



---

---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**= SÍNTESIS DE HIDROGEL DE POLIVINILPIRROLIDONA (PVP) Y  
CARBOXIMETILCELULOSA DE SODIO (CMC) =**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICA**

PRESENTA

**TORRES SÁNCHEZ CLARA IVETT**

Asesor

M. C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo

Coasesor

Dr. Luis Alberto Vicente Hiestroza

Cuautitlán Izcalli 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

U. N. A. M.  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO  
SUPERIORES CUAUTITLÁN



ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.

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

Síntesis de Hidrogel de Polivinilpirrolidona (PVP) y Carboximetilcelulosa de sodio (CMC).

Que presenta la pasante: Clara Ivett Torres Sánchez  
Con número de cuenta: 303266167 para obtener el Título de: Química

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

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 16 de mayo de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Q. Juan José Mendoza Flores	
VOCAL	Q. Juana Cabrera Hernández	
SECRETARIO	MC. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	
1er. SUPLENTE	MC. Bernardo Francisco Torres	
2do. SUPLENTE	Q. Margarita Ordoñez Andrade	

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



## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por mi formación académica.

Muy especialmente a la MC. María del Rosario Rodríguez Hidalgo, que me recibió en su equipo de trabajo, brindándome su apoyo, amistad y confianza, impulsándome para lograr este objetivo.

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

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

Al proyecto PAPIIT "Estudio teórico de copolímeros bloque procesos de micelización en inversión de fase vía pH, temperatura y fuerza iónica". Clave: IN109712. Por hacer posible este trabajo.

A mis sinodales Q. Juan José Mendoza, Q. Juana Cabrera, MC. Bernardo Francisco y Q. Margarita Ordoñez por todas sus aportaciones, tiempo, paciencia y consejos para mejorar este trabajo.

A todos mis profesores y compañeros a lo largo de esta carrera.

**Gracias, Clara Ivett**



## Dedicatorias

De manera muy especial a mis papás por todo su apoyo, cariño y confianza. Por ser para mí el mejor ejemplo de superación. Y porque a pesar de la distancia nunca me dejaron sola.

A mis hermanos Eru, Nora, Myr, Maye, Saúl y Cleo por su cariño y por estar para mí siempre; Los admiro y quiero mucho a todos. Son los mejores hermanos y mis mejores amigos.

A mis grandes amigos Sandy Ramón, Edith, Yesenia, Bety, Adriana, Belem y Aldo por todo lo que hemos compartido. Y porque a pesar del tiempo siguen en mi vida.

A Omar Cantellano Flandez por toda su ayuda, paciencia, cariño.

A Arturo Benítez Hernández por su apoyo durante mis estudios y en especial al realizar esta tesis.

A mi tío Rodrigo Sánchez, por siempre motivarme a ser una mejor persona.

A mis compañeros Químicos con los que compartí esta carrera, en especial a aquellos que hoy puedo llamar amigos.

A Beatriz Torrijos Magallanes por ser una excelente compañera y una mejor amiga.

A Cyndi Paredes Vega por ser el mejor equipo de trabajo y por siempre escucharme, gracias amiga.

A Ingrid, Dany, y Nere por su apoyo y por compartir conmigo todo este proceso y hacerlo más divertido.

Y muy especialmente a las personas que me hacen seguir aprendiendo, mis sobrinos. Esperando que este trabajo sea para ellos una motivación para que continúen con sus estudios.

Victor Erubey Yopez Torres gracias por aprender conmigo y ser mi compañero de aventuras.

**Con Todo Mi Cariño y Gratitud  
Clara Ivett**



# Índice

<b>Índice de Tablas.....</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>IX</b>
<b>Prologo.....</b>	<b>XI</b>
<b>Abreviaturas y fórmulas empleadas.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>XIV</b>
<b>Capítulo 1 Objetivos.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo general.....	1
1.2 Objetivos particulares.....	1
<b>Capítulo 2 Generalidades.....</b>	<b>2</b>
2.1 Polímeros.....	2
2.1.1 Clasificación de los polímeros.....	2
2.1.2 Síntesis de los polímeros.....	3
2.1.3 Propiedades de los polímeros.....	3

2.2 Polímeros inteligentes.....	5
2.2.1 Historia de los polímeros inteligentes.....	5
2.2.2 Clasificación de los polímeros inteligentes.....	6
2.2.3 Aplicación de los polímeros con respuesta.....	8
2.3 Hidrogeles.....	9
2.3.1 Historia. Los primeros hidrogeles sintéticos.....	9
2.3.2 Clasificación de los hidrogeles.....	10
2.3.3 Proceso de hinchamiento en los hidrogeles.....	11
2.3.4 Síntesis de hidrogeles.....	12
2.3.5 Redes poliméricas. IPN y semi- IPN.....	14
2.3.6 Hidrogeles inteligentes o sensibles al medio.....	17
2.3.7 Aplicaciones de los hidrogeles.....	21
<b>Capítulo 3 Desarrollo experimental.....</b>	<b>24</b>
3.1 Equipo y reactivos.....	24
3.1.1 Equipo.....	24
3.1.2 Reactivos.....	24
3.2 Metodología.....	25
3.2.1 Síntesis de hidrogeles.....	25
3.2.2 Pruebas del comportamiento de hinchamiento.....	26
3.2.2 Caracterización.....	28
<b>Capítulo 4 Resultados y análisis.....</b>	<b>29</b>
4.1 Resultados de la síntesis.....	29

4.2 Evaluación del comportamiento de hinchamiento....	31
4.2.1 Resultados de las pruebas de hinchamiento en H <sub>2</sub> O las primeras 24 h.....	31
4.2.2 Resultados de Pruebas de hinchamiento en H <sub>2</sub> O para tiempos superiores a 24 h.....	39
4.2.3 Resultados de las pruebas de hinchamiento en soluciones de distintos pH's por 24 h.....	49
4.2.4 Resultados de las pruebas del comportamiento de hinchamiento en distintas soluciones.....	56
4.2.5 Resultados de las pruebas de hinchamiento a diferentes temperaturas y presiones.....	80
4.3 Resultados de la caracterización.....	83
4.3.1 Resultados de la Espectroscopía de Infrarrojo.....	83
4.3.2 Resultados del Análisis Termogravimétrico.....	88
4.3.3 Resultados de la Calorimetría Diferencial de Barrido....	91
<b>Capítulo 5 Conclusiones.....</b>	<b>94</b>
<b>Lista de Referencias.....</b>	<b>97</b>
<b>Glosario de términos.....</b>	<b>103</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>106</b>



## Índice de Tablas

Tabla 1. Grupos sensibles al cambio de pH.....	18
Tabla 2. Contenido de cada uno de los hidrogeles.....	25
Tabla 3. Peso en (g) de los hidrogeles después de humedecerse en agua cada hora.....	32
Tabla 4. Porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles después de humedecerse en agua.....	32
Tabla 5. Peso en (g) de los hidrogeles después de humedecerse en agua por días.....	40
Tabla 6. Porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles después de humedecerse en agua por días.....	40
Tabla 7. Peso en (g) de los hidrogeles después de ser sometidos a un segundo ciclo de hinchamiento.....	45
Tabla 8. Porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles después de someterse a un segundo ciclo de humedad en agua.....	45
Tabla 9. Comportamiento de hinchamiento después de humedecerse 24 h en soluciones de distinto pH.....	50
Tabla 10. Peso de los hidrogeles (g) después de ser sometidos a hinchamiento en NaCl.....	57
Tabla 11. Porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles después de humedecerse en una solución de NaCl.....	57
Tabla 12. Peso de los hidrogeles (g) después de ser sometidos a hinchamiento en CaCl <sub>2</sub> .....	63
Tabla 13. Porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles después de humedecerse en una solución de CaCl <sub>2</sub> .....	63
Tabla 14. Peso de los hidrogeles (g) después de ser sometidos a hinchamiento en Albumina al 5%.....	69
Tabla 15. Porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles después de humedecerse en una solución de Albumina al 5%.....	69

Tabla 16. Porcentaje de hinchamiento después de 24 h de humedad en cada una de las distintas soluciones.....	73
Tabla 17. Peso de los hidrogeles (g) al humedecerse en soluciones de distinto pH por días.....	76
Tabla 18. Porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles al humedecerse en soluciones de distinto pH por días.....	77
Tabla 19. Porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles al modificar el pH y la temperatura del medio de hinchamiento.....	80
Tabla 20. Bandas de absorción características de los hidrogeles en el espectro de IR.....	87

## Índice de Figuras

Figura 1. Representación esquemática del hinchamiento de una red polimérica..	12
Figura 2. Representación esquemática de las redes poliméricas interpenetradas..	16
Figura 3. Esquema de la formación de la red semi-interpenetrada de PVP/CMC.....	17
Figura 4. Reactor diseñado para las pruebas de temperatura y presión.....	28
Figura 5. Reacción general de formación de la red semi-IPN de PVP/ CMC.....	29
Figura 6. Muestras sintetizadas en su forma xerogel.....	30
Figura 7. Hidrogeles después de 24 h de humedecerse en agua.....	36
Figura 8. Comparativo de las muestras de hidrogel secas y una húmedas.....	38
Figura 9. Reacción de disociación del grupo carboxilo de la CMC.....	52
Figura 10. Hidrogeles después de humedecerse en soluciones de diferente pH.....	55
Figura 11. Hidrogeles después de humedecerse en una solución de NaCl.....	59
Figura 12. Hidrogeles después de humedecerse en una solución de CaCl <sub>2</sub> .....	67
Figura 13. Espectro de IR del hidrogel 1.....	84
Figura 14. Espectro de IR del hidrogel 9.....	85
Figura 15. Espectro de IR del hidrogel 10.....	85
Figura 16. Espectro de IR del hidrogel 11.....	86
Figura 17. Espectro de IR del hidrogel 11 húmedo en solución de pH =6.....	87
Figura 18. Termograma del hidrogel 9.....	89
Figura 19. Termograma del hidrogel 11.....	90
Figura 20. Curva de DSC para el hidrogel 9.....	92
Figura 21. Curva de DSC para el hidrogel 11.....	93

Figura C1. Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier.....	111
Figura C2. Diagrama esquemático de la celda de un equipo de DSC.....	112
Figura C3. Ejemplo esquemático de una termobalanza.....	113
Figura D1. Hidrogel de PVP.....	114
Figura D2. Hidrogel sin CMC.....	114
Figura D3. Hidrogel con menor cantidad de N,N-MBA.....	115
Figura D4. Síntesis de hidrogel sin usar entrecruzante.....	115

## Prologo

Dada la importancia que tienen los materiales poliméricos en la sociedad y como la demanda de ellos ha cambiado, es que surge la idea de trabajar con materiales de este tipo. Sin embargo, hoy en día ya no solo se trata de encontrar usos para cada material, sino de diseñar y sintetizar los materiales más adecuados para los nuevos requerimientos. En los últimos años se han tratado de diseñar materiales poliméricos para aplicaciones específicas.

Es así como se planteó el propósito de sintetizar hidrogeles poliméricos que funcionen como auxiliares en la recuperación de petróleo, ya que al perforar un pozo petrolero éste se llena de agua haciendo difícil la extracción del crudo. Se requiere que los hidrogeles sintetizados puedan retirar ese exceso de agua.

En este trabajo se puede encontrar un método de síntesis efectivo para obtener hidrogeles de polivinilpirrolidona y carboximetilcelulosa, mediante la formación de redes poliméricas semi-interpenetradas, los cuales son capaces de absorber grandes cantidades de líquido.

Adicionalmente, se buscó que el método de síntesis fuera sencillo de realizar, característica que es el punto fuerte de la síntesis aquí planteada, ya que no requiere del uso de equipos sofisticados o de cuidados extremos.

La efectividad para absorber líquidos de los hidrogeles sintetizados se evaluó en diferentes medios de hinchamiento (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, albúmina de huevo y soluciones de distinto pH) mediante técnicas gravimétricas. Con los datos obtenidos se calculó el porcentaje de hinchamiento, registrando cada valor en tablas, para posteriormente trazar los gráficos de porcentaje de hinchamiento con respecto al tiempo.

El que se cuente con gráficos e imágenes que ilustren el comportamiento de hinchamiento de cada hidrogel permite al lector estudiar los procesos de manera independiente, o bien comparar el comportamiento de hinchamiento de todos los hidrogeles, gracias a que también se cuenta con graficas comparativas.

Además de las pruebas clásicas de comportamiento de hinchamiento se realizaron otras modificando la temperatura y presión a las que los hidrogeles se sometían, para ello fue necesario diseñar un reactor en el que se pudieran medir dichas variables, ya que éste tipo de pruebas no se reportan en la literatura. Con lo anterior se logró determinar la estabilidad de los hidrogeles a cambios drásticos en la temperatura y presión del medio.

La caracterización de las muestras se efectuó mediante técnicas espectrofotométricas de infrarrojo por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, con lo que se determinó los grupos funcionales presentes, la estabilidad térmica de las muestras y sus temperaturas de transición vítrea.

Para hacer más fácil la comprensión de esta obra se cuenta con material adicional, destacando, una lista de abreviaturas y formulas usadas durante el desarrollo de la obra, glosario de términos, datos de los reactivos utilizados e información teórica de las técnicas de caracterización, además de los cálculos para realizar la preparación de todas las soluciones empleadas durante el procedimiento experimental y datos adicionales de otros métodos de síntesis de hidrogeles que no resultaron efectivos.

Cabe señalar que los hidrogeles obtenidos durante el desarrollo de este trabajo poseen características específicas que le dan valor adicional a este procedimiento experimental, por ejemplo, las muestras están compuestas de materiales biocompatibles, durante la síntesis no se generan residuos, los hidrogeles son capaces de absorber todo tipo de sustancias disueltas en solución acuosa y además son estables.

Se pretende que se continúen realizando pruebas con la finalidad de determinar una aplicación específica, ya que las características de los materiales obtenidos los hacen aptos para ser desarrollados en diversas áreas de aplicación y no solo en la planteada en un inicio, por lo que se sugiere continuar realizando pruebas específicas y de acuerdo a alguna la aplicación dada, tomando como base este trabajo, el cual ya contiene características relevantes para diversas aplicaciones.

El trabajo de síntesis y evaluación de comportamiento de hinchamiento se realizó en la FES- CUAUTILÁN en la sección de fisicoquímica, laboratorio de investigación en Fisicoquímica, edificio de posgrado, el cual se encuentra a cargo de la M.C. María de Rosario Rodríguez Hidalgo. Mientras que la caracterización de las muestras se efectuó en el laboratorio de IR y UV-Vis de la USAI, Facultad de Química UNAM.

Se espera que el presente trabajo sea de utilidad para todos aquellos interesados en la síntesis de hidrogeles, específicamente los dedicados al área de la química de los materiales, que es a quien va dirigido y que pueda ser una base para futuros trabajos de investigación en esta área.

## Abreviaturas y fórmulas empleadas en esta obra

- AIBN: Azobisisobutironitrilo
- atm: Atmósferas, unidades de presión
- °C: Grados centígrados
- $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  : Ácido acético, acetato
- CMC: Carboximetilcelulosa
- COOH: Grupo funcional ácido carboxílico
- CONH<sub>2</sub>: Grupo funcional amida.
- DSC: Calorimetría diferencial de barrido
- DTA: Análisis térmico diferencial
- DTG: Termogravimetría derivada
- g: Gramos, unidades de masa
- h: Horas, unidades de tiempo
- $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$ : Ácido bórico/ borato
- $\text{H}_3\text{Cit} / \text{H}_2\text{Cit}^+ / \text{HCit}^{2+} / \text{Cit}^{3+}$ : Ácido cítrico
- HCl: Ácido clorhídrico
- HEMA: poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)
- IR: Infrarrojo
- IPN: Redes poliméricas interpenetradas
- K: Potasio
- $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : Fosfato diácido de potasio o fosfato de potasio monobásico
- LCST: Temperatura crítica de solución (lower critical solution temperatura)
- N: Nitrógeno
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : Fosfato ácido de sodio
- NaOH: Hidróxido de sodio
- $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ : Amonio/ amoniaco
- N, N'-MBA: N,N'-Metilenbisacrilamida
- -OH: Alcohol, grupo funcional
- P: Fosforo
- p/v: peso/ volumen, unidades de concentración
- PAA: poli(acrilamida)
- PEG: polietilenglicol
- PEO: poli (óxido de etileno)
- PVA: Poli(vinil alcohol)
- PVP: Polivinilpirrolidona
- RA: Reactivo analítico
- RP: Reactivo puro
- semi-IPN: Redes poliméricas semi-interpenetradas
- $\text{SO}_3\text{H}$ : Ácido sulfónico, grupo funcional
- TG: Termogravimetría
- Tg: Temperatura de transición vítrea
- USC: Temperatura crítica de solución superior (upper critical solution temperatura)

## Introducción

Entre la gran variedad de materiales (cerámicos, metálicos, complejos, etc.) los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Los polímeros se distinguen de los otros tipos de materiales por la química; los cerámicos, metales y vidrios son inorgánicos, mientras que los polímeros son orgánicos.<sup>1</sup>

En la familia de los polímeros existen los llamados polímeros sensibles o inteligentes, llamados así por que responden a estímulos externos con grandes cambios en sus propiedades físico-químicas.<sup>46</sup>

Entre los estímulos externos a los que un polímero inteligente puede responder se encuentran el pH, la temperatura, la luz, campo eléctrico y magnético, etc.<sup>34</sup>

La variedad de materiales con respuesta permite encontrarlos en diversas formas y estados (Hidrogeles entrecruzados, hidrogeles reversibles, micelas, interfaces, soluciones conjugadas, etc.)<sup>21</sup>

Un hidrogel se define como una red tridimensional polimérica que es capaz de absorber grandes cantidades de agua o fluido biológico sin disolverse. Los hidrogeles son polímeros inteligentes, ya que tienen la capacidad de cambiar su comportamiento de hinchamiento, permeabilidad, o resistencia mecánica en respuesta a los estímulos externos.<sup>16</sup>

La estructura química de los hidrogeles es el factor más importante que afecta su grado de hinchamiento, ésta depende del método de síntesis y de la naturaleza de los polímeros o monómeros empleados en ella. Entender el comportamiento de hinchamiento es crucial para el desarrollo de aplicaciones específicas, ya que tanto ésta como otras propiedades (coeficientes de difusión, propiedades de superficie, las propiedades ópticas y las propiedades mecánicas) pueden ser controladas por la polimerización.<sup>46</sup>

Existen diversos métodos de preparación de hidrogeles, tanto físicos como químicos, destacando aquellos donde el proceso de polimerización se lleva a cabo por radiación (rayos electrónicos, los rayos gamma, rayos x, o luz ultravioleta) o por entrecruzamiento químico (copolimerización con muy pequeñas cantidades de un monómero multifuncional o por añadir un agente entrecruzante).<sup>45</sup>

Los hidrogeles tienen generalmente propiedades mecánicas pobres en comparación con otros materiales poliméricos. Sin embargo, es posible obtener hidrogeles con buenas propiedades mecánicas mediante de la formación de redes interpenetradas o redes semi-interpenetradas.<sup>59</sup>



Las redes poliméricas interpenetradas (IPN) se sintetizan mezclando un polímero entrecruzado con otro monómero que se polimeriza in situ. Mientras que las redes semi-interpenetrantes (semi-IPN) se pueden definir como un copolímero de injerto en el cual uno de los polímeros está entrecruzado y el otro esencialmente es lineal. Mediante estas técnicas se pueden mezclar polímeros químicamente distintos lo que mejora las propiedades del producto final.<sup>4</sup>

La Poli (vinil pirrolidona) (PVP) es uno de los polímeros más comunes que se aplican en la fabricación de hidrogeles, debido a sus propiedades biológicas; sin embargo un hidrogel compuesto solo de PVP tiene aplicabilidad limitada debido a sus inferiores propiedades mecánicas. Es por ello que para sintetizar hidrogeles ha sido necesario realizar mezclas con algún otro polímero o monómero.<sup>10</sup>

En este estudio se combina PVP con CMC para producir sistemas poliméricos con mejores características. La carboximetilcelulosa (CMC) que es un ión éter de celulosa y su derivado comercial más importante, en donde los átomos de H de los grupos hidroxilo de la celulosa se sustituyen por carboximetilo,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ . Entre las propiedades que hacen a la CMC ideal para la síntesis de hidrogeles están: la hidrofilia, mucoadhesiva, tiene un costo relativamente bajo, es biocompatible y modifica las propiedades de la PVP, mejorando su resistencia mecánica y haciéndola insoluble en medio acuoso, adicionalmente la CMC se utiliza como un ácido carboxílico debido a su carácter sensible al pH.<sup>55</sup>

La importancia de los hidrogeles radica es sus posibles aplicaciones, entre las que destacan la biotecnología, la medicina, la ingeniería de tejidos, la agricultura, materiales conductores, sensores, materiales de onda de absorción, etc.<sup>44</sup>

Para este trabajo se realiza la síntesis de hidrogeles semi- interpenetrados de Polivinilpirrolidona y Carboximetilcelulosa y se evalúa su comportamiento de hinchamiento aplicando diversos estímulos externos, para observar su posible aplicación como auxiliar en la recuperación de petróleo.

## Capítulo 1. Objetivos

### 1.1. Objetivo General:

Sintetizar hidrogeles poliméricos semi-interpenetrados de polivinilpirrolidona y carboximetilcelulosa sódica (PVP-CMC) con alta capacidad de hinchamiento.

### 1.2. Objetivos Particulares:

Formular hidrogeles poliméricos de polivinilpirrolidona (PVP) y carboximetilcelulosa sódica (CMC) con la capacidad de absorber líquidos, utilizando para ello un entrecruzante (N,N-MBA) y un iniciador (AIBN)

Determinar las condiciones de reacción óptimas para la obtención de hidrogeles y que estos presenten buenos porcentajes de hinchamiento.

Determinar el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles por gravimetría modificando los estímulos externos (pH, temperatura, y presión) a los que son sometidos.

Comprobar la capacidad que poseen los hidrogeles sintetizados de absorber y/o liberar sustancias disueltas (NaCl, CaCl<sub>2</sub> y albúmina) en medio acuoso.

Caracterizar los hidrogeles obtenidos por espectroscopía infrarroja, calorimetría diferencial de barrido y análisis termo gravimétrico.

En lo futuro utilizar los hidrogeles sintetizados en aplicaciones específicas relacionadas con las industrias del petróleo, farmacéutica, nanotecnología y cosmética, entre otras.

## Capítulo 2. Generalidades

### 2.1. Polímeros

El siglo XX trajo consigo la optimización de los productos de las industrias del carbón y el petróleo. El hombre ha aprendido a crear moléculas gigantes en el laboratorio y de manera industrial, con la finalidad de sustituir a las materias orgánicas que se utilizan en la vida cotidiana. A estas cadenas de moléculas creadas en el laboratorio se les denomina polímeros sintéticos, que han hecho posible que sustituyamos en la actualidad materiales como la seda, la lana, la piel, la madera, la goma y distintas fibras vegetales, materiales que inicialmente habían sido provistos por la naturaleza.<sup>1</sup>

Un polímero es una macromolécula formada por una secuencia de unidades que se repiten. La etimología de la palabra polímero procede del griego “poli” y “meros” que significa mucho y partes. Un polímero es una molécula de peso molecular muy elevado (10000 a 1000000g/mol) formada por la unión de muchas moléculas pequeñas llamadas monómeros.<sup>28</sup>

#### 2.1.1. Clasificación de los polímeros

##### 2.1.1.1. Según su procedencia

Se puede distinguir entre los polímeros de origen natural y los sintéticos.<sup>47</sup>

##### 2.1.1.2. Según la naturaleza de los átomos de la cadena principal

De acuerdo con esta clasificación se tendrán dos tipos de polímeros: los polímeros de homocadena y los de heterocadena.<sup>47</sup>

##### 2.1.1.3. Según la forma de la cadena

Estas pueden ser simple (lineales o ramificadas) y entrecruzadas las cuales pueden formar mallas microscópicas en tres dimensiones. Las cadenas poliméricas tanto lineales como ramificadas deben su naturaleza a la funcionalidad del monómero que las constituye.<sup>47</sup>

##### 2.1.1.4. De acuerdo a la unidad básica estructural

Los homopolímeros son aquellos en los que los monómeros que constituyen la cadena son todos iguales. Por el contrario, si la cadena polimérica está formada por la repetición de dos o más unidades repetitivas distintas, el polímero se conoce con el nombre de copolímero.<sup>47</sup>

#### 2.1.1.5. Según su estructura macromolecular

Polímeros termoplásticos, entre sus propiedades destacan el hecho de que se pueden ablandar y fundir por efecto del calor, se pueden moldear cuando se encuentran en estado plástico. Este proceso es reversible y se puede realizar varias veces; estos polímeros no cristalizan por completo.<sup>28</sup> Los polímeros termoestables no pueden ser fundidos y re-moldeados, si no que se degradan o descomponen al ser calentados a temperaturas elevadas. Mientras que los elastómeros o cauchos son polímeros cuyas dimensiones pueden variar enormemente cuando se les aplica tensión y se vuelven a sus dimensiones originales cuando se elimina dicha tensión, no se pueden fundir ni son solubles.<sup>28</sup>

### 2.1.2. Síntesis de Polímeros

La reacción por la cual se sintetiza un polímero a partir de sus monómeros se denomina polimerización. En las reacciones de polimerización los monómeros se van uniendo entre sí, consecutivamente, por enlaces químicos covalentes para dar lugar a la estructura macromolecular de peso elevado. Además, según el tipo de monómero la reacción de formación será distinta.<sup>63</sup>

#### 2.1.2.1. Polimerización por adición o en cadena

Consiste en la unión sucesiva y rápida de monómeros con dobles enlaces al extremo de una cadena en crecimiento, sin eliminación de algún subproducto de reacción. Los monómeros pasan a formar parte del polímero por apertura del doble enlace, y se adicionan al polímero en su totalidad.<sup>63</sup>

#### 2.1.2.2. Polimerización por condensación o por etapas

Incluye reacciones químicas individuales que tienen lugar entre pares de monómeros reactivos y es un proceso mucho más lento, para que la reacción se produzca es necesario que las moléculas sean bifuncionales o polifuncionales. Se forma una molécula relativamente pequeña (etanol, agua, metanol, etc.) como resultado de la reacción.<sup>63</sup>

#### 2.1.2.3. Polimerización por apertura de anillo

Se produce por ruptura de uno de los enlaces de un monómero cíclico, lo que conduce a su apertura y unión de unas moléculas con otras en forma repetida, para dar cadenas poliméricas.<sup>47</sup>

### 2.1.3. Propiedades de los polímeros

Las propiedades de los polímeros son consecuencia directa de su composición así como de la estructura molecular tanto a nivel molecular como supramolecular.<sup>47</sup>

La estructura molecular de un polímero hace referencia a las características básicas de la macromolécula, es decir, a los monómeros que constituyen la cadena polimérica, la distribución geométrica de los distintos átomos que conforman la macromolécula, así como el peso molecular y su distribución. Por otra parte la estructura supramolecular incluye la distribución espacial del conjunto de cadenas poliméricas que conforman el material final. Tanto la organización molecular como la supramolecular dependen de distintas interacciones químicas entre los elementos que constituyen el polímero.<sup>47</sup>

#### 2.1.3.1. Propiedades dependientes de la estructura molecular

La cadena principal controla la flexibilidad de la molécula, la cual depende de la capacidad de rotación de los enlaces entre los átomos de la cadena. Mientras que los monómeros juegan un papel importante en el grado de ramificación de la cadena debido a su funcionalidad.<sup>47</sup> Los grupos laterales influyen en diversas propiedades del polímero, como es el caso del empaquetamiento de la cadena, su interacción, su reactividad química y su solubilidad. Además si los grupos laterales son altamente reactivos, es probable que se pueda producir reacciones laterales.<sup>63</sup>

El peso molecular es responsable de muchas de las propiedades útiles de los polímeros como las propiedades mecánicas, la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y la elasticidad de los cauchos.<sup>63</sup>

La conformación y configuración de las cadenas que constituyen al polímero también tienen una influencia en sus propiedades finales. Por ejemplo la tacticidad determina el grado de cristalinidad que el polímero puede alcanzar.<sup>47</sup>

#### 2.1.3.2. Propiedades dependientes de la estructura supramolecular

Las ramificaciones presentes influyen en algunas de las propiedades de los polímeros y hacen que estas varíen con respecto a las de una cadena lineal. Disminuyen el grado de cristalinidad y al aumentar el volumen de espacios libres entre cadenas el material presenta menor densidad, menor rigidez, mejor resistencia al impacto, mayor flexibilidad, mayor solubilidad y baja viscosidad si están en solución.<sup>47</sup>

La estructura molecular del polímero afecta en gran medida la cristalinidad. A su vez la cristalinidad es responsable de que los polímeros tengan una temperatura de fusión mayor que la temperatura de transición vítrea, alineamiento y empaquetamiento molecular. Mientras que, la formación de la estructura cristalina en un polímero depende básicamente de dos factores: El grado de ramificación y la estructura conformacional.<sup>47</sup> Estos son algunos ejemplos de cómo es que existe una relación fundamental entre la estructura del polímero y sus propiedades finales (reológicas, térmicas, ópticas, mecánicas, etc.)

## 2.2. Polímeros Inteligentes

Emplear la palabra "inteligente" para nombrar a la materia no es más que un intento de llamar la atención sobre algunos logros que los científicos están obteniendo en los últimos años en el campo de los materiales. En realidad lo que se quiere decir es que han sido capaces de construir dispositivos que reaccionan a algún estímulo externo como, por ejemplo, la luz, el calor, el pH, la radiación, etc. para realizar algún tipo de tarea específica.<sup>34</sup>

Entonces podemos definir a un material inteligente como aquel que responde a un estímulo exterior.<sup>38</sup>

En la familia de los polímeros existen los llamados los polímeros inteligentes, o que responden a estímulos externos, son polímeros que responden con cambios grandes y bien definidos a pequeños cambios físicos o químicos en el medio que les rodea.<sup>46</sup>

La variedad de materiales con respuesta permite encontrarlos en diversas formas y estados, por ejemplo, micelas, interfaces, soluciones conjugadas, hidrogeles, los cuales se definirán posteriormente, etc. Y se comportan de distinta manera dependiendo del estímulo que se les aplique. Los estímulos pueden ser físicos o químicos, entre los más comunes se encuentran temperatura, pH, disolventes, luz o UV, deformaciones mecánicas y cambios en los campos magnéticos y eléctricos.<sup>21</sup>

Las respuestas más comunes a los estímulos anteriores son la disolución o precipitación, cambios conformacionales, ópticos y mecánicos, de fases, campos eléctricos, velocidades de reacción, permeabilidad y energías de superficie.<sup>21</sup>

### 2.2.1. Historia de los polímeros inteligentes

El interés en los polímeros sensibles a estímulos aparece mucho más tarde que en el caso de los materiales metálicos o cerámicos. Se habían realizado trabajos anteriores, pero es durante las últimas dos décadas que tomaron importancia rápidamente, debido a los resultados prometedores de las investigaciones, que demostraban las propiedades útiles de algunos polímeros en aplicaciones prácticas.<sup>64</sup>

En 1975 Helmut Ringsdorf publicó unos bosquejos que sugerían el uso de una columna vertebral portadora de fármacos fabricada de polímeros sintéticos.<sup>11</sup>

A finales de la década de los ochenta aparece un artículo de Garnier sobre los polímeros conductores funcionalizados que constituyen un paso hacia los polímeros inteligentes.<sup>23</sup>

En 1991, Allan Hoffman publica un artículo en el que se describen las características de los polímeros (hidrogeles) sensibles a estímulos y sus aplicaciones. Este es el primer artículo donde se alude a estos polímeros como polímeros inteligentes.<sup>11</sup>

### 2.2.2. Clasificación de los polímeros inteligentes

Una de las clasificaciones más conocidas es la que asignan Bag y Rao en su artículo "Smart polymers and their applications"<sup>7</sup> los polímeros pueden clasificarse en función de su sensibilidad hacia el estímulo exterior. De modo que si un polímero es sensible al campo eléctrico se le denomina electrosensible, si es sensible a la temperatura se le llama termosensible, los sensibles a la luz se denominan fotosensibles, etc.<sup>11</sup>

Sin embargo no es la única manera de clasificarlos, se han planteado otras clasificaciones más generales y de acuerdo a tres criterios distintos, estas se desglosan a continuación.

#### 2.2.2.1. De acuerdo al estímulo que reciben

Esta clasificación se basa en cómo afectan a las propiedades de los polímeros algunos estímulos citados.<sup>7</sup>

- pH: Los polímeros sensibles al pH son polielectrólitos con grupos ácidos o básicos que aceptan o ceden protones en respuesta al cambio de pH del medio.
- Temperatura: En general se trata de polímeros que precipitan al calentar o enfriar.
- Luz: La luz que incide puede producir cambios de viscosidad, solubilidad, pH, etc. Pueden dividirse en sensibles a la luz UV y sensibles a la luz visible.
- Campo eléctrico: Exhiben cambios reversibles en presencia de un campo eléctrico, los cambios más significativos son mecánicos (en la tensión).
- Campo magnético: Se basan generalmente en geles preparados por dispersión coloidal de partículas magnéticas. Presentan una importante deformación frente a un campo magnético no uniforme, debido a las propiedades magnéticas y elásticas.
- Reconocimiento molecular: Identifican únicamente una sustancia química específica, como un catalizador o una enzima y exhiben cambios de hinchamiento o contracción.

#### 2.2.2.2. De acuerdo a su respuesta

También pueden clasificarse dependiendo de la respuesta que presenten frente a un estímulo.<sup>11</sup>

- Hinchamiento o contracción: Las cadenas poliméricas pueden contraerse o expandirse en respuesta a cambios físicos o químicos.
- Flexión: Se da en polímeros con memoria de forma.
- Color: Aquellos que sufren un cambio de color reversible. Los más conocidos son los electrocromicos que cambian de color al oxidarse o reducirse.
- Cambio de estado: Cambio rápido de estado al someterse a algún estímulo. El más conocido es un polímero que cambia de sólido a líquido en respuesta a pequeñas corrientes eléctricas.
- Luminiscencia: Polímeros que producen emisiones luminosas al aplicarles algún estímulo. En su mayoría poseen iones metálicos y algunos ligandos.
- Conductividad: Se estudia la influencia de la temperatura en polímeros, (geles) ferromagnéticos.<sup>35</sup>

### 2.2.2.3. De acuerdo al tipo de polímero

Esta clasificación se basa en las características supramoleculares del polímero. A continuación se mencionan algunos.<sup>11</sup>

- Polímeros lineales y copolímeros de bloque: Los polímeros lineales están formados por moléculas que forman largas cadenas. Los copolímeros de bloque son un tipo de copolímeros en los que las unidades repetitivas no están distribuidas al azar sino asociadas en forma de bloque.
- Mezclas de polímeros: Combinación de dos o más macromoléculas, en la cual el contenido de una de ellas está por arriba del 2% en peso. Se pueden obtener mezclando dos polímeros formados separadamente o con la polimerización in situ de un monómero en presencia del otro polímero.
- Polímeros con memoria de forma (SMP: Shape – Memory Polymers): Exhiben cambios radicales partiendo de una forma rígida hasta una flexible y elástica, regresando a su estado original sin ningún tipo de degradación del material. Pueden ser una alternativa a aleaciones metálicas o músculos artificiales.
- Polímeros reticulados (geles): Poseen todas las características normales de los sólidos tales como estabilidad de forma, resistencia a la cortadura, etc. y además pueden absorber disolvente e hincharse hasta dimensiones mayores que su tamaño en seco, exhibiendo ante una tensión impuesta una respuesta elástica lineal.
- Redes Interpenetradas (IPN): Está constituida por al menos dos subredes de polímeros diferentes en la que una de ellas se forma en presencia de la primera. Se distingue de una mezcla de polímeros o copolímero por que una IPN se hincha en presencia de un disolvente pero no se disuelve, además de que no fluye ni experimentan fluencia.



### 2.2.3. Aplicaciones de los polímeros con respuesta

Si bien el espectro de aplicaciones potenciales para el uso de distintos materiales inteligentes es bastante amplio, el número de trabajos concretos que describen el uso de polímeros inteligentes es todavía limitado.<sup>52</sup> A pesar de eso se han desarrollado nuevas aplicaciones de acuerdo con las características de estos tipos de materiales.<sup>11</sup>

A continuación algunos ejemplos de las aplicaciones de los polímeros inteligentes:

- La mayoría de la bibliografía relaciona a los polímeros inteligentes con la aplicación como vehículos en la liberación de fármacos.<sup>32</sup>
- En la regeneración de tejidos.<sup>11</sup>
- Como recubrimiento de fármacos.<sup>52</sup>
- Los polímeros electroactivos, poseen un parecido con los músculos naturales y es por ello que se fabrican con el fin de obtener músculos artificiales.
- A los polímeros electrocrómicos se les encuentra aplicaciones en lentes para cámara, ventanas inteligentes, gafas de sol, pantallas planas y espejos inteligentes.<sup>11</sup>
- En la industria textil se desarrollan los llamados polímeros electrónicos capaces de responder a estímulos externos. Una de las aplicaciones fue la camisa inteligente, que detectaba los signos vitales de los soldados en batalla.<sup>11</sup>
- Otra aplicación en la industria textil es la de películas permeables o impermeables.<sup>11</sup>
- Apósitos para heridas.<sup>60</sup>
- Existen actualmente en el mercado tejidos inteligentes compuestos por materiales de cambio de fase. Estos materiales absorben el calor corporal, lo almacenan y liberan cuando se necesita, a través de un cambio de fase de sólido a líquido y viceversa.<sup>33</sup>
- Materiales para el envasado de productos alimenticios. Ejemplo de estos son los envases activos, que interactúan directamente con el producto y/o su medio ambiente, alertando cuando hay un deterioro.<sup>52</sup>

## 2.3. Hidrogeles

Durante los últimos años se ha estudiado una nueva clase de materiales denominados hidrogeles, que son sistemas en estado coloidal; redes poliméricas tridimensionales e hidrofílicas, capaces de absorber grandes cantidades líquidas (agua o fluidos biológicos) o sustancias disueltas en ellos, sin disolverse y liberarlos con el tiempo.<sup>16</sup>

Estos polímeros tienen unas características bien conocidas, como ser hidrófilos (gracias a la presencia de grupos OH, COOH, CONH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H),<sup>42</sup> blandos, elásticos e insolubles en agua además de que se hinchan en presencia de ella, aumentando apreciablemente su volumen mientras mantienen la forma hasta alcanzar el equilibrio fisicoquímico.<sup>3</sup> Sin embargo las propiedades físicas de estos sistemas dependen de numerosos factores entre los que destacan: la composición (polímeros, agentes entrecruzantes y otros excipientes), medio en el que encuentren (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.) y en algunos casos otros factores como la luz. Es por ello que ajustando las proporciones de los componentes (monómeros agente entrecruzante, etc.) es posible ajustar las propiedades del hidrogel.<sup>39</sup>

### 2.3.1. Historia. Los primeros hidrogeles sintéticos.

La historia de los hidrogeles sintéticos se remonta a los años 50s cuando Wichterle y Lim reportaron la preparación de un gel de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), el primer material para lentes de contacto blandos.<sup>49</sup> Sin embargo es hasta 1960 que dicho hidrogel comienza a ganar importancia como material biológico con aplicaciones médicas.<sup>3, 45</sup>

Es también a finales de los años 50's que se comenzó a investigar de la formación de geles con soluciones irradiadas. Charles y Alexander (1955), estudiaron por primera vez la reticulación de poli (N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) en virtud de la irradiación de soluciones acuosas.<sup>32</sup>

Los hidrogeles superabsorbentes comenzaron a jugar un papel muy importante en cuanto a aplicaciones a partir de 1978, cuando se comenzaron a utilizar en Japón, como absorbentes de fluidos corporales y en productos para la higiene personal, primero en compresas para mujeres y, más tarde, en pañales para bebés y personas adultas afectadas de problemas de incontinencia urinaria. Su empleo se introdujo posteriormente en Europa (Alemania y Francia fueron los primeros países en utilizar este tipo de material) en la década de los ochenta y desde entonces, el consumo de los hidrogeles superabsorbentes ha ido creciendo de forma continua.<sup>34</sup>

Chapiro y Legris (1985, 1986) estudiaron el efecto de la dosis de radiación, el peso molecular, concentración de polímero, y la naturaleza e influencia del disolvente en la reticulación de PVP.<sup>32</sup> Mientras que el primer hidrogel preparado como apósito

para heridas fue sintetizado por Rosiak en Polonia en 1986 utilizando radiación en la síntesis.<sup>44</sup>

En trabajos posteriores se estudió los efectos de la radiación sobre la conversión de monómeros y la gelificación del polímero (Darwis et al., 1993), la gelificación de PVP en presencia de agar y poli (óxido de etileno) (PEO) (Hilmy et al., 1993), se prepararon de hidrogeles de PVP en presencia de agentes entrecruzantes (dimetacrilato de etilenglicol y trimetilolpropano triacrilato) (G. uven y-Sen, 1993).<sup>32</sup> A partir de esto se estudiaron diversas características de los hidrogeles y se buscaron nuevas aplicaciones.

En este sentido, Saraydin et al, Karadag et al, Akkas y Güven, Peke y Güven, desde el año 1995, han estado trabajando en la síntesis de hidrogeles, orientados a la absorción de iones metálicos ( $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ).<sup>51</sup> Por otro lado en 1994 Peppas y su equipo logran incorporar suero de albumina de bovino en hidrogeles de PVA.<sup>45</sup>

A la fecha podemos encontrar un sin número de publicaciones donde se plantean diferentes técnicas para liberar medicamentos utilizando hidrogeles y proponen pueden ser aplicados en el tratamiento de diversas enfermedades. A demás de que se buscan nuevos métodos de síntesis y muchas otras aplicaciones.<sup>24</sup>

### 2.3.2. Clasificación de los hidrogeles

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

#### 2.3.2.1. De acuerdo con su estructura

Se pueden clasificar en: i) hidrogeles amorfos, estos se producen cuando las cadenas macromoleculares están dispuestas al azar, (ii) semicristalinos, estas estructuras se caracterizan por densas regiones de cadenas macromoleculares ordenadas, conocidos como cristalitos, y (iii) estructuras tridimensionales, que están formadas a menudo por los puentes de hidrógeno u otras interacciones.<sup>45</sup>

#### 2.3.2.2. Por el método de preparación

Los hidrogeles pueden ser clasificados de acuerdo a esta característica en cuatro categorías: (i) homopolímeros, son redes reticuladas de un tipo de unidad de monómero hidrófilo, (ii) copolímeros, se producen por entrecruzamiento de dos monómeros co-unidades, una de los cuales debe ser hidrófilo, (iii) hidrogeles multipolímero, se obtienen haciendo reaccionar tres o más co-monómeros juntos y (iv) las redes poliméricas interpenetradas, que se preparan por la hinchazón de un polímero entrecruzado con un segundo.<sup>45</sup>

### 2.3.2.3. Un tercer método de clasificación de hidrogeles se basa en sus cargas iónicas

Neutros, aniónicos, catiónicos, y anfóliticos. Los grupos iónicos incorporados en los hidrogeles pueden producir un gel que presenta cambios en el volumen de hinchamiento en respuesta a modificaciones ambientales.<sup>56</sup>

### 2.3.3. Proceso de hinchamiento de los hidrogeles

La estructura química de los hidrogeles es el factor más importante que afecta a su grado de hinchamiento.<sup>46</sup> El proceso de obtención del hidrogel determina la capacidad de hinchamiento que este tendrá, dado que los espacios que se establezcan entre las redes poliméricas flexibles que se formen en dicho proceso determinara la cantidad de agua que el hidrogel pueda albergar. Esta flexibilidad a su vez se ha mostrado que es función de: el peso molecular, el grado de pureza del polímero y de su concentración en solución acuosa, además de factores propios del método físico o químico de síntesis.<sup>3</sup>

Por otra parte, los hidrogeles que presentan un elevado grado de entrecruzamiento tienen una estructura más dura, por lo que disminuye la movilidad de las cadenas poliméricas y por tanto su grado de hinchamiento. Los hidrogeles que contienen grupos o moléculas hidrófilas se hinchan en mayor grado que los que contienen grupos hidrófobos.<sup>46</sup>

La capacidad de absorción de agua, determinada por el estado de equilibrio hinchado, se debe al balance que ocurre entre las fuerzas osmóticas, debidas al agua que entra en la red, y las fuerzas que ejercen las cadenas poliméricas en oposición a esa expansión.<sup>31</sup> El proceso de hinchamiento podría describirse de la siguiente manera (Figura 1): El líquido al ponerse en contacto con el polímero entrecruzado (sólido) intentará disolverlo siempre y cuando sean químicamente compatibles. Para ello solvatará a las macromoléculas del polímero intentando separarlas unas de otras. Macroscópicamente esto provocará el hinchamiento progresivo de la red polimérica (gel). Este proceso de hinchamiento tiene un límite ya que el polímero forma una sola red tridimensional unida por enlaces covalentes que no puede destruirse por un proceso sencillo de solvatación.<sup>49</sup>

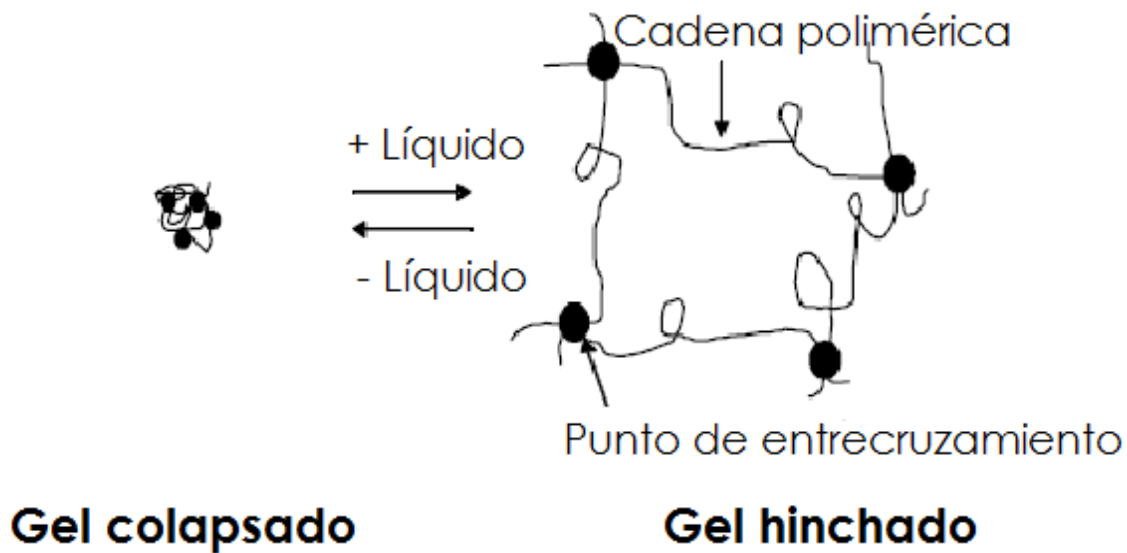


Figura 1. Representación esquemática del hinchamiento de una red polimérica

El proceso de absorción de agua es reversible y muchas veces dependiente de las condiciones a las que el material está sometido.<sup>14</sup>

En todos los casos, los hidrogeles se preparan por la hinchazón de las estructuras reticuladas en agua; Sin embargo cada hidrogel presenta propiedades distintas y comprender el comportamiento de hinchamiento es crucial para el desarrollo de especificaciones, ya que de acuerdo al comportamiento de hinchamiento se verán afectados el coeficiente de difusión, las propiedades superficiales, propiedades ópticas y propiedades mecánicas. A demás el grado de hinchamiento puede ser controlado mediante la polimerización.<sup>45</sup>

#### 2.3.4. Síntesis de Hidrogeles

Los hidrogeles se pueden formar a partir de polímeros naturales, tales como ácido hialurónico, alginato, quitosano, celulosa; polímeros naturales modificados, por ejemplo dextrano reticulado, galactomana metacrilatada,<sup>42</sup> y polímeros sintéticos, los que se emplean con más frecuencia en la actualidad son: poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (HEMA), poli(N-vinil pirrolidona) (PVP), poli(vinil alcohol) (PVA), poli(ácido acrílico), poli(acrilamida) (PAA), polietilenglicol (PEG) y ácido poli(metacrilico).<sup>5</sup>

Al sintetizar un hidrogel se puede elegir entre un gran número de monómeros y estos pueden dividiremos en categorías de acuerdo a sus propiedades:

- 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 switeriónicos o sales internas: el sustituyente lateral consiste en dos grupos cargados y unidos a la cadena principal. Su característica primordial es que para el polímero entrecruzado el hinchamiento de la red es mayor en disolución salina que en agua.<sup>28</sup>

En la síntesis de un hidrogel, junto a los elementos habituales de cualquier reacción de polimerización, tales como el disolvente, monómero o monómeros y el iniciador, se necesita de un agente entrecruzante, que va a ser el responsable de la estructura reticulada del gel.<sup>27</sup>

Los hidrogeles se forman entrecruzando las cadenas poliméricas iónica, covalentemente o mediante interacciones como los puentes de hidrógeno. Esto confiere estabilidad estructural a las cadenas poliméricas.<sup>46</sup>

Aumentar el grado de entrecruzamientos del sistema se traducirá en un hidrogel más fuerte, sin embargo esto disminuirá la resistencia y la elasticidad. Por tanto debe existir un grado óptimo de reticulación.<sup>15</sup>

Los entrecruzamientos tienen que estar presentes en el hidrogel para prevenir que las cadenas poliméricas hidrófilas se disuelvan en medios acuosos. Sin embargo, dado que es una ventaja para diversas aplicaciones que el hidrogel sea biodegradable, es preferible introducir en él enlaces lábiles. Estos enlaces lábiles pueden presentarse tanto en la cadena polimérica como en los puntos de entrecruzamiento. Los enlaces lábiles se pueden romper en condiciones fisiológicas hidrolizándose por acción tanto química como enzimática.<sup>46</sup>

El proceso de polimerización puede llevarse a cabo por radiación (rayos electrónicos, rayos gamma, rayos X, o luz ultravioleta) o por reticulación química (ya sea utilizando pequeñas cantidades de un agente de reticulación de peso molecular pequeño que sea al menos bifuncional, o copolimerización con cantidades muy pequeñas de un monómero multifuncional).<sup>62</sup>

Independientemente del tipo de polimerización y de los monómeros que se utilicen, es necesario emplear un agente desencadenante de la reacción de polimerización o iniciador. Los sistemas de iniciación que pueden emplearse son los habituales en la

síntesis de polímeros: radicales libres, temperatura, iniciadores iónicos, radiación gamma o par redox.<sup>27</sup>

Históricamente, las redes de hidrogel han sido sintetizadas de una variedad de polímeros hidrófilos y de mecanismos de reticulación. Los geles reticulados a menudo tienen propiedades diferentes basadas en el tipo de método de reticulación utilizado (es decir químicamente, físicamente o iónicamente reticulado), así como el hecho de que cada método trae consigo sus propias limitaciones y beneficios en función del uso deseado y la aplicación de los geles.<sup>41</sup> Es así que para aplicaciones biomédicas se prefiere la polimerización por radiación (y  $^{60}\text{Co}$  o UV)<sup>30</sup> ya que produce hidrogeles químicamente puros y con propiedades mejoradas, el proceso es de fácil control y flexible.<sup>37</sup>

Sin embargo los hidrogeles sintetizados mediante algunos de los métodos de polimerización convencionales están limitados por sus lentas tasas de hinchamiento y deshinchamiento y por sus propiedades mecánicas pobres.<sup>29</sup> Se han investigado nuevos métodos para preparar hidrogeles y con ello mejorar sus propiedades mecánicas, tales como introducir cadenas colgantes tipo peine, añadir partículas en la red del gel,<sup>59</sup> sintetizar hidrogeles a través de ciclos de congelamiento y descongelamiento o la liofilización,<sup>16</sup> la incorporación de arcilla polimérica que además de mejorar la resistencia reduce costos de producción,<sup>67</sup> preparar hidrogeles basados en la reacción de Diels-Alder<sup>26</sup> y la formación de redes de interpenetradas (IPN) o semi-interpenetradas (semi-IPN) ambos métodos eficaces para la mejora de la resistencia mecánica y dureza de hidrogeles.<sup>59</sup>

### **2.3.5. Redes poliméricas. Interpenetradas (IPN) y Semi-interpenetradas (semi-IPN)**

La diferencia característica entre un material en red y un polímero convencional es la estructura molecular. Esta estructura puede ser el resultado de una unión covalente o asociación simple de moléculas, pero cualquiera que sea la que esté presente, las propiedades son fuertemente influenciadas por la formación de la red.<sup>4</sup>

Conforme la red se forma es fuertemente influenciada por el método y las condiciones de preparación. Así se tiene que, en comparación con los polímeros lineales, las propiedades de la red polimérica final están mucho más influenciadas por las variables de preparación, y por la forma como las cadenas poliméricas se conectan entre sí, que por las estructuras químicas de las cadenas poliméricas individuales.<sup>4</sup>

Como ya se mencionó los hidrogeles tienen generalmente propiedades mecánicas pobres en comparación con otros materiales poliméricos, específicamente los

hidrogeles suelen volverse más frágiles a altos grados de hinchamiento. Sin embargo, es posible obtener hidrogeles con buenas propiedades mecánicas a partir de la formación de redes interpenetradas (IPN) o redes semi-interpenetradas (semi-IPN).<sup>42</sup>

El área de las IPNs, ha sido muy controversial desde sus orígenes, se definen como la combinación de dos o más polímeros reticulados que son sintetizados simultáneamente en el mismo medio. También han sido descritos como redes poliméricas que se mantienen unidas por los entrecruzamientos permanentes que poseen.<sup>51</sup>

Lo innegable es que las redes poliméricas interpenetradas (IPN) son un tipo de polimezclas únicas en su género, sintetizadas mediante el hinchamiento de un polímero entrecruzado (I) con un segundo monómero (II), juntos con agentes activadores y entrecruzantes y mediante la polimerización in situ del monómero (II). Una interesante analogía de una red IPN es dada por Gamow<sup>4</sup>: Dos gusanos comen en túneles independientes en una manzana. Cada gusano puede cruzar su propio camino pero no el de su vecino. Si los túneles así formados son considerados cadenas poliméricas, entonces uno tiene un hidrogel IPN.<sup>4</sup>

Como ocurre con otro tipo de polimezclas, si los componentes I y II son polímeros químicamente distintos, generalmente resulta incompatibilidad y algún grado de separación de fases; Aún bajo estas condiciones, los dos componentes permanecen mezclados<sup>4</sup> y los hidrogeles IPN se desarrollan a partir de dos polímeros diferentes con propiedades similares, poseen una estructura en la que las propiedades de dos redes existentes están agudo contraste y son generalmente sintetizadas a través de polimerización por radicales libres.<sup>22</sup>

No obstante, la forma en que son sintetizados tiene muchas variantes, entre las que se encuentran, los semi-IPN, que son una subclase de los IPN y están constituidos por una mezcla de polímeros donde uno de ellos es entrecruzado en la presencia de un polímero lineal.<sup>50</sup>

Pueden distinguirse dos clases de redes Semi-IPN (uno inverso al otro):

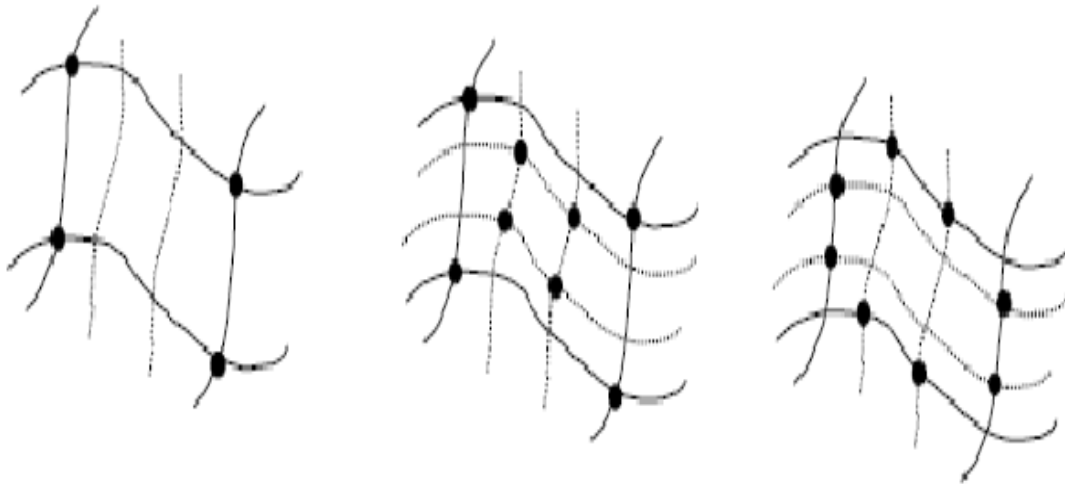
- (1) Semi-IPN de primera clase, con el polímero I (primer polímero sintetizado) en forma de red y el polímero II (segundo polímero sintetizado) lineal.
- (2) Semi-IPN de segunda clase, con el polímero I lineal y el polímero II entrecruzado.<sup>4</sup>

Las redes Semi-IPN han sido desarrolladas como una técnica conveniente para preparar materiales poliméricos multi-componente y proporcionan una ruta



conveniente para modificar las propiedades naturales de los hidrogeles, los cuales exhiben propiedades superiores a cualquiera de los polímeros simples.<sup>61</sup>

Existen diversos tipos de arquitecturas de IPN y semi-IPN (Figura 2)<sup>4</sup>, que difieren principalmente en el tipo y número de puntos de entrecruzamiento. Un sistema IPN completo no covalente es aquel en el que cada uno de los polímeros del sistema está independientemente entrecruzados.<sup>12</sup> En las redes Semi-IPN no covalentes solamente uno de los sistemas poliméricos está entrecruzado. Mientras que las redes Semi-IPN covalente contiene dos sistemas poliméricos separados que están entrecruzados para formar una red polimérica simple<sup>4</sup>, es decir los polímeros que lo conforman están entrecruzados en una misma cadena.<sup>12</sup>



**Semi-IPN no covalente**   **IPN no covalente**   **Semi-IPN covalente**

Figura 2. Representación esquemática de las redes poliméricas interpenetradas

Específicamente en el caso de la síntesis de hidrogeles semi-interpenetrados de carboximetilcelulosa y polivinilpirrolidona se ha determinado en trabajos previos que es la Polivinilpirrolidona la que forma la red mientras que la carboximetilcelulosa se mantiene lineal, un ejemplo esquemático del acomodo de la red polimérica se muestra en la Figura 3.<sup>55</sup>

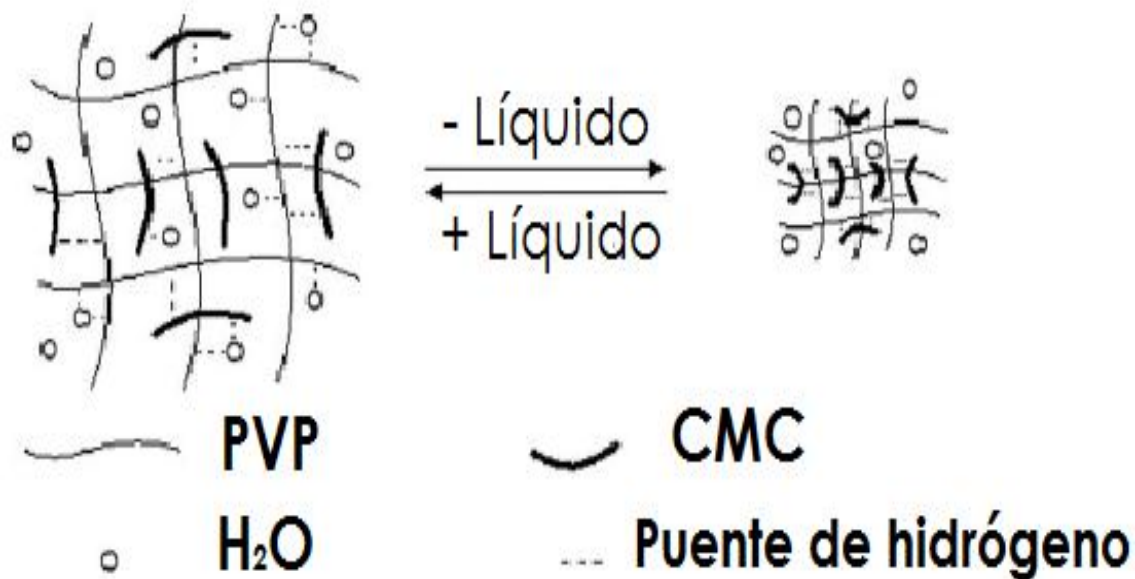


Figura 3. Esquema de la formación de la red Semi-interpenetrada de PVP/CMC

### 2.3.6. Hidrogeles Inteligentes o sensibles al medio

Los hidrogeles denominados inteligentes son aquellos que pueden responder a diferentes estímulos del medio <sup>3</sup>. Durante los últimos 30 años se ha investigado mucho en la obtención y análisis de hidrogeles sensibles al medio externo. Los materiales sensibles al ambiente sufren cambios drásticos en su grado de hinchamiento debido a físicos, químicos y eléctricos del medio como: pH, temperatura, fuerza iónica, naturaleza y composición del medio en el que se encuentran, reacciones químicas o enzimáticas y estímulos eléctricos o magnéticos <sup>38</sup>. Una característica interesante de muchos hidrogeles sensibles a estos estímulos es que el mecanismo que causa el cambio estructural es completamente reversible.<sup>60</sup>

En muchos casos, múltiples estímulos ambientales pueden ocurrir al mismo tiempo. Por lo tanto, es favorable que los hidrogeles puedan responder a más de un estímulo simultáneamente.<sup>66</sup>

La mayoría de los trabajos de investigación han estado centrados en el efecto del pH y la temperatura debido a la importancia de estas variables en sistemas fisiológicos, biológicos y químicos, ambas condiciones se consideran muy importantes debido a que son variables inherentes a los sistemas fisiológicos.<sup>54, 27</sup>

## 2.3.6.1. Hidrogeles sensibles al pH

Todos los polímeros sensibles al pH poseen grupos ácidos o básicos que aceptan o liberan protones en respuesta a cambios en el pH del medio ambiente<sup>55</sup>. Las redes poliméricas que contienen grupos ionizables experimentan un cambio brusco o gradual en la cinética y en el comportamiento de hinchamiento como resultado del cambio de pH del medio.<sup>9</sup>

El mecanismo de hinchamiento de los hidrogeles que presentan grupos ionizables en su estructura, se puede explicar por el hecho de que cuando estos grupos se ionizan se genera una presión osmótica de hinchamiento dentro del hidrogel, pero cuando los grupos ionizados desaparecen la presión osmótica de hinchamiento también lo hace y el hidrogel colapsa. El proceso de ionización y desionización es un proceso de intercambio iónico y por tanto, la velocidad de este intercambio iónico influye decisivamente en la cinética del proceso global de hinchamiento o colapso.<sup>9</sup>

Los hidrogeles con grupos iónicos débiles muestran mejor sensibilidad al pH del medio de hinchamiento. Si estos grupos son carboxílicos, entonces al aumentar el pH aumenta la hidrofilia de la red y por tanto el hinchamiento, esto debido a que al ionizarse aumenta la repulsión electrostática entre los grupos carboxilos cargados negativamente en cadenas diferentes. Pero si el polímero contiene grupos básicos como aminas, entonces una disminución del pH es lo que aumenta el hinchamiento, ya que estas muestran repulsión electrostática a pH bajo.<sup>65, 69</sup>

<b>TABLA 1: GRUPOS SENSIBLES AL CAMBIO DE pH</b>	
Grupos aniónicos	Grupos catiónicos
-COO <sup>-</sup>	-N <sup>+</sup>
-OPO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sup>+</sup>
-OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
-OCS <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-NRNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
-OPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
-PO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>
-PO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-S <sup>+</sup>
-SiO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-P <sup>+</sup>

En la Tabla 1 se muestran algunos de los grupos funcionales que son sensibles a los cambios de pH del medio<sup>27</sup>. Dependiendo de la existencia y número de estos grupos en la estructura molecular de los monómeros que componen el hidrogel, se observará un mayor o menor hinchamiento del mismo.<sup>69</sup>

### 2.3.6.2. Hidrogeles sensibles a la temperatura

En general los polímeros son solubles en disolventes a determinado rango de temperaturas, es decir, la estabilidad de disoluciones de polímeros está limitada tanto a altas como a bajas temperaturas<sup>11</sup>. Los polímeros sensibles a la temperatura tienen como característica principal la temperatura crítica de solución LCST (lower critical solution temperature).<sup>21</sup>

La temperatura crítica de solución se presenta cuando existe un cambio en la fase de solución de un polímero, dependiente de su composición fisicoquímica.<sup>21</sup>

Si el polímero en solución acuosa tiene una fase homogénea por debajo de una temperatura específica dependiente de la concentración del monómero en el polímero y además hay una separación de fases por arriba de esa temperatura, entonces se dice que presenta una LCST. Y si es una temperatura en la que ocurre el proceso inverso se llama temperatura crítica de solución superior UCS (upper critical solution temperature).<sup>21</sup>

En los polímeros solubles en agua la solvatación de las cadenas poliméricas y la formación de puentes de hidrogeno entre el polímero y el agua favorecen su disolución. Las interacciones hidrofóbicas favorecen que el polímero se separe de la solución. En general, la incorporación de monómeros hidrofílicos conduce a una LCST más alta, mientras que los monómeros hidrofóbicos conducen a una LCST más baja.<sup>11</sup>

En el caso de hidrogeles, que son polímeros entrecruzados, por debajo de su LCST se encuentran en estado hinchado y por encima, se colapsan<sup>46</sup>. Las interacciones moleculares en medios acuosos pueden ocasionar el colapso en un hidrogel. Las dos interacciones más relevantes son la de los puentes de hidrogeno y las hidrofóbicas.<sup>21</sup>

La característica que tienen en común los hidrogeles termosensibles es la presencia de grupos hidrófobos como metilo, etilo o propilo. Dentro de los hidrogeles los más estudiados son los de N- isopropilacrilamidas que poseen una LCST bien definida (alrededor de 32°C).<sup>46</sup>

Ya que para la aplicación de hidrogeles termosensibles es necesaria una velocidad rápida de respuesta y cambios grandes en el volumen al variar la temperatura, se ha investigado mucho para controlar bien esos parámetros.<sup>46</sup>

### 2.3.6.3. Hidrogeles sensibles a otros estímulos

- Efecto de las sales en el hinchamiento

La presencia de sales en el medio en el que se encuentre un hidrogel influye considerablemente su hinchamiento, dependiendo del tipo de sal que se trate. En general se observa que un hidrogel se deshinchaba cuando: i) la actividad del agua disminuye (todos los hidrogeles), ii) el hidrogel pierde grupos ionizables, iii) los grupos iónicos del hidrogel se apantallan, y iv) se forman interacciones iónicas entre el hidrogel e iones polivalentes. Por otro lado, se observa un hinchamiento en el hidrogel si se impide la formación de enlaces intermoleculares entre los grupos iónicos del hidrogel y los iones del medio.<sup>34</sup>

- Hidrogeles sensibles a campos eléctricos y magnéticos

Actualmente se están investigando hidrogeles capaces de responder a las variaciones del campo magnético. Estos compuestos se denominan ferrogeles y consisten en un hidrogel hinchado en un fluido férrico o fluido magnético, que es una dispersión coloidal de nanopartículas magnéticas.<sup>33</sup>

Los geles sensibles a campos eléctricos son bastante llamativos pues presentan aplicaciones potenciales en diversos campos, como el transporte de iones a través de membranas controladas eléctricamente.<sup>3</sup>

- Hidrogeles sensibles a la luz

Se han empleado dos métodos que inducen transiciones de fase en volumen en respuesta a la luz:

1) Ionización por iluminación con luz ultravioleta: A una temperatura apropiada los geles se hinchan discontinuamente en respuesta a la irradiación de luz ultravioleta y colapsan cuando dejan de iluminarse. Esto se debe a que muchas moléculas fotosensibles se transforman en otros isómeros bajo fotoexposición, es un proceso reversible denominado fotoisomerización, donde las moléculas pueden volver a su estado inicial térmica o fotoquímicamente. Durante la isomerización el cambio conformacional debe ser grande como para causar un cambio notable en las propiedades.<sup>34</sup>

2) Calentamiento local por iluminación con luz visible: Este fenómeno se caracteriza por un incremento de la temperatura dentro de un gel termosensible. 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.<sup>34</sup>

### 2.3.7. Aplicaciones de los hidrogeles

La clave para el uso generalizado de estos sistemas depende del desarrollo de hidrogeles con una estructura adecuada en términos de porosidad y propiedades biológicas, tales como alto contenido de agua, la biodegradabilidad, biocompatibilidad, y aún más importante, la sensibilidad al cambio de algunos parámetros externos, tales como pH, temperatura y fuerza iónica.<sup>55</sup>

De acuerdo con sus características y a la respuesta que presentan a algunos cambios es que se ha encontrado una amplia gama de aplicaciones como las que a continuación se enlistan

#### 2.3.7.1. Biomédicas

Vendaje para heridas, aplicaciones dentales, polímeros inyectables, implantes, aplicaciones oftálmicas (lentes de contacto)<sup>32</sup>; se han utilizado como sustratos para cultivo de células, desintoxicantes sanguíneos y membranas para hemodiálisis, etc.<sup>20</sup>

También se usan como tapas de piel temporales<sup>40</sup> y apósitos para heridas (tales como quemaduras, ulceración de piel y vendajes postoperatorios)<sup>13</sup> debido a su capacidad de absorción de agua, retención de humedad y capacidad de ventilación<sup>32</sup>. Además el hidrogel puede ser usado como analgésico o acelerador de cicatrización de la herida.<sup>37</sup>

Sin embargo la aplicación que ha cobrado mayor importancia es como sistemas de administración de fármacos<sup>15,18,44</sup> (como pilocarpina, cloranfenicol, clorhidrato de pilocarpina, liberación controlada de vitamina B12, etc.)<sup>30</sup>. Dentro de esta misma área destaca una reciente, que es el control de la temperatura de los pacientes (cuando la temperatura corporal rebasa un determinado valor, el hidrogel libera el fármaco, que comienza a actuar hasta restaurarla).<sup>34</sup>

#### 2.3.7.2. Ingeniería de tejidos

En esta área los hidrogeles también han tenido mucho auge debido a sus propiedades estímulo sensibles<sup>22, 58</sup>. Los músculos artificiales que se están diseñando en la actualidad están hechos de hidrogeles que cambian de volumen cuando se les aplica una corriente eléctrica de bajo voltaje. Así, se relajan o contraen de modo más o menos similar a como lo hacen los músculos naturales, lo que les permite por ejemplo, accionar dedos robóticos o mover palancas y mordazas<sup>33</sup>. Otra aplicación importante es la reconstrucción de cartílago mediante hidrogeles poliméricos, ya que tienen ciertas propiedades similares al cartílago natural, la desventaja sería la

baja resistencia mecánica<sup>17</sup>. Se estudia también la posibilidad de regenerar tendón, músculo y vasos sanguíneos mediante hidrogeles.<sup>22</sup>

#### 2.3.7.3. Industria del pañal

Como materiales superabsorbentes para pañales y toallas femeninas. El empleo de hidrogeles superabsorbentes ha hecho posible la fabricación de pañales cada vez más delgados y ligeros. Los primeros pañales para bebés que se fabricaron en Japón contenían entre 55 a 60 g de algodón, en la actualidad tienen una cantidad de algodón mucho menor (entre 25 a 30 g) y alrededor de 7 g de hidrogel.<sup>68</sup>

#### 2.3.7.4. Agricultura

Una aplicación que está cobrando interés en la actualidad es el empleo de estos polímeros en el campo de la agricultura, para aumentar la capacidad de retención de agua del suelo, aprovechar mejor el agua de lluvia o riego (al perderse menor cantidad de agua por filtración o evaporación de la misma)<sup>50</sup>, reduce el uso de pesticidas, favorece la absorción de nutrientes en solución, ayuda a reducir la frecuencia de riego (y con ello el uso de agua hasta en un 50%) y reduce las pérdidas ocasionadas por la sequía.<sup>25</sup>

Se investiga el uso de hidrogeles para la renovación de ambientes áridos y el desarrollo de hidrogeles que contengan fertilizantes tal como K, P, N y sustancias húmicas, y que puedan ser liberados de manera gradual.<sup>25, 50</sup>

#### 2.3.7.5. Otras aplicaciones

En el tratamiento de aguas residuales<sup>8</sup>. Además los hidrogeles son materiales prometedores en el campo de la hidrometalurgia sobre todo en la purificación de agua debido a su estabilidad química especialmente hidrolítica y térmica. En la eliminación de metales pesados tóxicos, adquieren un gran interés debido a la facilidad con la que se incorporan diferentes grupos quelantes en las redes poliméricas.<sup>18</sup>

En la industria química se utilizan como materiales de separación o intermediarios en la preparación de elásticos o adhesivos.<sup>49</sup> Mientras que en la petroquímica se estudia el uso de hidrogeles para mejorar el proceso de recuperación de petróleo.<sup>43</sup>

Los hidrogeles también se usan para fabricar materiales compuestos con aplicación en la construcción. Este tipo de material se está empleando en las uniones de los bloques de hormigón de los túneles que se encuentran bajo el agua, de forma que

cuando el material se hincha se sellan perfectamente los bloques y se impide la filtración de agua hacia el interior del túnel.<sup>35</sup>

También creó un dispositivo para detectar de la entrada de agua en fibras ópticas y cables de transmisión, utilizando hidrogeles.<sup>34</sup> En tanto que la nieve artificial se prepara hinchando el hidrogel con una cantidad de agua congelándolo "in situ"; la capa de gel congelada se trata para darle un aspecto real.<sup>10</sup>

Recientemente se han utilizado hidrogeles como envases de alimentos<sup>53</sup>, materiales conductores, sensores, materiales de onda de absorción<sup>57</sup>, sellantes o desecantes industriales<sup>7</sup>, en la deshidratación de carbón<sup>36</sup>, etc. Y se buscan nuevas aplicaciones sobre todo en la industria cosmética y de pinturas.<sup>69</sup>



## Capítulo 3. Desarrollo Experimental

### 3.1. Equipo y Reactivos

#### 3.1.1. Equipo

- Reactor sellado para medir temperatura y presión
- Balanza analítica
- Espectrofotómetro de IR por transformada de Fourier "PERKIN ELMER FT-IR, Spectrometer, Spectrum RX I".
- Calorímetro STAR System SW-1100 Marca Mettler Toledo

#### 3.1.2. Reactivos

- N-vinilpirrolidona:  $C_6H_9NO$ , densidad  $1.04g/cm^3$ , pureza de 99%, marca Sigma-Aldrich Chemical Company Inc. Se purifica con destilación al vacío  $T = 120^\circ C$  para eliminar los inhibidores que controlan el proceso de homopolimerización y evitar posible contaminación durante el proceso de síntesis.
- Sal sódica de la carboximetilcelulosa (CMC):  $C_{28}H_{30}Na_8O_{27}$  con una pureza del 99%, marca Sigma- Aldrich Chemical Company Inc.
- N,N'-azobisisobutironitrilo (AIBN). Se recristalizó con etanol para eliminar inhibidores. De Sigma- Aldrich Chemical Company Inc.
- N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA):  $C_7H_{10}N_2O_2$  pureza del 99%, marca Sigma-Aldrich Chemical Company Inc. Se recristalizó con etanol para eliminar inhibidores.

Además se prepararon las siguientes soluciones

- Solución de Cloruro de sodio al 20% p/v
- Solución de Cloruro de calcio al 20% p/v
- Solución de Albumina de huevo al 5% p/v
- Solución amortiguadora de  $pH = 2$  ( $H_3Cit/H_2Cit^-$ )
- Solución amortiguadora de  $pH = 4$  ( $CH_3COOH/CH_3COO^-$ )
- Solución amortiguadora de  $pH = 6$  ( $HCit^{-2}/Cit^{-3}$ )
- Solución amortiguadora de  $pH = 7$  ( $PO_3/PO_4$ )
- Solución amortiguadora de  $pH = 9$  ( $H_3BO_3/H_2BO_3^-$ )
- Solución amortiguadora de  $pH = 10$  ( $NH_3/NH_4$ )
- Solución amortiguadora de  $pH = 14$  ( $H_2O/NaOH$ )

Para mayores especificaciones sobre las propiedades de los reactivos consúltese **Anexo A**. Los cálculos necesarios para preparación de soluciones se encuentran en el **Anexo B**.

## 3.2. Metodología

### 3.2.1. Síntesis de los Hidrogeles

Se sintetizaron hidrogeles modificando la concentración de cada uno de los componentes. La Tabla 2 muestra las cantidades de reactivos utilizadas.

<b>TABLA 2: CONTENIDO DE CADA UNO DE LOS HIDROGELES</b>				
Muestra	PVP	CMC	NN-MBA	AIBN
	(mL)	(g)	(g)	(g)
1	0.9	0.03	0.027	0.0045
2	0.9	0.03	0.054	0.0045
3	0.9	0.03	0.027	0.009
4	0.9	0.06	0.027	0.0045
5	0.9	0.03	0.054	0.009
6	0.9	0.06	0.054	0.0045
7	0.9	0.06	0.027	0.009
8	0.9	0.06	0.054	0.009
9	1.8	0.03	0.027	0.0045
10	1.8	0.03	0.054	0.0045
11	1.8	0.03	0.027	0.009
12	1.8	0.06	0.027	0.0045
13	1.8	0.06	0.027	0.009
14	1.8	0.06	0.054	0.0045
15	1.8	0.03	0.054	0.009

El contenido de cada una de las mezclas (Tabla 2) que se vierte en un vaso de precipitado con 3mL de agua. Se calienta a 80°C y agita a de manera constante hasta formar un gel.

Los geles así obtenidos se continúan calentando ahora a 40°C (para evitar que se peguen), hasta obtener un sólido gelatinoso, el cual se corta y tamiza, para posteriormente seguir secando a temperatura ambiente, con el fin de obtener muestras sólidas.

### 3.2.2. Pruebas del comportamiento de Hinchamiento

Las pruebas para determinar el grado de hidratación o hinchamiento de los hidrogeles se realizaron gravimétricamente, pesando una muestra de hidrogel que se iba hinchando de agua (u otras soluciones acuosas) a intervalos regulares de tiempo.

Para llevar a cabo dichas pruebas se utilizaron agua destilada y soluciones de distintos pH's, así como soluciones de NaCl (20% p/v) CaCl<sub>2</sub> (20% p/v) y albúmina como medios de hinchamiento.

#### 3.2.2.1. Pruebas del comportamiento de Hinchamiento en H<sub>2</sub>O por horas

Se pesa una muestra de hidrogel seca y se sumerge en agua por una hora, transcurrido ese tiempo se extrae la muestra del agua colocándola en papel filtro para retirar el exceso de agua y se pasa nuevamente.

Esta misma muestra se vuelve a sumergir en agua y se repite el procedimiento anterior cada hora, durante 7 h, para posteriormente repetirlo al cumplir las primeras 24h.

Este proceso se repite para cada una de las muestras sintetizadas.

#### 3.2.2.2. Pruebas de comportamiento de Hinchamiento en H<sub>2</sub>O para tiempos mayores a 24 horas

Una muestra de hidrogel seca y previamente pesada se colocó en agua, para posteriormente ir la pesando a intervalos regulares de tiempo, hasta que alcanzó el equilibrio fisicoquímico; es decir, hasta que no se observó variación en la masa con el tiempo (parámetro denominado en la literatura hinchamiento máximo en el equilibrio)<sup>33</sup>. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente (25°C) y entre cada pesada se procuraba quitar el exceso de humedad con papel filtro. El proceso se repitió para todos los hidrogeles sintetizados.

Adicionalmente se evaluó si el proceso de hinchamiento era reversible utilizando las muestras que fueron sumergidas en agua. Las cuales se secaron totalmente; una vez que esto ocurrió se pesaron y volvieron a sumergir en agua y repetir el procedimiento anterior.

### 3.2.2.3. Pruebas de Hinchamiento en distintos pH

Para estas pruebas se utilizaron soluciones de pH= 2, 4, 6, 7, 9, 10 y 14 que se prepararon anteriormente.

Se toman ocho fracciones de la Muestra 1, y se pesan cuidando que sean del mismo peso. Se sumerge uno en cada una de las distintas soluciones de pH. Transcurrida una hora, se sacan las muestras de las soluciones y se les retira el exceso de humedad con un papel filtro, para pesarlas nuevamente. Los pasos anteriores se repiten para cada uno de los hidrogeles sintetizados.

### 3.2.2.4. Pruebas del comportamiento de Hinchamiento en distintas soluciones.

Se pesa una muestra de hidrogel seca y se sumerge en alguna de las soluciones (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Albumina y pH= 4, 7, 10) transcurridas 24 horas la muestra se pesa, no sin antes retirar el exceso de líquido con papel filtro. La muestra se humedecerá nuevamente y pesará periódicamente hasta alcanzar el hinchamiento máximo en el equilibrio.<sup>33</sup>

Dicho procedimiento se repetirá para cada una de las muestras en las distintas soluciones preparadas.

### 3.2.2.5. Pruebas del comportamiento de Hinchamiento modificando la temperatura y la presión.

Se seleccionaron los hidrogeles que presentaron un mejor comportamiento de hinchamiento en cada uno de los medios anteriores y con ellos se realizó la siguiente prueba.

Se pesó una muestra de hidrogel seca y se sumergió en agua, ahora en un reactor totalmente sellado (Figura 4) el cual se calentó hasta alcanzar 50°C de temperatura. Se anotó la presión a dicha temperatura, para posteriormente abrir el reactor y pesar la muestra.

Se repitió la operación para distintas muestras a temperaturas de 50°C, 100°C, 150°C, 200°C y en algunos casos hasta 230°C.



Figura 4. Reactor diseñado para las pruebas de temperatura y presión.

### 3.2.3. Caracterización

#### 3.2.3.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

La caracterización se realizó en un equipo de IR por transformada de Fourier "PERKIN ELMER FT-IR, Spectrometer, Spectrum RX I".

#### 3.2.3.2. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Se realizó en un equipo STAR System SW-1100 Marca Mettler Toledo.

Las especificaciones de cada una de las técnicas de caracterización se encuentran en el **Anexo C**.

## Capítulo 4. Resultados y Análisis

### 4.1. Resultados de la síntesis

La síntesis del hidrogel de PVP-CMC se llevó a cabo mediante la formación de redes semi-interpenetradas (semi-IPN), con *N,N'*-metilénbisacrilamida (NN'-MBA) como entrecruzante y Azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, todo esto en un medio acuoso.

La reacción da lugar a la polimerización de la *N*-vinilpirrolidona, para formar un polímero entrecruzado. A la par de la polimerización se produce una red polimérica, donde las cadenas moléculas de CMC se encuentran retenidas en el enredo macromolecular de la PVP. (Figura 5)

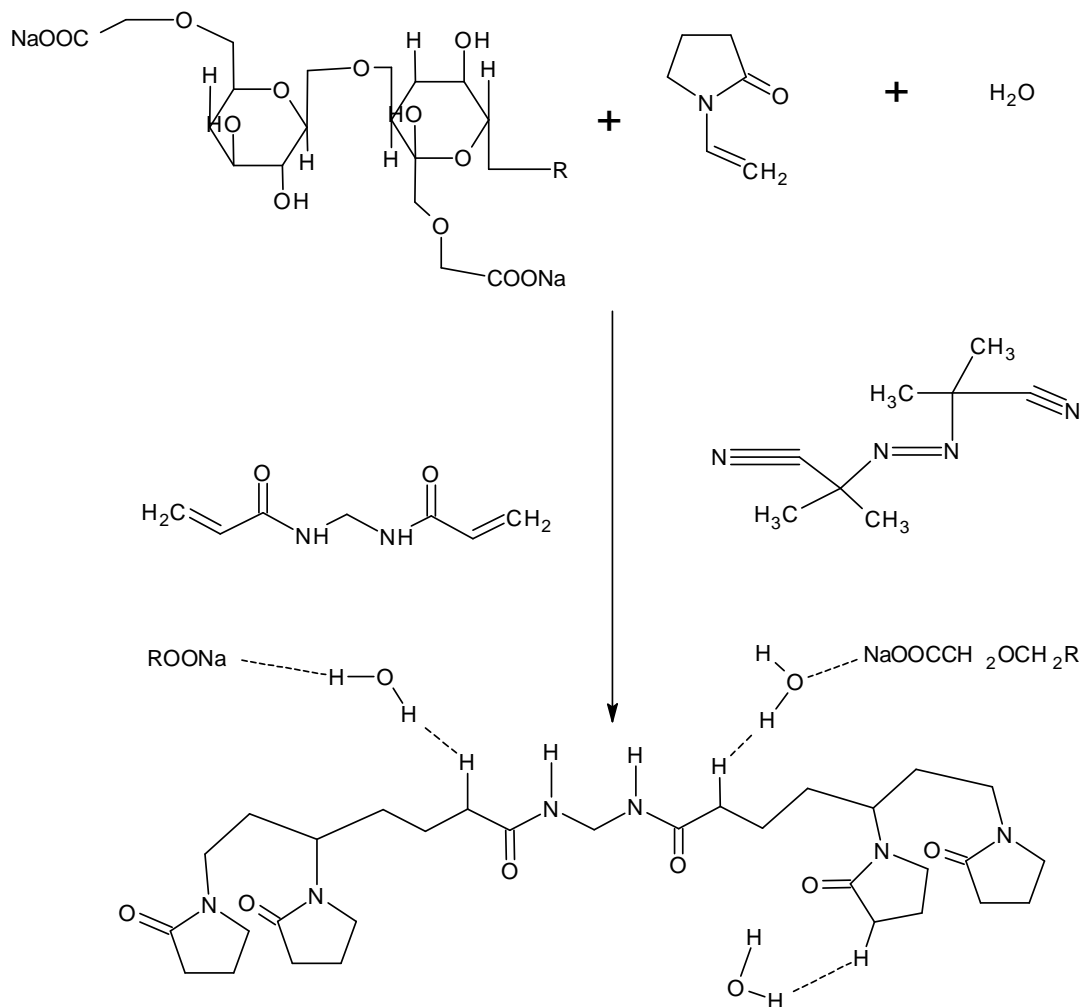


Figura 5. Reacción general de formación de la red semi-IPN de PVP/ CMC



Se sintetizaron 15 muestras de hidrogeles diferentes, en los que se modificaba cada uno de los componentes de la mezcla, para observar si existía alguna variación en sus características. Las cantidades de reactivos utilizadas se seleccionaron así (Tabla 2) debido a pruebas previas, las cuales pueden ser consultadas en el **anexo D**.

En la Figura 6 se muestra cada uno de dichos geles en su forma xerogel es decir en seco.

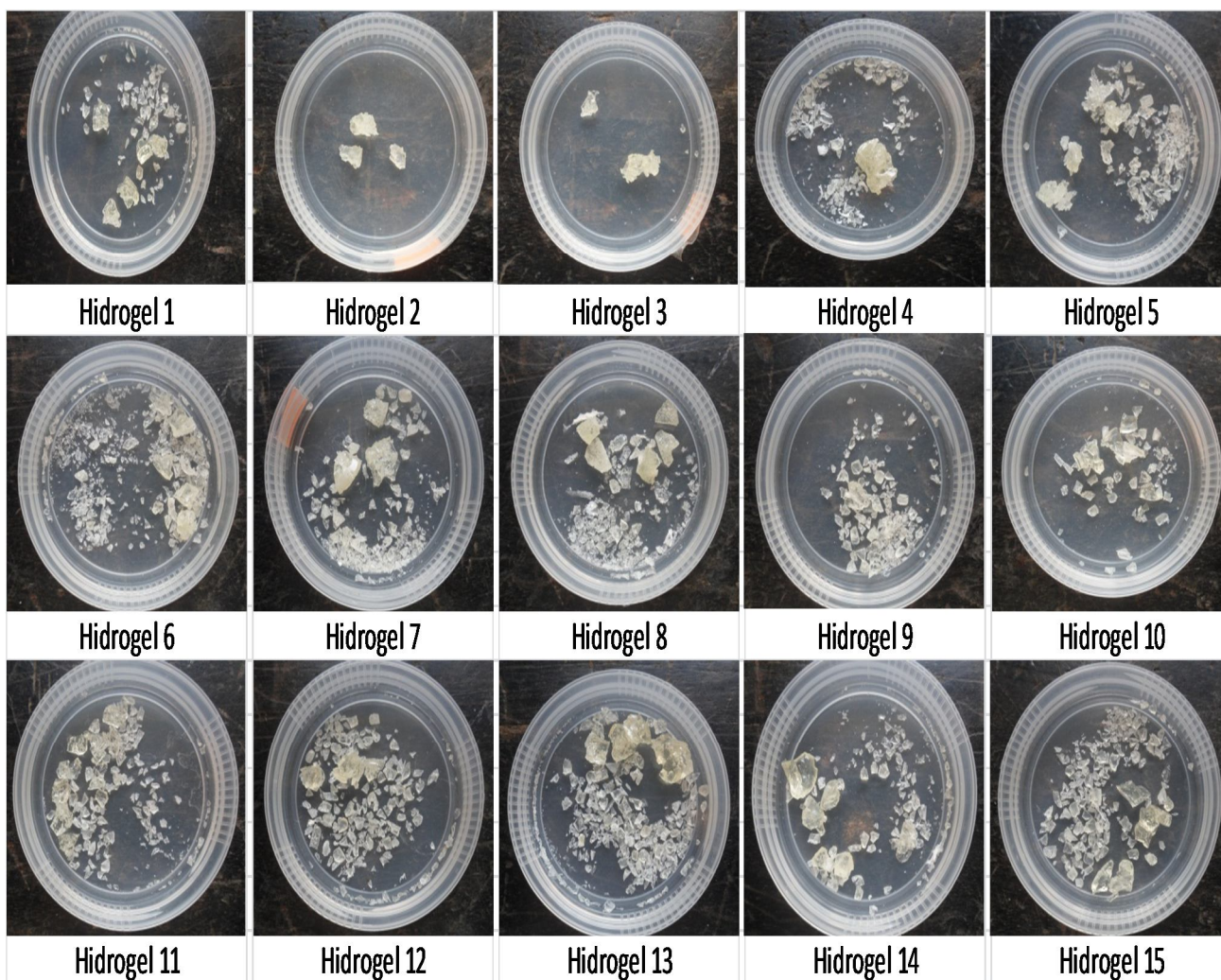


Figura 6. Muestras sintetizadas en su forma xerogel

Las características físicas de los xerogeles son muy parecidas, con diferencias mínimas en su coloración siendo ligeramente más blancas (translúcidas) aquellas con menor contenido de CMC (muestra 1, 2, 3, 5, 9, 10, 11 y 15); los xerogeles restantes (muestra 4, 6, 7, 8, 12, 13 y 14) son amarillos, siendo aún más amarillos aquellos que además de contener mayor cantidad de CMC también tienen más PVP (muestras 12, 13 y 14).

## 4.2. Evaluación del comportamiento de Hinchamiento

Todas las pruebas para determinar el comportamiento de hinchamiento se realizaron por gravimetría, es importante señalar que para obtener resultados precisos es necesario cuidar los tiempos entre cada pesada y tener mucho cuidado de retirar bien el exceso de agua en la superficie de los hidrogel ya que si esto no se realiza adecuadamente, las diferencias en peso se incrementan y con ello el error al calcular los porcentajes de hinchamiento.

### 4.2.1. Resultados de las pruebas de Hinchamiento en H<sub>2</sub>O las primeras 24 h

Debido a que los hidrogeles tienen una gran capacidad de absorción de agua y esta constituye una de sus principales propiedades, se hizo primordial estudiar este comportamiento. Para ello cada uno de los hidrogeles se humedeció en agua y se sometió a un proceso de gravimetría cada hora, obteniéndose los resultados reportados en la Tabla 3.

Sí revisamos los resultados de la Tabla 3 a simple vista se puede observar que el peso del hidrogel va aumentando con forme pasa el tiempo. Sin embargo para confirmarlo se procede a calcular el porcentaje de Hinchamiento, utilizando la Ecuación 1.

$$\%H = \frac{Wh - Wd}{Wd} \times 100 \quad (1)$$

Donde Wh es la masa del hidrogel a un tiempo (húmedo) y Wd la masa del hidrogel seco (xerogel).

Los valores obtenidos de dichos cálculos se reportan en la Tabla 4



Hidrogel.	Tabla 3: PESO EN (g) DE LOS HIDROGELES DESPUES DE HUMEDECERSE EN AGUA CADA HORA														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tiempo (hrs.)															
0	0.0133	0.0135	0.0133	0.0133	0.0135	0.0133	0.0133	0.0134	0.0133	0.0133	0.0132	0.0133	0.0132	0.0137	0.0132
1	0.0870	0.0553	0.1241	0.1467	0.0662	0.0673	0.0868	0.0674	0.0882	0.0664	0.1002	0.0895	0.0862	0.0875	0.0682
2	0.1160	0.0621	0.1535	0.1912	0.0694	0.0688	0.1023	0.0701	0.1189	0.0741	0.1340	0.1190	0.1149	0.0963	0.0821
3	0.1257	0.0632	0.1542	0.2195	0.0714	0.0698	0.1039	0.0721	0.1369	0.0789	0.1515	0.1363	0.1369	0.1020	0.0876
4	0.1315	0.0636	0.1538	0.2394	0.0670	0.0700	0.1043	0.0742	0.1502	0.0824	0.1595	0.1487	0.1511	0.1075	0.0887
5	0.1322	0.0638	0.1538	0.2445	0.0670	0.0707	0.1047	0.0759	0.1568	0.0825	0.1671	0.1530	0.1607	0.1084	0.0930
6	0.1333	0.0644	0.1538	0.2448	0.0670	0.0713	0.1050	0.0791	0.1634	0.0825	0.1680	0.1529	0.1686	0.1054	0.0954
7	0.1340	0.0647	0.1538	0.2445	0.0670	0.0715	0.1055	0.0819	0.1653	0.0832	0.1707	0.1528	0.1726	0.1053	0.0962
24	0.1323	0.0625	0.1538	0.2445	0.0670	0.0659	0.1027	0.0747	0.1507	0.0810	0.1536	0.1342	0.1675	0.1043	0.0870

Hidrogel.	Tabla 4: % DE HINCHAMIENTO DE LOS HIDROGELES DESPUES DE HUMEDECERSE EN AGUA CADA HORA														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tiempo (hrs.)															
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	554.135	309.630	833.083	1003.008	390.370	406.015	552.632	402.985	563.158	399.248	659.091	572.932	553.030	538.686	416.667
2	772.180	360.000	1054.135	1337.594	414.074	417.293	669.173	423.134	793.985	457.143	915.152	794.737	770.455	602.920	521.970
3	845.113	368.148	1059.398	1550.376	428.889	424.812	681.203	438.060	929.323	493.233	1047.727	924.812	937.121	644.526	563.636
4	888.722	371.111	1056.391	1700.000	396.296	426.316	684.211	453.731	1029.323	519.549	1108.333	1018.045	1044.697	684.672	571.970
5	893.985	372.593	1056.391	1738.346	396.296	431.579	687.218	466.418	1078.947	520.301	1165.909	1050.376	1117.424	691.241	604.545
6	902.256	377.037	1056.391	1740.602	396.296	436.090	689.474	490.299	1128.571	520.301	1172.727	1049.624	1177.273	669.343	622.727
7	907.519	379.259	1056.391	1738.346	396.296	437.594	693.233	511.194	1142.857	525.564	1193.182	1048.872	1207.576	668.613	628.788
24	894.737	362.963	1056.391	1738.346	396.296	395.489	672.180	457.463	1033.083	509.023	1063.636	909.023	1168.939	661.314	559.091

Gráfico 1

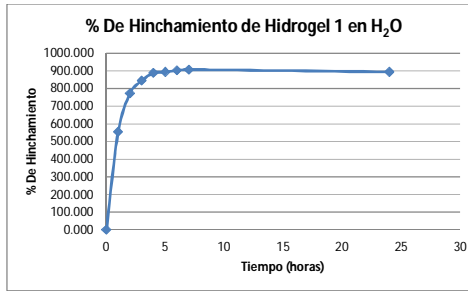


Gráfico 2

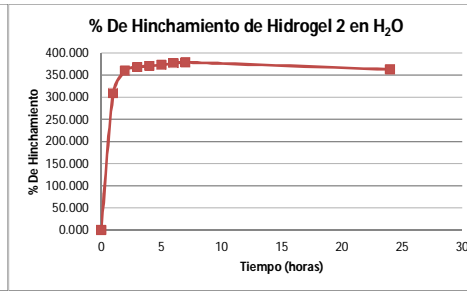


Gráfico 3

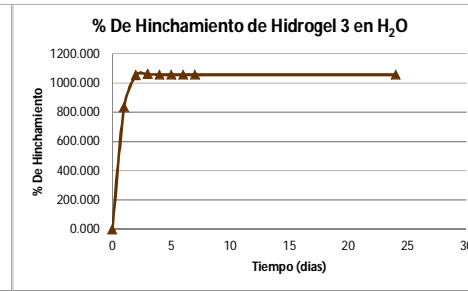


Gráfico 4

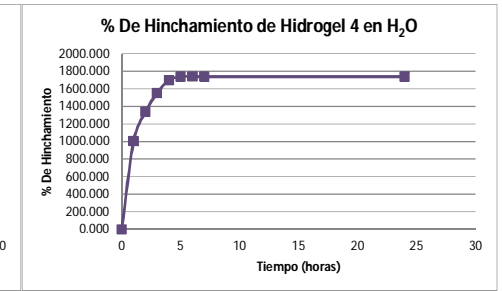


Gráfico 5

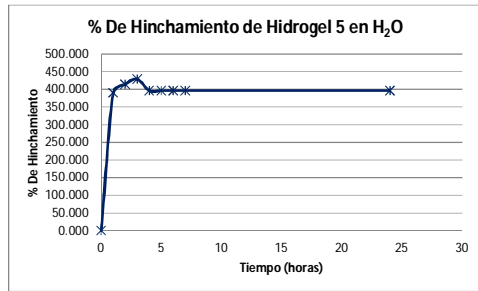


Gráfico 6

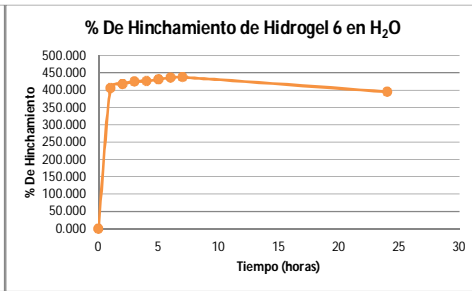


Gráfico 7

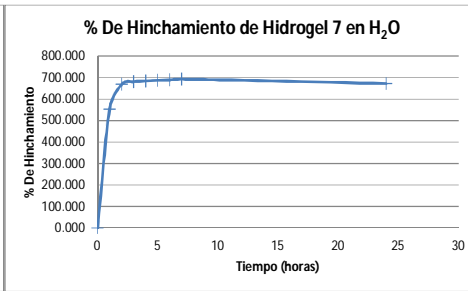


Gráfico 8

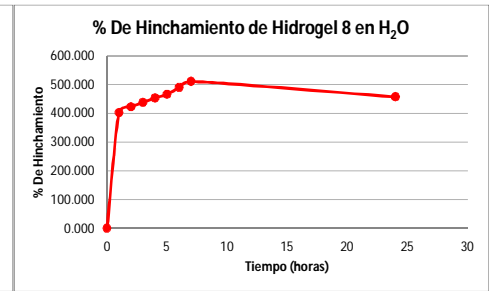


Gráfico 9

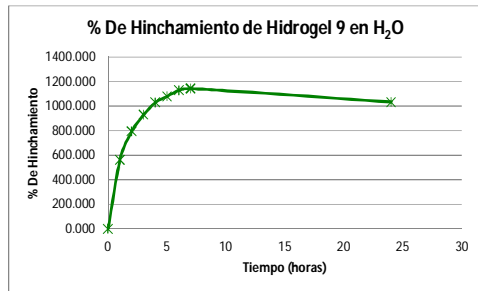


Gráfico 10

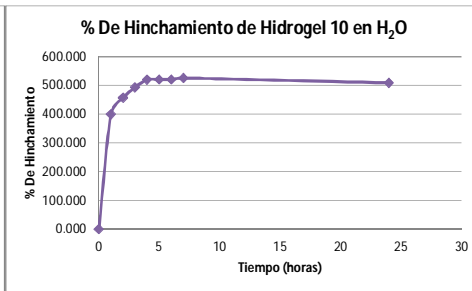


Gráfico 11

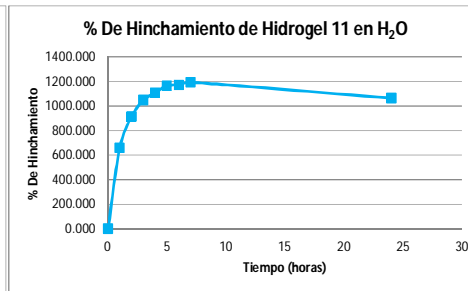


Gráfico 12

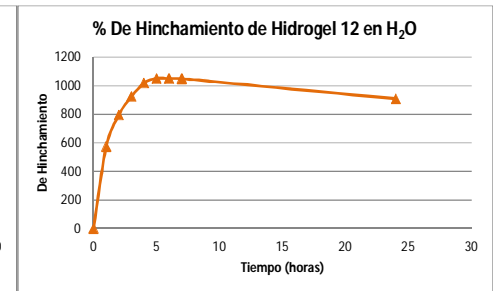


Gráfico 13

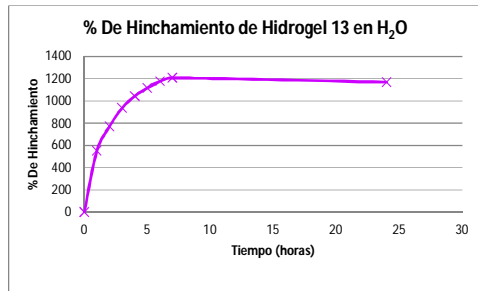


Gráfico 14

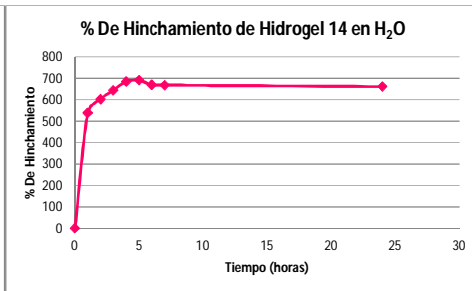
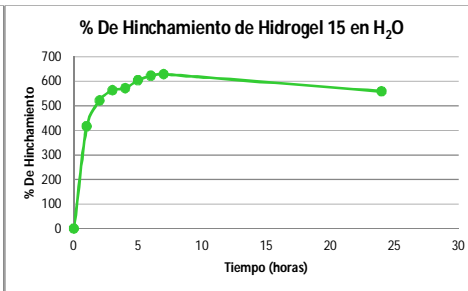


Gráfico 15



A partir de los datos de la Tabla 4 se trazó el gráfico de porcentaje de hinchamiento con respecto al tiempo para cada uno de los hidrogeles (Gráfico 1-15). Esto con el fin de observar como es el proceso de hinchamiento para cada caso y determinar si se obtuvieron buenos resultados en la absorción en agua.

De acuerdo con los Gráficos 1 al 15 es el Hidrogel 2 el que presenta menores porcentajes de hinchamiento y aun así absorbe un 309.63%, de agua, esto solo en la primera hora sometido a humedad, el valor se incrementa un poco más en las siguientes 7 h hasta alcanzar un 379.25%. Los demás hidrogeles presentan mejores porcentajes de hinchamiento, destacando los hidrogeles 3, 4, 9, 11 y 13 cuyos valores de porcentaje de hinchamiento superan los 1000% a lo largo de las primeras 24 h. Esto último se debe a que dichos hidrogeles que poseen menor cantidad de entrecruzante, por lo tanto tienen mayor cantidad de espacio en la red polimérica para que entre el agua.

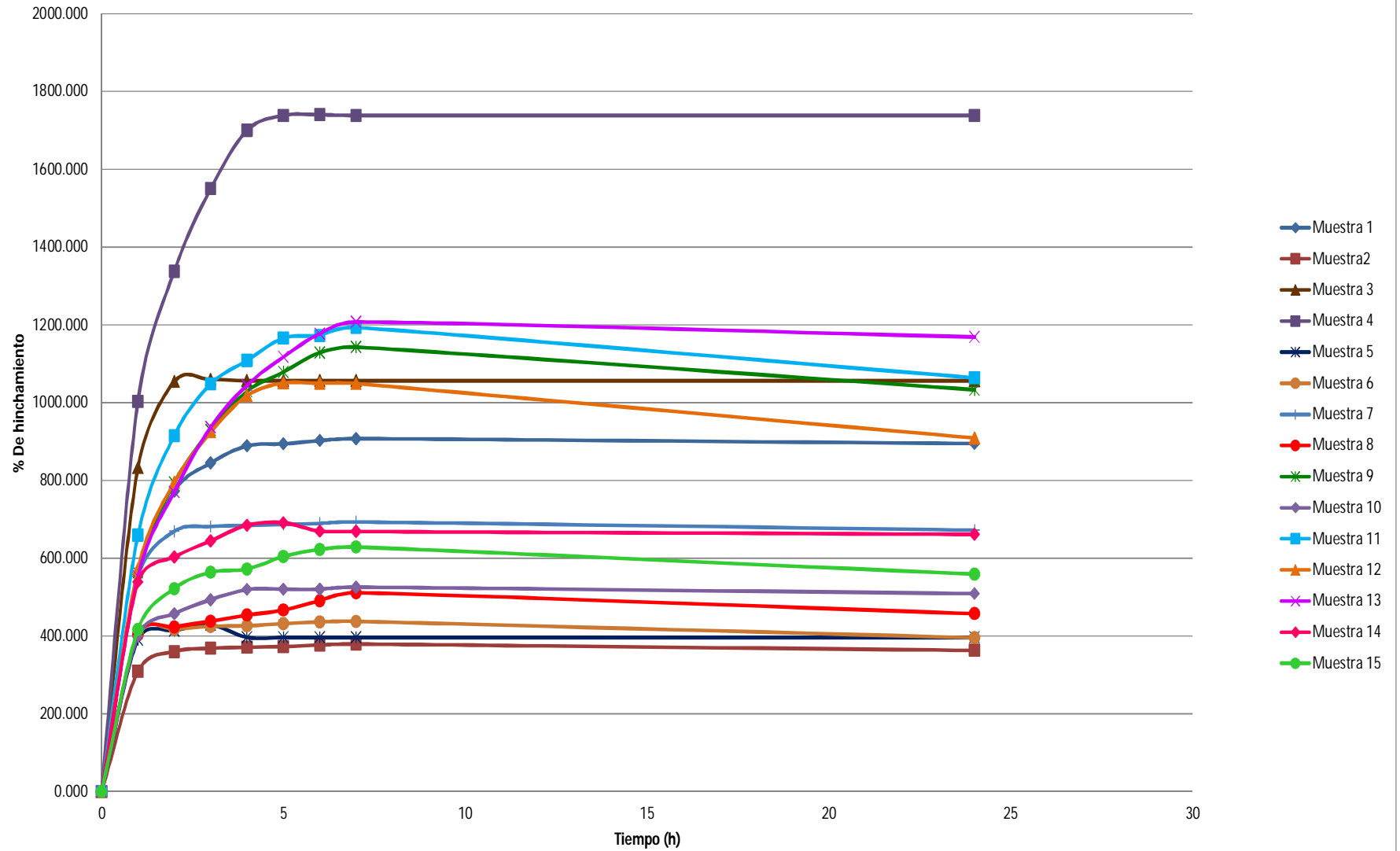
Nótese que en los gráficos %de Hinchamiento con respecto al tiempo (Gráficos 1-15) para cada hidrogel el comportamiento de hinchamiento es el mismo, es decir, el porcentaje de hinchamiento va aumentando con respecto al tiempo, esto las primeras 7 h y presentan una ligera disminución al cumplir 24 h en agua.

Se considera que los hidrogeles sintetizados en este trabajo presentan buenos porcentajes de hinchamiento, ya que según datos reportados para hidrogeles de PVP-CMC en una síntesis similar a la realizada en este trabajo pero bajo atmosfera inerte, se obtienen porcentajes de hinchamiento que van del 90 – 100%.<sup>55</sup> Mientras que en otra síntesis en la que se utilizan rayos  $\gamma$  para polimerizar la mezcla PVP-CMC se reportan porcentajes de hinchamiento cercanos a los 800%.<sup>60</sup> Adicionalmente a estas se encuentran otras síntesis de hidrogeles de PVP con resultados de hinchamiento que van desde 200% hasta 3000% sintetizados con radiación  $\gamma$ , atmosfera inerte o que implican hasta 18h de reacción<sup>2,23,26,18</sup>.

Con todo lo anterior podemos afirmar que el método de síntesis utilizado en este trabajo para obtener hidrogeles de PVP-CMC es un método efectivo para dicho fin, si consideramos que es relativamente sencillo y de fácil ascenso ya que no requiere de equipos especializados ni condiciones de reacción extremas, lo que hace que se reduzcan costos.

Adicionalmente se trazó el Gráfico 16 donde se incluyen los resultados de porcentaje de Hinchamiento a lo largo del tiempo (las primeras 24 h) para todos los hidrogeles sintetizados, con el fin de comparar cuales son los hidrogeles con mayor absorción de agua.

Gráfico 16: % De hinchamiento vs tiempo primeras 24 h



Se observa claramente como la concentración de cada uno de los reactivos si modifica el comportamiento de hinchamiento. Si se revisa la Tabla 2 de contenido, se puede notar que presentan mejor comportamiento de hinchamiento los hidrogeles con menor contenido de entrecruzante N,N-MBA (hidrogeles 1, 3, 4, 7, 9, 11 y 13). Esto como se mencionó anteriormente se debe a que al haber mayor cantidad de entrecruzamientos en la red polimérica existen menos espacios para que el agua entre, limitando así el proceso de hinchamiento.

En cuanto a las características físicas de cada hidrogel estas también se ven modificadas después de haber sido sometidos a un procedimiento de hinchamiento en agua (Figura 7).

Los hidrogeles que poseen en su composición mayor cantidad de entrecruzante son hidrogeles más duros, pero a la vez más frágiles, ya que al momento de manejarlos se fragmentan. Esto también es debido a los entrecruzamientos dentro de la red polimérica, al presentarse en mayor cantidad hacen que la red polimérica disminuya su movilidad lo que se traduce en una red mucho más rígida.

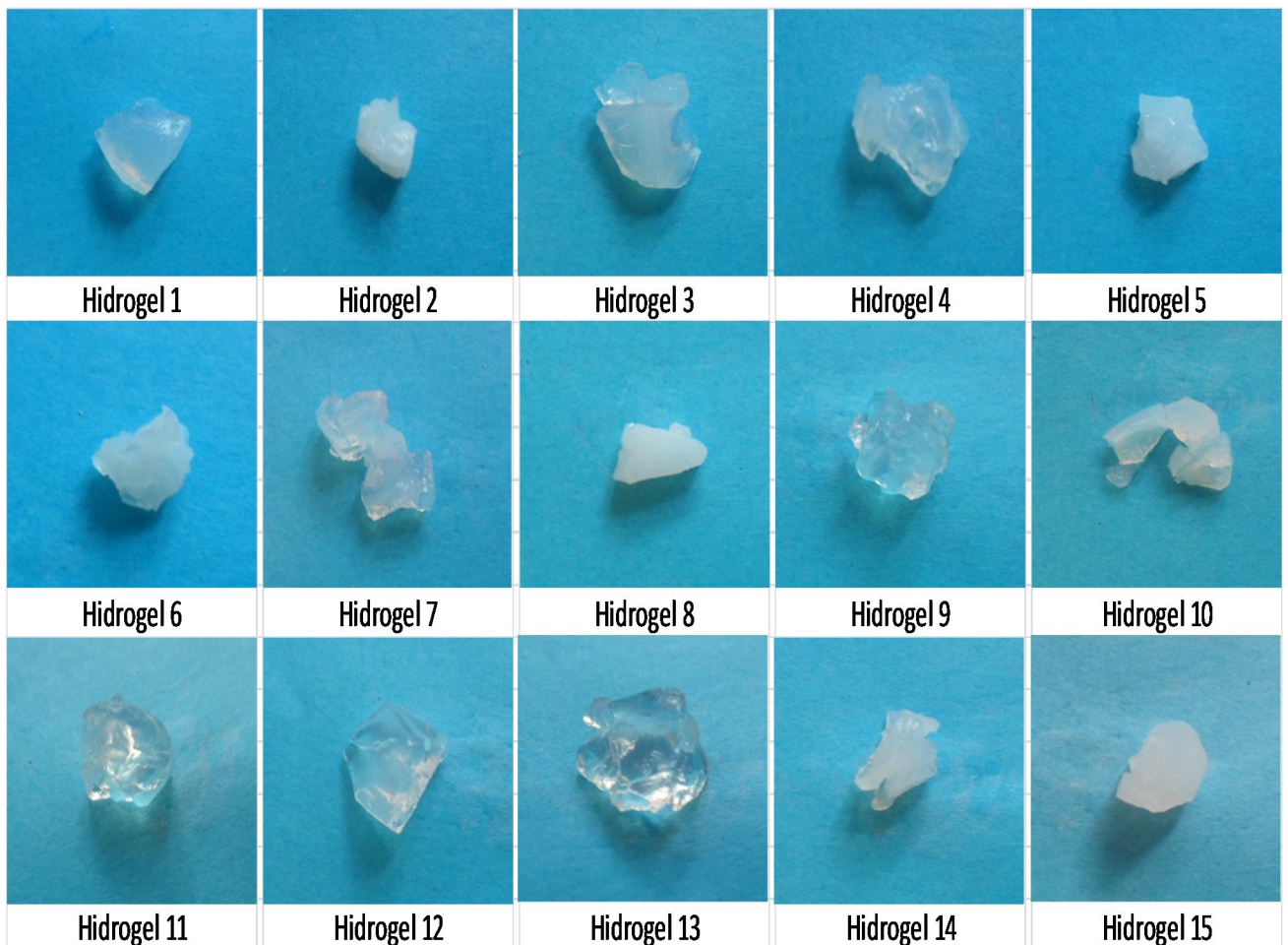


Figura 7. Hidrogeles después de 24 h de humedecerse en agua

En la Figura 7 es notable el color que poseen cada uno de los hidrogeles, nuevamente influenciado mayormente por su contenido de entrecruzante N,N-MBA. Los hidrogeles más blancos son aquellos que poseen mayor contenido de este (hidrogel 2, 5, 6, 8, 10, 14 y 15). Mientras que los hidrogeles que son totalmente translucidos son aquellos que poseen menor cantidad de entrecruzante y mayor cantidad de Polivinilpirrolidona (hidrogeles 9, 13, 11 y 12) lo que nos indicaría que la carboximetilcelulosa (CMC) no está influyendo de manera significativa en la apariencia de los hidrogeles.

Los hidrogeles que tienen menor cantidad de entrecruzante (N,N-MBA), son geles mucho más suaves y fáciles de manipular, sobre todo aquellos que además poseen menos cantidad de carboximetilcelulosa (hidrogeles 1, 3, 9 y 11), estos se mantienen enteros y no se rompen con tanta facilidad. Se cree que este hecho se debe a que además de contener menos entrecruzamientos debidos al N,N- MBA el que tengan menor cantidad CMC también disminuye las interacciones de tipo H-H favoreciendo la movilidad de las cadenas, lo que se traduce en geles flexibles que como se mencionó no se fragmentan con facilidad.

Para complementar toda la información anterior en la Figura 8 se tiene un comparativo de cada uno de los hidrogeles en su forma xerogel e hinchada, el objetivo principal de agregar dicho comparativo es observar cómo se modifican las características de las muestras después de ser sometidas a humedad.

Como se aprecia en la Figura 8 las muestras en su forma xerogeles o secas son pequeños cristales duros y ligeramente amarillos, que una vez que se humedecen se tornan solidos blandos (gelatinosos) blancos o translucidos.

Con los cálculos de porcentaje de hinchamiento se determinó cuantitativamente que cantidad de agua absorben los hidrogeles en sus primeras horas de humedad, este hecho se confirma al observar la Figura 8, en la que la diferencia más importante entre las muestras secas y húmedas es el aumento de tamaño que presentan los hidrogeles después de ser sometidas a humedad. En dicha imagen es muy evidente que los hidrogeles sintetizados aumentan su tamaño al humedecerse, lo que indica que sí están absorbiendo grandes cantidades de líquido como se planteaba con los cálculos de porcentaje de hinchamiento.



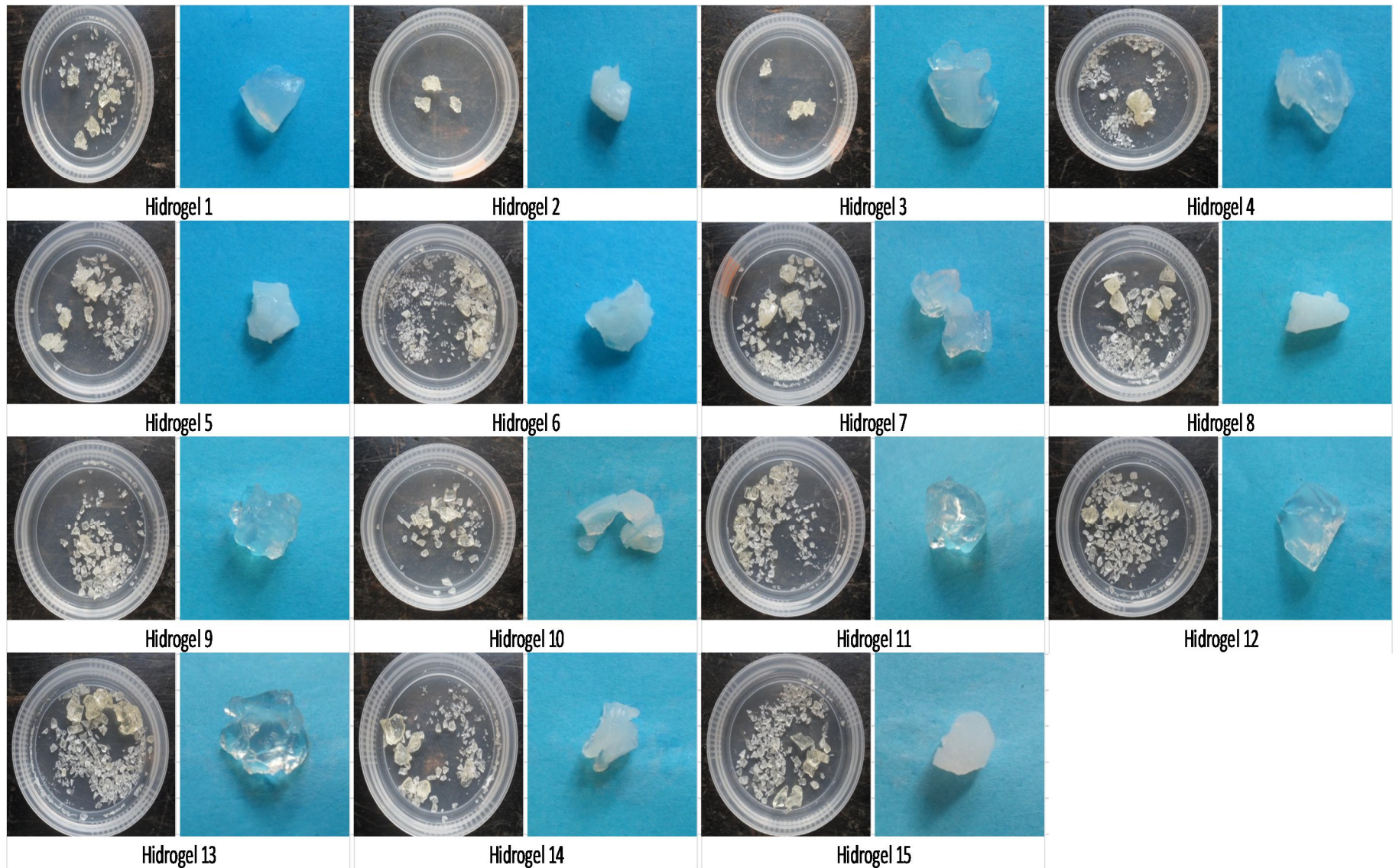


Figura 8. Comparativo de las muestras de hidrogel secas y una húmedas

#### 4.2.2. Resultados de las pruebas de hinchamiento en H<sub>2</sub>O para tiempos superiores a 24 h.

Con el fin de determinar el tiempo en el que los hidrogeles sintetizados alcanzan el equilibrio en el hinchamiento; es decir hasta que no se observe variación de la masa con el tiempo (parámetro denominado en la literatura hinchamiento máximo en el equilibrio)<sup>33</sup> se realizaron pruebas de hinchamiento en H<sub>2</sub>O destilada gravimétricamente, pesando cada hidrogel que se iba hinchando de dicha agua a intervalos regulares de tiempo, hasta que alcanzo dicho equilibrio. Los resultados de la prueba se encuentran en la Tabla 5.

Una vez que se obtuvieron estos resultados se repitió el procedimiento anterior y se calculó el porcentaje de hinchamiento para cada una de las muestras en cada intervalo de tiempo. Para ello utilizamos nuevamente la Ecuación 1; la Tabla 6 contiene los resultados obtenidos de dichos cálculos.

Para observar como es el comportamiento de hinchamiento y en qué tiempo se alcanza el hinchamiento máximo de equilibrio se trazaron los gráficos porcentaje de hinchamiento contra el tiempo para cada uno de los hidrogeles (Gráfico 17-31).



Hidrogel	Tabla 5: PESO (g) DE LOS HIDROGELES DESPUES DE HUMEDECERSE EN AGUA POR DÍAS														
	1.0000	2.0000	3.0000	4.0000	5.0000	6.0000	7.0000	8.0000	9.0000	10.0000	11.0000	12.0000	13.0000	14.0000	15.0000
0.0000	0.0192	0.0192	0.0186	0.0185	0.0193	0.0185	0.0186	0.0189	0.0191	0.0187	0.0187	0.0187	0.0194	0.0189	0.0191
1.0000	0.1479	0.0558	0.2103	0.1290	0.0873	0.0868	0.2326	0.1023	0.1827	0.0880	0.2189	0.2041	0.1567	0.0614	0.1185
2.0000	0.1400	0.0544	0.1863	0.1179	0.0858	0.0831	0.2341	0.0867	0.1877	0.0818	0.2099	0.1991	0.1519	0.0704	0.1152
5.0000	0.1414	0.0527	0.1868	0.1155	0.0847	0.0831	0.2327	0.0894	0.1761	0.0756	0.1989	0.1928	0.1403	0.0704	0.1114
7.0000	0.1239	0.0449	0.1852	0.1008	0.0828	0.0831	0.1774	0.0869	0.1469	0.0713	0.1941	0.1837	0.1424	0.0673	0.1124
14.0000	0.1453	0.0621	0.1883	0.1151	0.0818	0.0960	0.2250	0.0822	0.1784	0.0845	0.1790	0.1780	0.1645	0.0785	0.1094
21.0000	0.1390	0.0615	0.1757	0.1124	0.0812	0.0954	0.2211	0.0829	0.1786	0.0859	0.1788	0.1755	0.1644	0.0785	0.1089
28.0000	0.1390	0.0608	0.1713	0.1087	0.0805	0.0954	0.2113	0.0793	0.1772	0.0853	0.1753	0.1758	0.1684	0.0785	0.1096
35.0000	0.1390	0.0605	0.1694	0.1086	0.0805	0.0951	0.1991	0.0787	0.1756	0.0853	0.1664	0.1758	0.1685	0.0777	0.1073
42.0000	0.1346	0.0605	0.1694	0.1086	0.0805	0.0951	0.1991	0.0787	0.1720	0.0853	0.1664	0.1758	0.1683	0.0777	0.1073
50.0000	0.1346	0.0605	0.1694	0.1086	0.0805	0.0951	0.1990	0.0787	0.1720	0.0853	0.1664	0.1758	0.1684	0.0778	0.1073

Hidrogel	Tabla 6: % DE HINCHAMIENTO DE LOS HIDROGELES DESPUES DE HUMEDECERSE EN AGUA POR DÍAS														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	670.313	190.625	1030.645	597.297	352.332	369.189	1150.538	441.270	856.545	370.588	1070.588	991.444	707.732	224.868	520.419
2	629.167	183.333	901.613	537.297	344.560	349.189	1158.602	358.730	882.723	337.433	1022.460	964.706	682.990	272.487	503.141
5	636.458	174.479	904.301	524.324	338.860	349.189	1151.075	373.016	821.990	304.278	963.636	931.016	623.196	272.487	483.246
14	656.771	223.438	912.366	522.162	323.834	418.919	1109.677	334.921	834.031	351.872	857.219	851.872	747.938	315.344	472.775
21	623.958	220.313	844.624	507.568	320.725	415.676	1088.710	338.624	835.079	359.358	856.150	838.503	747.423	315.344	470.157
28	623.958	216.667	820.968	487.568	317.098	415.676	1036.022	319.577	827.749	356.150	837.433	840.107	768.041	315.344	473.822
35	623.958	215.104	810.753	487.027	317.098	414.054	970.430	316.402	819.372	356.150	789.840	840.107	768.557	311.111	461.780
42	601.042	215.104	810.753	487.027	317.098	414.054	970.430	316.402	800.524	356.150	789.840	840.107	767.526	311.111	461.780
50	601.042	215.104	810.753	487.027	317.098	414.054	969.892	316.402	800.524	356.150	789.840	840.107	768.041	311.640	461.780

Gráfico 17

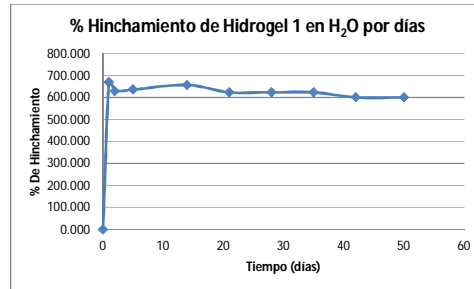


Gráfico 18

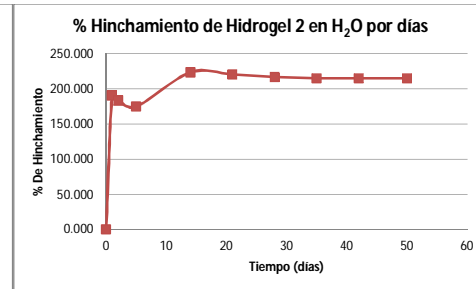


Gráfico 19

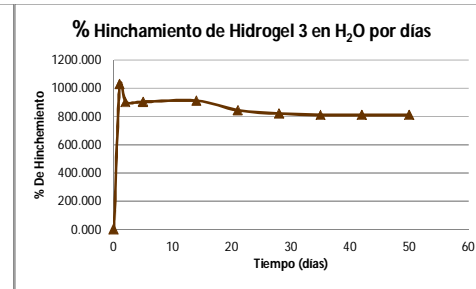


Gráfico 20

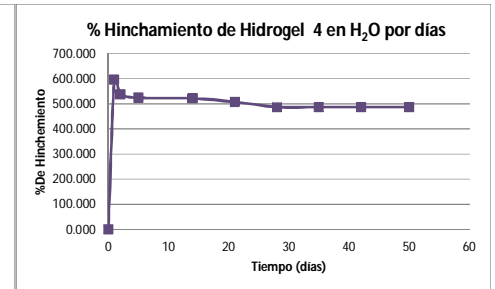


Gráfico 21

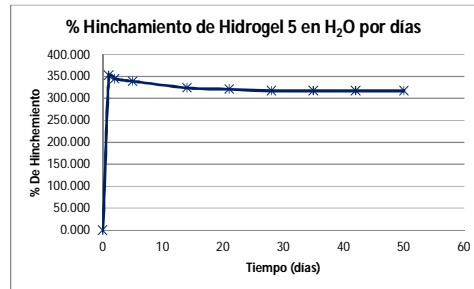


Gráfico 22

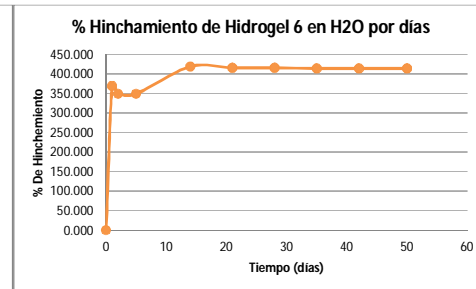


Gráfico 23

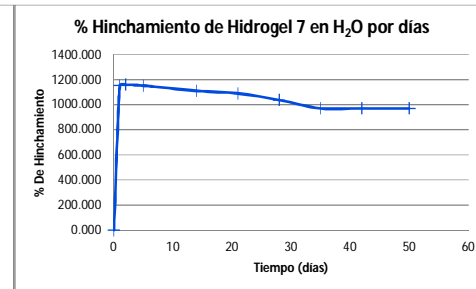


Gráfico 24

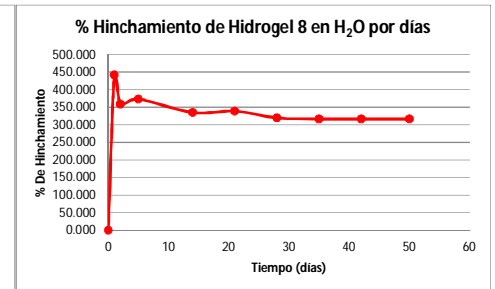


Gráfico 25

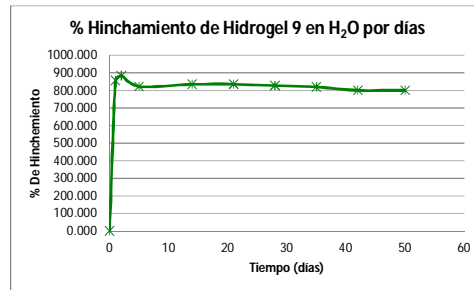


Gráfico 26

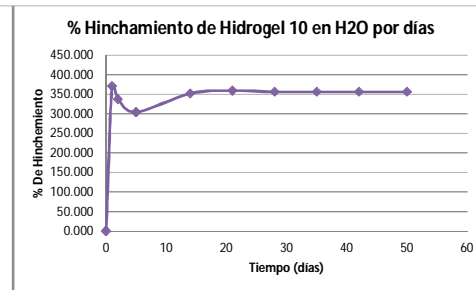


Gráfico 27

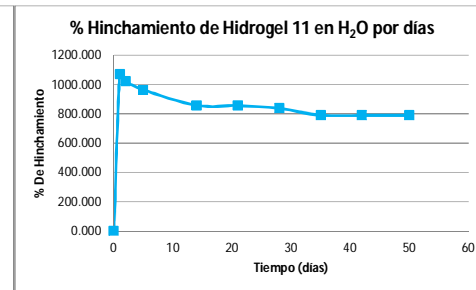


Gráfico 28

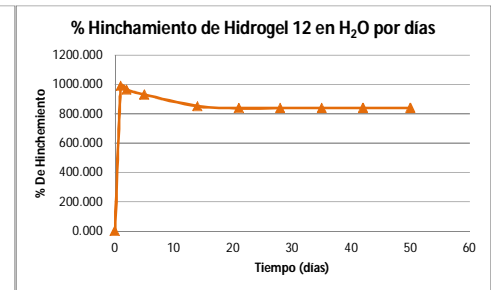


Gráfico 29

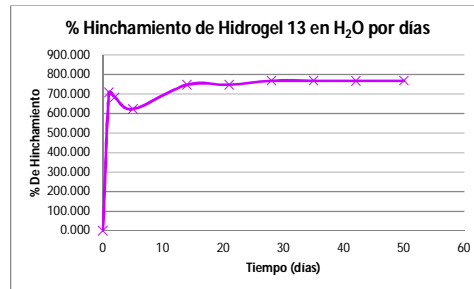


Gráfico 30

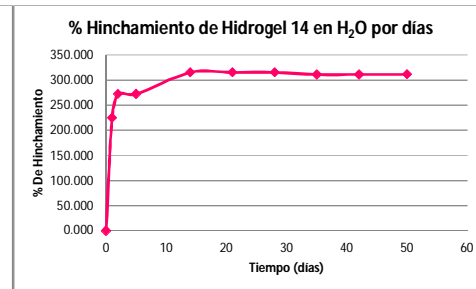
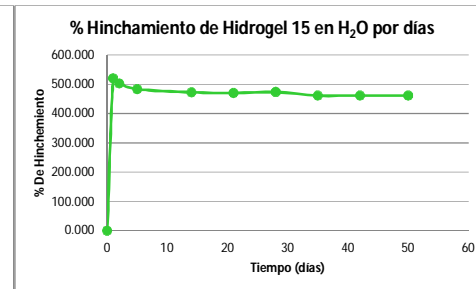


Gráfico 31



Si bien no en todos los casos es posible determinar el hinchamiento máximo de equilibrio se puede afirmar que en la mayoría de los casos es en el día 14 cuando el porcentaje de hinchamiento comienza a estabilizarse.

Al igual que en la pruebas de hinchamiento anterior los hidrogeles 2, 5, 6, 8, 10, 14 y 15 que son los que poseen mayor contenido de entrecruzante (NN-MBA) se hinchan en menor porcentaje, sin embargo para estas muestras es mucho más fácil alcanzar el hinchamiento máximo de equilibrio, es decir que no se observe variación de la masa con respecto al tiempo; si revisamos la Tabla 5 que incluye los pesos obtenidos por las pruebas de gravimetría, podemos notar que para el caso de estas muestras, es a partir del día 14 que comienzan a estabilizarse y después de 21 días de humedecerlos que la variación de masa es mínima (ocurre hasta la cuarta cifra significativa), lo que indica que dicho peso se mantiene estable, y con ello el porcentaje de hinchamiento. Podemos afirmar que las muestras con mayor contenido de entrecruzante alcanzan su hinchamiento máximo en el equilibrio en 21 días.

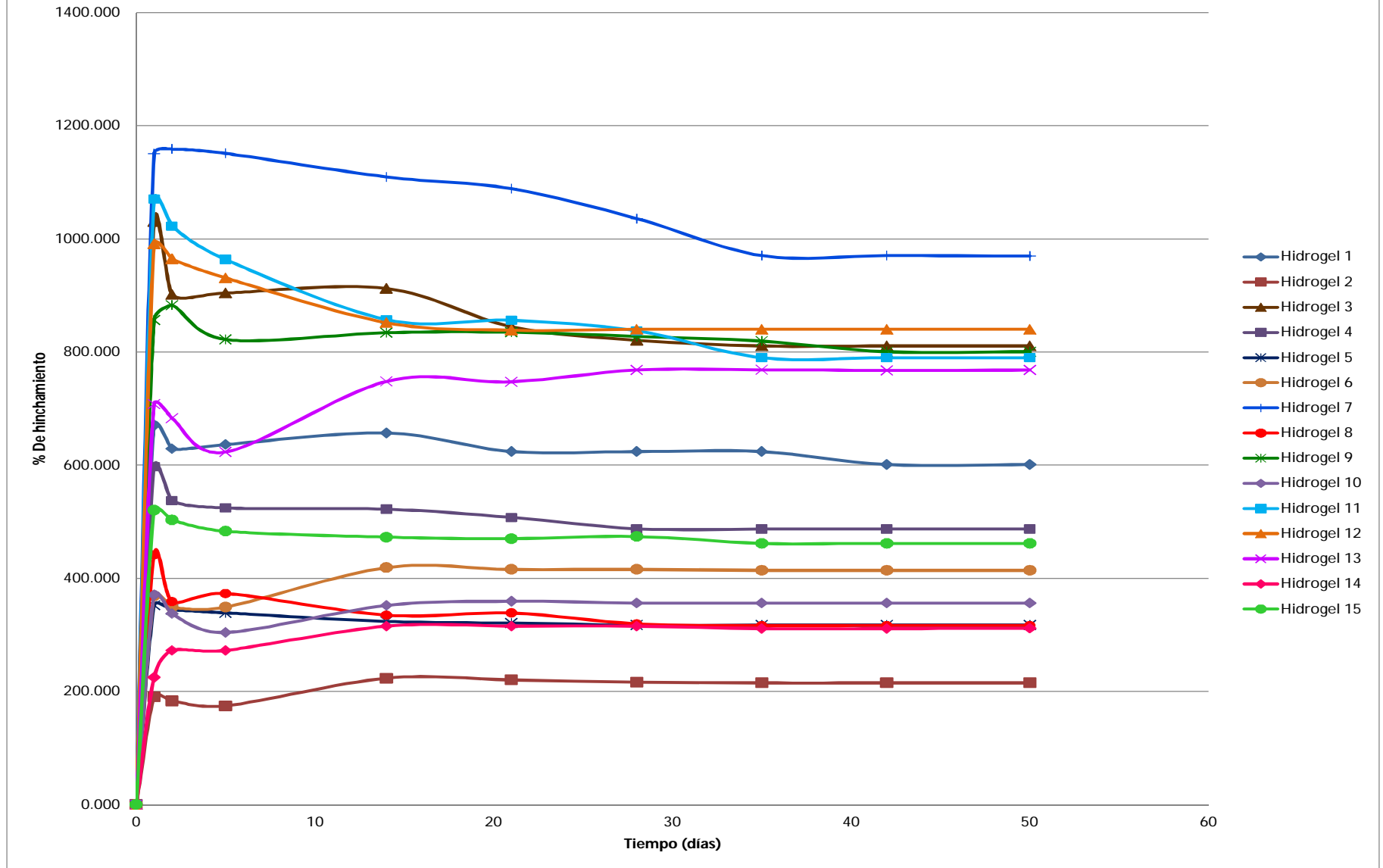
En caso de las muestras de hidrogel 1, 3, 4, 7, 9, 11, 12 y 13 con menor contenido de entrecruzante estas se hinchan en mayor proporción, pero tardan más tiempo en alcanzar el hinchamiento máximo de equilibrio; si bien podemos decir que a partir del día 14 comienzan a estabilizarse, estas vuelven sufrir un cambio considerable en su masa después de estar sometidas a 35 días de humedad, lo que modifica su porcentaje de hinchamiento de manera considerable. La mayoría de estas muestras alcanza su máximo de hinchamiento en el equilibrio después de 35 días en agua.

Se cree que lo anterior se debe nuevamente al hecho de que las muestras que poseen menor cantidad de entrecruzante tienen más espacio en la red polimérica para que entre mayor cantidad de agua y, al absorber mayor cantidad de agua, se hace más lento el proceso de alcanzar el equilibrio.

Además de esto si consideramos ahora a los hidrogeles con mayor contenido de entrecruzante como redes más rígidas, que dificultan la entrada y salida de agua de ellas, sería otro posible fenómeno que favorezca el hecho de que dichos hidrogeles estabilizan su hinchamiento en menor tiempo.

Para comparar el comportamiento de hinchamiento de todos los hidrogeles se trazó el grafico 32, esto para tiempos superiores a las 24 h.

Gráfico 32. Comportamiento de hinchamiento para tiempos mayores a 24 h



En el gráfico 32 es posible observar que los hidrogeles (1, 3, 7, 9, 11, 12 y 13) que contienen menos cantidad de entrecruzante absorben mayor cantidad de agua con porcentajes de hinchamiento superiores al 600%. Además de esto en este gráfico se aprecia que dichos hidrogeles tienen un comportamiento más inestable, es decir tardan más tiempo en estabilizar sus porcentajes de hinchamiento; si observamos la forma de las gráficas para estos hidrogeles se puede ver como a lo largo del tiempo el porcentaje de hinchamiento presenta más variaciones y para que este se estabilice se requiere más tiempo, a diferencia de los hidrogeles que absorben agua en menor proporción.

Los hidrogeles con mayor contenido de entrecruzante (2, 5, 6, 8, 10, 14 y 15) se hinchan en menor proporción, es decir, absorben cantidades menores de agua, pero presentan un comportamiento más estable, sus porcentajes de hinchamiento casi no se modifican con el tiempo y alcanzan dicha estabilidad (hinchamiento máximo en el equilibrio) en un menor tiempo.

Por otro lado si comparamos los resultados del Gráfico 16 con el 32, se observa que es en las primeras horas de humedad cuando los hidrogeles alcanzan los valores de hinchamiento más altos es decir, es en las primeras horas cuando absorben mayor cantidad de agua, para después estabilizarse.

#### 4.2.1.1. Pruebas para determinar si el proceso de Hinchamiento es reversible

Una ventaja que poseen los hidrogeles es que para la mayoría de ellos el proceso de absorción de agua es reversible, esto dependiendo las condiciones a las que el material es sometido.<sup>14</sup>

Para determinar si el proceso de absorción de agua en los hidrogeles sintetizados en este trabajo es reversible, se tomaron muestras de los hidrogeles utilizados para las pruebas anteriores (Hinchamiento en H<sub>2</sub>O para tiempos superiores a 24 h) y se secaron a temperatura ambiente por aproximadamente una semana, asegurándose de que estuvieran en su forma xerogel nuevamente. Una vez secos se procedió a repetir los pasos del apartado anterior, humedeciendo las muestras y pesándolas periódicamente, los resultados de este proceso están en la Tabla 7.

A partir de los valores de la Tabla 7, se calculó el porcentaje de hinchamiento utilizando nuevamente Ecuación 1, la Tabla 8 contiene los resultados de dichos cálculos.

Hidrogel	Tabla 7 : PESO DE LOS HIDROGELES (g) DESPUÉS DE SER SOMETIDOS A UN SEGUNDO CICLO DE HINCHAMIENTO														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	0.0121	0.0099	0.0095	0.0077	0.0101	0.0110	0.0108	0.0070	0.0095	0.0101	0.0173	0.0179	0.0174	0.0177	0.0171
1	0.1979	0.0505	0.1498	0.0917	0.0733	0.0692	0.1319	0.0562	0.1526	0.0778	0.2384	0.1619	0.165	0.1067	0.1168
2	0.1888	0.0505	0.1495	0.0917	0.0733	0.0706	0.1321	0.0566	0.1516	0.0744	0.2226	0.151	0.1586	0.1031	0.1156
5	0.1863	0.0500	0.1495	0.0917	0.0733	0.0706	0.1321	0.0567	0.1516	0.0744	0.2223	0.151	0.1566	0.1032	0.1112
7	0.1863	0.0500	0.1495	0.0917	0.0733	0.0707	0.1321	0.0567	0.1515	0.0742	0.2222	0.1489	0.1553	0.1024	0.1094
14	0.1863	0.0500	0.1478	0.0917	0.0722	0.0707	0.1301	0.0567	0.1514	0.0742	0.2222	0.1475	0.1518	0.1001	0.1092
21	0.1863	0.0500	0.1478	0.0917	0.0722	0.0707	0.1301	0.0567	0.1514	0.0742	0.2222	0.1475	0.1494	0.0979	0.1089

Hidrogel	Tabla 8 : %DE HINCHAMIENTO DESPUÉS DE SER SOMETIDOS A UN SEGUNDO CICLO DE HUMEDAD EN AGUA														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	1535.537	410.101	1476.842	1090.909	625.743	529.091	1121.296	702.857	1506.316	670.297	1278.03	804.469	848.276	502.825	583.041
2	1460.331	410.101	1473.684	1090.909	625.743	541.818	1123.148	708.571	1495.789	636.634	1186.71	743.575	811.494	482.486	576.023
5	1439.669	405.051	1473.684	1090.909	625.743	541.818	1123.148	710.000	1495.789	636.634	1184.97	743.575	800.000	483.051	550.292
7	1439.669	405.051	1473.684	1090.909	625.743	542.727	1123.148	710.000	1494.737	634.653	1184.39	731.844	792.529	478.531	539.766
14	1439.669	405.051	1455.789	1090.909	614.851	542.727	1104.630	710.000	1493.684	634.653	1184.39	724.022	772.414	465.537	538.596
21	1439.669	405.051	1455.789	1090.909	614.851	542.727	1104.630	710.000	1493.684	634.653	1184.39	724.022	758.621	453.107	536.842

Con los resultados obtenidos al calcular el porcentaje de hinchamiento (Tabla 8) y la observación de que todos los hidrogeles tienen la capacidad de volver a hincharse al ponerse en contacto con agua comprobamos en primera instancia que estos son materiales cuyo proceso de absorción de agua es totalmente reversible.

Para esta prueba también se trazaron los Gráficos porcentaje de hinchamiento con respecto del tiempo (Gráficos 33 al 47). Al trazar los gráficos se hizo evidente que los hidrogeles absorben mayor cantidad de agua en su segundo ciclo de humedad, además si comparamos estos Gráficos (33 al 42) con los correspondientes al primer ciclo de hinchamiento (Gráficos 17 al 31) se aprecia que los hidrogeles que reutilizados alcanzan más rápidamente su hinchamiento máximo en el equilibrio y muestran mayor estabilidad que la primera vez que son sumergidos en agua.

De acuerdo con los datos de la Tabla 7, todos los hidrogeles puestos nuevamente en agua mantienen un peso constante después de 2 días de permanecer en humedad.

Comparando los datos de hinchamiento obtenidos para esta prueba (Tabla 8) con los de la Tabla 6 correspondiente al primer ciclo de hinchamiento, es muy notorio que los porcentajes de hinchamiento del segundo ciclo de humedad son mucho mayores, es decir, el porcentaje hinchamiento aumenta una vez que los hidrogeles ya han sido utilizados. En algunos casos este aumento es hasta del doble.

Dicho aumento en el porcentaje de hinchamiento se cree podría deberse a que los hidrogeles recién sintetizados aun contienen posibles restos de monómero y homopolímero que no reaccionó del todo y se encuentran ocupando espacios entre la red polimérica, impidiendo que absorba más agua. Los restos de monómero sin reaccionar que pudiera llegar a contener cada hidrogel se pierden durante el proceso de humedad y secado, por lo que este funciona como una purificación.<sup>51</sup> Adicionalmente a esta explicación se suma el hecho de que las redes poliméricas que forman los hidrogeles son flexibles y una vez que han sido sometidas a un proceso de hinchamiento es más sencillos que regresen a ese estado.<sup>62</sup>

Cabe señalar que la muestra de xerogel inicial del primer y segundo ciclo de absorción no son del mismo peso (revisar Tablas 5 y 7), ya que solo se tomaron pequeñas porciones de las primeras muestras sometidas a humedad para realizar esta prueba, y a pesar de tratarse de muestras de menos peso presentan porcentajes de hinchamiento mayores.

El Gráfico 48 contiene el comportamiento de hinchamiento de todos los hidrogeles en este segundo ciclo de humedad, es notable como el comportamiento de hinchamiento es mucho más estable, y como los porcentajes de hinchamiento son mayores comparados con los del Gráfico 32. Nuevamente los hidrogeles con menor cantidad de entrecruzante son los que presentan mejores resultados de absorción.

Gráfico 33

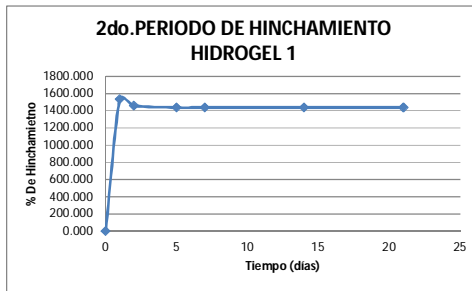


Gráfico 34

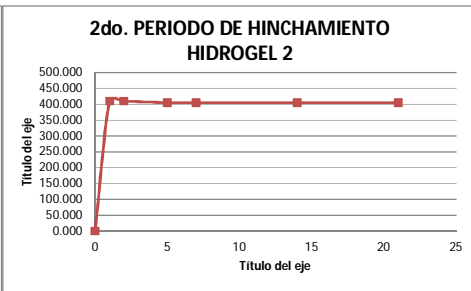


Gráfico 35

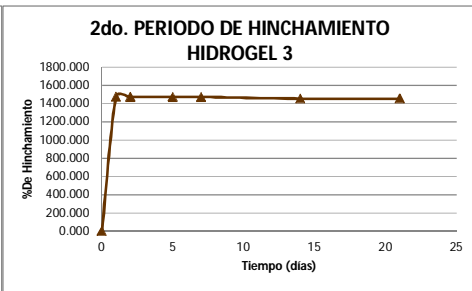


Gráfico 36

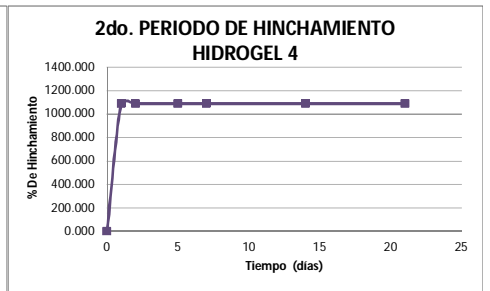


Gráfico 37

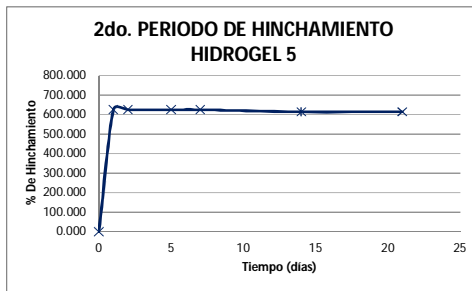


Gráfico 38

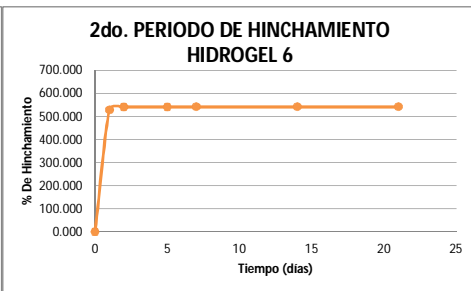


Gráfico 39

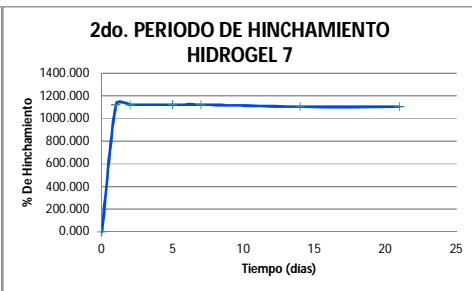


Gráfico 40

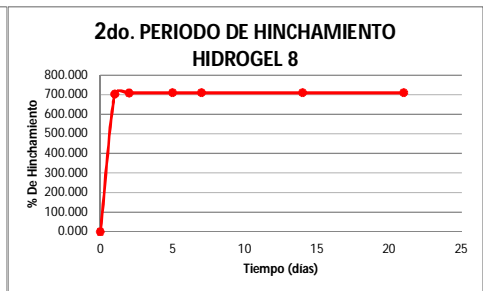


Gráfico 41

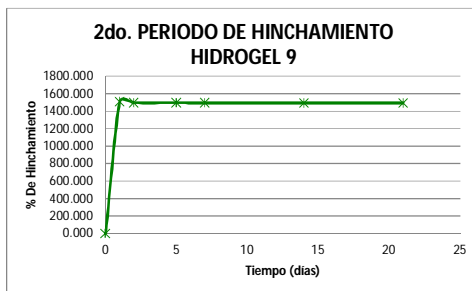


Gráfico 42

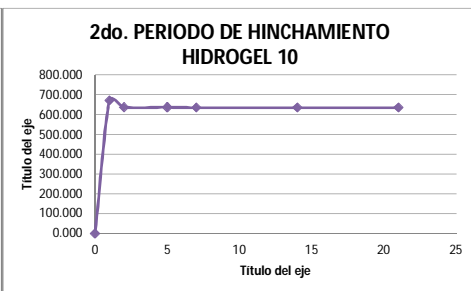


Gráfico 43

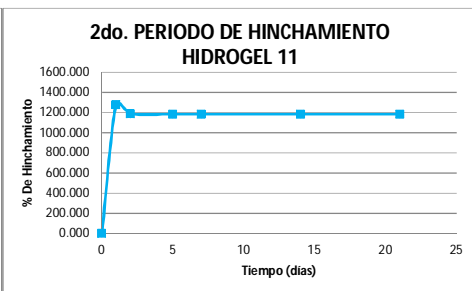


Gráfico 44

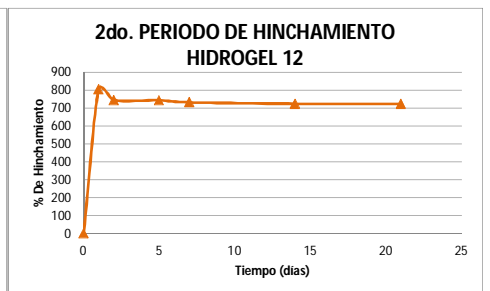


Gráfico 45

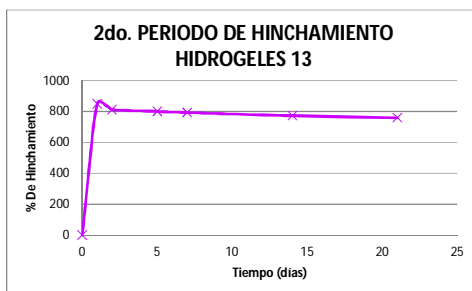


Gráfico 46

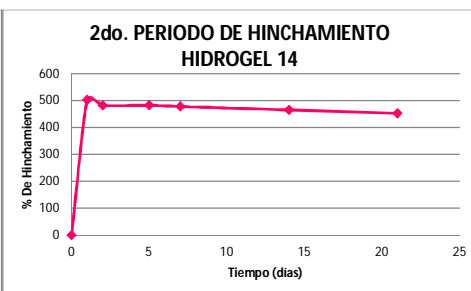
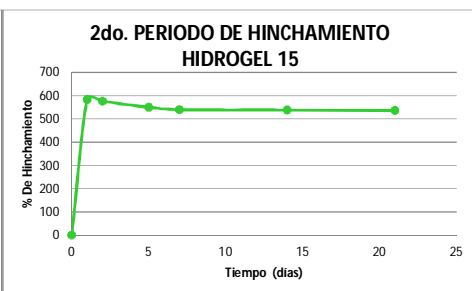
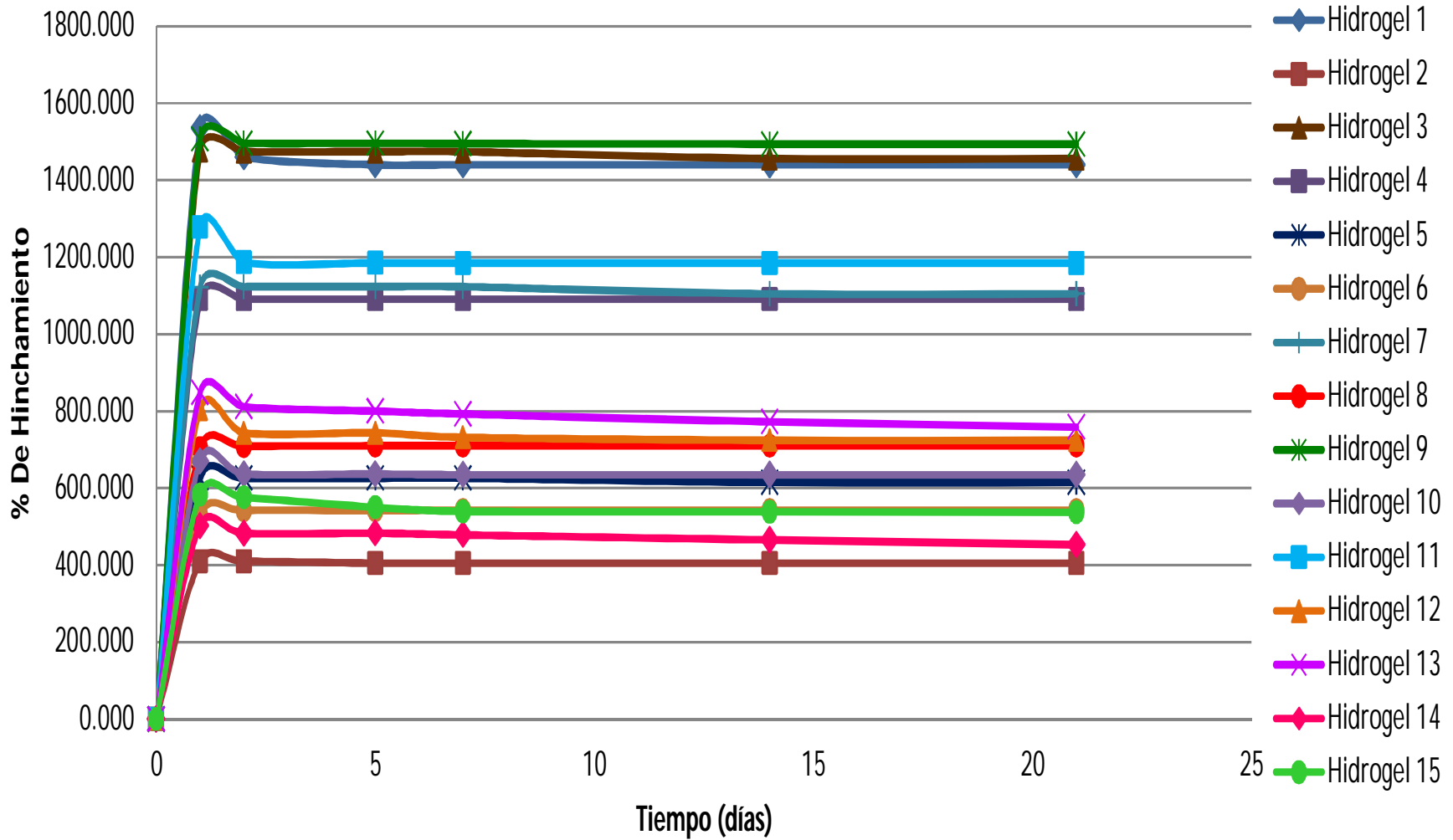


Gráfico 47





### Gráfico 48. Segundo período de hinchamiento en H<sub>2</sub>O



### 4.2.3. Resultados de las pruebas de Hinchamiento en soluciones de distintos pH's por 24 horas

Tema de suma importancia en el campo de los hidrogeles es el obtener materiales inteligentes, que responden con cambios grandes y bien definidos a pequeños cambios físicos o químicos en el medio que les rodea.<sup>46</sup> Uno de los parámetros que más se ha estudiado, es la respuesta de los hidrogeles a cambios en el pH del medio, sobre todo por las posibles aplicaciones en biomedicina.

Que los hidrogeles sean sensibles al pH amplía su campo de aplicación, sobre todo en la liberación de fármacos. Por estas razones y con el fin de evaluar si el comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles que se sintetizaron se modifica al cambiar el pH del medio, se realizó esta prueba, donde se pesan muestras secas de cada uno de los hidrogeles (ver Tabla 9) y se sumergieron por 24 horas en soluciones de distintos pH's (2, 4, 6, 7, 9, 10, 14). Cumplido el tiempo se pesaron nuevamente y con la Ecuación 1 se calculó su porcentaje de hinchamiento.

Los resultados obtenidos de estas pruebas se encuentran en la Tabla 9, y con ellos se trazaron las gráficas % de Hinchamiento con respecto al pH (Gráficos 49- 63).

Tabla 9. COMPORTAMIENTO DE HINCHAMIENTO DESPUÉS DE HUMEDECERSE 24 h EN SOLUCIONES DE DISTINTO pH								
HIDROGEL		pH= 2	pH= 4	pH= 6	pH= 7	pH= 9	pH= 10	pH= 14
1	Peso seco	0.0118	0.0118	0.0115	0.0115	0.0118	0.0115	0.0117
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0936	0.0629	0.0273	0.0498	0.0871	0.0975	0.0858
	% De Hinchamiento	<b>693.220</b>	<b>433.051</b>	<b>137.391</b>	<b>333.043</b>	<b>638.136</b>	<b>747.826</b>	<b>633.333</b>
2	Peso seco	0.0118	0.0118	0.0115	0.0115	0.0118	0.0115	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0364	0.0408	0.0226	0.0311	0.0406	0.0418	0.0364
	% De Hinchamiento	<b>208.475</b>	<b>245.763</b>	<b>96.522</b>	<b>170.435</b>	<b>244.068</b>	<b>263.478</b>	<b>208.475</b>
3	Peso seco	0.0118	0.0118	0.0115	0.0115	0.0118	0.0115	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0986	0.1053	0.0364	0.0699	0.0947	0.1098	0.1031
	% De Hinchamiento	<b>735.593</b>	<b>792.373</b>	<b>216.522</b>	<b>507.826</b>	<b>702.542</b>	<b>854.783</b>	<b>773.729</b>
4	Peso seco	0.0118	0.0118	0.0115	0.0115	0.0118	0.0115	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0915	0.1092	0.03	0.0792	0.1124	0.1390	0.1269
	% De Hinchamiento	<b>675.424</b>	<b>825.424</b>	<b>160.870</b>	<b>588.696</b>	<b>852.542</b>	<b>1108.696</b>	<b>975.424</b>
5	Peso seco	0.0115	0.0118	0.0118	0.0115	0.0118	0.0115	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0568	0.0477	0.0263	0.0378	0.0442	0.0712	0.07
	% De Hinchamiento	<b>393.913</b>	304.237	<b>122.881</b>	<b>228.696</b>	<b>274.576</b>	<b>519.130</b>	<b>493.220</b>
6	Peso seco	0.0115	0.0118	0.0118	0.0115	0.0118	0.0115	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0661	0.0579	0.0271	0.039	0.0483	0.0695	0.0604
	% De Hinchamiento	<b>474.783</b>	<b>390.678</b>	<b>129.661</b>	<b>239.130</b>	<b>309.322</b>	<b>504.348</b>	<b>411.864</b>
7	Peso seco	0.0115	0.0118	0.0118	0.0115	0.0118	0.0114	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.1136	0.1171	0.0276	0.0667	0.0933	0.1198	0.1036
	% De Hinchamiento	<b>887.826</b>	<b>892.373</b>	<b>133.898</b>	<b>480.000</b>	<b>690.678</b>	<b>950.877</b>	<b>777.966</b>
8	Peso seco	0.0115	0.0118	0.0118	0.0115	0.0118	0.0115	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.056	0.0447	0.0294	0.0388	0.0462	0.0631	0.053
	% De Hinchamiento	<b>386.957</b>	<b>278.814</b>	<b>149.153</b>	<b>237.391</b>	<b>291.525</b>	<b>448.696</b>	<b>349.153</b>
9	Peso seco	0.0115	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.1354	0.1137	0.0233	0.0489	0.1156	0.1479	0.127
	% De Hinchamiento	<b>1077.391</b>	<b>863.559</b>	<b>97.458</b>	<b>314.407</b>	<b>879.661</b>	<b>1153.390</b>	<b>976.271</b>
10	Peso seco	0.0115	0.0118	0.0118	0.0115	0.0118	0.0118	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0657	0.0642	0.0206	0.0418	0.0593	0.0879	0.0614
	% De Hinchamiento	<b>471.304</b>	<b>444.068</b>	<b>74.576</b>	<b>263.478</b>	<b>402.542</b>	<b>644.915</b>	<b>420.339</b>
11	Peso seco	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.1514	0.1235	0.0214	0.0573	0.1072	0.1598	0.114
	% De Hinchamiento	<b>1183.051</b>	<b>946.610</b>	<b>81.356</b>	<b>385.593</b>	<b>808.475</b>	<b>1254.237</b>	<b>866.102</b>
12	Peso seco	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0945	0.1074	0.0238	0.0554	0.1118	0.1209	0.1043
	% De Hinchamiento	<b>700.847</b>	<b>810.169</b>	<b>101.695</b>	<b>369.492</b>	<b>847.458</b>	<b>924.576</b>	<b>783.898</b>
13	Peso seco	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.1249	0.1147	0.0234	0.0688	0.1489	0.1789	0.1778
	% De Hinchamiento	<b>958.475</b>	<b>872.034</b>	<b>98.305</b>	<b>483.051</b>	<b>1161.864</b>	<b>1416.102</b>	<b>1406.780</b>
14	Peso seco	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0641	0.0671	0.0222	0.0473	0.0622	0.0786	0.0736
	% De Hinchamiento	<b>443.220</b>	<b>468.644</b>	<b>88.136</b>	<b>300.847</b>	<b>427.119</b>	<b>566.102</b>	<b>523.729</b>
15	Peso seco	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118
	Peso a 24Hrs. Humedad	0.0821	0.0649	0.023	0.0476	0.0709	0.0853	0.073
	% De Hinchamiento	<b>595.763</b>	<b>450.000</b>	<b>94.915</b>	<b>303.390</b>	<b>500.847</b>	<b>622.881</b>	<b>518.644</b>

Gráfico 49

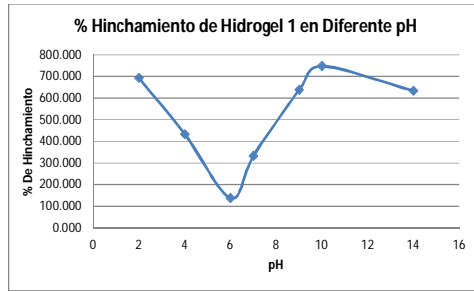


Gráfico 50

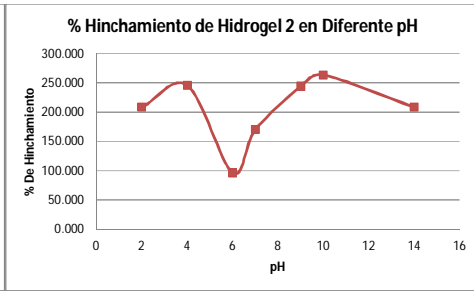


Gráfico 51

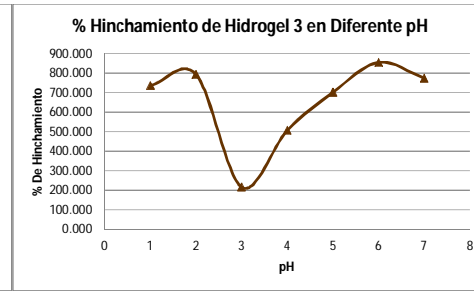


Gráfico 52

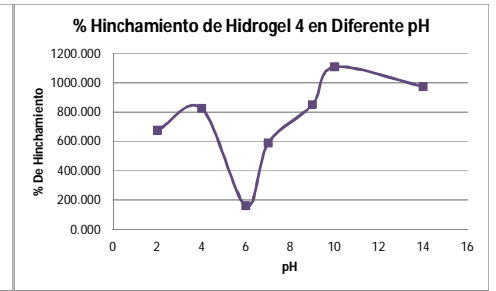


Gráfico 53

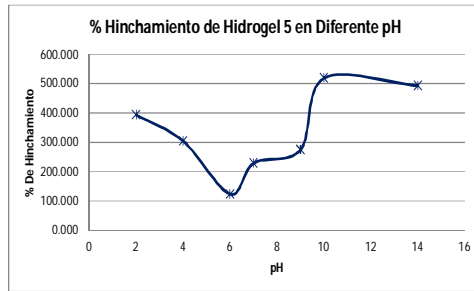


Gráfico 54

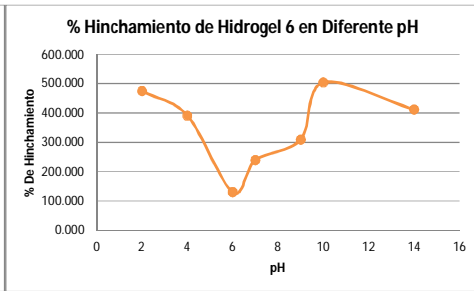


Gráfico 55

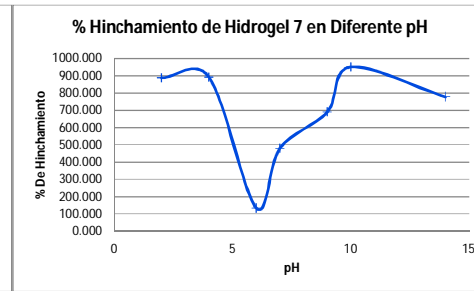


Gráfico 56

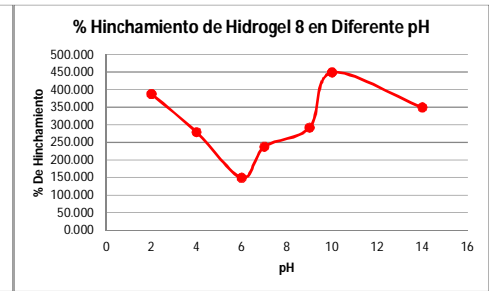


Gráfico 57

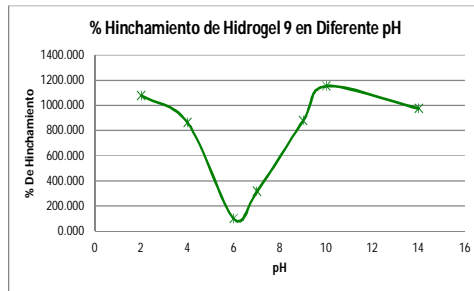


Gráfico 58

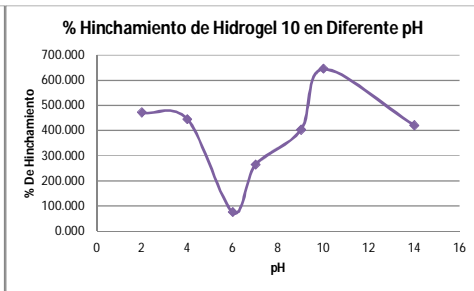


Gráfico 59

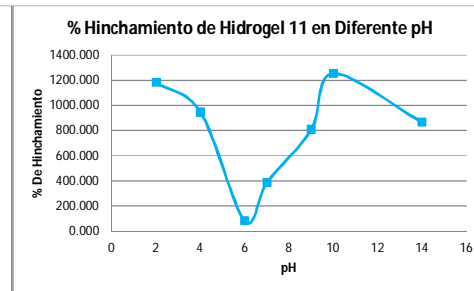


Gráfico 60

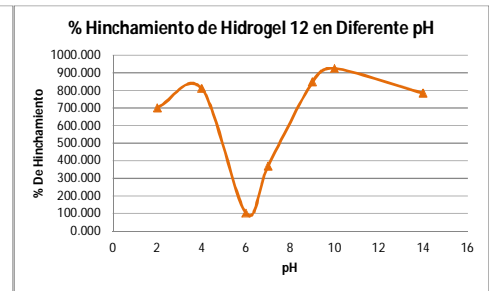


Gráfico 61

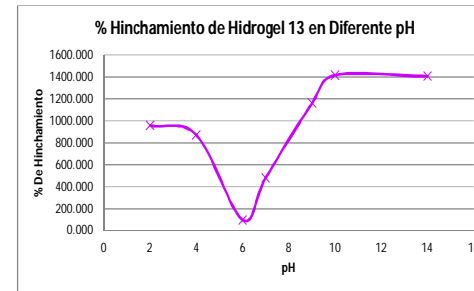


Gráfico 62

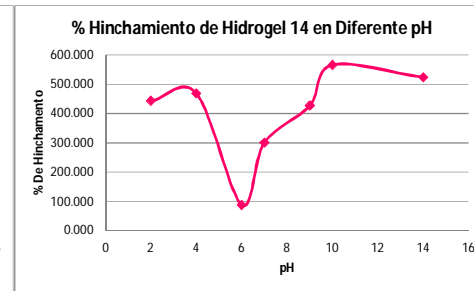
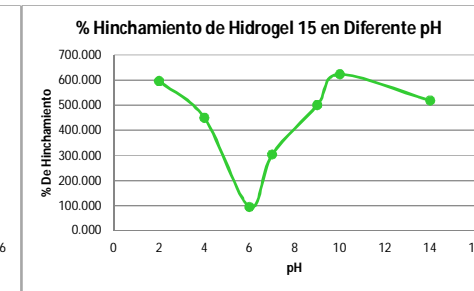


Gráfico 63



Se considera que los hidrogeles sintetizados para este trabajo son sensibles al pH ya que sus porcentajes de hinchamiento si se ven modificados al cambiar el pH del medio.

Los hidrogeles sintetizados son sensibles a pH debido a la presencia de grupos ionizables en la red polimérica, dichos grupos ionizables los aporta solo la carboximetilcelulosa sódica ya que la N-vinilpirrolidona es un monómero que no posee grupos laterales ionizables.

Se sabe que los grupos carboxilo de la carboximetilcelulosa son grupos que al disociarse (Figura 9) tienen carga negativa (carácter aniónicos según la Tabla 1 de grupos sensibles al pH), se ionizan al aumentar el pH y con ello aumenta la hidrofilia de la red y por tanto el hinchamiento.<sup>65, 69</sup>

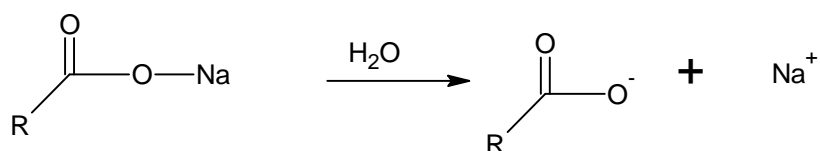


Figura 9. Reacción de disociación del grupo carboxilo de la CMC sódica

De acuerdo con lo anterior, se esperaría que los grupos carboxilo se ionicen a partir de un pH superior a 3 (el pKa de la CMC es 3.2) y el hinchamiento fuera aumentado al aumentar el pH. Sin embargo si revisamos los resultado obtenidos (Tabla 9) podemos notar que efectivamente el mayor porcentaje de hinchamiento se obtiene en la solución de pH =10, pero este comportamiento no se mantiene así ya que en la mayoría de los hidrogeles su segundo mejor porcentaje de hinchamiento lo tienen en soluciones ácidos (pH=2 o 4), lo que indica que los hidrogeles están absorbiendo tanto en pH ácido como básico y obteniendo buenos resultados.

Todo esto podría explicarse debido a que si bien es cierto que la carboximetilcelulosa sódica aporta los grupos carboxilo ionizados (Figura 9), también dentro de su composición está el ion sodio, que la hace comportarse como un monómero zwitterión o sal interna; la característica principal de estos hidrogeles es que el hinchamiento de la red es mayor en disolución salina que en agua.<sup>27</sup>

Los peores porcentajes de hinchamiento se presentan en pH neutro, esto sucede debido a que, los grupos iónicos del hidrogel se apantallan debido a la presencia de los fosfatos en caso de la solución de pH = 7. Además se cree que en las soluciones de pH = 6 y 7 se forman interacciones de tipo iónico entre el hidrogel e iones polivalentes presentes en ambas soluciones.

De acuerdo a la forma de los gráficos (49 al 63) el caso específico del comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles en solución de  $\text{pH} = 6$  es particular; se cree que dicho  $\text{pH}$  es el punto isoeléctrico de los hidrogeles, esto es posible, ya que como se argumentó anteriormente la carboximetilcelulosa sódica estaría actuando como un zwitterión o sal interna y son precisamente este tipo de moléculas las que presentan un punto isoeléctrico.

Si comparamos el comportamiento de hinchamiento de todos los hidrogeles sintetizadas, nuevamente se obtienen mayores porcentajes de hinchamiento aquellos con menor contenido de entrecruzante N,N-MBA (Gráfico 64).

En la Figura 10 se aprecian las diferencias físicas que presenta cada hidrogel después de haber sido sometidos a al proceso de hinchamiento en soluciones de distinto  $\text{pH}$ . Los hidrogeles 1, 3, 4, 7, 9, 11, 12 y 13 que son los que contienen menor contenido de entrecruzante (N,N-MBA), son más translúcidos, sobre todo aquellos con mayor contenido de polivinilpirrolidona que serían el 9, 11, 12 y 14. Además de ser translucidos, son suaves, no se pegan y absorben mayor cantidad de agua. Mientras que los hidrogeles con mayor contenido de entrecruzante son geles un poco más duros y blancos.

Una característica interesante es que todos los hidrogeles que se humedecieron en las soluciones de  $\text{pH}$  6 y 7 se tornaron blancos, opacos, en algunos casos un tanto amarillentos y mucho más duros de lo normal, hasta aquellos con menor contenido de entrecruzante. Esta evidencia en sus características físicas nos da un indicio más para creer que al someter a los hidrogeles a hinchamiento en soluciones de neutro que contengan iones polivalentes (fosfatos y citratos) se forman interacciones de tipo iónico entre los iones presentes en la solución y las cargas en la red polimérica, lo que ocasiona que los hidrogeles sean mucho más duros, además de reducir los espacios para que entre el agua y como consecuencia disminuir el hinchamiento.

**Gráfico 64. Comportamiento de hinchamiento en soluciones de distinto pH**

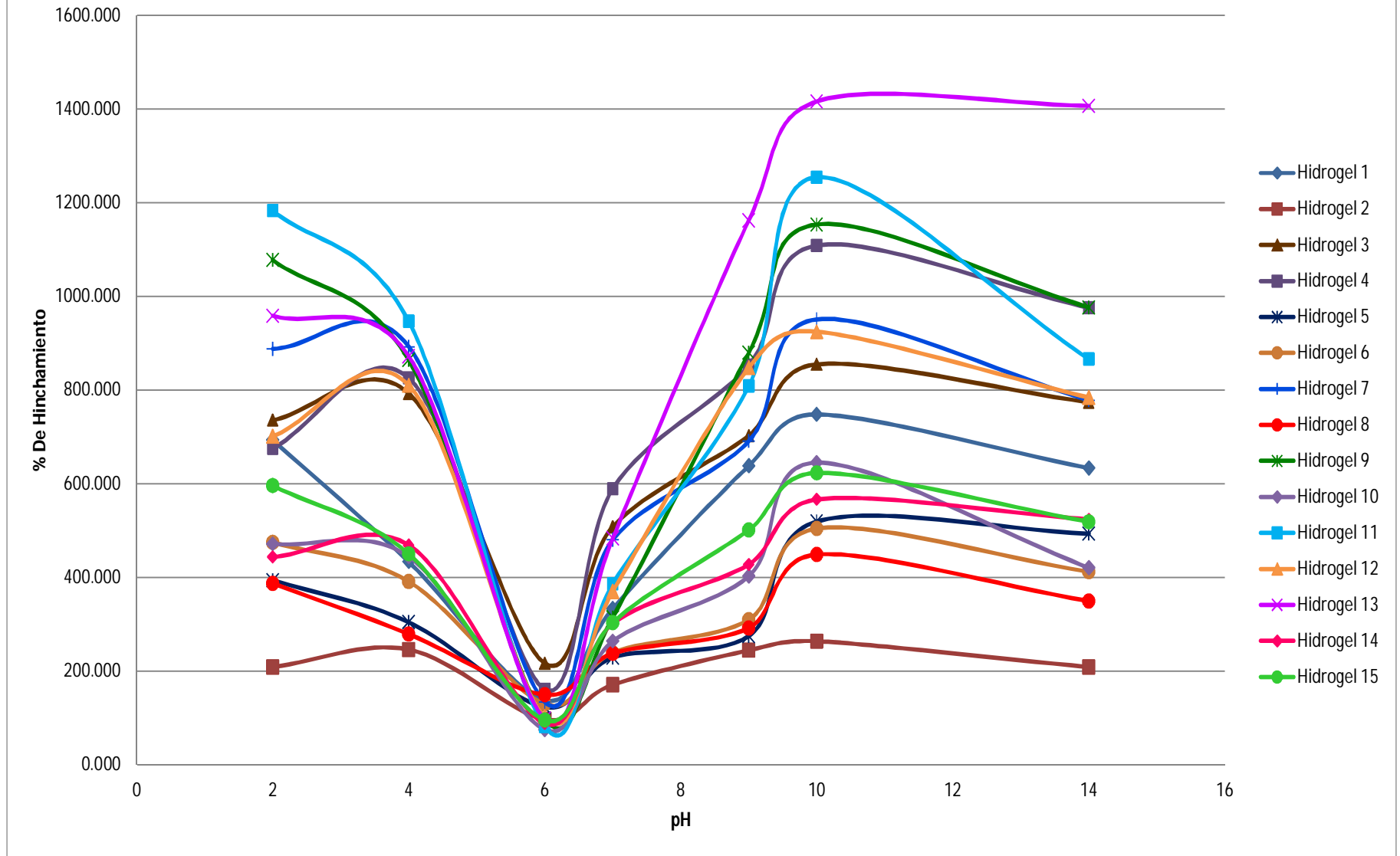






Figura 10. Hidrogeles después de humedecerse en soluciones de distinto pH



#### 4.2.4. Resultados de las pruebas del comportamiento de Hinchamiento en distintas soluciones

Debido a que se pretendía que los hidrogeles sintetizados tuvieran como posible aplicación la de auxiliar en la recuperación de petróleo, y en este caso sería utilizados en aguas de mar, se decidió evaluar el comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles en soluciones salinas de NaCl y CaCl<sub>2</sub> al 20%, que son las principales sales presentes en el agua de mar.

##### 4.2.4.1. Resultados de la pruebas de Hinchamiento en NaCl al 20%

En una solución de NaCl se humedecieron muestras de los hidrogeles y se pesaron periódicamente con el fin de determinar en primera instancia, si los hidrogeles eran capaces de hincharse en soluciones salinas y si así ocurría, en cuanto tiempo alcanzaban su hinchamiento máximo al equilibrio. La Tabla 10 contiene los resultados de cada una de las veces que fueron pesados y en que intervalos de tiempo se realizó.

Nuevamente se utilizó la Ecuación 1 para determinar el porcentaje de Hinchamiento de cada uno de los hidrogeles (Tabla 11).

Con los resultados de la Tabla 11 se trazaron los Gráficos 65 al 79 de porcentaje de hinchamiento contra tiempo en solución de NaCl al 20% , en ellos se puede observar que los hidrogeles si están absorbiendo aún en condiciones salinas, lo cual abre su campo de aplicación ya que no solo pueden ser usados en la absorción de agua, sino que también responden a modificaciones en las condiciones del medio como pH y salinidad, características necesarias para ser usados en aplicaciones como biomédicas o de ingeniería.<sup>20,33</sup>

Hidrogel	Tabla 10: PESO DE LOS HIDROGELES (g) DESPUÉS DE SER SOMETIDOS A HINCHAMIENTO EN NaCl														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tiempo (días)															
0	0.0175	0.0176	0.0147	0.0172	0.0175	0.0177	0.0176	0.0173	0.0178	0.0176	0.0173	0.0179	0.0174	0.0177	0.0171
1	0.1892	0.0638	0.1639	0.1264	0.1093	0.0902	0.1723	0.0645	0.2578	0.1619	0.2384	0.1619	0.165	0.1067	0.1168
2	0.1815	0.0638	0.1637	0.1254	0.0841	0.0900	0.1532	0.0629	0.2366	0.1545	0.2226	0.151	0.1586	0.1031	0.1156
5	0.1812	0.0608	0.1579	0.1254	0.0841	0.0900	0.1547	0.0601	0.2366	0.1534	0.2223	0.151	0.1566	0.1032	0.1112
7	0.1789	0.0606	0.1573	0.1254	0.0842	0.0900	0.1543	0.0528	0.2335	0.1516	0.2222	0.1489	0.1553	0.1024	0.1094
14	0.1734	0.0594	0.1577	0.122	0.0841	0.0900	0.1515	0.0524	0.2304	0.1507	0.2222	0.1475	0.1518	0.1001	0.1092
21	0.1781	0.0594	0.1591	0.1219	0.0848	0.0888	0.1513	0.052	0.2327	0.1504	0.2222	0.1475	0.1494	0.0979	0.1089
28	0.1788	0.0595	0.1579	0.1239	0.0857	0.0895	0.1470	0.0518	0.2329	0.1503	0.2093	0.1470	0.1492	0.0972	0.1039
35	0.1783	0.0594	0.1579	0.1243	0.0856	0.0889	0.1471	0.0498	0.2322	0.1502	0.2095	0.1464	0.1492	0.0966	0.1039
42	0.1783	0.0595	0.1570	0.1243	0.0856	0.0889	0.1471	0.0498	0.2322	0.1503	0.2095	0.1464	0.1492	0.0969	0.1039
50	0.1783	0.0595	0.1570	0.1243	0.0856	0.0889	0.1471	0.0498	0.2322	0.1503	0.2095	0.1464	0.1492	0.0969	0.1039

Hidrogel	Tabla 11: % DE HINCHAMIENTO DE LOS HIDROGELES DESPUÉS DE HUMEDECERSE EN UNA SOLUCIÓN DE NaCl														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tiempo (días)															
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	981.143	262.500	1014.966	634.884	524.571	409.605	878.977	272.832	1348.315	819.886	1278.035	804.469	848.276	502.825	583.041
2	937.143	262.500	1013.605	629.070	380.571	408.475	770.455	263.584	1229.213	777.841	1186.705	743.575	811.494	482.486	576.023
5	935.429	245.455	974.150	629.070	380.571	408.475	778.977	247.399	1229.213	771.591	1184.971	743.575	800.000	483.051	550.292
7	922.286	244.318	970.068	629.070	381.143	408.475	776.705	205.202	1211.798	761.364	1184.393	731.844	792.529	478.531	539.766
14	890.857	237.500	972.789	609.302	380.571	408.475	760.795	202.890	1194.382	756.250	1184.393	724.022	772.414	465.537	538.596
21	917.714	237.500	982.313	608.721	384.571	401.695	759.659	200.578	1207.303	754.545	1184.393	724.022	758.621	453.107	536.842
28	921.714	238.068	974.150	620.349	389.714	405.650	735.227	199.422	1208.427	753.977	1109.827	721.229	757.471	449.153	507.602
35	918.857	237.500	974.150	622.674	389.143	402.260	735.795	187.861	1204.494	753.409	1110.983	717.877	757.471	445.763	507.602
42	918.857	238.068	968.027	622.674	389.143	402.260	735.795	187.861	1204.494	753.977	1110.983	717.877	757.471	447.458	507.602
50	918.857	238.068	968.027	622.674	389.143	402.260	735.795	187.861	1204.494	753.977	1110.983	717.877	757.471	447.458	507.602

Gráfico 65

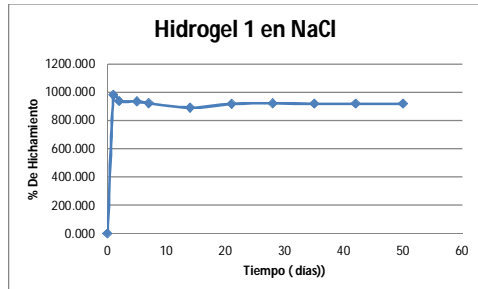


Gráfico 66

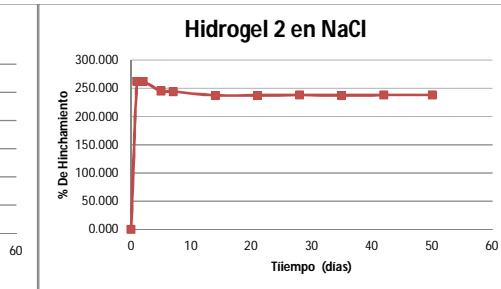


Gráfico 67

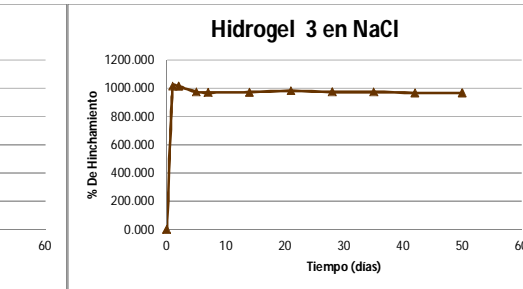


Gráfico 68

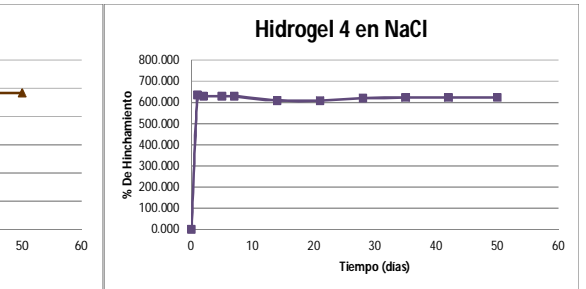


Gráfico 69

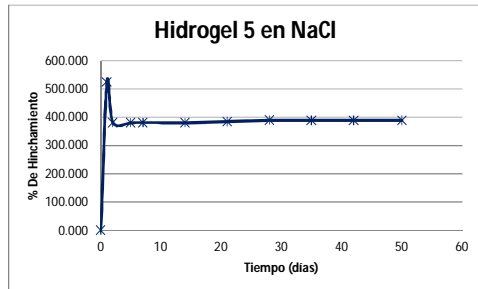


Gráfico 70

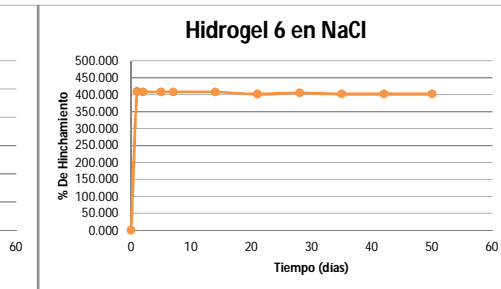


Gráfico 71

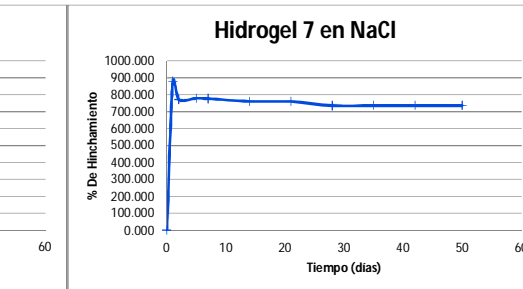


Gráfico 72

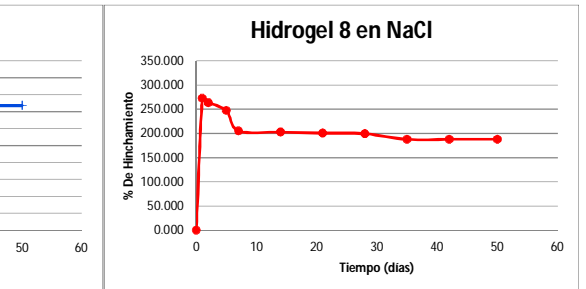


Gráfico 73

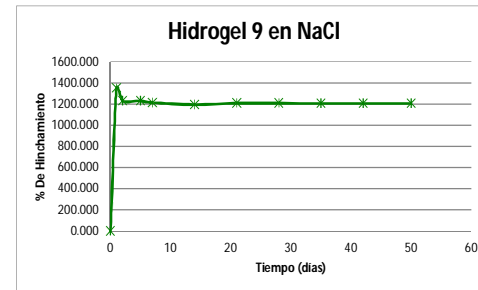


Gráfico 74

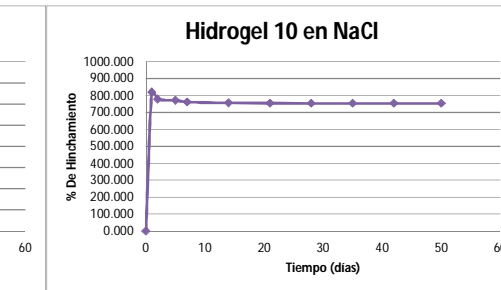


Gráfico 75

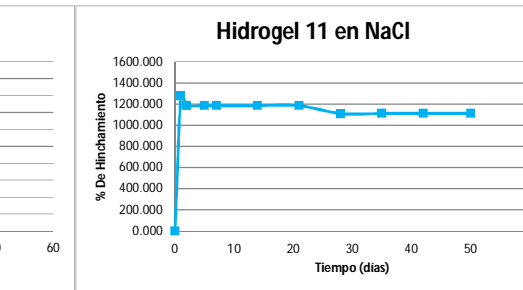


Gráfico 76

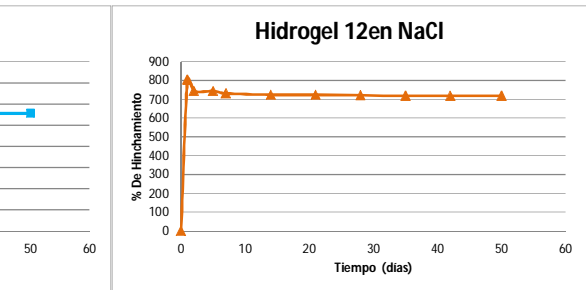


Gráfico 77

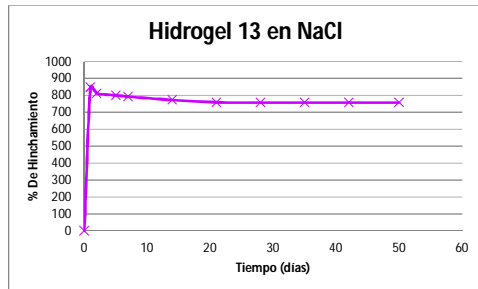


Gráfico 78

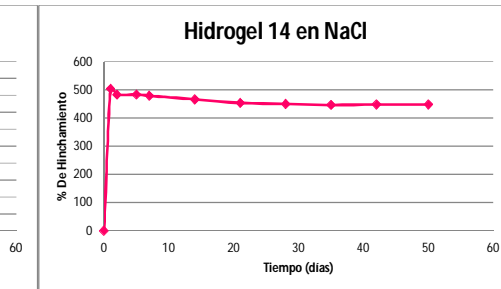
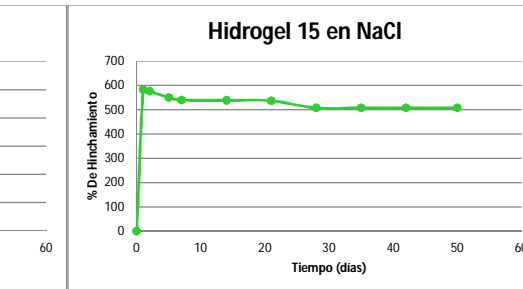


Gráfico 79



Obsérvese que cada muestra presentó su hinchamiento máximo al equilibrio en tiempos diferentes, en general todas las muestras se comienzan a estabilizar después de 5 días de permanecer en la solución salina, más rápido que en agua en un primer ciclo de humedad (gráficos 17 al 31).

Si comparamos los resultados obtenidos para la prueba de hinchamiento en agua (Tabla 6) con los obtenidos en la solución de NaCl de la Tabla 11, el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles mejora en solución de NaCl con lo que se puede afirmar que la carboximetilcelulosa sódica contenida en los hidrogeles se comporta como un monómero zwitterión o una sal interna, ya que la manera de confirmar tal hecho era que los hidrogeles que contienen un monómero así absorben en mayor cantidad en soluciones salinas, como ocurre en este caso.



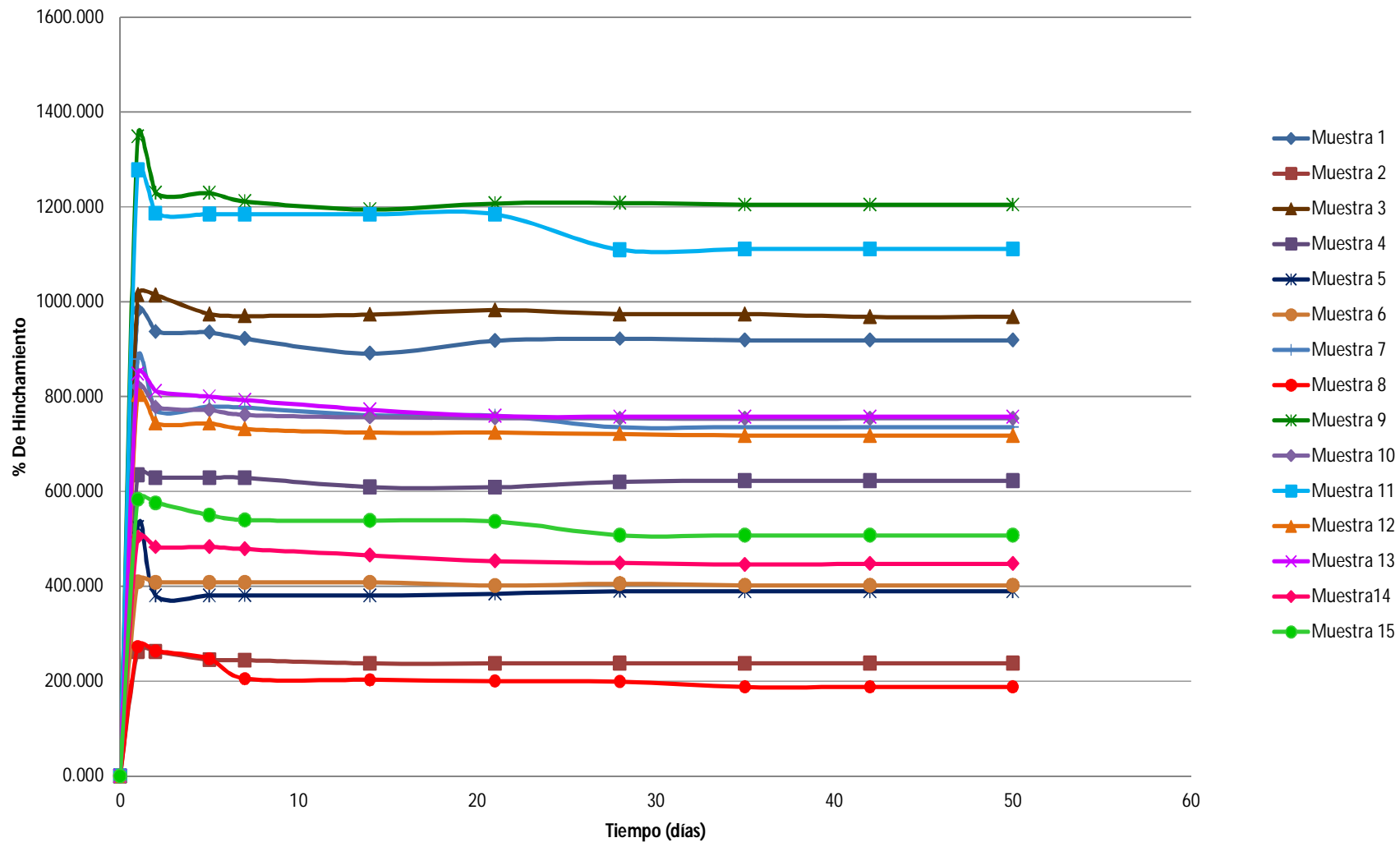
Figura 11 .Hidrogeles después de humedecerse en una solución de NaCl al 20%

La Figura 11 muestra la apariencia que tenían los hidrogeles después de humedecerse en la solución de NaCl al 20%; las características físicas de estos permanecieron iguales en comparación con las muestras de hidrogeles que se humedecieron en agua (Figura 7). Los hidrogeles con menos contenido de entrecruzante NN-MBA son transparentes y mucho más suaves que aquellos que tienen el entrecruzante en mayor cantidad. Al contener más entrecruzante los hidrogeles se tornan blancos y más duros.

Además de ser hidrogeles más suaves y translucidos, los que poseen menos contenido de entrecruzante N,N-MBA son los que presentan mejores porcentajes de hinchamiento como se observa en el Gráfico 80, lo cual como ya se ha explicado en apartados anteriores, se debe a que al no tener tantos entrecruzamientos en la red polimérica esta es más flexible y con más espacios para que entren las soluciones.

Al comparar los comportamientos de hinchamiento de cada uno de los hidrogeles (Gráfico 80), nos percatamos que en las muestras de hidrogel 1, 3, 9 y 11, los porcentajes de hinchamiento son superiores, en comparación con otros hidrogeles que cuentan con la misma cantidad de entrecruzante. Esto debido a que específicamente estos hidrogeles, además de tener menor cantidad de entrecruzante también tienen menor contenido de carboximetilcelulosa sódica que es la especie que se ioniza y podría estar formando interacciones de tipo iónico con la solución. La formación interacciones iónicas disminuye los espacios en la red polimérica y con ello el hinchamiento. Al haber menor cantidad de carboximetilcelulosa sódica hay menos posibilidad de que fenómenos como esté ocurran con lo que se incrementarían los porcentajes de hinchamiento. Entonces para los casos donde el hidrogel sea sumergido en una solución salina además de menos de cantidad de entrecruzante (NN- MBA) también se prefiere una menor cantidad de carboximetilcelulosa (CMC) para que los porcentajes de hinchamiento sean mayores.

Gráfico 80. Comportamiento de hinchamiento en solución de NaCl



4.2.4.2. Resultados de la pruebas de Hinchamiento en  $\text{CaCl}_2$  al 20%

De la misma forma como se realizaron las pruebas de hinchamiento en  $\text{NaCl}$  se realizaron pruebas para determinar el comportamiento de hinchamiento en solución de  $\text{CaCl}_2$ , para analizar si existía algún tipo de modificación en las propiedades de los hidrogeles y comparar los resultados con los obtenidos previamente en  $\text{NaCl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

En la Tabla 12 se encuentran los pesos registrados para cada hidrogel en diferentes tiempos, mientras que en la Tabla 13 contiene los resultados de calcular el porcentaje de hinchamiento utilizando igual que en los apartados anteriores la Ecuación 1.

Si analizamos estos resultados (Tabla 13) podemos constatar que también en solución de  $\text{CaCl}_2$  se está llevando a cabo un proceso de hinchamiento y que cada hidrogel alcanza su hinchamiento máximo en el equilibrio en diferentes tiempos, pero en general el peso de los hidrogeles comienza a estabilizarse a partir del día 5 de permanecer en la solución de  $\text{CaCl}_2$ , es decir el equilibrio lo alcanzan más rápidamente que si se someten a un primer ciclo de humedad en agua.

Para poder observar más claramente como es el comportamiento de hinchamiento de cada uno de los hidrogeles en solución de  $\text{CaCl}_2$  se trazaron los Gráficos por ciento de hinchamiento con respecto al tiempo (Gráficos 81 al 95).



Hidrogel	Tabla 12: PESO DE LOS HIDROGELES (g) DESPUÉS DE SER SOMETIDOS A HINCHAMIENTO EN CaCl <sub>2</sub>														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tiempo (días)															
0	0.0136	0.0113	0.0116	0.0118	0.0117	0.0118	0.0118	0.0116	0.0117	0.0114	0.0114	0.0115	0.0119	0.0118	0.0117
1	0.1439	0.0431	0.1258	0.1001	0.0637	0.0574	0.108	0.0437	0.2048	0.0859	0.1508	0.1167	0.1398	0.0804	0.0647
2	0.1367	0.0412	0.1235	0.0832	0.0600	0.057	0.1032	0.0406	0.1792	0.0809	0.1466	0.1114	0.1288	0.0707	0.0568
5	0.1367	0.0412	0.1215	0.0814	0.0598	0.057	0.1023	0.0397	0.1662	0.0809	0.1428	0.1106	0.1233	0.0697	0.0555
14	0.1360	0.0403	0.1214	0.0811	0.0593	0.0562	0.0964	0.0424	0.1579	0.0807	0.1428	0.1087	0.1225	0.0702	0.0547
21	0.1370	0.0396	0.1197	0.0840	0.0599	0.0559	0.0966	0.0421	0.1578	0.0805	0.1424	0.1086	0.1217	0.0697	0.0474
28	0.1356	0.0391	0.1192	0.0847	0.0599	0.0559	0.0966	0.0421	0.1504	0.0786	0.1429	0.1073	0.1194	0.0707	0.0472
35	0.1350	0.0393	0.1193	0.0847	0.0598	0.0564	0.0966	0.0419	0.1506	0.0770	0.1429	0.1064	0.1195	0.0702	0.0474
42	0.1350	0.0393	0.1193	0.0847	0.0596	0.0564	0.0966	0.0419	0.1506	0.0770	0.1429	0.1059	0.1191	0.0707	0.0474
50	0.1367	0.0390	0.1193	0.0847	0.0596	0.0564	0.0966	0.0419	0.1506	0.0770	0.1429	0.1059	0.1191	0.0707	0.0474

Hidrogel	Tabla 13: % DE HINCHAMIENTO DE LOS HIDROGELES DESPUÉS DE HUMEDECERSE EN UNA SOLUCIÓN DE CaCl <sub>2</sub>														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Tiempo (días)															
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	958.088	281.416	984.483	748.305	444.444	386.441	815.254	276.724	1650.427	653.509	1222.807	914.783	1074.790	581.356	452.991
2	905.147	264.602	964.655	605.085	412.821	383.051	774.576	250.000	1431.624	609.649	1185.965	868.696	982.353	499.153	385.470
5	905.147	264.602	947.414	589.831	411.111	383.051	766.949	242.241	1320.513	609.649	1152.632	861.739	936.134	490.678	374.359
14	900.000	256.637	946.552	587.288	406.838	376.271	716.949	265.517	1249.573	607.895	1152.632	845.217	929.412	494.915	367.521
21	907.353	250.442	931.897	611.864	411.966	373.729	718.644	262.931	1248.718	606.140	1149.123	844.348	922.689	490.678	305.128
28	897.059	246.018	927.586	617.797	411.966	373.729	718.644	262.931	1185.470	589.474	1153.509	833.043	903.361	499.153	303.419
35	892.647	247.788	928.448	617.797	411.111	377.966	718.644	261.207	1187.179	575.439	1153.509	825.217	904.202	494.915	305.128
42	892.647	247.788	928.448	617.797	409.402	377.966	718.644	261.207	1187.179	575.439	1153.509	820.870	900.840	499.153	305.128
50	905.147	245.133	928.448	617.797	409.402	377.966	718.644	261.207	1187.179	575.439	1153.509	820.870	900.840	499.153	305.128



Gráfico 81

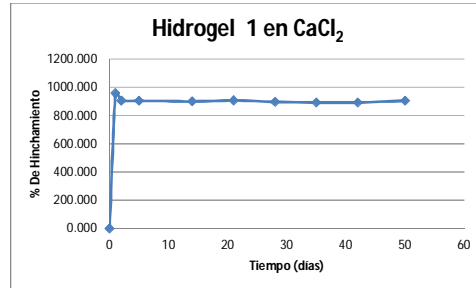


Gráfico 82

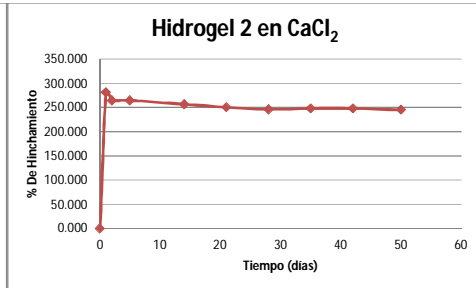


Gráfico 83

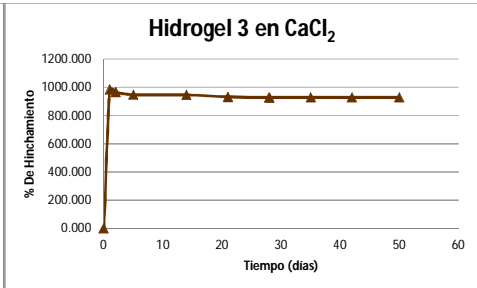


Gráfico 84

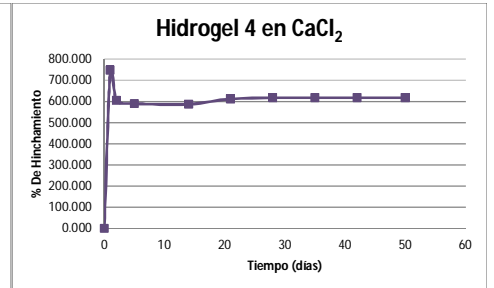


Gráfico 85

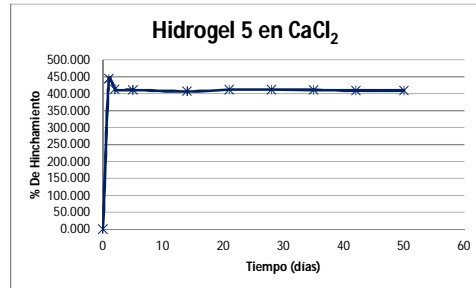


Gráfico 86

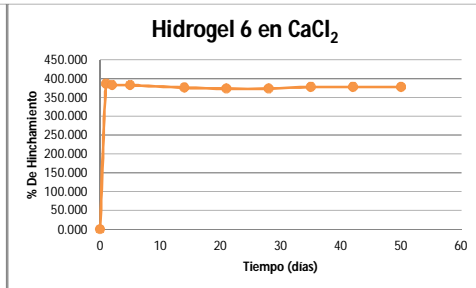


Gráfico 87

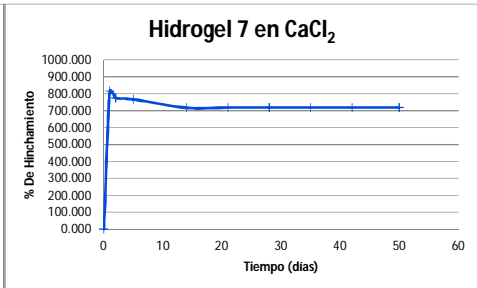


Gráfico 88

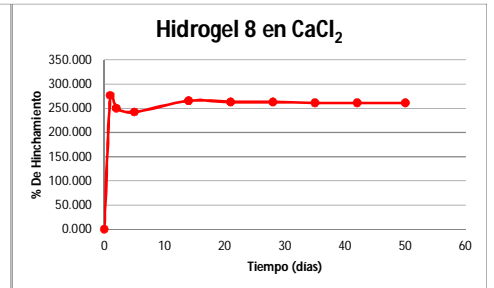


Gráfico 89

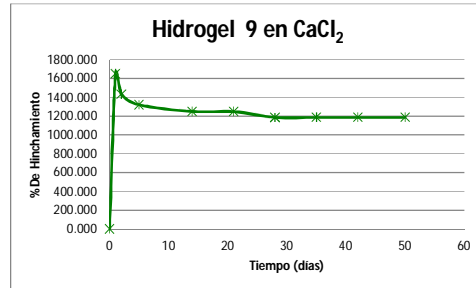


Gráfico 90

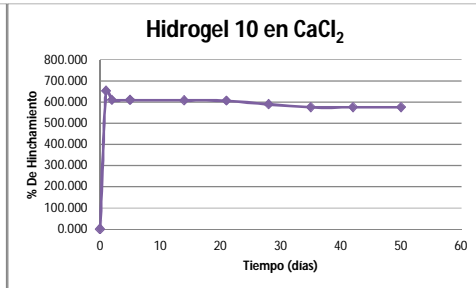


Gráfico 91

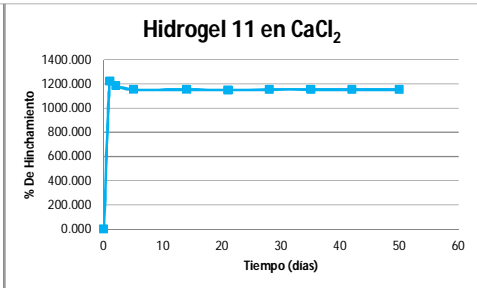


Gráfico 92

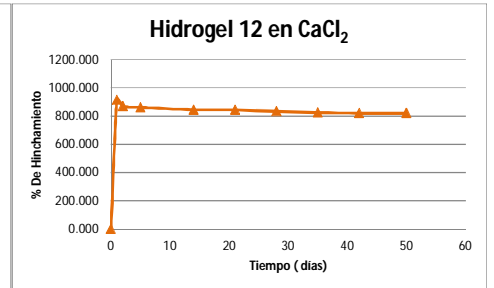


Gráfico 93

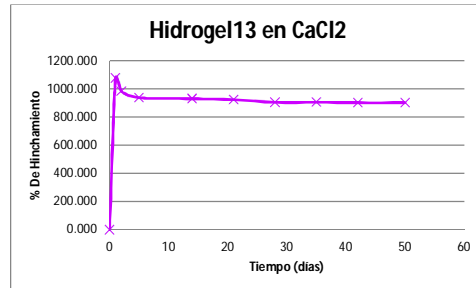


Gráfico 94

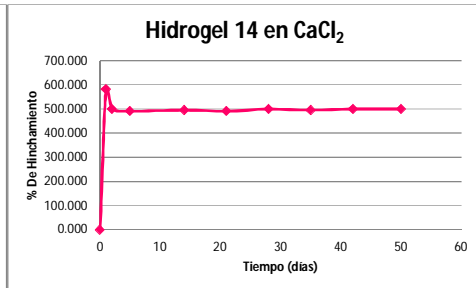
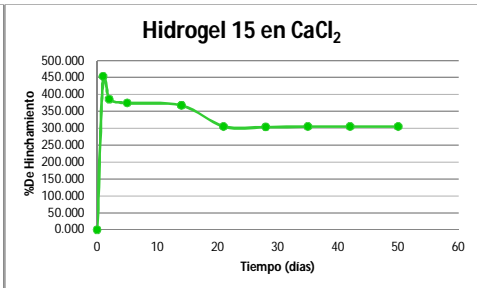


Gráfico 95



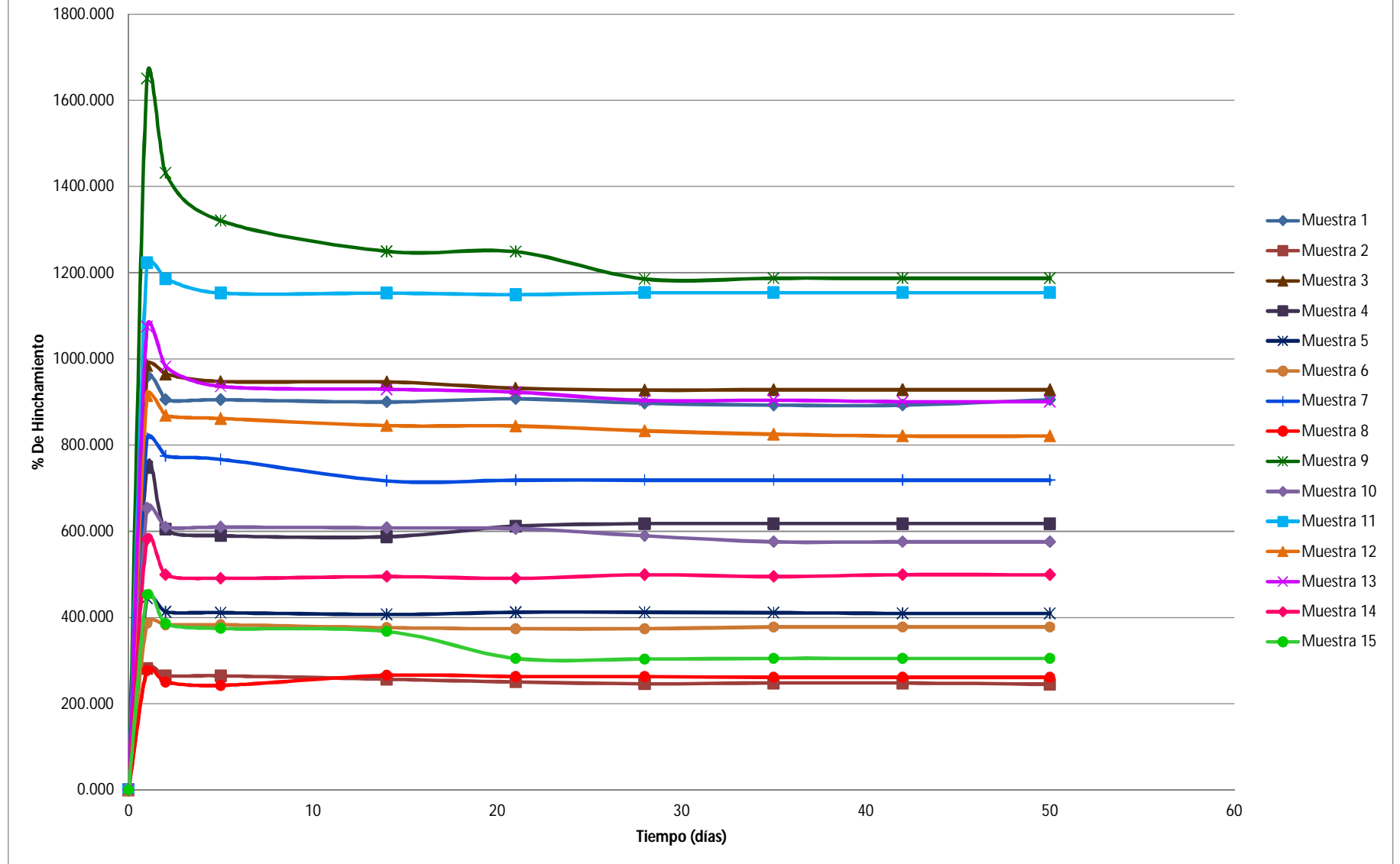
Los gráficos confirman lo que se había señalado anteriormente, en la mayoría de los hidrogeles el porcentaje de hinchamiento empieza a estabilizarse 5 días después de estar sumergido en la solución de  $\text{CaCl}_2$ .

Adicionalmente a estos gráficos se trazó otro (Gráfico 96) con el fin de comparar el comportamiento de hinchamiento de todos los hidrogeles entre sí, nuevamente se puede observar como los hidrogeles 1, 3, 4, 7, 9, 11, 12 y 13 que son los que poseen menor cantidad de entrecruzante son los que tienen mejores porcentajes de hinchamiento. Sin embargo, se prefieren aquellos que además de tener poco entrecruzante también tienen menor contenido de carboximetilcelulosa sódica (hidrogeles 1, 3, 9 y 11), como se explicó en el apartado anterior la carboximetilcelulosa sódica es la especie que se ioniza en el hidrogel y podría estar formando interacciones de tipo iónico con el  $\text{CaCl}_2$  de la solución.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos para los procesos de hinchamiento en agua (Tabla 6) y en  $\text{NaCl}$  (Tabla 11) se tiene que los hidrogeles presentan porcentajes de hinchamiento mejores en las soluciones salinas que en agua, lo que confirmaría el hecho de que la carboximetilcelulosa sódica presente en los geles actúa como sal interna o zwitterión.

El comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles en solución de  $\text{NaCl}$  y  $\text{CaCl}_2$  es muy similar, hasta los valores de porcentaje de hinchamiento son muy parecidos entre una muestra y otra (Tablas 11 y 13). Siendo para la mayoría de los hidrogeles superior sus porcentajes de hinchamiento en la solución de  $\text{NaCl}$ , aunque como ya se dijo no en todos los casos y con diferencia mínima en los valores de porcentaje de hinchamiento.

Gráfico 96. Comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles en  $\text{CaCl}_2$



En cuanto a las características físicas de los hidrogeles, estas no se vieron modificadas por el hecho de ser sometidos a humedad en una solución de  $\text{CaCl}_2$  al 20%. Obsérvese la Figura 12, donde se nota que los hidrogeles con poco entrecruzante (1, 3, 4, 7, 9, 11, 12 y 13) son translúcidos mientras que aquellos que cuentan con más entrecruzante (2, 5, 6, 8, 10, 14, 15) son blancos; situación que no se ha modificado por estar en solución de  $\text{CaCl}_2$ .

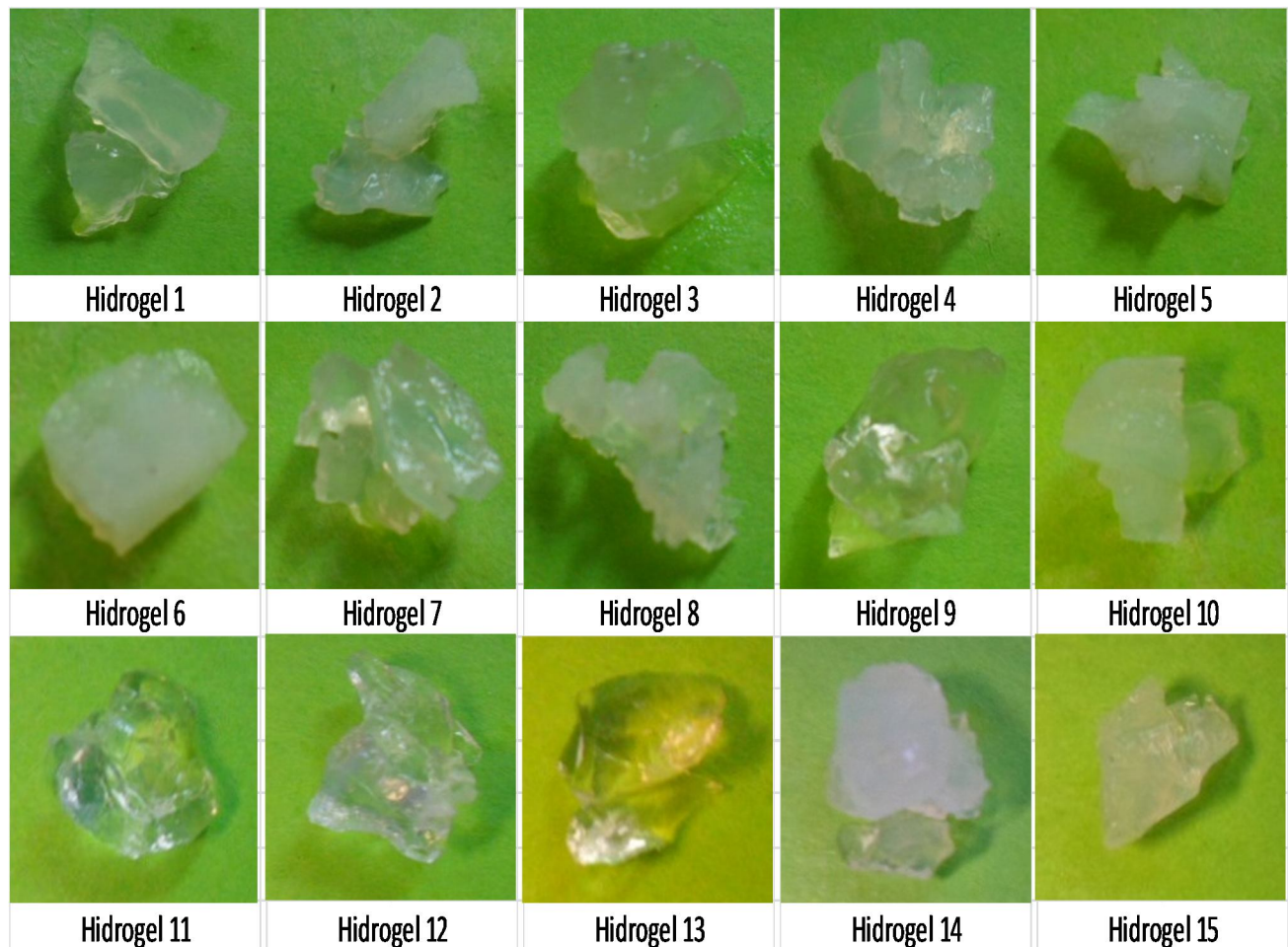


Figura 12. Hidrogeles después de humedecerse en una solución de  $\text{CaCl}_2$  al 20%

Al comparar el aspecto físico de los hidrogeles hinchados en agua (Figura 7), con los que se sometieron al proceso de hinchamiento en  $\text{NaCl}$  y  $\text{CaCl}_2$  (Figuras 11 y 12 respectivamente), se puede afirmar que las características físicas de estos no se modificaron. En los tres casos los geles más blancos y duros son los que contienen más entrecruzante y los geles blandos y translúcidos son los de menor contenido de entrecruzante. De los hidrogeles con menor contenido de entrecruzante, se prefieren aquellos que también contienen menor cantidad de carboximetilcelulosa sódica, porque no se pegan ni se rompen al manejarlos.

#### 4.2.4.3. Resultados obtenidos de las pruebas de Hinchamiento en solución de Albúmina de huevo al 5%

Utilizando el mismo procedimiento que en los apartados anteriores se probó si existía hinchamiento en los hidrogeles ahora sometiéndolos a un proceso de humedad en solución de albumina de huevo al 5%, todo esto debido a que en un trabajo anterior<sup>55</sup> a este se realizan pruebas de absorción de albumina de suero bovino como fármaco modelo, debido a que es la albumina la proteína más abundante en el plasma sanguíneo (su función es mantener la presión oncótica y el transporte de hormonas, bilirrubina, fármacos, calcio ,etc.)<sup>55</sup>.

En este trabajo se utilizó albúmina con la finalidad de observar que tanto absorbían los hidrogeles en una solución distinta a las anteriores y si se modificaba de algún modo en comportamiento que habían venido presentando. Además el hecho de que los hidrogeles puedan absorber y libera moléculas de este tipo sugiere que podría servir como candidatos potenciales para la entrega de medicamentos de proteínas.

La Tabla 14 contiene los resultados del proceso de pesar y humedecer periódicamente cada una de las muestras de hidrogel en la solución de albumina y con esos datos se calculó el porcentaje de hinchamiento de cada uno de los hidrogeles, para esto se utilizó la Ecuación 1; los resultados de los cálculos se encuentran recopilados en la Tabla 15.

De acuerdo con estos resultados existe un proceso de hinchamiento del hidrogel también en solución de albumina; lo que como ya se mencionó aumenta sus posibles aplicaciones, sobre todo en área de la liberación controlada de fármacos.

Para analizar el comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles en albúmina se trazaron los Gráficos 97 al 111.

Hidrogel	Tabla 14: PESO DE LOS HIDROGELES (g) DESPUÉS DE SER SOMETIDOS A HINCHAMIENTO EN ALBUMINA AL 5%														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	0.0118	0.0115	0.0119	0.0115	0.0114	0.0119	0.0114	0.0116	0.0114	0.0116	0.0112	0.0115	0.0115	0.0115	0.0118
1	0.1067	0.0358	0.1079	0.0674	0.0449	0.0536	0.0987	0.0477	0.1162	0.0529	0.1104	0.0697	0.1027	0.0665	0.0682
2	0.1001	0.0358	0.0987	0.0668	0.0453	0.0527	0.0926	0.0396	0.1159	0.0525	0.1060	0.0688	0.0913	0.0665	0.0676
5	0.1001	0.0359	0.0987	0.0639	0.0438	0.0527	0.0887	0.0389	0.1144	0.0525	0.1047	0.0688	0.0909	0.0649	0.0676
7	0.1001	0.0337	0.0987	0.0635	0.0423	0.0527	0.0876	0.0374	0.1132	0.0525	0.1028	0.0683	0.0905	0.0649	0.0676
14	0.0971	0.0337	0.0987	0.0604	0.0415	0.0520	0.0874	0.0376	0.1129	0.0516	0.0996	0.0688	0.0904	0.0631	0.0670
21	0.0957	0.0336	0.0956	0.0569	0.0404	0.0486	0.0855	0.0363	0.1129	0.0514	0.0982	0.0689	0.0904	0.0631	0.0638
28	0.0950	0.0338	0.0933	0.0555	0.0400	0.0487	0.0833	0.0364	0.1127	0.0512	0.0967	0.0681	0.0891	0.0631	0.0638
35	0.0950	0.0331	0.0932	0.0555	0.0400	0.0487	0.0833	0.0360	0.1127	0.0513	0.0962	0.0661	0.0874	0.0636	0.0637
42	0.0950	0.0332	0.0933	0.0555	0.0400	0.0487	0.0783	0.0360	0.1127	0.0510	0.0964	0.0661	0.0870	0.0633	0.0630
50	0.0950	0.0332	0.0933	0.0555	0.0400	0.0487	0.0783	0.0360	0.1112	0.0510	0.0962	0.0661	0.0870	0.0633	0.0637

Hidrogel	Tabla 15: % DE HINCHAMIENTO DE LOS HIDROGELES DESPUÉS DE HUMEDECERSE EN UNA SOLUCIÓN DE ALBUMINA AL 5%														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	804.237	211.304	806.723	486.087	293.860	350.420	765.789	311.207	919.298	356.034	885.714	506.087	793.043	478.261	477.966
2	748.305	211.304	729.412	480.870	297.368	342.857	712.281	241.379	916.667	352.586	846.429	498.261	693.913	478.261	472.881
5	748.305	212.174	729.412	455.652	284.211	342.857	678.070	235.345	903.509	352.586	834.821	498.261	690.435	464.348	472.881
7	748.305	193.043	729.412	452.174	271.053	342.857	668.421	222.414	892.982	352.586	817.857	493.913	686.957	464.348	472.881
14	722.881	193.043	729.412	425.217	264.035	336.975	666.667	224.138	890.351	344.828	789.286	498.261	686.087	448.696	467.797
21	711.017	192.174	703.361	394.783	254.386	308.403	650.000	212.931	890.351	343.103	776.786	499.130	686.087	448.696	440.678
28	705.085	193.913	684.034	382.609	250.877	309.244	630.702	213.793	888.596	341.379	763.393	492.174	674.783	448.696	440.678
35	705.085	187.826	683.193	382.609	250.877	309.244	630.702	210.345	888.596	342.241	758.929	474.783	660.000	453.043	439.831
42	705.085	188.696	684.034	382.609	250.877	309.244	586.842	210.345	888.596	339.655	760.714	474.783	656.522	450.435	433.898
50	705.085	188.696	684.034	382.609	250.877	309.244	586.842	210.345	875.439	339.655	758.929	474.783	656.522	450.435	439.831

Gráfico 97

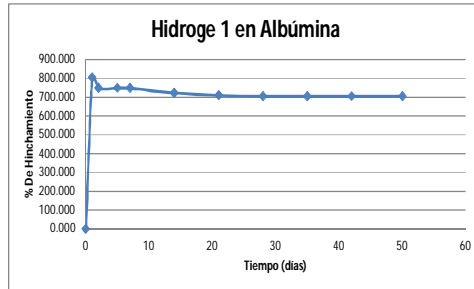


Gráfico 98

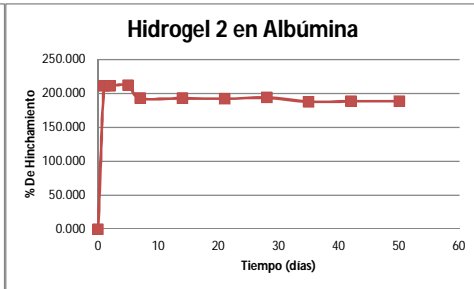


Gráfico 99

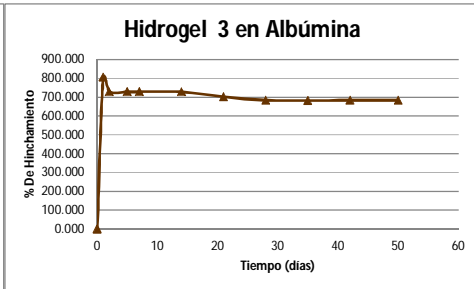


Gráfico 100

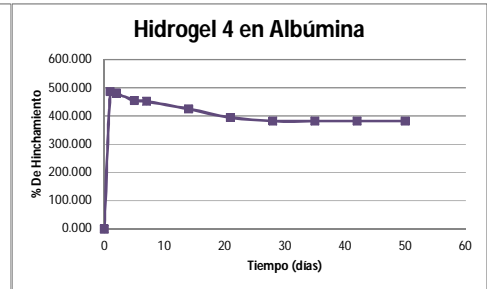


Gráfico 101

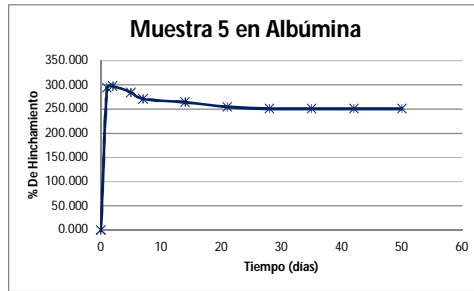


Gráfico 102

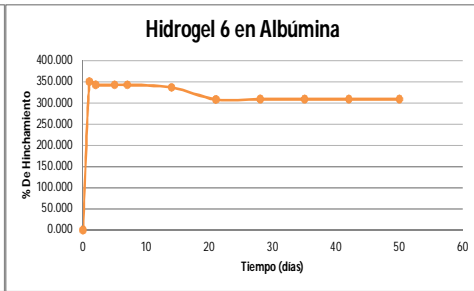


Gráfico 103

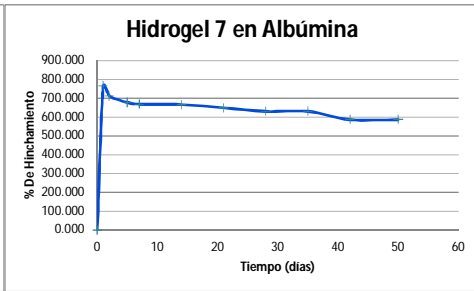


Gráfico 104

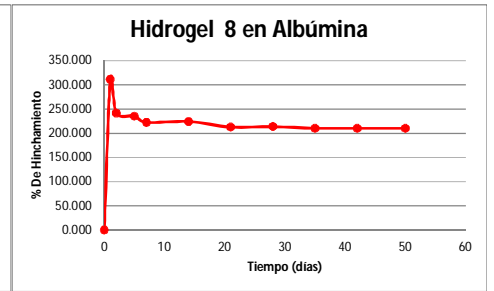


Gráfico 105

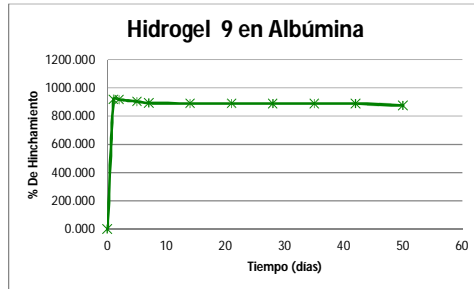


Gráfico 106

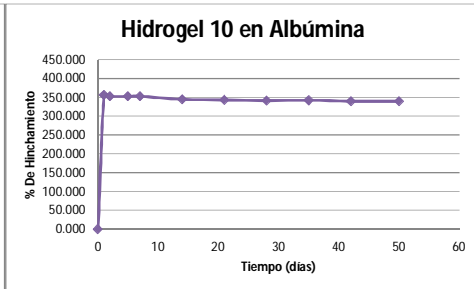


Gráfico 107

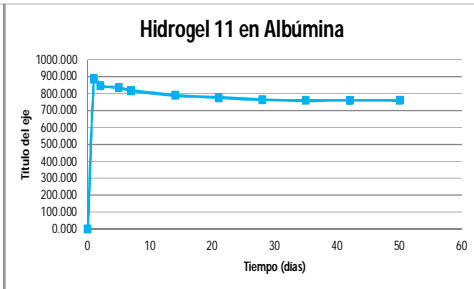


Gráfico 108

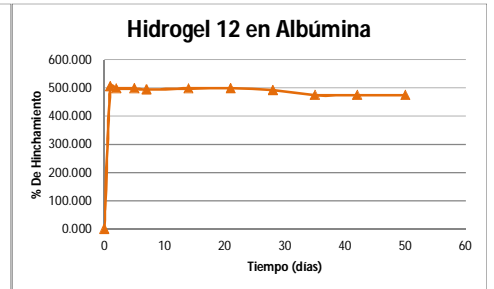


Gráfico 109

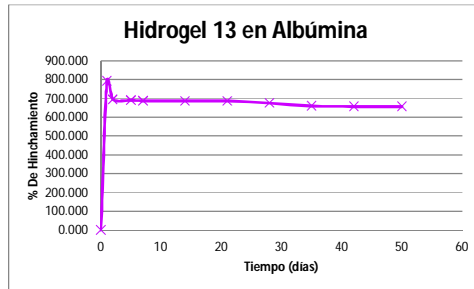


Gráfico 110

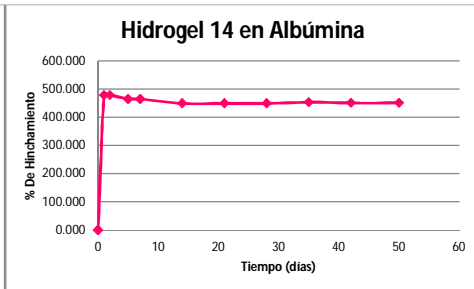
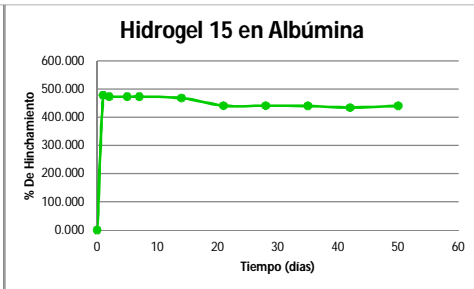


Gráfico 111



El comportamiento de hinchamiento es el mismo que en los casos anteriores, los hidrogeles alcanzan su máximo hinchamiento en las primeras 24 h de estar sumergidos en alguna solución para después estabilizarse. También en el caso de la solución de albúmina al 5% presentan mayores porcentajes de hinchamiento los hidrogeles que en su composición cuentan con menos entrecruzante (Hidrogeles 1, 3, 4, 7, 9, 11, 12 y 13).

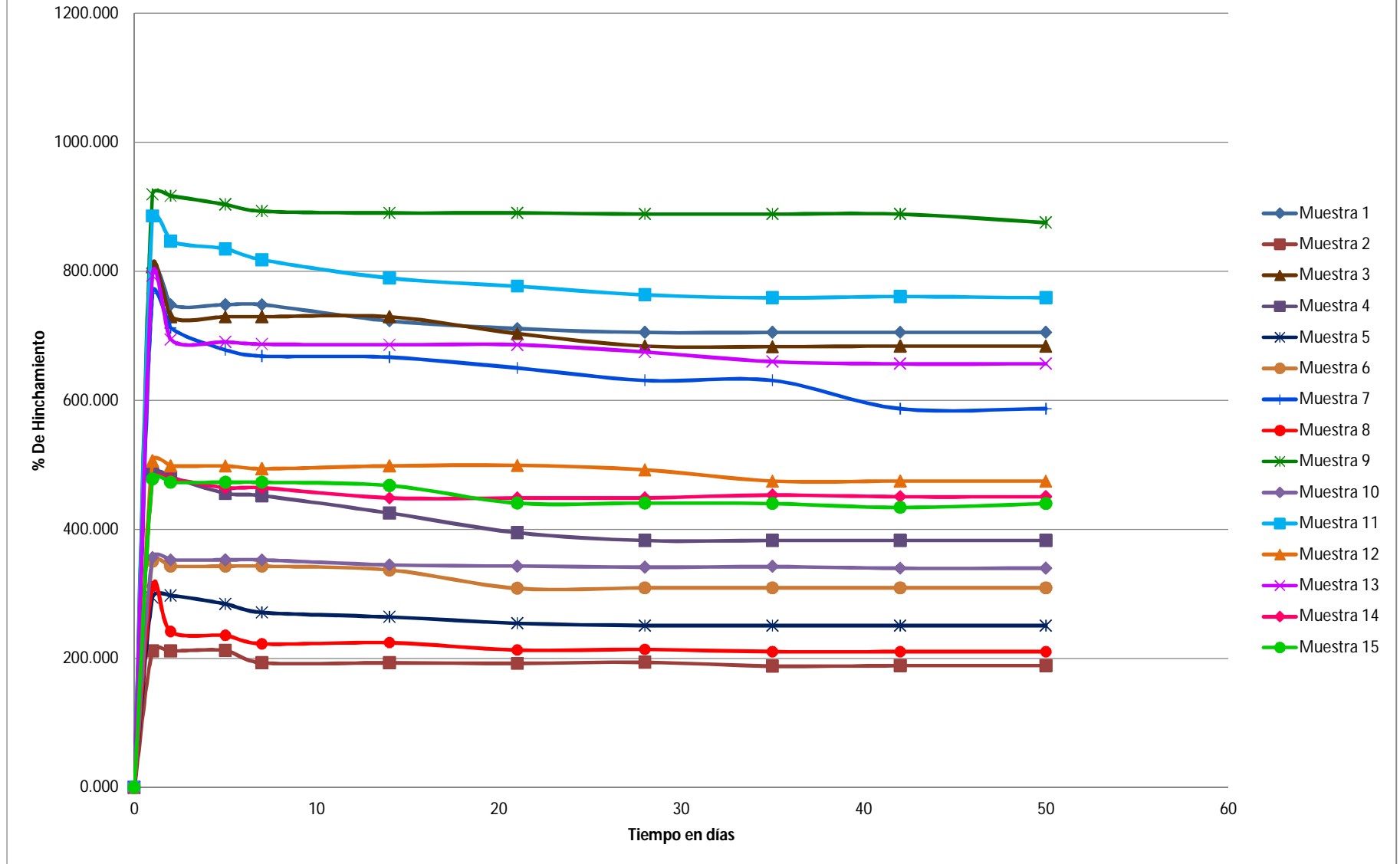
Al analizar el comportamiento de hinchamiento de todos los hidrogeles (Gráfico 112) es notable que aquellos con menor contenido de N,N-MBA y que tienen menos carboximetilcelulosa (hidrogeles 1, 3, 9 y 11) presentan aún mejores porcentajes de hinchamiento. Se ha mencionado ya, que esto es debido a que la CMC es la especie que se ioniza y dichas cargas interfieren con el proceso de hinchamiento al interaccionar con los iones en solución. La albúmina es una proteína que posee cargas negativas a lo largo de toda su estructura y se cree que para este caso dichas cargas están interaccionando con las especies ionizantes del hidrogel impidiendo que en hinchamiento sea mayor.

Si comparamos los resultados de hinchamiento en albúmina (Tabla 15) con los obtenidos en NaCl y CaCl<sub>2</sub> (Tablas 11 y 13), es notable que para todas las muestras es menor el porcentaje de hinchamiento en la solución de albumina, razón por la cual consideramos que en el proceso de hinchamiento también influye el tamaño de las moléculas en solución y las cargas que estas presentan.

Los hidrogeles después de haber sido humedecidos en albumina eran más compactos y duros, pero al pasar de los días se hicieron frágiles y difíciles de manipular.



**Grafico 112. Comportamiento de los hidrogeles en una solución de albúmina al 5%**



4.2.4.3.1. Comparativo de los porcentajes de hinchamiento obtenidos por humedecer los hidrogeles en H<sub>2</sub>O, NaCl, CaCl<sub>2</sub> y albúmina

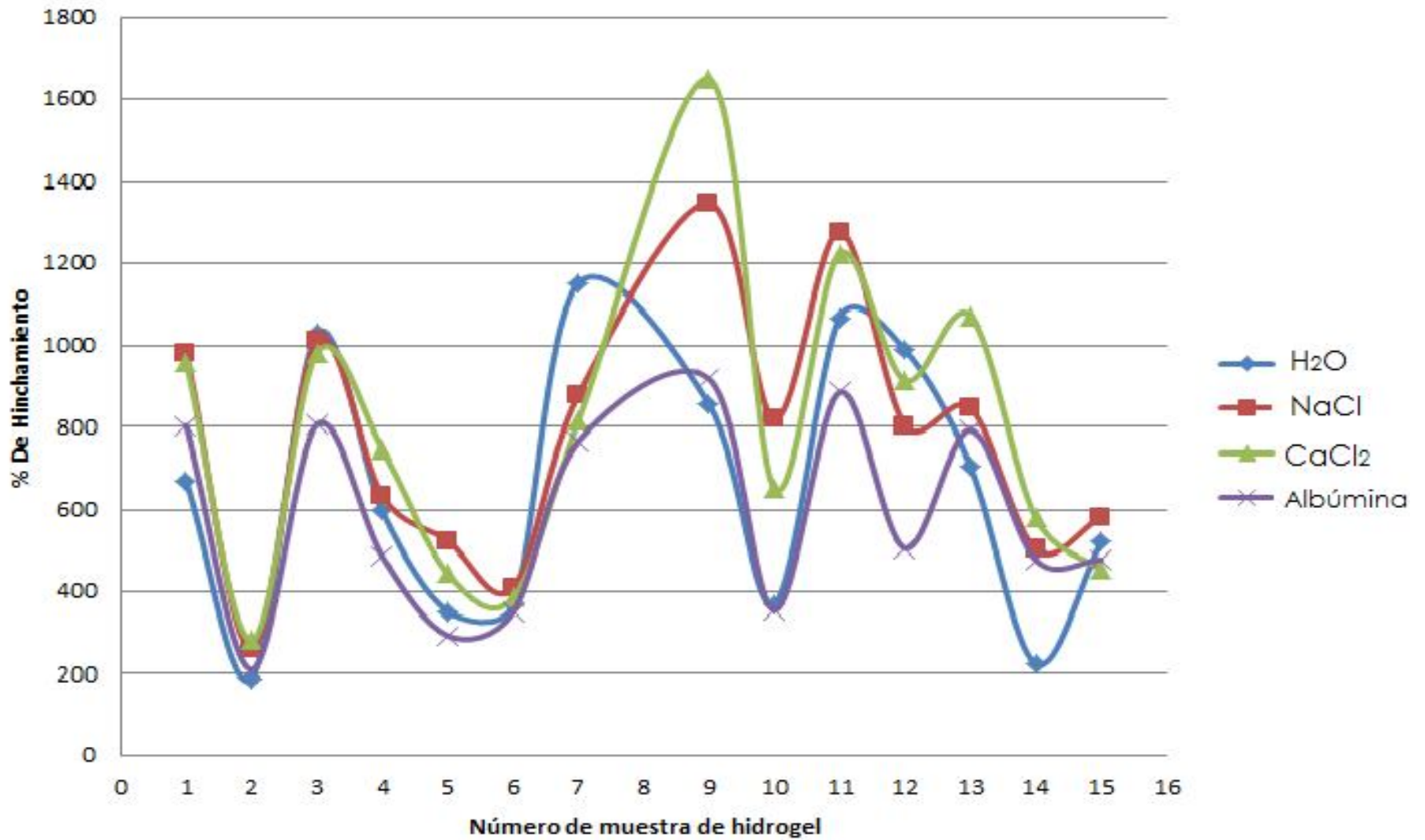
<b>Tabla 16.% DE HINCHAMIENTO DESPUÉS DE 24 h DE HUMEDAD</b>				
<b>Hidrogel</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>NaCl al 20%</b>	<b>CaCl<sub>2</sub> al 20%</b>	<b>Albúmina al 5%</b>
1	670.3125	981.143	958.088	804.237
2	190.625	262.500	281.416	211.304
3	1030.645	1014.966	984.483	806.723
4	597.297	634.884	748.305	486.087
5	352.331	524.571	444.444	293.860
6	369.189	409.605	386.441	350.420
7	1150.537	878.977	815.254	765.789
9	856.545	1348.315	1650.427	919.298
10	370.588	819.886	653.509	356.034
11	1070.588	1278.035	1222.807	885.714
12	991.444	804.469	914.783	506.087
13	707.732	848.276	1074.790	793.043
14	224.868	502.825	581.356	478.261
15	520.419	583.041	452.991	477.966

Con la finalidad de comparar los comportamientos de hinchamiento de cada hidrogel en las distintas soluciones (H<sub>2</sub>O, NaCl, CaCl<sub>2</sub> y albumina) se tomó valor del porcentaje de hinchamiento obtenido después de 24 h de humedad (Tabla 16) y con esos datos se trazó el Gráfico 113, donde se destaca el hecho de que los hidrogeles se hinchan más en las soluciones salinas (NaCl y CaCl<sub>2</sub>) además de que el comportamiento de los hidrogeles en estas soluciones es muy similar.

El hecho de que los hidrogeles se hinchen más en condiciones salinas confirma que la carboximetilcelulosa sódica se comporta como una sal interna, ya que si recordamos la principal característica de los hidrogeles con monómeros de este tipo es la de absorber mejor en soluciones salinas.<sup>27</sup>

Otro punto a destacar del Gráfico 113 es el hecho de que en él, se observa claramente como los hidrogeles 1, 3, 7, 9, 11, 12 y 13 son los que presentan mejores porcentajes de hinchamiento y que como se ha venido afirmando son los que tienen menor cantidad de entrecruzante en su composición.

**Gráfico 113. % De hinchamiento después de 24 h de humedad en distintas soluciones**



#### 4.2.4.4. Resultados de las pruebas de Hinchamiento en soluciones de pH= 4, 7 y 10 para tiempos mayores a 24 h.

Adicionalmente a las pruebas de pH que se efectuaron con anterioridad y con la finalidad de determinar si los hidrogeles alcanzan más rápidamente el hinchamiento máximo de equilibrio al modificar el pH del medio, saber si mantienen el mismo comportamiento de hinchamiento que en las otras soluciones y observar si las características físicas de estos se modifican al pasar más el tiempo en soluciones de distinto pH, se realizaron las siguientes pruebas:

Se seleccionó una solución de pH ácido (pH = 4), una de pH neutro (pH = 7) y una de pH básico (pH = 10) y se pesaron 3 muestras de cada hidrogel para sumergirlas en dichas soluciones. Las muestras se pesaron periódicamente en tiempos mayores a 24 h. Los datos obtenidos de cada pesada se encuentran en la Tabla 17 y con estos se calculó el porcentaje de hinchamiento para cada uno de los hidrogeles en cada tiempo (utilizando la Ecuación 1). Los resultados de dichos cálculos se muestran en la Tabla 18.

RESULTADOS Y ANÁLISIS: Comportamiento de Hinchamiento

Hidrogel	Tabla 17. PESO (g) DE LOS HIDROGELES AL HUMEDECKERSE EN SOLUCIONES DE DISTINTO pH POR DÍAS														
	1			2			3			4			5		
Tiempo (días)	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10
0	0.0119	0.0117	0.0113	0.0119	0.0116	0.0115	0.0115	0.0124	0.0117	0.0117	0.0117	0.0114	0.0112	0.0117	0.0117
1	0.0925	0.0704	0.1063	0.0343	0.0315	0.0350	0.0938	0.0694	0.1328	0.0608	0.0584	0.0705	0.0502	0.0455	0.0531
2	0.0899	0.0691	0.1047	0.0333	0.0303	0.0341	0.0908	0.0770	0.1359	0.0591	0.0619	0.0678	0.0474	0.0438	0.0518
5	0.0898	0.0682	0.1017	0.0337	0.0300	0.0332	0.0909	0.0658	0.1237	0.0584	0.0527	0.0638	0.0470	0.0426	0.0519
7	0.0890	0.0676	0.1043	0.0324	0.0298	0.0306	0.0882	0.0616	0.1235	0.0579	0.0449	0.0619	0.0448	0.0401	0.0518
21	0.0890	0.0587	0.1005	0.0321	0.0271	0.0304	0.0909	0.0583	0.1227	0.0564	0.0449	0.0623	0.044	0.0387	0.0494
28	0.0879	0.0586	0.1002	0.0314	0.0271	0.0303	0.0891	0.0565	0.1210	0.0551	0.0449	0.0628	0.0435	0.0386	0.0491
35	0.0869	0.0586	0.0982	0.0314	0.0270	0.0303	0.0891	0.0511	0.1210	0.0555	0.0448	0.0636	0.0435	0.0388	0.0491
42	0.0853	0.0586	0.0925	0.0314	0.0270	0.0303	0.0891	0.0510	0.1210	0.0552	0.0443	0.0626	0.0435	0.0388	0.0491
50	0.0853	0.0586	0.0925	0.0314	0.0270	0.0303	0.0847	0.0510	0.1210	0.0552	0.0443	0.0626	0.0435	0.0388	0.0497
Hidrogel	6			7			8			9			10		
Tiempo (días)	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10
0	0.0119	0.0118	0.0119	0.0112	0.0114	0.0114	0.0114	0.0116	0.0119	0.0119	0.0117	0.0119	0.0114	0.0115	0.0115
1	0.0585	0.0467	0.0536	0.0831	0.0610	0.1143	0.0473	0.0337	0.0602	0.1184	0.0712	0.1392	0.0773	0.0460	0.0870
2	0.0538	0.0340	0.0532	0.0810	0.0707	0.1076	0.047	0.0361	0.0585	0.1113	0.0796	0.1332	0.0752	0.0465	0.0799
5	0.0534	0.0327	0.0528	0.0790	0.0628	0.1077	0.0464	0.0329	0.0572	0.1036	0.0755	0.1299	0.0747	0.0457	0.0797
7	0.0534	0.0294	0.0524	0.0771	0.0586	0.1076	0.0434	0.0296	0.0556	0.1039	0.0741	0.1289	0.0745	0.0456	0.0798
21	0.0512	0.0289	0.0507	0.0765	0.0542	0.1049	0.0434	0.0279	0.0556	0.1025	0.0703	0.1267	0.0727	0.0425	0.0784
28	0.0485	0.0287	0.0515	0.0765	0.0496	0.1045	0.0437	0.0279	0.0555	0.0995	0.0701	0.1252	0.0725	0.0428	0.0731
35	0.0485	0.0287	0.0515	0.0760	0.0496	0.1041	0.0434	0.0279	0.0554	0.0995	0.0680	0.1250	0.0727	0.0428	0.0711
42	0.0482	0.0287	0.0515	0.0735	0.0496	0.1041	0.0434	0.0279	0.0554	0.0995	0.0680	0.1252	0.0727	0.0428	0.0711
50	0.0482	0.0287	0.0512	0.0735	0.0497	0.1041	0.0434	0.0279	0.0553	0.0995	0.0634	0.1245	0.0727	0.0428	0.0711
Hidrogel	11			12			13			14			15		
Tiempo (días)	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10
0	0.0112	0.0113	0.0118	0.0114	0.0117	0.0116	0.0113	0.0116	0.0116	0.0119	0.0118	0.0119	0.0116	0.0118	0.0118
1	0.129	0.0739	0.1492	0.0869	0.0734	0.1017	0.1309	0.0728	0.1645	0.0495	0.0449	0.0583	0.0689	0.0511	0.0769
2	0.1223	0.0876	0.1437	0.0838	0.0830	0.1015	0.1309	0.0792	0.1494	0.0492	0.0443	0.0570	0.0688	0.0569	0.0708
5	0.1158	0.0825	0.1412	0.0851	0.0769	0.0959	0.1300	0.0790	0.1439	0.0483	0.0449	0.0565	0.0669	0.0551	0.0707
7	0.1127	0.0767	0.1412	0.0843	0.0695	0.0952	0.1265	0.0766	0.1429	0.0435	0.0444	0.0563	0.0669	0.0502	0.0707
21	0.1118	0.0674	0.1361	0.0840	0.0651	0.0949	0.1274	0.0701	0.1396	0.0435	0.0443	0.0563	0.0657	0.0499	0.0701
28	0.1120	0.0654	0.1355	0.0838	0.0656	0.0945	0.1291	0.0626	0.1398	0.0437	0.0431	0.0564	0.0657	0.0498	0.0701
35	0.1110	0.0656	0.1349	0.0837	0.0656	0.0947	0.1296	0.0638	0.1398	0.0437	0.0431	0.0564	0.0658	0.0497	0.0701
42	0.1110	0.0654	0.1349	0.0837	0.0656	0.0945	0.1296	0.0638	0.1398	0.0437	0.0431	0.0564	0.0657	0.0497	0.0701
50	0.1110	0.0654	0.1321	0.0837	0.0654	0.0945	0.1296	0.0638	0.1398	0.0437	0.0431	0.0564	0.0657	0.0497	0.0701

RESULTADOS Y ANÁLISIS: Comportamiento de Hinchamiento

Hidrogel	Tabla 18. % DE HINCHAMIENTO DE LOS HIDROGELES AL HUMEDECERSE EN SOLUCIONES DE DISTINTO pH POR DÍAS														
	1			2			3			4			5		
Tiempo (días)	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	677.311	501.709	840.708	188.235	171.552	204.348	715.652	459.677	1035.043	419.658	399.145	518.421	348.214	288.889	353.846
2	655.462	490.598	826.549	179.832	161.207	196.522	689.565	520.968	1061.538	405.128	429.060	494.737	323.214	274.359	342.735
5	654.622	482.906	800.000	183.193	158.621	188.696	690.435	430.645	957.265	399.145	350.427	459.649	319.643	264.103	343.590
7	647.899	477.778	823.009	172.269	156.897	166.087	666.957	396.774	955.556	394.872	283.761	442.982	300.000	242.735	342.735
21	647.899	401.709	789.381	169.748	133.621	164.348	690.435	370.161	948.718	382.051	283.761	446.491	292.857	230.769	322.222
28	638.655	400.855	786.726	163.866	133.621	163.478	674.783	355.645	934.188	370.940	283.761	450.877	288.393	229.915	319.658
35	630.252	400.855	769.027	163.866	132.759	163.478	674.783	312.097	934.188	374.359	282.906	457.895	288.393	231.624	319.658
42	616.807	400.855	718.584	163.866	132.759	163.478	674.783	311.290	934.188	371.795	278.632	449.123	288.393	231.624	319.658
50	616.807	400.855	718.584	163.866	132.759	163.478	636.522	311.290	934.188	371.795	278.632	449.123	288.393	231.624	324.786
Hidrogel	6			7			8			9			10		
Tiempo (días)	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	391.597	295.763	350.420	641.964	435.088	902.632	314.912	190.517	405.882	894.958	508.547	1069.748	578.070	300.000	656.522
2	352.101	188.136	347.059	623.214	520.175	843.860	312.281	211.207	391.597	835.294	580.342	1019.328	559.649	304.348	594.783
5	348.739	177.119	343.697	605.357	450.877	844.737	307.018	183.621	380.672	770.588	545.299	991.597	555.263	297.391	593.043
7	348.739	149.153	340.336	588.393	414.035	843.860	280.702	155.172	367.227	773.109	533.333	983.193	553.509	296.522	593.913
21	330.252	144.915	326.050	583.036	375.439	820.175	280.702	140.517	367.227	761.345	500.855	964.706	537.719	269.565	581.739
28	307.563	143.220	332.773	583.036	335.088	816.667	283.333	140.517	366.387	736.134	499.145	952.101	535.965	272.174	535.652
35	307.563	143.220	332.773	578.571	335.088	813.158	280.702	140.517	365.546	736.134	481.197	950.420	537.719	272.174	518.261
42	305.042	143.220	332.773	556.250	335.088	813.158	280.702	140.517	365.546	736.134	481.197	952.101	537.719	272.174	518.261
50	305.042	143.220	330.252	556.250	335.965	813.158	280.702	140.517	364.706	736.134	441.880	946.218	537.719	272.174	518.348
Hidrogel	11			12			13			14			15		
Tiempo (días)	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10	pH= 4	pH= 7	pH= 10
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	1051.786	553.982	1164.407	662.281	527.350	776.724	1058.407	527.586	1318.103	315.966	280.508	389.916	493.966	333.051	551.695
2	991.964	675.221	1117.797	635.088	609.402	775.000	1058.407	582.759	1187.931	313.445	275.424	378.992	493.103	382.203	500.000
5	933.929	630.088	1096.610	646.491	557.265	726.724	1050.442	581.034	1140.517	305.882	280.508	374.790	476.724	366.949	499.153
7	906.250	578.761	1096.610	639.474	494.017	720.690	1019.469	560.345	1131.897	265.546	276.271	373.109	476.724	325.424	499.153
21	898.214	496.460	1053.390	636.842	456.410	718.103	1027.434	504.310	1103.448	265.546	275.424	373.109	466.379	322.881	494.068
28	900.000	478.761	1048.305	635.088	460.684	714.655	1042.478	439.655	1105.172	267.227	265.254	373.950	466.379	322.034	494.068
35	891.071	480.531	1043.220	634.211	460.684	716.379	1046.903	450.000	1105.172	267.227	265.254	373.950	467.241	321.186	494.068
42	891.071	478.761	1043.220	634.211	460.684	714.655	1046.903	450.000	1105.172	267.227	265.254	373.950	466.379	321.186	494.068
50	891.071	478.761	1019.492	634.211	458.974	714.655	1046.903	450.000	1105.172	267.227	265.254	373.950	466.379	321.186	494.068

Se trazaron los Gráficos de porcentaje de hinchamiento con respecto al tiempo para cada hidrogel (Gráficos 114-128). Donde se puede observar que todos los hidrogeles se hincha más en la solución de pH=10, sin embargo los porcentajes de hinchamiento que se tienen a pH=4 también son buenos y en algunos casos muy similares.

Como se explicó en el apartado anterior de pH, se esperaba que el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles fuera en aumento al aumentar el pH, esto debido a que a partir de un pH=3 los grupos carboxilo de la CMC se encontrarían ionizados, esas cargas producirían repulsión dentro de la red aumentando con los espacios entre ella y por consiguiente el hinchamiento. Sin embargo, esto no ocurrió ya que como lo constatamos con las pruebas de hinchamiento en soluciones de pH distintos, los hidrogeles sintetizados también muestran buenos porcentajes de hinchamiento en soluciones ácidas (pH=2 y 4).

De acuerdo con estos resultados se sabe que la carboximetilcelulosa sódica actúa como una sal interna o zwitterión ( $\text{COO}^-$  y  $\text{Na}^+$ ), por lo que se obtienen buenos porcentajes de hinchamiento tanto en medio ácido como básico. Se cree que el hinchamiento en solución de pH=7 se ve afectado por que la solución está formada de fosfatos, que son iones multivalentes que forman interacciones del tipo iónico con las cargas presentes en el hidrogel, haciendo una red más dura y con poco espacio para absorber.

El comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles no se ve modificado al pasar un tiempo más prolongado en soluciones con distinto pH, las muestras al igual que en los casos anteriores comienzan hinchándose en mayor porcentaje para posteriormente estabilizarse. En cuanto al hinchamiento máximo al equilibrio se determinó que en las soluciones de pH = 4, 7 y 10 los hidrogeles empiezan a estabilizar su hinchamiento a partir del día 21. En dichas soluciones fue más difícil que las muestras alcanzaran un peso constante comparado con el tiempo en el que lo hacen en alguna solución salina.

Las características físicas de los hidrogeles tampoco se vieron modificadas con el hecho de pasar mayor tiempo en soluciones de pH distinto.



Gráfico 114

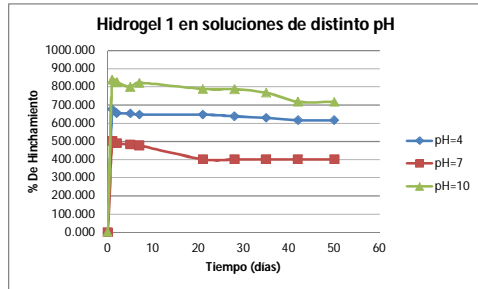


Gráfico 115

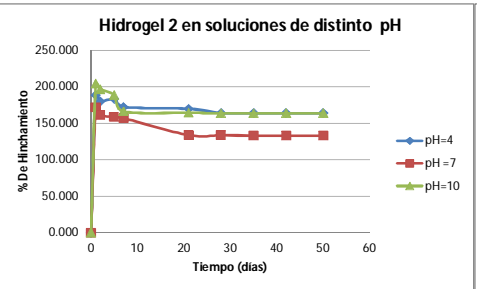


Gráfico 116

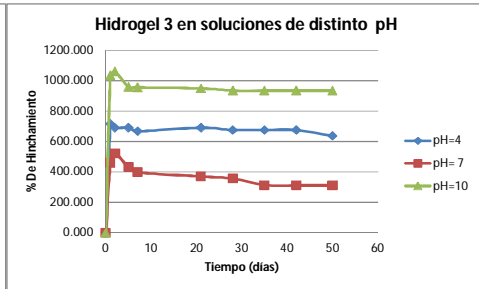


Gráfico 117

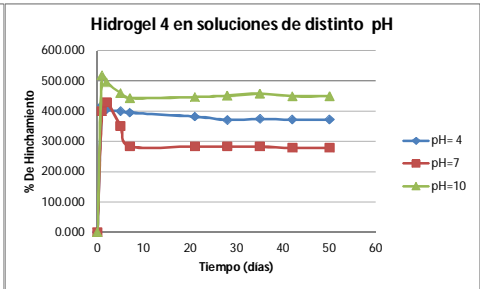


Gráfico 118

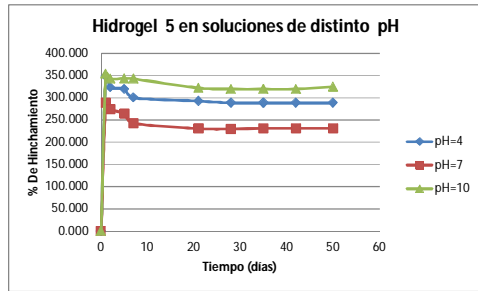


Gráfico 119

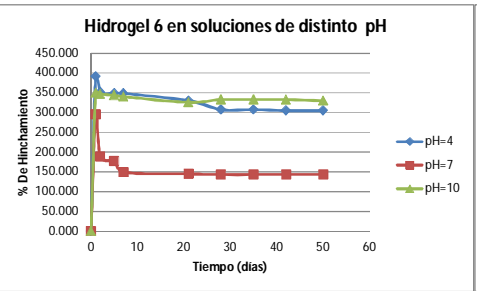


Gráfico 120

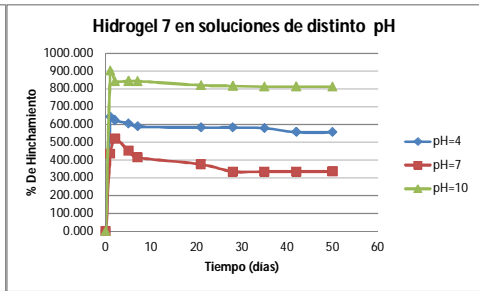


Gráfico 121

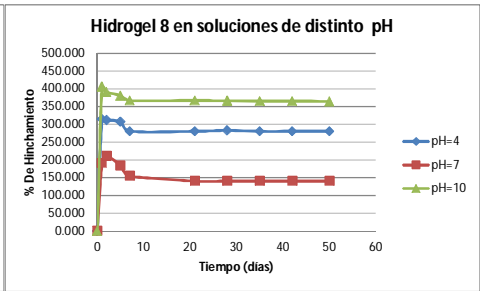


Gráfico 122

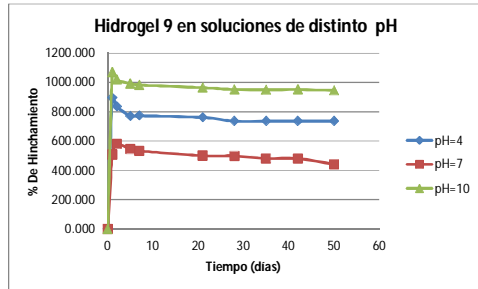


Gráfico 123

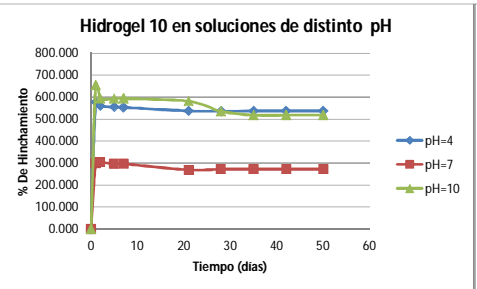


Gráfico 124

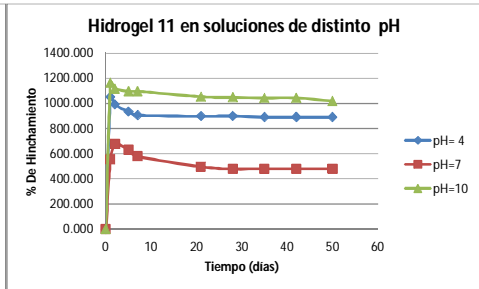


Gráfico 125

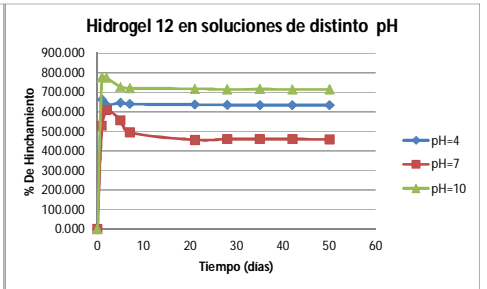


Gráfico 126

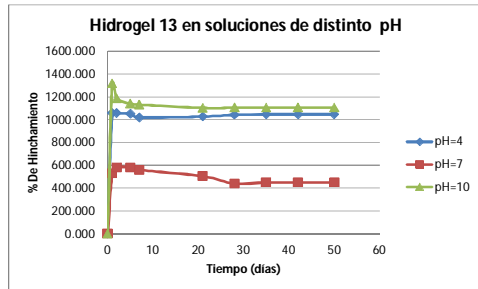


Gráfico 127

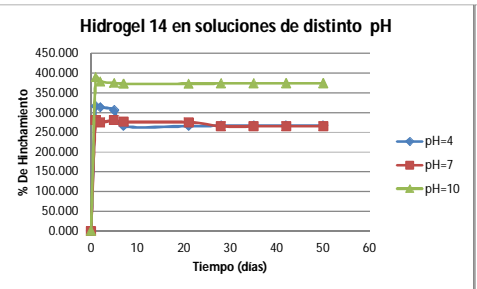
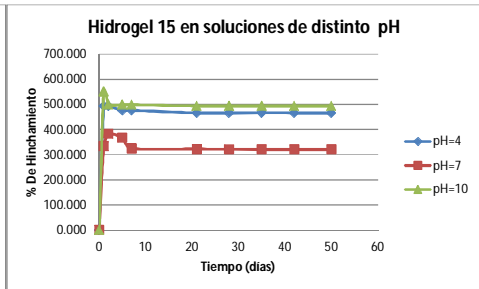


Gráfico 128



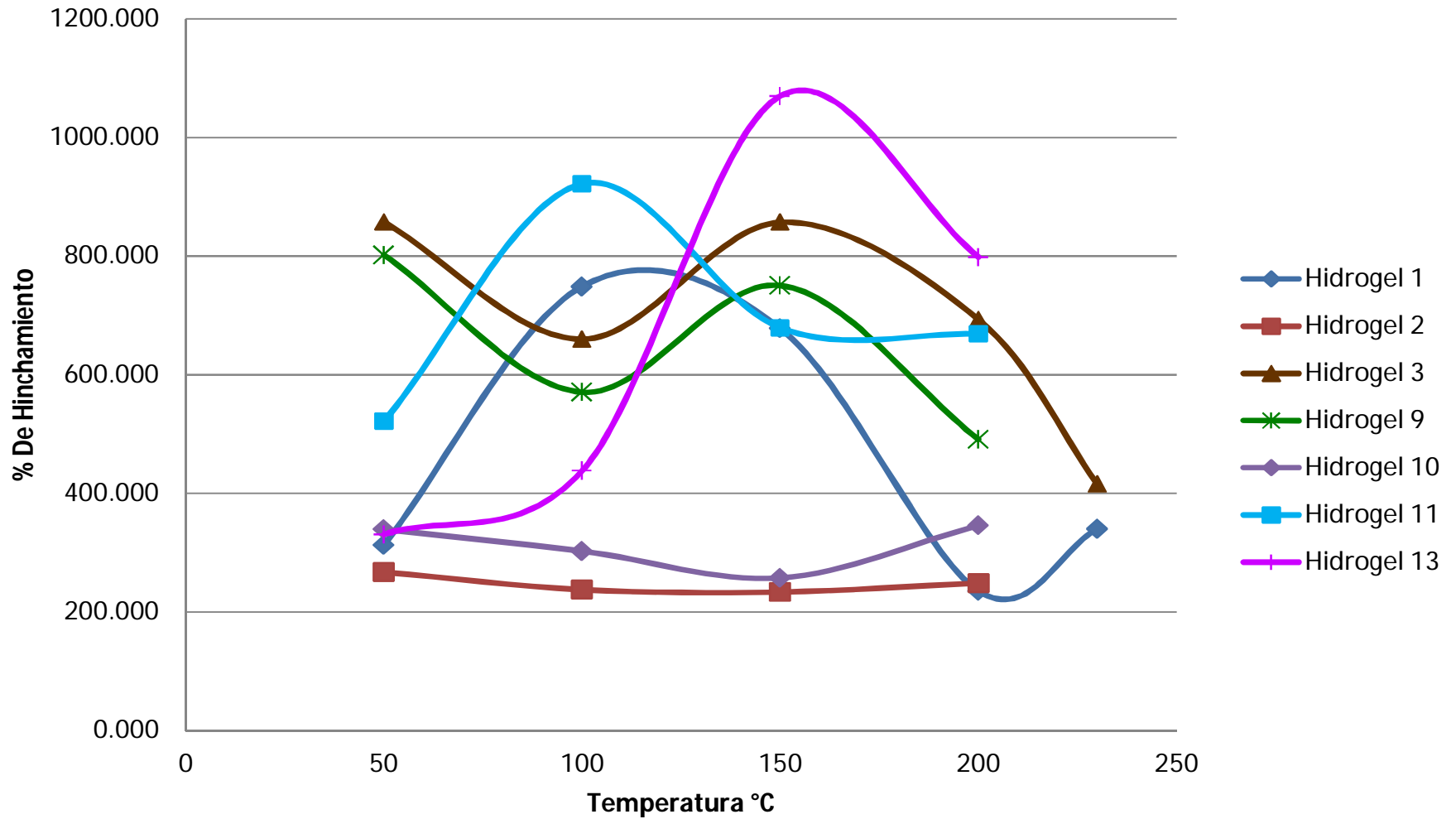
#### 4.2.5. Resultados de las pruebas de Hinchamiento modificando la temperatura y presión del sistema

Para estas pruebas se diseñó un tubo de acero inoxidable con tapa, al cual se le adaptó un manómetro y un espacio para medir la temperatura (Figura 4), siempre manteniendo el sistema bien cerrado.

En dicho tubo se introdujo una muestra previamente pesada de hidrogel con 150 mL de agua y se calentó hasta 50°C. El procedimiento se repitió seleccionando una nueva muestra de hidrogel para cada temperatura (100, 150, 200 y 230°C) y anotando los valores de presión que se alcanzaban a cada temperatura. Los datos de esta prueba se encuentran en la Tabla 19.

<b>Tabla 19. PORCIENTO DE HINCHAMIENTO AL MODIFICAR LA TEMPERATURA Y PRESIÓN</b>						
<b>HIDROGEL</b>	<b>Presión (atm)</b>	<b>0.09678</b>	<b>0.29035</b>	<b>1.93568</b>	<b>6.00062</b>	<b>10.16235</b>
	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>200</b>	<b>230</b>
<b>1</b>	Peso seco (g)	0.0112	0.0115	0.0115	0.0113	0.0114
	Peso a 24 h de humedad	0.0462	0.0976	0.0895	0.0379	0.0502
	% De hinchamiento	<b>312.500</b>	<b>748.696</b>	<b>678.261</b>	<b>235.398</b>	<b>340.351</b>
<b>2</b>	Peso seco	0.0110	0.0109	0.0110	0.0109	
	Peso a 24 h de humedad	0.0404	0.0368	0.0367	0.0380	
	% De hinchamiento	<b>267.273</b>	<b>237.615</b>	<b>233.636</b>	<b>248.624</b>	
<b>3</b>	Peso seco	0.0114	0.0115	0.0100	0.0114	0.0115
	Peso a 24 h de humedad	0.1092	0.0874	0.0957	0.0904	0.0593
	% De hinchamiento	<b>857.895</b>	<b>660.000</b>	<b>857.000</b>	<b>692.982</b>	<b>415.652</b>
<b>9</b>	Peso seco	0.0106	0.0112	0.0115	0.0112	
	Peso a 24 h de humedad	0.0956	0.0751	0.0978	0.0662	
	% De hinchamiento	<b>801.887</b>	<b>570.536</b>	<b>750.435</b>	<b>491.071</b>	
<b>10</b>	Peso seco	0.0109	0.0112	0.0115	0.0113	
	Peso a 24 h de humedad	0.0479	0.0451	0.0411	0.0504	
	% De hinchamiento	<b>339.450</b>	<b>302.679</b>	<b>257.391</b>	<b>346.018</b>	
<b>11</b>	Peso seco	0.0112	0.011	0.0115	0.0112	
	Peso a 24 h de humedad	0.0696	0.1124	0.0896	0.0861	
	% De hinchamiento	<b>521.429</b>	<b>921.818</b>	<b>679.130</b>	<b>668.750</b>	
<b>13</b>	Peso seco	0.0107	0.011	0.011	0.0112	
	Peso a 24 h de humedad	0.0461	0.0592	0.1287	0.1006	
	% De hinchamiento	<b>330.841</b>	<b>438.182</b>	<b>1070.000</b>	<b>798.214</b>	

**Grafico 129. % De hinchamiento al modificar la temperatura y la presión**



Como se ve en la Tabla 19 no en todos los casos se pudo medir el peso del hidrogel ya que a temperaturas por arriba de los 200 °C la presión dentro del tubo aumentaba haciendo difícil su medición. Sin embargo los hidrogeles se mantenían igual, sin presentar alguna evidencia de descomposición por la elevada temperatura o presión.

Los porcentajes de hinchamiento se obtuvieron con la Ecuación 1 e igual que en los casos anteriores se trazó un gráfico de porcentaje de hinchamiento ahora con respecto a la temperatura (Gráfico 129).

Es claro que en este caso no existe un patrón de comportamiento específico, y esto es porque si recordamos el hinchamiento, sobre todo en las primeras horas, se va modificando con respecto al tiempo y en estas pruebas los tiempos en que se alcanza una temperatura difieren de un hidrogel a otro. Además dado que se alcanzaban presiones muy elevadas era necesario esperar a que el sistema se enfriara un poco para poder abrirlo y pesar la muestra.

Si bien es cierto que mediante esta prueba no se pudo saber si se tenía o no un hidrogel sensible a la temperatura, por las muchas variables que hay que cuidar, estas pruebas sirvieron para notar que siempre y cuando los hidrogeles sintetizados se mantengan en solución, soportarán temperaturas y presiones muy altas (230 °C y 10.13 atm), lo que les permite ser aptos para emplearse en medios con estas características.

Cabe señalar que dentro de la bibliografía revisada en ningún artículo se realizan pruebas de este tipo, sometiendo a los hidrogeles a condiciones extremas de temperatura y presión como se realizó en este trabajo. En los casos que se reportan estudios térmicos estos se realizan a intervalos de temperatura que van de 20 a 50° C como máximo<sup>29,37,42,55,57</sup>, o análisis a temperaturas mayores utilizando termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido con muestras en su forma xerogel.<sup>13,18,56,65,67,68</sup>

### 4.3. Resultados de la caracterización

#### 4.3.1. Resultados de la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

La microscopía de infrarrojo es de tipo vibracional, es decir, se analizan las vibraciones moleculares debidas a la absorción de radiación de infrarrojo. Con esta microscopía se estudia la interacción de la radiación con la materia, siendo útil para determinar estructuras moleculares (grupos funcionales) tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos (revisar anexo C).<sup>21</sup>

Para este análisis se seleccionaron cuatro hidrogeles (1, 9, 10 y 11) por ser los que presentan mejores porcentajes de hinchamiento, son más estables y fáciles de manipular.

La figura 13 muestra el espectro de IR del hidrogel 1, podemos observar las siguientes bandas:  $3403.59\text{ cm}^{-1}$  asociada a grupos O-H,  $2922.19\text{ cm}^{-1}$  que indica enlaces C-H  $\text{sp}^3$ ,  $1647.14\text{ cm}^{-1}$  indicativa de C=O de una amida; otra banda que se asocia a grupos carbonilo es la que se encuentra en  $1422.27\text{ cm}^{-1}$ . Además de una banda en  $1286.90\text{ cm}^{-1}$  asociada a enlaces C-N.

En el espectro de IR del hidrogel 9 (Figura 14) se observan las bandas  $3411.09\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a grupos OH presentes en la CMC, una banda indicativa de enlaces C-H  $\text{sp}^3$  en  $2952.99\text{ cm}^{-1}$ , la banda de C=O se encuentra en  $1647.02\text{ cm}^{-1}$  y se cree señala un carbonilo de amida (PVP) porque específicamente para este grupo se hallan alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , la banda en  $1422.30\text{ cm}^{-1}$  también se atribuye a grupos C=O ya que una pertenece a la vibración asimétrica y simétrica del carbonilo. Y en  $1286.82\text{ cm}^{-1}$  tenemos la banda característica para enlaces C-N.

Se analizó por IR al hidrogel 10 debido a que es una muestra que se mantiene estable en todas las soluciones y es fácil de manipular (no se rompe, ni se pega). La Figura 15 muestra el espectro de IR de este hidrogel, en  $3421\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda asociada a grupos O-H, en  $2951.52\text{ cm}^{-1}$  la referente a enlaces C-H del tipo  $\text{sp}^3$ , las bandas de carbonilo en  $1650.79\text{ cm}^{-1}$  y  $1422.23\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a la vibración asimétrica y simétrica de dicho grupo y finalmente la banda característica de enlaces C-N en  $1285.97\text{ cm}^{-1}$ .

Al igual que en los casos anteriores en el análisis de IR para el hidrogel 11 (Figura 16) se observan las bandas  $3415.31\text{ cm}^{-1}$  para grupos OH,  $2952\text{ cm}^{-1}$  para enlaces C-H  $\text{sp}^3$ , las bandas asociadas a carbonilo en  $1650.55\text{ cm}^{-1}$  y  $1422.33\text{ cm}^{-1}$  y en  $1286.40\text{ cm}^{-1}$  la banda característica de enlaces C-N.

En general al comprar los espectros de IR se puede notar que son muy similares, con ligeros corrimientos de bandas entre uno y otro. El que difiere un poco más es el de la muestra 1 (Figura 13) donde la bandas son más angostas, la principal diferencia entre esta muestra y las otras analizadas es que tiene menor contenido de PVP, a lo que se le puede atribuir la diferencia en la intensidad de las bandas. Pero como ya se mencionó dicha diferencia es mínima.

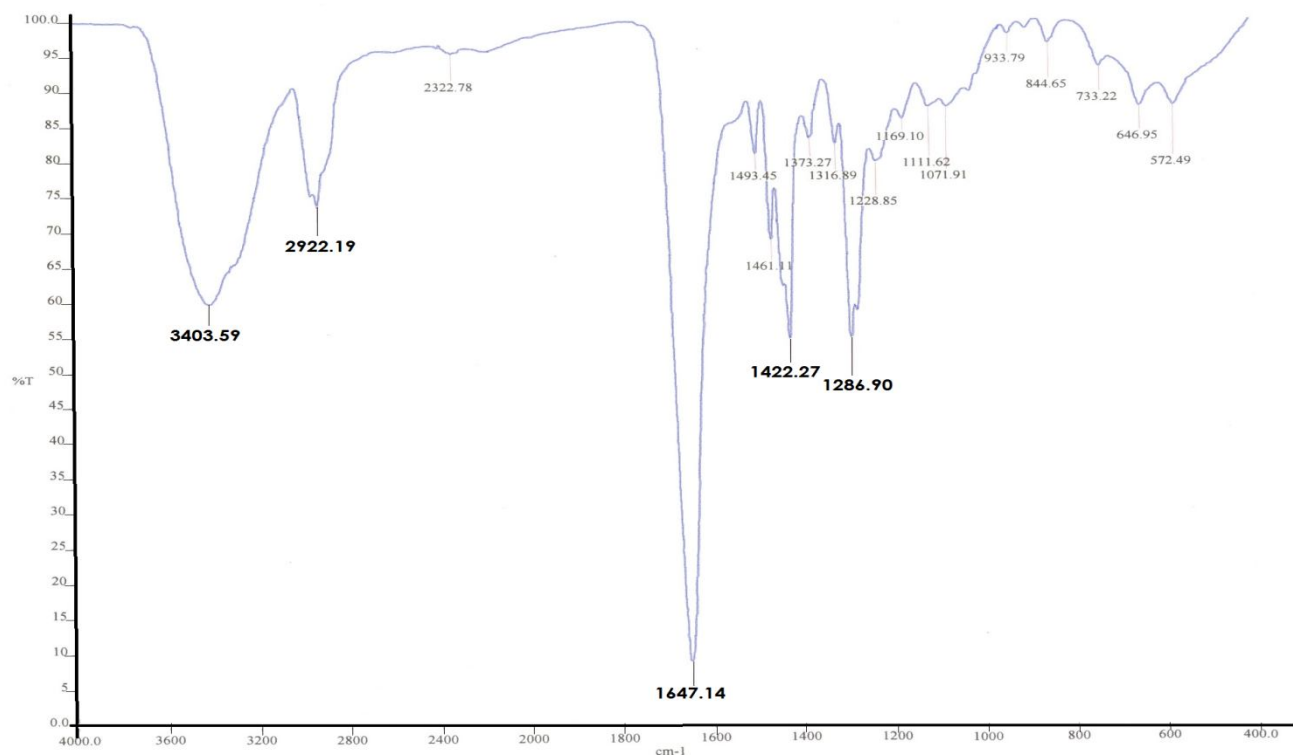


Figura 13. Espectro de IR del hidrogel 1

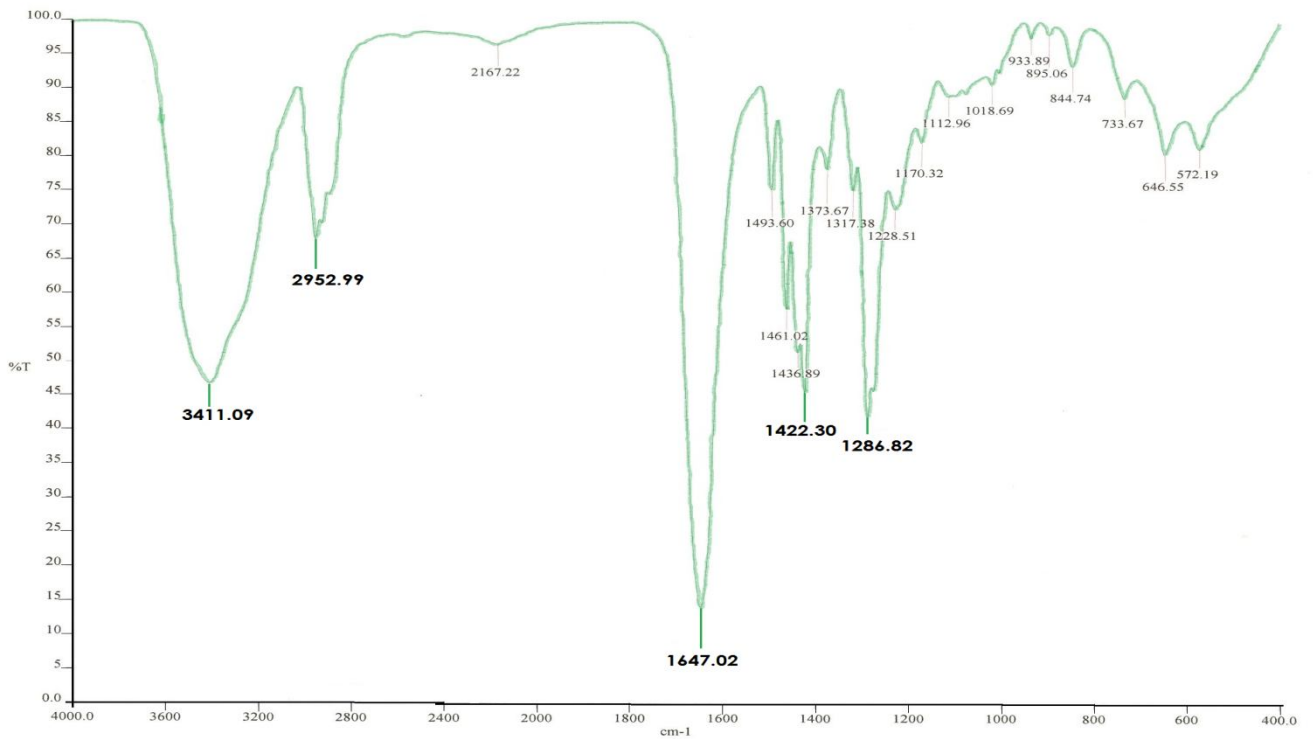


Figura 14. Espectro de IR del hidrogel 9

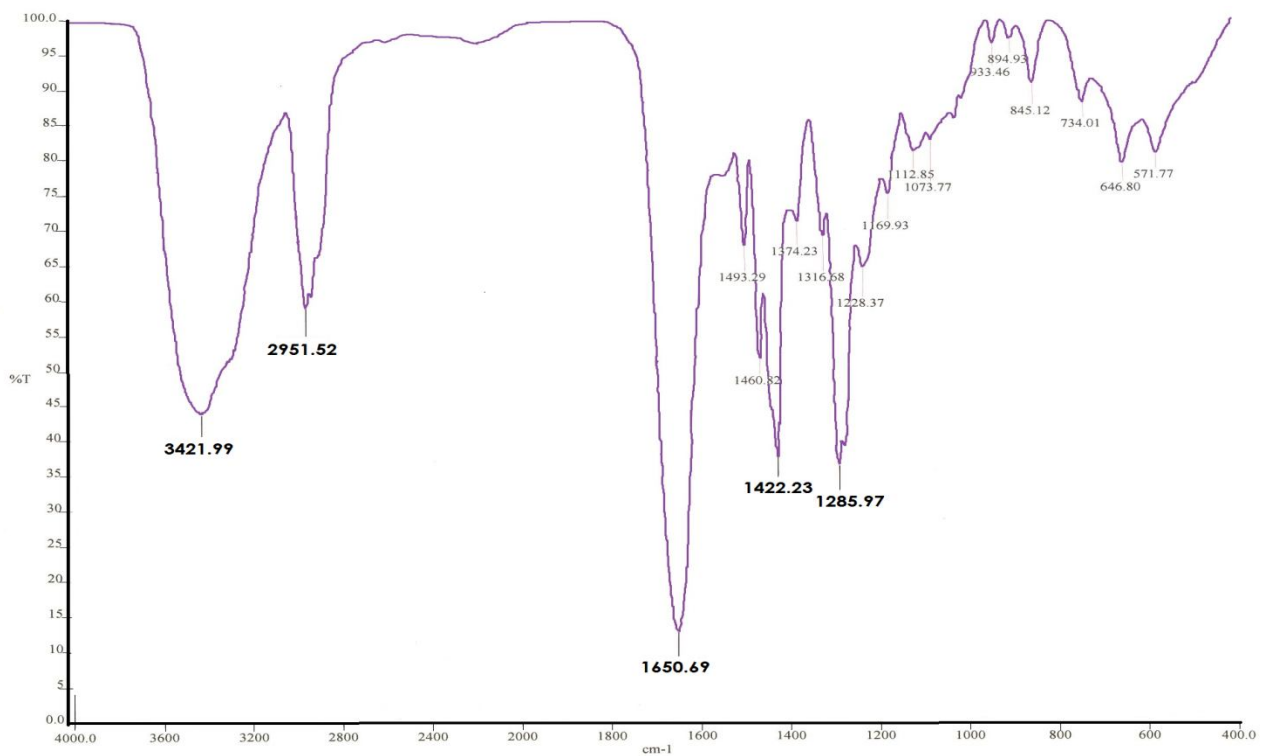


Figura 15 Espectro de IR del hidrogel 10



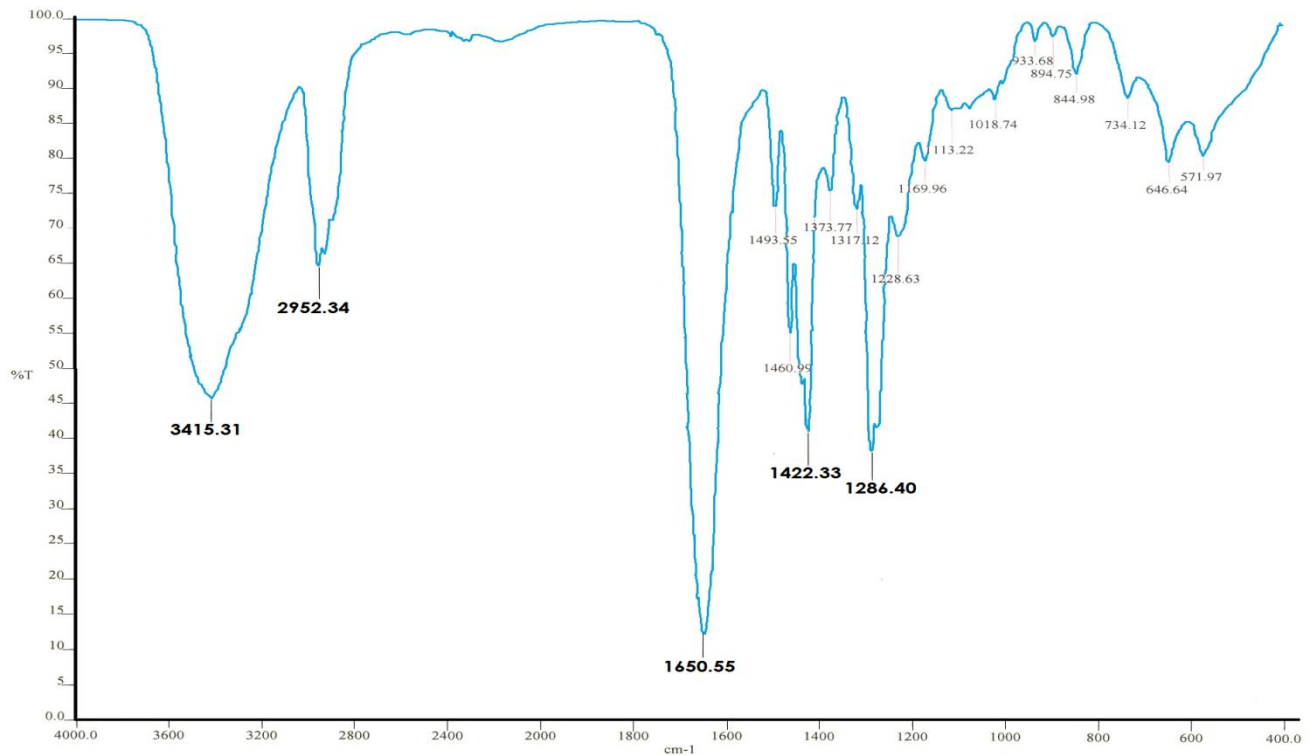


Figura 16. Espectro de IR del hidrogel 11

Adicionalmente a estos análisis de IR, se realizó otro del hidrogel 11 después de haber sido sometido a hinchamiento en una solución de pH= 6, debido a que es en este pH donde los hidrogeles presentan menor porcentaje de hinchamiento y su apariencia cambia. Obsérvese la Figura 17; las bandas características son, 3408 cm<sup>-1</sup> para OH, 2953.43 cm<sup>-1</sup> para los enlaces C-H sp<sup>3</sup>, 1649.42 cm<sup>-1</sup> y 1421.75 C=O y finalmente 1287.35 para el enlace C-N.

La principal diferencia entre el espectro de IR del hidrogel 11 sin humedecer (Figura 16) y el obtenido después de someter a la muestra a humedad en una solución de pH= 6 (Figura 17), es que las bandas del segundo son más anchas y pronunciadas, en el caso de la banda correspondiente a grupos O-H se cree es más ancha debido al agua que posee la muestra al haber estado sometida a humedad.

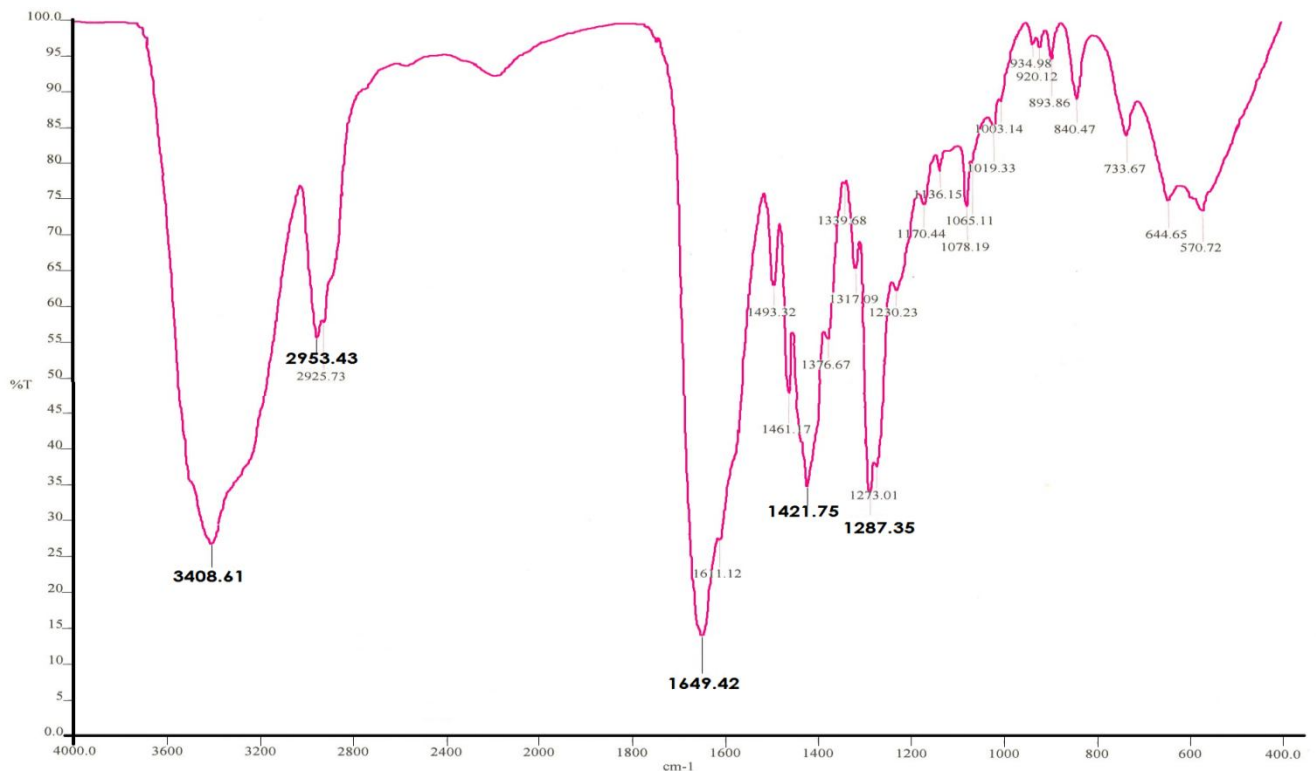


Figura 17. Espectro de IR del Hidrogel 11 sometido a humedad en solución a pH=6

En la Tabla 20 se muestran de manera general las bandas características de los hidrogeles sintetizados en el espectro de IR

Tabla 20. BANDAS DE ABSORCIÓN CARACTERÍSTICAS DE LOS HIDROGELES EN EL ESPECTRO DE IR	
Grupo Funcional	Banda Absorción (cm <sup>-1</sup> )
O-H	3400
C-H sp <sup>3</sup>	2950
C=O	1650
	1422
C-N	1286

### 4.3.2. Resultados del análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico consiste en el monitoreo de la pérdida de peso de la muestra en función del tiempo o la temperatura (Revisar anexo C). Esta técnica se usa principalmente para caracterizar principalmente la descomposición y estabilidad térmica de un material, además de procesos cinéticos debidos a cambios durante el monitoreo.<sup>21</sup>

Para este análisis se seleccionaron los hidrogeles 9 y 11 que presentaban mejores porcentajes de hinchamiento en las distintas soluciones.

La Figura 18 muestra el termograma correspondiente al hidrogel 9, el primer gráfico correspondiente a termogravimetría (TG) donde tenemos dos procesos de descomposición térmica, el primero a los 60°C una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado, y un segundo paso de descomposición térmica a 230°C que podría indicar el inicio de la degradación térmica de la muestra. Sin embargo esta degradación no se completa en el intervalo de temperaturas mostrado.

En el segundo proceso de descomposición térmica tenemos una pérdida de peso del 7.2686% esto nos confirma que en el intervalo de temperaturas mostrado no se ha completado la degradación del material. Que el material presente dos etapas de degradación sin haber completado la misma nos podría indicar un proceso de descomposición multietapa, para confirmarlo sería necesario realizar este análisis a un intervalo de temperaturas más amplio.

En la curva de termogravimetría diferencial (DTG) nuevamente se aprecia un proceso de descomposición térmica a partir de los 34°C con pico en 54.06°C para finalizar en 92.93°C, que como ya se mencionó es característico de los procesos de secado o pérdida de agua, el segundo proceso de descomposición no es apreciable en este termograma.

El análisis térmico diferencial DTA para el hidrogel 9 no aprecia ningún cambio en la línea de base que haga referencia a si hay algún tipo de transformación en el hidrogel a ese intervalo de temperaturas.

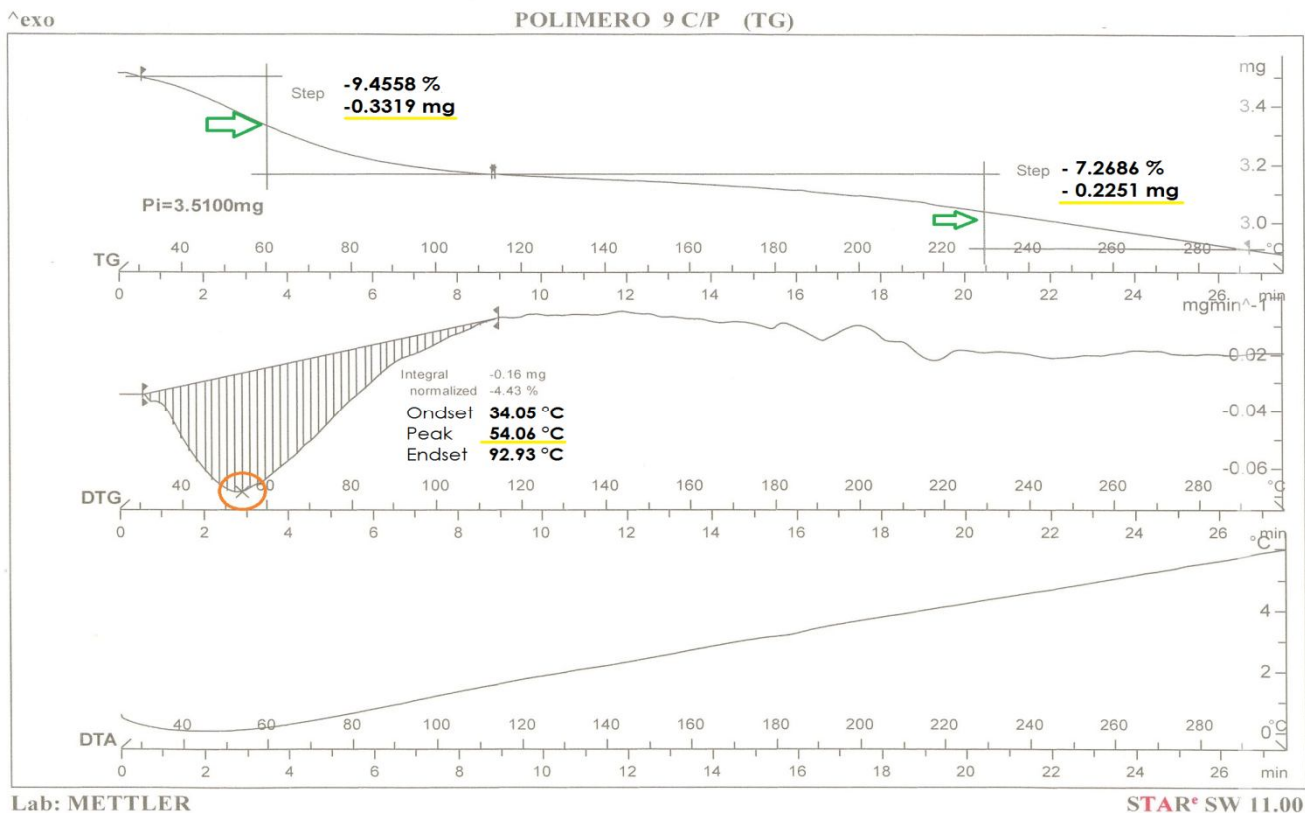


Figura 18. Termograma del hidrogel 9

El análisis termogravimétrico del hidrogel 11 arrojó resultados muy similares al anterior (Figura 19), la muestra presenta dos pasos de descomposición térmica, el primero a una temperatura aproximada de  $55^\circ\text{C}$  asociado a un proceso de secado (pérdida de agua) y el segundo a  $232^\circ\text{C}$  aproximadamente, el cual podría ser el inicio de la degradación térmica. Nuevamente se cree que al intervalo de temperaturas que se realizó el análisis no se observa todo el proceso de descomposición térmica, ya que en el segundo paso de dicha degradación solo se ha perdido un  $6.2443\%$  de peso, que sería señal que la degradación térmica del hidrogel ocurre por etapas o a temperaturas mayores de  $280^\circ\text{C}$ .

La curva termogravimétrica diferencial DTG solo muestra un proceso de descomposición térmica, que es el asociado a la pérdida de agua en el hidrogel, comienza en  $31.73^\circ\text{C}$  con pico en  $51.27^\circ\text{C}$  y termina en  $87.98^\circ\text{C}$ , con el cual se pierde el  $3.98\%$  de la masa inicial.

Al igual que en el caso anterior, el análisis térmico diferencial no muestra ningún dato relevante sobre el proceso de degradación térmica.

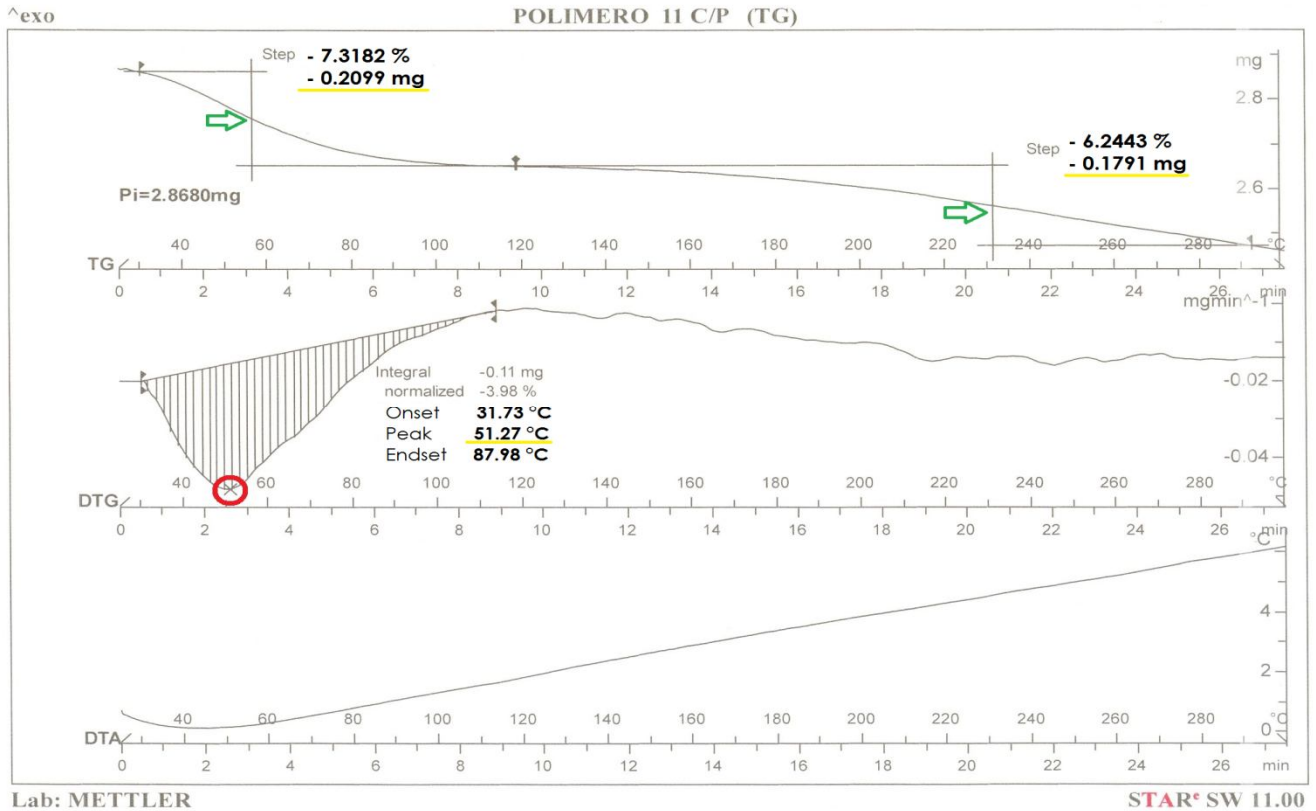


Figura 19: Termograma del hidrogel 11

En ambos termogramas (Figura 18 y 19) el equipo indica que el proceso de degradación es exotérmico. Esto se registra debido a que la técnica de DTA mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos son sometidos al mismo proceso de calentamiento, en el caso de que ocurra un proceso exotérmico, la temperatura de la referencia  $T_r$ , sufrirá un retraso respecto a la de la muestra  $T_m$ , mientras continua el programa de calentamiento.<sup>21</sup>

Los resultados de este estudio confirman que los hidrogeles sintetizados tienen un intervalo de estabilidad térmica muy amplio, ya que en el intervalo de temperaturas que se realizó el análisis (0 a 300°C) comienzan a sufrir algún tipo de degradación a partir de los 280°C y dicha degradación no sé completa.

### 4.3.3. Resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El criterio tomado para realizar análisis de calorimetría diferencial de barrido DSC fue realizarlo únicamente para los hidrogeles que presentaron mejores porcentajes de hinchamiento y estabilidad en las distintas soluciones, nuevamente se seleccionaron solo los hidrogeles 9 y 11.

La Figura 20 muestra la curva de DSC para el hidrogel 9, donde se observa inicialmente un pico exotérmico a  $68.78^{\circ}\text{C}$  que corresponde a la pérdida de agua. Se presentan dos valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), el primero a  $128.86^{\circ}\text{C}$  y el segundo en  $183.79^{\circ}\text{C}$ , se cree que este hecho se debe a que al hablar de hidrogeles se tiene un tipo de polimezcla que no es del todo homogénea, es decir los componentes están intercalados de manera aleatoria en la red por lo que pudiesen presentarse dos temperaturas de transición vítrea, asociadas a la polimezcla y a alguno de los componentes que no se mezcló.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la polivinilpirrolidona que se reporta teóricamente <sup>55</sup> es de  $176.5^{\circ}\text{C}$  y según lo reportado en la literatura <sup>21,55</sup> la formación de redes restringe la capacidad de movimiento de las cadenas aumentando dicha temperatura, esto adicionado al hecho de que un estudio previo de hidrogeles de PVP y CMC se determinó que el añadir carboximetilcelulosa a la polivinilpirrolidona modifica su temperatura de transición vítrea aumentándola de 5 a  $10^{\circ}\text{C}$  dependiendo de la cantidad de carboximetilcelulosa añadida.<sup>55</sup> Si consideramos todo lo anterior, es posible notar que en la curva de DSC del hidrogel 9 una de las dos temperaturas de transición vítrea que se registran se encuentra dentro del intervalo de temperaturas que se reporta para las mezclas PVP/CMC en  $183.79^{\circ}\text{C}$ . Y como ya se mencionó el otro valor de  $T_g$  se atribuye a que la mezcla del hidrogel no es del todo homogénea.

Adicionalmente a los valores de  $T_g$ , en la Figura 20 se observan dos valores de temperatura más, uno en  $278.88^{\circ}\text{C}$  y el otro en  $313.17^{\circ}\text{C}$  que debido a la forma de la curva se asocian a procesos de degradación térmica. Que la degradación térmica del hidrogel comience a partir de los  $278^{\circ}\text{C}$  coincide con los resultados del análisis termogravimétrico y nos confirma que el hidrogel es muy estable en un amplio intervalo de temperaturas.

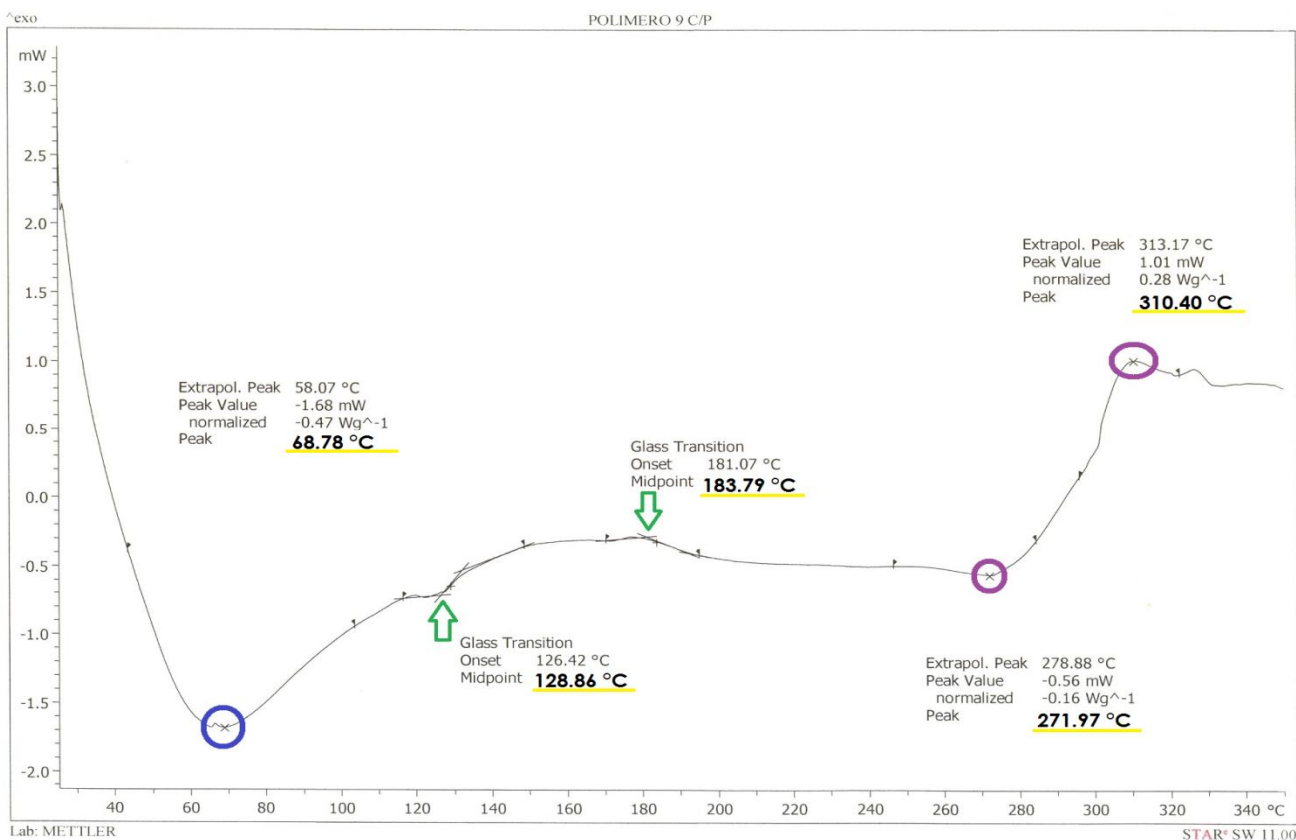


Figura 20. Curva de DSC para el hidrogel 9

La curva de DSC para el hidrogel 11 corresponde a la Figura 21, en esta la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) se encuentra en 188.74°C. Según datos reportados en un trabajo anterior para mezclas de PVP y CMC<sup>55</sup>, se dice que la adición de carboximetilcelulosa sódica (CMC) a la Polivinilpirrolidona (PVP) modifica su T<sub>g</sub> aumentándola de 5 a 10°C aproximadamente, dependiendo la cantidad de CMC añadida y tomando en consideración que el valor de T<sub>g</sub> que se reporta para la PVP es de 176°C, se puede afirmar que el valor medido para el hidrogel 11 se encuentra dentro de un intervalo aceptable para mezclas de PVP y CMC.

La Figura 21, también muestra otro cambio en la línea de base de la curva de DSC en 324.99 °C el cual de acuerdo a la forma de la curva se asocia a un proceso de degradación térmica.



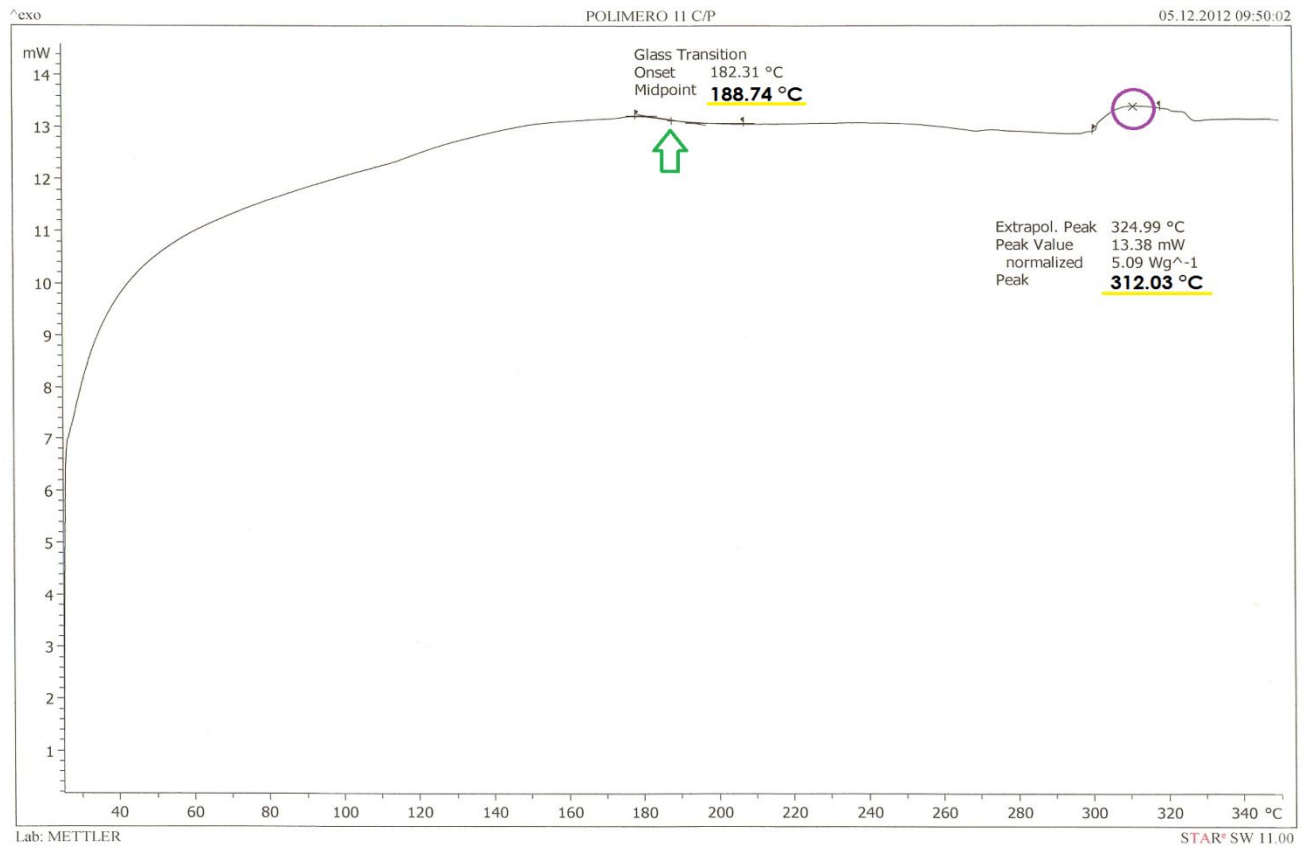


Figura 21. Curva de DSC para el hidrogel 11

## Capítulo 5. Conclusiones

Se logró sintetizar hidrogeles de polivinilpirrolidona y carboximetilcelulosa sódica, los cuales poseen una alta capacidad de hinchamiento al ser humedecidos, esto de acuerdo con los resultados obtenidos al evaluar su comportamiento de hinchamiento.

Las características de los hidrogeles dependerán de su composición, para este estudio fue claro que el componente más importantes es el agente entrecruzante (N,N- MBA), ya que un exceso de este se traduce en hidrogeles más duros y quebradizos como los hidrogel 2 y 8. Además un aumento en el contenido de N,N- MBA logra disminuir notablemente los porcentajes de hinchamiento y cambia su apariencia, tornando a los hidrogeles a un color blanco.

En los experimentos que se realizaron para determinar el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles en agua se pudo constatar que para todas las muestras los mayores porcentajes de hinchamiento se obtienen en las primeras horas de estar en humedad (los porcentajes de hinchamiento son de 300% a 1738%), alcanzando su equilibrio alrededor del día 21 (con porcentajes de hinchamiento alrededor de 200% y 1150%).

Los hidrogeles sintetizados en este trabajo cumplen con una propiedad muy importante y es el proceso de hinchamiento el cual es reversible, logrando mejores porcentajes de hinchamiento si son sometidos a un segundo proceso de humedad en agua, en algunos casos el aumento en dicho porcentaje es hasta del doble (los porcentajes de hinchamiento calculados en esta prueba van de 405% al 1506% dependiendo de la formulación de la muestra). El someter a los hidrogeles a un segundo proceso de hinchamiento reduce el tiempo en que estos alcanzan su hinchamiento máximo al equilibrio, es decir, cuando la masa del hidrogel no se modifica con el tiempo.

Al modificar el pH del medio de hinchamiento se observó un comportamiento distinto al esperado ya que al ser la PVP un monómero sin grupos laterales ionizables se esperaba que los grupos carboxilo de la CMC al disociarse se comportarían como aniones y como resultado los hidrogeles absorbieran mayor cantidad de líquido a pH básicos, sin embargo los hidrogeles aquí sintetizados absorbían líquido tanto a pH ácido (2 y 4) como básico (9, 10 y 14), se considera que tal hecho se debe a que al tratarse de CMC sódica esta se comportó como una sal interna lo que da como resultado buenos porcentajes de hinchamiento tanto a pH ácido como básico. Mientras que a pH=6 y 7 más que el pH influye el hecho de que se trata de soluciones de fosfatos y citratos que forman iones multivalentes, los cuales apantallan las cargas de los grupos carboxilo ionizados  $\text{COO}^-$  de la CMC sódica disminuyendo con esto sus porcentajes de hinchamiento.

De todo esto podemos concluir que en el comportamiento de hinchamiento también influyen los iones presentes en el medio, ya que de acuerdo con estos será el tipo de interacciones que se formen con el hidrogel.

Es en estos casos que la presencia de la CMC sódica juega un papel importante en las características del hidrogel, ya que su comportamiento como sal interna hace que los hidrogeles tengan mejores porcentajes de hinchamiento en las soluciones salinas de NaCl y CaCl<sub>2</sub>, esto comparados con los obtenidos en agua. Son los grupos ionizables de la CMC sódica los que hacen posible que el hidrogel también absorba aunque en menor cantidad albumina de huevo.

En cuanto a la respuesta a los hidrogeles a los cambios de temperatura y presión se determinó que mientras los hidrogeles se encuentren en solución pueden superar temperatura arriba de los 230°C y presiones mayores a 6 atm.

Caracterizar algunos hidrogeles por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier sirvió para determinar los grupos funcionales presentes en los hidrogeles y que son característicos de sus principales componentes (la PVP y CMC sódica), además de notar que los espectros de IR de todos los hidrogeles caracterizados son muy similares, la diferencia se da únicamente en ligeros corrimientos de bandas entre unos y otros.

Con que el análisis termogravimétrico realizado se logró determinar que los hidrogeles sintetizados (hidrogeles 9 y 11) son estables en el intervalo de temperatura de 0 a 280°C, en este intervalo de temperaturas no se registro ningún proceso de descomposición significativo, más que el asociado a la pérdida de agua dentro de las muestras.

La caracterización de hidrogeles por calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizada a dos muestras (hidrogeles 9 y 11) permitió determinar que la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de se encuentra alrededor de los 180°C (183°C para el hidrogel 9 y 188°C para el hidrogel 11), y si la comparamos con la de la PVP (176.5 °C) esta mostrará un aumento debido a que el hidrogel es estructura en red y además contiene CMC sódica. Con este estudio pudo notarse que los procesos de descomposición térmica para los hidrogeles 9 y 11 comienzan a partir de temperaturas cercanas a los 300°C, lo que permite considerar a los hidrogeles como materiales muy estables a la temperatura.

Que los hidrogeles sintetizados posean toda esta gama de características adicionales (absorción en soluciones de distinto pH, salinas, a temperaturas y presiones elevadas, etc.), amplía las posibles aplicaciones, haciéndolos aptos para utilizarse en medios con altas concentraciones salinas, en distintos pH's, medios de hinchamiento con temperaturas y presiones muy altas o hasta absorbiendo proteínas.

Uno de los objetivos de este trabajo era determinar las condiciones óptimas de reacción para obtener hidrogeles que mostraran buenos porcentajes de hinchamiento, como ya se mencionó este proceso de síntesis es válido para tal efecto, sin embargo, respecto a la composición está deberá adecuarse a la aplicación que se le desee dar al hidrogel, ya que como se observó podemos obtener hidrogeles más duros, suaves, quebradizos, flexibles o hasta modificar su color al modificar la concentración de alguno de sus componentes.

Dentro de las aplicaciones en las que se le podría encontrar utilidad a los hidrogeles sintetizados en este trabajo sería como auxiliares en la recuperación de petróleo, en la remoción de iones en solución, en purificación de agua o hasta en la liberación de medicamentos ya que su composición se considera biocompatible.

### **Perspectivas**

De acuerdo a lo anterior los estudios que se recomienda hacer para ampliar este trabajo sería, evaluar el comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles en soluciones de metales pesados y colorantes, para observar que tan eficaces son los hidrogeles en la remoción de estos en solución. Realizando pruebas de UV- Vis a las soluciones para saber qué cantidad de los iones está siendo absorbida por los hidrogeles.

Caracterizar con análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido a más muestras de hidrogeles para determinar que tanto influyen las diferencias en su composición en su temperatura de transición vítrea y observar la variación de la masa ante la temperatura a intervalos de temperaturas mayores.

Realizar análisis de microscopía electrónica de barrido con el fin de observar cómo es que está formada la estructura de red de los hidrogeles sintetizados.

Probar este método de síntesis de hidrogeles ahora bajo una atmosfera inerte, y determinar si el comportamiento de hinchamiento se ve modificado de manera significativa.

Uno de los retos más grandes sería la búsqueda de una aplicación específica, ya que todas las pruebas realizadas nos dan una idea de las posibles aplicaciones que los hidrogeles aquí sintetizados podrían tener, sin embargo al definir un área de aplicación se necesitan realizar pruebas específicas para esta como de resistencia mecánica o biocompatibilidad.

## Lista de Referencias

1. Aguilar S. G. (2002). *El hombre y los materiales*. (3ra ed.) México: Fondo de Cultura Económica.
2. Ajji Z., Othman I. & Rosiak J.M. (2005). Production of hydrogel wound dressings using gamma radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Res. B*, 229, 375-380.
3. Arredondo P. & Londoño L. (2009). Hidrogeles: Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos. *Revista Ingeniería Biomédica*, 3 (5), 83-94.
4. Asdrúbal C. J. (2006) *Sistemas poliméricos epoxídicos semi-interpenetrados con polifenilsulfona: Estudio cinético y caracterización*. México: Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.
5. Bacout P., Cruz R., Bada R. & Peniche C. (2008) Síntesis y caracterización de hidrogeles biocompatibles interpenetrados de quitosana y poliacrilamida. *Centro Nacional de Investigaciones Científicas Ciudad de La Habana*, 39, (2), 70-74
6. Bocourt P., Bada R., Peniche C., & Argüelles M. (2009). Síntesis y caracterización de redes poliméricas interpenetradas de quitosana-poli(ácido acrílico-coacrilamida). *Centro Nacional de Investigaciones Científicas de La Habana*, 40, (2), 81-88.
7. Bag D & Rao K. (2006). Smart polymers and their applications. *Journal of Polymer Materials*, 23(3), 225-249.
8. Bao Y., Ma J., Li N. (2011). Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, 84, 76-82.
9. Becerra B., Sánchez D., Arellano C., González A., & Martínez R. (2009). Efecto del pH y la concentración de fosfato dibásico de sodio en las propiedades de hinchamiento de hidrogeles de quitosana. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 8, (1), 121-126.
10. Butruk B., Trzaskowski M. & Ciach T. (2012). Fabrication of biocompatible hydrogel coatings for implantable medical devices using Fenton-type reaction. *Materials Science & Engineering C*, 12, 1-35.
11. Cano S. & Urbina F. (2009) *Polímeros Inteligentes y sus Aplicaciones*. Madrid: Ciman.
12. Carrillo A., Osuna G. & Valdés V. (2009) Síntesis y caracterización de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de silicio y resinas epóxicas-óxido de titanio por el proceso sol-gel. *Bol. Soc. Quím. Méx.* 3, (2), 79-84.
13. Cha R., Heb Z. & Nia Y. (2012) Preparation and characterization of thermal/pH-sensitive hydrogel from carboxylated nanocrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 88, 713– 718.

14. Cuggino C. J. (2008). *Síntesis de hidrogeles para su posible aplicación en liberación controlada de drogas*. Córdoba: Asociación argentina de Materiales, Universidad de Córdoba.
15. Devine M. & Higginbotham L. (2005). Synthesis and characterisation of chemically crosslinked N-vinyl pyrrolidinone (NVP) based hydrogels. *European Polymer Journal*, 41, 1272–1279.
16. Echeverri E., Vallejo C. & Londoño M. (2009). Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/descongelamiento para aplicaciones médicas. *Revista de la Escuela de Ingeniería de Antioquia*. 12, 59-66.
17. El Fray M., Pilaszkievicz A., Swieszkowski W. & Kurzydowski J. (2007). Morphology assessment of chemically modified and cryostructured poly(vinyl alcohol) hydrogel. *European Polymer Journal*, 43, 2035–2040.
18. El-Hag A., Shawky H.A., El Rehim A. & Hegazy E.A. (2003). Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. *European Polymer Journal*, 39, 2337–2344.
19. Escobar I., Agüero L., Zaldivar S. & Ramírez E. (2012). Estudio de hinchamiento "In vitro" y evaluación preliminar de biocompatibilidad de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido metacrílico). *Revista iberoamericana de polímeros*, 2 (3), 4-10.
20. Escobar I., García D., Zaldivar D. & Katime I. (2010). Hidrogeles. Principales características en el diseño de sistemas de liberación de fármacos. *Revista iberoamericana de polímeros*, 3, (3), 1-25.
21. González P. (2009). Síntesis y caracterización de hidrogeles poli (ácido acrílico) y acrilóil-L-prolina metilester mediante la radiación gamma para la inmovilización de Cu<sup>2+</sup>. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
22. Haque A. Md., Kurokawa T. & Ping G. (2012). Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials. *Polymer*, 53, 1805-1822.
23. Hatice K., Kirci D., Kavlak S. & Guner A. (2005). Preparation and swelling studies of biocompatible hydrogel systems by using gamma radiation-induced polymerization. *Radiation Physics and Chemistry* 72, 483–488.
24. Hecht A., Geissler E., Horkay F. & Basser P. (2000). Osmotic and SANS Observations on Sodium Polyacrylate Hydrogels in Physiological Salt Solutions. *Macromolecules*, 33, 8329-8333.
25. Hernández S., Peralta M., Santos E. & Gutiérrez R. (2007). Efecto del hidrogel sobre el rendimiento de semilla en tres cultivares de *Brachiaria* spp en el valle de Iguala, Gro. México. *Revista Electrónica de Veterinaria*, 8, (9), 1-10.
26. Hong-Liang W., Zhe Y., Yan C., Hui-Juan C., Jing Z. & Zhi-Cheng L. (2010). Characterisation of N-vinyl-2-pyrrolidone-based hydrogels prepared by a Diels–Alder click reaction in water. *European Polymer Journal*, 46, 1032–1039.

27. Infante B., Cebrián H., Vara V. & Galisteo G. (2013). Los Polimeros en Medicina.Hidrogeles. Recuperado el 4 de enero de 2013, de [www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/.../hidrogeles.htm](http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/.../hidrogeles.htm).
28. James F. S. (1995). *Ciencia de los Materiales para Ingenieros*. (3ra ed.) California: Prentice Hall Hispanoamérica.
29. Ji- Hye K., Bong S., Jeong K. & Moo L. (2002). Rapid temperature/pH response of porous alginate-g-poly(Nisopropylacrylamide) hydrogels. *Polymer*, 43, 7549-7558.
30. Jin L., Lua P., Youa H., Chenc Q. & Dong J. (2009). Vitamin B12 diffusion and binding in crosslinked poly(acrylic acid)s and poly(acrylic acid-co-N-vinyl pyrrolidinone)s. *International Journal of Pharmaceutics*, 371, 82-88.
31. Kadłubowski S., Henke A, Ulański P. & Rosiak J. (2010). Hydrogels of polyvinylpyrrolidone (PVP) and poly(acrylic acid) (PAA) synthesized by radiation-induced crosslinking of homopolymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 261-266.
32. Kaplan H., Kirci D., Kavlak S. & Guner A. (2008). Preparation and swelling studies of biocompatible hydrogel systems by using gamma radiation-induced polymerization. *Radiation Physics and Chemistry*, 72, 483-488.
33. Katime I. A. (2010). *Hidrogeles inteligentes*. España: Grupo de Nuevos Materiales. Universidad del País Vasco.
34. Katime I, Katime O. y Katime D. (2004). *Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones*. España: Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco.
35. Kubisz L., Sakumiel A., Hornowski T., Szlaferek A. & Pankowsky E. (2008). The effect of temperatura on the electric conductivity of poly(dimethyl siloxane) ferromagnetic gel. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 20, (20), 248-254.
36. Liu J., Wang Q. & Wang A. (2007). Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/ sodium humate superabsorbent. *Carbohydrate Polymers*, 70, 166-173.
37. Liu P., Peng J., Li J. & Wu J. (2005). Radiation crosslinking of CMC-Na at low dose and its application as substitute for hydrogel. *Radiation Physics and Chemistry*, 72, 635-638.
38. López G., Carnicero L. & Ruiz P. (2003). *Materiales inteligentes I/II. Introducción a los materiales del siglo XXI*. España: Anales de la mecánica y la electricidad.
39. Luzardo A., Otero E. & Blanco M. (2009). *Elaboración de hidrogeles de ácido poliacrílico. Estudio preliminares de hinchamiento*. Santiago de Compostela: Departamento de Farmacia y Tecnología de la Universidad de Santiago de Compostela.
40. Maolin Z., Hongfeia H., Yoshiib F. & Makuuchi K. (2000). Effect of kappa-carrageenan on the properties of poly (N-vinyl pyrrolidone)/kappa-carrageenan blend hydrogel synthesized by  $\gamma$ -radiation technology. *Radiation Physics and Chemistry*, 57, 459-464.



41. Martens P., Holland T. & Anseth K. (2007) Synthesis and characterization of degradable hydrogels formed from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers. *Polymer* 43, 6093–6100.
42. Moura R., Rubira F. & Muñoz C. (2008). Hidrogéis semi-IPN baseados em rede de alginato-Ca<sup>2+</sup> com PNIPAAm entrelaçado: propriedades hidrofílicas, morfológicas e mecánicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18, (2), 132-137.
43. Padmanabha I., Hourdet D., Badiger M.V., Chassenieux C., Perrin P. & Wadgaonkar P.P. (2009). Synthesis and swelling behaviour of hydrophobically modified responsive polymers in dilute aqueous solutions. *Polymer*, 46, 12190–12199.
44. Pengfei L., Jing P., Jiuqiang L. & Jilan W. (2005). Radiation crosslinking of CMC-Na at low dose and its application as substitute for hydrogel. *Radiation Physics and Chemistry*, 72, 635–638.
45. Peppas N. (2004). Classes of Materials used in Medicine. Hydrogels en Biomaterials Science. An Introduction to materials in Medicine. California: Elsevier Academic Press.
46. Pérez I. (2011). *Sistemas poliméricos inteligentes con entrecruzamiento biodegradable*. Madrid: Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. CSIC. Universidad Complutense de Madrid.
47. Ribes G., Vilaplana D. & Contant R. (2008). *Cuaderno guía 1. Aspectos fundamentales de los polímeros, degradación y reciclaje de plásticos*. España: Universidad Politécnica de Valencia.
48. Ribes G., Vilaplana D. & Contant R. (2008). *Cuaderno guía 2. Introducción a los procesos de degradación caracterización mediante análisis térmico, degradación y reciclaje de plásticos*. España: Universidad Politécnica de Valencia.
49. Rogel H., Licea C., Cornejo B. & Friedrich A. (2008). Preparación de hidrogeles anfífilos sensibles a diferentes valores de pH utilizando monómeros ácidos con espaciadores hidrofóbicos. *Revista de la Sociedad Química de México*, 47, (3), 251-257.
50. Rojas de Gascue B., Ramírez M., Aguilera R., Prin J. & Torres C. (2006). Hidrogeles poliméricos con potenciales reservorios de agua y su aplicación en la germinación de semillas de tomate en diferentes tipos de suelos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7, (3), 199-210.
51. Rojas de Gascue B., Ramírez M., Prin J., Torres C., Bejarano L., Villarroel H., Rojas L., Murillo M. & Katime I. (2010). Hidrogeles de acrilamida/ ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 30 (1), 28-39.
52. Roy I., Sharma S. & Gupta MN. (2009). Smart biocatalysts: Design and Applications. *Adv. Biochemistry Engineering Biotechnol.* 86,159-89.
53. Roy N., Saha N., Kitano T. & Saha P. (2012). *Carbohydrate Polymers*, xxx, 1-8.

54. Serra B., Doménech B. & Peppas N. (2011). *Diseño y síntesis de hidrogeles acrílicos modificados para la liberación controlada de fármacos*. Barcelona: Departamento de farmacia y tecnología farmacéutica de la Universidad de Barcelona.
55. Shaoyu L., Minzhu L. Boli N. & Chunmei G. (2010). A Novel pH- and Thermo-Sensitive PVP/CMC Semi-IPN Hydrogel: Swelling, Phase Behavior, and Drug Release Study. *Journal of Polymer Science: Part B*, 48, 1749–1756.
56. Shuibo H. & Aiqin W. (2009). Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. *Carbohydrate Polymers* 75, 79–84.
57. Tang Q., Wu J. & Lin J. (2008). A multifunctional hydrogel with high conductivity, pH-responsive, thermo-responsive and release properties from polyacrylate/polyaniline hybrid. *Carbohydrate Polymers*, 73, 315–321.
58. Tang Q., Wu J., Hui S., Lin J., Fan S. & De Hu. (2008). Polyaniline/ polyacrylamide conducting composite hydrogel with a porous structure. *Carbohydrate Polymers* 74, 215–219.
59. Tang Q., Sun X., Li Q., Wu L. & Lin J. (2009). Fabrication of a high-strength hydrogel with an interpenetrating network structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 346, 91–98.
60. Wang M., Xu L., Hu H., Zhai M., Peng J., Nho Y., Li J. & Wei G. (2007). Radiation synthesis of PVP/CMC hydrogels as wound dressing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 265, 385–389.
61. Wang W. & Wang A. (2010). Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone. *Carbohydrate Polymers*, 80, 1028–1036.
62. Wei Y., Horkay F., Douglas J. & De Pablo J. Molecular simulation of the swelling of polyelectrolyte gels by monovalent and divalent counterions. *Journal of Chemical Physics*, 129, 154902/1 - 154902/10.
63. William D. (2007). *Introducción a la Ciencia de los Materiales 2*. (3ra ed.) Barcelona: Reverté.
64. Wojciechowski S. & Boczkowska A. (2009). Intelligent Materials. *Archives of Metallurgy and Materials*. 49 (4), 723-730.
65. Xiao C. & Zhou G. (2003). Synthesis and properties of degradable poly (vinyl alcohol) hydrogel. *Polymer Degradation and Stability* 8, 297–301.
66. Zhang J., Xie R., Zhang S., Cheng C., Ju X. & Chu L. (2009). Rapid pH/temperature-responsive cationic hydrogels with dual stimuli-sensitive grafted side chains. *Polymer*, 50, 2516–2525.
67. Zhang J., Li A. & Wang A. (2008) Study on superabsorbent composite. VI. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgate superabsorbent composite. *Carbohydrate Polymers* 65, 150–158.

68. Zhang J., Wang Q. & Wang A. (2007). Synthesis and characterization of chitosan-g-poly (acrylic acid)/ attapulgitte superabsorbent composites. *Carbohydrate Polymers*, 68, 367–374.
69. Zhang R., Tang M., Bowyerb A., Eisenthalc R. & Hubble J. (2005). A novel pH- and ionic-strength-sensitive carboxy methyl dextran hydrogel. *Biomaterials* 26, 4677–4683.

## Glosario

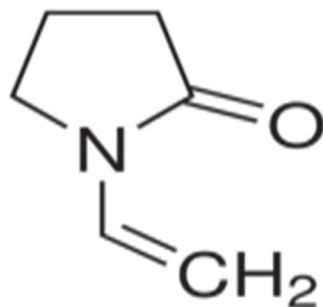
- **Agente entrecruzante:** Molécula que posee varios grupos reactivos en su estructura, siendo habitual la utilización de compuestos tetrafuncionales y hexafuncionales.
- **Apósito:** Cualquiera de los diferentes productos sanitarios empleados para cubrir y proteger una herida
- **Biocompatible:** Capacidad de un material para no interferir ni degradar el medio biológico en el cual son utilizados (un ser humano u otro ser vivo).
- **Biodegradable:** material polimérico o dispositivo sólido que se descompone debido a degradación macromolecular. Puede ser atacado por elementos biológicos de tal manera que la integridad del sistema es afectada, generándose fragmentos o subproductos de degradación.
- **Coloide:** Es un sistema formado por dos o más fases, una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas; por lo general sólidas. La fase dispersa es la que se halla en menor proporción, las partículas en la fase dispersa no son visibles a simple vista.
- **Copolimero:** Macromolécula compuesta por dos o más monómeros o unidades repetitivas distintas.
- **Excipientes:** En farmacéutica, un excipiente es una sustancia inactiva usada para incorporar el principio activo. Además pueden ser usados para ayudar al proceso mediante el cual un producto es manufacturado.
- **Fotoisomerización:** Proceso mediante el cual una molécula es transformada en otra que posee los mismos átomos pero dispuestos de forma distinta, por efecto de la luz.
- **Fotosensibles:** Materiales sensibles a la luz.
- **Funcionalidad:** En un monómero es el número de centros activos por molécula, es decir, el número de posibilidades que posee la molécula para que se produzca una reacción de polimerización. Así un monómero bifuncional es aquel que posee dos centros activos.
- **Hidrofílica:** Sustancia que es soluble en agua. Es el comportamiento de toda molécula que tiene afinidad por el agua.

- Hidrofóbica: Una sustancia es hidrofóbica si no es miscible con el agua. Básicamente la hidrofobicidad ocurre cuando la molécula en cuestión no es capaz de interactuar con las moléculas de agua ni por interacciones ión-dipolo ni mediante puentes de hidrógeno.
- Homopolímero: Son aquellos polímeros en los que los monómeros que los constituyen son todos iguales.
- Iniciador de reacción: Sustancia que se descompone fácilmente para dar fragmentos moleculares que tienen el carácter de radicales libres a los que se adiciona rápidamente el monómero para comenzar la polimerización.
- Interfase: Una superficie que delimita totalmente a dos fases en un sistema heterogéneo.
- Isómeros: Compuestos químicos con igual fórmula molecular pero que presentan estructuras moleculares distintas y, por ello, diferentes propiedades.
- Liofilización: La liofilización es un proceso en el que se congela el producto y posteriormente se introduce en una cámara de vacío para realizar la separación del agua por sublimación. De esta manera se elimina el agua desde el estado sólido al gaseoso del ambiente sin pasar por el estado líquido.
- Ósmosis: fenómeno físico relacionado con el movimiento de un solvente a través de una membrana semipermeable. Cuando dos soluciones se ponen en contacto a través de una membrana semipermeable, las moléculas de disolvente se difunden, pasando habitualmente desde la solución con menor concentración de solutos a la de mayor concentración.
- Polifuncional: Molécula que posee más de dos centros activos.
- Polímeros de heterocadena: polímeros en los que la cadena principal está formada por más de un solo tipo de átomos.
- Polímero de homocadena: Son aquellos polímeros en los que la cadena principal está formada por un solo tipo de átomos.
- Polímeros lineales: Polímeros que presentan cadenas lineales, las cuales han sido sintetizadas a partir de monómeros bifuncionales.

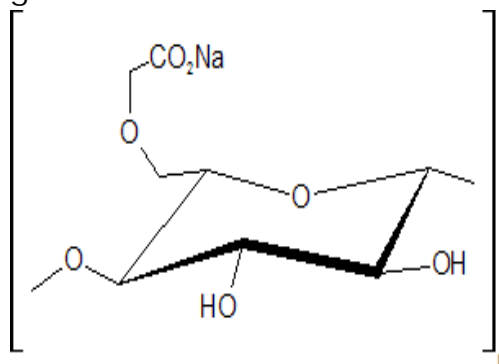
- Polímeros ramificados: Son aquellos polímeros en los que a partir de la cadena principal se forman ramificaciones en determinados puntos, debido a la polimerización de monómeros polifuncionales.
- Presión oncótica: La presión oncótica es una forma de presión osmótica debida a las proteínas plasmáticas que aparece entre el compartimento vascular e intersticial, presión que suele tender a meter agua en el sistema circulatorio. Es la fuerza contraria a la presión hidrostática.
- Presión osmótica: Es la presión que se debe aplicar a una solución para detener el flujo neto de disolvente a través de una membrana semipermeable
- Punto isoelectrico: El punto isoelectrico es el pH al que un polianfólito tiene carga neta cero
- Solvatación: La solvatación es el proceso de asociación de moléculas de un disolvente con moléculas o iones de un soluto. Al disolverse los iones en un solvente, se dispersan y son rodeados por moléculas de solvente.
- Sustancias húmicas: Son una parte importante de materia oscura del humus (materia orgánica del suelo) y consisten en mezclas heterogéneas de moléculas de pequeño tamaño que se forman a partir de la transformación biológica de células muertas y se asocian mutuamente en estructuras supramoleculares, que pueden separarse en sus componentes de menor tamaño por fraccionamiento químico.
- Tacticidad: En polímeros se refiere al arreglo esteroquímico en centros quirales de la macromolécula. De acuerdo con la IUPAC, una macromolécula con tacticidad es aquella en la cual la configuración de las unidades repetitivas es constante o igual.
- Xerogel: Sólido formado a partir de un gel seco. Se produce por la eliminación del disolvente en un hidrogel.
- Zwitterión: Es un compuesto químico que es eléctricamente neutro pero que tiene cargas formales positivas y negativas sobre átomos diferentes

## Anexo A. Propiedades de los reactivos

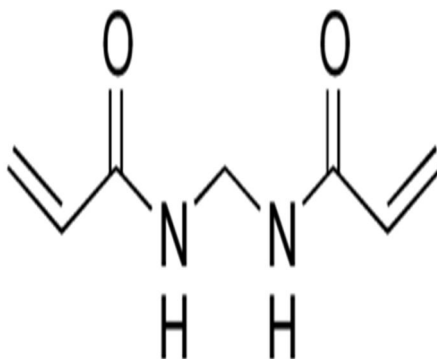
- **N-vinilpirrolidona:** Número CAS 88-12-0. Líquido incoloro o ligeramente amarillo de fórmula  $C_6H_9NO$ . Soluble en agua, densidad  $1.0458 \text{ g/cm}^3$ , punto de ebullición  $204^\circ\text{C}$ . Mantener alejado de fuentes de ignición. Use el equipo de seguridad apropiado durante su manejo.



- **Carboximetilcelulosa sódica:** Número CAS 9004-32-4. Polímero. Polvo blanco inodoro, soluble fácilmente en agua fría. Se descompone sin fundir. Temperatura de autoignición  $370^\circ\text{C}$ .

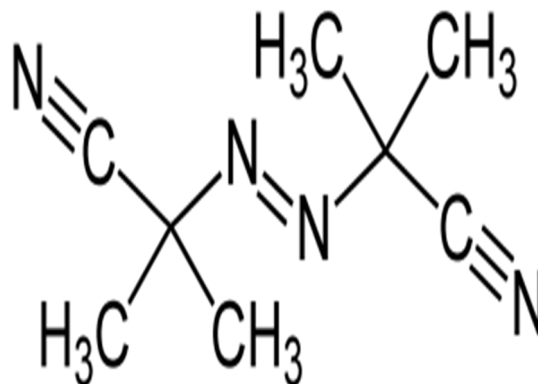


- **N, N'- metilenbisacrilamida:** Número CAS 110-26-9. Polvo sólido cristalino blanco, fórmula  $C_7H_{10}N_2O_2$ , peso molecular  $154.17 \text{ g/mol}$ . punto de fusión  $300^\circ\text{C}$ . Se recomienda que mientras se está en contacto con el reactivo se utilicen lentes, bata y respirador de polvo.





- **Azobisisobutironitrilo (AIBN):** Numero CAS 78-67-1. Compuesto orgánico de formula  $[(CH_3)_2C(CN)]_2N_2$ . Polvo blanco soluble en alcoholes y disolventes orgánicos comunes, pero es insoluble en agua, su punto de fusión es 103-105 °C. A menudo se utiliza como agente espumante en plásticos y caucho y como un iniciador de radicales. Se considera como un compuesto explosivo, descomposición por encima de los 65°C. Se recomienda usar máscara para polvo, guantes de protección y gafas de seguridad al manejarlo.



## Anexo B Preparación de soluciones

- Cloruro de sodio NaCl al 20% p/v

Se pesaron 20g de NaCl y se disolvieron en agua, una vez disueltos se llevaron al aforo en 100mL.

- Cloruro de calcio CaCl<sub>2</sub> al 20% p/v

Se pesaron 20g de CaCl<sub>2</sub> y se disolvieron en la mínima cantidad de agua, una vez disueltos se llevaron al aforo a 100mL.

- Albumina de huevo al 5%

Pesar 5g de Albumina de huevo y disolver la mínima cantidad de agua, una vez disueltos se llevaron al aforo en 100mL.

- Solución amortiguadora de pH= 2 ácido cítrico/ citrato (H<sub>3</sub>Cit/H<sub>2</sub>Cit) 0.5M

Se prepara una solución 0.5M de H<sub>3</sub>Cit, pesando la siguiente cantidad

$$\text{Sol. 0.5M de H}_3\text{Cit} = \left( \frac{100\cancel{\text{mL}}}{1000\cancel{\text{mL}}} \right) \left( \frac{0.5\cancel{\text{mol}}}{1\cancel{\text{mol}}} \right) \left( \frac{192.125\cancel{\text{g H}_3\text{Cit RP}}}{100\cancel{\text{g RP}}} \right) = 9.60625\text{g de H}_3\text{Cit}$$

Y disolviéndola en agua (aproximadamente 80 mL), con ayuda del potenciómetro y sin dejar de agitar se mide el pH y se ajusta a pH=2 añadiendo gotas de HCl, una vez que el pH fue el deseado, se procede a aforar la solución a 100mL de agua.

- Solución amortiguadora de pH= 4 ácido acético/acetato (CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) 1M

Para esta solución se utilizaron CH<sub>3</sub>COOH y NaCH<sub>3</sub>COO para determinar las cantidades necesarias de cada una de las especie se realizaron los siguientes cálculos

Preparar solución buffer pH = 4

$$\text{Ecuación 1} \quad \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^- = 1 \text{ M}$$

Conc. De la sol

$$\text{pKa CH}_3\text{COOH/CH}_3\text{COO}^- = 4.76$$

Despejamos la [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>]

$$\text{Ecuación 2} \quad \text{CH}_3\text{COO}^- = 1 - \text{CH}_3\text{COOH}$$

Se sabe que

$$\text{Ecuación 3} \quad \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Ácido}]}$$

Sustituyendo datos nos queda

$$4 = 4.75 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Sustituyendo Ec 2 en anterior nos queda

$$4 = 4.75 + \log \frac{[1 - \text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Despejando [CH<sub>3</sub>COOH] de ec anterior

$$10^{-4.7} = \frac{1}{10^{\log}} \frac{[1 - \text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$10^{-0.7} = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} - \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$10^{-0.7} + 1 = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1.1995 = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.8336 \text{ M}$$

Sustituyendo [CH<sub>3</sub>COOH] de ec 2

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COO}^- &= 1 - \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{CH}_3\text{COO}^- &= 1 - 0.8336 \text{ M} \end{aligned}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1364 \text{ M}$$

$$\text{Sol. } 0.8336 \text{ M de CH}_3\text{COOH} = \left( \frac{100 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \right) \left( \frac{0.8336 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{60.05 \text{ g CH}_3\text{COOH RP}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100 \text{ g RA}}{99.7 \text{ g RP}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}}{1.05 \text{ g RP}} \right) = 4.7817 \text{ mL CH}_3\text{COOH}$$

$$\text{Sol. } 0.1364 \text{ M de CH}_3\text{COO}^- = \left( \frac{100 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \right) \left( \frac{0.1364 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{136.0697 \text{ g CH}_3\text{COO}^- \text{ RP}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100 \text{ g RA}}{99 \text{ g RP}} \right) = 1.8747 \text{ g CH}_3\text{COO}^-$$

Se pesaron y agregaron las cantidades indicadas para posteriormente disolver con agua y medir el pH, de ser necesario se ajusta el valor de pH a 4 para posteriormente aforar a 100 mL.

- Solución amortiguadora de pH= 6 ácido cítrico/ citrato ( $\text{HCit}^{-2}/ \text{Cit}^{-3}$ ) 0.5M

Nuevamente se preparó una solución 0.5M de ácido cítrico, para saber la cantidad que se debía pesar se realizó el siguiente cálculo

$$\text{Sol. 0.5M de H}_3\text{Cit} = \left( \cancel{100\text{mL}} \right) \left( \frac{0.5\cancel{\text{mol}}}{1000\cancel{\text{mL}}} \right) \left( \frac{192.125\cancel{\text{g H}_3\text{Cit RP}}}{1\cancel{\text{mol}}} \right) \left( \frac{100\text{ g RA}}{100\cancel{\text{g RP}}} \right) = \mathbf{9.60625\text{g de H}_3\text{Cit}}$$

La cantidad pesada se disuelve en la mínima cantidad de agua, cuidando no exceder los 100mL, siempre en agitación constante y con ayuda del potenciómetro, se mide el pH de la solución, este se ajusta a un valor de pH= 6 añadiendo NaOH, finalmente la solución se lleva al aforo de 100 mL.

- Solución amortiguadora pH= 7 de fosfatos ( $\text{KH}_2\text{PO}_4/ \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 0.5M

La preparación de esta solución se hizo mezclado dos compuestos, el primero  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y el otro  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , para saber qué cantidad se necesita de cada uno se realizaron los siguientes cálculos

$$\text{Sol. 0.5M de KH}_2\text{PO}_4 = \left( \cancel{100\text{mL}} \right) \left( \frac{0.5\cancel{\text{mol}}}{1000\cancel{\text{mL}}} \right) \left( \frac{136.09\cancel{\text{g KH}_2\text{PO}_4 \text{ RP}}}{1\cancel{\text{mol}}} \right) \left( \frac{100\text{ g RA}}{100\cancel{\text{g RP}}} \right) = \mathbf{6.80455\text{g de KH}_2\text{PO}_4}$$

$$\text{Sol. 0.5M de Na}_2\text{HPO}_4 = \left( \cancel{100\text{mL}} \right) \left( \frac{0.5\cancel{\text{mol}}}{1000\cancel{\text{mL}}} \right) \left( \frac{286.07\cancel{\text{g Na}_2\text{HPO}_4 \text{ RP}}}{1\cancel{\text{mol}}} \right) \left( \frac{100\text{ g RA}}{100\cancel{\text{g RP}}} \right) = \mathbf{14.35385\text{g de NaHPO}_4}$$

Se pesan ambos sólidos y se mezclan, una vez mezclados se procede a disolverse en agua (sin exceder los 100 mL), con ayuda del potenciómetro se mide el pH y de ser necesario se ajusta a un pH=7. Finalmente se afora en un matraz de 100 mL.

- Solución amortiguadora de pH= 9 ácido bórico/ borato ( $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ) 0.5M

Para preparar esta solución se utilizó  $\text{H}_3\text{BO}_3$  para saber exactamente la cantidad que se debía pesar se realizó el siguiente cálculo.

$$\text{Sol. 0.5M de H}_3\text{BO}_3 = \left( \cancel{100\text{mL}} \right) \left( \frac{0.5\cancel{\text{mol}}}{1000\cancel{\text{mL}}} \right) \left( \frac{61.83\cancel{\text{g H}_3\text{BO}_4 \text{ RP}}}{1\cancel{\text{mol}}} \right) \left( \frac{100\text{ g RA}}{99.8\cancel{\text{g RP}}} \right) = \mathbf{3.09769\text{g de H}_3\text{BO}_3}$$

La cantidad de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pesada se disuelve en agua, sin exceder los 100mL, se mide el pH de la solución utilizando el potenciómetro y dependiendo el valor de pH medido, este se ajusta a pH=9 añadiendo NaOH o HCl según sea el caso, para finalizar llevando la solución al aforo en un matraz volumétrico de 100 mL.

- Solución amortiguadora de pH= 10 amonio/ amoniaco(  $\text{NH}_4/\text{NH}_3$ ) 0.5M

Se preparó una solución 0.5M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

$$\text{Sol. 0.5M de } \text{NH}_4\text{NO}_3 = \left( \frac{100\text{mL}}{1000\text{mL}} \right) \left( \frac{0.5\text{mol}}{1\text{mol}} \right) \left( \frac{80.04\text{g } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ RP}}{1\text{mol}} \right) \left( \frac{100\text{g RA}}{99.9\text{g RP}} \right) = 4.0060\text{g de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

Para ello se pesaron 4.006g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , los cuales se disolvieron en agua, para posteriormente medir el pH de dicha solución utilizando el potenciómetro. De acuerdo con el pH medido, este se ajustó a pH=10, utilizando NaOH para tal efecto, finalmente se llevó al aforo con agua a 100 mL.

- Solución amortiguadora de pH= 14 agua/ hidróxido de sodio ( $\text{H}_2\text{O}/ \text{NaOH}$ ) 1M

Se preparó una solución de NaOH 1M, para calcular la cantidad de NaOH necesaria se realizó el siguiente cálculo.

$$\text{Sol. 1 M de NaOH} = \left( \frac{100\text{mL}}{1000\text{mL}} \right) \left( \frac{1\text{mol}}{1\text{mol}} \right) \left( \frac{40\text{g NaOH RP}}{1\text{mol}} \right) \left( \frac{100\text{g RA}}{97\text{g RP}} \right) = 4.1237\text{g de NaOH}$$

Se disolvió el NaOH, para después medir pH con el potenciómetro, y se ajustó el pH de la solución a pH= 14 para posteriormente aforar a 100mL.

## Anexo C. Técnicas de caracterización

### I. Espectroscopía de Infrarrojo

Cuando los átomos o las moléculas absorben luz, la energía de esta excita una estructura cuantizada a niveles de energía más elevados. El tipo de excitación depende de la longitud de onda de la luz, las vibraciones y otros movimientos interatómicos son excitados por la luz infrarroja.<sup>4</sup>

La espectroscopía infrarroja, o IR, es un tipo de espectroscopía vibracional donde se analizan las vibraciones moleculares debidas a la absorción de radiación infrarroja.<sup>4</sup>

Se considera a la radiación de infrarrojo entre las longitudes de onda  $10^{-3}\text{m}$  hasta  $7.8 \cdot 10^{-7}\text{m}$ . Con esta microscopía se estudia la interacción de la radiación con la materia, siendo útil para determinar estructuras moleculares (grupos funcionales) tanto de compuestos orgánicos como de inorgánicos.<sup>21</sup>

Esta técnica se limita en gran parte a especies moleculares que tienen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para que una molécula absorba radiación infrarroja es necesario que el cambio del

momento dipolar como consecuencia del movimiento vibracional o rotacional sea neto.<sup>21</sup>

Los espectrómetros infrarrojos registran la interacción de la radiación IR con las muestras experimentales, midiendo las frecuencias a las cuales la muestra absorbe la radiación y las intensidades de las absorciones. La determinación de estas frecuencias permite la identificación de los componentes químicos de la muestra, ya que se conoce que los grupos funcionales químicos absorben luz a frecuencias específicas.<sup>4</sup> Para este estudio se utilizó un Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier marca PERKIN ELMER FT-IR, Spectrometer, Spectrum RX I, como el que se muestra en la Figura C1.



Fig. C1 Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier "PERKIN ELMER FT-IR, Spectrometer, Spectrum RX I".

## II. Calorimetría diferencial de barrido

Los polímeros son susceptibles de experimentar transiciones que involucran tanto transformaciones físicas como químicas. Las primeras corresponden a transformaciones a un estado vítreo y otro amorfo (transición vítrea), o bien a transiciones en las que participa un orden cristalino (procesos de fusión, cristalización, transiciones cristal-cristal). Cuando se producen estas transiciones se absorbe o libera energía en forma de calor. Muchos de esos cambios físicos o químicos se ven favorecidos al aumentar la temperatura de dichos materiales.<sup>48</sup>

Los cambios térmicos relacionados con los cambios físicos o químicos de una sustancia al variar la temperatura a velocidad constante determinan el funcionamiento de esta técnica.<sup>21</sup> Es decir la calorimetría diferencial de barrido (DSC) consiste en someter a la muestra problema a un programa controlado de

temperatura, midiéndose la diferencias de energía absorbidas o desprendidas por dicha muestra respecto a otra de referencia.<sup>48</sup>

El material de referencia debe de cumplir las características: No exhibir fenómeno térmico en el rango de temperatura seleccionado, no reaccionar con el portamuestras o termopar y presentar una conductividad térmica y capacidad calorífica similar a los de la muestra. Dentro de los materiales más usados como referencia se encuentran  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ftalato de octilo y aceite de silicona.<sup>21</sup>

El equipo de medición está formado por dos platillos de calentamiento que están al vacío; en uno se coloca la muestra y en otro la referencia. El equipo mide la diferencia de calor que hay que suministrar a la muestra para que tenga la misma temperatura que la referencia. La cantidad de muestra empleada va de 1 a 10mg y pueden ser sólidas o líquidas.<sup>21</sup>

Los resultados obtenidos por esta técnica pueden dar toda una caracterización térmica de un material apoyándose del análisis termogravimétrico (TGA).<sup>21</sup>

Algunas de las propiedades que se pueden medir con esta técnica son, temperatura de fusión, transición vítrea, descomposición y cristalización, así como calores específicos, energías de activación y entropías de transición.<sup>21</sup>

La mayoría de los instrumentos de DSC están diseñados con flujo de calor, cuya representación esquemática se muestra en la Figura C2<sup>4</sup>

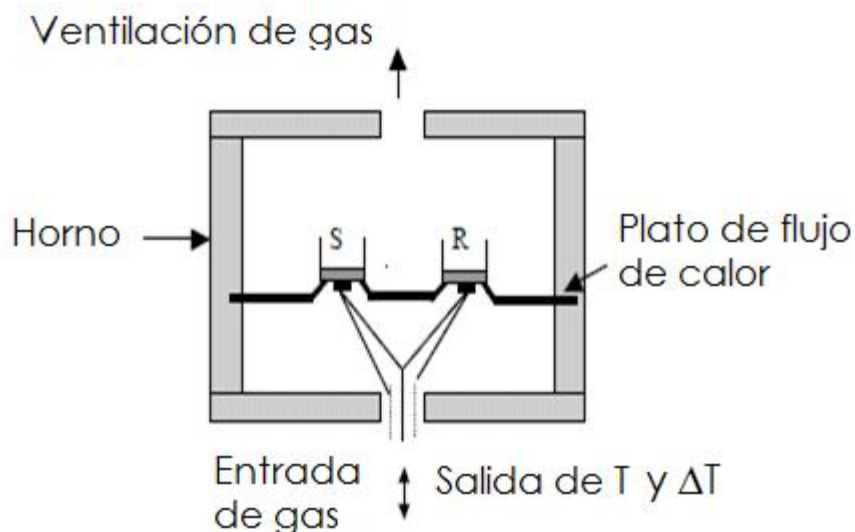


Figura C2. Diagrama esquemático de la celda de un equipo de DSC

### III. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica en la cual la masa de una sustancia se mide en función de la temperatura, mientras dicha sustancia se somete a un programa controlado de temperatura. Puede realizarse dinámicamente, mediante un programa de calentamiento a velocidad constante, o bien en condiciones isotermas, en función del tiempo. En ambos casos, se determina la pérdida de peso o la velocidad de pérdida de peso para cada temperatura o tiempo, directamente relacionadas bien con la eliminación de volátiles o con un proceso químico.<sup>48</sup>

El resultado de un análisis termogravimétrico se presenta mediante una curva termogravimétrica o termograma, constituido por una curva sigmoideal con uno o varios tramos, dependiendo la naturaleza química de los componentes y de la composición de la muestra. Los resultados de dicho análisis también pueden presentarse como una curva diferencial (DTG) resultado de la primera derivada de la curva termogravimétrica.<sup>48</sup>

Esta técnica se usa para caracterizar principalmente la descomposición y estabilidad térmica de un material, además de procesos cinéticos debidos a cambios fisicoquímicos durante el monitoreo.<sup>21</sup>

Los elementos principales de un análisis termogravimétrico son la microbalanza, un horno, programador de temperatura y un instrumento que registre los datos de los dispositivos (Figura C3). La muestra utilizada va de 1 hasta 10mg.<sup>21</sup>

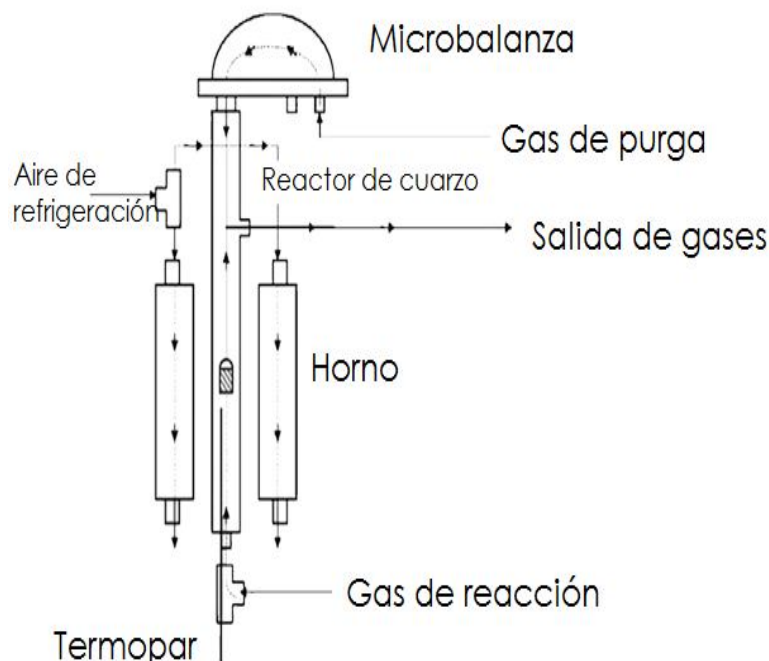


Fig. C3 Ejemplo esquemático de una termobalanza



## Anexo D. Datos adicionales sobre la síntesis de hidrogeles

Existen diferentes técnicas para la obtención de hidrogeles, el método de síntesis utilizado en este trabajo (condiciones de reacción y cantidades de reactivos) se optimizó a prueba y error, hasta obtener las muestras de hidrogeles que se mencionan a lo largo del trabajo, cuya composición se encuentra en la Tabla 2.

Previo a la obtención de esas muestras se probaron muchas otras, variando tanto la temperatura de reacción como la concentración de cada uno de los reactivos utilizados, a continuación se muestran algunos de esos datos.

- a) Hidrogel solo de PVP en agua: Para que ocurra la síntesis de éste se necesitó usar una concentración de PVP del 25% p/v. El resultado un hidrogel amarillo soluble en agua.



Figura 1D. Hidrogel de PVP

- b) Hidrogel de PVP utilizando entrecruzante (N,N- MBA) e iniciador (AIBN): Se utilizaron 0.9 mL de PVP, con 0.027g de N,N-MBA y 0.045 g de (AIBN) sin carboximetilcelulosa sódica. En este caso se obtuvieron las muestras solidas que al someterse a procesos de hinchamiento se disolvían.



Figura 2D. Hidrogel sin CMC

- c) Hidrogel con una menor cantidad de entrecruzante: Se utilizaron 0.9 mL de PVP, con 0.0135g de N,N-MBA, 0.045 g de (AIBN) y 0.03 g de CMC. Se obtiene



un hidrogel muy similar a los que se reportan a lo largo del trabajo, sin embargo, al someterlo a un proceso de hinchamiento su consistencia es casi líquida, haciendo difícil su manejo y determinación de los porcentajes de hinchamiento (obsérvese la Figura D3). Además de esta muestra se trataron de sintetizar otras en las que también se redujo la cantidad de N,N- MBA, en todos los casos se obtuvieron resultados similares.



Figura D3. Hidrogel con menor cantidad de N,N-MBA

- d) Hidrogel sin utilizar entrecruzante (N,N-MBA): Para este caso se obtuvieron mezclas líquidas, en las que no se llegaba a formar el hidrogel. Además los componentes de la mezcla tardaban mucho tiempo para solubilizarse (Figura D4)

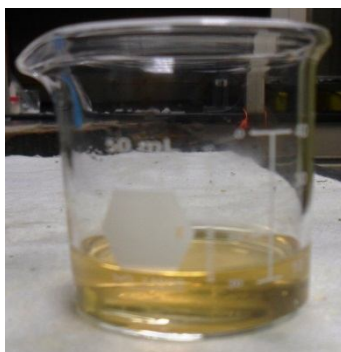


Figura D4. Síntesis de hidrogel sin usar entrecruzante

- e) Síntesis de hidrogeles a diferente temperatura: Se determinó efectuar la síntesis a 80°C por que al hacerlo a temperaturas menores (por ejemplo 40°C ó 60°C) la polimerización se efectúa muy lentamente, requiriendo para ello hasta 8 h de reacción. Por el contrario si se emplean temperaturas mayores el agua de la mezcla se pierde muy rápidamente y los monómeros comienzan a quemarse.

Los anteriores son solo algunos ejemplos de mezclas que se realizaron con el fin optimizar la síntesis de hidrogeles, adicionales a estas se realizaron muchas otras con resultados similares, hidrogeles que se disuelven al paso del tiempo, frágil, pegajoso, con porcentajes de hinchamiento muy bajos, etc.