



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS
SUPERABSORBENTES: A PARTIR DE SALES DE SODIO DE ÁCIDO
ACRÍLICO Y ACRILAMIDA**

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTAN

Ramiro Abdon Rangel Tovar

Luis Felipe Varela Zapién

DIRECTOR DE TESIS

M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado



Ciudad Universitaria, Cd. MX. 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO**

VOCAL: **Profesor: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS**

SECRETARIO: **Profesor: MINERVA ESTELA TELLEZ ORTIZ**

1er. SUPLENTE: **Profesor: MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS**

2° SUPLENTE: **Profesor: ABEL MORENO CARCAMO**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO D, LAB.324 "INGENIERÍA EN REACTORES DE POLIMERIZACIÓN", FACULTAD DE QUÍMICA.

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado _____

SUSTENTANTES:

Ramiro Abdon Rangel Tovar _____

Luis Felipe Varela Zapién _____

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo	2
1.2 Hipótesis.....	2
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Definición de polímero.....	3
2.2 Clasificación de los polímeros.	3
2.2.1 Clasificación por su origen.....	3
2.2.2 Clasificación por tipo de reacción.	4
2.2.3 Clasificación de acuerdo a su composición química.	10
2.3 Polímeros superabsorbentes	15
2.3.1 Definición de polímero superabsorbente	15
2.3.2 Materiales higroscópicos	15
2.3.3 Historia y mercado de los SAPs	17
2.3.4 Clasificación de los polímeros superabsorbentes.	19
2.3.5 Características técnicas de los SAPs	22
2.3.6 Variables que afectan la reacción	23
2.3.7 Procesos de producción	24
2.4 Hidrogeles	35
2.5 Aplicaciones.....	37
2.5.1 Agricultura y horticultura	37
2.5.2 Áreas Higiénicas y Bio-relacionadas.....	40
2.5.3 Aplicaciones con fines médicos.....	43
2.5.4 Otras aplicaciones	46
2.6 Hidrogeles con base en acrílicos	48

2.7 Síntesis de hidrogeles.....	51
2.8 Características del hidrogel.....	53
2.9 Propiedades de los hidrogeles.....	60
2.9.1 Propiedades ópticas.....	62
2.9.2 Propiedades mecánicas.....	63
2.10 Caracterización.....	65
2.11 Diseño de experimentos.....	72
2.11.1 Diseño de experimentos tipo Taguchi.....	73
2.12 Cuestiones de seguridad y medio ambiente.....	73
2.13 Justificación.....	74
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	75
3.1 Materiales.....	75
3.2 Equipo.....	78
3.3 Procedimiento experimental.....	81
3.3.1 Descripción del proceso.....	84
3.3.2 Pruebas analíticas.....	86
4. RESULTADOS.....	89
5. ANALISIS DE RESULTADOS.....	98
6. CONCLUSIONES.....	103
7. BIBLIOGRAFÍA.....	105

ÍNDICE DE FIGURAS, GRÁFICAS Y TABLAS

<i>Figura 1. Polimerización del policloruro de vinilo (PVC).</i>	5
<i>Figura 2. Representación esquemática de ruptura de enlace en forma homolítica y heterolítica.</i>	5
<i>Figura 3. Representación de un copolímero al azar entre (A)etileno-(B)hidroxieteno.</i>	11
<i>Figura 4. Representación de un copolímero alternante entre (A)etileno-(B)hidroxieteno.</i> .	11
<i>Figura 5. Representación de un copolímero en bloque entre (A)etileno-(B)hidroxieteno...</i>	12
<i>Figura 6. Representación de un copolímero de injerto entre (A)etileno-(B)hidroxieteno...</i>	13
<i>Figura 7. Representación esquemática de las formas de las cadenas poliméricas.</i>	14
<i>Figura 8. Ilustración de un material de SAP aniónico acrílico típico: (a) Una comparación visual de la partícula única de SAP en estado seco (derecha) e hinchado (izquierda). La muestra es un cordón preparado a partir de la técnica de polimerización en suspensión inversa. (B) Una presentación esquemática de la hinchazón de SAP. [8].....</i>	17
<i>Figura 9. Estructuras químicas de los reactivos y vías generales para preparar una red SAP acrílica: (a) polimerización de entrecruzamiento por un reticulante polivinílico, (b) reticulación de un prepolímero soluble en agua por un reticulante polifuncional. R es a menudo CH₂ u otro grupo alifático. M significa los cationes sodio o potasio [15]. X = O, NH.....</i>	21
<i>Figura 10. Polimerización en Emulsión. Esquema con la coexistencia de cuatro fases: medio de dispersión, gotas de monómero, micelas y partículas de polímero.</i>	29
<i>Figura 11. Representación esquemática de una molécula de tensoactivo.</i>	33
<i>Figura 12. Representación esquemática del efecto de estabilización de gotas de monómero en suspensión inversa. (a) Copolímero de injerto, (b) tensoactivo</i>	33
<i>Figura 13. Una imagen típica del probador AUL (a) y sus partes (b) [8].</i>	68
<i>Figura 14. Espectrografía de experimentos mejorados.</i>	96
<i>Gráfico 1. Representación gráfica de la demanda de los SAPs con respecto al tiempo...</i>	19
<i>Gráfico 2. Tendencias de mejoras de las características higiénicas del material SAP, es decir, absorbencia libre en solución salina, absorbencia salina bajo carga (AUL), monómero residual (RM) y fracción soluble (sol) [11].</i>	41
<i>Gráfico 3. Se muestran los promedios de absorción vs los niveles de cada factor.</i>	93

Gráfico 4. Se muestra la relación que hay entre la absorción y la variación AA/Ac, y el efecto que tiene el NaOH..... 94

Tabla 1. Diseño de experimentos con dos niveles..... 82

Tabla 2. Se muestran las diferentes variables..... 82

Tabla 3. Niveles seleccionados para la obtención de un producto mejorado..... 83

Tabla 4. Reactivos utilizados en la segunda fase, para la fase dispersa. 83

Tabla 5. Se muestran los diferentes experimentos de la fase exploratoria. 89

Tabla 6. Se muestran los resultados de absorción que tuvo cada experimento..... 90

Tabla 7. Se muestran las variables a estudiar con el índice que se identifica. 90

Tabla 8. Se muestran únicamente los recuadros del nivel 1..... 91

Tabla 9. Promedios de absorción para cada variable del nivel 1. 91

Tabla 10. Se muestran únicamente los recuadros del nivel 2. 92

Tabla 11. Promedios de absorción para cada factor del nivel 1..... 92

Tabla 12. Niveles seleccionados para el producto mejorado..... 93

Tabla 13. Se muestra el porcentaje de absorción libre..... 94

Tabla 14. Resultados obtenidos al realizar la prueba analítica de %sol. 95

Tabla 15. Eficiencia de cada hidrogel. 95

Tabla 16. Resultados obtenidos al realizar prueba de resistencia iónica. 96

Tabla 17. Medición de pH. 97

Abreviaturas

SAP- Polímero superabsorbente

PVC- Policloruro de vinilo

AA- Acido acrílico

SPN- Almidón injerto poliacrilonitrilo

HSPN- Almidón injerto poliacrilonitrilo hidrolizado

PAN- Injerto de celulosa poliacrilonitrilo

AM- Acrilamida

AUL- Absorción bajo carga

DAA- Dímero de ácido acrílico

VCM- Cloruro de vinilo

HLB- Balance hidrofílico-lipofílico

BIS- N,N'-metilenbisacrilamida

sol- Fracción soluble

HPA- Polímeros hidrosolubles

HPLC- Cromatografía líquida de alto rendimiento

SPHs- Hidrogeles superporosos

SNAP- Polímeros superabsorbentes naturales y sanos

PAE- Polímeros absorbentes especiales

DQO- Demanda química de oxígeno

HEMA- Polihidroxietilmetacrilato

IPN- Red interpenetrada

MMA- Polimetacrilato

PNIPAM- Poli (nisopropilacrilamida)

LCST- Temperatura crítica de miscibilidad inferior

UCST- Temperatura crítica de miscibilidad superior

NIPA- Nisopropilacrilamida

α – Factor de acidez

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha renovado el interés por la síntesis de los polímeros con monómeros solubles en agua debido a que son productos que ayudan a controlar los problemas ambientales; uno de los más importantes es la poli(acrilamida) gracias a sus diversas aplicaciones en la industria del papel, procesamiento de minerales, tratamiento de agua, etc.

La acrilamida copolimerizada con el ácido acrílico se utiliza como superabsorbente, por su gran retención de agua dentro de su estructura, presentando diversos usos en medicina y agricultura. Industrialmente la síntesis de superabsorbentes se prefiere por los métodos tradicionales de masa y solución debido a su extensivo estudio, y la obtención del polímero superabsorbente (SAP) en forma de polvo se realiza por procesos de trituración y molienda. En dicho proceso las conversiones alcanzadas no son altas y existe pérdida de material debido a las manipulaciones a las cuales se somete.

La nueva tendencia es su obtención por el proceso de suspensión inversa, en la cual se puede presentar una mayor conversión del monómero y obtener polímero con un tamaño deseado por lo que se evitan etapas posteriores de transformación.

Los procesos de polimerización en sistemas heterogéneos son considerados de interés debido a las ventajas que ofrecen sobre las polimerizaciones homogéneas de masa y solución.

El proceso de polimerización por suspensión inversa permite la obtención de polímeros hidrosolubles mediante la reacción de una solución monomérica acuosa dispersada, con ayuda de agitación, en un medio orgánico, en donde se forman gotas que se comportan como microreactores batch. El proceso recibe el nombre de suspensión inversa para diferenciarlo de la técnica tradicional, en donde los monómeros utilizados no son hidrosolubles y el agua se utiliza como medio continuo.

Uno de los objetivos principales de las polimerizaciones por suspensión es la formación de una dispersión uniforme de gotas de monómero dentro de la fase continua, previniendo su coalescencia durante el proceso de polimerización; para esto se utilizan sustancias como coloides protectores, estabilizantes o agentes de suspensión que ayudan a que las gotas se mantengan aisladas. Al finalizar el proceso de polimerización se obtienen partículas sólidas de forma esférica, esta forma se obtiene en las primeras etapas del proceso cuando las dos fases inmiscibles son agitadas.

1.1 Objetivo

Estudiar el efecto de las condiciones de reacción: temperatura, rapidez de agitación, tipo de monómero, tipo de iniciador, proporción entre monómeros y la cantidad de tensoactivo, sobre el porcentaje de absorción libre de los SAPs mediante suspensión inversa.

1.2 Hipótesis

La suspensión inversa es una buena técnica para la obtención de SAPs, por lo tanto en conjunto con altas temperaturas, con una mayor rapidez de agitación, con mayores cantidades de tensoactivo y neutralizando de manera correcta el ácido, se obtendrán mejores rendimientos, un producto con pH neutro y mejores porcentajes de absorción libre.

2. ANTECEDENTES

2.1 Definición de polímero.

Los polímeros son macromoléculas construidas por la unión de grandes cantidades de moléculas más pequeñas. Las pequeñas moléculas que se combinan entre sí para formar moléculas poliméricas se denominan monómeros, y las reacciones por las que se combinan se denominan polimerizaciones. Puede haber cientos, miles, decenas de miles, o más moléculas de monómeros unidos entre sí en una molécula de polímero. [1]

Están formados, fundamentalmente, por átomos de carbono y pueden poseer grupos laterales o radicales con uno o más átomos. Su estructura y propiedades fisicoquímicas dependen principalmente de sus monómeros constitucionales, tamaño y su arreglo tridimensional. La repetición de las unidades constitutivas dependerá de las condiciones de reacción y de la naturaleza química de dichas unidades.

2.2 Clasificación de los polímeros.

Hay diferentes maneras de clasificar a los polímeros. Para este trabajo se han escogido los más importantes y relacionados al tema, diciendo esto se puede subdividir según su origen, o considerando la estructura de las macromoléculas, o también según su tipo de reacción, como se verá continuación.

2.2.1 Clasificación por su origen.

Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten, mientras que los naturales o biopolímeros presentan estructuras mucho más complejas. Los polímeros sintéticos tienen, hoy por hoy, mayor interés desde el punto de vista comercial, por lo que en general nos referiremos casi exclusivamente a ellos.

- **Naturales**

En la Naturaleza existen polímeros utilizados desde hace siglos por el hombre. Proviene tanto del reino vegetal como del animal: madera, caucho, algodón, lana, cuero y seda son buenos ejemplos de ellos. Otros polímeros naturales como las proteínas, enzimas, almidón y celulosa desempeñan procesos biológicos y fisiológicos importantes en los ciclos vitales.

- **Sintéticos**

Son macromoléculas creadas por el hombre y se dividen en dos categorías según su comportamiento al ser calentados: termoplásticos y termorrígidos. Los primeros al calentarse se ablandan o funden, y son solubles en disolventes adecuados. Están formados por moléculas de cadenas largas, a menudo sin ramificaciones. Los termorrígidos, en cambio, se descomponen al ser calentados y no pueden fundirse ni solubilizarse.

2.2.2 Clasificación por tipo de reacción.

Los procesos de polimerización fueron clasificados originalmente por Carothers en 1929 como polimerización por condensación y adición, basándose en la comparación de la fórmula molecular de los polímeros obtenidos con la de los monómeros de los cuales fueron formados. [2]

- **Polímeros de adición.**

En la polimerización por adición, las unidades de construcción o monómeros se adicionan unas a otras de tal manera que el producto polimérico contiene a todos los átomos de los monómeros iniciales. Para lograr esto es necesario que el monómero inicial presente por lo menos una insaturación (molécula orgánica que contiene al menos un doble enlace carbono). Su unidad repetitiva en el polímero tiene la misma composición que el monómero. El grupo más importante de polímeros de adición corresponde a los formados a partir de monómeros que contienen un doble enlace carbono-carbono, estos monómeros son llamados

vinílicos. Como es el caso, por ejemplo, de la polimerización del policloruro de vinilo (PVC).



Figura 1. Polimerización del policloruro de vinilo (PVC).

La ruptura del enlace estará determinada por la estructura del monómero, por las condiciones de reacción y sobre todo por la acción de un iniciador, que es un agente que activa la densidad electrónica del monómero de forma que rompe el doble enlace en una manera homolítica o heterolítica.

En el caso de la ruptura homolítica se produce cuando cada átomo (entre elementos de similar electronegatividad) que se separa retiene un electrón de los dos que constituyen el enlace, formando radicales libres, y en el caso de la ruptura heterolítica uno de los átomos separados (el que contenga mayor electronegatividad) se lleva los dos electrones que constituían el enlace, formándose un anión y un catión que condicionan el desarrollo de las cadenas en crecimiento.

Ruptura Homolítica



Ruptura Heterolítica

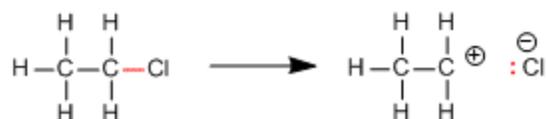


Figura 2. Representación esquemática de ruptura de enlace en forma homolítica y heterolítica.

Uno de los tipos más frecuentes de polimerización de adición se inicia mediante la acción de radicales libres, y es importante ya que un gran número de polímeros sintetizados se producen por esta vía, las razones fundamentales recaen en que la mayor parte de los monómeros vinílicos y acrílicos polimerizan vía radicales libres, además de que la polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas bajas, es decir desde una temperatura ambiente a no más de 100°C. Otra razón por la que es importante es porque no se requiere alta pureza en los reactivos para que la

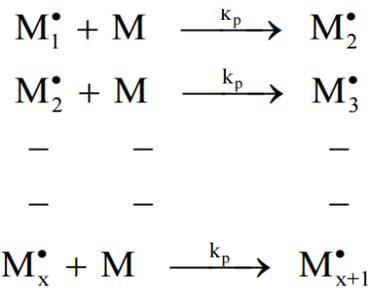
reacción se efectúe eficientemente. En la polimerización por vía radical hay que distinguir tres etapas claramente diferenciadas: Iniciación, Propagación, y Terminación. [3]

La etapa de iniciación consiste en la formación de un radical libre R^* , que va a reaccionar con el monómero en la etapa de propagación. El radical libre, R^* , procede normalmente de la descomposición del iniciador, I , aunque existen casos de monómeros capaces de polimerizar espontáneamente bajo la acción de calor o por colisión térmica, formándose los radicales sin la necesidad de iniciador, como es el caso del estireno o del metacrilato de metilo. La descomposición del iniciador puede provocarse por calor, radiación o luz o por reacciones redox.

Los iniciadores más empleados son los que descomponen térmicamente, como los peróxidos orgánicos, los azocompuestos y, en general, sustancias con enlaces lábiles (que se transforma con facilidad en otro más estable), y que se rompen homolíticamente. La elección de un tipo u otro iniciador dependerá de la temperatura y del medio de polimerización. En virtud de esta reacción se forma el primer eslabón de la cadena, que es un monómero radical. Usando el asterisco (*) para referir al radical libre, podemos esquematizar este proceso de la siguiente manera:



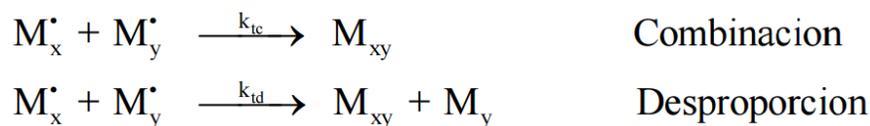
Donde k_d y k_a denotan las respectivas constantes de velocidad de reacción de descomposición del iniciador I y la de formación de un radical libre en el monómero. La reacción de propagación es la que hace crecer al polímero, en ella se van añadiendo monómeros al monómero-radical inicial, M^* , creciendo así la cadena:



El subíndice indica el número de monómeros que componen la cadena. La cadena, mientras va creciendo, es radical. La reacción de propagación es una típica reacción en cadena, en la que el producto de la reacción es también un radical libre que sufre la misma reacción, proceso que se repite un gran número de veces. Esta reacción se puede representar abreviadamente como:



Se ha demostrado experimentalmente que la constante de velocidad de propagación, k_p , no depende de la longitud de la cadena, confirmándose así, la hipótesis de Flory [3], es decir, que la reactividad de las cadenas activas no depende de su longitud de cadena, por lo tanto, k_p no es función del grado de polimerización. Como toda reacción en cadena, existen reacciones de terminación que consisten en eliminar radicales libres del sistema. La eliminación de los centros activos puede realizarse por combinación y/o desproporción:



Siendo k_{td} y k_{tc} las constantes de velocidad de terminación por desproporcionamiento y combinación, respectivamente. Cuando no sea necesario distinguir entre k_{tc} y k_{td} usaremos k_t para mayor simplicidad.

La terminación por combinación nos da una cadena de mayor longitud (la suma de las dos), que ya es inactiva por no ser radical y que, por lo tanto, no puede crecer más. En la desproporción, sin embargo, la longitud de las dos cadenas que resultan es la misma que la que tenían antes de sufrir dicho proceso de desactivación. Observamos también que, por defecto de las reacciones de

iniciación y terminación, los extremos de la cadena final son químicamente distintos al resto de la cadena. Debido a la longitud de la cadena, esta desigualdad es despreciable.

El término "polímero inerte o muerto" se utiliza para indicar el cese del crecimiento del radical que se propaga. Mientras dura la polimerización las tres etapas de la misma se dan simultáneamente, por lo tanto, nunca podremos obtener un peso molecular único, sino una mezcla. La terminación es aleatoria, independiente de la longitud de las cadenas que con una distribución de pesos moleculares terminan, siendo las cadenas que se hayan iniciado al principio de la polimerización, en general, más largas que las iniciadas al final de la misma.

- **Polímeros de condensación.**

En cambio, los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones con la posible eliminación de alguna pequeña molécula, tal como el agua. La polimerización por condensación se divide en dos grupos dependiendo del tipo de monómeros empleados. La primera involucra dos diferentes monómeros, bifuncionales (Un monómero es bifuncional cuando tiene dos grupos funcionales por molécula) o polifuncionales (un monómero es polifuncional cuando tiene más de dos grupos funcionales por molécula), en la cual cada monómero posee únicamente un tipo de grupo funcional. La segunda involucra un monómero simple que contiene ambos tipos de grupos funcionales. Un ejemplo típico es la formación de las poliamidas a partir de la reacción de diaminas y ácidos dicarboxílicos:

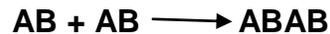


Donde R y R' son grupos alifáticos o aromáticos. La principal característica de una polimerización por condensación, es que cualquiera de las dos especies, en una mezcla de reacción, puede reaccionar una con la otra. Para ilustrar esto, considérese la síntesis de un poliéster proveniente de la reacción entre un diácido y un diol. [4]

El primer paso de la reacción, es una reacción entre los monómeros diácido y diol para formar un dímero.



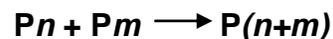
Un segundo paso es la reacción entre un dímero con otro dímero para formar un tetrámero.



O bien, la reacción entre un dímero y un monómero diácido o un monómero diol para formar un trímero.



Estas reacciones se pueden generalizar como:



Donde P_n es una cadena en crecimiento formada por n unidades constitutivas y P_m es una cadena en crecimiento formada por m unidades constitutivas. De este modo, la longitud de cadena es construida en pasos por reacciones entre cualquiera de las dos cadenas en crecimiento. La cadena formada es tan reactiva como el monómero que la formó. En este mecanismo de polimerización, el peso molecular no se incrementa hasta que casi todo el monómero ha reaccionado. Por lo que para producir un polímero de alto peso molecular se necesita una alta conversión de monómero.

Una de las características más importantes de este tipo de polimerización es que se obtienen subproductos de bajo peso molecular (el agua es el más habitual). Esta agua puede hidrolizar el producto generado en la policondensación, por lo que el proceso de polimerización es de alguna forma reversible. Para alcanzar un alto grado de conversión es necesario eliminar ese subproducto. [5]

En la polimerización por condensación, el tipo de producto obtenido se determina por la funcionalidad de los monómeros, si se tienen monómeros monofuncionales se obtendrán especies de bajo peso molecular, si se tienen monómeros

bifuncionales se obtendrán polímeros lineales y los monómeros polifuncionales pueden producir cadenas lineales, ramificadas y entrecruzadas.

2.2.3 Clasificación de acuerdo a su composición química.

Por otro lado, si tomamos en consideración, las unidades que constituyen la cadena; tenemos los homopolímeros y los copolímeros.

- **Homopolímeros**

Este tipo de polímeros son aquellos, cuyas cadenas poliméricas están formadas únicamente por un solo tipo de monómero. Dentro de este tipo de polímeros están diferentes tipos de familias, de las cuales algunas son:

- Poliolefinas
- Poliestirénicos
- Polivinilos
- Poliacrílicos

- **Copolímeros**

Este tipo de polímeros tienen cadenas poliméricas que están conformadas por dos o más tipos de monómeros. Los copolímeros más comunes están formados por dos monómeros diferentes. Cuando se polimerizan dos o más monómeros diferentes se obtiene un copolímero, es decir un polímero con dos o más tipos de unidades constitucionales repetitivas en la misma cadena. Al proceso de polimerización simultánea de estas mezclas de monómeros se le conoce como copolimerización.

Por medio de la copolimerización se pueden obtener polímeros polifuncionales con propiedades que difieren de las que tendrían ambos homopolímeros por separado. Por otra parte también se pueden obtener una gran variedad de estructuras, ya que las unidades de los monómeros pueden distribuirse en diferentes formas,

dependiendo de la técnica y los monómeros empleados. Estos copolímeros pueden clasificarse de la siguiente manera: [6]

a) Copolímeros al azar. Los dos radicales pueden adicionarse a cualquiera de los monómeros y formar un copolímero con unidades de A y B distribuidas aleatoriamente, es decir los monómeros pueden seguir cualquier orden.

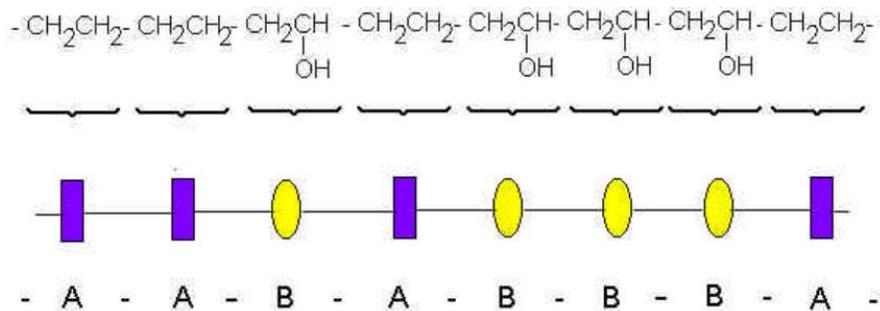


Figura 3. Representación de un copolímero al azar entre (A)etileno-(B)hidroxieteno.

b) Copolímeros alternantes. El radical libre en crecimiento, que termina en una de las unidades, tiende a adicionarse al monómero opuesto y por ende los monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado.

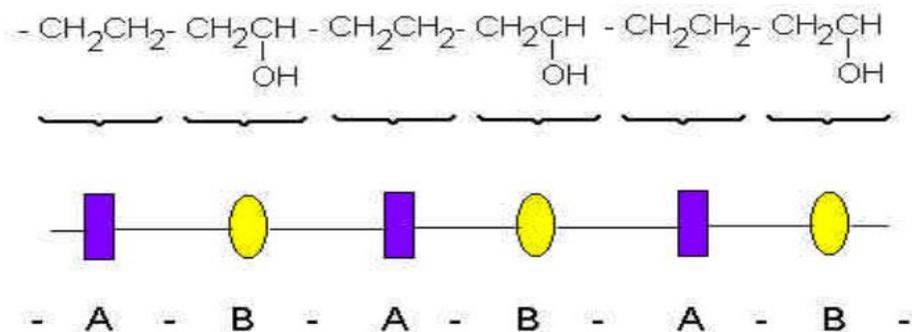


Figura 4. Representación de un copolímero alternante entre (A)etileno-(B)hidroxieteno.

c) Copolímeros en Bloque: En vez de tener una distribución mezclada de las dos unidades, el copolímero puede estar formado por secuencias largas de un monómero unidas a secuencias del segundo y éstas se distribuyen a lo largo de la

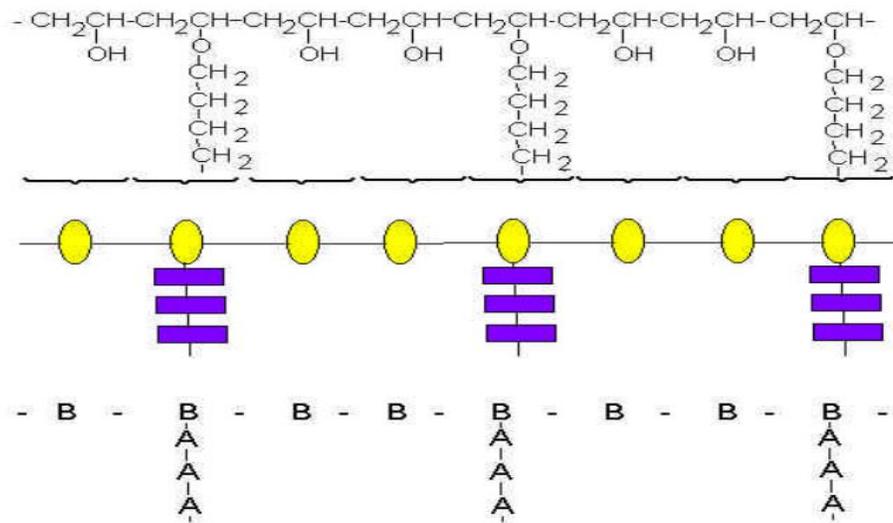


Figura 6. Representación de un copolímero de injerto entre (A)etileno-(B)hidroxieteno.

Muchas veces los copolímeros en bloque y de injerto poseen las propiedades de ambos homopolímeros, mientras que las estructuras alternantes y al azar, pueden llegar a tener propiedades particulares que no son simplemente el promedio ponderado de las de los respectivos homopolímeros.

2.2.4 Clasificación por la configuración de sus cadenas.

Los polímeros poseen distintas características dependiendo su estructura configuracional, estas depende en su mayoría de la forma en que están distribuidas las cadenas, en muchos casos los polímeros con estructuras lineales poseen buenas propiedades mecánicas si los comparamos con sus análogos ramificados, tal es el caso del polietileno. De la misma forma si comparamos todos los polímeros que tengan análogos encontraremos que sus propiedades cambiarán debido a su estructura. [7]

- **Lineales:** Consisten en una larga cadena de átomos que carece de ramificaciones agregadas a la cadena principal. Son generalmente solubles, en estado sólido y a temperatura ambiente existen como elastómeros, materiales flexibles o termoplásticos semejantes al vidrio.

- **Ramificados:** Se pueden visualizar como polímeros lineales con ramificaciones agregadas a la cadena principal, son generalmente solubles, siendo muy similares a los polímeros lineales en varias de sus propiedades. Sin embargo, se pueden distinguir de los polímeros lineales por su menor tendencia a cristalizar o por su diferencia de viscosidad en disolución. Los polímeros ramificados pueden hincharse en ciertos disolventes y no disolverse completamente.
- **Entrecruzados:** Estos polímeros muestran enlaces entre las cadenas poliméricas. Generalmente se hinchan en presencia de disolventes que normalmente solubilizan a los polímeros lineales. Es decir, su insolubilidad es un criterio que se utiliza para definir si el producto de una polimerización es o no entrecruzado.

La capacidad que tiene un polímero para hincharse es dependiente del grado de entrecruzamiento. Si el grado de entrecruzamiento es elevado el material puede ser rígido y de alta temperatura de fusión. El entrecruzamiento favorece las propiedades elastoméricas.

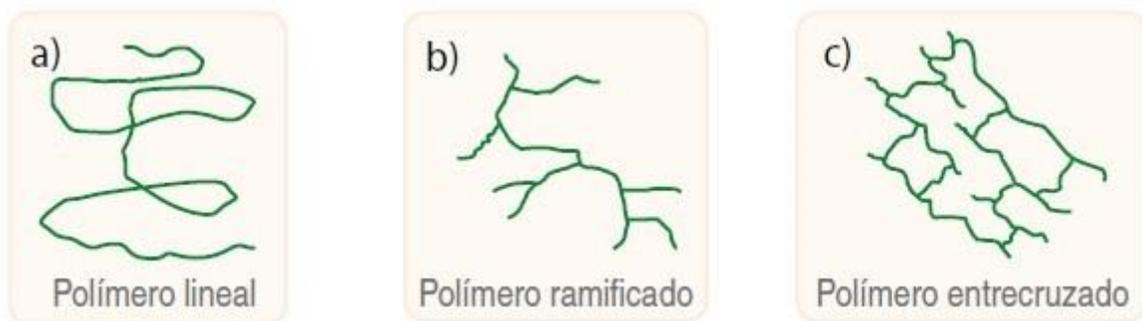


Figura 7. Representación esquemática de las formas de las cadenas poliméricas.

2.3 Polímeros superabsorbentes

2.3.1 Definición de polímero superabsorbente

Los polímeros superabsorbentes, SAP, o súper absorbent polymer (en inglés), son redes hidrófilas que pueden absorber y retener enormes cantidades de agua o soluciones acuosas a través de enlaces de puente de hidrógeno. La capacidad de absorción de agua de un polímero superabsorbente depende directamente de la concentración salina o iónica del líquido a absorber. Así con agua destilada la capacidad de absorción es mucho mayor que con agua con mayor contenido iónico (como sería la embotellada o de grifo).

En agua desionizada y destilada, un SAP pueden absorber 500 veces su peso (30 a 60 veces su propio volumen) y puede llegar a ser hasta 99,9% de líquido. Los SAP comunes suelen ser materiales de color blanco o incoloros higroscópicos, que se utilizan principalmente en pañales desechables y otras aplicaciones incluyendo el uso agrícola. [8]

2.3.2 Materiales higroscópicos

Los materiales higroscópicos se clasifican generalmente en dos clases principales basados en el mecanismo principal de absorción de agua: absorciones químicas y físicas.

- **Absorciones químicas**

Los absorbentes químicos (por ejemplo, hidruros metálicos) capturan el agua mediante reacción química convirtiendo su naturaleza completa.



- **Absorciones físicas**

Los absorbentes físicos absorben agua a través de cuatro mecanismos principales [8];

- (I) Cambios reversibles en su estructura cristalina (por ejemplo, gel de sílice y sales inorgánicas anhidras)
- (II) Atrapamiento físico de agua a través de fuerzas capilares en su estructura macroporosa (por ejemplo, esponja de poliuretano blanda)
- (III) una combinación del mecanismo (ii) y la hidratación de grupos funcionales (por ejemplo, papel tisú)
- (IV) este mecanismo es la combinación de los mecanismos de (ii) y (iii), esencialmente en disolución y expansión termodinámicamente favorecida de las cadenas macromoleculares limitadas por reticulaciones

Los materiales de polímeros superabsorbente (SAP) encajan en esta última categoría, sin embargo, son materiales orgánicos con enormes capacidades de absorción de agua. Los SAPs como hidrogeles, en relación con su propia masa pueden absorber y retener grandes cantidades extraordinarias de agua o solución acuosa [2, 3]. Estos materiales absorbentes pueden absorber agua desionizada de 1000-100,000% (10-1000 g / g) mientras que la capacidad de absorción de los hidrogeles comunes no es más que 100% (1 g / g).

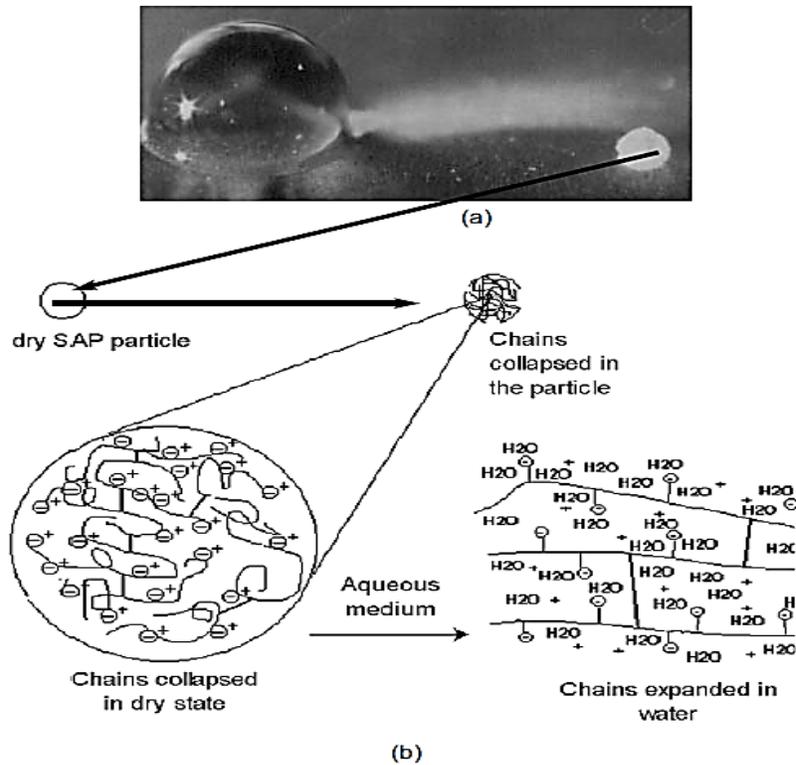


Figura 8. Ilustración de un material de SAP aniónico acrílico típico: (a) Una comparación visual de la partícula única de SAP en estado seco (derecha) e hinchado (izquierda). La muestra es un cordón preparado a partir de la técnica de polimerización en suspensión inversa. (B) Una presentación esquemática de la hinchazón de SAP. [8]

2.3.3 Historia y mercado de los SAPs

La síntesis del primer polímero absorbente de agua se remonta a 1938 cuando el ácido acrílico (AA) y divinilbenceno fueron polimerizados térmicamente en un medio acuoso [9]. A finales de los años cincuenta, la primera generación de hidrogeles apareció. Estos hidrogeles se basaron principalmente en metacrilato de hidroxialquilo teniendo una capacidad de hinchamiento de hasta 40-50%. Se utilizaron en el desarrollo de lentes de contacto que han hecho una revolución en la oftalmología [10].

El primer SAP comercial fue producido a través de Hidrólisis alcalina de almidón-injerto-poliacrilonitrilo (SPAN). El producto hidrolizado (HSPAN) fue desarrollado en la década de 1970 en el Northern Regional Research Laboratory del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos [11]. Aunque debido al alto costo y a su estructura inherente (falta de suficiente resistencia del gel) de este

producto fueron los principales factores de su derrota en el mercado. La producción comercial de SAP comenzó en Japón en 1978 para uso en servilletas femeninas. Los nuevos desarrollos llevaron a los materiales de SAP a que se emplearan en pañales de bebé en Alemania y Francia en 1980.

En 1983, se comercializaron pañales de poca pelusa (contenían 4-5 g de SAP) en Japón. Esto fue seguido en breve por la introducción de pañales superabsorbentes más delgados en países asiáticos, EE.UU. y Europa. Debido a la eficacia de los SAP, los pañales se hicieron más delgados, el polímero reemplazó principalmente a la pelusa más voluminosa de celulosa que no podía retener mucho líquido bajo presión [12]. Como resultado, los SAP causaron una enorme revolución en las industrias de atención médica personal en poco más de diez años.

En el gráfico 1 puede verse la evolución en el consumo mundial de hidrogeles superabsorbentes desde 1983. La demanda de este tipo de material se ha incrementado de forma espectacular, la producción total en 2005 se acercó a alrededor de 1.483.000 toneladas; 623.000 toneladas en Asia (principalmente por Nippon Shokubai, San-Dia Polymers y Sumitomo Seika Chemicals), 490.000 toneladas en Norteamérica (por Degussa, BASF, Dow y Nippon Shokubai) y 370.000 en Europa (principalmente por Degussa y BASF, actualmente el consumo en el año 2016 fue de aproximadamente 2,800,000 de toneladas y se espera que siga creciendo en los posteriores años.

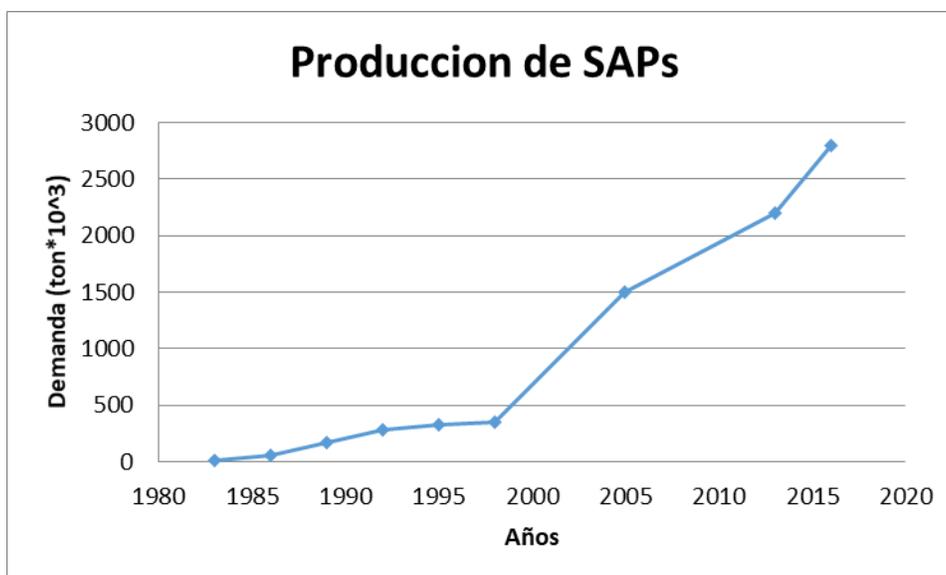


Gráfico 1. Representación gráfica de la demanda de los SAPs con respecto al tiempo.

Los mayores fabricantes de SAP son Amcol (Chemdal), Stockhausen, Hoechst, Sumitomo, Sanyo, Colón, Nalco y SNF Floerger Companies. Según la Asociación Europea de Materiales Desechables y Nonwovens (EDANA) [13],)

2.3.4 Clasificación de los polímeros superabsorbentes.

Los SAP pueden ser clasificados en cuatro grupos en función de la presencia o ausencia de carga eléctrica localizada en la cadenas reticuladas [14]:

- no iónico
- iónicos (incluyendo aniónicos y catiónicos)
- electrolito anfótero (anfólitico) que contiene tanto grupos ácidos como básicos
- zwitteriónico (polibetaínas) que contiene ambos grupos tanto aniónicos y catiónicos en cada una de las unidades estructurales repetitivas.

Por ejemplo, la mayoría de los hidrogeles SAP comerciales son aniónicos. Los SAP también se clasifican según el tipo de unidad monomérica utilizada en su estructura química, así que los SAP más convencionales son clasificados en una de las siguientes categorías:

- poliacrilatos reticulados y poliacrilamidas
- copolímeros de injerto de celulosa-poliacrilonitrilo (PAN) o de almidón-PAN hidrolizados
- copolímeros reticulados de anhídrido maleico

Sin embargo, según sus fuentes origen los SAPs son a menudo divididos en dos clases principales; sintético (basado en petroquímica) y natural. Este último puede ser dividido en dos grupos principales, es decir, los hidrogeles basados en polisacáridos y otros basados en polipéptidos (proteínas). Los SAPs de base natural son normalmente preparados mediante la adición de algunas partes sintéticas sobre los sustratos naturales, por ejemplo, copolimerización por injerto de monómeros vinílicos sobre polisacáridos.

Debe señalarse cuando el término "superabsorbente" se utiliza sin especificar su tipo, en realidad implica el tipo más convencional de SAP, es decir, el acrílico aniónico que comprende una red copolimérica basada en el ácido acrílico parcialmente neutralizado (AA) o acrilamida (AM).

- **SAPs sintéticos**

El mayor volumen de SAPs es de origen sintético o petroquímico. Se producen a partir de Los monómeros acrílicos, más frecuentemente ácido acrílico (AA), sus sales y acrilamida (AM). La figura 9 muestra dos vías generales para preparar redes acrílicas SAP, es decir, reticulación de un prepolímero soluble en agua mediante un reticulante polifuncional.

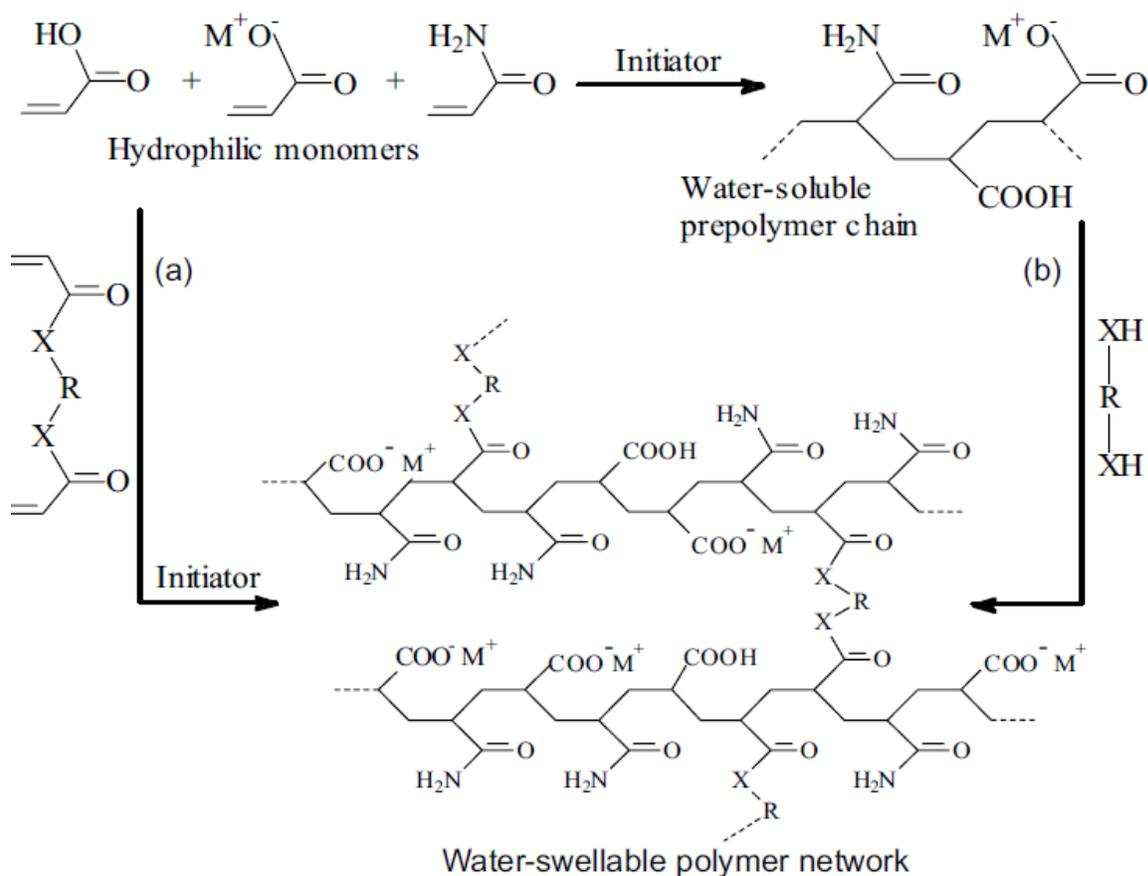


Figura 9. Estructuras químicas de los reactivos y vías generales para preparar una red SAP acrílica: (a) polimerización de entrecruzamiento por un reticulante polivinílico, (b) reticulación de un prepolímero soluble en agua por un reticulante polifuncional. R es a menudo CH_2 u otro grupo alifático. M significa los cationes sodio o potasio [15]. X = O, NH.

- **SAPs Naturales**

Aunque la mayoría de los superabsorbentes son hoy en día fabricados a partir de polímeros sintéticos (esencialmente acrílicos) debido a su superior balance precio-eficiencia, la decisión firme del mundo para la protección del medio ambiente, han buscado alternativas más “verdes” para reemplazar parcial o totalmente los sintéticos.

Los polímeros de carbohidratos (polisacáridos) son los más baratos y abundantes, ya que son materiales orgánicos disponibles y renovables. La quitina, la celulosa, el almidón y las Gomas (tales como xantano, guar y alginatos) son algunos de los polisacáridos más importantes. Generalmente, las reacciones notificadas para los SAPs basados en polisacáridos se mantienen en dos Grupos;

(a) Copolimerización por injerto de monómeros vinílicos adecuados sobre polisacáridos en presencia de un reticulante

(b) Reticulación directa de polisacárido.

En la copolimerización por injerto, generalmente un polisacárido entra en reacción con el iniciador por cualquiera de dos formas. En la primera forma, los OH cercanos sobre las unidades de sacárido y el iniciador (comúnmente Ce^{4+}) interactúan para formar pares redox a base de complejos. Estos complejos se disocian posteriormente para producir radicales de carbono en el sustrato del polisacárido mediante la división homogénea de los enlaces C-C del sacárido. Estos radicales libres inician la polimerización por injerto de los monómeros vinílicos y se entrecruzan sobre el sustrato.

En la segunda forma de iniciación, un iniciador tal como el persulfato puede extraer los radicales de hidrógeno de los OH del polisacárido para producir los radicales en el esqueleto del polisacárido. Debido a que se emplea un iniciador térmico, la reacción es más afectada por la temperatura en comparación con el otro método. [16]

2.3.5 Características técnicas de los SAPs

Las características funcionales de un material SAP ideal se enumeran como sigue [14]:

- La mayor capacidad de absorción (máximo equilibrio de hinchazón) en solución salina
- Tasa de absorción deseada (tamaño de partícula preferido y porosidad) dependiendo del requerimiento de aplicación
- La mayor absorción bajo carga (AUL)
- Solubilidad baja y la menor cantidad de monómero residual
- El precio más bajo

- La mayor durabilidad y estabilidad en el entorno de hinchamiento y durante el almacenamiento
- La mayor biodegradabilidad sin formación de especies tóxicas después de la degradación
- La neutralidad del pH después de la hinchazón en el agua
- Sin color, sin olor y sin toxicidad absoluta
- Fotoestabilidad
- Capacidad de volver a humedecer (si es necesario), el SAP debe ser capaz de devolver la solución absorbida o mantenerla; dependiendo de la aplicación (Por ejemplo, en aplicaciones agrícolas o higiénicas).

Obviamente, es imposible que una muestra de SAP cumpliera simultáneamente todas las funciones requeridas. De hecho, los componentes sintéticos para alcanzar el nivel máximo de algunas de estas características darán lugar a la ineficiencia del resto. Por lo tanto, en la práctica, las variables de reacción de producción deben optimizarse de tal manera que se consiga un equilibrio apropiado entre las propiedades. Por ejemplo, un SAP higiénico debe poseer la tasa de absorción más alta, el rehumedecimiento más bajo y el monómero residual más bajo. Por el contrario, para un SAP agrícola la tasa de absorción no es muy necesaria; en lugar de ello debe adquirir mayor AUL y menor sensibilidad a la salinidad.

2.3.6 Variables que afectan la reacción

Las variables de reacción más importantes que afectan a las propiedades finales son las siguientes: [9,17, 18, 19]

- Tipo de reticulante y concentración
- Tipo y concentración del iniciador
- Tipo y concentración de monómero(s)

- Tipo, tamaño y cantidad de partículas inorgánicas incorporadas (si las hay)
- Método de polimerización
- Temperatura de polimerización
- Cantidad y tipo del tensioactivo utilizado
- Geometría del agitador / reactor y velocidad de agitación
- Método de generación de porosidad o la cantidad y tipo del porógeno (si se utiliza)
- Secado; Su método, temperatura y tiempo
- Post-tratamientos tales como reticulación superficial para mejorar la resistencia del gel hinchado

Cada una de las variables mencionadas anteriormente tiene sus propios efectos individuales en las propiedades de SAP. Sin embargo, para optimizar un proceso, se debe tener en cuenta un conjunto de variables que tienen los efectos más especiales sobre el producto SAP deseado.

2.3.7 Procesos de producción

El ácido acrílico (AA) y sus sales de sodio o potasio, y la acrilamida (AM) se utilizan con mayor frecuencia en la producción industrial de SAP. AM, un polvo blanco, es lo suficientemente puro como para usarse a menudo sin purificación. AA, un líquido incoloro con olor de vinagre, sin embargo, tiene una historia diferente debido a su capacidad para convertirse en su dímero. Por lo que el nivel de DAA debe minimizarse para evitar las deficiencias del producto final, por ejemplo, reducción del rendimiento, pérdida de fracción soluble, monómeros residuales, etc. debido a los posibles problemas originados por la naturaleza inherente de AA para dimerizar con el tiempo.

Los fabricantes trabajan adecuadamente con AA, tales como la colocación oportuna de los pedidos, la entrega a tiempo, la exclusión de humedad y el

almacenamiento controlado por temperatura (normalmente de 17 a 18°C). En las síntesis a escala de laboratorio, sin embargo, AA se destila a menudo antes del uso, para purificar y eliminar las impurezas incluyendo el inhibidor y DAA.

Las soluciones salinas AA generalmente se producen por adición lenta de una solución apropiada de un hidróxido metálico deseado (NaOH o KOH) a AA enfriada mientras se agita suave. La temperatura de esta reacción de neutralización extremadamente exotérmica debe ser controlada con precisión para evitar una polimerización no deseada.

Como se mencionó anteriormente, los materiales de SAP se sintetizan a menudo mediante polimerización iniciada por radicales libres de monómeros acrílicos. Las resinas se preparan ya sea en medio acuoso usando polimerización en solución o en un medio hidrocarbonado donde los monómeros están dispersos. Estos diferentes métodos se discuten brevemente en las siguientes secciones.

- **Polimerización en solución**

La polimerización iniciada por radicales libres de AA y sus sales (y AM), con un reticulante se usa frecuentemente para la preparación de SAP. Los grupos ácido carboxílico del producto se neutralizan parcialmente antes o después de la etapa de polimerización. La iniciación se lleva a cabo más a menudo químicamente con azo radicales libres o especies disociativas térmicas de peróxido o por reacción de un agente reductor con un agente oxidante (sistema redox) [20]. Además, la radiación se utiliza a veces para iniciar la polimerización.

La polimerización en solución de AA y / o sus sales con un reticulante soluble en agua, por ejemplo, BIS en una solución acuosa es un proceso directo. Los reactivos se disuelven en agua a concentraciones deseadas, usualmente aproximadamente 10-70%. Una reacción exotérmica rápida produce un producto elástico tipo gel que se seca y la masa macroporosa se pulveriza y tamiza para obtener el tamaño de partícula requerido. Este método de preparación por lo general sufre de la necesidad de manejar un sólido elástico producto de la reacción, la falta de un control de reacción suficiente, la no exacta distribución de

tamaño de partícula [95, 96], y el aumento del contenido de sol debido principalmente a los efectos no deseados de la división hidrolítica y térmica [21].

Para las reacciones altamente exotérmicas se puede emplear este método en la síntesis de polímeros. La reacción se lleva a cabo colocando un exceso de solvente, el cual absorbe y dispersa el calor de reacción. El exceso de solvente también previene de la formación de fango o lodos, que en ocasiones se presenta en la masa del proceso cuando el volumen de polímero supera el monómero. El proceso de solución es particularmente útil cuando el polímero se va a utilizar en el disolvente, como un revestimiento. Algunos inconvenientes con este proceso son: la dificultad para eliminar las trazas del solvente y también el catalizador usado en el proceso si es requerido. [22]

- **Polimerización en masa.**

Este es el proceso más simple, en el cual el monómero y el iniciador se mezclan en el reactor y se calienta hasta alcanzar la temperatura adecuada. La polimerización en masa es un proceso apropiado para polímeros de condensación porque el calor de reacción es bajo (emite menos calor). [22]

En este tipo de polimerización no se utiliza ningún disolvente, sino que se polimeriza el monómero puro. Esto tiene ventajas importantes, porque el tamaño y el costo del equipo se reducen considerablemente y, además, el proceso se puede hacer continuo; pero, por otro lado, plantea un problema muy serio cuando se trata de polimerizar monómeros vinílicos, ya que las reacciones de polimerización son altamente exotérmicas y con iniciadores convencionales que se descomponen térmicamente, la reacción dependerá solo de la temperatura, por ejemplo, la polimerización a alta presión del etileno se hace por este camino, pero cualquier otra polimerización por adición frecuentemente llega a ser demasiado exotérmica y sin un adecuado sistema de eliminación de calor, la reacción tiende a salirse de sus condiciones óptimas. [22]

La agitación durante la polimerización debe ser vigorosa para que haya la dispersión del calor de formación del polímero, evitándose puntos

sobrecalentados, que dan un color amarillento al producto. Este inconveniente puede ser evitado usándose inicialmente un prepolímero (mezcla de polímero y monómero), que es producido a una temperatura más baja, con una baja conversión del monómero y condiciones moderadas.

El monómero residual generalmente debe ser eliminado del polímero mediante arrastre con vapor. En algunos casos, la polimerización se lleva a cabo en moldes sin agitación, como, por ejemplo, para producir placas de polimetilmetacrilato altamente transparentes. Se calienta el prepolímero completándose la polimerización. La polimerización en masa es muy usada en la fabricación de lentes plásticas amorfas, debido a las excelentes cualidades ópticas conseguidas en las piezas moldeadas, sin presión, como en el caso del poli (metacrilato de metilo.)Se usa para la polimerización del estireno, VCM y metacrilato de metilo.

- **Polimerización en emulsión.**

La polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea en medio líquido, que requiere una serie de aditivos con funciones específicas, como emulgente, que es un producto que, en pequeñas cantidades, ayuda a formar o estabilizar una emulsión (generalmente un detergente), soluciones tampón de pH (mezcla de compuestos utilizada para mantener el pH constante en una disolución) , coloides, protectores, reguladores de tensión superficial, reguladores de polimerización (modificadores) y activadores (agentes de reducción).

Tiene una alta velocidad de reacción y conversión, siendo de fácil control de agitación y temperatura. Los polímeros obtenidos con esta técnica presentan altos pesos moleculares, son más difíciles de purificar por la gran cantidad de aditivos adicionados. Sin embargo esta técnica tiene gran importancia industrial y es muy empleada en poliadiciones, principalmente cuando se aplica directamente el látex resultante.

Mediante un agente emulsificante, se logra que el diámetro de las gotas de la fase orgánica sea mucho menor; además, el iniciador debe ser soluble en la fase acuosa (persulfatos, agua oxigenada, sistemas redox, etc.). Como agentes

emulsificantes se usan, además de los detergentes clásicos, otros surfactantes, como alcoholes sulfonados, aminas alifáticas, alcohol polivinílico, etc.

Es una modalidad ampliamente utilizada en la obtención del PVC, poli (acetato de vinilo), el policloropreno, los polimetacrilatos, el poli (cloruro de vinilo), la poliacrilamida y los copolímeros de poliestireno, polibutadieno y poliacrilonitrilo. En esta polimerización, el iniciador es soluble en agua, mientras que el monómero es apenas parcialmente soluble.

El agente emulsificante juega un papel importante en este tipo de polimerización y tiene como objetivo formar micelas (agregados de 50 a 100 moléculas de un coloide con sus extremos hidrofílicos orientados hacia la fase acuosa, creando en su interior un medio hidrocarbonado), de tamaño entre 1 nm y 1 μ m, donde queda contenido el monómero. Algunas micelas son activas, o sea, la reacción de polimerización se procesa dentro de ellas, mientras que otras son inactivas (gotas de monómeros), constituyendo apenas una fuente de monómero.

A medida que la reacción ocurre, las micelas inactivas suplen a las activas con monómero, que crecen hasta formar gotas de polímero, originando posteriormente el polímero sólido. El polímero se forma dentro de estas micelas (más abundantes que las gotas de monómero y con una relación Superficie/ Volumen mayor) hacia donde se dirigen los radicales libres generados en la fase acuosa. Las gotitas actúan como depósitos de monómero y van disminuyendo de tamaño, ya que hay una difusión del monómero hacia las micelas.

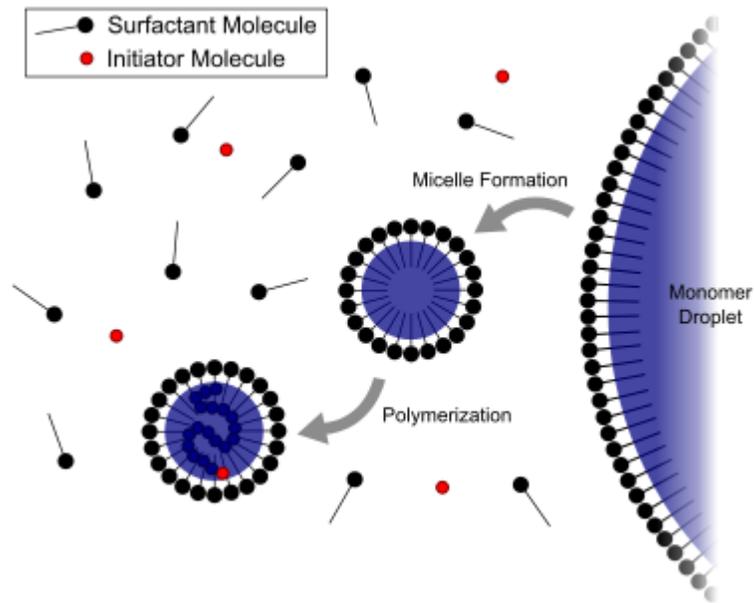


Figura 10. Polimerización en Emulsión. Esquema con la coexistencia de cuatro fases: medio de dispersión, gotas de monómero, micelas y partículas de polímero.

- **Polimerización en suspensión**

La polimerización ocurre en fase líquida en las gotas de monómero (normalmente dispersas en agua), utilizándose un iniciador soluble en fase orgánica (tipo azo- o peróxidos) y un agente de estabilización o suspensión que no forma micelas (utilizado para prevenir la coalescencia de las gotas). El sistema de dos fases es inestable, en el sentido que no se mantiene la polimerización en suspensión en ausencia de agitación. Tanto los monómeros utilizados, como los polímeros producidos son poco solubles en el medio de dispersión.

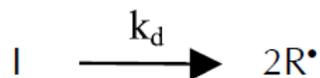
En estas polimerizaciones, la fase acuosa actúa como un “agente de transferencia de calor” muy eficiente; y además la viscosidad del sistema de reacción (gotas o partículas + agua) cambia poco con el avance de la reacción.

- **Polimerización en suspensión inversa.**

Una polimerización en suspensión inversa involucra a un solvente orgánico como fase continua, con gotas dispersas de un monómero soluble en agua (acrilamida, ácido acrílico y acrilatos solubles), que puede estar puro o disuelto en agua, y del iniciador. Debido a que este trabajo está basado en suspensión inversa se verá con más detalle cada parte de este proceso de polimerización.

- Tipo de iniciación

Se usan iniciadores completamente solubles en la fase de monómeros; el más frecuente es el persulfato de potasio, un iniciador de descomposición térmica. Este es un iniciador que forma radicales libres a partir de la molécula inicial por descomposición homolítica de los enlaces covalentes debido a la absorción de energía, en este caso de calor [24]. Esta descomposición puede representarse mediante la primera expresión [25] donde I es la molécula de iniciador y R• es el radical primario, kd hace referencia a la constante de descomposición del iniciador.

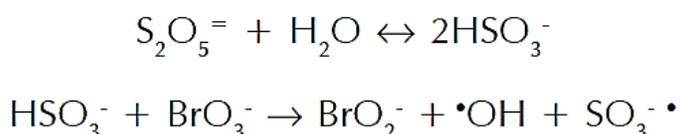


La velocidad de producción de radicales primarios (r_R) de acuerdo con el modelo presentado en la ecuación anterior se muestra en la expresión siguiente, donde f hace referencia al factor de eficiencia (relación entre la velocidad de reacción con difusión y la velocidad sin tener en cuenta los procesos difusionales).

$$r_R = 2fk_d[I]$$

Otro tipo de iniciación muy empleado es el de formación de radicales mediante un par redox. Por lo general uno de los componentes contiene un electrón no apareado; durante la iniciación este electrón es transferido al otro compuesto (llamado el aceptor) presentándose una disociación de enlaces. Un par redox

utilizado frecuentemente es el conformado por el metabisulfito de sodio y bromato de potasio, cuya reacción se puede representar por la siguiente expresión [26], en donde la especie X• hace referencia al radical libre que intervendrá en la iniciación de la polimerización. La dispersión es termodinámicamente inestable y requiere tanto agitación continua y adición de un agente de suspensión bajo (HLB).



- Fase monomérica

La fase de monómeros debe ser lo suficientemente insoluble en la continua para formar la dispersión. Por su naturaleza química el ácido acrílico presenta una solubilidad alta en la mayoría de los disolventes orgánicos normalmente utilizados. En los trabajos revisados sobre polimerización por suspensión inversa en los cuales se involucra el ácido acrílico, este se neutraliza mediante reacción con hidróxido de sodio, potasio o amonio, obteniéndose su sal correspondiente [27] [28]; se espera que así presente solubilidades más bajas en los medios orgánicos, pudiéndose garantizar la polimerización por suspensión.

La polimerización en cada gota dispersa se considera igual a la del proceso en masa o solución, por lo cual se esperaría que se presente la cinética de reacción de un monómero polimerizado por la descomposición térmica de un iniciador de radicales libres mostrada en la siguiente expresión.

La copolimerización por esta técnica es habitual y se realiza mezclando monómeros similares o agregando agentes entrecruzantes. Debido a que los dos monómeros son bastante utilizados en la producción de hidrogeles el uso del entrecruzante es común para este sistema; este tipo de moléculas permiten obtener un polímero que al contacto con el agua se hincha y no se disuelve gracias a la estructura de red que resulta de la polimerización. [30]

Comúnmente la preparación de la fase de monómeros para el sistema acrilamida-ácido acrílico se efectúa de la forma en que la realizaron Kiatkamjornwong & Phunchareon [29], como se describe a continuación: “Una cantidad predeterminada de disolución acuosa de hidróxido de potasio se agregó cuidadosamente al ácido acrílico llevando a cabo una reacción controlada térmicamente para que no se calentara por encima de 40°C, con el fin de obtener la sal del ácido acrílico 100% neutralizada.

Cantidades medidas de acrilamida fueron disueltas en la disolución monomérica anteriormente preparada en relaciones molares distintas, manteniendo constante la cantidad de agente entrecruzante -N,N'-metilenbisacrilamida -. Una cantidad especificada de iniciador térmico -persulfato de amonio- se disolvió en 2 cm³ de agua destilada y después se adicionó a la disolución de monómeros con ayuda de agitación para obtener una mezcla homogénea”.

Después de que se tiene la mezcla acuosa de monómeros e iniciador completamente homogénea, se agrega al medio de polimerización, goteándose para que no se vayan a presentar aglomeraciones en el sistema. Este medio de polimerización contiene la fase continua, que se encuentra por lo general a la temperatura de reacción.

- Fase continua

Con el fin de formar la dispersión inicial y debido a que se trabaja con monómeros solubles en agua se selecciona como fase continua un disolvente orgánico que tenga solubilidad muy baja en esta, por eso se prefiere el uso de hidrocarburos aromáticos o alifáticos [26] [31]; los más utilizados son el n-heptano y el tolueno los cuales presentan solubilidades a 15°C de 0.005 y 0.05 partes por 100 de agua [32] respectivamente. En algunos trabajos también se utilizan n-hexano, ciclohexano y una mezcla isoparafínica llamada Isopar M, que al ser más viscosa que los otros disolventes se puede esperar que brinde una mejor estabilización del sistema.

Durante la polimerización las gotas de monómero tienden a formar una dispersión estable hasta que la reacción llega a una etapa donde se vuelven muy pegajosas (debido a la existencia de polímero dentro de ellas) y forman agregados. Esta dispersión de partículas parcialmente polimerizadas debe mantenerse durante todo el período de reacción, y para esto se agrega un estabilizante de suspensión que previene la coalescencia y la aglomeración. El estabilizante más utilizado es del tipo tensoactivo, que debido a su estructura puede darle cierto tipo de estabilización a la gota. En la figura 11 se representa su estructura.

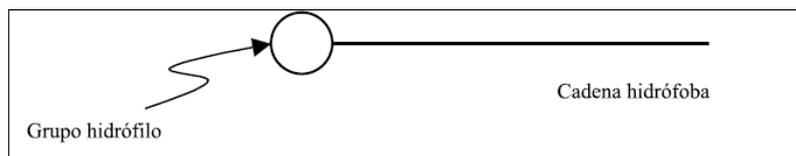


Figura 11. Representación esquemática de una molécula de tensoactivo.

El tensoactivo es comúnmente utilizado en los procesos de polimerización por emulsión; [33] debido a su afinidad química se espera que la parte hidrófoba de esta molécula tienda a localizarse en la fase continua al ponerse en contacto con una dispersión de monómero acuoso en un disolvente orgánico, ofreciendo una estabilización similar a la que presentan los polímeros de injerto donde cierta porción del polímero es compatible con los monómeros y otra con el disolvente. En la figura 12, se muestra una representación de este tipo de estabilización.

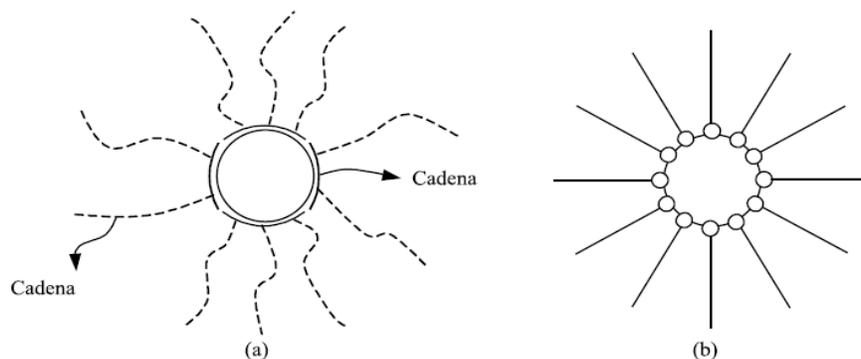


Figura 12. Representación esquemática del efecto de estabilización de gotas de monómero en suspensión inversa. (a) Copolímero de injerto, (b) tensoactivo

Otros estabilizantes utilizados son los polímeros multibloque, los cuales son capaces de formar películas alrededor de las partículas previniendo su coalescencia y aglomeración por un mecanismo de estabilización estérica.

Idealmente un buen agente de suspensión no debe alterar la solubilidad de las fases y no debe influir en el tamaño de partícula obtenido. En la suspensión inversa, los tensoactivos más utilizados son los ésteres derivados del sorbitán denominados Span, donde los más importantes son el 60 y 80 (monoestearato y monooleato). También se utilizan polímeros como la etilcelulosa y acetatos de celulosa. [31][34]

- Distribución y tamaño de partícula

El tamaño de partícula obtenido en la dispersión puede ser controlado, modificando parámetros en el sistema de acuerdo con la expresión siguiente. [15]

$$\bar{d} \equiv k \frac{D_v \cdot R \cdot v_d \cdot \epsilon}{D_s \cdot N \cdot v_m \cdot C_s}$$

En esta se toman en cuenta parámetros importantes como que hace referencia al tamaño de partícula promedio obtenido en la suspensión, k es una constante que hace referencia a parámetros como diseño del reactor, tipo de agitador, autoestabilización del sistema, etc., D_v y D_s son el diámetro del reactor y del agitador respectivamente, R relación en volumen de la fase de monómeros al medio de suspensión, N velocidad de agitación (o potencia de mezclado), v_d y v_m son la viscosidad de la fase monomérica y del medio de suspensión respectivamente, E es la tensión interfacial entre las dos fases inmiscibles y C_s es la concentración del estabilizante.

Esta expresión es una guía para relacionar la dependencia del tamaño de partícula con los principales factores del sistema que lo afectan, aunque no es una expresión cuantitativa que permita predecir un valor preciso. Con el trabajo realizado por diversos investigadores se puede apreciar mejor el efecto de

diferentes parámetros de reacción sobre el tamaño de partícula. En un estudio realizado por Wang et al. [34] se muestra claramente la influencia de la concentración del agente estabilizante sobre el tamaño de partícula; se utilizó el tensoactivo Span 60 (monoestearato de sorbitán). Los datos obtenidos están de acuerdo con la expresión; a medida que aumenta la concentración del estabilizante, el tamaño de partícula tiende a ser menor.

En el estudio realizado por Mayoux et al. [35] se observa la tendencia a disminuir que tiene el tamaño de partícula a medida que se aumenta la cantidad de agente entrecruzante. Cuando dos líquidos inmiscibles son agitados, se forma una dispersión en la cual ocurre el rompimiento y coalescencia de las gotas en forma continua. Después de cierto tiempo se alcanza un equilibrio dinámico entre rompimiento y coalescencia.

En los procesos de polimerización por suspensión se ha observado que las gotas inicialmente adquieren un tamaño determinado y después se pueden obtener partículas de mayores dimensiones por los procesos de unión que se presentan en el sistema. Cuando se agregan mayores cantidades de agente entrecruzante es probable que se alcance más rápido el tiempo de gel en el polímero que cuando se utilizan menores cantidades de este, con un aumento en la viscosidad de la gota, por lo que se modifica el equilibrio entre rompimiento y coalescencia, presentándose tamaños de partícula pequeños. [36]

2.4 Hidrogeles

Los hidrogeles son redes poliméricas entrecruzados en forma tridimensional, pueden ser de origen natural y sintético y su principal característica es que se pueden hinchar extensivamente con agua pero son insolubles en ella y aumentan considerablemente su volumen pero mantiene su forma, son blandos y elásticos.

En los últimos años, se han definido los hidrogeles de muchas maneras diferentes. La más común de ellas es que hidrogel es un agua hinchada, y la red polimérica reticulada producida por la mera reacción de uno o varios monómeros mono o polifuncionales. Otra definición es que es un material polimérico que exhibe la

capacidad de hincharse y retener una fracción significativa de agua dentro de su estructura, pero no se disuelve en agua.

Los hidrogeles han recibido considerable atención en los últimos 50 años, debido a su promesa excepcional en gran variedad de aplicaciones [66, 67, 68]. Poseen también un grado de flexibilidad muy similar al tejido natural debido a su gran contenido de agua.

Durante las últimas dos décadas, hidrogeles naturales fueron reemplazados gradualmente por hidrogeles sintéticos, que tiene una larga vida útil, alta capacidad de absorción de agua y resistencia de gel elevada, tienen estructuras bien definidas que se pueden modificar. Los hidrogeles se pueden sintetizar a partir de componentes puramente sintéticos. Además, es estable en las condiciones de fuertes fluctuaciones y fuertes temperaturas.

Las peculiaridades del hidrogel son consecuencia de diferentes factores:

- a) Su capacidad de absorción de agua se debe a la presencia de grupos hidrofílicos, como -OH, -COOH, -CONH, -SO₃H.
- b) La insolubilidad en agua del hidrogel es originada por la existencia de una red o malla tridimensional en su estructura.
- c) Su tacto suave y consistencia elástica se debe al alto contenido de agua y a la baja densidad de entrecruzamiento del polímero.

Originalmente, los hidrogeles se preparaban polimerizando un solo monómero hidrofílico, pero estudios posteriores demostraron que el utilizar dos o más monómeros en diferentes proporciones permitía variar en un amplio intervalo las características de estos materiales, lo que daba como resultado el poder preparar hidrogeles con mejores propiedades mecánicas, ópticas y de hinchamiento.

La red tridimensional que forman la estructura polimérica, con uniones por enlaces de van der Waals, puente de hidrógeno, covalentes e iónicos, le confiere su carácter elástico, proviene de una baja densidad de entrecruzamiento y,

finalmente, se alcanza un equilibrio entre las fuerzas osmóticas que propician la incorporación del agua dentro de la malla tridimensional y las fuerzas de cohesión entre las cadenas, que tienden a impedir la entrada de agua al dificultar la expansión [92]. Algunos de los factores que afectan al hinchamiento de este tipo de hidrogeles incluyen el pH, fuerza iónica, temperatura y radiación electromagnética.

2.5 Aplicaciones

Los hidrogeles tienen una gran importancia tecnológica y económica por su amplio campo de aplicaciones como: materiales superabsorbentes (SAP), en biomedicina, en la agricultura entre otros.

2.5.1 Agricultura y horticultura

Los hidrogeles se utilizan de forma muy común en agricultura como retenedores de agua, de tal forma, que absorben tanto el agua de riego y también el agua de lluvia y posteriormente pueden ir la liberando, ya que su presencia en el suelo es esencial para la vegetación.

El agua líquida asegura la alimentación de las plantas con elementos nutritivos, lo que hace posible que las plantas obtengan una mejor tasa de crecimiento. Parece interesante explorar el potencial hídrico existente reduciendo las pérdidas de agua y asegurando también mejores condiciones de vida para la vegetación. Teniendo en cuenta las características de absorción de agua de los materiales de SAP, se han investigado cada vez más las posibilidades de su aplicación en el campo agrícola para aliviar ciertos problemas agrícolas.

Los SAP se han utilizado con éxito como enmiendas del suelo en la industria de la horticultura para mejorar las propiedades físicas del suelo con el fin de aumentar su capacidad de retención de agua y / o la retención de nutrientes de los suelos arenosos. Los hidrogeles SAP influyen potencialmente en la permeabilidad del suelo, densidad, estructura, textura, evaporación y tasas de infiltración de agua a través de los suelos. Particularmente, los hidrogeles reducen la frecuencia de

riego y la tendencia a la compactación, dejan de erosionar y escurren el agua, y aumentan la aireación del suelo y la actividad microbiana [52].

Las partículas de SAP se pueden tomar como "reservas de agua en miniatura" en el suelo. El agua será removida de estos depósitos sobre la demanda de raíz a través de la diferencia de presión osmótica. Los hidrogeles también actúan como un sistema de liberación controlada favoreciendo la absorción de algunos elementos nutrientes, sujetándolos firmemente y retrasando su disolución. En consecuencia, la planta todavía puede acceder a algunos de los fertilizantes, lo que resulta en un mejor crecimiento y las tasas de rendimiento [54].

Por otro lado, los PAE en la agricultura pueden utilizarse como materiales de retención en forma de aditivos para semillas (para ayudar a la germinación y establecimiento de plántulas), recubrimientos de semillas, inmersiones de raíces y para inmovilizar el regulador del crecimiento de las plantas o agentes protectores para la liberación controlada.]

Los SAP utilizados en la agricultura son geles polielectrolitos compuestos a menudo de acrilamida (AM), AA y acrilato de potasio. Por lo tanto, se hinchan mucho menos en presencia de sal monovalente y pueden colapsar en presencia de iones multivalentes [55]. Estos iones pueden ser proporcionados naturalmente en el suelo o introducidos por el uso de fertilizantes y pesticidas [54]. En medios salinos, sin embargo, la capacidad de captación es todavía tan alta como 30-60 g / g (es decir, 1500-3000%).

Un ejemplo distintivo para la aplicación agrícola de SAP se ha practicado recientemente. Así, se investigó el efecto del SAP en los índices de crecimiento de una planta ornamental (*Cupressus arizonica*) bajo regímenes de riego reducido en el campo y en la curva de retención de agua del suelo en un laboratorio [56].

Otro ejemplo interesante es una investigación realizada recientemente sobre el efecto de los materiales de SAP sobre las características del césped deportivo. El césped es de importancia significativa como parte inseparable de todo tipo de espacios verdes. El consumo de agua de riego del césped es muy grande,

especialmente en los climas cálidos y secos debido a la evaporación superficial y la infiltración. En la investigación realizada por Mousavinia et al. [57] se obtuvieron resultados alentadores. En resumen, basado en el estándar NTEP (The National Turfgrass Evaluation Program), la densidad de césped, la intensidad del color y el porcentaje de cobertura se incrementa, mientras que su nivel de marchitamiento disminuye sustancialmente cuando se utiliza SAP.

Se ha investigado el efecto de los niveles de SAP y diferentes niveles de estrés por sequía en el crecimiento y rendimiento de las plantas de olivo y el maíz forrajero [58]. También se ha estudiado el efecto del SAP sobre la eficiencia de la cobertura de arcilla y la fijación biológica de las dunas de arena.

Entretanto, también se han utilizado poliacrilamidas aniónicas no reticuladas (PAM) que contienen <0,05% de AM) con un peso molecular muy alto ($12-15 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) para reducir la erosión inducida por el riego y mejorar la infiltración. Sus propiedades de estabilización y floculación del suelo mejoran la calidad del agua de escorrentía mediante la reducción de sedimentos, fosfato reactivo disuelto en N (DRP) y P total, demanda química de oxígeno (DQO), pesticidas, semillas de malezas y microorganismos en la escorrentía.

En una serie de estudios de campo, la PAM eliminó el 80-99% (94% de la media) de sedimento en la escorrentía del riego por surcos, con un incremento de la infiltración del 15-50% en comparación con los controles en suelos de textura media a fina [59].

Así, un huracán fue sembrado con casi 30.000 libras de un SAP por medio de un avión de transporte que vuela a través del borde delantero de la tormenta. En 20 segundos, el SAP obtuvo más del 70% de su capacidad de absorción o casi 300 veces su peso. Los vientos de la tormenta continuarán dispersando los materiales provocando una forma de floculación interna que interrumpe la naturaleza alimentaria de la tormenta. Cuando se sembró cerca de la tierra, la tormenta no tuvo tiempo suficiente para reformar su anterior fuerza destructiva.

2.5.2 Áreas Higiénicas y Bio-relacionadas

El mayor volumen de SAP producido en todo el mundo se utiliza en pañales desechables. Por lo tanto, la mayoría de los trabajos de investigación se han centrado en ellos, como en los grados higiénicos que se utilizan generalmente con la pelusa en pañales como también la posibilidad de fabricar pañales cada vez más delgados y ligeros.

Los primeros pañales para bebés que se fabricaron en Japón contenían entre 55 a 60 g de algodón, que era el material absorbente principal, a los que se le agregaban como suplemento de 1 a 2 g de hidrogel superabsorbente, mientras que los que se confeccionan en la actualidad tienen una cantidad de algodón mucho menor (entre 30 a 35 g) y alrededor de 10 g de hidrogel. Esto representa una disminución del 40% de algodón, que puede emplearse para otros fines industriales.

En la gráfica 2 se muestra, que el AUL ha aumentado a aproximadamente 30 g / g, mientras que la absorbencia libre ha disminuido a aproximadamente 50 g (solución salina) / g (polímero) durante las últimas dos décadas. Debido a las demandas del mercado para un pañal más delgado, más SAP y menos pelusa se están incorporando en los pañales.

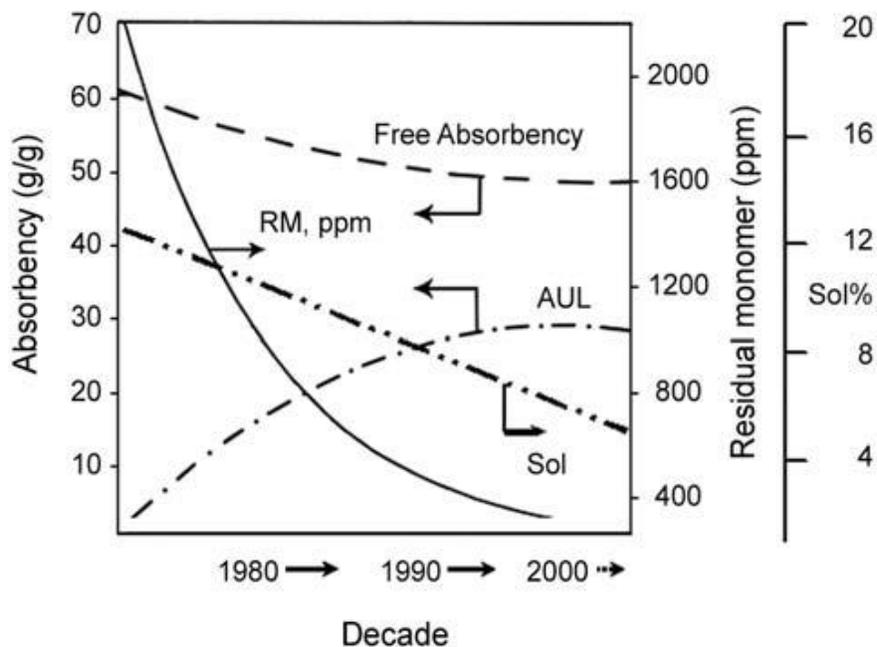


Gráfico 2. Tendencias de mejoras de las características higiénicas del material SAP, es decir, absorbencia libre en solución salina, absorbencia salina bajo carga (AUL), monómero residual (RM) y fracción soluble (sol) [11].

Este enfoque limita la cantidad máxima de SAP en un pañal a aproximadamente 10 g / pieza, y esto es necesario para que la AUL sea mejorada. Un objetivo para AUL de 35-40 es alcanzable utilizando la tecnología actual, pero es deseable tener AUL tan alto como 45-50 g / g para obtener un pañal mucho más delgado [11].

Además de los parámetros de absorbencia, el nivel de ácido acrílico residual (RM, ppm) ha disminuido en 1000 a menos de 30 ppm en 2000s. La fracción extraíble (contenido en sol) del SAP también ha disminuido de ~ 13 a aproximadamente 4% en el tiempo (Gráfico 2).

Por otro lado, adicionalmente de que esto permite mejorar sus características mecánicas y absorbentes, se pueden fabricar compresas más delgadas y utilizar menos cantidad de materias primas. Esto significa la generación de menos desperdicios sólidos, un peso menor y costos de transporte más bajos.

Los esfuerzos de los fabricantes han sido enfatizados en mejorar los SAPs de producción e ingeniería con mayor rendimiento, es decir, mayor AUL, menores

niveles de RM, fracción sol y partículas finas (<50 μm). Algunas enzimas y aditivos pueden ser incorporados para prevenir la infección y el olor desagradable.

Otro factor importante es la velocidad de absorción, que depende de la naturaleza del líquido, la cantidad de líquido que puede absorber y de la naturaleza química de los monómeros que constituyen el hidrogel. Además también influye la forma, el tamaño y la distribución de las partículas.

En general, pequeñas partículas con una elevada relación superficie/volumen favorecen la velocidad de absorción. Un elemento importante que condiciona la velocidad de absorción así como la cantidad total de líquido que un hidrogel puede absorber, es el porcentaje de fracción soluble o parte de polímero que no está unida directamente a la red del hidrogel.

La fracción soluble puede contribuir al hinchamiento siempre que sea retenida por la fase entrecruzada, ya que al contener unidades ionizables conduce a un aumento de la diferencia de potencial del agua contenida en el hidrogel y en la disolución externa, que es una de las fuerzas que condicionan la velocidad de hinchamiento.

Otras aplicaciones higiénicas comprenden requisitos más o menos similares de los usos del pañal. Recientemente, se ha introducido en el mercado una nueva generación de superabsorbentes higiénicos denominada Safe and Natural Absorbente Polymer (SNAP) [48]. SNAPs son totalmente naturales, sin monómero residual, por lo tanto, se biodegradan rápidamente en el medio ambiente. Sin embargo, poseen una absorbencia más baja y un precio más alto que las contrapartes totalmente sintéticas.

Recientemente, utilizando fibra superabsorbente y fibra viscosa, se ha presentado un método de preparación de núcleo absorbente para compresas higiénicas ultra-delgadas de alto absorbente [49]. Los SAP son uno de los miembros de la familia de los hidrogeles inteligentes, por lo que pueden emplearse potencialmente en la ciencia y la tecnología de la separación.

En la actualidad el 90% del uso de polímeros superabsorbentes tienen su campo en la higiene, siendo los pañales de bebés y las toallitas sanitarias de mujeres los principales.

2.5.3 Aplicaciones con fines médicos

Los hidrogeles constituyen un grupo muy importante dentro de la nueva generación de biomateriales, son muy apropiados para aplicaciones médicas dadas su buena interacción con los tejidos vivos, ya que por un lado muestran buenas propiedades de biocompatibilidad, debido principalmente a su consistencia blanda, elástica y contenido de agua. Por otro lado, son materiales inertes por lo que las células y proteínas no tienden a pegarse a su superficie. Y además, su característica de hinchamiento en medio líquido les aporta la propiedad de absorber, retener y liberar bajo condiciones controladas, algunas soluciones orgánicas.

En la medicina tienen diversos usos como sistemas de liberación controlada y/o sostenida de principios activos o fármacos, dispositivos para diagnóstico, sustrato para el cultivo de células, geles para electroforesis, desintoxicantes sanguíneos, membranas para hemodiálisis, sistemas terapéuticos biodegradables, lentes de contacto e implantes.

Ejemplos de algunos usos de los hidrogeles como biomateriales son:

- **Lentes de contacto (Tighe 1986; Pedley et al. 1980; Refojo 1987).**

Es preciso que el material con el que se fabrique la lente permita la llegada de oxígeno a la córnea, la presencia de una película de fluido lacrimal entre la córnea y la lente, y que resista las fuerzas que se generan al abrir y cerrar los párpados. Los hidrogeles se clasifican de acuerdo al contenido de agua, debido a que condiciona la cantidad de oxígeno que se pueda difundir. Los lentes de contacto se fabrican utilizando hidrogeles de baja hidratación (38 a 45% de contenido de agua, Soflens), media hidratación (50 a 60% de agua, Softcon) y de alta hidratación (contenido mayor de 65% de agua, Sauflon 85). Los primeros

hidrogeles utilizados para fabricar lentes de contacto fueron de poli (metacrilato de 2-hidroxietilo), phema, entrecruzado ligeramente con dimetacrilato de etilenglicol. Sin embargo, se utilizan hidrogeles fabricados con más de un polímero, los cuales poseen mejores propiedades, aunque el material base sigue siendo un polímero acrílico.

- **Prótesis de tejidos blandos (Kudela 1987; Pedley et al. 1980).**

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.

- **Revestimiento de suturas (Witcherle 1971; Pedley et al. 1980).**

Aunque los hidrogeles no poseen las propiedades mecánicas adecuadas para utilizarlos en suturas quirúrgicas, su biocompatibilidad ha servido como revestimiento de suturas. Como beneficios se obtienen una más rápida regeneración de células y la eliminación de algunos efectos nocivos que producen las suturas tradicionales. Así, cuando se usa hilo de sutura de poli (tereftalato de etileno) se provocan reacciones de los tejidos adyacentes y se observa la formación de coágulos, efectos que desaparecen recubriendo la sutura con un hidrogel.

- **Corrección de problemas oculares (Kudela 1987; Pedley et al. 1980).**

Los hidrogeles se han aprovechado en la corrección del glaucoma, enfermedad que produce una elevación de la tensión ocular y destruye las fibras del nervio visual. En este caso se inserta una tira del hidrogel en la cámara ocular, que al hidratarse se hincha y reblandece tapando la incisión quirúrgica y permitiendo al mismo tiempo un lento drenaje del fluido, con la consiguiente disminución de la presión ocular.

- **Hemodiálisis (Kopeck 1983).**

La hemodiálisis es una técnica terapéutica que permite la eliminación de toxinas de la sangre en los enfermos del riñón. Aunque en la hemodiálisis se utilizan membranas de celulosa regenerada, se han ensayado membranas basadas en hidrogeles preparados con polímeros o copolímeros de phema, n-vinilpirrolidona y de ácido acrílico los cuales presentan buena permeabilidad y selectividad.

- **Hemoperfusión**

Esta técnica requiere de absorbentes biocompatibles que presentan algún grado de especificidad frente a determinadas toxinas de la sangre. Diversos tipos de carbón activado presentan una elevada área superficial y poseen gran capacidad de adsorción de ciertas toxinas, presentan baja compatibilidad con la sangre. Para mejorar la biocompatibilidad se han utilizado hidrogeles como material de revestimiento de los granos de carbón activados; los hidrogeles actúan como membranas.

- **Liberación controlada de medicamentos.**

Las formas convencionales de administración de medicamentos (inyecciones y tabletas orales) normalmente permiten muy poco control sobre las concentraciones de dichas sustancias en los sitios donde se requiere que actúen (Ottenbrite 1989). Además, muchos tienen tiempo de permanencia o de actividad muy corto 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 lacrimales la concentración disminuye en pocos minutos. Por lo tanto, se necesita un sistema de dosificación que permita mantener niveles ideales y constantes por un tiempo suficiente para que un compuesto actúe de la manera deseable. Esto se puede lograr incorporando el agente activo en una matriz polimérica, que puede ser biodegradable y desde la cual el medicamento se libera a una velocidad adecuada (Lee y Robinson 1987; Langer et al. 1983; Holland et al. 1986).

El uso de los polímeros en esta área comienza en los años sesenta, cuando Long y Folkman utilizan un polisiloxilano para la liberación controlada de fármacos (1966).

Uno de los principales retos es el desarrollo de sistemas (hidrogel-medicamento) que permitan la liberación de fármacos de modo constante y en la dosis deseada durante un período determinado, ya que se ha demostrado que hay una relación directa entre la cantidad de droga liberada y su acción farmacológica.

2.5.4 Otras aplicaciones

- **Juguetes infantiles**

Los descubrimientos científicos están presentes en el desarrollo de los juguetes infantiles, algunas veces se han obtenido materiales que se han diseñado originalmente con otros fines y acaban convirtiéndose en juguetes de éxito, tal es el caso de la arena mágica, un juguete dirigido a los más pequeños y fabricado a partir de arena recubierta de una sustancia hidrófuga y un colorante. En su origen este material se diseñó con el objetivo de recoger los vertidos de petróleo en el mar: la arena se une a la capa aceitosa, va al fondo y allí se recoge. También existen los juguetes científicos cuya misión es interesar a los niños en la ciencia y ayudarles a reflexionar sobre algunos fenómenos y conceptos. Un ejemplo muy relevante de un juguete hecho a partir de hidrogel es el huevo mágico.

Es un juguete fabricado en China, se trata de un huevo de plástico que se pone en un recipiente con agua y se deja en remojo unos cuantos días. De él sale una extraña criatura (en unos casos un camaleón, en otros un dragón, etc.).

Cuando el huevo está sumergido en agua, ésta penetra por los dos agujeros que tiene en la parte inferior el huevo. Al cabo de dos días, más o menos, el huevo comienza a romperse y vemos cómo comienza a salir de su interior el animal que oculta. Esta criatura absorbe el agua y va creciendo día a día, saliendo del huevo, y en aproximadamente una semana alcanza su máximo tamaño. Cuando se deja secar, al animal encoge y recupera su tamaño inicial, el mismo que tenía en el interior del huevo. Si se vuelve a poner en agua, vuelve a crecer, pudiéndose repetir el proceso bastantes veces.

El pequeño animal está fabricado de un polímero superabsorbente, un derivado del poliacrilonitrilo, mezclado con glicerina y etilenglicol. El resultado es un gel con textura de goma, fuerte y resistente. En el caso de este producto el camaleón llegó a absorber 10 veces su propio peso en agua, en un tiempo de una semana.

- **Nieve artificial**

La nieve instantánea es un juguete que podemos encontrar principalmente en fechas navideñas. Su objetivo es conseguir “efectos especiales”, como en el cine. Se vende en sobres que contienen un polímero superabsorbente finamente dividido, cuya composición es un copolímero de acrilato de sodio y almidón. Debido al pequeño tamaño de las partículas, la absorción de agua se realiza rápidamente de forma que el resultado final tiene un aspecto muy parecido al de la nieve. Funciona de manera muy sencilla, se echa el contenido del sobre en un recipiente, se añade agua y en poco tiempo observamos cómo se hincha el polímero apareciendo la nieve como por arte de magia. Esta experiencia nos puede servir para estudiar la importancia del tamaño de las partículas en el fenómeno de absorción de agua. En china emplean esta técnica, pero congelan el hidrogel ya mezclado con el agua y simulan que la nieve sea más real.

- **Perlas de agua**

Las denominadas “perlas de agua” o “cristales de agua” son pequeñas porciones de un polímero superabsorbente (poliacrilato de sodio o un copolímero de acrilamida y acrilato de potasio) que se venden en forma de bolitas o pequeños cubos en algunas floristerías y bazares. Podemos encontrarlas en varios colores, según el colorante añadido al polímero. Se suelen colocar en un florero al que se añade agua; al cabo de unas 8 o 10 horas las bolitas se han hinchado completamente, absorbiendo, teóricamente, casi 200 gramos de agua por gramo de polímero. A la vez que tienen un fin decorativo, mantendrán la humedad de las flores. Con el paso del tiempo las bolitas van liberando el agua y disminuyen su tamaño, pero añadiéndoles más agua vuelven a estar como al principio; este ciclo de hidratación-deshidratación se puede repetir varias veces. Las bolitas pueden durar aproximadamente un año. También se pueden echar, una vez hinchadas, sobre la tierra de alguna maceta ya que son un excelente almacén de agua.

2.6 Hidrogeles con base en acrílicos

En ese amplio intervalo de aplicaciones, los monómeros de la serie acrílica juegan un papel muy importante. Como este tipo de monómeros forman polímeros muy hidrófilos, muchos acrilatos son la base principal para la preparación de hidrogeles. Por ejemplo, el sistema acrilamida-metilenbisacrilamida es muy utilizado en la síntesis de geles superabsorbentes. Kasanskii y Bubroskii, del Institute of Chemical Physics de Moscú, publicaron un artículo donde reseñan algunos métodos de síntesis de geles superabsorbentes, el tratamiento de sus propiedades y su efecto en el suelo y crecimiento de las plantas [69].

Estos son algunos estudios relacionados con la polimerización de hidrogeles del ácido acrílico y acrilamida (monómeros de interés en este trabajo) con otros comonómeros.

Grossesommer y Prudhomme estudiaron la biodegradación del poli (ácido acrílico) entrecruzado con fosfacenos [70]. La degradación de los geles ocurre en un período de uno a dos meses en medio acuoso y fue analizada por medidas

dinamomecánicas de los módulos, test de compresión estática e índices de hinchamiento.

Katime y colaboradores estudiaron los procesos de hinchamiento a diferentes valores de pH (ácido, neutro y básico) de una serie de hidrogeles de mono-n-alquil itaconatos/N-acrilamida) [71]. Encontraron que el hinchamiento de esos hidrogeles requieren una cinética de segundo orden y que el balance general entre los enlaces de hidrógeno y las interacciones hidrofóbicas regulan el proceso de hinchamiento.

Díaz de Apodaca sintetizó hidrogeles de ácido acrílico/ácido metacrílico. Encontró que se produce un aumento tanto del módulo de Young (E), como de la densidad de entrecruzamiento efectiva, al incrementar la cantidad de MMA (comonomero hidrofóbico) en el hidrogel y una disminución de ambos parámetros al aumentar la temperatura. La masa molar entre entrecruzamientos (Me) disminuye conforme aumenta el porcentaje de MMA y aumenta al elevar la temperatura de hinchamiento de los hidrogeles [72].

Novoa preparó diversos hidrogeles de ácido acrílico/metacrilato de n-alquilo con el fin de estudiar el efecto de la composición de comonomeros, el grado de entrecruzamiento, y el tamaño del sustituyente lateral del metacrilato de n-alquilo empleado en la síntesis, sobre los procesos de hinchamiento y liberación de teofilina y aminofilina desde los mismos. La técnica experimental empleada para llevar a cabo las medidas de liberación fue la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) [73].

Candan Erbil, Sevel Aras y Nurseli Uyanik investigaron hidrogeles sintetizados con Nisopropilacrilamida y los ácidos acrílico, itacónico y maléico; observando el proceso de hinchamiento/deshinchamiento al variar la temperatura [74].

Wen Fun Lee y Chih-Hsuan Sheich sintetizaron una serie de hidrogeles sensibles al pH, para varias concentraciones de N-isopropilacrilamida, acrilamida y 2-hidroxietilmetacrilato. Encontraron que la sensibilidad al pH aumenta con el

incremento del contenido de acrilamida y que al aumentar la temperatura también se incrementa el coeficiente de difusión [75].

En el grupo de Química Física de la Universidad del País Vasco, España, **el Dr. Issa Katime** y sus colaboradores investigaron la posibilidad de eliminación de cationes metálicos presentes en las aguas residuales empleando hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos (derivados de acrilamida y ácido acrílico). Encontraron que para un mismo hidrogel el proceso de captura de los distintos cationes modifica considerablemente su morfología. Investigaron cationes como el Cu^{+2} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Ni^{+2} , Co^{+2} , etc. Asimismo, estudiaron las condiciones necesarias para la desorción selectiva de los cationes capturados [77].

Otro grupo de investigación conformado por **Duson Saraydin, Erdener Karadag y Olgun Güven**, de Turquía, desde el año 1995 estudiaron la absorción de iones uranilo y otros tipos de iones con hidrogeles de acrilamida/ácido itacónico y acrilamida/ácido maléico, preparados por radiación gamma [77-80]. Encontraron que un gramo de gel absorbe 178,22 mg de iones uranilo; que los hidrogeles que contienen 40 mg de ácido itacónico aumentan 1600 veces su peso en agua y 730% y 589% en las soluciones de uranilo, entre otros resultados.

Gaona Corral y un grupo de investigadores estudiaron hidrogeles de ácido acrílico y acrilamida entrecruzados con N,N' -metilenbisacrilamida, obtenidos mediante polimerización en emulsión inversa. Encontraron que los hidrogeles presentan velocidades de hinchamiento mayores que las obtenidas en trabajos previos por las técnicas de masa y solución. Los hidrogeles presentan características adecuadas para su utilización como matrices poliméricas de absorción y desorción [81].

Como se desprende lo anterior escrito, los monómeros de la serie acrílica muestran una alta reactividad en la polimerización por radicales libres y son capaces de formar polímeros muy hidrófilos.

2.7 Síntesis de hidrogeles

Existen varios métodos para poder llevar a cabo la síntesis de hidrogel, aquí se mencionan dos métodos, el primero es un “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 y por otro lado está el método de “Reacción química”, es un tipo de síntesis en donde se presenta 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.

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

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

- **Monómero con sustituyentes laterales no ionizables:** en esta categoría pueden incluirse la acrilamida, la N-vinilpirrolidona, el metacrilato de 2-hidroxietilo, etc.
- **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.
- **Monómeros zwitteriónico 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.

El entrecruzamiento covalente puede obtenerse por una variedad de técnicas:

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

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

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

El primer hidrogel sensible fue sintetizado por Katchalsky en 1941. Este hidrogel se preparó mediante entrecruzamiento de un polielectrolito soluble, el cual se hinchaba y se contraía en respuesta a los cambios del pH, la temperatura y la fuerza iónica. Por otro lado Dusek y Patterson en 1968 postularon la posible existencia de una transición de fase discontinua en el volumen hinchado del hidrogel, indicando que en éste pueden coexistir el estado hinchado y el estado contraído.

En 1978, Tanaka observó precisamente tal transición de fase en polielectrolitos de derivados de poliacrilamida tales como: N-isopropilacrilamida, dietilacrilamida entre otros. Desde entonces, Tanaka y colaboradores han demostrado este comportamiento en geles ionizados de poliacrilamida a una concentración específica de acetona en agua. También interpretaron los cambios de volumen de hidrogeles termosensibles a partir de modelos cinéticos teóricos que obedecen a la ley de Fick a la difusión, excepto en los casos donde hay una desviación de dicho comportamiento.

2.8 Características del hidrogel

Cuando un hidrogel se somete a secado, el agua se evapora causando el colapso de la estructura. El gel pasa de un estado expandido, de máximo hinchamiento, a un estado colapsado con la consiguiente expulsión del disolvente. Este proceso es reversible [82].

En el estado seco, denominado “xerogel”, el gel es un material sólido, pero en presencia de agua se expande hasta alcanzar el hinchamiento en el equilibrio [82]. Este último estado resulta de un balance entre las fuerzas osmóticas que causan que el agua penetre entre las cadenas del polímero hidrófilo y las fuerzas cohesivas existentes entre estas cadenas que oponen resistencia a la expansión. Durante el hinchamiento, las cadenas que conforman la red se estiran. Simultáneamente aparece una fuerza retráctil en oposición al proceso de hinchamiento, ejercida por las cadenas de la red sobre el disolvente contenido en ella. El hinchamiento alcanza su valor máximo, o de equilibrio, cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas [83,84].

Los factores determinantes del grado de hinchamiento son la hidrofilia de las cadenas poliméricas y la densidad de entrecruzamiento, aunque también influyen la tacticidad y la cristalinidad. Se puede preparar hidrogeles que responden a diversos estímulos, incorporando algún comonomero estímulo-respuesta ya sea en el esqueleto o como grupos colgantes en la estructura de la red. Estos materiales poseen la habilidad de hincharse, encogerse, enrollarse o hasta

degradarse en respuesta a una señal determinada y se conocen como hidrogeles inteligentes [85,86].

Los estímulos externos que comúnmente causan el cambio abrupto en el volumen del hidrogel son: pH, temperatura, a la luz visible, campos eléctrico o magnético y a reacciones bioquímicas. Además de controlar la cinética de hinchamiento, los estímulos pueden causar cambios estructurales en la red polimérica, modificar la permeabilidad o la fuerza mecánica del hidrogel [86,87].

Estímulos externos que afectan el volumen en el hidrogel:

- **Hidrogeles sensibles a la temperatura**

La temperatura es uno de los parámetros que más afectan el comportamiento de fase de los hidrogeles. La transición de fase en volumen de un hidrogel termosensible fue publicada por primera vez por Hirokawa y Tanaka para geles de NIPA (poli-Nisopropilacrilamida) en agua.

El biofísico americano de origen japonés Toyochi Tanaka, profesor de Massachusetts Institute of Technology (MIT), creó los denominados hidrogeles inteligentes, que se expanden y se contraen o cambian de color cuando son expuestos a pequeñas variaciones de temperatura, luz, campo magnético o eléctrico. En concreto, descubrió un hidrogel de poliacrilamida que respondía a estímulos, como cambio de temperatura. La expansión y la contracción de los hidrogeles permiten que la energía eléctrica o química sea transformada en trabajo mecánico. Posteriormente, numerosos investigadores han estudiado las aplicaciones de estos hidrogeles, entre las que se encuentran: reguladores para la liberación de fármacos, biosensores y placas inteligentes para cultivos celulares.

Un tipo de hidrogel inteligente consiste en polímeros no cargados, siendo capaz de formar enlaces de hidrogeno con moléculas de agua, cuando existe perturbaciones sobre los enlaces de hidrogeno se produce una separación de fase o contracciones en el hidrogel, por el incremento de la temperatura. Ejemplos de

este grupo son: poli (Nisopropilacrilamida) (PNIPAM), poli(N-vinilpiperidina), poli(N-vinilcaprolactama), etc.

Los hidrogeles sensibles a la temperatura pueden ser clasificados como hidrogeles negativamente termosensible, positivamente termosensible, y reversibles térmicamente. Los hidrogeles negativamente termosensibles son los que muestran una temperatura crítica menor de miscibilidad inferior (LCST: “lower critical solution temperature”) mientras que los positivamente termosensible presentan una temperatura crítica de miscibilidad superior (UCST: “upper critical solution temperature”). Los polímeros LCST exhiben una transición hidrofílica-hidrofóbica con el incremento de la temperatura, mientras que los sistemas UCST presentan la transición opuesta. Los hidrogeles que presentan una UCST se expanden a medida que aumenta la temperatura, mientras que los que tienen la LCST se contraen. Los hidrogeles térmicamente reversibles experimentan transiciones de fase cíclica (transición sol-gel), tales como poloxámeros, gelatina y otros.

- **Hidrogeles sensibles al pH**

Si un hidrogel posee grupos funcionales ionizables entonces es muy probable que sea sensible a los cambios del pH del medio. Por el contrario, si el hidrogel no posee ningún grupo funcional ionizable, el pH del medio no tiene ningún efecto sobre su hinchamiento, 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 del fármaco hacia el exterior del hidrogel.

Los hidrogeles típicos sensibles al pH son ácidos o bases débiles donde la ionización o neutralización de los grupos ácidos o básicos involucra una reacción que consume un par de electrones, tal como la reacción del ión hidrógeno con hidroxilo para formar el agua.

Tabla de grupos sensibles al pH

Grupos catiónicos	Grupos aniónicos
N^+	COO^-
NH^+	OPO_3^-
NH_2^+	OSO_3^-
NH_3^+	SO_3^-
$NRNH_2^+$	OCS_2^-
NR_2H^+	OPO_3^{2-}
NR_3^+	PO_3^{2-}
S^+	PO_2^{2-}
P^+	SiO_2^{2-}

Las redes poliméricas que contienen estos grupos ionizables experimentan un cambio brusco o gradual en la dinámica y en el comportamiento de hinchamiento como resultado del cambio en el pH del medio. En materiales con grupos carboxilo unidos a las cadenas poliméricas al aumentar el grado de ionización (al aumentar el pH) el número de cargas fijadas a la red también lo hace provocando un incremento de las repulsiones electrostáticas entre las cadenas. Esto produce un aumento de la hidrofilia de la red y, por tanto, un mayor hinchamiento del material.

Por el contrario, los materiales que contienen grupos funcionales como aminas unidas a la red se ionizan a pH por debajo del valor del pKb de las especies

ionizables. Así, cuando el pH del medio disminuye, se incrementa la ionización del hidrogel y, por tanto, el hinchamiento.

El primer trabajo sobre el hinchamiento dinámico de redes sensibles al pH fue realizado por Katchalsky, en 1995, quién estableció que el colapso y la expansión de los geles de poli (ácido metacrílico) ocurre reversiblemente ajustando el pH del medio.

- **Hidrogel sensibles a la luz visible**

Con respecto a otros parámetros que inducen transiciones de fase en hidrogeles, la luz es un parámetro fácil de controlar. Se han empleado dos métodos que inducen transiciones de fase en volumen en respuesta a la luz:

1) Ionización por iluminación con luz ultravioleta: por ejemplo, geles copolímeros de NIPA y moléculas fotosensibles (Mamade et al 1990). En ausencia de radiación ultravioleta existen geles que sufren un continuo cambio de volumen, mientras que con irradiación ultravioleta muestran una transición de fase en volumen. A una temperatura apropiada los geles se hinchan discontinuamente en respuesta a la irradiación de luz ultravioleta y colapsan cuando dejan de iluminarse.

2) Calentamiento local por iluminación de luz visible: Este fenómeno se caracteriza por un incremento de la temperatura dentro de un gel termosensible (Susuki y Tanaka 1990). El gel estaba formado por el monómero termosensible NIPA, y el cromóforo clorofila. En ausencia de luz el gel cambiaba de volumen de forma continua al variar la temperatura, en tanto que con iluminación la temperatura de transición disminuye y más allá de cierto umbral de irradiación la transición de fase en volumen se hace discontinua. La transición de fase presumiblemente es inducida por un calentamiento local de las cadenas de polímero, debido a la absorción y la consiguiente disipación térmica de la energía lumínica del cromóforo.

- **Hidrogeles sensibles al campo eléctrico**

Antes de descubrirse la transición de fase, ya se conocía el efecto de la aplicación de campos eléctricos en los procesos de hinchamiento (Osada et al., 1988; Karauchi et al., 1991; Hsu y Block 1996). Hsu y Block estudiaron el fenómeno electrocinético en tres tipos de hidrogeles aniónicos bajo la aplicación de una corriente eléctrica, en liberación de fármacos eléctricamente modulada. Se observó que la intensidad de la corriente eléctrica y la composición del gel influían en el mecanismo de liberación. Tanaka y col. (Tanaka et al., 1982) encontraron la transición de fase en geles de acrilamida hidrolizada en mezclas estequiométricas de acetona/agua al aplicar un campo eléctrico. Su interpretación original de que la electroforesis de la malla polimérica podría ser responsable de la transición de fase no parece correcta.

El efecto más importante parece ser la migración y redistribución de los contraiones e iones añadidos dentro del gel (Giannetti et al., 1988). Chiarelli y col. (Chiarelli et al., 1991) sintetizaron geles polielectrolitos conjugados con polímeros conductores que presentan sensibilidad al campo eléctrico y ofrecen posibilidades sustanciales en el control de la acción mecánica, de modo que el material sea capaz de contraerse y relajarse de forma reversible bajo estímulos eléctricos con tiempos y fuerzas de contracción comparables a las de los músculos de los organismos vivos. Sin embargo, las propiedades mecánicas obtenidas fueron relativamente pobres y la conductividad eléctrica no era suficiente.

- **Hidrogeles sensibles a las reacciones bioquímicas**

Un gel puede sufrir una transición de fase cuando están presentes en el medio elementos bioquímicamente activos, tales como enzimas o receptores, el elemento activo puede formar un complejo, el cual perturba el equilibrio del gel induciendo la transición de fase de hinchamiento o de colapso (Okano et al., 1990; Miyasaki et al., 1999 a, b).

En la fabricación de hidrogeles se han empleado diversos polímeros naturales solubles en agua que incluyen los polinucleótidos, los polipéptidos y los

polisacáridos. Los hidrogeles naturales se preparan por entrecruzamiento químico o físico de estos polímeros. El entrecruzamiento químico de polisacáridos (almidón, alginato, quitina, quitosano, celulosa, oligopéptidos y ácido hialurónico) y proteínas (albúmina y gelatina) conduce a una gran variedad de hidrogeles bien definidos [84].

Los hidrogeles se sintetizan típicamente mediante alguno de estos procedimientos generales: (i) polimerización de monómeros hidrófilos con entrecruzamiento simultáneo o vía postpolimerización y (ii) modificación del carácter hidrófilo de polímeros con propiedades potenciales como hidrogel [85].

El método empleado normalmente para preparar hidrogeles es la copolimerización por injerto, vía radicales libres, de monómeros vinílicos hidrófilos de bajo peso molecular, en presencia de un agente entrecruzante polimerizable. En la síntesis, junto a los elementos habituales de cualquier reacción de polimerización, tales como disolvente, monómero o comonómeros e iniciador, se incorpora normalmente un monómero bifuncional para entrecruzar las cadenas poliméricas [88].

Los agentes entrecruzantes son compuestos multifuncionales que pueden contener por ejemplo: (i) mínimo dos dobles enlaces polimerizables; (ii) al menos un doble enlace polimerizable y un grupo funcional reactivo con el monómero; (iii) al menos dos grupos funcionales reactivos con el monómero y (iv) metales polivalentes capaces de formar entrecruzamientos iónicos [89].

El entrecruzamiento de polímeros produce diferentes tipos de redes poliméricas. Las redes interpenetradas (IPNs) son mezclas de dos redes poliméricas diferentes, sin enlaces covalentes entre las dos redes. Un tipo especial de IPNs son las denominadas redes semi-interpenetradas (semi-IPNs); en este caso, uno de los polímeros no se entrecruza químicamente y se encuentra en forma de cadenas lineales que interpenetran a la red formada por el otro polímero [90].

2.9 Propiedades de los hidrogeles

Existe una relación directa entre las propiedades de un hidrogel y su estructura. 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 [91].

- **Contenido de agua en equilibrio (hinchamiento)**

Esta propiedad afecta a otras, como por ejemplo, la permeabilidad, las propiedades mecánicas y superficiales y la biocompatibilidad. El contenido de agua en equilibrio, se ve afectado, 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. El comportamiento de hinchamiento es una parte integral del comportamiento físico de los hidrogeles. Desde su preparación, deben estar en contacto con el agua, para obtener la estructura solvatada final.

Por otro lado, la capacidad de estas matrices poliméricas de absorber un soluto y liberarlo de forma controlada está íntimamente relacionada con las propiedades de hinchamiento del hidrogel. Por lo tanto es razonable esperar que la naturaleza del agua en el interior del hidrogel y en la interfase con el mismo pueda ser de gran importancia. El agua presente en una red polimérica existe en una serie de estados cuyos dos extremos son: un estado de agua fuertemente asociada con la matriz polimérica a través de enlaces de hidrógeno (agua asociada o no libre) y un estado de agua con un alto grado de movilidad y que no se ve afectada por el entorno polimérico (agua no asociada o libre). La proporción entre estos tipos de agua parece estar determinada principalmente por el contenido de entrecruzante del polímero.

- **Estabilidad dimensional**

Tanto el hinchamiento lineal como el hinchamiento en volumen, dependen de la cantidad de agua absorbida, por tanto, 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.

- **Humectabilidad superficial y tensión superficial crítica**

Las propiedades superficiales de un material son importantes para establecer su biocompatibilidad. La humectabilidad superficial se obtiene determinando la tensión superficial crítica, que a su vez se determina midiendo 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.

- **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. Es necesario distinguir entre la permeabilidad de una membrana expuesta a los gases y la permeabilidad de una membrana expuesta a los líquidos que la humedecen. En el caso de los hidrogeles, se mide la permeabilidad del oxígeno disuelto en agua en vez de la permeabilidad al oxígeno gaseoso.

En los hidrogeles la permeabilidad está gobernada por el contenido de agua en equilibrio. Cuando los hidrogeles presentan contenido 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.

- **Permeabilidad**

Las membranas de hidrogeles se preparan mediante polimerización de los componentes monoméricos en ausencia de agentes entrecruzantes. El polímero obtenido en solución forma películas que posteriormente se entrecruzan térmica o fotoquímicamente. Las membranas así obtenidas 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.

2.9.1 Propiedades ópticas

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.

Cuando la mezcla monomérica se polimeriza en presencia de una cantidad elevada de un disolvente con bajo poder solvatante, se produce la separación de fases y el gel que se obtiene es heterogéneo, presenta regiones con diferente índice de refracción y, por tanto, es un gel turbio. Por otro lado, un gel originalmente homogéneo puede convertirse en un gel con turbidez cuando el poder solvatante del disolvente que hincha el gel se empobrece. Este empobrecimiento del poder solvatante puede deberse a variaciones de temperatura o a intercambio de un buen disolvente con otro de menor poder solvatante.

2.9.2 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. 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 (viscoelásticos), que define la palabra plástico en términos mecánicos como combinación de ambos comportamientos, pudiendo desprejarse una componente frente a otra, o debiendo considerarse ambas, en función de la naturaleza intrínseca del material, del nivel de tensión aplicado y de la temperatura.

Los materiales poliméricos poseen la capacidad de sufrir deformaciones temporales cuando se les aplica un esfuerzo externo de intensidad limitada. Dicha deformación desaparece cuando el esfuerzo cesa. A este comportamiento se le denomina elasticidad y está relacionado con la flexibilidad molecular de los polímeros.

Cuando el material se encuentra entrecruzado (ya sea mediante enlaces químicos o físicos) formando una malla o red tridimensional, puede resistir esfuerzos mucho mayores sin perder su forma original, puesto que los enlaces intermoleculares evitan el desplazamiento de unas cadenas con respecto a otras. Nos hallamos entonces frente a un elastómero.

Otra propiedad es la densidad de nudos que son el número de puntos de entrecruzamiento que hay por unidad de volumen en el material. Si la densidad de

nudos es pequeña, la malla resulta muy abierta, los tramos de cadena que unen dos nudos consecutivos son grandes y su flexibilidad se ve apenas limitada, por lo que el material exhibe comportamiento elástico. Si la densidad de nudos es grande, la malla resulta tupida. En este caso los tramos de cadena entre nudos son cortos, las cadenas están ancladas por muchos puntos, por lo que el material pierde flexibilidad y resulta más rígido.

Cuando un hidrogel está hinchado se convierte en un material blando que presenta baja resistencia a la tracción y al desgarro. Aunque el contenido de agua tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas, el comportamiento elástico y la rigidez de los hidrogeles depende de su estructura molecular, de la densidad de entrecruzamiento, de la formación de enlaces covalentes y de las fuerzas de interacción iónica, polares y/o estéricas. Las propiedades mecánicas de un hidrogel mejoran cuando el monómero es capaz de formar enlaces de hidrógeno, aunque como contrapartida sea más sensible a los cambios de temperatura y de pH del medio.

Las propiedades mecánicas de un hidrogel pueden ser controladas por tres diferentes vías:

- Alterando la composición monomérica del polímero, con sólo incrementar la cantidad relativa del componente hidrófobo se aumentará la fuerza mecánica del producto final.
- Aumentando o disminuyendo la densidad de entrecruzamiento, la fuerza mecánica aumenta drásticamente cuando se incrementa la densidad de entrecruzamiento.
- Variando las condiciones bajo las que el hidrogel es sintetizado, como el tiempo de reacción, temperatura, cantidad y tipo de disolvente, teniendo en cuenta que cualquier cambio en el polímero afecta no sólo a las propiedades mecánicas de un hidrogel sino también a cualquier otro tipo de comportamiento del material.

2.10 Caracterización

Esta sección contiene los métodos de prueba de SAP que son muy útiles en un punto de vista práctico para analistas académicos e industriales.

- **Espectroscopia infrarroja**

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica analítica, es un método de rutina para la identificación cualitativa y cuantitativa de grupos funcionales orgánicos, se pueden identificar los componentes principales de una cadena estructural, distinguir isómeros configuracionales, detectar y medir cristalinidad, determinar la composición de polímeros, detectar reacciones de oxidación y degradación y en algunas veces proveer información acerca de la distribución de la secuencia y tacticidad en copolímeros.

Cuando la luz infrarroja pasa a través de una muestra, algunas de las frecuencias son absorbidas y otras se transmiten. Las transiciones involucradas en absorción infrarroja son asociadas con cambios de vibración dentro de la molécula. Los diferentes enlaces presentes en polímeros (C-C, C=C, C=O, O-H, N-H, etc.) tienen frecuencias de vibración diferentes.

Las aplicaciones de espectroscopia infrarroja (IR) en polímeros se encuentran en el intervalo de 650-4000 cm^{-1} . La región de frecuencia de 650-10 cm^{-1} se llama el infrarrojo lejano, y la región de frecuencia de 4000 -12,500 cm^{-1} infrarrojo cercano.

Hay varios factores que pueden afectar el espectro infrarrojo:

- Las bandas sobrepuestas.
- La variación en el estado cristalino-amorfo de la muestra del polímero.
- La variación en la configuración de las unidades del monómero en la cadena del polímero, por ejemplo la forma estereoquímica diferente (sindiotáctico e isotáctico).
- La formación de enlaces intermoleculares por puentes de hidrógeno.

- La interacción intermolecular entre los componentes en mezclas de polímeros o copolímeros de injerto.

- **Capacidad de absorción libre**

Generalmente, cuando se usan los términos hinchamiento o absorción sin especificar sus condiciones; implica la captación de agua destilada mientras la muestra está libremente hinchada, es decir, no se aplica carga a la muestra de ensayo. Existen varios métodos sencillos para la prueba de absorción libre que dependen principalmente de la cantidad de la muestra disponible, el nivel de absorbencia de la muestra y la precisión y exactitud del método.

- **Método de la bolsa de té**

Este método es el más convencional, rápido y adecuado para cantidades limitadas de muestras ($W_0 = 0,1-0,3$ g) [37,38]. La muestra de SAP se coloca en una bolsa de té (gasa de acrílico / poliéster con mallas finas) y la bolsa se sumerge en una cantidad excesiva de agua o solución salina durante una hora para alcanzar la hinchazón de equilibrio. Luego el exceso de solución se elimina colgando la bolsa hasta que no se deja caer ningún líquido. La bolsa de té se pesa (W_1) y la capacidad de hinchamiento se calcula mediante la siguiente ecuación. La precisión del método se ha determinado en torno al $\pm 3,5\%$.

$$Se = (W_1 - W_0) / W_0$$

- **Método de centrifuga**

Los datos centrífugos son más precisos que el método de la bolsita de té y ocasionalmente se informan en las patentes y hojas de datos [9]. Por lo tanto, se colocan 0,2 g (W_1) de SAP en una bolsa (60 x 60 mm) hecha de tela no tejida. La bolsa se sumerge en 100 ml de solución salina durante media hora a temperatura ambiente. Se extrae y después se elimina el exceso de solución con un separador centrífugo (3 min a 250 g). A continuación, se mide el peso de la bolsa (W_2). Las mismas etapas se llevan a cabo con una bolsa vacía, y se mide el peso de la

bolsa (W0). La capacidad de hinchamiento se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$Se = (W2-W0-W1)/W1$$

Dado que el líquido entre partículas se elimina notablemente por este método, los valores medidos son a menudo más precisos e inferiores que los obtenidos a partir de los valores del método de bolsita de té.

- **Método del tamiz**

La muestra de SAP (W1, g) se vierte en cantidad excesiva de agua o una solución y se dispersa con agitación magnética suave para alcanzar un hinchamiento de equilibrio (0,5-3 h dependiendo del tamaño de partícula de la muestra). La muestra hinchada se filtra a la hora deseada a través de gasa de alambre (tamiz) de malla 100 (150 µm) pesada. Se deshidrata cuidadosamente y rápidamente usando un trozo de espuma de poliuretano de células abiertas blandas (frotando repetidamente bajo el fondo de gasa y exprimiendo la espuma) hasta que el gel ya no se deslice del tamiz cuando se mantiene vertical [39,40]. Las cifras cuantitativas de la hinchazón pueden calcularse mediante la ecuación.

$$St = [(At + B) - (B + W1)] / W1$$

Donde, St = hinchazón en el instante t; G / g (gramo de absorbido Fluido por gramo de muestra de polímero)

At = peso del polímero absorbido en agua en el instante t; gramo

B = peso del tamiz; gramo

Este método, también llamado método de filtrado y frotamiento [40], necesita una gran cantidad de muestra (1-2 g).

Se ha determinado que la desviación estándar del método es de ± 2,1% [82].

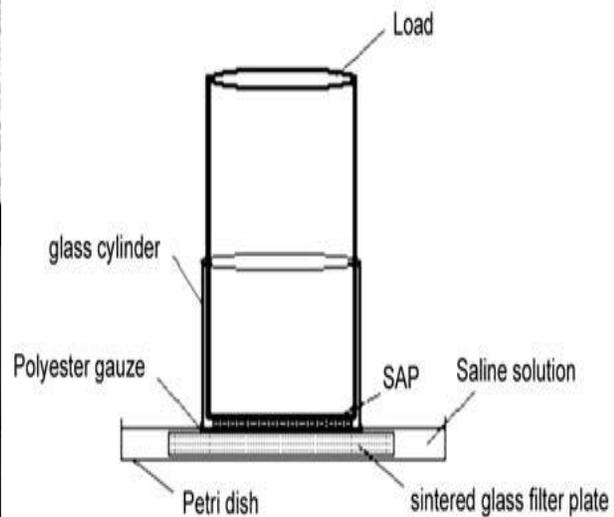
- **Absorción bajo carga (AUL)**

Los datos de absorbencia bajo carga (AUL) se dan generalmente en la literatura de patentes y en las hojas de datos técnicos de los fabricantes industriales de

SAP. Cuando se utiliza el término AUL sin especificar sus medios de hinchamiento; implica una absorción de solución de NaCl al 0,9% mientras que la muestra de ensayo es presurizada por algunas cargas (a menudo se especifica que son presiones de 0,3, 0,6 o 0,9 psi). Un probador AUL típico es un dispositivo simple pero finamente hecho que incluye una placa de filtro de vidrio sinterizado poroso (porosidad # 0, $d = 80$ mm, $h = 7$ mm) colocada en una placa de Petri ($d = 118$ mm, $h = 12$ mm). La muestra de SAP secada pesada ($0,90 \pm 0,01$ g) se coloca uniformemente sobre la superficie de gasa de poliéster situada sobre el vidrio sinterizado. Se coloca una carga sólida cilíndrica (Teflón, $d = 60$ mm, altura variable) sobre las partículas secas de SAP, mientras que se puede deslizar libremente en un cilindro de vidrio ($d = 60$ mm, $h = 50$ mm). La carga deseada (presión aplicada 0,3, 0,6 o 0,9 psi) se coloca sobre la muestra SAP (Figura 13).



(a)



(b)

Figura 13. Una imagen típica del probador AUL (a) y sus partes (b) [8].

Se añade entonces solución salina (NaCl al 0,9%) cuando el nivel del líquido es igual a la altura del filtro de vidrio sinterizado. El conjunto está cubierto para evitar la evaporación superficial y el probable cambio en la concentración salina.

Después de 60 minutos, las partículas hinchadas se pesan de nuevo, y AUL se calcula usando la siguiente ecuación [41]:

$$AUL \text{ (g/g)} = W2 - W1 / W1$$

Donde, W1 y W2 indican el peso de SAP seco e hinchado, respectivamente.

El AUL se toma como una medida de la fuerza del gel hinchado de los materiales SAP [41].

- **Capacidad de absorción y velocidad**

Una prueba simple de origen ha sido sugerida por los investigadores pioneros Fanta y Doane [42] para cuantificar la capacidad de capilaridad (WC) de los materiales de SAP con un aspecto físico convencional, es decir, una partícula similar al azúcar.

Por lo tanto, la muestra de SAP ($W1 = 0,050 \pm 0,0005$ g) se añade a un cono de papel de filtro plegado (estriado) preparado a partir de un círculo tarado con precisión de papel Whatman 54 de 9 cm. El cono se golpeó ligeramente para depositar la muestra en la punta y la punta del cono se mantuvo durante 60 segundos en una placa Petri de 9 cm que contenía 25 ml de agua.

El agua absorbe toda la longitud del papel en un minuto. A continuación se deja escurrir el exceso de agua del papel poniendo en contacto la punta durante 60 s con un círculo de papel de filtro seco sobre un cuadrado de toalla absorbente. El peso del papel húmedo más polímero hinchado se determina (A), y la absorbencia de la muestra en g / g se calcula después de corregir el peso del papel seco y la cantidad de agua absorbida en idénticas condiciones por el papel solo en la ausencia de muestra. Se prefiere que cada prueba se repita 3-5 veces y se promedian los resultados.

$$WC = (A-B-W1)/W1$$

Donde B es papel húmedo sin polímero. Suponiendo una absorción monótona durante 60 s, se puede obtener una estimación de la velocidad de absorción (g / g.s) del SAP dividiendo el valor de WC por 60.

- **Tasa de hinchamiento**

El método de vórtice, la forma más rápida y sencilla de evaluar la tasa de hinchamiento de SAP, se emplea a menudo en R&D y laboratorios técnicos [14]. Se vierte agua o solución salina (50,0 g) en un vaso de precipitados de 100 ml y su temperatura se ajusta a 30°C. Se agita a 600 rpm utilizando un agitador magnético (barra de agitador de 400 mm de longitud). Se añade una muestra superabsorbente (malla 50-60, W0 = 0,50-2,0 g) y se inicia un cronómetro. Se mide el tiempo que transcurre desde la adición de SAP al fluido hasta la desaparición del vórtice (tvd, sec). Esta velocidad de hinchamiento (SR, g / g.s) se calcula mediante la ecuación.

$$SR = (50/W0)/tvd$$

- **Fuerza de gel hinchada**

La resistencia mecánica o el módulo de los SAPs hinchados son importante desde un punto de vista práctico. Los autores han propuesto recientemente una reometría de rotación para cuantificar la fuerza de gel hinchada de los materiales de SAP con forma convencional, es decir, partículas semejantes al azúcar [41].

- **Fracción soluble**

La fracción soluble (sol) es la suma de todas las especies solubles en agua incluyendo oligómeros no reticulados, HPA y materiales de partida no reaccionados tales como monómeros residuales. El contenido de sol se mide simplemente mediante la extracción de la muestra de SAP en agua destilada.

Por lo tanto, se vierte una cierta cantidad de la muestra de SAP (por ejemplo, 0,10 g) en cantidad excesiva de agua y se dispersa con agitación magnética suave para alcanzar un hinchamiento de equilibrio (0,5-3 h dependiendo del tamaño de

partícula de la muestra). La muestra hinchada se filtra y se seca en horno. La pérdida de peso de la muestra resulta fácilmente en la fracción soluble [14].

Para una SAP sintetizada, el contenido en gel también se puede obtener mediante la ecuación simple. El contenido en gel se puede tomar como un rendimiento real de la polimerización de entrecruzamiento.

$$\text{Sol}(\%) + \text{Gel}(\%) = 100$$

La técnica de espectrometría UV también se ha informado para la determinación del contenido de SAP sol [43].

- **Monómero Residual**

En los materiales de SAP, en particular los SAPs higiénicos donde el contenido de monómero residual es de importancia muy significativa, el nivel seguro permitido del ácido acrílico residual ha disminuido de más de 1000 ppm a menos de 300 ppm a lo largo de las dos últimas décadas. La cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) se toma a menudo como un método preferido para cuantificar el monómero residual. En este método, la solución de ácido ortofosfórico se utiliza normalmente como extractante. Durante la extracción, el monómero residual total en forma de ácido o sal se separa de la red de hidrogel para ser medida en la siguiente etapa. [44].

La separación se realiza normalmente en modo isocrático (el solvente conserva la misma concentración durante todo el tiempo de corrida) a una velocidad de flujo de 1,8 ml / min ya temperatura ambiente en una columna analítica (por ejemplo, 250 x 4,6 mm, 5 µm). La fase móvil es un ácido ortofosfórico acuoso 0,01% [109]. Se registra la absorbancia UV-vis sobre el intervalo 190-400 nm y la longitud de onda utilizada para la cuantificación es de 200 nm. La técnica de HPLC también se puede emplear para cuantificar la AM residual en SAPs [45].

- **Sensibilidad iónica**

Para conseguir una medida comparativa de la sensibilidad de los materiales de SAP hacia el tipo de fluido acuoso, se define un factor de dilatación adimensional, f , como sigue [46]:

$$F = 1 - (\text{Absorción en un líquido dado} / \text{Absorción en agua destilada})$$

Mayor valor de f significa la mayor pérdida de absorbencia de la muestra hinchada en soluciones salinas. Por lo tanto, usualmente se prefieren los SAP con menor f . Los valores negativos de f revelan que la absorbencia no disminuye, pero, se incrementa en soluciones salinas.

2.11 Diseño de experimentos

Los diseños de experimentos son modelos estadísticos clásicos, los cuales sirven para averiguar qué factores influyen principalmente en las variables del proceso y, si existe influencia de algún factor, cuantificarla.

Un diseño de experimentos se realiza por alguno de los siguientes motivos:

- Determinar las principales causas de variación en la respuesta.
- Encontrar las condiciones experimentales con las que se consigue un valor extremo en la variable de interés o respuesta.
- Comparar las respuestas en diferentes niveles de observación de variables controladas.
- Obtener un modelo estadístico-matemático que permita hacer predicciones sobre las posibles respuestas futuras.

En el análisis de los resultados que se obtienen en un experimento también se puede aprender de los estudios realizados a partir de datos recogidos por observación, de forma aleatoria y no planificada.

2.11.1 Diseño de experimentos tipo Taguchi

La parte fundamental de la metodología ideada por el matemático japonés G. Taguchi es la optimización de productos y procesos, a fin de asegurar productos robustos, de alta calidad y bajo costo.

Los objetivos del método Taguchi son:

- a) Identificar qué factores afectan la característica de calidad en cuanto a su magnitud y en cuanto a su variabilidad.
- b) Definir los niveles "óptimos" en que debe fijarse cada parámetro o factor, a fin de optimizar la operación del producto y hacerlo lo más robusto posible.
- c) Identificar factores que no afectan substancialmente la característica de calidad a fin de liberar el control de estos factores y ahorrar costos de pruebas.

En un diseño de Taguchi se debe de realizar un arreglo ortogonal de los factores del experimento. Cada renglón del diseño especifica una combinación de niveles de factores que deben de ser usados en una corrida del experimento. Los diseños ortogonales nos permiten estudiar la respuesta de cada factor independientemente de todos los demás factores.

2.12 Cuestiones de seguridad y medio ambiente

Al igual que todos los materiales hechos por el hombre, algunas preocupaciones comunes también se cuestionan principalmente sobre los materiales de SAP: (a) la toxicidad y la seguridad, y (b) el destino ambiental. Los materiales de SAP no pueden volver a sus monómeros de partida, es decir, son científicamente irreversibles para volver a sus materiales iniciales tóxicos. Aquí, como tantos polímeros, los monómeros tóxicos de partida se convierten químicamente a producto totalmente no tóxico a través de la reacción de polimerización [11,12, 20]. Los SAP son materiales orgánicos con una estructura general bien conocida.

Por ejemplo, el SAP agrícola con el nombre de "copolímero de acrilamida reticulada / acrilato de potasio" se ha registrado en el centro de datos más válido

de productos químicos, es decir, Chemical Abstracts, con CAS No. 31212-13- 2. En el material (MSDS) de los fabricantes de superabsorbentes, se les denomina "Materiales seguros y no tóxicos" [60,61]. Los materiales SAP convencionales son neutros e inertes. Son moderadamente bio-degradados en el suelo por los medios iónicos y microbianos para convertirse finalmente en agua, dióxido de carbono y materia orgánica [62,63].

Por lo tanto, los SAP no contaminan el suelo y el medio ambiente. No presentan toxicidad sistémica (DL50 oral para ratas ~ 5000 mg / kg). Además, su seguridad en el suelo ha sido aprobada por el Ministerio de Agricultura de Francia (APV No 8410030) [60]. La investigación ha mostrado poco o ningún efecto adverso consistente en las poblaciones microbianas del suelo [64]. El destino ambiental de los PAE y su degradación microbiana fue investigado por muchos investigadores [65]. Los investigadores de la Universidad de California en Los Ángeles (UCLA) encontraron que ninguna especie tóxica permanecía en el suelo después de varios años de consumo de SAP [8].

2.13 Justificación

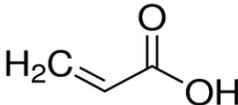
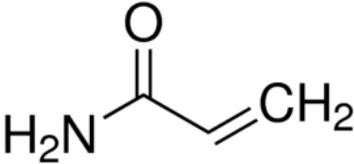
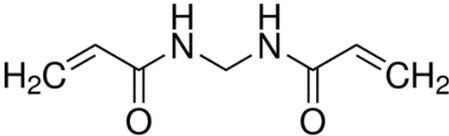
De acuerdo al objetivo planteado, a la hipótesis, así como también con base en los antecedentes estudiados, se decidió que se realizara la siguiente parte experimental.

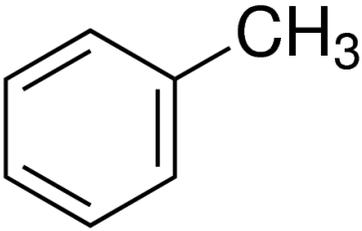
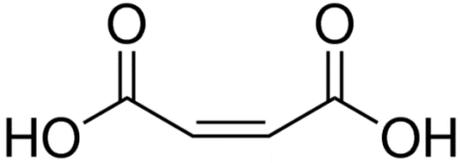
3. PARTE EXPERIMENTAL

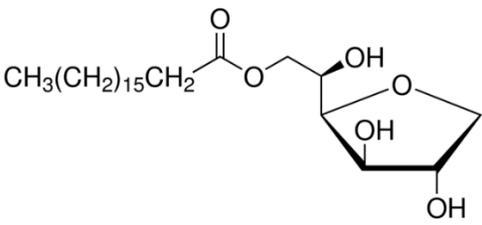
Se describe la metodología utilizada para obtener un polímero superabsorbentes a través de suspensión inversa estudiando los efectos de las condiciones de reacción para mejorar la absorción.

3.1 Materiales

Durante la experimentación se utilizaron diversos reactivos que se muestran junto a sus características en la siguiente tabla.

Reactivo	Características
Ácido acrílico (99%) SIGMA-ALDRICH 	Líquido incoloro, con olor característico Punto de ebullición: 141°C Punto de fusión: 14°C Densidad relativa (agua = 1): 1.05 Solubilidad en agua: Miscible Presión de vapor, Pa a 20°C: 413 MEHQ como Inhibidor 180 - 220 ppm La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión. La inhalación de la sustancia puede originar edema pulmonar, pérdida de conocimiento. Reacciona violentamente con oxidantes, bases fuertes y aminas
Acrilamida (99%) SIGMA 	Cristales blancos Punto de fusión: 84,5°C Densidad: 1,13 g/cm ³ Solubilidad en agua, g/100 ml a 25°C: 204 Presión de vapor, Pa a 20°C: 1 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2,45 La sustancia toxica se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión, corrosivo, carcinógeno e irritante. La sustancia polimerizará violentamente debido al calentamiento intenso por encima de 85°C o bajo la influencia de luz y oxidantes
N,N'-Metilenbisacrilamida (99%) SIGMA-ALDRICH 	Color: Blanco Olor: inodoro Solubilidad en agua: 20mg/mL (20°C), totalmente soluble. Punto de fusión: 185 °C Densidad: 1,235 g/cm ³ Puede ser nocivo si se inhala. Provoca una irritación del tracto respiratorio. Puede ser

	nocivo si se absorbe por la piel y provocar irritación
<p>Persulfato de potasio (99%) SIGMA-ALDRICH</p> $\text{KO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OK}$	<p>Cristales finos blancos, sin olor Solubilidad de agua: 4.7 g/100ml densidad: 2.48 g/cm³ temperatura de fusión: 100 °C (se descompone) Causa irritación del tracto gastrointestinal. Los síntomas pueden ser náuseas, vómitos y diarrea, irritar las membranas mucosas, puede causar quemaduras cutáneas, daño a las corneas. Incompatible con agentes reductores, peróxido de sodio y metales en polvo, especialmente aluminio.</p>
<p>Persulfato de amonio (99%) SIGMA-ALDRICH</p> $4\text{HN O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONH}_4$	<p>Cristales incoloros o polvo blanco. Se descompone por debajo del punto de fusión a 120°C Densidad: 1.9 g/cm³ Solubilidad en agua, g/100 ml a 20°C: 58.2 La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del polvo puede originar reacciones asmáticas. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona con materiales combustibles y reductores. En disolución, reacciona violentamente con hierro, aluminio en polvo y sales de plata</p>
<p>Tolueno Vetec SIGMA-ALDRICH</p> 	<p>Punto de ebullición: 111°C Punto de fusión: -95 °C Densidad : 0.87 g/ml Presión de vapor (a 30 oC): 37.7 mm de Hg Solubilidad: muy poco soluble en agua (0.05 g/100 ml) Es muy inflamable por lo que sus vapores pueden llegar a un punto de ignición, provocan pérdida de coordinación por lo que aumenta la probabilidad de accidentes, causa irritación, resequedad y dermatitis. Se ha informado de reacciones explosivas durante la nitración de este producto químico con ácido nítrico y sulfúrico</p>
<p>Ácido Maleico (99%) SIGMA-ALDRICH</p> 	<p>Cristales blancos Se descompone por debajo del punto de ebullición a 135°C Punto de fusión: 131°C Densidad relativa (agua = 1): 1.59 Solubilidad en agua: Elevada (44 g/100 ml). Densidad relativa de vapor (aire = 1): 4 La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al riñón. La sustancia se</p>

	<p>descompone al calentarla intensamente y al arder, produciendo humos altamente irritantes de anhídrido maleico. La disolución en agua es moderadamente ácida.</p>
<p>Metanol (99.5%) Distribuidora química ALVI</p> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<p>Es un líquido incoloro Densidad (g/ml): 0.81 g/ml Punto de fusión: -97.8 °C Punto de ebullición (°C): 64.7 Densidad de vapor (aire = 1): 1.11 Solubilidad: miscible con agua, etanol, éter, benceno, cetonas y muchos otros disolventes orgánicos. Este producto reacciona violentamente con bromo, hipoclorito de sodio, dietil-cinc, disoluciones de compuestos de alquil-aluminio, trióxido de fósforo, cloruro cianúrico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, sodio, ter-butóxido de potasio y perclorato de plomo.</p>
<p>Span 60 SIGMA</p> 	<p>Estado físico: Sólido (escamas) Color: Pardo – amarillento claro Olor: Ligero olor característico Punto de fusión: 50 – 60 °C Solubilidad: Agua Dispersable en caliente Etanol Soluble Cloroformo Soluble Puede ser nocivo si se inhala. Puede provocar una irritación en el tracto respiratorio. Puede ser nocivo si es tragado, puede ser nocivo si es absorbido por la piel. Puede provocar una irritación de la piel. Materias a evitar: Agentes oxidantes fuertes</p>
<p>Agua (destilada) CONQUIMEX</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	<p>Aspecto: Líquido transparente e incoloro. Olor: Inodoro. Punto de ebullición: 100°C Punto de fusión: 0°C Presión de vapor: (20°C) 23 hPa Densidad (20/4): 1,00 Solubilidad: Soluble en etanol</p>
<p>Hidróxido de sodio MACRON FINE CHEMICALS Na-OH</p>	<p>Aspecto: Sólido blanco. Olor: Inodoro. pH 14 (50g/l) Punto de ebullición :1390°C Punto de fusión : 318°C Densidad (20/4): 2,13 Solubilidad: 1090 g/l en agua a 20°C</p>

	<p>Quemaduras en mucosas. En contacto con la piel: quemaduras. Por contacto ocular: quemaduras, ceguera</p> <p>Materias que deben evitarse: Metales. Metales ligeros: Formación de hidrógeno (riesgo de explosión). Acidos. Metales alcalinotérreos en polvo. Compuestos amoniacales. Cianuros. Magnesio. Compuestos orgánicos de nitrógeno. Compuestos orgánicos. Fenoles. Compuestos oxidables.</p>
--	---

3.2 Equipo

Para el proceso de polimerización en suspensión inversa se necesitaron los siguientes equipos:

- Reactor de vidrio enchaquetado con tapadera de 4 bocas de 1L.



- Sistema de calentamiento con recirculador HAAKE NK22



- Mezclador eléctrico ARROW 850 con agitador tipo propela.



- Parrilla con agitación magnética Barnstead



- Balanza analítica SARTORIUS 310P



- Soporte GCA Precision



- 2 embudos de separación 250 ml.
- 3 vasos de precipitados de 500, 250 y 50 mL.
- 1 espátula

- 1 Termómetro
- 1 mortero
- Papel filtro
- Embudo de vidrio
- Embudo Büchner
- Matraz Kitasato 1 L.

3.3 Procedimiento experimental

Copolimerización de sales sodio de ácido acrílico/acrilamida por suspensión inversa

Para llevar a cabo la copolimerización de las sales de sodio de ácido acrílico con acrilamida por el método de suspensión inversa se realizaron los siguientes experimentos:

- Fase exploratoria, variación en la concentración de los diferentes reactivos
 - Diseño de experimentos para el mejoramiento del producto, fase 1
 - Diseño de experimentos para el mejoramiento del producto, fase 2
 - Producto mejorado
-
- **Experimentos exploratorios**

Al inicio de este trabajo se hicieron diversos experimentos con el objetivo de probar concentraciones aleatorias y diferentes reactivos para observar con cuales se obtenían mejores resultados. Estos experimentos solo se hacían por prueba y error, sin embargo sirvieron como base para establecer las condiciones de operación y las cantidades adecuadas de los materiales a reaccionar. También se observaron los problemas que se presentan en este tipo de experimentos (degradación del material, evaporación del solvente, aglomeración del producto)

- **Diseño de experimentos para el mejoramiento del producto, fase 1**

Se llevó a cabo un diseño de experimentos tipo Taguchi para poder apreciar la influencia de las diferentes variables que afectan al proceso de polimerización. Las variables a analizar son: el tipo de ácido, la rapidez de agitación, el tipo de iniciador y la temperatura. En el diseño de experimentos se plantearon 2 niveles para todas las variables. En este método se propone un diseño robusto, por medio del cual se reduce el número de experimentos a 8 en vez de 32 que son los experimentos que se llevarían a cabo en un diseño factorial normal. El diseño se muestra en la tabla 1 donde 1 es el nivel bajo y 2 es el nivel alto.

Experimento	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	1
3	1	2	1	2
4	1	1	2	2
5	2	1	1	1
6	2	2	2	1
7	2	2	1	2
8	2	1	2	2

Tabla 1. Diseño de experimentos con dos niveles.

En la tabla 2 se muestra las diferentes variables con sus niveles, en el caso de la temperatura y la rapidez se muestran las cantidades, y para el caso del iniciador y del ácido se muestran los diferentes tipos que se usaron.

Variables		Nivel mínimo (1)	Nivel máximo (2)
A	Temperatura (°C)	60	70
B	Velocidad (RPM)	600	900
C	Iniciador (g)	Persulfato de potasio	Persulfato de amonio
D	Ácido (ml)	Acrílico	Maleico

Tabla 2. Se muestran las diferentes variables.

Gracias a los resultados obtenidos (los resultados se explicaran a detalle en el siguiente capítulo) en la primera fase del método Taguchi se pudo saber cuáles son los niveles óptimos de cada variable (que se muestran en la tabla 3) y así poder comenzar con la segunda y última fase de mejora del producto, el hidrogel.

Variables		Nivel seleccionado
A	Temperatura (°C)	70
B	Velocidad (RPM)	600
C	Iniciador (g)	Persulfato de potasio
D	Ácido (ml)	Acrílico

Tabla 3. Niveles seleccionados para la obtención de un producto mejorado.

- **Diseño de experimentos para mejorar el producto, fase 2**

Para la segunda fase se realizó un nuevo sistema de experimentación, en esta ocasión se varió la cantidad de ácido acrílico y acrilamida en la fase dispersa pero agregando un reactivo a la mezcla, hidróxido de sodio, que como hipótesis creíamos que le daría un mejor resultado ya que al entrar en contacto con el ácido forma una sal que beneficia la reacción y mejoraría nuestro producto final, por lo tanto se repitió cada experimento pero en uno se utilizó el hidróxido de sodio y en el otro no para así tener una mejor visión de los resultados y ver que tanto afecta este nuevo reactivo.

Se diseñaron 11 experimentos en los cuales todas las variables estuvieron constantes y únicamente se varió el porcentaje en peso del ácido acrílico y acrilamida en la mezcla, en el cual el total del porcentaje se complementaba directamente con el otro reactivo y viceversa, en la tabla 4 se muestran las diferentes cantidades utilizadas en el experimento así como los porcentajes que se variaron tanto de acrilamida y ácido acrílico.

% Acido	Agua destilada (ml)	Ácido acrílico(ml)	Acrilamida (g)	Total acrilamida + ácido acrílico	N-N bis (g)	Reactivo extra
0	10	0	14	14	0.15	
20	10	2.8	11.2	14	0.15	
20	10	2.8	11.2	14	0.15	CON SOSA
40	10	5.6	8.4	14	0.15	
40	10	5.6	8.4	14	0.15	CON SOSA
60	10	8.4	5.6	14	0.15	
60	10	8.4	5.6	14	0.15	CON SOSA
80	10	11.2	2.8	14	0.15	
80	10	11.2	2.8	14	0.15	CON SOSA
100	10	14	0	14	0.15	
100	10	14	0	14	0.15	CON SOSA

Tabla 4. Reactivos utilizados en la segunda fase, para la fase dispersa.

3.3.1 Descripción del proceso

- **Preparación del reactor**

Para poder llevar a cabo la reacción se debe preparar previamente el reactor:

- El recirculador se eleva a la temperatura deseada a la cual se requiere bañar el reactor, a su vez se verifica que no existan fugas en las mangueras y sus conexiones.
- El mezclador eléctrico se pone a la velocidad del nivel seleccionado.
- Se introduce la flecha a una profundidad a la cual se pueda mezclar todo de una forma homogénea y no se formen aglomeraciones de producto.

- **Preparación de la fase dispersa**

Se toma un vaso de precipitados de 250ml y se le agregan las porciones seleccionadas de cada reactivo, agua destilada, acrilamida (monómero) y N, N'-Metilbiscrilamida (entrecruzante), posteriormente se agrega una barra magnética de agitación y se lleva la mezcla a la parrilla, se pone a agitar hasta que los reactivos queden disueltos en el agua.

En otro vaso de precipitados se mezcla independientemente el ácido acrílico (monómero) con el hidróxido de sodio (en el caso de que el experimento incluyera hidróxido de sodio, si no era el caso el ácido se agregaba directamente con los demás reactivos) para poder formar la sal, se pone a agitar y una vez que la mezcla está completamente homogénea se agrega al otro vaso con los demás reactivos para completar la fase dispersa.

- **Preparación de fase continúa**

En un vaso de precipitados de 500ml se pesa la cantidad requerida de SPAN 60 (tensoactivo) y se agrega el tolueno para completar la mezcla, se pone a agitar hasta que quede una sola fase, una vez concluida esta etapa se vierte en el reactor directamente.

- **Preparación del Iniciador**

En un vaso de 250ml se pesa la cantidad requerida de persulfato de potasio (iniciador) y se le agrega agua destilada, se agita en la parrilla hasta quedar una mezcla homogénea.

- **Reacción**

Una vez concluidas las preparaciones de las mezclas y el equipo se procederá a comenzar la reacción.

La fase continua se vierte directamente en el reactor, la fase dispersa y el iniciador se vierten cada una independientemente de la otra en un embudo de separación y se colocan de tal manera que las mezclas entren por las boquillas del reactor procurando no tocar las paredes del mismo. Los embudos de separación se sincronizaran de tal forma que caiga una gota de cada uno al mismo tiempo, el tiempo aproximado de goteo va de 5 a 10 minutos, esto para dar tiempo a que cada gota tenga la mayor conversión posible al reaccionar con la otra.

La reacción durara aproximadamente 4 horas y durante el proceso se tendrá que estar verificando que la temperatura se mantenga constante, que no haya fugas en el equipo, que la flecha no pegue con la boquilla del reactor y que esté lo suficientemente adentro para que tener una mejor mezcla de los reactivos a su

vez que la temperatura se la misma en cualquier parte de la reacción y que el recirculador se mantenga lleno de agua para no causar algún accidente.

La mezcla que está adentro del reactor tendrá un aspecto lechoso, al pasar el tiempo se comenzaran a ver por las paredes del reactor el producto en forma de gránulos.

Al haber concluido las 4 horas se apagara el mezclador y el recirculador, se esperaran unos cuantos minutos para que el reactor regrese a la temperatura ambiente y así sea posible retirar el producto.

- **Purificación del producto**

Una vez fría la mezcla se vierte en un vaso de precipitados y se le agrega unos mililitros de metanol, esto se lleva a cabo con el fin de eliminar las impurezas o parte de los reactivos que no reaccionaron.

- **Filtración del producto**

Ya purificado el producto se procederá a filtrar por medio de un matraz kitasato conectado al vacío y con ayuda de un embudo de buchner con un papel filtro, se tratará de eliminar lo más que se pueda la fase líquida para así quedarnos con la mayoría de sólidos y el tiempo de secado sea menor.

- **Secado del producto**

Se dejará secar el producto a temperatura ambiente por 1 semana o hasta observar que ya no tiene nada de humedad y que su aspecto se ha vuelto duro, con ayuda de un mortero con pistilo se muele hasta dejarlo lo más cercano a polvo para así dejarlo listo para hacer las pruebas analíticas necesarias.

3.3.2 Pruebas analíticas

Capacidad de absorción libre

La prueba se llevó a cabo para los experimentos de la fase 2 y para poder realizar la prueba de la muestra se utilizaron un vial y agua destilada, se pesaban aproximadamente 0.5g de la muestra, se llenaba lo restante del vial con agua destilada y esperábamos dos horas para ver cuánto había absorbido el hidrogel, se observaba que había llegado a su equilibrio y que se formaban dos fases dentro del vial, una con el hidrogel ya hinchado y la otra con una capa de agua que su tamaño dependía directamente de cuánta agua había absorbido el hidrogel, posteriormente se filtraba en un embudo de filtración con un papel filtro. Se dejaba escurrir el excedente de agua para así poder pesar únicamente el hidrogel con el papel filtro y para poder obtener el peso neto del agua que había absorbido, antes de este paso fue necesario pesar el papel filtro mojado para cada

experimento y así llevando a cabo una resta se podía sacar el porcentaje de absorción.

La prueba se llevó a cabo en el laboratorio 324-A, Ingeniería de reactores de polimerización, del edificio D de la Facultad de Química, UNAM.

Fracción soluble

Se vierte una cierta cantidad de la muestra de SAP (por ejemplo, 0,10 g) en cantidad excesiva de agua y se dispersa con agitación magnética suave para alcanzar un hinchamiento de equilibrio (0,5-3 h dependiendo del tamaño de partícula de la muestra). La muestra hinchada se filtra y se seca en horno. La pérdida de peso de la muestra resulta fácilmente en la fracción soluble [14].

Para una SAP sintetizada, el contenido en gel también se puede obtener mediante la ecuación simple. El contenido en gel se puede tomar como un rendimiento real de la polimerización de entrecruzamiento.

$$\text{Sol}(\%) + \text{Gel}(\%) = 100$$

Para realizar esta prueba se aprovechó la prueba de absorción libre, después de filtrar y obtener el porcentaje de absorción, la muestra se metió a secar al horno a 70° C y se dejó por 24 horas. Al sacar del horno la muestra se pesó con todo y papel filtro para no desperdiciar nada de la muestra, anteriormente se había pesado cada papel filtro seco para poder obtener el peso neto de la muestra final.

La prueba se llevó a cabo en el laboratorio 324-A, Ingeniería de reactores de polimerización, del edificio D de la Facultad de Química, UNAM.

- **Sensibilidad iónica**

La prueba analítica se llevó a cabo para los experimentos de la fase 2, se realizó de la siguiente manera, en un vaso de precipitados de 250ml se llevó a cabo una dilución de sal en agua destilada, se tuvo una porción de 15% sal y 85% de agua para completar el total, se agregaron 30g de sal y 170g de agua, se pesaron 0.5g de hidrogel y se introdujeron en los viales, mientras, se agitaba en la parrilla de

agitación con ayuda de una mosca la solución, cuando la solución se observaba de una sola fase (homogénea) se podía proceder a llenar el restante de los viales con hidrogel con la solución salina, se esperaron aproximadamente dos horas en las cuales se observó que ya no absorbían la solución los hidrogeles, posteriormente se filtraron las muestras en papel filtro y se pesaron, para poder obtener el valor neto del hidrogel final, anteriormente se pesaron el papel filtro mojado utilizado para cada muestra, de esta manera se obtuvo la absorción del hidrogel en solución salina.

La prueba se llevó a cabo en el laboratorio 324-A, Ingeniería de reactores de polimerización, del edificio D de la Facultad de Química, UNAM.

- **Espectroscopia infrarroja**

El análisis de estructura por infrarrojo se realizó en el laboratorio E-004 del Instituto de materiales, UNAM. Se usó un espectrómetro de infrarrojo FT-IR Thermo Scientific Nicolet 6700 con un intervalo de longitudes de onda de 4000-650 cm^{-1} , el análisis se llevó a cabo en polvo.

4. RESULTADOS

- **Resultados fase exploratoria**

Durante esta fase se hicieron diversos experimentos con el fin de captar las variables que afectaban directamente el porcentaje de absorción, así como observar los problemas que se presentan en este tipo de experimentaciones (degradación del material, evaporación del solvente, aglomeración del producto).

Experimento	Fase dispersa				Iniciador		Fase Continua		% Absorción
	Ac (g)	AA (g)	BIS (g)	Agua (ml)	PerK (g)	Agua	TOL (ml)	SPAN (g)	
1	7	3	0.1	9	0.15	12	250	0.2	451.3
2	6	4	0.3	8	0.3	12	250	0.3	182.5
3	8	2	0.5	10	0.15	12	250	0.1	136.7
4	9	1	0.1	11	0.3	12	250	0.3	261.9
5	6.5	3.5	0.3	8.5	0.15	12	250	0.2	153.8
6	3.5	6.5	0.5	5.5	0.3	12	250	0.1	106.2
7	4	6	0.1	6	0.15	12	250	0.2	194.1
8	4	6	0.3	6	0.3	12	250	0.1	148.4
9	2	8	0.5	4	0.15	12	250	0.3	111.2
10	7.5	2.5	0.1	9.5	0.3	12	250	0.1	237.5
11	5	5	0.3	7	0.15	12	250	0.3	162.9
12	10	0	0.5	12	0.3	12	250	0.2	120.7
13	3	7	0.1	5	0.15	12	250	0.1	172.6
14	2	8	0.3	4	0.3	12	250	0.3	138.1
15	7	3	0.5	9	0.15	12	250	0.3	92.3
16	1	9	0.1	3	0.3	12	250	0.2	214.5
17	0	10	0.3	2	0.15	12	250	0.1	116.7
18	7	3	0.5	9	0.3	12	250	0.2	150.3
19	8	2	0.1	10	0.3	12	250	0.2	307.4
20	9	1	0.3	11	0.15	12	250	0.1	144.8
21	5	5	0.5	7	0.15	12	250	0.1	105.7
22	6	4	0.1	8	0.15	12	250	0.3	329.1
23	3	7	0.3	5	0.3	12	250	0.2	132.6

Tabla 5. Se muestran los diferentes experimentos de la fase exploratoria.

Para esta ronda de experimentos la rapidez (500RPM), la temperatura (60°C) se mantuvieron constantes basándose en la bibliografía consultada.

- **Resultados fase 1**

Gracias a los resultados obtenidos en la fase de experimentos exploratorios se pudieron establecer las variables que afectaban directamente al proceso, por medio el método taguchi se diseñó un sistema robusto de experimentación el cual reducía el número de experimentos. En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos de la absorción libre de cada experimento.

Experimento	Xerogel(g)	% Absorción
1	2	300
2	2.225	345
3	1.394	178.8
4	1.415	183
5	3.132	526.4
6	1.629	225.8
7	1.328	165.6
8	1.827	265.4

Tabla 6. Se muestran los resultados de absorción que tuvo cada experimento.

Variables	
A	Temperatura (°C)
B	Velocidad (RPM)
C	Iniciador (g)
D	Acido (ml)

Tabla 7. Se muestran las variables a estudiar con el índice que se identifica.

Ayudándonos con las tablas 6 y 7, se procedió a realizar una serie de promedios para obtener qué nivel de cada factor era más conveniente para poder llevar a cabo los experimentos siguientes de una mejor forma.

Experimento	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1			1
3	1		1	
4	1	1		
5		1	1	1
6				1
7			1	
8		1		

Tabla 8. Se muestran únicamente los recuadros del nivel 1.

Nivel mínimo (1) % Absorción			
A	B	C	D
250.65	317.65	297.70	349.33

Tabla 9. Promedios de absorción para cada variable del nivel 1.

De acuerdo a la tabla 6 y 8 se sacó el promedio que se muestra en la tabla 9, en el cual se sumó el porcentaje de absorción por cada factor de cada experimento en donde estuvo presente el nivel 1, y después se dividió entre 4 que es el número donde estuvo presente cada nivel en los diferentes factores. Los números resaltados en negritas nos indican que se obtuvo un promedio mayor de porcentaje de absorción comparado con el otro nivel.

De igual forma al nivel 1 se trabajó con el nivel 2, con ayuda de la tabla 6 donde se observaban los promedios de absorción y con ayuda de la tabla 10 se obtuvieron los promedios de los experimentos por cada factor donde aparecía el nivel 2. En la tabla 10 se muestra en que experimentos por factor aparece el nivel 2.

Experimento	A	B	C	D
1				
2		2	2	
3		2		2
4			2	2
5	2			
6	2	2	2	
7	2	2		2
8	2		2	2

Tabla 10. Se muestran únicamente los recuadros del nivel 2.

Nivel máximo (2) % Absorción			
A	B	C	D
295.8	228.8	254.8	198.2

Tabla 11. Promedios de absorción para cada factor del nivel 1.

De acuerdo a la tabla 6 y 10 se sacó el promedio que se muestra en la tabla 11, en el cual se sumó el porcentaje de absorción por cada factor de cada experimento en donde estuvo presente el nivel 2, y después se dividió entre 4 que es el número donde estuvo presente cada nivel en los diferentes factores. Los números resaltados en negritas nos indican que se obtuvo un promedio mayor de porcentaje de absorción comparado con el otro nivel.

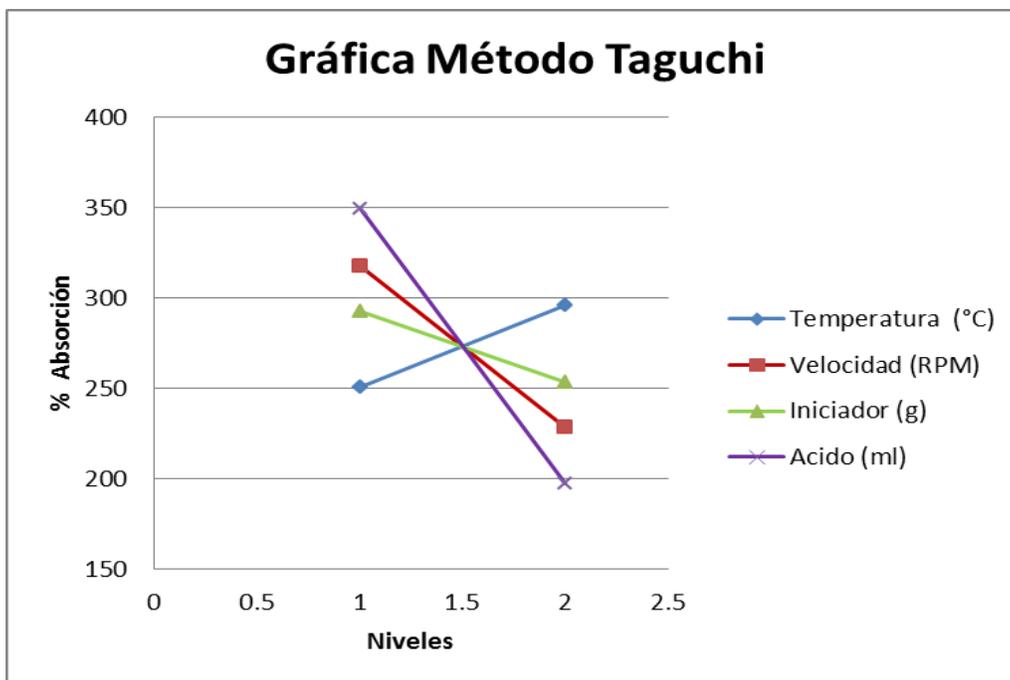


Gráfico 3. Se muestran los promedios de absorción vs los niveles de cada factor.

Una vez elegido el nivel que da mejor % absorción de cada factor se procede a continuar con la fase 2. En la tabla 12 se muestra los niveles seleccionados de cada factor.

Variables		Nivel seleccionado
A	Temperatura (°C)	70
B	Rapidez (RPM)	600
C	Iniciador(g)	Persulfato de potasio
D	Ácido (ml)	Acrílico

Tabla 12. Niveles seleccionados para el producto mejorado.

- **Resultados de la fase 2**

En la tabla 13 se muestran los resultados de la absorción libre obtenidos al variar la cantidad de ácido acrílico y acrilamida en la fase dispersa agregando hidróxido de sodio, con el objetivo de mejorar la absorción del SAP y comparar con su semejante sin la adición de NaOH.

% AA/Ac	SAP (g)	Agua absorbida(g)	%absorbido
0/100	0.503	3.064	612.800
20/80	0.501	4.326	802.597
20/80/sosa	0.502	4.328	825.954
40/60	0.548	3.447	692.168
40/60/sosa	0.500	10.100	1988.188
60/40	0.502	2.538	495.703
60/40/sosa	0.519	7.268	1447.808
80/20	0.519	3.799	750.790
80/20/sosa	0.501	10.112	2010.337
100/0	0.503	3.764	730.873
100/0/sosa	0.500	9.257	1759.885

Tabla 13. Se muestra el porcentaje de absorción libre.

En la gráfica 4 se ve de una forma más clara la comparación de la absorción libre en presencia de NaOH.

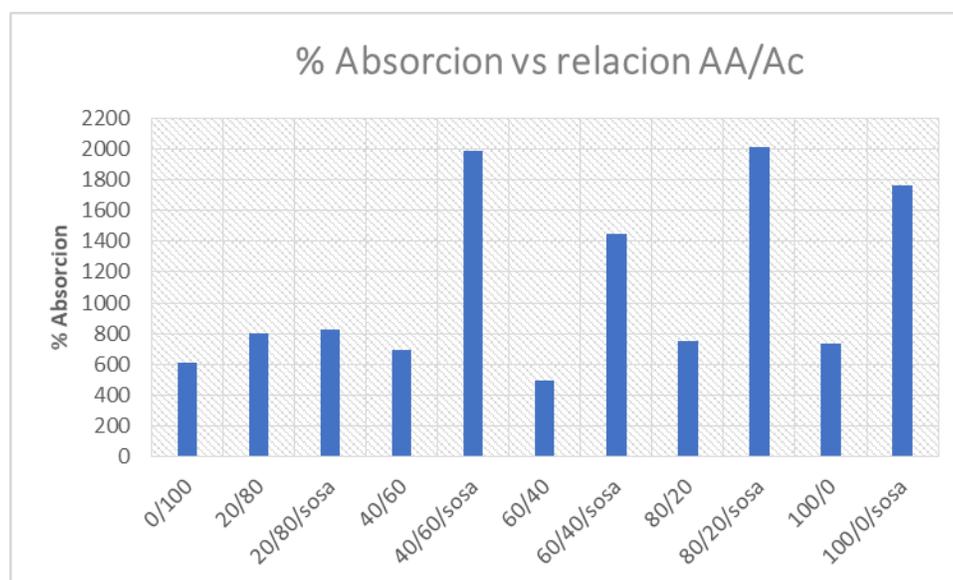


Gráfico 4. Se muestra la relación que hay entre la absorción y la variación AA/Ac, y el efecto que tiene el NaOH.

Además de la absorción libre se midió la fracción soluble (%sol), la cual es muy importante para los estudios de polímeros superabsorbentes, ya que este se puede tomar como un rendimiento real de la polimerización de entrecruzamiento, en la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos. Se realizaron solo en la fase dos donde ya se obtenían nuestros SAP finales.

# Muestra	Peso de muestra	Peso hidrogel	Peso sol	% Sol
1	0.500	0.465	0.035	7.000
2	0.539	0.477	0.062	11.503
3	0.524	0.468	0.056	10.687
4	0.498	0.465	0.033	6.627
5	0.508	0.467	0.041	8.071
6	0.512	0.480	0.032	6.250
7	0.502	0.474	0.028	5.578
8	0.506	0.459	0.047	9.289
9	0.503	0.453	0.050	9.940
10	0.515	0.466	0.049	9.515
11	0.526	0.489	0.037	7.034

Tabla 14. Resultados obtenidos al realizar la prueba analítica de %sol.

Una vez obtenido los resultados %sol se calcula la eficiencia de cada SAP, en la tabla 15 se observan los resultados.

Hidrogel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Eficiencia	93	88.49	89.31	93.37	91.92	93.75	94.42	90.71	90.06	90.48	92.96

Tabla 15. Eficiencia de cada hidrogel.

Otra prueba que se aplicó al SAP fue la de resistencia iónica, se realizó para comparar y medir la sensibilidad que tenía el SAP hacia medios salinos. En la tabla 16 se muestra los resultados obtenidos de esta prueba analítica. Cabe mencionar que esta prueba es importante tanto para la industria agrícola como la higiénica, ya que deben tener una buena absorción o no reducirse a tal grado q el factor de dilatación sea mayor a 5.

Muestra	Peso xerogel	Peso hidrogel +papel húmedo	Peso hidrogel solo	% absorción	Factor de dilatación
1	0.501	5.577	4.397	877.645	-0.432
2	0.5	5.313	4.133	826.600	-0.030
3	0.511	4.723	3.543	693.346	0.161
4	0.529	4.068	2.888	545.936	0.211
5	0.502	4.879	3.699	736.853	0.629
6	0.502	3.485	2.305	459.163	0.074
7	0.533	3.777	2.597	487.242	0.663
8	0.503	3.525	2.345	466.203	0.379
9	0.521	3.982	2.802	537.812	0.732
10	0.538	4.177	2.997	557.063	0.238
11	0.506	3.709	2.529	499.802	0.716

Tabla 16. Resultados obtenidos al realizar prueba de resistencia iónica.

Con la finalidad de verificar las estructuras, se realizó el espectro IR de los SAPs con mayor absorción libre para identificar las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales presentes.

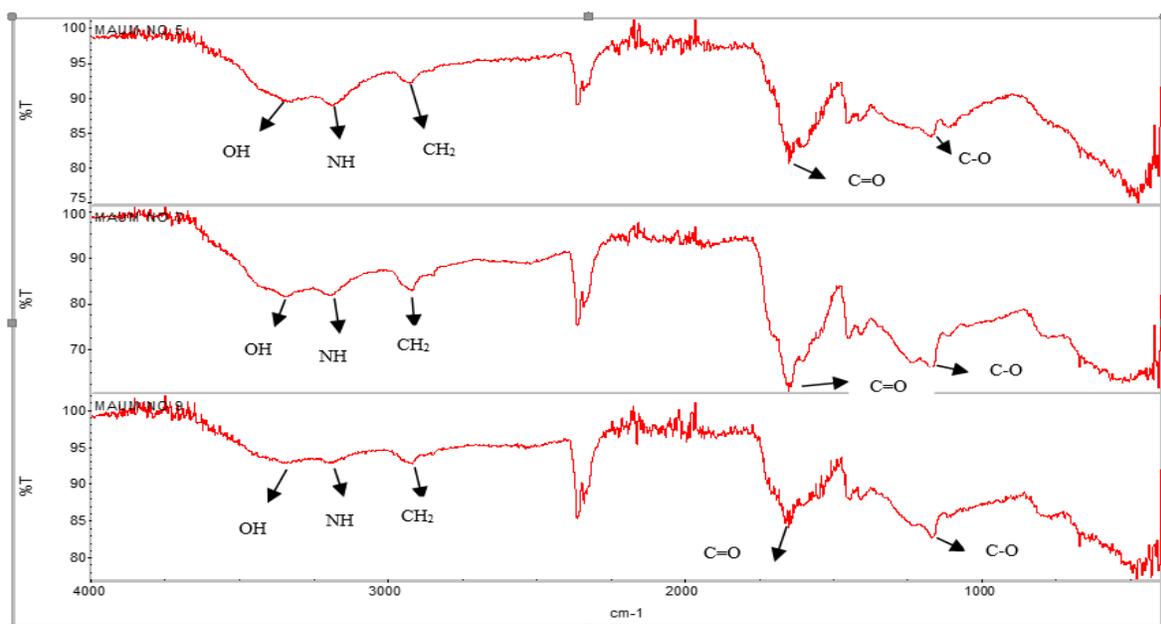


Figura 14. Espectrografía de experimentos mejorados.

Los grupos funcionales para identificar la presencia del monómero ácido en la estructura del hidrogel tipo copolímero de acrilamida básicamente son: el estiramiento del enlace O-H en la región de los 3300 cm^{-1} , igualmente el grupo carbonilo (C=O) que aparece en la región de $1680\text{ a }1730\text{ cm}^{-1}$. En este caso la

ausencia de las bandas características del enlace C=C a 1630 cm⁻¹ y las bandas de vibración fuera del plano del enlace =C-H entre 905 y 915 cm⁻¹ confirma la presencia de únicamente copolímero en la muestra.

Medición de pH

En la siguiente tabla se muestra el pH que se obtuvo después de haber absorbido agua, es importante para la industria higiénica como para la agrícola.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	7	6	6	6	7	5	7	5	7	6	6

Tabla 17. Medición de pH.

5. ANALISIS DE RESULTADOS

- **Análisis de resultados fase exploratoria.**

Al experimentar aleatoriamente se pudo saber en qué condiciones trabajar, que cantidades de reactivos utilizar y que problemas se pueden evitar o mejorar durante la polimerización, en la tabla 5 se muestra el porcentaje de absorción libre obtenido, donde claramente se ve que tanto influyen los reactivos. Lo primero que se ve es que al agregar BIS en mayores proporciones se obtienen menores absorciones, ya que al estar presente en mayor cantidad forma una red de polímero más densa y rígida disminuyendo los espacios libres donde pueda entrar en acción el agua.

También se observa que la mejor variación para obtener una mayor absorción libre entre acrilamida - ácido acrílico es 7 gramos acrilamida-3 gramos ácido acrílico. De igual forma se distingue que al tener mayor cantidad de persulfato de potasio (iniciador) la absorción es menor porque al existir más iniciador en el sistema hay una mayor cantidad de radicales libres que afectarán las longitudes de cadena entre entrecruzamientos, obteniéndose espacios libres más reducidos en la red polimérica formada. En cuanto respecta al tensoactivo no se notó una pérdida o aumento en la absorción libre en su defecto se vio modificado el tamaño de partícula obtenido.

Algunos problemas, técnicos en su mayoría, se pudieron resolver para realizar una polimerización más precisa en cuanto a condiciones. Por ejemplo la evaporación de nuestra fase continua se controló cambiando el proveedor y evitando calentar hasta iniciar la polimerización. Para mejorar la dispersión se decidió agregar la fase dispersa y el iniciador disuelto goteando. Para tener una mejor homogenización en cuanto a los componentes y temperatura se decidió poner una mampara, y así obtener más rápido un equilibrio y por ende una mejor polimerización, ya que cuando dos líquidos inmiscibles son agitados, se forma una dispersión en la cual ocurre el rompimiento y coalescencia de las gotas en forma

continua. Después de cierto tiempo se alcanza un equilibrio dinámico entre rompimiento y coalescencia.

- **Análisis de resultados fase 1**

Los diseños de experimentos y específicamente el método Taguchi nos ayudó a disminuir los experimentos y a su vez a obtener los niveles óptimos para cada factor, y aunque los resultados de absorción no fueron los mejores nos ayudó directamente a saber que niveles afectaban mayormente al proceso.

El primer factor a analizar es la temperatura, es muy importante ya que es necesario mantener la temperatura del proceso constante y no se formen aglomeraciones pero tampoco que pase el límite y se evaporen algunos reactivos, se trabajaron con dos niveles los cuales eran 60°C y 70°C, se eligieron estos niveles ya que cuando se elevara la temperatura de reacción debido a que es exotérmica no pasaba los puntos de ebullición de los reactivos y también porque en la fase exploratoria fueron los que mejor nos funcionaron considerando que no hubo aglomeraciones y además la reacción se llevó a cabo de manera completa contemplando las 4 u 8 horas en las que se realizó, la temperatura más alta fue la que arrojó mejores resultados por lo tanto en esta reacción el tener una mayor temperatura beneficia al rendimiento y absorción de la reacción, y es que a mayor temperatura además de que se lleva a cabo de una manera más rápida esta permite que todos sus reactivos reaccionen con alto grado de rendimiento.

El segundo factor a analizar es la rapidez de mezclado, está relacionada directamente con la temperatura, se eligieron dos velocidades 600RPM y 900RPM, a pesar de tener dos niveles ambas se consideran velocidades rápidas y esto es para beneficiar a la reacción debido a que es exotérmica, se utilizan estas velocidades para que la temperatura sea la misma en todos los puntos del reactor y así no se observen algunas partes quemadas u otras más blandas, otra función característica de estas velocidades altas es que permiten que se entrecrucen todos los reactivos y no se formen aglomeración como plastas de aspecto baboso. Aunque se observa que no existe mucha diferencia en los resultados del método

taguchi de este factor el nivel que nos dio mejores resultados fue el 1 o el bajo que son las 600RPM, esto se debe a que en el nivel 2 de 900RPM como era muy turbulento al ir reaccionando el producto se pegaba en la mampara y la flecha de agitación por lo tanto no permitía que siguiera reaccionando de una manera óptima y se cree que por esta razón el nivel 1 obtuvo mejor rendimiento y absorción del producto.

El tercer factor a analizar es el iniciador, en este caso los niveles se trataban de dos diferentes iniciadores, persulfato de potasio y persulfato de amonio, ambos reactivos actúan como iniciadores térmicos, y se encargan de romper por medio de la temperatura los dobles enlaces de los monómeros para formar radicales libres y así comenzar las cadenas del copolímero, el persulfato de potasio es el que obtuvo mejores resultados debido a que es el que contiene menor oxígeno activado, este actúa como inhibidor de la reacción por lo tanto como el persulfato de amonio contiene mayor oxígeno activado obtiene menor rendimiento en la reacción y porcentaje de absorción. Cabe mencionar como un dato muy importante que es recomendable agregar nitrógeno al reactor con el fin de purgarlo, al hacer esto ayuda que la reacción tenga menos contacto con el oxígeno y se realice de una mejor manera.

Y el cuarto y último factor es el ácido, de igual manera que el factor pasado este se llevó a cabo con dos ácidos diferentes, uno por nivel, ácido acrílico y ácido maleico. El ácido acrílico fue el que obtuvo mejores resultados de absorción, ya que permitía que se formaran más fácilmente puentes de hidrógeno debido a la presencia de su grupo hidrofílico $-\text{COOH}$.

Otro factor que ayudó a mejorar totalmente estos experimentos fue probar con dos diferentes monómeros entrecruzados, uno era el ácido y el otro la acrilamida, en diferentes proporciones, esto permitía variar en un amplio rango las características del producto final, en esta fase se pudo observar que el tener a los dos monómeros juntos nos arrojaba mejores resultados, es decir, una mejor absorción libre.

- **Análisis de resultados fase 2.**

En los resultados al final de la experimentación, es decir en la fase 2 del método experimental se obtuvieron elevadas absorciones libres como se muestran en la tabla 13 y en la gráfica 4, en donde se ve la tendencia que si tiene NaOH la absorción libre aumentara con respecto a su semejante que no tenga NaOH, esto se debe a que por su naturaleza química el ácido acrílico presenta una solubilidad alta en la mayoría de los disolventes orgánicos haciendo que no se realice una buena polimerización, entonces al neutralizarse mediante una reacción con hidróxido de sodio, forma una sal (acrilato de sodio) presentando solubilidades más bajas en los medios orgánicos, pudiéndose garantizar la polimerización por suspensión inversa.

Cabe mencionar que la capacidad de absorción crece al aumentar el grado de neutralización del ácido acrílico, este fenómeno se debe a que a porcentajes bajos de neutralización ocurren reacciones de pseudoentrecruzamiento(enlaces no covalentes) por los grupos que posee el ácido acrílico, disminuyendo la capacidad de absorción. En nuestro caso las mejores absorciones son las que contienen 40AA/60Ac/Sosa y 80AA/20Ac/sosa.

Con lo que respecta a la fracción soluble o %sol todos los SAPs de la fase 2 tienen un %sol bajo, todos menores al 12% lo que indica que el proceso de suspensión inversa planteado en nuestro método experimental se está llevando con éxito además de que también se podría decir que nuestro método de purificación es el adecuado. Entonces podemos resaltar que teniendo un buen proceso de polimerización y un método de purificación adecuado se obtienen altos rendimientos los cuales se pueden observar en la tabla 15 donde todos los rendimientos de los SAPs excepto dos son mayores al 90% cosa que en los trabajos de investigación e industria son muy bien valorados ya que se tienen menores pérdidas de material, tiempo, energía y sobre todo menos de pérdidas de dinero.

En la prueba de resistencia iónica los valores del factor de dilatación son bajos lo que es un punto a favor para nuestros SAPs finales, ya que el factor de dilatación muestra la pérdida de absorción de la muestra hinchada en soluciones salinas, entre más pequeño sea menor pérdida de absorción tendrá frente a soluciones salinas y esto se debe a que la capacidad de un SAP para absorber el agua depende de la concentración iónica de la solución acuosa. Entonces teniendo una solución salina, esta tendrá cationes en la solución lo que impedirá la capacidad del polímero para el enlace con la molécula de agua.

En cuanto a los valores negativos del factor de dilatación, que son los dos primeros en la tabla 16, son porque la absorción en estos SAPs no disminuye en presencia de soluciones salinas si no porque aumenta su absorción en ellas.

Para identificar los grupos funcionales presentes en el SAP sintetizado y corroborar la polimerización, se realizó un análisis por espectroscopia IR. Así, pudo comprobarse la completa polimerización de nuestro SAP ya que pudo descartarse la presencia de monómero sin reaccionar en la región de 905 a 915 cm^{-1} donde hubo ausencia de bandas que demostraran la absorción de la flexión fuera del plano del doble enlace.

En la figura 14 se presentan los espectros de los SAPs con mayor absorción obtenida (experimentos 5,7,9) donde pueden apreciarse cinco grupos de bandas características: entre 2880-2915 una banda de mediana intensidad del CH_2 que se encuentran levemente desplazados a menor frecuencia debido a la reticulación de la red, en la región entre 3250-3180 cm^{-1} una banda característica del estiramiento del enlace (N-H), y a 3350-3270 cm^{-1} , los picos característicos de los enlaces (O-H). En cuanto a las bandas que aparecen a 1.680-1730 cm^{-1} , éstas se atribuyen a vibraciones del grupo C=O en amidas primarias y una banda entre 1200-1210 cm^{-1} muestra el enlace C-O.

6. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo una reacción de copolimerización de las sales de sodio del ácido acrílico con acrilamida por el método de suspensión inversa, gracias a todos los reactivos y al haber encontrado las proporciones correctas se logró obtener un hidrogel con las características deseadas que llenaba las expectativas totalmente. Confirmando que el método de suspensión inversa es efectivo para la producción de estos tipos de SAPs.

Por medio de las diferentes fases de experimentación se comprobó que tanto a grandes temperaturas como velocidades de agitación altas se obtienen mayores porcentajes de absorción libre, ya que de alguna forma benefician a que la reacción se lleve a cabo de una manera más rápida pero también que se obtengan mayores rendimientos en el proceso.

El análisis Taguchi permitió establecer las variables del proceso que afectan principalmente a la copolimerización de ácido acrílico con acrilamida y las interacciones entre los diferentes factores así como la influencia de cada una de estos. Por otro lado el análisis Taguchi mostró la pauta para obtener una formulación correcta y tener como resultado un producto de las características deseadas, gracias a este método experimental se pudieron poner a prueba las hipótesis que se tenían inicialmente sobre el proceso y poco a poco ir descartando los diferentes niveles de los factores así como también los diferentes reactivos que no daban los mejores resultados.

Se observó que debido a la alta solubilidad que presenta el ácido acrílico en las fases orgánicas es posible que cuando este se utilice con porcentajes bajos de neutralización se presente un mecanismo de polimerización diferente al de suspensión inversa, es decir, que puede haber una migración de una fase a otra, presentándose reacción en ambas fases dando con ello menores absorciones libres. Por esto, para asegurar la polimerización por esta técnica y absorciones libres altas, es preciso garantizar que cada uno de los elementos que conforman la fase dispersa presenten solubilidades muy bajas en la fase continua.

En el caso del pH en algunos SAPs no se logró que al final de la absorción del hidrogel quedara neutro, se debe a diferentes factores pero principalmente a que no se neutralizó el ácido de la manera correcta, hablando de porcentaje se agregaron grandes porciones de ácido con respecto a la sosa por lo tanto la reacción conservo hasta el final esa acides.

Una propuesta para trabajo futuro seria purgar el reactor con nitrógeno antes de iniciar la polimerización, mantener una temperatura y una velocidad de agitación constantes en todo momento de la polimerización para mantener homogenizado el reactor en cualquier punto, usar los reactivos nuevos o mantenerlos almacenados como indica el proveedor, ya que se evitan las absorciones de agua del ambiente en el reactivo y la formación de posibles dímeros, agregar goteando ambas fases durante 10 minutos al reactor, neutralizar el ácido acrílico ($\alpha=1$) e utilizar los reactivos y proporciones con los mejores resultados que se obtuvo en esta experimentación.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. G.Odian. Principles of polymerization. 4th ed. Wiley-Interscience, Nueva York 2006. pp.1
2. G.Odian. Principles of polymerization. 4th ed. Wiley-Interscience, Nueva York 2006. pp. 3-5
3. Butrón Janices, Amaia e Issa Katime. Cinética de polimerización de sistemas bicomponentes. Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 15(6), 2014, pp. 346-372
4. ADAMSON, Arthur W., Physical Chemistry of Surfaaces, 6th ed, Wiley & Sons, 1997.
5. ASTM, American Society of Testing and Materials, Norma ASTM D-4609
6. G.Odian. Principles of polymerization. 4th ed. Wiley-Interscience, Nueva York ,2006. pp.1014
7. Seymour R. B. y J. Carraher C. E. Introducción a la química de los polímeros. REVERTÉ, S. A., Barcelona, 1995
8. Mohammad J. Zohuriaan-Mehr y Kourosch Kabiri. Superabsorbent Polymer Materials: A Review, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2008. pp. 452-470.
9. Buchholz FL, Graham AT. Modern Superabsorbent Polymer Technology, Wiley-VCH, New York, 1998. Capitulo 1-7.
10. Dayal U, Mehta SK, Choudhari MS, Jain R. Synthesis of acrylic superabsorbents, J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1999, pp. 507-525.
11. Buchholz FL, Peppas NA. Superabsorbent Polymers Science and Technology, ACS Symposium Series, 573, American Chemical society, Washington, DC, 1994, Capítulos 2, 7, 8, 9.

12. Brannon-Peppas L, Harland RS. Absorbente Polymer Technology, Elsevier, Amsterdam, 1990, Capítulos 1- 4.
13. Superabsorbents, Website of the European Disposables and Nonwovens Association (EDANA); www.edana.org, disponible Marzo 2017.
14. Zohuriaan-Mehr MJ, Super-Absorbents, Iran Polymer Society, Tehran, 2006, capítulos 2-4.
15. Omidian H, Zohuriaan-Mehr MJ, Kabiri K y Shah K. Polymer chemistry attractiveness: Synthesis and swelling studies of gluttonous hydrogels in the advanced academic laboratory, J Polym Mater, 2004, Volumen 21, 281-292.
16. Ichikawa T, Nakajima T. Superabsorptive Polymers (from natural polysaceharides and polypeptides), In: Polymeric Materials Encyclopedia, Salamone (Ed), CRC, Boca Raton (Florida), 1996, pp.8051-8059.
17. Kazanskii KS, Dubrovskii SA. Chemistry and physics of “agricultural” hydrogels, Adv Polym Sci, 1992, Volumen104, pp.97-140.
18. Athawale VD, Lele V, Recent trends in hydrogels based on starch-graft-acrylic acid: A review, Starch/Starke, 2001, Volumen 3, pp. 7-13.
19. Pourjavadi A, Sadeghi M, Mahmodi Hashemi M, Hosseinzadeh H. Synthesis and absorbency of gelatin-graft-poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel with salt- and pH-responsiveness properties. e-Polymers, 2006, No. 057. pp. 1-15.
20. Po R, Water-absorbent polymers: A patent survey, J Macromol. Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1994, C34, pp. 607-662.
21. Kabiri K, Mirzadeh H, Zohuriaan-Mehr MJ, Undesired effects of heating on hydrogels, J Appl Polym Sci, 2008.
22. L. Burdick D. y L. Leffler W. Petrochemicals in nontechnical language, Penwell publishing company, Tulsa, Oklahoma, 2001.

23. Lloreda Blanco, Sergio Alejandro. El proceso de polimerización por suspensión inversa del ácido acrílico y acrilamida, Ingeniería e Investigación, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia ,Abril 2005, vol. 25, núm. 1, pp. 63-71.
24. Kumar, A. & Gupta, R. Fundamentals of Polymers. International Editions, McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1998, pp. 142-145.
25. Katime, I., Química física macromolecular. Primera edición, Servicio Editorial Universidad del País Vasco, Bilbao, 1994.
26. Liu, Z. & Brooks, B. A study of inverse dispersión polymerization of acrylic acid using water – soluble redox initiators, Journal of Applied Polymer Science ,1997, Vol. 66, pp. 2.191-2.199.
27. Askari, et al. Synthesis and characterization of acrylic based superabsorbents, Journal of Applied Polymer Science ,1993, Vol. 50, pp. 1851.
28. Okay, O. & Sariisik, S. “Swelling behavior of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels in aqueous salt solutions: theory versus experiments”, European Polymer Journal, 2000, Vol. 36, pp. 393.
29. Kiatkamjornwong, S. & Panchareon, P., Influence of reaction parameters on water absorption of neutralized poly (acrylic acid-co-acrylamide) synthesized by inverse suspension polymerization. Journal of Applied Polymer Science ,1999, Vol. 72, pp. 1.349-1.366.
30. Achilleos, E.; Christodoulou, K. & Kevrekidis, Y. A transport model for swelling of polyelectrolyte gels in simple and complex geometries. Computational and Theoretical Polymer Science, 1999, Vol. 11, pp. 63.
31. Omidian, H. et al. Modified acrylic-based polymers (dependence on particle size and salinity) Polymer, 1999, Vol. 40, pp. 1.753-1.761.
32. Perry, R., Datos físico-químicos, Manual del Ingeniero Químico, 6ta Edición, Vol. 1, McGraw-Hill, México, 1992, Tomo I. pp. 230-250.

33. Holmberg, K. et al. Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions. 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra, 2003, pp. 451-452.
34. Wang, G. Li, M. & Chen, X., Inverse suspension polymerization of sodium acrylate. Journal of Applied Polymer Science, 1997, Vol. 65. pp. 789-794.
35. Mayoux, C. et al., Inverse suspension polymerization of sodium acrylate: synthesis and characterization. Journal of Applied Polymer Science, 2000, Vol.77, pp. 2621-2630.
36. Zheng Y, Wang A, Study of superabsorbent composites. XVIII. Preparation, characterization and property evaluation of poly (acrylic acid-co-acrylamide)/organomontmorillonite/sodium humate superabsorbent composites, J Appl Polym Sci, 2008, Vol. 108, pp.211-219.
37. Zohuriaan-Mehr MJ, Motazed Z, Kabiri K, Ershad-Langroudi A, Allahdadi I, Gum arabicacrylic superabsorbing hydrogel hybrids: Studies on swelling rate and environmental responsiveness, J Appl Polym Sci, 2006, Vol.102, pp. 5667-5674.
38. Kabiri K, Faraji-Dana S, Zohuriaan-Mehr MJ, Novel sulfobetaine-sulfonic acid-contained superswelling hydrogels, Polym Adv Technol, 2005, Vol.16, pp. 659-666.
39. Kabiri K, Zohuriaan-Mehr MJ, Superabsorbent hydrogels from concentrated solution terpolymerization, Iran Polym J, 2004, Vol. 13, pp. 423-430.
40. Omidian H, Zohuriaan-Mehr MJ, DSC studies on synthesis of superabsorbent hydrogels, Polymer, 2002, Vol. 43, pp. 269-277.
41. Ramazani-Harandi MJ, Zohuriaan-Mehr MJ, Ershad-Langroudi A, Yousefi AA, Kabiri K, Rheological determination of the swollen gel strength of the superabsorbent polymer hydrogels, Polym Test, 2006, Vol. 25, pp. 470-474.
42. Fanta GF, Doane WM, In: Agricultural and Synthetic Polymers: Biodegradability and Utilization, Glass JE, Swift G (Eds.), American Chemical Society, Washington DC, 1990, pp. 288-303.

43. Chervyakova GN, Pomerantseva EG, Klyuzhin ES, Kruglyachenko MB, Determination of the gel fraction content of a superabsorbent based on acrylic acid by UV spectroscopy, *Int Polym Sci Technol*, 1996, vol. 23, pp. 87-88.
44. Jamshidi A, Ahmad Khan Beigi F, Kabiri K, Zohuriaan-Mehr MJ, Optimized HPLC determination of residual monomer in hygienic SAP hydrogels, *Polym Test*, 2005, Vol. 24, pp. 825-828.
45. Fallahi D, Biocompatibility evaluation of hydrophilic and hydrophobic silicone rubbers, M.Sc. dissertation, Department of Biomaterials, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2000.
46. Zohuriaan-Mehr MJ, Pourjavadi A, Superabsorbent hydrogels from starch-g-PAN: Effect of some reaction variables on swelling behavior, *J Polym Mater*, 2003, Vol. 20, pp. 113-120.
47. Requena Rodríguez, Alberto. Tríadas nuevas lecturas de ciencia y tecnología, La Coruña, España, Netbiblo, 2008, pp. 196.
48. Natural superabsorbents, Web page for the introduction of the superabsorbent SNAP made by Lysac Technologies; www.lysac.com/lysac/english/about.html, Disponible 2 de febrero de 2017.
49. Das A, Kothari VK, Makhija S, Avyaya K, Development of high-absorbent light-weight sanitary napkin, *J Appl Polym Sci*, 2008, vol. 107, pp. 1466- 1470.
50. Sannino A., Esposito A., De Rosa A., Cozzolino A., Ambrosio L., Nicolais L., Biomedical application of a superabsorbent hydrogel for body water elimination in the treatment of edemas, *J Biomed Mater Res*, 2003, Vol. 67A, pp.1016-1024.
51. Chen J, Park H, Park K, Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, *J Biomed Mater Res*, 1999, Vol. 44, pp. 53-62.

52. Abd El-Rehim HA, Hegazy ESA, Abd El- Mohdy HL, Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance, *J Appl Polym Sci*, 2004, Vol. 93, pp. 1360-1371.
53. Bakass M, Mokhlisse A, Lallemand M, Absorption and desorption of liquid water by a superabsorbent polymer: Effect of polymer in the drying of the soil and the quality of certain plants, *J Appl Polym Sci*, 2002, Vol. 83, pp. 234-243.
54. Liu M, Liang R, Zhan F, Liu Z, Niu A, Preparation of superabsorbent slow release nitrogen fertilizer by inverse suspension polymerization, *Polym Int*, 2007, Vol. 56, pp. 729-737.
55. Bowman DC, Evans RY, Paul JL, Fertilizer salts reduce hydration of polyacryamide gels and affect physical properties of gel-amended container media, *J Amer Soc Hort Sci*, 1990, Vol. 115, pp. 382-386.
56. Abedi-Koupai J, Asadkazemi J, Effects of a Hydrophilic Polymer on the Field Performance of an Ornamental Plant (*Cupressus arizonica*) under Reduced Irrigation Regimes, *Iran Polym J*, 2006, Vol. 15, pp. 715-725.
57. Mousavinia SM, Atapour A, Investigating the effect of polymer Superab A-200 on the irrigation water of turf grass, 3rd Specialized Training Course and Seminar on the Application of Superabsorbent Hydrogels in Agriculture, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, Nov, 7, 2005.
58. Moazen Ghamsari B, Evaluation of levels of superabsorbent polymer (Superab A-200) and different levels of drought stress on growth and yield of forage corn, Faculty of Plant and Animal Sciences, M.Sc. Dissertation, University College of Aburaihan, Tehran Univ, Junio 2012.
59. Cordani P, Method of modifying weather, U.S. Patents 6, 315,213, 2001.
60. Agricultural Section, Web site of SNF Co., Agricultural Section, Technical data Sheet of Superabsorbent; www.snfgroup.com/IMG/pdf/Aquasorb_E.pdf, disponible en 28 Febrero 2017.

61. Superabsorber, Website of Stockhausen, Inc., the manufacturer of the superabsorbent STOCKOSORB; www.stockhausen-inc.com, disponible 19 Abril 2017.
62. Superabsorbent Super-Hydro-Grow made by Super Absorbente Co., www.superabsorbent.com, disponible el 5 Octubre 2016.
63. Horta-Sorb Superabsorbents, Website of Horticultural Alliance, Inc., www.hortsorb.com, disponible en 7 Abril 2017.
64. Stahl JD, Cameron MD, Haselbach J, Aust SD, Biodegradation of superabsorbent polymers in soil, *Environ Sci Pollut Res*, 2000, Vol. 7, pp. 83-88.
65. Gula MM, Huang M-L, Sewell G, Interactions of certain polyacrylamides with soil bacteria, *Soil Sci*, 1994, vol. 158, pp. 291-300.
66. SAÉZ V., HERNÁNDEZ E., SANZ ANGULO L. Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles. *Rev Iberoamericana de Polímeros*, 2000. Vol. 4, pp. 21-41.
67. L. Brannon-Peppas, R.S. Harland, Absorbente polymer technology, *J Controlled Release*, 1991, vol. 17, pp. 297–298
68. Yuhui Li, Guoyou Huang, Xiaohui Zhang, Baoqiang Li, Yongmei Chen, Tingli Lu, Tian Jian Lu, Feng Xu, Magnetic hydrogels and their potential biomedical application
69. Hoare T, Kohane D. *Polymer*. 2008; 49: 1993- 2007.
70. Grossesommer A and R. K. Prudhomme R. K. *J. Contr. Rel.*1997, Vol. 40, pp. 261.
71. Escobar J, García D, Zaldivar D, Katime I. *Rev. Iberoam. Polim.* 2002; 3(3): 1-25.
72. Díaz de Apodaca, E. Tesis Doctoral. Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, 1998.

73. Novoa R. Tesis Doctoral. Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, 1998.
74. Candan Erbil, severa! Aras, Nurseli Uyanuk. J. Appl. Polym. Sci, 1999. Vol. 37, pp. 1847.
75. Wen-Fu Lee, Chih-Hsuan Shich. J. Appl. Polym. Sci. 1999, vol. 71, pp. 221.
76. Katime Issa. Hidrogeles Inteligentes. Escuela Internacional de Polímeros, Mérida Venezuela, 2001.
77. Erdener Karadag, Durson Saraydin, Olgun Güven. Separation Acience and technology, 1995. Vol. 30, pp. 3287.
78. Erdener Karadag, Durson Saraydin, Olgun Güven. Separation Acience and technology, 1995. Vol. 30, pp. 3747.
79. Pinar Akkas and Olgun Güven. J. Appl. Polym. Sci, 2000. Vol. 78, pp. 284.
80. Durson Saraydin, Erdener Karadag, Olgun Güven. J. Appl. Polym. Sci. 2001, Vol. 79, pp.1809.
81. Durson Saraydin, Erdener Karadag, Olgun Güven. Separation Acience and technology, 2002, pp. 30-33.
82. Díez Peña E. Desarrollo y Caracterización de Hidrogeles Poliméricos con Aplicación en la Liberación Controlada de Fármacos, Tesis Doctoral. Madrid (España): Universidad Complutense de Madrid, 2002.
83. Peppas N, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H. Eur. J. Pharm. Biopharm. 2000, vol. 50: pp. 27-46.
84. Kunzler F. "Hydrogels". En: Encyclopedia of Polym. Sci. and Technol. 2, John Wiley & Sons, Inc., 2002, pp. 691-722.
85. Guven O, Sen M, Karadag E, Saraydin D. Radiat. Phys. Chem. 1999; 56: pp. 381-386.

86. Chaterjia S, Keun Kwonb I, Park K. Prog. Polym. Sci., 2007; vol. 32, pp. 1083–1122.
87. Gupta P, Vermani K, Garg S. Drug Discoveries & Therapeutics (DDT). 2002, vol. 7 pp. 569-579.
88. Zhang L. Starch/Starke. 2001; vol. 53: pp. 401-407.