

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

"SINTESIS DE HIDROGEL DE ALGINATO DE SODIO (NaAlg)
Y POLIVINILPIRROLIDONA (PVP)"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

BEATRIZ TORRIJOS MAGALLANES

ASESOR: M.EN C MARÍA DEL ROSARIO RODRÍGUEZ HIDALGO CO-ASESOR: DR. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2013





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 esta 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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÂN UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ

Jefa del Departamento de Examenes

Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Examenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos la: Tesis

Sintesis de hidrogel de alginato de sodio (NaAlg) y polivinilpirrolidona (PVP)

Que presenta la pasante: Beatriz Torrijos Magallanes

Con número de cuenta: 406081283 para obtener el Titulo de: Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitán Izcalli, Méx. a 04 de junio de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

PRESIDENTE Dra. Ana María Velázquez Sánchez

VOCAL Q. Juana Cabrera Hernández

SECRETARIO M. C. Maria del Rosario Rodriguez Hidalgo

Ier, SUPLENTE Q. Margarita Ordoñez Andrade

2do. SUPLENTE Dr. Fernando Ortega Jiménez

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HHA/pm

DEDICATORIAS

El presente trabajo se lo dedico a mi querida FESC campo uno por abrirme los brazos como una madre y permitirme regresar a ella a pesar de mis equivocaciones.

Mis Abuelos:

Lupita, por apoyarme y cuidarme todo este tiempo, para alentarme a seguir adelante, a Silvia, por aconsejarme por preocuparse por toda su ayuda en los malos y buenos momentos, a mi abuelito Samuel por enseñarme a ser responsable constante, honrada a esforzarme, ser trabajadora y siempre perseverante.

Mis Hermanas:

A mi hermana Tania por enseñarme a ser valiente en momentos difíciles y por su amistad. A mi hermana Dayis por ser la más pequeñita, por admirarme, por ayudarme a mostrarle siempre lo mejor de mí.

Mis Tías:

Beti y Silvia por ayudarme y apoyarme económicamente con mis estudios, a mi tía Tere por creer en mí, ayudarme y darme una oportunidad para poder sostener mis estudios.

Mis Amigas:

A Clara por brindarme su amistad incondicional, por estar siempre ahí para proporcionarme una sacudida mental, a Cyndi por brindarme su amistad, por apoyarme en los malos momentos, a Ingrid por inspirarme admiración de sus logros, por animarme a escribir, por entusiasmarme a querer más de mí, a Daniela por orientarme, por animarme a elegir y por todos sus consejos académicos.

AGRADECIMIENTOS

Selene Montero Flores porque me brindaste la oportunidad de conocerte me apoyaste tanto en muchos años de tu compañía, que me permitieron crecer como persona y como estudiante, me abriste las puertas a nuevas posibilidades, te admiro por tus ganas al conocimiento, por seguir adentrándote en el saber.

A mis padres que con sus equivocaciones me hicieron las persona que soy ahora, sin sus ejemplos yo no podría reconocer lo que está bien, y porque a través de ellos me enseñaron a querer mejores cosas para mí.

A mi maestra Rosario Rodríguez Hidalgo por su infinita paciencia, por su apoyo, por hacerme sentir bienvenida al laboratorio de polímeros, por permitirme trabajar con ella, por darme la libertad y espacio para buscar y realizar la investigación, por su ayuda y orientación, por alentarme a escribir y hacer más cosas de mi.

Al Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza por su apoyo en la realización de este trabajo.

Q. Elvira del Socorro Reynosa Herrera, Q. Margarita Portilla Bauza y Q. Marisela Gutiérrez Franco del Laboratorio de IR, UV-Vis USAI, UNAM por su apoyo en la realización de los estudios de caracterización de IR, TG y DSC.

Al proyecto PAPIIT "Estudio teórico de copo limeros bloque procesos de micelizacion en inversión de fase vía pH, temperatura y fuerza iónica", clave IN109712. Por hacer posible este trabajo.

Un especial y profundo agradecimiento por su apoyo en la revisión de mi tesis a mis sinodales: Dra. Ana María Velázquez Sánchez, Q. Juana Cabrera Hernández, M.C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo, Q. Margarita Ordoñez Andrade y Dr. Fernando Ortega Jiménez

A todos mis profesores que me formaron como profesional, en especial aquellos que me dieron retos como estudiante.

A mi querida UNAM por permitirme adentrarme en el conocimiento, por acercarme a tanta gente interesante, por retarme como estudiante, por brindarme la oportunidad de ser parte de sus estudiantes

"Por mi Raza Hablara el Espíritu"

INDICE

LI	SIAD)E A	BREVIATURAS	٠. ک
R	ESUM	IEN .		9
1.		INT	RODUCCIÓN	10
2.		OBJ	JETIVOS	12
	2.1.	C	Objetivo General	12
	2.2.	C	Objetivos Particulares	12
3.		GEN	NERALIDADES	13
	3.1.	В	Breve historia de la síntesis de los hidrogeles	13
	3.2.	خ	Qué es un gel?	13
	3.3.	خ	Qué es un hidrogel?	13
	3.4.	C	Características principales en los hidrogeles	13
	3.5.	C	Contenido de agua en equilibrio	15
	3.6.	Н	linchamiento de estructuras entrecruzadas	15
	3.7.	E	stabilidad dimensional	16
	3.8.	Н	lumectabilidad superficial y tensión superficial crítica	16
	3.9.	P	Permeabilidad al oxígeno	16
	3.10	•	Permeabilidad selectiva	17
	3.11		Índice de Refracción	17
	3.12		Propiedades mecánicas	17
	3.13		Biocompatibilidad	18
	3.14		Clasificación de hidrogeles	18
4.		Fac	tores que afectan al hinchamiento	19
	4.1.	Н	lidrogeles sensibles al medio	20
	4.:	1.1.	Hidrogeles termosensibles.	20
	4.:	1.2.	Hidrogeles sensibles a los cambios de pH.	21
	4.:	1.3.	Efecto de las sales en el hinchamiento	23
	4.:	1.4.	Hidrogeles sensibles a la luz	23
	4.:	1.5.	Hidrogeles sensibles al campo eléctrico	23
5.		Sínt	tesis de hidrogeles	23
	5.1.	Е	ntrecruzamiento por radiación	24
	5.2.	R	Reacción química:	24
	5.3.	R	Redes Interpenetradas (IPN)	25

	5.4.	Redes poliméricas semi-interpenetradas (semi-IPN)	27
6.	Α	PLICACIONES	28
	6.1.	Los Hidrogeles como superabsorbentes	28
	6.2.	En la liberación de fármacos	28
	6.3.	Tratamiento de Aguas	29
	6.4.	Biomedicina	30
	6.5.	En la agricultura y ecología	31
	6.6.	Otras Aplicaciones	31
7.	D	ESARROLLO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	33
	7.1.	Materiales y Equipo	33
	7.2	Procedimiento Experimental	33
	7.3	Síntesis	34
	7.4	Método de síntesis en medio de presión de oxígeno y nitrógeno	34
	7.5	Pruebas con NaCl	35
	7.6	Pruebas con CaCl ₂	35
	7.7	Pruebas con H ₂ O	36
	7.8	Pruebas de temperatura	36
	7.9	Prueba utilización de los xerogeles	36
	7.10	Pruebas de tiempo máximo de hinchamiento	37
	7.11	Pruebas a pH diferentes	37
	7.12	Caracterización por FTIR TG y DSC	37
8	R	ESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	38
	8.1	En solución de NaCl	38
	8.2	Resultados con CaCl ₂	41
	8.3	Resultados con H₂O	43
	8.4. R	esultados con Temperatura	45
	8.5	Resultados de utilización de xerogeles	47
	8.6	Resultados de tiempo máximo de hinchamiento	49
	8.7	Resultados de los estudios de la variación experimental de pH	52
	8.8	ANÁLISIS TÉRMICO	55
	8.8.	1 Termograma por TG y DTG del hidrogel N4	55
	8.8.	2 Termograma por DSC del hidrogel N4	56
	8.8.	3 Termograma por TG y DTG del hidrogel O3	57
	8.8.	4 DSC Hidrogel O3	58

_	.8.5)3	Análisis de los termogramas por TG, DTG y DSC en los Hidrogeles 59	N4 y
8	.8.6	Espectro de FTIR para Nitrógeno N4	60
8	.6.1	Espectro de FTIR para Nitrógeno O3	61
8	.6.1	Espectro de FTIR para los hidrogeles N2,N3,N4, O2 y O3	62
8	.6.2	Análisis de FTIR para los hidrogeles N2, N3, N4, O2 y O3	63
9	CON	CLUSIÓNES	64
10	ANE	KOS	66
10.	1 Te	rmo-gravimetría	66
10.2	2 Ob	tención de la curva termo-gravimétrica (TG) y su derivada (DTG)	66
10.3	3 Ca	lorimetría Diferencial de Barrido	67
10.4	4 Pri	ncipio de balance nulo	67
10.5	5 ESP	PECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	69
10.6	DA	TOS DE REACTIVOS	72
10.7	7 CÁI	CULO Y PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	76
1	0.7.1	Soluciones de NaCl:	76
1	0.7.2	Soluciones de CaCl ₂	77
1	0.7.3	Solución Buffer de pH 4	77
1	0.7.4	Solución Buffer de pH 7	78
1	0.7.5	Solución Buffer de pH 10	78
1	0.7.6	Imágenes de los hidrogeles	79
11.	RIRI I	OGRAFÍA:	82

LISTA DE ABREVIATURAS

AA: Ácido acrílico

NaAlg: Alginato de sodio APS: Persulfato de amonio CaCl₂: Cloruro de calcio Cd²⁺: Catión cadmio (II) CH₃COOH: Ácido acético Co²⁺: Catión cobalto (II)

CONH₂: Amida **COO**: Ion carboxilato COOH: Ácido carboxílico Cr³⁺: Catión de cromo (III) Cu²⁺: Catión de cobre (II)

DSC: Calorimetría diferencial de barrido (en inglés:

Differential Scanning Calorimetry) DTG: Termogravimetría diferencial DTA: Análisis térmico diferencial FTIR: Espectroscopia de infrarrojo por

transformada de Fourier

H₂O: Agua

Hidrogel: Red tridimensional de cadenas flexibles, constituida por unos elementos conectados de una determinada manera e hinchada por un agua.

IPN: Redes inter-penetradas

KH₂PO₄: Fosfato de potasio monobásico o fosfato de potasio diádico

MBA: N, N-Metilenbisacrilamida

N1, N2, N3 y N4: Hidrogeles sintetizados por medio de presión en presencia de nitrógeno y que corresponde a la composición química de hidrogel 1, 2, 3 y 4.

Na₂HPO₄: Fosfato disódico o fosfato de sodio dibásico

NaC₂H₃O₂: Acetato de sodio NaCl: Cloruro de sodio

NH₄⁺: Amonio

NH₄NO₃: Nitrato de amonio Ni²⁺: Catión Níquel (II)

O1, O2, O3 y O4: hidrogeles sintetizados por medio de presión en presencia de oxígeno y que corresponde a la composición química de hidrogel 1, 2, 3 y 4.

OH: Iones de hidroxilo

P³⁺: Fosfuro

Pb²⁺: Catión de plomo (II) pH: Potencial de Hidrogeno PVP: Polivinilpirrolidona

Semi-IPN: Redes semi-interpenetradas

SO₃²:Sulfito

SO₃H: Ácido sulfonico TG: Termogravimetría

TGA: Análisis termogravimétrico

Xerogel: Forma no hidratada del hidrogel

Zn²⁺: Catión Zinc (II)

ΔG: En termodinámica, la energía libre de Gibbs

(energía libre o entalpía libre)

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de un hidrogel en atmosfera inerte y normal usando el alginato de sodio (NaAlg) de origen natural y polivinilpirrolidona (PVP), se emplearon las redes semi-interpenetradas (semi-IPN) las cuales permiten la mezcla de dos polímeros, uno entrecruzado y el otro lineal mediante en mutuo enredamiento de sus redes sin uniones químicas entre ellos combinando las propiedades de ambos, como la capacidad de hinchamiento y flexibilidad en el hidrogel lo que permite en la red polimérica la entrada y salida de moléculas en disolución logrando retener grandes cantidades de las mismas sin romper el hidrogel.

Con la finalidad de conocer los factores que influyen en el hinchamiento del hidrogel se sometió a pruebas en disoluciones de NaCl, CaCl₂ a diferentes concentraciones molares y en H₂O, se varió el pH, la temperatura, el tiempo de exposición máximo de hinchamiento y la respuesta al reúso del xerogel.

El porcentaje de hinchamiento se determinó gravimétricamente, además se realizaron pruebas de caracterización por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetría (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

1. INTRODUCCIÓN

La aparición del primer hidrogel se reporta en los años cincuenta siendo el primer material para lentes de contacto blando (Wichterle y Lím, 1960), desde entonces se ha generado un interés por realizar estudios que permitan desarrollar métodos y técnicas que además incorporen materiales de origen natural y no solamente sintéticos en la formulación de hidrogeles con mejores y nuevas características que puedan aprovecharse en la solución de problemas.

El termino hidrogel se emplea para describir a los polímeros de redes expandibles con la capacidad de hincharse al absorber agua u otro fluido en su interior (Becerra, Sánchez, Arellano, Gonzales y Martínez, 2009), estas propiedades van de la mano de los métodos fisicoquímicos de síntesis además de los monómeros y agentes entrecruzantes empleados en la elaboración de los mismos y los cuales son responsables de la mayor parte de sus propiedades designándolos para un gran número de aplicaciones científicas y tecnológicas, sirven para: mantener la humedad de la tierra cultivada, como materiales absorbentes, en membranas, microcápsulas, soporte para catalizadores, recubrimientos, productos auxiliares para la industria del papel, entre otras (Berger, Reist, Mayer, Felt y Gurny, 2004).

Una de sus aplicaciones de mayor relevancia en la actualidad es en el campo de la biomedicina (Kudela 1987), donde se requiere que el material con que se fabrica el hidrogel tenga una buena compatibilidad con los tejidos con los que esté en contacto, inalterabilidad frente a procesos degenerativos y que además, posea propiedades mecánicas adecuadas para cada uso (Chávez, Díaz, Pérez y Delfín, 1990). La presencia del agua es benéfica para la biocompatibilidad de los hidrogeles, pero causa una disminución en sus propiedades mecánicas, por lo que se requiere desarrollarlos con gran capacidad de absorción, pero que mantengan buenas propiedades mecánicas.

En la liberación controlada de fármacos, las formas convencionales de administración de medicamentos (inyecciones y tabletas orales) normalmente permiten muy poco control sobre las concentraciones donde se requiere que actúen Ottenbrite 1989. Además, muchos tienen actividad muy corta cuando se encuentran en el sitio de acción. Por ejemplo, al dosificar medicamento en los ojos mediante gotas, debido al parpadeo y flujo de las glándulas lagrimales la concentración disminuye en pocos minutos (Pintor, Mexía y Valle, 2009).

Kudela 1987; Pedley et al., 1980. Debido a sus propiedades físicas es posible utilizar los hidrogeles como prótesis de tejidos blandos en implantes de senos, ya que son permeables a algunos fluidos del cuerpo a diferencia de otros materiales; se han aprovechado en la corrección del glaucoma, se han ensayado membranas basadas en hidrogeles para ser implementadas en la hemodiálisis terapéutica que permite la eliminación de toxinas de la sangre en los enfermos de riñón como lo hacen las membranas a base de celulosa Kopeck 1983 (Hua y Wang, 2009).

Como ya se mencionó los usos y aplicaciones de los hidrogeles es muy amplia, se destacan principalmente en el campo de la biomedicina pero igual de importantes lo son en tratamiento de aguas contaminadas con metales provenientes de la industria azucarera,

metalúrgica y de teñido de telas entre otras, los hidrogeles son candidatos adecuados ampliamente para resolver estos problemas. Abundar en la investigación y en el desarrollo de técnica y métodos de síntesis preferentemente con bajos costos de producción y con menor impacto ambiental, permiten contribuir a la resolución de problemas que faciliten la vida del ser humano cuidando de nuestros recursos como el agua y el petróleo, usando materiales abundantes y renovables en la formulación de nuevos hidrogeles, respetando el medio ambiente y mejorar la calidad de vida del hombre beneficiando su salud y contribuyendo con la biomedicina, la agricultura y nuevas áreas, además de ser un campo de estudio relativamente nuevo y poco abordado, se encuentra poca información reportada en la literatura, los hidrogeles son un tema amplio y que requiere de más información que permita conocer el comportamiento de los hidrogeles así como los factores químicos o ambientales que afectan sus características y sus posibles aplicaciones.

Las redes semi-interpenetradas son una técnica que permite llevar a cabo la combinación de dos monómeros, uno entrecruzado y el otro lineal, en este estudio realizado en la FESC campo uno se sintetizó un hidrogel usando el alginato de sodio (NaAlg) que es una macromolécula de origen natural que se compone de poli- β -1,4-D-ácido manuronico y α -1,4-L-ácido gluronico las cuales están unidad en posición 1-4, es extraído de las algas también lo producen bacterias por lo que es abundante a demás biocompatible, y polivinilpirrolidona (PVP) el cual es un polímero lineal y al igual que el primero es biodegrable, se combina el NaAlg v PVP por medio de las semi -INP permite obtener un hidrogel amigable con el medio ambiente Se desarrolló un método con menor tiempo y costo de producción, en la síntesis se realizaron hidrogeles con cuatro composiciones químicas variando las concentraciones de NaAlg y PVP así como agente entrecruzante N-N metilenbisacrilamida (MBA) además se empleó ácido acrílico (AA) e hidróxido de sodio (NaOH), también se varió el medio de presión de síntesis usando oxígeno y nitrógeno, con el fin de comprender los factores que pueden afectar el hinchamiento de este hidrogel, se realizaron pruebas con las que se podría estar expuesto en alguna posible aplicación en el medio ambiente por lo que se sometió a los hidrogeles sintetizado con soluciones a distintas concentraciones molares de NaCl y CaCl₂, además se observó su comportamiento en soluciones con distintos valores de pH, se determinó el tiempo que alcanza su máximo hinchamiento, así como la respuesta al reusó del hidrogel y su comportamiento a la temperatura. Además se realizaron estudios de caracterización empleando FTIR, TG y DSC para determinar los grupos funcionales en el hidrogel pero también para conocer su estabilidad térmica.

Se ha reportado en la literatura que materiales como el NaAlg tienen la capacidad de absorber metales con una importante aplicación para el tratamiento de aguas, además de ser un material biodegradable con porcentajes de hinchamiento grandes en la agricultura favoreciendo el riego de plantas, y con su biocompatibilidad tener posibles aplicaciones en el campo de la biomedicina como la liberación de fármacos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

 Sintetizar hidrogeles con gran capacidad para absorber y retener líquidos, además que sean resistentes a las condiciones presentes en el medio externo empleado las las redes semi-IPN y variando la composición química para que mejoren sus propiedades

2.2. Objetivos Particulares

- Sintetizar a partir de alginato de sodio (NaAlg) y polivinilpirrolidona (PVP) hidrogeles para que muestren una gran capacidad de hinchamiento.
- Establecer las mejores condiciones de hinchamiento del hidrogel al modificar el entorno al que son expuestos (pH, temperatura, tipo de sal) para conocer su comportamiento.
- Determinar por gravimetría la capacidad de hinchamiento del hidrogel para encontrar la relación entre el peso del líquido absorbido y el peso del hidrogel seco.
- Caracterizar los hidrogeles mediante espectroscopia FTIR, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) para determinar los grupos funcionales presentes y la estabilidad térmica de los mejores hidrogeles.

3. GENERALIDADES

3.1. Breve historia de la síntesis de los hidrogeles

La historia de los hidrogeles sintéticos se remota a finales de los años cincuenta por (Wichterle y Lím, 1960). Reportaron la preparación de un gel de metacrilato-2-hidroxietilo (PHEMA), el primer material para lentes de contacto blandos. La biocompatibilidad de este mismo material fue probada posteriormente durante su uso clínico como materiales para implantes.

3.2. ¿Qué es un gel?

Se define un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la dispersa es líquida consiste de polímeros entrecruzados formando una red tridimensional y esta red se encuentra sumergida en un líquido (Hernández, Claveríe, Cornejo y Frieedrich, 2003). Estos materiales se denominan geles porque el más conocido de ellos es la gelatina para postres, refiriéndose así a los materiales capaces de absorber algún fluido.

Entonces un gel es un sistema coloidal semirrígido con un mínimo de dos componentes en el que ambos se extienden de forma continua a través del sistema, una gel inorgánico está compuesto típicamente por agua atrapada en una red tridimensional de cristales diminutos de un sólido inorgánico, los cristales permanecen unidos como consecuencia de las fuerzas de Van der Waals, por enlaces de hidrogeno y quizá por algunos enlaces covalentes y el agua esta tanto adsorbida sobre los cristales como encerrada mecánicamente entre ellos.

3.3. ¿Qué es un hidrogel?

El término hidrogel se utiliza para denominar a un tipo de material de base polimérica caracterizado por su extraordinaria capacidad para absorber agua y diferentes fluidos (Escobar, García, Zaldívar y Katime, 2002).

No existe una definición precisa del término hidrogel, la descripción más usual se refiere a ellos como materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional conformada de cadenas flexibles de origen natural o sintético, que se hinchan al contacto con el agua u otro fluido (Cuggino, 2008; Escobar, 2003; Hamidi, 2008 y Katime, 2004) forman materiales blandos, elásticos y retienen una cantidad significativa del líquido en su estructura sin disolverse (Infante, Cebrián y Vara, 2012).

El término hidrogel se utiliza para denominar a los geles que se caracterizan específicamente por su extraordinaria capacidad para absorber agua, de allí que en la literatura también se les clasifique dentro de los polímeros de redes expandibles. Tienen la interesante propiedad que se hinchan en contacto con agua u otro fluido y esta característica se relaciona con la composición de los monómeros que lo forman y el grado de entrecruzamiento de la red polimérica lo cual influye en el hinchamiento del hidrogel seco también llamado xerogel (Katime, 2004).

3.4. Características principales en los hidrogeles

Existe una relación directa entre las propiedades de un hidrogel (o un polímero en general) y su estructura, de tal forma que ambas características no pueden considerarse de forma

aislada, ya que el método de síntesis influye de manera decisiva sobre ellas. Por lo tanto, cuando se exponen las propiedades de los hidrogeles ha de hacerse referencia a los parámetros estructurales que las condicionan.

Los hidrogeles son capaces de captar grandes cantidades de agua, manteniendo su estructura tridimensional, en cantidades que depende de la hidrofilia de los monómeros que constituyen la red polimérica, el proceso de hinchamiento es además reversible y dependiente de las condiciones ambientales a las que el material está sometido (Luzardo, Otero y Blanco, 2003).

Algunos estímulos físicos como temperatura, luz, presión o químicos como la variación del pH, fuerza iónica y algún evento de reconocimiento molecular, han sido aplicados para inducir estas respuestas inteligentes (Cuggino, 2008).

Cuando ocurre el hinchamiento en un hidrogel al absorber líquido a través de su red polimérica este impide que la red se colapse y por su parte la red impide que el líquido fluya libremente.

Los hidrogeles son además sistemas que poseen las características fundamentales de ser permeables a solutos de pequeño tamaño y debido a su consistencia y composición en algunos casos les permite ser biocompatibles y producen mínima irritación mecánica cuando están en contacto al usarse en la biomedicina como en tejidos y células. Las propiedades físicas de estos sistemas depende de numerosos factores como: la composición (monómeros, agentes entrecruzantes, otros excipientes, fuerza iónica), otros factores como la luz (intensidad, longitud de onda) es por ello que ajustando la proporción de los componentes (monómeros, agente entrecruzante) es posible ajustar la hidrofilia del sistema (Luzardo et al., 2003).

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

La hidrofilia influye en la capacidad de hincharse y generalmente, estos copolímeros poseen una gran elasticidad al entrar en contacto con el agua y una alta capacidad de hidratarse (lo que se evidencia por el hinchamiento que se genera en el polímero al ser solvatado por el líquido). No obstante, esta elasticidad altera sus propiedades mecánicas, por lo tanto, suelen ser más frágiles a altos grados de hinchamiento según el método empleado para su síntesis, algunos métodos favorecen la resistencia a la fragilidad como es el uso de las denominadas redes inter-penetradas (IPNs, interpenetrating polymer networks) (Katime, 2004).

En la mayoría de los casos, un solo monómero no proporciona al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas y gran retención de agua, por ello es necesario recurrir a la copolimerización para poder obtener un mejor compromiso de estas dos propiedades (Hernández, Claveríe, Cornejo y Frieedrich, 2003). Los monómeros más utilizados para preparar hidrogeles pueden dividirse estructuralmente en tres categorías:

1) Monómeros con sustituyentes laterales no ionizables, en esta categoría están la *N*-vinil-2-pirrolidona, el metacrilato de 2-hidroxietilo, etc.

- 2) Monómeros con grupos funcionales ionizables, tales como los ácidos acrílicos, metacrílicos, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, ácido vinil-sulfónico, acrilamida, metaacrilamida. Los hidrogeles preparados a partir de estos monómeros absorben, en general grandes cantidades de agua y por ello presentan muy pobres propiedades mecánicas por sí solos. Por esta razón, las estructuras mencionadas se utilizan para modificar otros monómeros menos hidrófilos.
- 3) Monómeros cuyo grupo lateral consiste en dos grupos cargados y unidos a la cadena principal (monómeros zwiteriónicos como grupos de pirobenzopirano).

Las propiedades de los hidrogeles dependen principalmente de la densidad o grado de entrecruzamiento, denominado como la relación de moles del agente entrecruzaste con los moles de las unidades repetitivas del polímero. Entre más pequeño sea el tamaño del entrecruzante, más rápido se da la reacción de entrecruzamiento (Arredondo y Londoño, 2009).

En general se destacan sus propiedades:

- Carácter hidrófilo: debido a la presencia en la estructura de grupos solubles en agua (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, SO₃H).
- Insolubles en agua: debido a la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura.
- Presentan una consistencia suave y elástica la cual está determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero.
- Se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio químico-físico, pero sin perder su forma. La forma no hidratada se denomina xerogel.
- El entrecruzamiento en los hidrogeles es debido no solo a uniones covalentes (enlaces σ), típicas de cualquier material entrecruzado sino también fuerzas intermoleculares de van der Waals.
- En los hidrogeles existen, además, otros tipos de interacciones como son las fuerzas electrostáticas, tanto atractivas como repulsivas, uniones intermoleculares de componentes hidrófobos e interacciones iónicas.

3.5. Contenido de agua en equilibrio

La cantidad máxima de agua o líquido que es absorbida por un hidrogel afecta a otras, como por ejemplo, la permeabilidad, las propiedades mecánicas, superficiales y la biocompatibilidad, la capacidad del líquido que es absorbido por el hidrogel es afectada, fundamentalmente, por la naturaleza del monómero o monómeros hidrófilos que lo forman, por el tipo y densidad de entrecruzamiento y por otros factores como son, la temperatura, la fuerza iónica y el pH del medio de hidratación (Sundaram, Wang y Chai, 2006).

3.6. Hinchamiento de estructuras entrecruzadas

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

fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, que actúa como una presión que las cadenas de la malla ejercen sobre el disolvente contenido en ella. A medida que la malla se hincha con el disolvente aumenta dicha presión elástica y el hinchamiento alcanza su valor máximo o de equilibrio cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas (Infante, Cebrián y Vara, 2012).

El equilibrio de hinchamiento es análogo al equilibrio osmótico.

La formación de un gel partiendo de un polímero entrecruzado seco y uno líquido es un fenómeno fisicoquímico, el líquido al ponerse en contacto con el polímero entrecruzado (sólido) intentará disolverlo siempre y cuando sean químicamente compatibles. Para ello el líquido solvatará a las macromoléculas del polímero intentando separarlas unas de otras. Macroscópicamente esto provocará el hinchamiento progresivo de la red polimérica (gel). Este proceso de hinchamiento tiene un límite ya que el polímero forma una sola red tridimensional unida por enlaces covalentes que no puede destruirse por un proceso de solvatación (Carillo, Osuna y Valdés, 2009). Termodinámicamente hablando el cambio de energía libre del sistema durante el proceso se describe como una combinación de energía libre de mezclado (proceso de solvatación) y la energía libre elástica (impide el rompimiento de la red polimérica), como se muestra en la Ecuación No.1.

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{mix} + \Delta G_{ael}$$

Ecuación No.1 Cambio de energía libre durante el proceso de solvatación y la energía libre elástica (Hernández, Claveríe, Cornejo y Frieedrich 2003).

En el estado de hinchamiento al equilibrio ΔG_{tot} =0 y por lo tanto ambos términos de energía libre son iguales pero de signo diferente.

3.7. Estabilidad dimensional

Cualquier fenómeno que dé lugar a cambios en el contenido de agua absorbida, dará lugar a cambios dimensionales. Teniendo en cuenta que el contenido de agua absorbida depende de la estructura del material, la composición del hidrogel tendrá un marcado efecto sobre la estabilidad del mismo.

3.8. Humectabilidad superficial y tensión superficial crítica

La humectabilidad superficial se obtiene determinando la tensión superficial crítica, mide el ángulo de contacto de un líquido con la superficie. La medida del ángulo de contacto de una serie de líquidos con diferente tensión superficial conduce a la determinación de la tensión superficial crítica.

3.9. Permeabilidad al oxígeno

La velocidad de transporte de compuestos de bajo peso molecular a través de hidrogeles es un importante parámetro para muchas aplicaciones. Así por ejemplo, la permeabilidad al oxígeno es de fundamental importancia en aplicaciones de lentes de contacto.

En los hidrogeles la permeabilidad al oxígeno está determinada por el contenido de agua en equilibrio. Cuando los hidrogeles presentan contenidos de agua menores o iguales al 30% la

permeabilidad al oxígeno depende de la estructura polimérica que condiciona la proporción de agua unida y de agua libre. Sin embargo, con contenidos de agua en equilibrio superiores, la permeabilidad al oxígeno está en proporción logarítmica al contenido de agua del hidrogel.

Así, la permeabilidad al oxígeno (P) es el producto del coeficiente de difusión (D) y el coeficiente de solubilidad (k). El coeficiente de difusión (D) (en cm²/seg), es la velocidad a la cual las moléculas viajan a través del material en una dirección dada y el coeficiente de solubilidad (k) (en mL O₂/mL x mmHg), se refiere a la cantidad de gas que puede ser disuelto en una unidad de volumen del material con una presión específica (Refojo, 1998; Pintor et al., 2009), como se describe en la Ecuación No.2.

$$P = D.k \left(\frac{mLO_2}{mL \cdot mmHg} \right)$$

Ecuación No.2 Permeabilidad al oxígeno en unidades estándar. Para simplificar estas unidades se expresa también en "barrers" (Pintor et al., 2009).

3.10. Permeabilidad selectiva

Las membranas de hidrogeles presentan una baja tensión superficial con los fluidos acuosos o biológicos y su contenido en agua asociada permite controlar la permeabilidad. Así, se ha observado que el transporte de iones a través de la membrana no solamente depende de su tamaño, sino del contenido de agua que es el factor que condiciona el tamaño del poro. Teniendo en cuenta que el contenido de agua depende de la estructura molecular, pueden diseñarse membranas de diferente tamaño de poro y que, por tanto, permitan el paso selectivo de diferentes iones (Matsuyama, Teramoto y Urano, 1997).

3.11. Índice de Refracción

El índice de refracción de los hidrogeles depende de su composición química, del grado de hinchamiento y de la naturaleza del disolvente que produce el hinchamiento. Por ejemplo en lentes de hidrogel, el índice de refracción está directamente relacionado con su hidratación y suele ser usado para determinar la hidratación de estas lentes. Aunque el procedimiento gravimétrico es más exacto que el índice de refracción en la determinación de la hidratación de las lentes hidrogel, aquel es más elaborado porque requiere medir con exactitud los pesos de la lente en su estados hidratado y seco (Monobe, 1960).

3.12. Propiedades mecánicas

La resistencia mecánica representa la capacidad de un material para soportar la acción de una fuerza sin romperse y generalmente se caracteriza por el esfuerzo que induce dicha ruptura. (Infante, et. al., 2012). La respuesta de un material a la acción de una fuerza puede oscilar entre dos comportamientos extremos:

- Viscoso: Toda la fuerza aplicada al cuerpo lo deforma, y al dejar de actuar, permanece la deformación. La energía suministrada se pierde en forma de calor.
- Elástico: Una vez que cesa la aplicación de la fuerza desaparece la deformación inducida, recuperándose el trabajo correspondiente.

Entre ambos modelos ideales nos encontramos con el comportamiento real de los materiales (visco-elástico), que define la palabra plástico en términos mecánicos como combinación de ambos comportamientos, no pudiendo despreciarse una componente frente a otra, o debiendo considerarse ambas, en función de la naturaleza intrínseca del material, del nivel de tensión aplicada y de la temperatura.

Los sólidos tienen una estructura cristalina a nivel molecular y se denominan cristalinos mientras que los sólidos con estructura desordenada se denominan amorfos el termino fase condesada significa tanto sólido como líquido, fase fluida un líquido como un gas lo que se denomina normalmente un líquido podría considerarse como un gas muy denso, solo cuando se encuentra presentes ambas fases en el sistema existe una distinción clara entre los estados líquido y gaseoso, en un sistema fluido con una sola fase se define como liquido al fluido cuya temperatura se encuentra por debajo de la temperatura critica T y cuyo volumen molar es menor que V_{mc} (por la que su densidad es mayor que la densidad critica) si no cumple con estas dos condiciones el fluido se denomina un gas (Levine, 2004).

3.13. Biocompatibilidad

En el campo de los polímeros el término biocompatibilidad se refiere a dos aspectos diferentes pero que se encuentran directamente relacionados:

- La elevada tolerancia que han de mostrar los tejidos ante ese agente extraño, fundamentalmente cuando el polímero va a ser implantado.

La estabilidad química y, especialmente, física del material polimérico durante todo el tiempo en el que se encuentre en contacto con el organismo.

Desde que los hidrogeles se introdujeron en el campo de la biomedicina, ha quedado demostrado que poseen un gran potencial como biomateriales, debido a su buena biocompatibilidad. Esta característica se debe a que las propiedades físicas de los hidrogeles se asemejan a las de los tejidos vivos más que cualquier otra clase de biomateriales sintéticos, particularmente, en lo referente a su contenido en agua relativamente alto, su consistencia blanda y elástica y su baja tensión superficial.

3.14. Clasificación de hidrogeles

Los hidrogeles pueden clasificarse de varias formas dependiendo de qué características y propiedades particulares se tomen como referencia.

- 1) Con base en la naturaleza de los grupos laterales pueden clasificarse en neutros o iónicos (aniónicos, catiónicos, anfolíticos).
- 2) De acuerdo a sus características mecánicas y estructurales, se pueden clasificar en redes afines o redes fantasmas.
- 3) Dependiendo del método de preparación: red homopolimérica, copolimérica, multipolimérica, o red polimérica inter-penetrada.
- 4) En función de la estructura física de la red los hidrogeles pueden ser amorfos, semicristalinos, estructuras por enlaces o puentes de hidrógeno y agregados hidrocoloidales.

5) Los hidrogeles también se pueden clasificar en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen:

Hidrogeles físicos: presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables generalmente, las uniones son del tipo de van der Waals, muchos más débiles que las uniones covalentes, dan origen a las mallas no entrecruzadas (Infante, et. al., 2012).

Hidrogeles químicos: son aquellos en los que la red está formada a través de enlaces covalentes. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del hidrogel, dan lugar a las mallas entrecruzadas.

En el caso de mallas entrecruzadas, el entramado molecular está fijado por los nudos covalentes de la malla (Infante, et. al., 2012).

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

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

La apariencia externa que tiene un hidrogel depende de la proporción líquido / sólido.

En el caso de los polímeros entrecruzados, los geles mantienen su aspecto de sólidos elásticos. Pero en el caso de polímeros no entrecruzados, a medida que aumenta la proporción de líquido se va pasando desde dicho aspecto de sólido elástico al de líquido viscoso.

4. Factores que afectan al hinchamiento

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

Aquellos hidrogeles que contienen grupos hidrófilos en su estructura se hinchan en mayor grado que aquellos que contienen grupos hidrófobos, las cuales se colapsan en presencia de agua, minimizan su interacción con las moléculas de agua y dan como resultado hidrogeles mucho menos hinchados.

4.1. Hidrogeles sensibles al medio

Los hidrogeles a veces sufren cambios de volumen en respuesta a cambios en las condiciones externas. La red polimérica puede cambiar su volumen en respuesta a un cambio en el medio como la temperatura, composición del disolvente, campo eléctrico, luz, pH, presión, etc.

En particular la mayoría de los trabajos de investigación han estado centrados en el efecto del pH y la temperatura debido a la importancia de estas variables en sistemas fisiológicos, biológicos y químicos, ver Tabla No.1.

Tabla No.1. Ejemplos de posibles estímulos externos y posible respuesta de hidrogeles poliméricos.

Estimulo	Respuesta		
Δ(pH)	Superficie (se vuelve hidrófobo).		
Δ(agentes químicos o	Químicas o bioquímicas (estimula o inhibe las reacciones o		
bioquímicos)	los procesos de reconocimiento).		
Δ(tensión mecánica)	Propiedades mecánicas (se endurece o reblandece).		
Δ(campo eléctrico)	Eléctrica (genera señales, ocurre una reacción		
	electromagnética)		
Δ(radiación EM)	Óptica (se hace más transparente o más opaco, se colorea).		
Δ(disolventes o sales)	Permeabilidad (aumenta o disminuye acuosamente).		
Δ(temperatura)	Separación de fases (precipitación).		
	Forma (hinchamiento o deshinchamiento).		

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

4.1.1. Hidrogeles termosensibles.

En la última década se han sintetizado diferentes tipos de hidrogeles que son sensibles a los cambios de temperatura y pH. Se ha visto que la variación de cualquiera de estos dos parámetros provoca en el material cambios estructurales interesantes, fundamentalmente por su potencial aplicación en biomedicina.

La temperatura es uno de los parámetros más significativos que afectan al comportamiento de fases de los geles.

Un estudio ha demostrado la posibilidad de producir geles con una temperatura de transición concreta o incluso desarrollar geles con varias temperaturas de transición.

En un estudio realizado por Tanaka, observó la existencia de transiciones de fase en hidrogeles de poliacrilamida entrecruzados con *N,N* metilenbisacrilamida en mezclas binarias acetona-agua (Hernández et al.,2003). Cuando la calidad termodinámica de la mezcla disminuye al aumentar la composición de acetona se observa un deshinchamiento del hidrogel.

Esto se debe a que la acetona es un disolvente pobre que hace que los segmentos de la red polimérica prefieran interaccionar entre sí que con las moléculas de la mezcla binaria. La importancia de este hecho radica en que a veces un cambio infinitesimal de una variable intensiva del sistema puede producir un gran cambio en las propiedades extensivas del hidrogel originándose una transición en el sistema. Como ejemplo de algunas de las aplicaciones puede ser un sistema sensible a la glucosa que permite liberar insulina (Katime, 2004).

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

Entre las múltiples aplicaciones que se han diseñado, está la fabricación de sensores y manos artificiales. A partir de la combinación de dos polímeros diferentes se pueden lograr efectos muy interesantes. Por ejemplo, una barra formada por dos hidrogeles diferentes (poliacrilamida y PNIPA), en donde uno de ellos es sensible a la temperatura (la PNIPA) y el otro a un disolvente orgánico (acetona), se puede lograr que la barra de hidrogel se doble, por efecto de la temperatura, hasta formar un círculo. Un efecto similar se logra adicionando acetona.

También este comportamiento, sirve para fabricar sistemas inteligentes de liberación de fármacos. Estos sistemas dependen de la temperatura del paciente en los que se ha implantado el hidrogel. Cuando la temperatura corporal rebasa un determinado valor (aumento de la temperatura) el hidrogel libera el fármaco, que comienza a actuar para restaurar la temperatura del paciente. Una vez restablecida la temperatura corporal a valores normales, la salida del fármaco de la matriz polimérica, disminuye drásticamente o incluso se inhibe completamente debido a que el hidrogel recupera su volumen inicial.

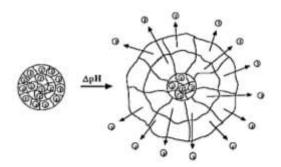
En definitiva, en estos sistemas la liberación del fármaco depende de la temperatura del sujeto en donde se implante el hidrogel (Escobar et al., 2003).

4.1.2. Hidrogeles sensibles a los cambios de pH.

Si un hidrogel contiene grupos ionizables, es un hidrogel sensible al pH, dado que la ionización está determinada por el pH en términos de ionización de equilibrio. La variación del pH del medio de hinchamiento induce cambios en el grado de ionización de los electrolitos y, por tanto, un cambio en el grado de hinchamiento del hidrogel (Katime y Rodríguez, 2003).

Por el contrario, si el hidrogel no posee ningún grupo funcional ionizable el pH no tiene ningún efecto sobre su hinchamiento. El pH afecta a algunos hidrogeles de forma similar que la temperatura. Este tipo de comportamiento se muestra en la Figura No.1, como puede verse, una determinada variación del pH del medio hace que el hidrogel se hinche, lo que conlleva un aumento del tamaño de los poros de la red polimérica, facilitando la migración de las moléculas de fármaco hacia el exterior del hidrogel (liberación).

Figura No.1 Representación esquemática del efecto del pH en un hidrogel conteniendo un fármaco



Cuando grupos funcionales se ionizan se genera una presión osmótica de hinchamiento dentro del hidrogel, pero cuando los grupos ionizados se desprotonan la presión osmótica de hinchamiento desaparece y el hidrogel colapsa. El proceso de ionización y desionización influye decisivamente en la cinética del proceso global de hinchamiento o colapso (Katime, 2004).

La hidrofilia de estos hidrogeles es debido a los grupos funcionales presentes, en la Tabla No.2 se muestran algunos grupos funcionales que son sensibles a los cambios de pH del medio dependiendo de la existencia y número de estos grupos en la estructura molecular de los monómeros que componen el hidrogel, se observará un mayor o menor hinchamiento del mismo.

Tabla No.2 Grupos funcionales sensibles al pH en hidrogeles.

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

4.1.3. Efecto de las sales en el hinchamiento

La presencia de sales en el medio en el que se encuentre un hidrogel influye considerablemente en su hinchamiento, dependiendo del tipo de sal que se trate. En general se observa que un hidrogel se deshincha cuando:

- La actividad del agua disminuye (todos los hidrogeles)
- El hidrogel pierde grupos ionizables
- Los grupos iónicos del hidrogel se apantallan
- Se forman enlaces iónicos entre el hidrogel e iones polivalentes

Por otra, se observa un hinchamiento en el hidrogel si se impide la formación de enlaces intermoleculares entre los grupos iónicos del hidrogel y los iones del medio.

4.1.4. Hidrogeles sensibles a la luz

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

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

4.1.5. Hidrogeles sensibles al campo eléctrico

En un estudio se observó que la intensidad de la corriente eléctrica y la composición del hidrogel influían en el mecanismo de liberación de un fármaco. El efecto más importante parece ser la migración y redistribución de los contraiones e iones añadidos dentro del hidrogel.

5. Síntesis de hidrogeles

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

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

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

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

Existen varios métodos de preparar hidrogeles entrecruzados como son:

5.1. Entrecruzamiento por radiación

Esta reacción utiliza la emisión de electrones, rayos gamma, rayos X o luz ultravioleta para excitar el polímero y producir la estructura entrecruzada.

5.2. Reacción química:

Este método es una reacción de copolimerización y entrecruzamiento entre uno o más monómeros y un monómero multifuncional el cual está presente en muy pequeñas cantidades, este último se denomina agente entrecruzante y presenta una masa molecular pequeña, se une a cadenas de peso molecular grande a través de sus grupos multifuncionales.

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

El entrecruzamiento covalente puede obtenerse por una variedad de técnicas:

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

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

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

5.3. Redes Interpenetradas (IPN)

En las últimas décadas la formación o síntesis de las redes interpenetradas (IPN) surgieron como un nuevo campo de investigación en un esfuerzo por mejorar las propiedades de los materiales existentes, el término IPN de adopto para describir a la técnica que permite combinar dos polímeros con alta compatibilidad entre ellos los polímeros entrecruzados I y II, forman redes que pueden visualizarse como si fueran interpenetradas y continuas por todas partes (Asbrubal, 2006). También se refiere a las IPN como la combinación de dos o más polímeros reticulados o redes poliméricas que se mantienen unidas por los enredos permanentes que poseen (Rojas, Ramírez, Prin, Torres, Bejarano, Villarroel, Rojas, Murillo y Katime, 2010).

Una analogía interesante que permite comprender la forma de las IPN es dada por Gamow (Asbrubal, 2006): Dos gusanos comen en túneles independientes en una manzana. Cada gusano puede cruzar su propio camino pero no el de su vecino. Si los túneles así formados son considerados cadenas poliméricas, entonces uno tiene un IPN (Asbrubal, 2006).

La síntesis de las redes (IPN) se obtienen mediante el hinchamiento de un polímero entrecruzado (I) con un segundo monómero, (II) junto con agentes activadores y entrecruzantes, mediante la polimerización in situ del monómero (II). Como ocurre con otro tipo de polimezclas, los componentes I y II que formaran las IPN deben ser polímeros químicamente compatible si no fuera el caso generalmente la incompatibilidad entre ellos generara un grado de separación de fases, de ahí que es importante la compatibilidad química los dos monómeros utilizados ya que esto asegurara que permanezcan mezclados además que las redes poliméricas interpenetradas IPN permiten la posibilidad de combinar las propiedades de los monómeros empleados (Asbrubal, 2006).

Existen varios tipos de materiales IPN que difieren principalmente en el tipo y número de puntos de entrecruzamiento. Un sistema lleno-IPN no covalente es aquel en que cada uno de los polímeros del sistema están independientemente entrecruzados.

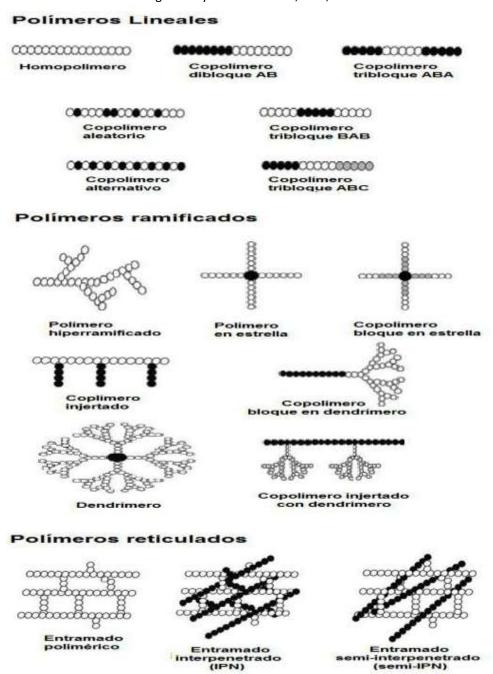
Existe una gran variedad de polímeros con grupos funcionales para enlace hidrógeno con la fase inorgánica creando una interface entre los materiales orgánico e inorgánico. Los híbridos orgánico-inorgánicos son considerablemente atractivos debido a que presentan propiedades como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad y durabilidad (Carillo, Osuna y Valdés 2009).

Las diferentes características entre los materiales en red y un polímero convencional es la estructura molecular, ver en la Figura No. 2. Estas estructuras puede ser el resultado de la

unión covalente de moléculas o de una asociación simple de moléculas, pero cualquiera que sea la que esté presente, las propiedades son fuertemente influenciadas por la formación de la red.

Conforme la red se forma es fuertemente influenciada por el método y las condiciones de preparación. Así, se tiene que, en comparación con los polímeros lineales, las propiedades de la red polimérica final están mucho más influenciadas por las variables de preparación, y por la forma como las cadenas poliméricas se conectan entre sí, que por las estructuras químicas de las cadenas poliméricas individuales (Asbrubal, 2006).

Figura No.2 Diferentes arquitecturas de polímeros más usuales L.Y. Qiu, Y.H. Bae. Polymer architecture and drug delivery. Pharm. Res. 23, 1-30, 2006.



5.4. Redes poliméricas semi-interpenetradas (semi-IPN)

Una subclase de las (IPN) son las redes poliméricas semi-interpenetradas (Semi-IPN). Estas se pueden definir como un copolímero de injerto en el cual uno de los polímeros está entrecruzado y el otro esencialmente es lineal, también se le refiere como una técnica de formación de una red polimérica (semi-IPN) en la cual se mezclan dos polímeros, uno entrecruzado y el otro lineal, mediante el mutuo enredamiento de sus redes sin uniones químicas entre ellos (Asbrubal, 2006).

Muchos sistemas relacionados contienen uno o ambos polímeros en forma de red de acuerdo con la definición dada arriba, un copolímero de injerto puede considerarse como una forma límite con ninguno de los polímeros entrecruzados. Así, en los copolímeros de injerto, la cadena principal es generalmente el polímero I y las cadenas laterales comprenden el polímero II.

La síntesis de las redes semi-IPN están constituidas por una mezcla de polímeros donde uno de ello es entrecruzado en la presencia de un polímero lineal y los polímeros empleados pueden ser compuestos orgánicos e inorgánicos lo que enriquece las propiedades al combinar ambos materiales.

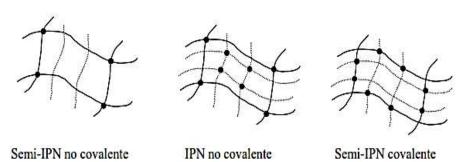
En la sub-clase de las IPN, se clasifica en dos, a los sistemas Semi-IPN (uno el inverso del otro) en:

- Las semi-IPN de primera clase, con el polímero I (primer polímero sintetizado) en forma de red y el polímero II (segundo polímero sintetizado) lineal.
- Las semi-IPN de segunda clase, con el polímero I lineal y el polímero II entrecruzado.

Y se diferencia de las redes semi- IPN en arquitectura de las IPN debido principalmente al número y tipo de entrecruzamientos que existen en cada uno ver Figura No.3, así:

- Un sistema semi-IPN no covalente es aquél en el cual solamente uno de los sistemas poliméricos está entrecruzado.
- Un sistema IPN no covalente es aquél en el cual los dos polímeros, por, están entrecruzados independientemente.
- Un sistema semi-IPN covalente contiene dos sistemas poliméricos separados que están entrecruzados para formar una red polimérica simple.

Figura No.3 Redes poliméricas interpenetradas (IPN)



Como se observa en la imagen anterior el Semi-IPN covalente es similar a un IPN no covalente debido a que uno de los sistemas poliméricos puede estar entrecruzado sin formar red con el segundo sistema lineal; sin embargo, los dos sistemas tienden a estar interconectados, las semi-IPN covalentes son desarrollados usando compuestos orgánicos e inorgánicos.

El problema con los sistemas no covalentes, y a veces también con los sistemas covalentes, es la carencia de una interface efectiva. Este problema podría ser el resultado de diversos factores incluyendo fenómenos de energía superficial y falta de interacciones moleculares entre las fases.

6. APLICACIONES

6.1. Los Hidrogeles como superabsorbentes

Los hidrogeles superabsorbentes han comenzado a jugar un papel muy importante en cuanto a aplicaciones a partir de 1978, cuando se comenzó a utilizar en Japón, como absorbentes de fluidos corporales y en productos para la higiene personal, primero en compresas para mujeres y, más tarde, en pañales para bebés y personas adultas afectadas de problemas de incontinencia urinaria. Su empleo se introdujo posteriormente en Europa (Alemania y Francia fueron los primeros países en utilizar este tipo de material) en la década de los ochenta y desde entonces, el consumo de los hidrogeles superabsorbentes ha ido creciendo de forma continua.

La demanda actual de este tipo de material se ha incrementado de forma espectacular, de manera que el consumo en 1998 era de más de 350.000 toneladas y se espera que esta demanda siga aumentando en los próximos años (Hernández, Peralta y Gutiérrez, 2007).

6.2. En la liberación de fármacos

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

Mediante este tipo de polimerización es posible sintetizar nanopartículas de polímeros hidrófilos con tamaños comprendidos entre 10 y 100 nm (denominados "microhidrogeles"), dependiendo de las condiciones de polimerización.

La mayor parte de los trabajos publicados corresponden a la síntesis, por polimerización en microemulsión inversa, de nanopartículas de poliacrilamida estabilizadas con el tensioactivo aniónico Aerosol OT (AOT = Sulfosuccianato de bis 2-etilhexil sodio). También se han publicado trabajos en los que se copolimeriza acrilamida con monómeros más hidrófilos como, por ejemplo, el ácido acrílico o el acrilato sódico. Este aspecto es importante debido a

que el intervalo de temperatura de colapsamiento de los hidrogeles termosensibles como, por ejemplo, la poli(N-isopropilacrilamida) se puede modificar mediante la incorporación de otro monómero más hidrófilo.

Entre los polímeros, los hidrogeles han mostrado muy buenas propiedades para ser cargados con medicamentos, por ser biocompatibles(Lozinski, 1998 y Sánchez, 2007) y presentar propiedades de hinchamiento en medio acuoso(Escobar, 2003; Hamidi, 2008 y Katime 2004).

La propiedad de absorción desorción de los hidrogeles es reversible en disolventes. A demás que son también aprovechados como materiales óptimos, debido a que su porosidad puede ser controlada, se emplea para controlar la liberación de fármacos y es por ello que los hidrogeles se consideran como sistemas eficientes de liberación controlada de fármacos (Luzardo et al., 2003 y Rojas et al., 2010).

Esta característica importante de manejar el hinchamiento-deshinchamiento de estos materiales según el medio circundante, además de su gran retención de agua, lo cual los hace biocompatibles, permite a los hidrogeles ser buenos candidatos para utilizarlos en sistemas de liberación de drogas controlada por estímulos (Rojas, Ramírez, Aguilera, Prin y Torres, 2006).

6.3. Tratamiento de Aguas

Sin embargo, su potencial aplicación como herramienta en la descontaminación de aguas residuales, está siendo activamente investigada en la actualidad (Bejarano, 2007).

Recientemente (Katime⁷ 2004) ha investigado la posibilidad de eliminación de cationes metálicos presentes en las aguas residuales empleando hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos.

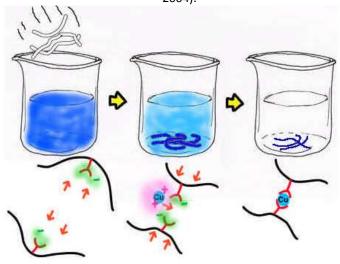
En este estudio, se han sintetizando hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos (derivados de acrilamida y ácido acrílico) y poli(ácido acrílico-coácido itacónico), han encontrado que para un mismo hidrogel el proceso de captura de los distintos cationes modifica considerablemente su morfología. Se han investigado hasta el momento cationes como el Cu²⁺, Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, etc. Así mismo, están estudiando las condiciones necesarias para la desorción selectiva de los cationes capturados (Katime⁻ 2004). A diferencia de los hidrogeles polielectrolíticos, los no-iónicos son generalmente insensibles a la composición iónica del medio.

Por su parte, se han sintetizado distintos adsorbentes basados en polímeros de origen natural como el alginato sódico y el quitosano, determinando también la capacidad de adsorción de diferentes iones metálicos tales como, el Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺y Co²⁺ reportando que la absorción de los iones es selectiva, optimizándose un polímero específico en cada caso.

Con la finalidad de absorber cationes contaminantes desechados por la industria de teñidos, se pueden utilizar los hidrogeles como materiales que actúen como esponjas y puedan recoger selectivamente los metales presentes en aguas residuales, ayudando a contribuir a la recuperación paulatina de las grandes masas de aguas servidas, esperando que éstas puedan ser otra vez aptas para el consumo humano o uso industrial (Bejarano,. 2007).

Un posible mecanismo de la incorporación de los cationes a la estructura molecular del hidrogel se observa en la Figura No.4, al disolver cierta cantidad de sal de cobre, se obtiene una solución con coloración característica en azul, al agregar el hidrogel en la misma este se hincha después de un tiempo, sus redes poliméricas pueden absorber los iones de Cu²⁺, el hidrogel obtiene una coloración azul de manera que la solución comienza a perder su color azul intenso a medida que el hidrogel absorbe la máxima cantidad de iones de Cu²⁺ la solución ahora translucida ha perdido el cobre disuelto y es atrapado en la red polimérica del hidrogel.

Figura No.4. Ejemplo del posible mecanismo de captura y eliminación de iones Cu²⁺ con hidrogeles (Katime, 2004).



6.4. Biomedicina

Desde hace algunos años los hidrogeles están siendo muy utilizados en el campo de la biomedicina, en la fabricación de implantes como cartílagos material para lentes de contacto blandos y algunas prótesis como implantes de senos (Cuggino, 2008). Dentro de las aplicaciones más importantes se encuentran liberación controlada de drogas y la ingeniería de tejidos, esta última mantiene una tendencia a la utilización de soportes a partir de hidrogeles poliméricos para la reparación y regeneración de una gran variedad de tejidos y órganos (Sánchez et al., 2007)..

Prótesis en tejidos: Las propiedades físicas de los hidrogeles permiten su empleo en prótesis de tejidos blandos. En implantes cerebrales, se han utilizado diferentes hidrogeles que actúan como sustrato para la cura y crecimiento de tejidos, así como en el encapsulamiento, trasplante y liberación de células y en la regeneración de axones. En la reproducción de tejido cartilaginoso, en cirugía reconstructiva de la aurícula, se han empleado hidrogeles de alginato y colágeno, obteniéndose cartílagos muy parecidos a los naturales. El poli(HEMA) ha sido utilizado en prótesis de senos presentando ventajas sobre los tejidos grasos que tienden a reabsorberse, y otros materiales sintéticos como las siliconas, ya que los hidrogeles son permeables a los fluidos corporales. Los hidrogeles de poli(alcohol vinílico) y los interpenetrados (IPN), reforzados o no, presentan mejores propiedades mecánicas y se han estudiado como posibles sustitutos de los tendones, ligamentos y discos intervertebrales.

Prótesis de conductos humanos: Los hidrogeles se han empleado también en prótesis de uréter, conductos biliares y esófago.

Otros usos biomédicos se llevan a cabo en :

Revestimiento de suturas: Los hidrogeles no poseen las propiedades mecánicas adecuadas para emplearlos en suturas quirúrgicas, sin embargo, su biocompatibilidad ha permitido su empleo como revestimiento de las suturas. Los beneficios de este revestimiento se manifiestan en un mayor crecimiento de las células y en la eliminación de algunos efectos nocivos que producen las suturas tradicionales.

Cirugía: Los hidrogeles se han empleado cuando se produce un desprendimiento de retina, cirugía de córnea y corrección de glaucomas.

También se han empleado hidrogeles de hialuronato de sodio en cirugía pélvica y abdominal.

Por último, podemos resaltar el uso de hidrogeles de gelatina y poli(ácido glutámico) como sellantes de los agujeros de aire que comúnmente aparecen en operaciones de tórax y de pulmón.

Hemodiálisis: La hemodiálisis es una técnica terapéutica que permite la eliminación de toxinas de la sangre en los enfermos de riñón. Aunque en esta técnica se utilizan membranas de celulosa regenerada, se han ensayado membranas que presentan permeabilidad selectiva, basadas en polímeros y copolímeros de PHEMA, N-vinilpirrolidona, ácido acrílico y acrilonitrilo.

6.5. En la agricultura y ecología

Algunos hidrogeles como los polímeros de cristales secos pequeños se emplean como súper esponjas, algunos de ellos pueden ser almidones, poliacrilatos o poliacrilamidas que absorben los líquidos (Grupo industrial bellavista 2003). Los cristales de hidrogel absorben agua cientos de veces su peso y la proporciona paulatinamente a las raíces de todo tipo de plantas. El producto mejora las características del suelo, como son la retención y disponibilidad de agua, la aireación y la descompactación. Su aplicación en la agricultura, invernaderos y viveros, el sector puede reducir el uso de agua hasta en más del 50%, se incrementa el rendimiento, el crecimiento y la sobre vivencia de las plantas (Acua-gel, 2003; Kazanskii y Dubroskii, 1991).

6.6. Otras Aplicaciones

Actualmente las aplicaciones de los hidrogeles sintéticos incluyen además: materiales superabsorbentes para pañales y toallas femeninas, materiales para separación en química analítica (columnas de permeación en gel y electroforesis) materiales intermediarios para la preparación de polímeros elásticos adhesivos, desintoxicantes sanguíneos, geles para electroforesis y biocidas(Cuggino, 2008).

Además la empresa SunTek Corporation (USA) ha desarrollado "ventanas inteligentes" que se vuelven opacas cuando alcanzan una determinada temperatura y que se utilizan, por ejemplo, como pantallas solares autoregulables en claraboyas e invernaderos. También se

están diseñando espejos inteligentes basados en dispositivos electrocrómicos, que pronto se emplearán en los espejos retrovisores de los coches.

Desde el punto de vista de la ingeniería química una de las aplicaciones más importantes está en la utilización de los hidrogeles en los procesos de separación. Para la utilización de hidrogeles en procesos de concentración de disoluciones se han propuesto varios esquemas diferentes. Flodin et al. (1960), Vartak et al. (1983) y Anderson (1979) han propuesto la utilización de los hidrogeles para separar macromoléculas. De acuerdo con el método propuesto, el hidrogel se añade a la disolución que se quiere concentrar; se deja que el hidrogel absorba el disolvente y otras especies de bajo peso molecular y se retira después de la disolución. La concentración de los solutos de interés se consigue mediante la eliminación de disolvente de la disolución a concentrar. Freitas y Cusler (1987b) y Cussler et al. (1984) propusieron la utilización de hidrogeles hidrófilos reversibles como una alternativa a la ultrafiltración. Estos hidrogeles presentan la ventaja adicional que pueden regenerarse para posteriores utilizaciones (Cuggino, 2008).

7. DESARROLLO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1. Materiales y Equipo

Tabla No.3 Materiales y reactivos empleados en el procedimiento experimental

Material	Reactivos	Equipo
Matraz de bola 20/24	Ácido Acrílico (AA) 99%	Balanza analítica SAUTER e 1mg /0.1mg
de 100mL KIMAX	N,N-Metilenbisacrilamida (MBA) 99%	Espectrofotómetro de FTIR PERKIN
Refrigerante 20/24	Hidróxido de Sodio (NaOH) 98.6%	ELMER FT-IR Spectrometer, Spectrum
KIMAX	Alginato de Sodio (NaAlg) 99%	RXI
Agitador Magnético	Polivinilpirrolidona (PVP)	Calorímetro STAR System SW-1100
Barra Magnética	Persulfato de Amonio (APS) 99%	Marca Mettler Toledo
Agitador de Vidrio	Agua Destilada (H ₂ O)	
Vidrio de Reloj KIMAX	Cloruro de Sodio (NaCl) 99.5%	
Parrilla	Cloruro de Calcio (CaCl₂) 97.9%	
Embudo de Vidrio	Nitrato de Amonio (NH ₄ NO ₃) 71%	
KIMAX	Ácido Acético (CH₃COOH) 99.7%	
Papel Filtro	Acetato de Sodio (NaC ₂ H ₃ O ₂ .3H ₂ O) 99%	
Termómetro	Fosfato Disódico (Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O) 99.9%	
Pizas de 3 dedos	Fosfato Diácido de Potasio (KH ₂ PO ₄)	
Soporte universal	99.9%	
Tubo de Acero	Sigma-Aldrich Chemical Company Inc.	

7.2 Procedimiento Experimental

Se disuelve en agua destilada el NaAlg y PVP (las cantidades empleadas se indican en la Tabla No. 2) en un matraz de 100 mL el sistema se mantiene a reflujo y agitación constante durante 30 min a una temperatura de 60°C. Posteriormente se agrega APS en solución y se deja durante 10 minutos hasta aumentar la temperatura gradualmente a 70°C, se incorpora el AA el MBA y el NaOH manteniendo la temperatura en 70°C durante 3 horas hasta obtener un consistencia pegajosa, se deja secar en baño maría a una temperatura de 60°C hasta obtener una consistencia solida de peso constante. Se realizan pruebas de hinchamiento en H₂O destilada, en disoluciones a diferente concentración de NaCl y CaCl₂, así como también en diferentes soluciones amortiguadores a distintos intervalos de pH (ver anexo 10.8). Posteriormente se someten las muestras a los análisis de FTIR, DSC, TGA.

Para determinar el grado de hinchamiento de los hidrogeles, se mide gravimétricamente pesando el hidrogel en seco y posteriormente 24 horas aproximadamente y en algunos casos solo hasta alcanzar el tiempo de máximo hinchamiento se pesa el hidrogel hinchando en el líquido prueba: NaCl, CaCl₂, y en soluciones amortiguadoras de pH 10, 7.0 y 4.0 correspondientes a las soluciones de (NH₄⁺/NH₃), (KH₂PO₄/Na₂HPO₄7H₂O) y (CH₃COOH/CH₃COO⁻). Las medidas se realizan a temperatura ambiente (25ºC). Posteriormente, con estos datos se calculan el porcentaje de hinchamiento mediante la Ecuación No.3.

$$Q_{eq} = \frac{W_s - W_d}{W_d} x 100$$

Ecuación No.3 Porcentaje de hinchamiento en el hidrogel (Becerra et al2009)

Donde Q_{eq} es la absorción de agua al equilibrio calculada en gramos de agua por gramo de muestra hidrogel, W_d y W_s son pesos de la muestra seca y muestra hinchada, respectivamente.

7.3 Síntesis

Para la síntesis se utilizó alginato de sodio (NaAlg) de origen natural que se encuentra en las algas marinas, también se empleó la polivinilpirrolidona (PVP) de peso molecular Mr=20000, se usó como entrecruzante la N,N-metilbisacrilamida, como iniciador al persulfato de amonio (APS), así también se utilizó el ácido acrílico (AA) el cual se neutralizo con NaOH ver mecanismo de reacción Figura No.5, se realiza la reaccion en dos medios diferentes de presión en presencia de oxígeno y en presencia de nitrógeno, para lo cual se sintetizaron 4 hidrogeles variando las cantidades de composición de los monómeros y entrecruzante ver la Tabla No.4.

Tabla No.4 Cantidades en g y mL de los reactivos empleados para las 4 diferentes composiciones en los hidrogeles.

Composición de Hidrogeles				
Reactivos	Hidrogel No. 1	Hidrogel No. 2	Hidrogel No. 3	Hidrogel No. 4
NaAlg (g)	0.3	0.4	0.25	0.4
PVP (g)	0.2	0.3	0.3	0.3
APS (g/mL)	0.2/3	0.3/3.5	0.15/4	0.3/5
NaOH (g/mL)	0.8/10	0.8/10	0.8/10	0.8/10
AA (mL)	1	1	0.9	0.9
MBA (g)	0.2	0.3	0.15	0.25
H2O (mL)	5	5	5	5

7.4 Método de síntesis en medio de presión de oxígeno y nitrógeno

Para la síntesis se colocó las cantidades de reactivos como lo indica la Tabla No.2 de composición de los hidrogeles y se siguió el procedimiento experimental. Para sintetizar los hidrogeles 1, 2, 3 y 4 bajo dos medios de presión diferente.

- 1) En presencia de Oxigeno: Se montó el sistema en reflujo con las condiciones de medio de presión normal de aire y en presencia de oxigeno se llevó acabo la reacción y el proceso de síntesis, se designaron a los hidrogeles sintetizados como: O1, O2, O3 y O4 correspondiente a O (oxigeno) y 1 (composición de hidrogel 1).
- 2) En presencia de Nitrógeno: Se colocó el sistema de reflujo y se purgo una vez, se agregó los reactivos siguiendo el procedimiento experimental y se realizó nuevamente una purga para asegurar el sistema de atmosfera inerte con ayuda de globos y septos para sellar bien el sistema de reflujo, se fueron agregando los reactivos restantes así como las demás purgas y manteniendo el medio de presión en presencia de nitrógeno durante la síntesis, se sintetizaron los hidrogeles y se designaron como: N1, N2, N3 y N4 corresponden a N (nitrógeno) y 1 (composición de hidrogel 1).

Figura No.5. Propuesta de estructura y reacción en la síntesis del hidrogel de NaAlg y PVP.

El APS se descompone al incrementar la temperatura en la reacción formando radicales de sulfato que interactúan con el NaALg atacando los grupos OH para formar radicales que ramifican con el AA durante el proceso de propagación la red polimérica se forma cuando reaccionan con los vinilos terminales del MBA, la PVP (morado) forma cadenas lineales con MBA y se inter-penetra con la red de NaAlg (verde) y sus ramificaciones AA (azul) a partir de interacciones de hidrogeno.

7.5 Pruebas con NaCl

Nota: para todas las pruebas realizadas se consideró solo fragmentos de peso igual en seco debido a la dureza de los hidrogeles sintetizados.

Para esta prueba se preparó una solución de concentración 3M de NaCl (sal de mesa) y de ella se tomó 9 sistemas para probar los 8 hidrogeles usando concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3M,(anexo 10.8.1) se tomaron 9 muestras de cada hidrogel sintetizado, para cada muestra de hidrogel se registró su peso en seco, y se colocó con 10mL de la solución a la concentración requerida de NaCl después de 24 horas de sumergido el hidrogel en la solución se procedió a filtrar por gravedad el hidrogel esperando 5 minutos para filtrar completamente el líquido, el hidrogel se pesó nuevamente para registrar su peso en húmedo ver los resultados en la Tabla No.6 y 7.

7.6 Pruebas con CaCl₂

En esta prueba se realizó algo muy similar a la de NaCl, se utilizó CaCl₂, y se preparó una solución de 1M a partir de ella se prepararon los 3 sistemas para probarlo los 8 hidrogeles, se usó H₂O destilada para las disoluciones (anexo 10.8.2), las concentraciones fueron 0.2, 0.5 y

1.0M, se tomaron 3 muestras de cada hidrogel sintetizado, se pesó el hidrogel en seco y registro cada uno, se sumergieron las muestras de hidrogel seco en 5mL de la solución a diferentes concentraciones de CaCl₂, después de 24 horas, se filtró por gravedad cada hidrogel con finalidad de retirar toda la solución, se esperó cerca de 5 minutos y se registró el peso en húmedo ver los resultados en la Tabla No.8 y 9.

7.7 Pruebas con H₂O

En esta prueba se tomó tres muestras de hidrogel en seco de cada uno de los 8 hidrogeles sintetizados N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4, se tomó registro de su peso en seco y se sumergió en 5mL de agua destilada cada hidrogel, se dejó transcurrir 24 horas, posteriormente se filtró por gravedad cada hidrogel se esperó 5 min hasta eliminar el líquido excedente y se procedió a tomar registro del peso de cada hidrogel húmedo ver los resultados en la Tabla No.10 y 11.

7.8 Pruebas de temperatura

Para esta prueba se tomaron 2 muestras de cada hidrogel sintetizado, se tomó registro del peso en seco del hidrogel, se agregó agua destilada en un tubo metálico que se fabricó especialmente para esta prueba, se colocó un termómetro y se cerró el sistema, se puso en un baño maría en aceite, y se calentó con ayuda de una parrilla, se probaron dos temperaturas entre 100°C y 150°C también (se probaron cualitativamente temperaturas por arriba de 150 pero los hidrogeles se descomponen), se alcanza la temperatura requiera de media a una hora, en los primero 100°C se sacó el tubo del baño maría y se dejó que la temperatura descendiera gradualmente, hasta alcanzar la temperatura ambiente, se destapo el tubo y se filtró por gravedad, una vez retirado todo el líquido se esperó 5 minutos y se procedió a pesar y registrar el peso en húmedo de cada hidrogel ver los resultados en la Tabla No.12 y 13.

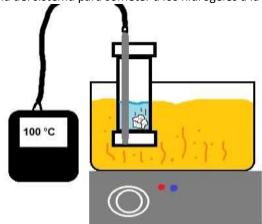


Figura No.6 Esquema del sistema para someter a los hidrogeles a la prueba de temperatura.

7.9 Prueba utilización de los xerogeles

Para esta prueba se tomó una muestra de cada uno de los hidrogeles sintetizados N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 en su forma de xerogel (forma no hidrata del hidrogel), se registró

el peso en seco, posteriormente se sumergió a cada xerogel en un recipiente con 5mL de agua destilada, después 24 horas se filtró por gravedad cada hidrogel retirado el líquido y se dejó reposar 5 minutos y se procedió a registrar su peso en húmedo, una vez hecho esto se dejó reposar el hidrogel sobre un recipiente cerca de 42 horas para recuperar el xerogel, hecho esto se procedió a repetir todo el procedimiento anterior hasta cumplir 3 ciclos de usos del xerogel a temperatura de 25°C ver los resultados en la Tabla No.14 y 15.

7.10 Pruebas de tiempo máximo de hinchamiento

Se tomó una muestra de cada hidrogel sintetizado N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 se registró el peso en seco de cada uno y se colocó en 5mL de agua destilada con ayuda de un cronometro se midió el tiempo de inicio del hidrogel en contacto con el líquido, transcurrida la primera hora se filtró por gravedad el exceso del líquido una vez retirado todo el líquido se esperó 5 minutos para tomar registro del peso en húmedo del hidrogel, se devolvió al recipiente con los 5mL de agua destilada y se continuo midiendo el tiempo cada hora hasta 6 horas haciendo el procedimiento ya descrito para todos los hidrogeles mencionados a temperatura de 25°C ver los resultados en la Tabla No.16 y 17.

7.11 Pruebas a pH diferentes

Para la prueba de pH se prepararon y utilizaron 3 soluciones buffer de pH 10, 7 y 4 usando amonio/amoniaco, fosfatos y ácido acético/acetato, se tomaron 3 muestras de cada uno de los ocho hidrogeles sintetizados N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4, se tomó registro del peso del hidrogel y se sumergió cada uno en 5mL de cada solución buffer, se dejó 24 horas y después de ese tiempo se filtró por gravedad, una vez retirado todo el líquido se dejó reposar 5 minutos para eliminar cualquier exceso de líquido, se procedió a pesar y registrar el peso en húmedo del hidrogel a temperatura de 25°C ver los resultados en la Tabla No.18 y 19.

7.12 Caracterización por FTIR TG y DSC

Para realizar el estudio de caracterización se empleó la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se tomó muestras los hidrogeles sintetizados O2, O3, N2, N3 y N4 (que obtuvieron buen resultado en las pruebas anteriores). En el análisis térmico para la termogravimetria (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) se tomó muestras de los hidrogeles O3 y N4 (los más sobresalientes en las pruebas realizadas) y junto con las demás muestras se pulverizo cada una y se colocaron en viales con su respectiva etiqueta para el posterior análisis realizado en el laboratorio de IR, UV-Vis USAI.

8 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.1 En solución de NaCl

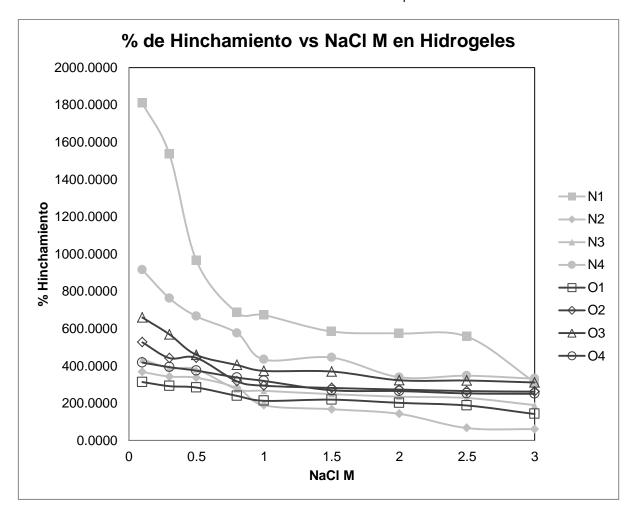
Tabla No.6 Resultado de pesos seco, peso húmedo e hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en solución a diferentes concentraciones molar de NaCl.

		Hidrogel O	1		Hidrogel O	2		Hidrogel O	3		Hidrogel C	04
NaCl M	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
0.1	0.0176	0.0728	3.1364	0.0616	0.3860	5.2662	0.0122	0.0927	6.5984	0.0222	0.1150	4.1802
0.3	0.1064	0.4165	2.9145	0.0284	0.1540	4.4225	0.0218	0.1459	5.6927	0.0078	0.0385	3.9359
0.5	0.0504	0.1936	2.8413	0.0160	0.0869	4.4313	0.0100	0.0559	4.5900	0.0350	0.1661	3.7457
0.8	0.1185	0.4021	2.3932	0.0201	0.0839	3.1741	0.0243	0.1227	4.0494	0.0411	0.1799	3.3771
1	0.0550	0.1721	2.1291	0.0181	0.0713	2.9392	0.0270	0.1278	3.7333	0.0297	0.1246	3.1953
1.5	0.0800	0.2554	2.1925	0.0260	0.0993	2.8192	0.0477	0.2242	3.7002	0.0283	0.1046	2.6961
2	0.0348	0.1051	2.0201	0.0075	0.0280	2.7333	0.0481	0.2036	3.2328	0.0230	0.0840	2.6522
2.5	0.0188	0.0541	1.8777	0.0089	0.0325	2.6517	0.0248	0.1046	3.2177	0.0097	0.0342	2.5258
3	0.0135	0.0327	1.4222	0.0098	0.0355	2.6224	0.0273	0.1123	3.1136	0.0611	0.2141	2.5041
		Hidrogel N	1		Hidrogel N	2		Hidrogel N	3		Hidrogel N	14
NaCl M	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
0.1	0.0134	0.2558	18.0896	0.0129	0.0603	3.6744	0.0114	0.0610	4.3509	0.0463	0.4700	9.1512
0.3	0.0155	0.2535	15.3548	0.0313	0.1386	3.4281	0.0238	0.1163	3.8866	0.0245	0.2115	7.6327
0.5	0.0238	0.2533	9.6429	0.0148	0.0646	3.3649	0.0140	0.0675	3.8214	0.0156	0.1195	6.6603
0.8	0.0324	0.2548	6.8642	0.0103	0.0393	2.8155	0.0080	0.0300	2.7500	0.0271	0.1832	5.7601
1	0.0333	0.2573	6.7267	0.0090	0.0260	1.8889	0.0123	0.0451	2.6667	0.0182	0.0972	4.3407
1.5	0.0375	0.2568	5.8480	0.0185	0.0495	1.6757	0.0172	0.0600	2.4884	0.0282	0.1536	4.4468
2	0.0385	0.2595	5.7403	0.0070	0.0170	1.4286	0.0105	0.0352	2.3524	0.0226	0.0993	3.3938
2.5	0.0397	0.2609	5.5718	0.0033	0.0055	0.6667	0.0103	0.0338	2.2816	0.0126	0.0564	3.4762
3	0.0636	0.2630	3.1352	0.0059	0.0095	0.6102	0.0080	0.0232	1.9000	0.0216	0.0932	3.3148

Tabla No.7 Porcentajes de hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en solución a diferentes concentraciones molar de NaCl.

NaCl M		Porcentaje de Hinchamiento													
NaCi ivi	Hidrogel O1	Hidrogel O2	Hidrogel O3	Hidrogel O4	Hidrogel N1	Hidrogel N2	Hidrogel N3	Hidrogel N4							
0.1	313.6364	526.6234	659.8361	418.0180	1808.9552	367.4419	435.0877	915.1188							
0.3	291.4474	442.2535	569.2661	393.5897	1535.4839	342.8115	388.6555	763.2653							
0.5	284.1270	443.1250	459.0000	374.5714	964.2857	336.4865	382.1429	666.0256							
0.8	239.3249	317.4129	404.9383	337.7129	686.4198	281.5534	275.0000	576.0148							
1	212.9091	293.9227	373.3333	319.5286	672.6727	188.8889	266.6667	434.0659							
1.5	219.2500	281.9231	370.0210	269.6113	584.8000	167.5676	248.8372	444.6809							
2	202.0115	273.3333	323.2848	265.2174	574.0260	142.8571	235.2381	339.3805							
2.5	187.7660	265.1685	321.7742	252.5773	557.1788	66.6667	228.1553	347.6190							
3	142.2222	262.2449	311.3553	250.4092	313.5220	61.0169	190.0000	331.4815							

Gráfica No.1 Porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 en solución a diferentes concentraciones molar de NaCl a temperatura de 25°C.



Como se puede ver en los resultados obtenidos para los hidrogeles N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 al ser sometidos en disoluciones de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 M de NaCl (Gráfica No.1) estos muestran un porcentaje de hinchamiento mayor en las concentraciones menores de la solución de NaCl, en la medida que la concentración de NaCl se incrementa, el porcentaje hinchamiento disminuye, esto se debe que al aumentar la concentración molar de NaCl los iones Na⁺ también lo hacen y por su parte el hinchamiento del hidrogel decrece debido a que se pierden los grupos ionizables provenientes del NaAlg y de la PVP (ver Figura No. 5) en la red polimérica, además del efecto de apantallamiento que provoca se pierde la actividad del agua (Katime, 2004).

Por otra, se observa un hinchamiento en el hidrogel si se impide la formación de enlaces intermoleculares entre los grupos iónicos del hidrogel y los iones del medio (Katime, 2004).

8.2 Resultados con CaCl₂

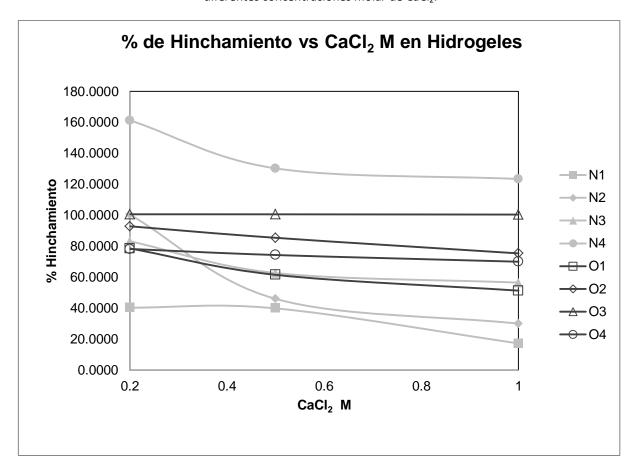
Tabla No.8 Resultados de pesos seco, peso húmedo e hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en solución a diferentes concentraciones molar de CaCl₂ a temperatura de 25°C.

		Hidrogel O	1		Hidrogel O	2		Hidrogel O	3		Hidroge	104
CaCl ₂ M	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
0.2	0.0154	0.0275	0.7857	0.0323	0.0623	0.9288	0.0238	0.0391	0.6429	0.0556	0.0991	0.7824
0.5	0.0538	0.0869	0.6152	0.0268	0.0497	0.8545	0.0566	0.0919	0.6237	0.0187	0.0326	0.7433
1	0.0191	0.0289	0.5131	0.0199	0.0349	0.7538	0.0137	0.0200	0.4599	0.0100	0.0170	0.7000
		Hidrogel N	1		Hidrogel N	2		Hidrogel N	3		Hidroge	l N4
CaCl ₂ M	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
0.2	00181	0.0254	0.4033	0.0230	0.0461	1.0043	0.0137	0.0251	0.8321	0.0251	0.0656	1.6135
0.5	0.0133	0.0186	0.3985	0.0113	0.0165	0.4602	0.0126	0.0205	0.6270	0.0198	0.0456	1.3030
1	0.0116	0.0136	0.1724	0.0260	0.0338	0.3000	0.0200	0.0313	0.5650	0.0226	0.0505	1.2345

Tabla No.9 Resultados de porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en solución a diferentes concentraciones molar de CaCl₂ a temperatura de 25°C.

				Porcentaje de	Hinchamiento			
CaCl ₂ M	Hidrogel O1	Hidrogel O2	Hidrogel O3	Hidrogel O4	Hidrogel N1	Hidrogel N2	Hidrogel N3	Hidrogel N4
0.2	78.5714	92.8793	100.6429	78.2374	40.3315	100.4348	83.2117	161.3546
0.5	61.5242	85.4478	100.6237	74.3316	39.8496	46.0177	62.6984	130.3030
1	51.3089	75.3769	100.4599	70.0000	17.2414	30.0000	56.5000	123.4513

Gráfica No.2 Porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 en solución a diferentes concentraciones molar de CaCl₂.



Los resultados observados para todos los hidrogeles probados N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 que se sometieron a disoluciones en concentraciones de 0.2, 05 y 1 M de CaCl₂, (Gráfica No.2) muestran que a medida en que se incrementa la concentración de CaCl₂ en la disolución el porcentaje de hinchamiento disminuye en los hidrogeles y en algunos casos se mantiene cercanos, además también se observó que los porcentajes de hinchamiento es mucho menor a los obtenidos cuando se emplea NaCl en vez de CaCl₂, la razón se debe al empleó de iones de Ca⁺⁺ tienen el efecto de formen complejos con los grupos ionizables en NaAlg y PVP (ver Figura No. 5) en la red polimérica del hidrogel, dando origen a nuevas fuerzas que fortalecen el entrecruzamiento en la red polimérica formando enlaces iónicos entre el hidrogel y los iones polivalentes (Katime, 2004) por lo que dificulta el hinchamiento del hidrogel y disminuye la capacidad de expansión de las redes poliméricas lo cual dificulta la entrada de mayor cantidad de moléculas del líquido en la red, causando un menor porcentaje de hinchamiento (Infante et al 2012; Katime, 2004).

8.3 Resultados con H₂O

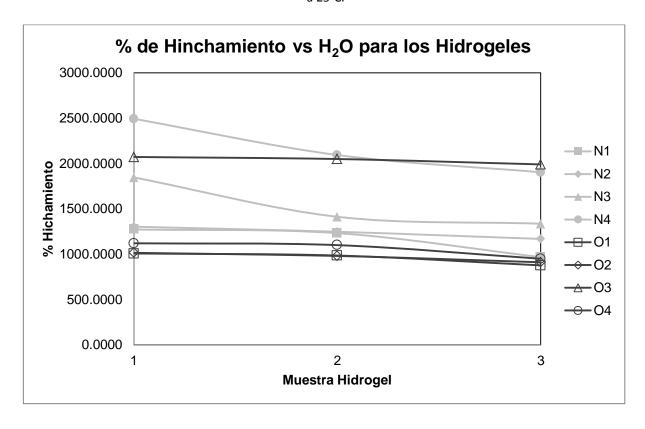
Tabla No.10 Resultados de pesos seco, peso húmedo e hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en H₂O destilada a temperatura de 25°C.

H ₂ O		Hidrogel O	1		Hidrogel O	2		Hidrogel O	3		Hidrogel C)4
Muestra	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
1	0.0473	0.5234	10.0655	0.0276	0.3075	10.1413	0.0548	1.1899	20.7135	0.0505	0.6156	11.1901
2	0.0277	0.3003	9.8412	0.0339	0.3659	9.7935	0.0491	1.0551	20.4888	0.0442	0.5299	10.9887
3	0.0254	0.2478	8.7559	0.0473	0.4776	9.0973	0.0566	1.1826	19.8940	0.0542	0.5684	9.4871
H ₂ O		Hidrogel N	1		Hidrogel N	2		Hidrogel N	3		Hidrogel N	14
Muestra	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
1	0.0128	0.1756	12.7188	0.0135	0.1893	13.0222	0.0207	0.4028	18.4589	0.0229	0.5937	24.9258
2	0.0161	0.2143	12.3106	0.0199	0.2679	12.4623	0.0119	0.1799	14.1176	0.0276	0.6053	20.9312
3	0.0219	0.2336	9.6667	0.0226	0.2864	11.6726	0.0291	0.4176	13.3505	0.0302	0.6049	19.0298

Tabla No.11 Resultados del porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en H₂O destilada a temperatura de 25°C.

H ₂ O		Porcentaje de Hinchamiento											
Muestra	Hidrogel O1	Hidrogel O2	Hidrogel O3	Hidrogel O4	Hidrogel N1	Hidrogel N2	Hidrogel N3	Hidrogel N4					
1	1006.5539	1014.1304	2071.3504	1119.0099	1271.8750	1302.2222	1845.8937	2492.5764					
2	984.1155	979.3510	2048.8798	1098.8688	1231.0559	1246.2312	1411.7647	2093.1159					
3	875.5906	909.7252	1989.3993	948.7085	966.6667	1167.2566	1335.0515	1902.9801					

Gráfica No.3 Porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 en H₂O destilada a 25°C.



Los resultados mostrados en la Gráfica No. 3 para todos los hidrogeles N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 expuestos a la interacción con agua destilada muestran mayor porcentaje de hinchamiento, cabe mencionar que los resultados se ordenaron de mayor a menor valor de resultado en porcentaje de hinchamiento para 3 muestras tomadas de cada hidrogel con un peso similar, la razón del mayor porcentaje de hinchamiento comparado con las pruebas anteriores de NaCl y CaCl₂, donde intervienen otros factores como es el incremento de iones Na⁺ y su efecto de apantallamiento de los grupos ionizables en la red polimérica o los iones de Ca⁺⁺ que forman complejos con los grupos ionizables (Figura No. 5) en la red polimérica lo cual incrementan las fuerzas de entrecruzantes en la red del hidrogel, a diferencia cuando se someten con agua destilada a una temperatura de 25°C el porcentaje de hinchamiento es mayor debido a que no existen interferencias como las ya mencionadas al usar sales y también dependerá del tamaño de partícula que absorben el hidrogel, puede observarse algunas imágenes en el anexo 10.8.6 de hidrogeles en seco y su hinchamiento en agua es grandes comparados con sus muestras en seco y que cuantitativamente absorben hasta mas de 1500 veces su peso en agua.

8.4. Resultados con Temperatura

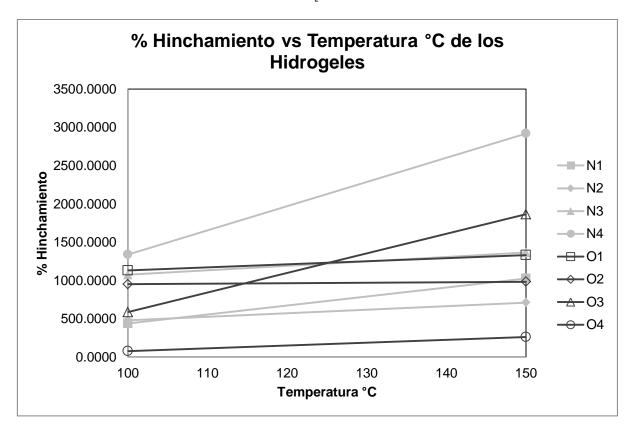
Tabla No.12 Resultados de pesos seco, peso húmedo e hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en H₂O destilada a temperatura de 100 y 150°C.

		Hidrogel O	1		Hidrogel O)2		Hidrogel O	3		Hidrogel O	4
Tempe- ratura °C	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
100	0.0237	0.2917	11.3080	0.0155	0.1630	9.5161	0.0924	0.6342	5.8636	0.0948	0.1669	0.7605
150	0.0237	0.3391	13.3080	0.0155	0.1677	9.8194	0.0924	1.8154	18.6472	0.0948	0.3421	2.6086
		Hidrogel N	1		Hidrogel N	12		Hidrogel N	3		Hidrogel N	4
Tempe- ratura °C	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
100	0.0252	0.1354	4.3730	0.0300	0.1737	4.7900	0.0119	0.1398	10.7479	0.0095	0.1366	13.3789
150	0.0252	0.2835	10.2500	0.0300	0.2429	7.0967	0.0119	0.1743	13.6471	0.0095	0.2867	29.1789

Tabla No.13 Resultados de porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en H₂O destilada a temperatura de 100 y 150°C.

				Porcentaje de	Hinchamiento			
Temperatura °C	Hidrogel O1	Hidrogel O2	Hidrogel O3	Hidrogel O4	Hidrogel N1	Hidrogel N2	Hidrogel N3	Hidrogel N4
100	1130.8017	951.6129	586.3636	76.0549	437.3016	479.0000	1074.7899	1337.8947
150	1330.8017	981.9355	1864.7186	260.8650	1025.0000	709.6667	1364.7059	2917.8947

Gráfica No.4 Resultados para todos los hidrogeles O1, O2, O3 y O4 sometidos a temperatura de 100°C hasta 150°C en H₂O destilada.



Los resultados para los hidrogeles de N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 demuestran que a medida que se incrementa la temperatura hasta 100°C y 150°C en los hidrogeles el porcentaje de hinchamiento es bueno y no muestra una diferencia importante que cuando se maneja una temperatura de 25°C con agua destilada, es decir que a pesar de hacer una variación en la temperatura usando agua destilada para sumergir el hidrogel, los porcentajes de hinchamiento a temperaturas de 100°C y 150°C son porcentajes de hinchamiento con valores de 1800% y 2900% en los mejores de los casos, valores similares o cercanos a los porcentajes de hinchamiento obtenidos cuando se usa una temperatura de 25°C con agua destilada, en todos los casos los hidrogeles mantienen su forma a las temperaturas de 100°C y 150°C por encima de estas temperaturas se observa una descomposición, se probó de forma cualitativa temperaturas hasta 180°C, los hidrogeles probados a esta temperaturas su consistencia en todos los hidrogeles cambio a medida que la temperatura incrementaba por encima de 155°C hasta 180°C. Algunos hidrogeles se disolvieron o presentaron cambio en la coloración de translucido a un amarillo-café, razón por la cual se realizó solo de 100°C y 150°C considerando que a esta temperatura no se observó ningún cambio en el aspecto de los hidrogeles y su forma.

8.5 Resultados de utilización de xerogeles

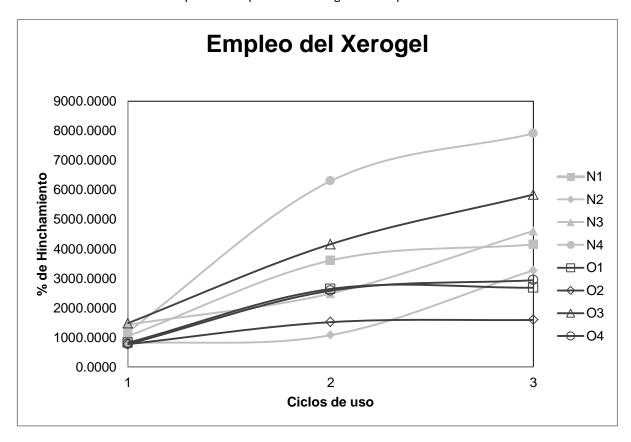
Tabla No.14 Resultados de pesos seco, peso húmedo e hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en H₂O destilada y el reusó del xerogel a temperatura de 25°C.

		Hidrogel O	1		Hidrogel O	2		Hidrogel O	3		Hidrogel O	4
Ciclo de Uso	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
1	0.0513	0.4714	8.1891	0.0309	0.2694	7.7213	0.1829	2.8937	14.8212	0.1013	0.8823	7.7098
2	0.0187	0.5127	26.4171	0.0117	0.1892	15.1709	0.0983	4.1870	41.5941	0.0427	1.1454	25.8244
3	0.0180	0.5012	26.8444	0.0111	0.1878	15.9189	0.0775	4.6032	58.3961	0.0386	1.1725	29.3756
		Hidrogel N	1		Hidrogel N	2		Hidrogel N	3		Hidrogel N	4
Ciclo de Uso	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
1	0.0455	0.5199	10.4264	0.0349	0.3151	8.0287	0.0122	0.1868	14.3115	0.0362	0.4641	11.8204
2	0.0170	0.6301	36.0647	0.0133	0.1563	10.7519	0.0115	0.2976	24.8783	0.0070	0.4479	62.9857
3	0.0147	0.6245	41.4830	0.0049	0.1651	32.6939	0.0054	0.2542	46.0741	0.0059	0.4725	79.0847

Tabla No.15 Resultados de porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en H₂O destilada y el reuso del xerogel a temperatura de 25°C.

				Porcentaje de	Hinchamiento			
Ciclo de Uso	Hidrogel O1	Hidrogel O2	Hidrogel O3	Hidrogel O4	Hidrogel N1	Hidrogel N2	Hidrogel N3	Hidrogel N4
1	818.9084	772.1269	1482.1214	770.9773	1042.6374	802.8653	1431.1475	1182.0442
2	2641.7112	1517.0940	4159.4100	2582.4356	3606.4706	1075.1880	2487.8261	6298.5714
3	2684.4444	1591.8919	5839.6129	2937.5648	4148.2993	3269.3878	4607.4074	7908.4746

Gráfica No.5 Porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 en H₂O destilada con respecto al empleo de los xerogeles a temperatura de 25°C.



Se probaron los hidrogeles N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 con agua destilada a temperatura de 25°C usando tres ciclos de uso del xerogel, para ello previamente de iniciar la prueba se dejó secar 42 horas una muestra de hidrogel de cada uno de ellos hasta obtener el xerogel, los ciclos de uso de los xerogeles mostraron que todos incrementa su respuesta al porcentaje de hinchamiento con cada ciclo de uso en agua destilada, por lo que se comprueba que los hidrogeles son capaces de captar grandes cantidades de agua, manteniendo su estructura tridimensional, en cantidades que depende de la hidrofilia de los polímeros constituyentes de la red polimérica en este caso grupos hidrófilos presentes en NaAlg como grupos –COO (Figura No.5), además el proceso de hinchamiento es reversible en condiciones ambientales normales (Luzardo et.al, 2003).

8.6 Resultados de tiempo máximo de hinchamiento

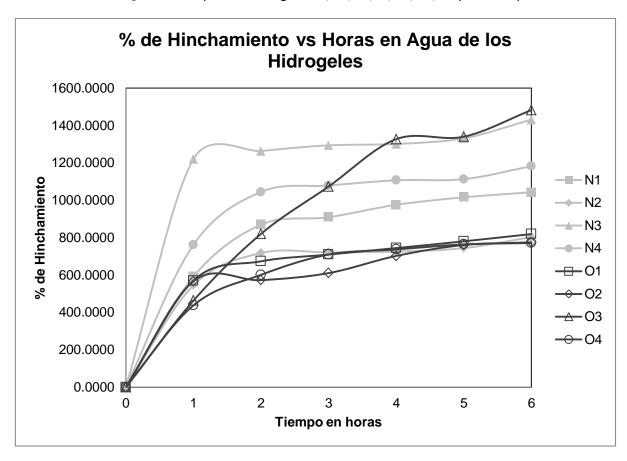
Tabla No.16 Resultados de pesos seco, peso húmedo e hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en H₂O destilada por tiempo en horas a temperatura de 25°C.

		Hidrogel O	1		Hidrogel O	2		Hidrogel O	3		Hidrogel C	04
Tiempo (hr)	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
0	0.0513	0.0513	0.0000	0.0308	0.0308	0.0000	0.1829	0.1829	0.0000	0.1013	0.1013	0.0000
1	0.0513	0.3438	5.7018	0.0308	0.2053	5.6656	0.1829	1.0291	4.6266	0.1013	0.5444	4.3741
2	0.0513	0.3966	6.7310	0.0308	0.2070	5.7208	0.1829	1.6825	8.1990	0.1013	0.7100	6.0089
3	0.0513	0.4151	7.0916	0.0308	0.2187	6.1006	0.1829	2.1461	10.7337	0.1013	0.8200	7.0948
4	0.0513	0.4330	7.4405	0.0308	0.2470	7.0195	0.1829	2.6097	13.2685	0.1013	0.8474	7.3653
5	0.0513	0.4515	7.8012	0.0308	0.2650	7.6039	0.1829	2.6335	13.3986	0.1013	0.8749	7.6367
6	0.0513	0.4714	8.1891	0.0308	0.2694	7.7468	0.1829	2.8937	14.8212	0.1013	0.8823	7.7098
		Hidrogel N	1		Hidrogel N	2		Hidrogel N	3		Hidrogel N	14
Tiempo (hr)	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado									
0	0.0455	0.0455	0.0000	0.0349	0.0349	0.0000	0.0122	0.0122	0.0000	0.0362	0.0362	0.0000
1	0.0455	0.3144	5.9099	0.0349	0.2251	5.4499	0.0122	0.1610	12.1967	0.0362	0.3117	7.6105
2	0.0455	0.4410	8.6923	0.0349	0.2853	7.1748	0.0122	0.1663	12.6311	0.0362	0.4142	10.4420
3	0.0455	0.4592	9.0923	0.0349	0.2866	7.2120	0.0122	0.1700	12.9344	0.0362	0.4266	10.7845
4	0.0455	0.4893	9.7538	0.0349	0.2879	7.2493	0.0122	0.1709	13.0082	0.0362	0.4368	11.0663
5	0.0455	0.5075	10.1538	0.0349	0.2944	7.4355	0.0122	0.1746	13.3115	0.0362	0.4390	11.1271
6	0.0455	0.5199	10.4264	0.0349	0.3151	8.0287	0.0122	0.1868	14.3115	0.0362	0.4641	11.8204

Tabla No.17 Resultados de porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en H₂O destilada por tiempo en horas a temperatura de 25°C.

				Porcentaje	de Hinchamiento			
Tiempo (hr)	Hidrogel O1	Hidrogel O2	Hidrogel O3	Hidrogel O4	Hidrogel N1	Hidrogel N2	Hidrogel N3	Hidrogel N4
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	570.1754	566.5584	462.6572	437.4136	590.9890	544.9857	1219.6721	761.0497
2	673.0994	572.0779	819.9016	600.8885	869.2308	717.4785	1263.1148	1044.1989
3	709.1618	610.0649	1073.3734	709.4768	909.2308	721.2034	1293.4426	1078.4530
4	744.0546	701.9481	1326.8453	736.5252	975.3846	724.9284	1300.8197	1106.6298
5	780.1170	760.3896	1339.8578	763.6723	1015.3846	743.5530	1331.1475	1112.7072
6	818.9084	774.6753	1482.1214	770.9773	1042.6374	802.8653	1431.1475	1182.0442

Gráfica No.6 Porcentaje de hinchamiento con respecto al tiempo en el que alcanzan su máximo porcentaje de hinchamiento en H₂O destilada para los hidrogeles N1, N2, N3,N4, O1, O2, O3 y O4 a temperatura de 25°.



Se probaron todos los hidrogeles sintetizados N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 en agua destilada a temperatura de 25°C durante un periodo de 6 horas, a partir de las 4 horas el porcentaje de hinchamiento máximo es cercano a las horas posteriores, los hidrogeles alcanzan el equilibrio a partir de las 6 horas de la prueba, por razones de tiempo no se procedió evaluar hasta las 9 horas para observar una continuidad marcada y una variación muy pequeña entre los porcentaje de hinchamiento, sin embargo por la tendencia observada el hinchamiento máximo es observado a las 6 horas donde se tiene el equilibro entre la cantidad de líquido absorbido y la fuerza retráctil es decir las cadenas del hidrogel asumen una configuración elongada que ocasiona una dilatación y va acompañada de la aparición de una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento que actúa con presión en las cadenas de la red y ejercen también presión sobre el líquido que se encuentra contenido en el hidrogel a medida que la malla o red polimérica del hidrogel se hincha con el líquido en contacto aumenta dicha presión elástica y alcanza equilibrio entre la presión soportada por el líquido se dice entonces que el hidrogel alcanzo su máximo valor de hinchamiento o de equilibrio cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas (Infante et al., 2012). Esta capacidad de absorción de agua está determinada por el estado de equilibrio hinchamiento y, se debe al balance que ocurre entre el proceso de osmósis, debidas al agua que entra en la red, y las fuerzas que ejercen las cadenas poliméricas en oposición a esa expansión (Katime, 2004).

8.7 Resultados de los estudios de la variación experimental de pH

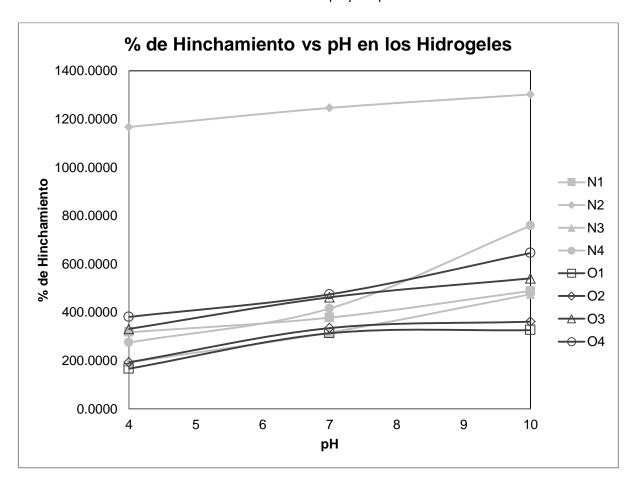
Tabla No.18 Resultados de pesos seco, peso húmedo e hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en solución buffer a diferentes valores de pH y temperatura de 25°C.

	Hidrogel O1			Hidrogel O2		Hidrogel O3			Hidrogel O4			
рН	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado
10	0.0419	0.1784	3.2578	0.0730	0.3365	3.6096	0.1390	0.8900	5.4029	0.0071	0.0529	6.4507
7	0.0173	0.0714	3.1272	0.0339	0.1472	3.3422	0.2057	1.1554	4.6169	0.0408	0.2342	4.7402
4	0.0244	0.0649	1.6598	0.0258	0.0755	1.9264	0.0911	0.3924	3.3074	0.0087	0.0418	3.8046
	Hidrogel N1			Hidrogel N2		Hidrogel N3			Hidrogel N4			
рН	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Hinchado
10	0.0319	0.1876	4.8809	0.0135	0.1893	13.0222	0.0158	0.0907	4.7405	0.0213	0.1828	7.5822
7	0.0268	0.1280	3.7761	0.0199	0.2679	12.4623	0.0176	0.0732	3.1591	0.0155	0.0799	4.1548
4	0.0185	0.0771	3.1676	0.0226	0.2864	11.6726	0.0130	0.0380	1.9231	0.0579	0.2166	2.7409

Tabla No.19 Resultados de porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles O1, O2, O3, O4, N1, N2, N3 y N4 en solución buffer a diferentes valores de pH y temperatura de 25°C.

рН		Porcentaje de Hinchamiento									
	Hidrogel O1	Hidrogel O2	Hidrogel O3	Hidrogel O4	Hidrogel N1	Hidrogel N2	Hidrogel N3	Hidrogel N4			
10	325.7757	360.9589	540.2878	645.0704	488.0878	1302.2222	474.0506	758.2160			
7	312.7168	334.2183	461.6918	474.0196	377.6119	1246.2312	315.9091	415.4839			
4	165.9836	192.6357	330.7355	380.4598	316.7568	1167.2566	192.3077	274.0933			

Gráfica No.7 Porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 en solución buffer a diferentes valores de pH y temperatura de 25°C.



Se probaron los hidrogeles N1, N2, N3, N4, O1, O2, O3 y O4 en distintas disoluciones buffer de pH 4, 7 y 10, se observó que los hidrogeles obtuvieron un mayor porcentaje de hinchamiento a pH básico de 10, a medida que el pH desciende a valores ácidos el porcentaje de hinchamiento en todos los casos es bajo, ver Gráfica No.7 esto es debido a los grupos ionizables presentes en las cadenas del hidrogel como grupos -COOH(Figura No. 5), si el medio es favorecido con iones de H⁺ (protones) en valores de pH ácido, los grupos funcionales sensibles son protonados, y los iones H⁺ restantes interactúan con los grupos funcionales protonados formando puentes de hidrogeno lo que aumenta las fuerza de entrecruzamiento en red polimérica del hidrogel por lo que se obtienen porcentajes de hinchamiento bajos a medida que el pH tiene valores ácidos, por el contrario cuando el pH del medio tiene valores básico, los grupos funcionales sensibles a las variaciones de pH ahora se encuentran en su forma desprotonada y con cargas negativas que provocan la repulsión entre grupos funcionales vecinos y así a lo largo de la cadena en la red polimérica, esta repulsiones electrostáticas genera que las cadenas se vean expuestas a una elongación extra facilitando la absorción del líquido en contacto con el hidrogel razón por la cual se observan mejores resultados en todos los caso de hidrogeles probados.

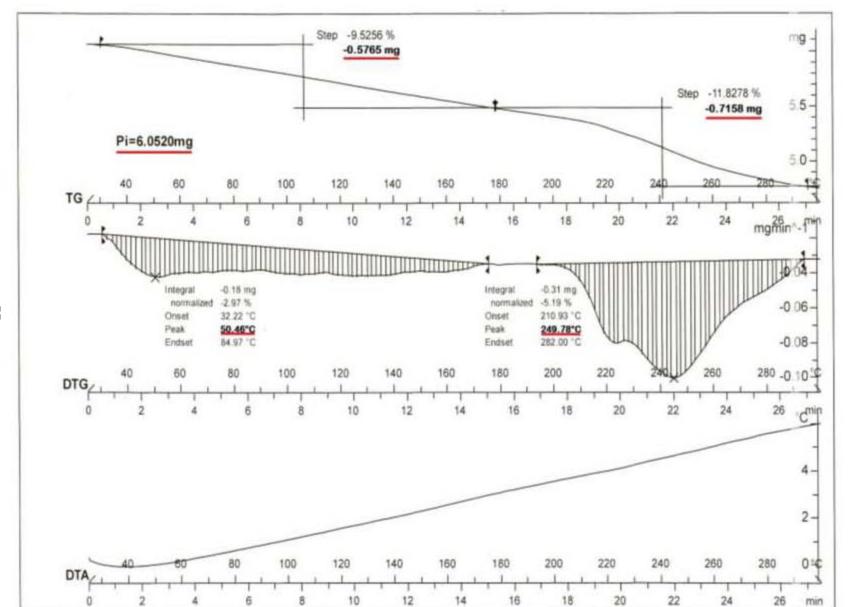
Si un hidrogel contiene grupos ionizables es un hidrogel sensible al pH, dado que la ionización está determinada por el pH y la variación del pH en el medio al que es expuesto el hidrogel

induce cambios en el grado de ionización de los grupos funcionales presentes en las cadenas de la red polimérica que son sensibles y por tanto genera un cambio en el porcentaje de hinchamiento del hidrogel (Infante et al, 2012).

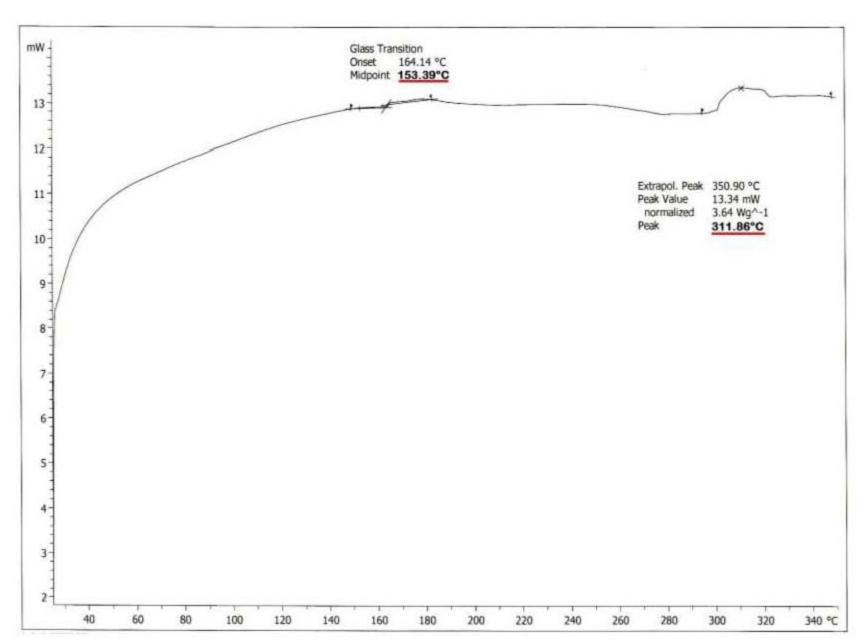
Los cambios de pH tiene efectos sobre los grupos ionizables en las cadenas de la red polimérica, a valores altos los grupos ionizables pierden su protones lo que incrementa las cargas negativas fijas en la red polimérica, ocasionando repulsiones electrostáticas entre ellas permitiendo la elongación de las cadenas y con ello la entrada moléculas del medio (Becerra et al., 2009; Berger et al., 2004 y Katime, 2004).

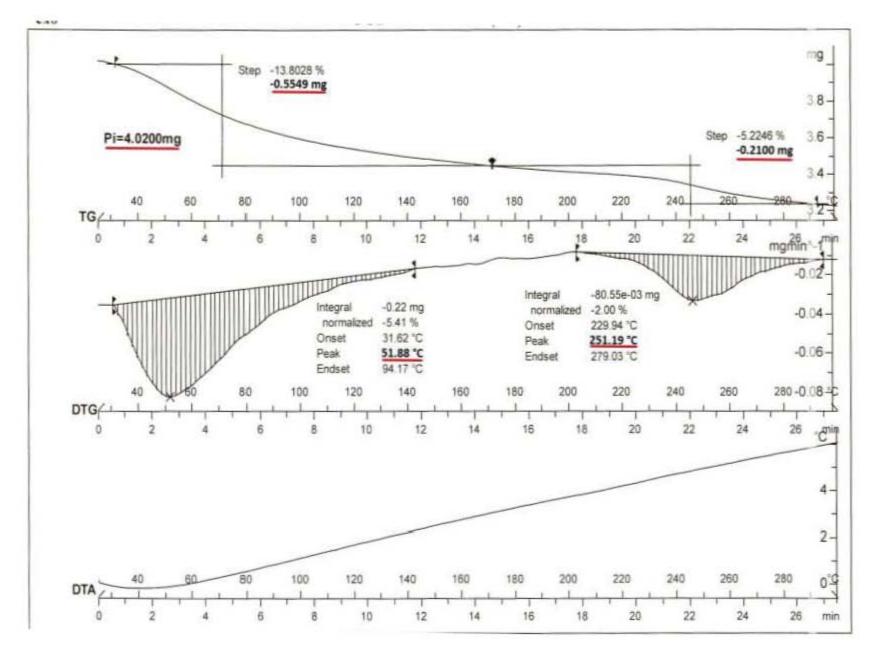
`

Finalmente la composición química en los hidrogeles también influye, según los monómeros empleados ya que aportan grupos ionizables en la red polimérica sensibles a las alteraciones en el pH de la solución a la que se ven expuestos, principalmente el NaAlg proporciona grupos COO y COOH que pueden convertirse uno en otro, a pH ácidos o básico y son responsables de lo observado y ya comentado ver Gráfica No.7.









8.8.3 Termograma por TG y DTG del hidrogel O3

58

8.8.5 Análisis de los termogramas por TG, DTG y DSC en los Hidrogeles N4 y O3

Se empleó la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido para comprender el comportamiento y la estabilidad del hidrogel al ser sometido a temperaturas altas, en las muestras de hidrogel N4 y O3 fueron analizados ya que mostraron mejores porcentajes de hinchamiento en las pruebas realizadas.

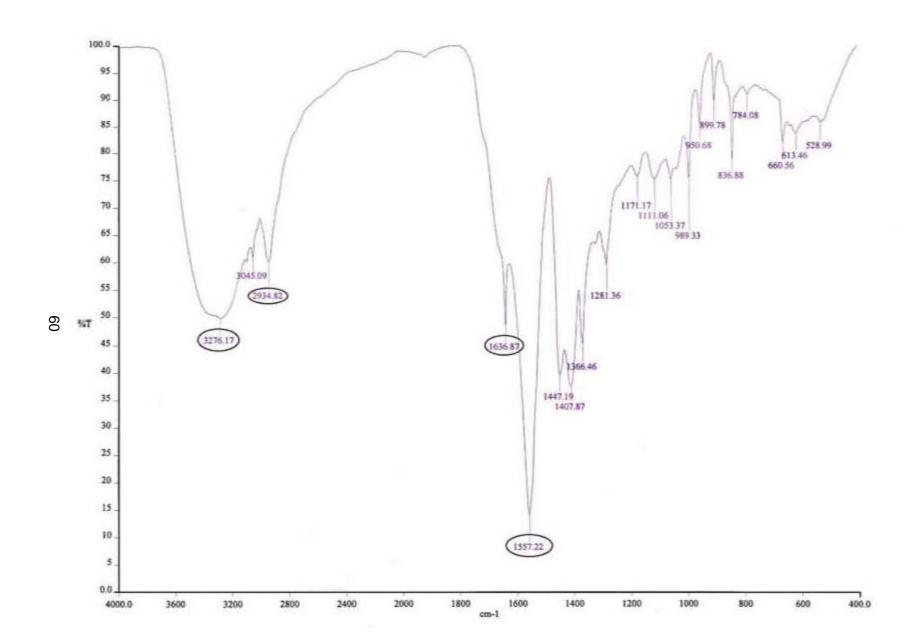
Como se observa en el termograma de TG y DTG para el hidrogel N4 hay dos etapas de pérdida de masa en el polímero, la primera con -0.5765mg y en la segunda con -0.7158mg correspondientes al 9.5 % y 11.8% de la masa inicial. Las temperaturas mostradas en DTG son a 50.46°C y 249.78°C corresponden a la pérdida de productos volátiles como $\rm H_2O$ y gases absorbidos en el proceso de síntesis del hidrogel N4 (ver anexo 10.1 y 10.2) siendo un proceso de secado y no de degradación del polímero lo cual se confirma con el termograma por DSC.

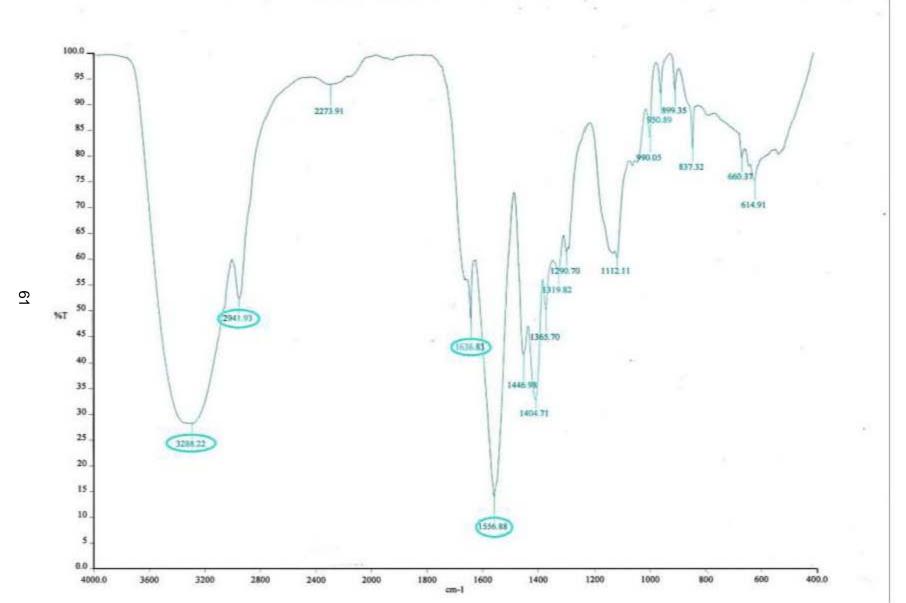
En el termograma de DSC se observa una temperatura de transición vítrea (Tg) en el hidrogel N4 de 153.39°C que indica una combinación homogénea entre NaAlg y PVP en el hidrogel además de ser la temperatura a la cual el polímero aumenta su densidad, dureza y rigidez y es el punto entre el estado fundido y el estado rígido del material, no se observó señal de descomposición del hidrogel y las perdidas en masa como la temperatura corresponden a compuestos volátiles.

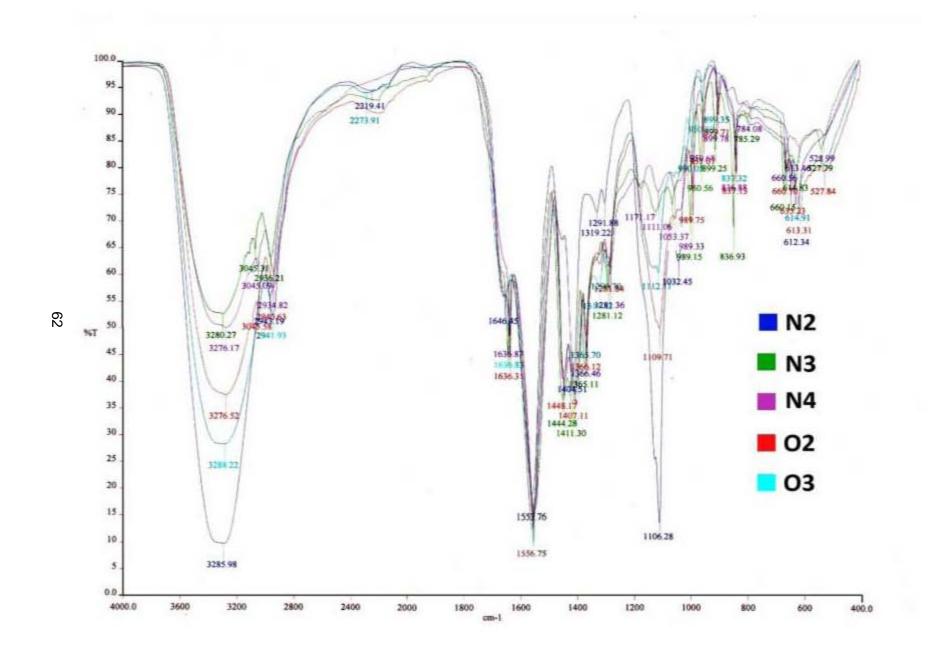
En el hidrogel O3 el termograma por TG y DTG se observa también dos procesos de pérdida de masa en la primera etapa -0.5549mg y en la segunda -0.2100mg con el 13.8% y 5.2% de pérdida de peso en la masa inicial, además las temperaturas que se muestran en DTG son 51.88°C y 251.19°C correspondientes a temperaturas donde se pierde compuestos volátiles como lo observado en el hidrogel N4, en el termograma por DSC, hay dos temperaturas de transición vítrea (Tg) la primera 130.58°C y 186.13°C, corresponden a los monómeros empleados en la síntesis.

Es decir en el hidrogel N4 la combinación del NaAlg y PVP dan una solo Tg que indica una composición homogénea entre ambos monómeros, con respecto a la composición química del hidrogel N4 mostrada en la Tabla No.4 se empleó 0.4g de NaAlg y 0.3g de PVP para el hidrogel O3 la composición es menor en 0.25g de NaAlg y 0.3g de PVP lo que puede influir en la combinación no homogénea de ambos monómeros por lo cual se observa dos Tg pero no hay señal de descomposición del hidrogel y lo que se pierde son compuestos volátiles.

8.8.6 Espectro de FTIR para Nitrógeno N4







8.6.2 Análisis de FTIR para los hidrogeles N2, N3, N4, O2 y O3.

Se analizó mediante la técnica FTIR para los hidrogeles N2, N3, N4, O2 y O3 y debido a que mostraron espectros muy parecidos solo se muestran los espectros de FTIR de los hidrogeles N4, O3 por ser los hidrogeles con mejores porcentajes de hinchamiento y el espectro de FTIR comparando los espectros de todos los hidrogeles para determinar los grupo funcionales presentes en la estructura polimérica de los hidrogeles sintetizados.

Tabla No.20. Valores de las bandas en cm-1 observadas en los espectros de FTIR

Bandas en cm ⁻¹ observadas en los espectros de FTIR							
Hidrogel N2	Hidrogel N3	Hidrogel N4	Hidrogel O2	Hidrogel O3			
3285.98	3280.27	3276.17	3045.58	3288.22			
2943.19	3045.31	3045	2940.63	2941.93			
1553.76	2936.21	2934.82	1636.31	2273.91			
1404.51	1637.02	1636.87	1556.75	1636.83			
1319.22	1558.48	1557.22	1448.17	1556.88			
1291.88	1444.28	1447.19	1407.11	1446.98			
1106.28	1411.30	1407.87	1366.12	1404.71			
1032.45	1365.11	1366.46	1281.84	1365.70			
636.20	1281.12	1281.36	1109.71	1319.82			
612.34	1111.52	1171.17	989.75	1290.70			
	1053.33	1111.06	951.07	1112.11			
	989.15	1053.37	899.71	990.05			
	950.56	989.33	837.13	837.32			
	899.25	950.68	660.70	660.37			
	836.93	899.78	635.23	635.23			
	785.29	836.88	613.31	614.91			
	660.15	784.08	527.84				
	614.83	660.56					
	527.79	613.46					
		528.99					

Tabla No.21 Identificación de grupos funcionales para las bandas más importantes en los espectros de FTIR para los hidrogeles N2, N3, N4, O2 y O3.

Hidrogeles N2, N3, N4, O2 y O3.

Grupo	cm-1
C-OH	3288.22 - 3276.17
C _{sp3} -H	2943.19 - 2934.82
C=O	1646.45 - 1636.31
-COO-	1558.48 - 1553.76
C-N	1448.17-1404.51

9 CONCLUSIÓNES

Se logró sintetizar hidrogeles de NaAlg y PVP con gran capacidad para absorber y retener líquidos resistiendo las condiciones presentes en el medio externo empleado métodos y técnicas que mejoran sus propiedades.

Se empleó dos medios diferentes de presión en la síntesis, en presencia de nitrógeno y otra en presencia de oxígeno, ambos métodos generaron hidrogeles con buenos resultados de hinchamiento, el método de síntesis por nitrógeno es laborioso y costoso, si se desea un método que requiera menor tiempo, cuidado y costo conviene realizar la síntesis en medio de presión de oxígeno ya que genera hidrogeles con igual capacidad y rendimiento que los sintetizados en presencia de nitrógeno.

Se logró gran capacidad de hinchamiento de los hidrogeles que se sintetizaron y se determinó por gravimetría la capacidad de hinchamiento del hidrogel, el peso del líquido absorbido por peso del hidrogel seco en valores de 2000 y 2400 veces su peso en agua y esta característica no disminuye con el uso del hidrogel, al emplear los xerogeles hasta tres veces de su uso el porcentaje de hinchamiento se mantiene cercano y en algunos casos se incrementa lo cual es bueno ya que podría tener aplicaciones en la agricultura por su gran capacidad de absorber agua y de emplearlos más de una vez.

Los mejores representantes de los hidrogeles sintetizados por ambos medios de presión es el hidrogel N4 y el hidrogel O3 por mostrar los mejores resultados en las pruebas logrando establece las mejores condiciones de hinchamiento al modificar el entorno al que son expuestos, con disoluciones a diferentes concentraciones molares de NaCl el hinchamiento es mayor que cuando se encuentra en concentraciones bajas de la sal, a medida que la concentración de ella aumenta el porcentaje de hinchamiento en el hidrogel decrece, al probar con CaCl₂ aun en concentraciones molares bajas, los hidrogeles obtienen bajo resultado en el porcentaje de hinchamiento la razón se debe que con altas concentraciones de NaCl también se concentran los iones Na⁺ en la solución y se pierden los grupos ionizables en la red polimérica además del efecto de apantallamiento que provoca se pierda la actividad del agua, en CaCl₂ el porcentajes de hinchamiento es muy pobre ya que los iones de Ca⁺⁺ forman complejos con los grupos ionizables en la red polimérica del hidrogel, dando origen a nuevas fuerzas que fortalecen el entrecruzamiento, la composición y la estructura química de un hidrogel influye en su capacidad de hinchamiento ya que son los grupos funcionales en la cadena con mayor o menor hidrofilia lo que favorece o no esta característica, al probarlos con soluciones buffer de diferente pH los mejores porcentajes de hinchamiento se observan a pH con valor de 10 los grupos funcionales sensibles al pH toman su forma desprotonada dando origen a cargas negativas causando repulsiones con los grupos funcionales vecinos y generan que las cadenas en el hidrogel se elongan y expandan en la direcciones necesarias a causa de este efecto, facilitan la absorción y el hinchamiento del hidrogel, con respecto a la temperatura se probaron en 100°C y 150°C y a esas temperaturas el hidrogel no se quema o descompone sin embargo a mayores temperaturas se observó de forma cualitativa que el hidrogel se quema o cambia su consistencia, así también queda la inquietud de probar otras temperaturas que no se realizaron en este trabajo pero que podrían servir para conocer el comportamiento a temperaturas que van desde 28°C, 35°C, y 38°C con posibles aplicaciones en el campo de la biomedicina como medio de liberación de algún fármaco o en implantes.

Finalmente se caracterizar los hidrogeles mediante espectroscopia FTIR, DSC y TGA para determinar los grupos funcionales presentes y la estabilidad térmica además que se observó en los espectros de FTIR de los hidrogeles sintetizados muestran los mismos grupos funcionales, la concentración de los monómeros empleados tanto de NaAlg y PVP influyen en la composición homogénea del hidrogel y las temperaturas Tg, por las capacidades observadas del hidrogel podría sugerirse posibles aplicaciones en el tratamiento de aguas, agricultura y en la biomedicina.

10 ANEXOS

10.1 Termo-gravimetría

Es una técnica en la cual la masa de una sustancia se mide en función de la temperatura.

El análisis se realiza mediante el calentamiento a velocidad constante o en condiciones isotérmicas en función del tiempo.

Se determina la pedida de peso a la velocidad de pérdida de peso para cada temperatura o tiempo relacionado en la eliminación de volátiles. El resultado se presenta en una curva termo-gravimétrica o termograma. Consiste en una curva sigmoidea con uno o varios tramos dependerán de la naturaleza de los componentes y la composición de la muestra.

A temperaturas bajas o moderadas en 150 °C, se da la pérdida de componentes volátiles como:

- H₂O
- Disolventes orgánicos de bajo peso molecular
- Gases absorbidos a temperaturas de 150-250°C se da la pérdida de componentes de bajo peso molecular:
- Agua de cristalización
- Plastificantes
- Productos de descomposición a baja temperatura.

A temperatura de 225-250°C se da la degradación térmica y dependerá de la atmosfera.

A temperatura de 500°C se produce la carbonización de componentes hidrocarbonados cuya degradación no produce la formación de fragmentos volátiles quedando dichos compuestos como residuos junto con las cargas o aditivos inorgánicos no agradables.

El análisis termo-gravimétrico se presenta también como curva diferencial DTG, resultando de la primera derivada de la curva, en cuyo caso las caídas de máxima pendiente de la curva termo-gravimétrica se corresponden con máximos en la curva diferencial o curva de DTG.

TG y DTG permiten estudiar la descomposición térmica de los polímeros, la velocidad de descomposición, el orden de reacción, la energía de activación e incluso la determinación de aditivos y cargas en formulaciones complejas.

Esta técnica también se puede acoplar a la espectroscopia de IR, masas dando información sobre la naturaleza del cambio de masa, hasta llegar al mecanismo del proceso de degradación e información sobre el material.

Esta técnica consiste en el calentamiento de una muestra de polímero en un pequeño horno a cierta velocidad, el equipo mide las pérdidas de peso que van produciéndose como consecuencia de la degradación térmica de las cadenas poliméricas.

El software da como resultados tiempo, temperatura (variable independiente) y el peso (variable dependiente) así como peso inicial y el peso final obtenido.

Una curva termo-gravimétrica (TG) representa el porcentaje de peso respecto a la temperatura, si se realiza una derivada de dicho porcentaje del peso respecto a la temperatura se obtiene una representación que ayude al análisis de los datos, dado que los intervalos de temperaturas en los que existe la pérdida de masa aparecen como mínimos en dicha curva llamada DTG. Se puede conocer cuántas etapas de descomposición distintas se producen en cada uno de los ciclos se hace el análisis cinético.

10.3 Calorimetría Diferencial de Barrido

Los materiales poliméricos son susceptibles a experimentar transiciones o transformaciones físicas como químicas dentro de las físicas son las transformaciones entre el estado vítreo y otro amorfo y dentro de las químicas las que participan en orden cristalino (proceso de fusión cristalización, transiciones cristal-cristal), cuando se produce una transiciones se absorbe o se libera energía en forma de calor, muchos de estos cambios físicos y químicos favorecen al aumentar la temperatura de dichos materiales.

El análisis térmico en calorimetría diferencia de barrido (DSC) consiste en someter una muestra problema a un programa controlado de temperatura mediante la diferencia de energía que absorbe o desprende la muestra respecto a otra referencia.

10.4 Principio de balance nulo

En el primer bucle se destina al control de la temperatura medida, la temperatura de la muestra y la referencia pueden ser incrementadas a una misma velocidad. El segundo bucle asegura que si se desarrolla una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (la causa de reacciones exotérmicas o endotérmicas en la muestra) la potencia de entrada se ajusta para separar esta diferencia.

Las temperaturas de la muestra y la referencia se mantienen iguales, la diferencia entre el calor de entrada en la muestra y en la referencia dH/dt produce una señal que es enviada a un registrador.

El área bajo la curva DSC corresponde directamente a una transición, es directamente proporcional a la energía transferida y está asociada a la entalpia aparente de transición. La transición de un polímero del estado cristalino al estado líquido se produce cambios en el volumen, la entalpia, la entropía etc. La diferencia entre los dos estados es idéntica de una sustancia de bajo peso molecular y corresponde a transiciones de fase de primer orden. La organización molecular en el estado cristalino de polímeros es mucho más compleja debido al tamaño molecular se trata de moléculas con miles de unidades covalentes enlazadas, la fusión de polímeros presentan una serie de propiedades características no presentes en moléculas de bajo peso molecular.

Así se observa que a temperatura de fusión en los polímeros no ocurre a una única temperatura si no que produce en un amplio rango de temperaturas dependiendo del peso molecular, la polidispersidad, las ramificaciones etc.

El equilibrio termodinámico se produce cuando una y otra fase se encuentra en su estado más estable, para un polímero cristalino, la fase más estable se obtiene cuando las cadenas forman un cristal único a la temperatura T°m

AG= AHm-TAS

$$T^m=\Delta Hm/\Delta Sm$$

Cuando una muestra cristalina presenta cristales de tamaño finitos la temperatura de fusión medida Tm siempre es más baja que la temperatura T°m. El contenido cristalino o grado de cristalinidad en estado cristalino DSC permite determinar el contenido cristalino de una muestra a partir de la entalpia de transición.

El análisis de los sólidos puede verse desde dos puntos de vista, se estudia desde el macroscópico estudiando la transformación desde el estado fundido al estado cristalino de manera global sin consideraciones moleculares.

El proceso de cristalización puede dividirse en dos etapas: la etapa de nucleación puede ser homogénea a heterogénea, la nucleación es homogénea si los núcleos poseen la misma naturaleza que el material y se forma aleatoriamente, la nucleación es heterogénea si los núcleos se encuentran en determinadas posiciones y normalmente son de naturaleza distinta a la del material que cristaliza. Una vez se ha formado los núcleos estos empiezan a crecer hasta que colisionan unos con otros.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC). Una muestra de polímero aproximadamente 15mg se sitúa en una capsula de aluminio. Esta capsula con la muestra se colocó junto con otra capsula vacía de referencia en el equipo de DSC bajo atmosfera de nitrógeno u oxígeno.

El DSC ofrece como resultado el flujo de calor que ha absorbido o desprendido la muestra en función de la temperatura.

Temperatura de Fusión y contenido cristalino: A partir de los datos calorimétricos se puede calcular las temperaturas de fusión y contenido cristalino de las muestras.

Se considera la temperatura de fusión (Tm) como la temperatura del máximo de la endoterma principal. EL calentamiento cristalino se define como la proporción de polímero que se halla en estado cristalino y se calcula:

$$x = \frac{Hm - Hc}{\Delta Hm^{\circ}} = \frac{\Delta Hm}{\Delta H^{\circ}m}$$

Dónde:

Hm: es la entalpia en estado fundido Hc: es la entalpia en estado cristalino

ΔHm: es la entalpia de fusión

ΔHm°: es la entalpia de fusión de un cristal perfecto de tamaño infinito

El valor de Δ Hm se calcula a partir del área de la endoterma obtenida en el termograma calorimétrico y Δ Hm° se halla en la bibliografía a partir de la distintos polímeros analizados.

10.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La espectroscopia de infrarrojo Es una técnica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro.

La región del espectro IR normal queda comprendida entre 2.5μa 15μ, medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000cm⁻¹ y 666cm⁻¹ respectivamente si se expresa en número de onda (que es el inverso de la longitud de onda, cm⁻¹).

Características de un espectro. El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de onda (μ) o de frecuencia (cm^{-1}) ante los valores de por ciento de transmitancia (%T). La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción. Las vibraciones de estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace.



Las vibraciones de flexión son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace.



Nota: + y - se refieren a vibraciones perpendiculares al plano del papel.

Absorción de energía, Para que sea posible la absorción de la energía infrarroja por parte de una sustancia, es necesario que la energía que incide sobre ella sea del mismo valor que la energía de vibración que poseen las moléculas de esa sustancia. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda. La región situada entre 1400 y 4000 cm⁻¹, es de especial utilidad para la identificación de la mayoría de los grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas. Las absorciones que aparecen en esta zona, proceden fundamentalmente de las vibraciones de estiramiento La zona situada a la derecha de 1400 cm⁻¹ es, por lo general, compleja, debido a que en ella aparecen vibraciones de alargamiento como de flexión. Cada compuesto tiene una absorción característica en esta región, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares.

Un avance considerable se alcanzó con la introducción de la técnica de Transformada de Fourier (FTIR). Este procedimiento está basado en el interferómetro de Michelson (desarrollado inicialmente para determinar con exactitud la velocidad de la luz) y en el

método del matemático francés Fourier que permite convertir la información obtenida (interferograma) en un espectro.

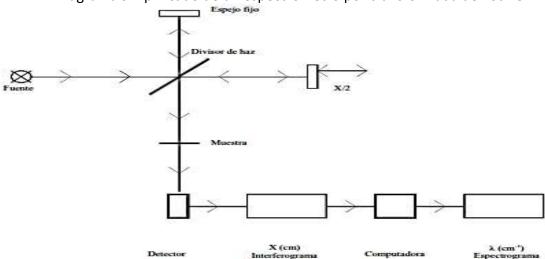




ESPECTROFOTOMETRO DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER. "PERKIN ELMER FT-IR, Spectrometer, Spectrum RX I".

Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector.

Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.



Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector. Inicialmente el espejo móvil se encontrará en la posición en la que la diferencia de camino óptico de los dos haces es cero. Si el espejo se desplaza una distancia x/2, entonces la intensidad registrada por el detector será

$$I(x) = I_o \cos^2(\phi/2)$$
, en donde $\phi = \frac{2\pi x}{\lambda} = \frac{2\pi}{c} xv$.

Si el espectro de la muestra está dado por la función B(v), entonces

$$I(x) = \int_{a}^{x} B(v) \cos^{2}(\frac{\pi}{c}xv) dv = \frac{1}{2} \int_{a}^{x} B(v) (1 + \cos(\frac{2\pi}{c}xv)) dv$$

La parte de esta expresión que depende de x es llamada interferograma,

$$J(x) = \frac{1}{2} \int_{0}^{\pi} B(v) \cos(\frac{2\pi}{c} x v) dv$$

El espectro B(v) puede ser calculado a partir del interferograma J(v)como la transformada coseno de Fourier

$$B(v) \propto \int_{0}^{\infty} J(x) \cos(\frac{2\pi}{c}xv) dx$$

La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma, debido a que después de digitalizar la información ya no se puede trabajar con variables continuas. Es decir, la distancia x y la frecuencia v pasan a ser variables discretas n $x\Delta$ y $k\Delta v$

$$B(k\Delta \nu) = \sum_{n=0}^{N-1} J(n\Delta x) \cdot \cos(\frac{2\pi}{c} n\Delta x \cdot k\Delta \nu)$$

La gráfica de $B(k\Delta v)$ contra $k\Delta v$ corresponde al espectrograma digitalizado, y es desplegada en la pantalla de una computadora. Los espectrómetros por transformada de Fourier poseen ciertas ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos:

- a) El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy corto comparado con los espectrómetros dispersivos. La señal del interferograma se conoce como señal "multiplex" porque el detector hace una lectura de todas las frecuencias de manera simultánea. Como resultado de esto se pueden lograr espectrogramas, de una resolución aceptable, en tiempos del orden de segundos; mientras que los espectrómetros dispersivos requieren de diez a quince minutos.
- b) No se necesitan rendijas que limitan la cantidad de energía que llega al detector. En los espectrómetros dispersivos éstas son necesarias para dar mayor resolución. Así que, en los espectrómetros por transformada de Fourier, llega al detector una cantidad mayor de radiación, lo cual resulta en una mayor sensibilidad del mismo.
- c) La muestra no se encuentra inmediatamente después de la fuente, por lo cual se calienta mucho menos que en los espectrómetros de dispersión.
- d) En el espectrograma no aparecen las contribuciones por emisión de la muestra. En un espectrómetro por transformada de Fourier, el detector responde a las frecuencias que son moduladas al pasar por el interferómetro. La muestra, casi siempre, se encuentra después del interferómetro y antes del detector. Por lo tanto la radiación que podría ser emitida por la muestra no es modulada y, en consecuencia, no es

detectada. Como resultado, no aparecen bandas de emisión en el espectrograma. Tampoco se detecta luz parásita, de tal forma que no es necesario trabajar con condiciones de iluminación especiales. (Alperti, 1983 y Chang, 1971).

10.6 DATOS DE REACTIVOS

	Alginato de Sodio
Apariencia	Granitos o polvos en blanco o amarillo pálido prácticamente sin olor ni sabor.
Estructura	OHOOH OHOOH OHOOM
рН	6.0 - 7.5
Solubilidad	Soluble en agua con formación de una solución coloidal viscosa insoluble en alcohol y en soluciones hidro-alcohólicas con un contenido de alcohol mayor a 30 % p/p.
Hene	

Usos

Elaboración de helados de crema donde funciona como coloide estabilizador, asegurando una textura cremosa y previniendo el crecimiento de cristales de hielo.

- En coberturas
- En la floculación de sólidos en el tratamiento de agua
- Como agente de acabado y espesante
- Estabilizante de emulsiones
- Agente espesante en bebidas no alcohólicas
- En preparaciones para impresión dental
- Como agente espesante en productos farmacéuticos
- Como retenedor de humedad en productos cárnicos cocidos, crudos o madurados.

	Polivinilpirrolidona
Apariencia	Polvo blanco, es un polímero sintético
Estructura	
	CH2=CH
Punto de Fusión	150-180°C.
Densidad	1,2 g/cm³
Solubilidad	En Agua
Usos	
Se utiliza como sustituto del pla	asma de la sangre, para prolongar la acción de los medicamentos.
Funcionó como fijador para el c	abello

	N,N-Metilenbisacrilamida	
Apariencia	Polvo blanco	
Estructura	N N H	
Peso molecular	154.17 g/ mol	
Formula	$C_7H_{10N_2O_2}$	

Usos

Es un agente de reticulación utilizado durante la formación de polímeros, es capaz de crear enlaces cruzados entre cadenas de poliacrilamida, creando así una red de poliacrilamida en lugar de cadenas lineales no conectados de poliacrilamida., usado en

bioquímica por electroforesis en gel de poliacrilamida con dodecilsulfato sódico.

Ácido Acrílico		
Apariencia	Liquido Incoloro	
Estructura		
	ОН	
Densidad	1.051 g/cm3	
Masa Molecular	72,06 g/mol	
рКа	4.35	
Solubilidad	En Agua	
Punto de Ebullición	141 °C	
Henc		

Usos

El ácido acrílico reacciona, como ácido carboxílico que es, con un alcohol, para formar la correspondiente sal o el correspondiente éster (conocidas como acrilatos o propenoatos). Los ésteres alquílicos más comunes del ácido acrílico son el etil-, butil- y metilacrilato (metacrilato). El ácido acrílico y sus ésteres rápidamente se combinan con ellos mismos (para formar ácido poliacrílico) u otros monómeros (como acrilamida, acrilonitrilo, vinilo, estireno y butadieno) por reacción con sus dobles enlaces, formando homopolímeros o copolímeros que se usan en la fabricación de plásticos, adhesivos, pinturas.

NaCl		
Apariencia	Incoloro; aunque parece blanco si son cristales	
	finos o pulverizados.	
Peso Molecular	58.4428g/mol	
Pureza	97.9%	
Densidad	2,165 g/cm3	
Solubilidad	35,9 g por 100 mL de agua	

73

Otros datos:



	NaOH
Apariencia	Lentejuelas Blancas
Peso Molecular	58.4428g/mol
Densidad	2,1 g/cm3
Solubilidad	En Agua 11 g/100 ml (20 °C)
Peso Molecular	39,99713 g/mol
Otros datos:	





Persulfató de Amonio		
Apariencia	Cristales Blancos	
Formula	(NH4)2S2O8	
Densidad	1.9 g/cm3	
Pureza	98%	
Solubilidad	En Agua a 20°C	
Peso Molecular	228.19g/mol	
Punto de Ebullición	180°C	
Densidad	1.982g/cm ³	
Otros datos:		

	CaCl ₂
Apariencia	Polvo Blanco
Peso Molecular	110.994g/mol
Pureza	97.9%
Solubilidad	En agua 74,5 g/100 ml (20 °C)
Densidad	2,15 g/cm3
Otros datos:	



	Ácido Acético
Apariencia	Liquido
Formula	СНЗСООН
Densidad	1.05g/cm ³
рКа	4,76
Solubilidad	En agua.
Masa	60.03g/mol
Otros datos:	







Fosfato de Sodio Dibásico		
Apariencia	Polvo blanco	
Formula	Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	
Peso Molecular	268.077g/mol	
Solubilidad	En Agua	
Pureza	100%	
Otros datos:		



	Fosfato de Potasio Monobásico
Apariencia	Polvo Blanco
Formula	KH_2PO_4
Peso Molecular	136.091g/mol
Pureza	100%
Solubilidad	En Agua
Densidad	2.338g/cm ³
Otros datos:	1 0

	Nitrato de Amonio
Apariencia	Polvo Blanco
Peso Molecular	80.05g/mol
Pureza	99.9
Solubilidad	En Agua
Densidad	1.72g/cm ³
Otros datos:	O oxi

	Acetato de Sodio		
Apariencia	Polvo Blanco		
Peso Molecular			
	136.0697g/mol		
Densidad	1.45g/cm ³		
Solubilidad	En Agua		
Pureza	99%		
Formula	$NaC_2H_3O_2.3H_2O$		
Otros datos:			

10.7 CÁLCULO Y PREPARACIÓN DE SOLUCIONES 10.7.1 Soluciones de NaCl:

Se preparó una solución con 17.9089g de NaCl en un matraz con H_2O destilada hasta la marca de aforo de 100mL a una concentración de 3M se etiqueto como solución A, a partir de esta solución se tomó las siguientes cantidades para la preparación de los sistemas 1-9. A temperatura de 25°C.

Sistema	Solución A (mL)	H₂O destilada (mL)	Concentración M de NaCl
1	0.3	9.7	0.1
2	1	9	0.3
3	1.6	8.4	0.5
4	2.6	7.4	0.8
5	3.6	6.4	1
6	5	5	1.5
7	6.6	4.4	2
8	8.3	1.7	2.5
9	10	0	3

Cálculos:

$$100mL\left(\frac{3mol}{1L}\right)\left(\frac{1L}{1000mL}\right)\left(\frac{58.4428g\ NaCl}{1mol}\right)\left(\frac{100g}{97.9g}\right) = 17.9089g\ de\ NaCl$$

$$1.\ \frac{(10mL)(0.1M\ de\ NaCl)}{3M\ de\ NaCl} = 0.3333mL\ de\ Solucion\ A$$

$$2.\ \frac{(10mL)(0.3M\ de\ NaCl)}{3M\ de\ NaCl} = 1mL\ de\ Solucion\ A$$

$$3.\ \frac{(10mL)(0.5M\ de\ NaCl)}{3M\ de\ NaCl} = 1.6666mL\ de\ Solucion\ A$$

$$4.\ \frac{(10mL)(0.8M\ de\ NaCl)}{3M\ de\ NaCl} = 2.6666mL\ de\ Solucion\ A$$

$$5.\ \frac{(10mL)(1M\ de\ NaCl)}{3M\ de\ NaCl} = 3.6666mL\ de\ Solucion\ A$$

$$6.\ \frac{(10mL)(1.5M\ de\ NaCl)}{3M\ de\ NaCl} = 5mL\ de\ Solucion\ A$$

$$7.\ \frac{(10mL)(2M\ de\ NaCl)}{3M\ de\ NaCl} = 6.6666mL\ de\ Solucion\ A$$

$$8.\ \frac{(10mL)(0.5M\ de\ NaCl)}{3M\ de\ NaCl} = 8.3333mL\ de\ Solucion\ A$$

$$9.\ \frac{(10mL)(3M\ de\ NaCl)}{3M\ de\ NaCl} = 10mL\ de\ Solucion\ A$$

10.7.2 Soluciones de CaCl₂

Se preparó una solución con 11.3375g de $CaCl_2$ en un matraz con H_2O destilada hasta la marca de aforo de 100mL a una concentración de 1M se etiqueto como solución A, a partir de esta solución se tomó las siguientes cantidades para la preparación de los sistemas 1-3. A temperatura de $25^{\circ}C$.

Sistema	Solución A (mL)	H₂O destilada (mL)	Concentración M de CaCl₂
1	0.2	1	0.2
2	0.5	2.5	0.5
3	1.0	5	1.0

Cálculos:

$$\begin{split} 100ml \left(\frac{1mol}{1L}\right) \left(\frac{1L}{1000mL}\right) \left(\frac{110.994g\ CaCl_2}{1mol}\right) \left(\frac{100g}{97.9g}\right) &= 11.3375g\ de\ CaCl_2 \\ 1.\ \frac{(5mL)(0.2M\ de\ CaCl_2)}{1M\ de\ CaCl_2} &= 1mL\ de\ Solucion\ A \\ 2.\ \frac{(5mL)(0.5M\ de\ CaCl_2)}{1M\ de\ CaCl_2} &= 2.5mL\ de\ Solucion\ A \\ 3.\ \frac{(5mL)(1.0M\ de\ CaCl_2)}{1M\ de\ CaCl_2} &= 5mL\ de\ Solucion \end{split}$$

10.7.3 Solución Buffer de pH 4

Se tomaron 2.03417g de NaC₂H₃O₂.3H₂O (Acetato de Sodio) y se disolvieron con H₂O destilada a la temperatura de 25°C se agregó cantidades de pequeñas hasta alcanzar los 5mL aproximadamente de CH₃COOH (Ácido Acético) y se tomó lectura del pH con ayuda del pH-

metro y electrodo de hidrogeno hasta alcanzar el valor de pH deseado se aforo en un matraz de 100mL con agua destilada.

Cálculos:

$$pH = pKa + \frac{[Ac]}{[HAc]}$$

$$[Ac] + [HAc] = 1M$$

$$[Ac] = 1M - [HAc]$$

$$4 = 4.76 + log \frac{[Ac]}{[HAc]}$$

$$4 = 4.76 + log \frac{1 - [HAc]}{[HAc]}$$

$$[HAc] 10^{-0.76} = 1 - [HAc]$$

$$[HAc] (1 + 10^{-0.76}) = 1$$

$$[HAc] = \frac{1}{(1 + 10^{-0.76})} = 0.851948M$$

$$[Ac] = 1 - 0.851948 = 0.148052M$$

$$100mL \left(\frac{0.8519mol}{1L}\right) \left(\frac{1L}{1000mL}\right) \left(\frac{60.03g\ CH_3COOH}{1mol}\right) \left(\frac{1mL}{91.05g7.9g}\right) = 4.8850mL\ de\ HAc$$

$$100mL \left(\frac{0.1480mol}{1L}\right) \left(\frac{1L}{1000mL}\right) \left(\frac{136.0697g\ NaC_2H_3O_2.3H_2O}{1mol}\right) \left(\frac{100g}{99.0g}\right) = 4.8850mL\ de\ Ac$$

10.7.4 Solución Buffer de pH 7

Se tomaron 13.4038 g de Na₂HPO₄.7H₂O(fosfato de sodio dibásico) y se disolvieron con H₂O destilada a la temperatura de 25°C se agregó cantidades pequeñas de KH₂PO₄ (fosfato de potasio monobásico) hasta incorporar los 6.8045g y se tomó lectura del pH con ayuda del pH-metro y electrodo de hidrogeno hasta alcanzar el valor de pH deseado se aforo en un matraz de 50mL con agua destilada.

Cálculos:

$$50mL\left(\frac{1mol}{1L}\right)\left(\frac{1L}{1000mL}\right)\left(\frac{268.077g\ Na_{2}PO_{4}.7H_{2}O}{1mol}\right)\left(\frac{100g}{100g}\right) = 13.4038g\ Na_{2}PO_{4}.7H_{2}O$$

$$50mL\left(\frac{1mol}{1L}\right)\left(\frac{1L}{1000mL}\right)\left(\frac{136.091g\ KH_{2}PO_{4}}{1mol}\right)\left(\frac{100g}{100g}\right) = 6.8045g\ KH_{2}PO_{4}$$

10.7.5 Solución Buffer de pH 10

Se tomaron 4.0065 g de NH₄NO₃ (Nitrato de Amonio) y se disolvieron con H₂O destilada a la temperatura de 25°C se preparó insitu con ayuda de una gotas de NaOH se tomó lectura del pH con ayuda del pHmetro y electrodo de hidrogeno hasta alcanzar el valor de pH deseado se aforo en un matraz de 50mL con agua destilada.

Cálculos:

$$50mL\left(\frac{1mol}{1L}\right)\left(\frac{1L}{1000mL}\right)\left(\frac{80.05g\ NH_4NO_3}{1mol}\right)\left(\frac{100g}{100g}\right) = 4.0065g\ NH_4NO_3$$

10.7.6 Imágenes de los hidrogeles

Figura No.7 Hidrogeles N1, N2, N3 y N4 en seco y húmedo después de 12hrs de ser expuesto en H₂O a temperatura de 25°C

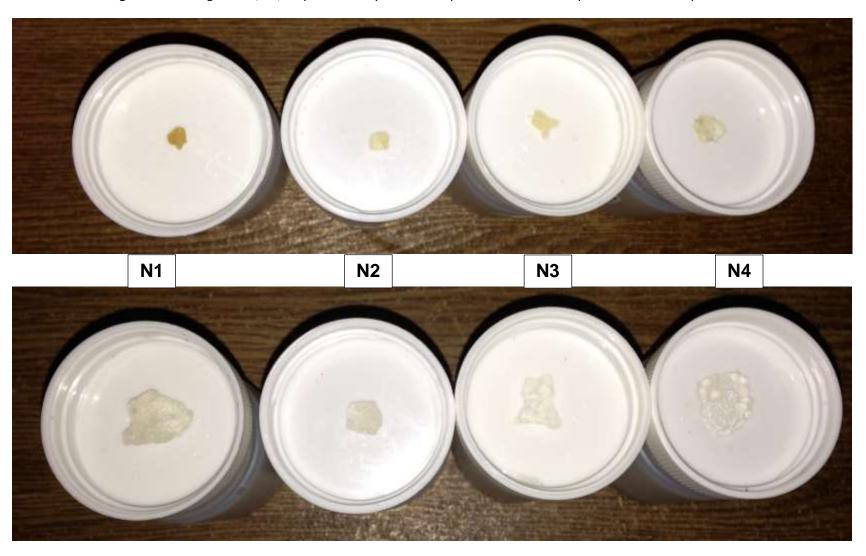


Figura No.8 Hidrogeles O1, O2, O3 y O4 en seco y húmedo después de 12hrs de ser expuesto en H₂O a temperatura de 25°C

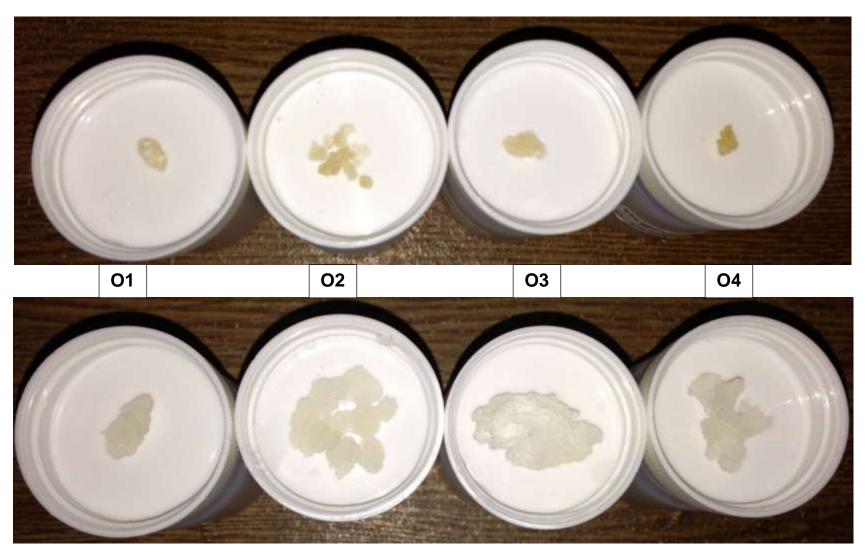


Figura No.9 Otras muestras de Hidrogeles expuestos a 12 horas en H₂O mostrando su apariencia en seco y en húmedo



11. BIBLIOGRAFÍA:

- Acua-gel,(2003).Cristales inteligentes de agua. Disponible en (13 Febrero 2012). http://www.Hidrogel.com.mx.
- Arredondo, P. A., Londoño, L. M. (2009). Hidrogeles potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos. Revista Ingeniería Biomédica, 3(5), 83-94.
- Alperti, N. (1983). IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, Plenum/Roseta, New York.
- Asbrubal, J. C. (2006). Sistemas poliméricos epóxicos semi interpenetrados con polisulfona: estudio cinético y caracterización. Tesis de Doctorado Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México.
- Becerra, B. F., Sánchez, D. J., Arellano, C. J., Gonzales, A. A., Martínez, R. A. (2009). Efecto del pH y la concentración del fosfato dibasico de sodio en las propiedades de hinchamiento de hidrogeles de quitosana. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 8(1), 121-126.
- Bejarano L. (2007). Síntesis y Estudio de Hidrogeles de Poli (acrilamida-co-ácido acrílico) como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
- Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Felt, O., Gurny, R. (2004). Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics *57*, 35 52.
- Carillo, A.,Osuna, G. J.,Valdés, V. (2009). Síntesis y caracterización de materiales híbridos de resina epóxicas oxido de silicio y resinas epóxicas de titanio por el proceso de sol-gel. Bol. Soc. Quím. Mex, 3(2), 79-84.
- Chávez, M.; Díaz, J.; Pérez, U. Y., Delfín, J. 1990. *Temas de enzimología*. Tomo 2. Facultad de Biología. Universidad de la Habana. 84 pp.
- Chang, R. (1971). Basic principles of Spectroscopy, Mc-Graw-Hill, New York.
- Cuggino, C. J. (2008). Síntesis de hidrogeles para su posible aplicación en liberación controlada de drogas. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5(2), 108-116.
- Escobar J.L., Zaldívar D., Agüero L., Fernández S., Katime I. (2003). Liberación de cefazolina sódica a partir de hidrogeles de copolímeros de poli (acrilamida-co-ácido metacrílico. Revista Iberoamericana de Polímeros, 1-10.
- Escobar, J. L., García, D. M., Zaldívar, D., Katime, I. (2002). Hidrogeles principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos. Revista Iberoamericana Polímeros, 3(3), 2-25.
- Grupo Industrial Bellavista. 2003. Cristales de agua Gib. (23 de Mayo 2013). Disponible en: http://www.mrgel.com/agricultura.htm.
- Hamidi M., Azadi A., Rafi P.(2008). Hydrogel nanoparticles in drug delivery. Advanced drug delivery reviews, *60(15)*, 1638-1649.
- Hernández, E. R., Claveríe. A. L., Cornejo. B. J., Frieedrich, A. K. (2003). Preparación de hidrogeles anfifílicos sensibles a diferentes valores de pH utilizando monómeros ácidos con espaciadores hidrofóbicos. Journal of the Mexican Chemical Society. 47, 251-257.
- Hernández, S. B., Peralta, M. A., Gutiérrez, R. G. (2007). Efecto del hidrogel sobre el rendimiento de semilla en tres cultivares de Brachiaria spp en el valle de Iguala, gro., México. Revista Electrónica de Veterinaria, 7(9), 10-15.
- Hua, S. B., Wang, A. Q. (2009). Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. Carbohydrate Polymers, 75, 79–84
- Infante, B. R., Cebrián, H. A., Vara, V. A. Los polímeros en medicina (26 de Noviembre 2012). Disponible en: http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/medicina/hidrogeles.htm.

- Katime D., Katime O., Katime I.A. (2004). Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Servicio editorial de la Universidad del país Vasco.. Capítulos 1; 7, 15-20, 121-228.
- Katime, I., Rodríguez, E. J. (2003). Macromol. Sci.Pure Appl. Chem., 2001. A38 (5&6): 543558.) (Rodríguez, E. y Katime, I. J. *Appl. PolymerSci.*. 90(2): 530-536.
- Kazanskii, K. y Dubroskii, S. (1991). Chemistry and physics of agricultural hydrogels. Adv. Sci. Polym., 104, 99.
- Levine, I. N. (2004). Fisicoquímica (5ta ed.) Aravaca (Madrid): McGRAW-HILL.
- Lozinski V.I., Plieva F.M. (1998). Poly(vinyl alcohol) cryogels employedas matrices for cell immovilization. 3. Overview of recent research and developments. Enzyme and microbial technology, 23, 227-242.
- Luzardo, A. A., Otero, E. F., Blanco, M. J. (2003). Elaboracion de hidrogeles de ácido poliacrilico, estudios preliminares de hinchamiento. Tecnología Farmacéutica, 103.
- Matsuyama H., Teramoto M., Urano H. (1997). Analysis of solute diffusion in poly(vinyl alcohol) hydrogel membrane. *Journal of membrane science*, 126(1), 151-160.
- Monobe, K. (1960). Studies on the electrochemical properties of copolymers of maleic acid. The Review of Physical Chemistry of Japan 30, 138-144.
- Pintor R., Mexía ., Valle Y.L.(2009) Comodidad con Lentes de Contacto: Un Factor Multidimensional. Revista Panamericana de Lentes de Contacto, 1(2), 5-9.
- Refojo M, Leong F.(1979). Water-dissolved-oxygen permeability coefficient of hydrogel contact lens is and boundary layer effect. Journal of Membrane Science, 4,415-42.
- Rojas, G. B., Ramírez, B., Prin, J. L., Torres, C., Bejarano, L., Villarroel, H., Rojas, L., Murillo, M., Katime, I. (2010). Hidrogeles de acrilamida/ acido acrílico y de acrilamida/ poli(ácido acrílico): estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 30(1), 28-39.
- Rojas, G. B., Ramírez, M., Aguilera, R., Prin, J. L., Torres, C. (2006). Los hidrogeles poliméricos como potenciales reservorios de agua y su aplicación en la germinación de semillas de tomate en diferentes tipos de suelo. Revista Iberoamericana de Polímeros, 7(3), 199-210.
- Sánchez, B. A., Sibaja, B. M., Vega-Baudrit, J., Rojas, M. (2007). Utilización de soportes de hidrogel de quitosano obtenidos a partir de desechos del camarón langostino (pleuroncodes planipes) para el crecimiento "in vitro" de fibroblastones humanos. Revista Iberoamericana de Polímeros, 8(5), 347-362.
- Sundaram, G., Wang, T., Chai, C. (2006). Swelling of pH-sensitive chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science* 102, 4665-4671.
- Wichterle O., Lím D. (1960). Hydrofi lic gels for biological use. Nature, 185, 117-118.