. El segundo objetivo es investigar el comportamiento de la planta de la cual, la unidad pequeña es una reproducción.

Hay autores que definen al escalamiento como "el arranque y operación exitosos de una planta comercial cuyo diseño y procedimientos de operación fueron generados parcialmente en base a experimentación y demostración a una escala menor de operación".

El calificativo de exitoso se refiere a que la producción se hace a la velocidad planeada, a los costos proyectados y con la calidad deseada. Este éxito se obtiene a través de el manejo de un amplio rango de técnicas en el proceso que se estudia, pero se requeriría demasiados tiempo para el desarrollo perfecto del

proceso pasando por todas las etapas necesarias para el diseño óptimo del equipo. Es entonces cuando se tienen que tomar ciertos riesgos para el diseño, construcción y arranque de una primera unidad comercial. Estos riesgos y la incertidumbre financiera resultante deben ser confrontados con los gastos adicionales requeridos para mejorar el conocimiento adicional de el proceso.

Para minimizar la incertidumbre provocada por los riesgos tomados, se hace necesario tomarlos bajo ciertas restricciones. Estas restricciones se basan en el principio de similaridad.

El postulado principal del principio de similaridad es que "la configuración espacial y temporal de un sistema físico está determinado por las relaciones entre las magnitudes propias del sistema y no dependen del tamaño o naturaleza de las unidades en las cuales estas magnitudes son medidas". Se considera que las principales características de un sistema físico están dadas por tres cualidades que son tamaño, forma y composición.

En base a estas cualidades se definen cuatro aspectos que hay que tener en cuenta en un escalamiento:

- 1.- Similaridad geométrica,
- 2.- similaridad mecánica,
- 3.- similaridad térmica,
- 4.- similaridad química.

Entonces, ahora podemos definir la relación de escalamiento como: la relación que existe entre el tamaño de la unidad comercial contemplada y de la mayor unidad de pequeña escala de la que se tengan datos.

$$\text{Relación de escalamiento} = \frac{\text{velocidad de producción comercial}}{\text{velocidad de producción en planta piloto}}$$

Obviamente se pueden definir relaciones análogas entre unidades de pequeña escala y unidades de laboratorio.

Para reacciones y procesos de polimerización las relaciones de escalamiento usadas varían entre 20 y 200 tanto de laboratorio a plantas piloto, como de plantas piloto a plantas comerciales.

La relación de escalamiento dependerá de los datos existentes de sistemas similares y de la estabilidad química y térmica del proceso.

La única razón por la cual se hacen pruebas de escalamiento es la reducción de la posibilidad de cometer errores costosos en el diseño y operación de plantas de tamaño comercial, y el objetivo es el estudio de fenómenos relevantes en el proceso no el estudio de sistemas comerciales en miniatura.

SIMILARIDAD GEOMETRICA.

Dos cuerpos son geoméricamente similares cuando para cada punto en el primero, existe un punto correspondiente en el segundo.

Se puede dar el caso de que la relación de las dimensiones correspondientes en todas las direcciones sea constante e igual. Sea x' la longitud del cuerpo grande en la dirección del eje x , y x la longitud del cuerpo pequeño sobre el mismo eje: entonces se debe cumplir que

$$\frac{x'}{x} = \frac{y'}{y} = \frac{z'}{z} = L$$

cuando esto ocurre, los dos cuerpos son exactamente iguales y guardan las mismas proporciones en todas las direcciones.

Pero puede ocurrir que la similaridad sea una similaridad deformada, es decir, cuando las relaciones de longitud sean constantes pero no iguales entre sí,

$$\frac{x'}{x} = X \quad - \quad \frac{y'}{y} = Y \quad - \quad \frac{z'}{z} = Z$$

donde X, Y y Z son las relaciones de longitud sobre dichos ejes. Los apóstrofes indican que se trata de las dimensiones del cuerpo de mayor tamaño.

Llamemos prototipo a la unidad de mayor tamaño y modelo a la unidad de menor tamaño; podemos decir que un modelo puede ser especificado en términos de su relación de escala L, o en el caso de un modelo deformado, por dos o más relaciones de escala.

SIMILARIDAD MECÁNICA.

La similaridad mecánica comprende similaridad estática, cinemática y dinámica. Las cuales pueden considerarse como extensiones de la similaridad geométrica para sistemas sujetos a fuerzas externas.

a) Similaridad Estática: Los cuerpos geoméricamente similares presentan similitud estática cuando, bajo tensión constante, sus deformaciones relativas son tales que no pierden su similaridad geométrica.

Para deformaciones elásticas la condición de similaridad se

da en la relación del módulo elástico. La relación de fuerzas netas actuando en puntos correspondientes en cada cuerpo en sistemas estáticos similares será:

$$\frac{f'}{f} = F = E L^2$$

donde $E = E'/E$, es la relación de módulos elásticos en el prototipo y el modelo respectivamente.

b) Similaridad Cinemática: Se aplica a sistemas con sólidos o fluidos en movimiento.

Dos cuerpos geoméricamente similares tienen similitud cinemática cuando partículas correspondientes en ambos cuerpos siguen rutas geoméricamente similares en intervalos de tiempo correspondientes.

Para propósitos de ingeniería es común pensar en relaciones de velocidad constantes y por lo tanto en patrones de flujo semejantes.

c) Similaridad Dinámica: Está relacionada con las fuerzas que modifican el movimiento de la masa en sistemas dinámicos, por lo que no se puede pensar por separado en similaridad cinemática y dinámica, sino que siempre van de la mano.

SIMILARIDAD TERMICA.

Podemos relacionar similaridad térmica con sistemas en los cuales existe flujo de calor, esto introduce, además de los conceptos de longitud, fuerza y tiempo, el concepto de temperatura.

Dos sistemas geoméricamente similares son térmicamente similares cuando las diferencias de temperatura correspondientes en ambos cuerpos, mantienen una relación constante; y cuando los sistemas no son estáticos, mantienen similitud cinemática.

La similitud térmica está muy relacionada con la similitud geométrica de las superficies isotérmicas en tiempos correspondientes, esto es mantener relaciones de flux de calor constantes.

SIMILARIDAD QUÍMICA.

La similitud química se aplica a sistemas con reacción química en los cuales la composición varía de punto a punto y, en procesos por lotes o cíclicos, durante el tiempo de reacción. No es necesario que los dos sistemas involucrados presenten la misma composición química, sino que mantengan una relación fija entre la concentración en los puntos de comparación. Los constituyentes sobre los cuales se establecerá la similitud, se denominan constituyentes correspondientes.

La similitud térmica necesita tanto de la similitud térmica como de la similitud cinemática, y depende de las diferencias de concentración más que de las concentraciones absolutas en si.

Dos sistemas geoméricamente y térmicamente similares son químicamente similares cuando las diferencias de concentración correspondientes mantienen una relación constante de uno a otro y, cuando los sistemas están en movimiento, son cinéticamente similares.

Al igual que en la similaridad térmica, en la química se deben obtener perfiles de composición constante que sean geoméricamente similares.

En la práctica, los reactores químicos a escala piloto son operados casi siempre a las mismas condiciones de temperatura y composición que el prototipo.

Las relaciones intrínsecas que definen la similaridad química además de aquellas necesarias para definir la similitud cinemática y térmica son:

$$\frac{\text{velocidad de formación química}}{\text{velocidad de flujo}}$$

y

$$\frac{\text{velocidad de formación química}}{\text{velocidad de difusión molecular}}$$

La segunda relación es despreciable en comparación de la primera.

CRITERIOS DE SIMILARIDAD.

Cuando se plantean las relaciones intrínsecas para establecer la similaridad de dos sistemas, se hace necesario establecer los criterios de similaridad. Si las ecuaciones diferenciales que definen el comportamiento de los sistemas no están planteadas,

pero conocemos las variables involucradas, es posible definir los criterios de similaridad a partir de análisis dimensional. Cuando se conocen las ecuaciones pero estas no pueden ser integradas, el criterio de similaridad puede plantearse en forma diferencial. Si se da el caso de que se conocen las ecuaciones y, además estas pueden ser integradas y resueltas, no existe necesidad de establecer criterios de similaridad o hacer experimentos a escala, dado que el comportamiento de un sistema de mayor escala puede calcularse directamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Volumen 7, página 783-806.
- 2.- Jaroslav Kábal. "Water Sensitive Chemically Cross-linked gels." Comunicación por publicarse.
- 3.- J.A.Bowstra, J.C.Miltenburg, W.E.Roords, and H.E.Junginger. "Polymer-Water Interactions in Cross-Linked Gels Determined by Calorimetric Measures." Polymer Bulletin 18, 337-341 (1987).
- 4.- M.B.Huglin, Mahmoud M.A. - M.Fehab. "Mechanical and Thermodynamic Properties of Butyl Acrylate-N-Vinylpyrrolidone Hydrogels." Polymer 28,2200-2206 (1987).
- 5.- Flory P.J. "Principles of Polymer Chemistry." Cornell University Press. Ithaca and London. 13/a ed. 1986.
- 6.- P.J. Lewstra y L.A.Kleinjens. "Integration of Fundamental Polymer Science and Technology." Vol.#2 Elsevier Applied Science, 1988. pp 269-282.
- 7.- P.J.Lewstra y L.A.Kleintjens. "Integration of Fundamental Polymer Science and Technology. Thermoreversible Gelation of Synthetic Polymers." Vol.#2. Elsevier Applied Science, 1988. pp.296-305.
- 8.- Markus Antonietti. "Microgels-Polymers with a Special Molecular Architecture." Angew.Chem.Int.Ed. Engl. 27 (1988) No. 12.
- 9.- Ph.Trijasson, T.Pith, M.Lambla. "Hydrophilic polyelectrolytes Gels by Inverse Suspension." Comunicación por publicarse.
- 10.- U.S.Pat.4 535,098 (Aug.10,1985) S.Evani, J.H.Oswald,

T.L.Staples, B.T.Pola:

- 11.- ASTM D2765-68 (reapproved 1972) "Degree of Crosslinking in Crosslinked Ethylene Plastics as Determined by Solvent Extraction."
- 12.- U.S.Pat.4,458,042 (Jul.3,1964) H.H.Espy.
- 13.- U.S.Pat.3,943,078 (Mar.9,1976) T.H.James.
- 14.- U.S.Pat.3,763,072 (Aug.12,1968) L.B.Krieger.
- 15.- M.Vera-Pacheco, H.Vazquez-Torres y G.Canché-Escamilla.
"Preparation and Characterization of Hydrogels Obtained by Grafting of Acrylonitrile onto Cassava Starch By Ceric Ion Initiation." Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Comunicación por publicarse.
- 16.- Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP 59,179,637 [84,179,637].
Oct.12,1984. Sanwa Kako Co., Ltd.
- 17.- Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,172,006 [87,172,006]
Jul.29,1987. Ohayashi,Shigeji; Nakamura,Morio; Yamamoto, Takushi; et al.
- 18.- Ger. Offen. DE 3,228,121. Mar.17,1983. Yamasaki, Harumasa;
Sumida, Yuzo; Harada, Shoichiro.
- 19.- Ger. Offen. DE 3,613,309. Oct.22,1987. Heidel, Klaus.
- 20.- Mares,T.;Gonzalez,D.; Nakamura,Y.; Arthur,J.C."Cellulose Graft Copolymers. IV. Graft Copolymerization of Methacrylonitrile with gamma-Irradiated Cellulose from DMSO-, Acetone-, and Methanol-Water Systems." Journal of Applied Polymer Science. Vol.15,pp.2319-2356. (1971).
- 21.- Weaver,M.D.; Gugliemelli,L.A.; Doane,W.M.; Russell,C.R.
"Hydrolyzed Starch Polyacrylonitrile Graft Copolymers: Effect

- of Structure on Properties." Journal of Applied Polymer Science. Vol.15, pp.3015-3024. (1971).
- 22.- Fanta, G.F.; Burr, R.C.; Doane, W.M.; Russell, C.R. "Influence of Starch Granule Swelling on Graft Copolymers Composition. A Comparison of Monomers." Journal of Applied Polymer Science. Vol.15, pp.2651-2660. (1971).
- 23.- Hebeish, A.; El-Rafie, M.H.; Khalil, E.M.; Abdel-Hafiz, S.A. "Effect of Degradative Treatments on Cotton Graft Copolymers. Part IV. Hydrolytic Susceptibility of Poly(Acrylonitrile)-Cotton Graft Copolymers." Journal of Applied Polymer Science. Vol.32, pp.4453-4464 (1986).
- 24.- Haruvy, Y.; Rajbenbach, L.A.; Jagur-Grodzinski, J. "Grafting of Acrylamide to Nylon-6 by Electron Beam Preirradiation. IV. Sorption of Water in Nylon Grafted Acrylamide Membranes." Journal of Polymer Science. Vol.32, pp.4649-4656 (1986).
- 25.- Amudeswari, S.; Rami Reddy, C.; Thomas Joseph, K. "Hydrogels Based on Graft Copolymers of Collagen Synthesis." Journal of Polymer Science. Vol.32, pp.4939-4944 (1986).
- 26.- Iyer, V.; Varadarajan, P.V.; Sawakhande, K.H.; Nachane, N.D. "Preparation of Superabsorbents by Gamma-Ray Radiation." Journal of Polymer Science. Vol.39, pp.2259-2265 (1990).
- 27.- Laakso, T. "Propiedades del Almidón Acilado y su Aplicación a Microesferas." Pharm. Sci. Vol.76, Num.12, pp.935-939 (1987).
- 28.- Barnett, J.R. "Polímeros Solubles en Agua: Aplicaciones Textiles." Special Chem. Vol.9, Num.3 pp.183-185 (1989).
- 29.- "Super-Absorbent Polymers: Tiny Fountains in the Soil." J. of Landscape and Irrigation, Enero, 1987.

- 30.- Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58,183,754 [83,183,754] Oct.27, 1983
Sanyo Chemical Industries, Ltd.
- 31.- PCT Int. Appl.WO 84,04,998. Oct.25,1984. Raonby, Bengt
Gustav.
- 32.- Yang, Chieng Chun; Chiang, Shu Fen; Hsiung, Chieh Tien; Wu,
Han Sung; Lin, Yu Ching. "Starch-Polyacrylonitrile
Copolymer." Chemical Abstracts. Vol.100. Abstract No. 192792n
(1984).
- 33.- Jpn. Tokkyo Koho JP 59 10,725 [84 10,725] 10 Mar 1984. Sanyo
Chemical Industries, Ltd.
- 34.- Jpn. Kokkai Tokkyo Koho JP 59,102,939 [84,102,939] 14 Jun
1984. Japan Carlit Co., Ltd.
- 35.- Jpn. Kokkai Tokkyo Koho JP 58,118,801 [83,118,801] 15 Jul
1983. Asahi Chemical Industry Co., Ltd.
- 36.- Jpn. Kokkai Tokkyo Koho JP 59,204,680 [84,204,680] 20 Nov
1984. Kurakay Co., Ltd.
- 37.- Brit. UF Pat. Appl. GB 2,127,832. 18 Apr 1984. Fujikura Kasei
Co., Ltd.
- 38.- Huang, Meiyu; Wu, Ru; Jiang, Liren; Heng, Shuyun. "Synthesis
of a super absorbent, sodium polyacrylate". Chemical
Abstracts Vol. 101 Abstract No. 131186s (1984).
- 39.- Jpn. Kokkai Tokkyo Koho JP 59,230,046 [84,230,046] 24 Dec
1984. Kurakay Co.,Ltd.
- 40.- Jpn. Kokkai Tokkyo Koho JP 59 66,424 [84 66,424] 14 Apr 1984.
Ester Kato K. K. Itani, Satsuki.
- 41.- Jpn. Kokkai Tokkyo Koho JP 59,193,911 [84,193,911] 02 Nov
1984. Fohjin Co., Ltd.

42.- Ger. Offen. DE 3,609,545. 24 Sep 1987. BASF A.-G.