



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LOS POLÍMEROS HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE
ACRILAMIDA CON EL BIOPOLÍMERO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) Y EL
ÁCIDO ACRÍLICO.
(Modalidad: Investigación)

HAIDETTY JOSEFINA VILLARROEL BETANCOURT

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2009

ESTUDIO DE LOS POLÍMEROS HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE
ACRILAMIDA CON EL BIOPOLÍMERO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) Y EL
ÁCIDO ACRÍLICO.

APROBADO POR:

Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora

Msc. Rita Tenia
Jurado principal

Dr. Asdrúbal Cedeño
Jurado principal

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMEN.....	xiii
INTRODUCCIÓN	1
Geles: definición y síntesis	1
Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) y otros biopolímeros.....	6
Características de los hidrogeles.....	11
Grado de hidratación.....	11
Absorción de metales por parte de hidrogeles	15
METODOLOGÍA	19
Materiales.....	19
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT) de los materiales de partida.....	19
Síntesis de los hidrogeles	20
Copolímeros de acrilamida con ácido acrílico (AAm/AAc).....	20
Redes semi-IPN de acrilamida con poli(ácido acrílico) (AAm/PAAc) y acrilamida con poli(3-hidroxi-butirato).....	21
Purificación de los hidrogeles sintetizados	21
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT) de los productos ..	22
Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua desionizada ..	22
Recolección de aguas residuales industriales.....	23
Determinación de los parámetros cinéticos del proceso de absorción (hinchamiento)	25
Determinación de la absorción de iones metálicos por parte de los hidrogeles.....	26

Caracterización de los iones presentes en los hidrogeles mediante rayos-x acoplado al microscopio electrónico de barrido analítico (EDX-MEB)	26
Evaluación por MEB de la morfología de los hidrogeles	27
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
Caracterización de los hidrogeles mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).	28
Grado de hinchamiento	50
Hidrogeles semi-IPN.....	53
Hidrogeles Semi-IPN de acrilamida y PHB.....	56
Grado de hinchamiento en agua residual	60
Efecto de la proporción de iniciador (PSA)	63
Cinética de hidratación de los hidrogeles.....	64
Absorción de iones metálicos	68
Absorción de diferentes cationes a partir de las sales por los hidrogeles	68
Desorción de los hidrogeles después de haber estado sumergido en la sales	82
Absorción por parte de los hidrogeles de diferentes cationes presentes en el agua residual obtenida de la empresa automotriz local Toyota.....	84
Análisis de los hidrogeles después de haber estado en contacto con las sales y con el agua residual.....	90
Características del MEB-EDX	90
Análisis EDX	92
Análisis FT-IR.....	94
Análisis morfológico de los hidrogeles.....	103
CONCLUSIONES	107
BIBLIOGRAFÍA	109
APÉNDICES.....	113

DEDICATORIA

A Dios por haberme guiado y darme fuerzas e inspiración en cada momento de mi carrera para alcanzar esta meta.

A mis grandes guías, mis padres Idetty Betancourt y Gabriel Villarroel quienes fueron mi apoyo incondicional y me brindaron todo su amor y cariño para alcanzar este triunfo que realmente es gracias a ellos.

A mi gran amiga, mi hermana Gabriela que ha sido de apoyo importante e inspiración.

A mi novio, Frederys Hernández y su familia por su gran apoyo y darme fuerzas en los momentos más difíciles. Gracias por toda tu comprensión y amor.

A mis primos, especialmente a mi prima Dayana, espero que esto le sirva de estímulo y siga adelante para lograr todas sus metas.

A toda mi familia, mis tíos y a mi abuela Josefina por estar pendiente de mí y darme mucha motivación a lo largo de mi crecimiento en mis estudios. Además, a una persona muy especial, aunque ya no está conmigo sigue en mi corazón, mi adorada abuela, Marina Villarroel (†), siempre me diste mucha fuerza para seguir adelante.

A todos mis amigos, especialmente a Raysel Marval, Rosa Gamardo, Arlis Acagua y Mary Elisa Guedez las adoro.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento va especialmente dirigido a la Prof. Blanca Rojas De Gáscue, a quien admiro y respeto. Muchas gracias por su asesoría, orientación, dedicación y cariño para la realización de este trabajo de investigación; sin su valioso aporte esto no sería posible.

A un gran amigo, T.S.U José Luis Prin por su asesoría, dedicación, orientación y además por tenerme mucha paciencia en la realización de los análisis químicos de esta investigación.

A la Prof. Luisa Rojas por su asesoría, orientación y valiosa colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A los profesores que contribuyeron en la formación de mi carrera.

A mis amigos Surima Dakdouk, Zenaida Barroyeta, Larenys Romero, Melissa Escalona, Luis Malave, Pablo Guzmán, Rafael Rodríguez, Felitza Guerra, Celiana Turbay, Pablo Ramírez, Rossimar Morey, Octavio Sanguinetti, Enfred Rodríguez, Neudys González, José Daniel Yañes, Johnny Ramos, Alexander García, Daniel Contreras, Anibal Alveláez, Henry Astudillo, Lutecia Romero.

A todos muchas gracias

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Componentes para la polimerización de los hidrogeles.....	20
Tabla 2. Proporciones de los reactivos a copolimerizar para los hidrogeles de acrilamida y ácido acrílico a una temperatura de 60°C durante 3 horas.....	21
Tabla 3. Proporciones de los reactivos a polimerizar para los hidrogeles de acrilamida, poli(ácido acrílico) y poli(3-hidroxibutirato) a una temperatura de 60°C durante 3 horas.....	22
Tabla 4. Principales bandas de absorción FT-IR del monómero de acrilamida.....	30
Tabla 5. Principales bandas de absorción FT-IR del agente entrecruzante N,N-metilenbisacrilamida (NNMBA).....	31
Tabla 6. Principales bandas de absorción FT-IR del iniciador persulfato de amonio.....	32
Tabla 7. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel poliacrilamida (PAAm) con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.....	33
Tabla 8. Principales bandas de absorción FT-IR del monómero del ácido acrílico.....	36
Tabla 9. Principales bandas de absorción del IR del hidrogel IPN AAm/AAc 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.....	37
Tabla 10. Principales bandas de absorción del infrarrojo del poli(ácido acrílico).....	40
Tabla 11. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PAAc 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.....	41
Tabla 12. Principales bandas de absorción FT-IR del polímero poli(3-hidroxibutirato).....	45
Tabla 13. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.....	47
Tabla 14. Parámetros cinéticos de hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc al 1% de agente entrecruzante a 25°C.....	65
Tabla 15. Parámetros cinéticos de hidrogeles semi-IPN de AAm/PHB al 1% de agente entrecruzante a 25°C.....	66

Tabla 16. Parámetros cinéticos de hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc y copolímero AAm/AAc en proporción 60/40, al 1% de agente entrecruzante a 25°C.....	67
Tabla 17. Variación del pH en soluciones de sulfato de cobre que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc con 1% de agente entrecruzante.	69
Tabla 18. Variación del pH en soluciones de sulfato de cobre que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc con 1% de agente entrecruzante.	70
Tabla 19. Variación del pH en soluciones de sulfato de cobre que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PHB con 1% de agente entrecruzante.	72
Tabla 20. Variación del pH en soluciones de sulfato de magnesio que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/AAc con 1% de agente entrecruzante.....	72
Tabla 21. Variación del pH en soluciones de sulfato de magnesio que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc con 1% de agente entrecruzante.	74
Tabla 22. Variación del pH en soluciones de sulfato de magnesio y níquel que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PHB con 1% de agente entrecruzante.	75
Tabla 23. Variación del pH en soluciones de sulfato de níquel que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc con 1% de agente entrecruzante.	77
Tabla 24. Variación del pH en soluciones de sulfato de níquel que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/AAc con 1% de agente entrecruzante.....	79
Tabla 25. Concentraciones de los metales Cu^{2+} y Ni^{2+} después de haber estado en contacto con los diferentes hidrogeles.	82
Tabla 26. Concentraciones de los metales Cu^{2+} y Ni^{2+} medidas en la solución de HNO_3 después de haber estado en contacto con los diferentes hidrogeles cargados según lo descrito en la Tabla 25.....	83
Tabla 27. Análisis EDX de los hidrogeles AAm/PAAc después de haber estado sumergidos en el agua residual industrial.	92
Tabla 28. Análisis EDX de los hidrogeles AAm/PHB después de haber estado sumergidos en el agua residual industrial.	93

Tabla 29. Análisis EDX de los hidrogeles AAm/PAAc y AAm/PHB después de haber estado sumergidos en soluciones de sulfato de magnesio y de sulfato de cobre.	93
Tabla 30. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel AAm/AAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de níquel.	95
Tabla 31. Principales bandas de absorción FT- IR del hidrogel AAm/AAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de magnesio.	96
Tabla 32. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PAAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de níquel.	97
Tabla 33. Principales bandas de absorción FT- IR del hidrogel semi-IPN AAm/PAAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de magnesio.	98
Tabla 34. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de cobre.	100
Tabla 35. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de magnesio.	101
Tabla 36. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de níquel.	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la polimerización por adición.....	2
Figura 2. Estructura de hidrogeles semi-IPN y IPN (Hoare <i>et al.</i> ; 2008).....	5
Figura 3. Gránulos de poli(3-hidroxitirato) acumulados en la bacteria <i>Azotobacter chroococcum</i> (Lenz <i>et al.</i> , 2005).....	7
Figura 4. Estructura del poli(3-hidroxitirato) (Lenz <i>et al.</i> , 2005).	7
Figura 5. Imagen del hidrogel obtenido con poli(óxido de etileno) y poli(3-hidroxitirato): (a) En estado líquido y (b) gelificado (Jun <i>et al.</i> ; 2006).....	8
Figura 6. Estructura del quitosano (Vásquez <i>et al.</i> , 2004).....	9
Figura 7. Estructura del ácido algínico: (a) β -D-ácido manurónico y (b) α -L-ácido gulurónico.	9
Figura 8. Representación esquemática del hinchamiento de una red polimérica (Matzelle <i>et al.</i> , 2008).	12
Figura 9. Isotherma de hinchamiento de AAm/AM a 25°C (Rojas <i>et al.</i> , 2007).....	13
Figura 10. Isotherma de absorción del hidrogel poli(AAM-co-AAC) en diferentes soluciones de: Agua (W), Safranina-O (SO) y Magenta (M) (Dilek <i>et al.</i> ; 2008).....	17
Figura 11. Espectro FT-IR del monómero de acrilamida.	29
Figura 12. Espectro FT-IR del agente entrecruzante N,N-metilenbisacrilamida (NNMBA).	30
Figura 13. Espectro FT-IR del iniciador persulfato de amonio.	31
Figura 14. Espectro FT-IR del hidrogel de poliacrilamida con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.	32
Figura 15. Formación del radical del persulfato de amonio (Paulino <i>et al.</i> , 2007).....	33
Figura 16. Síntesis del hidrogel poli(acrilamida) (Paulino <i>et al.</i> , 2007).	34
Figura 17. Espectro FT-IR del monómero del ácido acrílico.....	35
Figura 18. Espectro FT-IR del hidrogel AAm/AAc 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.	36

Figura 19. Formación de la especie activa del AAc.....	37
Figura 20. Síntesis del copolímero AAm/AAc.	38
Figura 21. Espectro FT-IR del hidrogel: (a) P(NVP/AAc/AMPS) y (b) P(NVP/AAc) sintetizado por Kk <i>et al.</i> , 2007.	39
Figura 22. Espectro FT-IR del poli(cido acrilico).....	39
Figura 23. Espectro FT-IR del hidrogel semi-IPN de AAm/PAAc 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.	41
Figura 24. Espectro FT-IR del hidrogel semi-IPN de AAm/PAAc a diferentes proporciones con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.	42
Figura 25. Polimerización de un hidrogel semi-IPN de forma simultánea.	43
Figura 26. Formación de la especie activa del PAAc.	43
Figura 27. Síntesis del copolímero de injerto AAm/PAAc.....	44
Figura 28. Espectro FT-IR del polímero poli(3-hidroxibutirato).....	45
Figura 29. Espectro FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.	46
Figura 30. Hidrólisis del PHB catalizada con el ácido acético.	47
Figura 31. Formación de la especie activa del PHB.	48
Figura 32. Formación del radical quitosano en medio acido a una temperatura de 60°C.	48
Figura 33. Espectro FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10, 80/20 y 70/30 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.	49
Figura 34. Formación del hidrogel semi-IPN simultaneo AAm y PHB.	50
Figura 35. Desviación estándar de las isotermas de hidratación de los hidrogeles de poli(acrilamida).	51
Figura 36. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada por cada hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrilico).....	52
Figura 37. Isotermas de hidratación de hidrogeles de copolímero de poli(acrilamida-co-ácido acrilico) AAm/AAc a diferentes proporciones con 1% de agente entrecruzante.	53

Figura 38. Isoterma de hidratación de hidrogeles semi-IPN AAm/PAAc a diferentes proporción de poli(ácido acrílico).....	54
Figura 39. Comparación de las isotermas de absorción de los hidrogeles: un copolímero de AAm/AAc y semi-IPN de AAm/PAAc en proporción 60/40.....	55
Figura 40. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada por cada hidrogel semi-IPN AAm/PAAc y copolímero AAm/AAc.....	56
Figura 41. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada para los hidrogeles de AAm 100/0 y semi-IPN AAm/PHB a diferentes proporciones.....	57
Figura 42. Isoterma de hidratación para los hidrogeles de AAm 100/0 y semi-IPN AAm/PHB 80/20.....	58
Figura 43. Comparación de las isotermas de absorción de los hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc y AAm/PHB en proporción 80/20.....	59
Figura 44. Comparación de la masa a los 5760 min de hidratación alcanzada para los hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc y AAm/PHB en diferentes proporciones.....	60
Figura 45. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada por el copolímero de AAm/AAc 80/20 en agua desionizada y residual.....	61
Figura 46. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada por el hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 en agua desionizada y residual.....	61
Figura 47. Efecto del pH del medio en el hinchamiento de un hidrogel de poli(acrilamida-co-monoitaconato de etilo) (Katime, 2001).	62
Figura 48. Comparación de las isotermas de absorción de los copolímeros hidrogeles de AAm/AAc en proporción 60/40 a diferentes porcentajes de iniciador.....	63
Figura 49. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogeles de AAm/PAAc en proporciones 90/10 y 60/40.....	65
Figura 50. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogeles de AAm/PHB en proporciones 90/10 y 80/20.....	66
Figura 51. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogeles de AAm/PAAc 60/40 y AAm/AAc 60/40.....	67

Figura 52. Concentración de iones cobre medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles AAm/AAc.	68
Figura 53. Concentración de iones cobre medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc.	70
Figura 54. Concentración de iones cobre medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles semi-IPN AAm/PHB.	71
Figura 55. Concentración de iones magnesio medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles copolimeros sintetizados a partir de AAm/AAc.	73
Figura 56. Concentración de iones magnesio medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles semi-IPN AAm/PAAc.	74
Figura 57. Variaciones en la concentración (ΔC) de iones de metales medida en la solución después de haber estado en contacto con el hidrogel AAm/PHB 70/30.	75
Figura 58. Concentración de iones níquel medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc.	76
Figura 59. Variaciones en la concentración (ΔC) de iones de metales medida en la solución después de haber en estado contacto con el hidrogel AAm/PAAc 60/40. ...	77
Figura 60. Variaciones en las concentraciones (ΔC) de iones de metales medida en la solución después de haber estado en contacto con el hidrogel AAm/AAc 60/40.	78
Figura 61. Concentración de iones níquel medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles AAm/AAc.	79
Figura 62. Representación esquemática de la estructura propuesta del hidrogel copolímero obtenidos partir de AAm/AAc formando complejos con el Ni^{2+}	80
Figura 63. Imágenes de los diferentes hidrogeles después de haber absorbido el metal de Cu^{2+}	81
Figura 64. Desorción del hidrogel AAm/AAc 60/40 en una solución de HNO_3 después de haber estado sumergido en la sal de Cu^{2+}	83
Figura 65. Concentraciones de los iones Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} en las aguas residuales antes y después de ser tratadas con la planta de tratamiento de Toyota. ...	84

Figura 66. Concentraciones de los iones Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles AAm/PAAc.	85
Figura 67. Concentraciones de los iones Na^+ , P^{5+} y Ca^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles AAm/PAAc.	86
Figura 68. Concentraciones de los iones Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles AAm/PAAc.	87
Figura 69. Concentraciones de los iones Na^+ , P^{5+} y Ca^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles semi-IPN AAm/PAAc.	88
Figura 70. Concentraciones de los iones Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles semi-IPN AAm/PHB.	89
Figura 71. Concentraciones de los iones Na^+ , P^{5+} y Ca^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles semi-IPN AAm/PHB.	89
Figura 72. Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	91
Figura 73. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/AAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Ni^{2+}	94
Figura 74. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/AAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Mg^{2+}	96
Figura 75. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PAAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Ni^{2+}	97
Figura 76. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PAAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Mg^{2+}	99
Figura 77. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de cobre.....	100
Figura 78. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Mg^{2+}	101
Figura 79. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Ni^{2+}	102

Figura 80. Micrografías MEB del hidrogel de AAm 100/0 con 1% de agente entrecruzante.	103
Figura 81. Histograma del hidrogel de AAm 100/0.....	104
Figura 82. Micrografía MEB del hidrogel de AAm/AAc 90/10 con 1% de agente entrecruzante.	104
Figura 83. Histograma del hidrogel AAm/AAc 90/10.....	105
Figura 84. Micrografía MEB del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10 con 1% de agente entrecruzante.....	105
Figura 85. Histograma del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10.	106
Figura 86. Micrografía del hidrogel de poli(N-isopropilacrilamida).....	106
(Matzelle <i>et al.</i> , 2008).	106

LISTA DE ABREVIATURAS

Hidrogeles (HG)
Acrilamida (AAm)
Ácido acrílico (AAc)
Poli(ácido acrílico) (PAAc)
Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)
N, N'-metilenbisacrilamida (NNMBA)
Persulfato de amonio (PSA)
Poli(acrilamida) (PAAm)
Poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (poli(AAm/AAc))
Redes interpenetradas (IPN)

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron diferentes polímeros hidrogeles semi-IPN potencialmente biodegradables de acrilamida (AAM) y el biopolímero poli(3-hidroxibutirato) (PHB). Para efectos comparativos también se sintetizaron copolímeros de acrilamida con ácido acrílico e hidrogeles de acrilamida con poli(ácido acrílico). Los polímeros fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FT-IR) demostrando que los grupos funcionales y las bandas características correspondientes de los reactantes se habían incorporado de forma efectiva en la red polimérica. Al aumentar el contenido del monómero ácido o del polímero (PAAc o PHB) en la alimentación se incrementó el grado de hidratación en el agua destilada. Se realizaron estudios de absorción mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) de sales de cobre, níquel, magnesio y en el agua residual de una empresa automotriz (Toyota). El estudio de absorción de las diferentes sales indicó que los hidrogeles copolímeros de AAM/AAC tuvieron una eficiente absorción de los metales Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+} mientras que el hidrogel semi-IPN AAM/PHB obtuvo una mayor absorción en los iones de Cu^{2+} . Los análisis obtenidos en el agua residual de la empresa Toyota indicaron la presencia de diferentes iones metálicos: Fe, Ni, Mn, Mg, Ca, Na y P. El hidrogel AAM/PHB 80/20 exhibió una eficiente disminución de la concentración inicial de todos los iones procedentes de la planta de producción y en especial de los cationes Na^{2+} , P^{5+} y Ca^{2+} . Los resultados obtenidos del análisis EDX-MEB confirmaron la presencia de los diferentes iones de las sales y de las aguas residuales en los xerogeles de AAM/PAAc y de AAM/PHB, demostrando la efectiva interacción de los cationes con el polímero. Finalmente, las micrografías MEB evidenciaron la morfología porosa de los hidrogeles obtenidos.

Palabras o Frases Claves: Hidrogeles semi-IPN, poli(3-hidroxibutirato), absorción de metales

INTRODUCCIÓN

Geles: definición y síntesis

Los polímeros, debido a su gran versatilidad y a la amplia gama de propiedades que ofrecen, pertenecen también al conjunto de los biomateriales más usados. Éstos se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. La naturaleza química de los monómeros, su masa molecular y otras propiedades físicas, así como la estructura que presentan, determinan diferentes características y aplicaciones para cada polímero (Lárez *et al.*, 2004).

Los materiales poliméricos tanto de origen natural como sintético han sido utilizados con eficacia en el desarrollo de formulaciones de sistemas de dosificación de medicamentos de tal forma que han llegado a constituir uno de los aspectos claves en el diseño de los biomateriales (García *et al.*, 2003).

Entre los biomateriales importantes destacan los geles, gracias a su estructura de largas cadenas y su flexibilidad que hace posible que se deformen para permitir la entrada de moléculas de disolvente dentro de su estructura tridimensional (Sáez *et al.*, 2003). Un gel es un sistema polimérico que en estado seco es un material sólido y duro, pero cuando entra en contacto con un disolvente, se hincha absorbiendo el líquido hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico. Un órgano gel se define como un gel capaz de hincharse en presencia de un líquido orgánico y de retener en su interior una alta cantidad del mismo (Zulaga *et al.*, 2006). Mientras que los hidrogeles, (hidrorretentores o súper absorbentes) son los polímeros hidrófilos o absorbentes de agua que forman redes tridimensionales, siendo generalmente moléculas orgánicas de cadena larga y elevado masa molar unidas mediante enlaces transversales entre las cadenas (Rojas *et al.*; 2004). Son muy activos desde el punto de vista osmótico, por

ello se dice que físicamente son especies intermedias entre el estado sólido y el estado líquido, ya que la naturaleza los hidrogeles hinchados tiene simultáneamente las propiedades cohesivas de los sólidos y las propiedades difusivas de transporte de los líquidos (Rojas *et al.*; 2004).

La hidratación de los hidrogeles es una función de las características de la red (tal como grado de hinchamiento, coeficiente de difusión, densidad de la reticulación, tamaño de malla, etc.), que a su vez se combina con su estructura química (Dilek *et al.*; 2008). La polimerización por adición vía radical, que se ha utilizado para la preparación de los hidrogeles se esquematiza en la Figura 1.

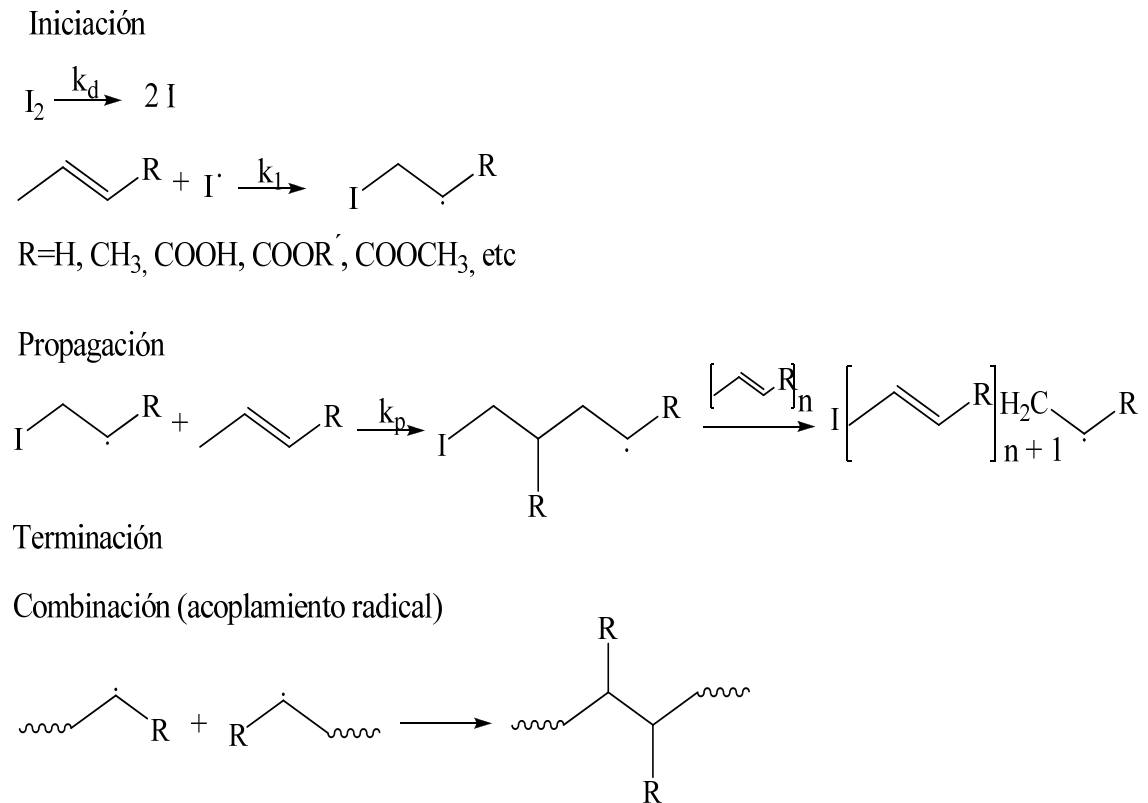


Figura 1. Esquema de la polimerización por adición.

Debido a que la insolubilidad del hidrogel es originada por la existencia de una malla o red tridimensional en su estructura, es necesario que junto a los elementos requeridos en cualquier reacción de polimerización (disolvente, monómeros e iniciador), se introduzca un agente entrecruzante para obtener una estructura reticulada. Comúnmente, un agente entrecruzante se caracteriza por poseer varios grupos reactivos en su estructura. En el caso de la polimerización en cadena, se requiere que los monómeros insaturados contengan por lo menos dos dobles enlaces para poder originar el entrecruzamiento de las distintas cadenas que componen el polímero. Así, en la mayoría de los casos suelen utilizarse compuestos tetra y hexafuncionales como agentes entrecruzantes. Un ejemplo de este tipo de monómeros y uno de los más utilizados es la N,N'-metilenbisacrilamida (NMBA). Sin embargo, se debe tener en cuenta que las fuerzas cohesivas responsables del entrecruzamiento no se restringen a ser tan sólo de carácter covalente, ya que también intervienen otras fuerzas como las electrostáticas, las hidrófobas, las interacciones dipolares y los enlaces de hidrogeno (Zulaga *et al.*, 2006; Rojas *et al.*; 2007).

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

En los últimos años se ha incrementado el interés sobre los hidrogeles que experimentan cambios de volumen, en respuesta a pequeñas variaciones en las condiciones del medio que los rodea. Esta respuesta se puede atribuir a la acción de diferentes agentes externos como: temperatura, composición del disolvente, pH, irradiación con luz a la longitud de onda adecuada, campo eléctrico, fuerza iónica, etc. Este comportamiento característico, sumado a su biocompatibilidad, biodegradabilidad, naturaleza inerte, propiedades mecánicas, resistencia química y

térmica, ha abierto las puertas a una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas en química, medicina, medio ambiente, agricultura, y en otros campos de la industria. Así, los hidrogeles se han venido utilizando especialmente como super-absorbentes, controladores de ambiente húmedo, membranas de separación sensibles al pH, sistemas de purificación y recuperación de productos farmacéuticos, sistemas de aislamiento térmico dependientes de la temperatura, sensores, dosificadores de pesticidas y nutrientes, controladores de componentes aromatizantes y otros (Zulaga *et al.*, 2006 y Matzelle *et al.*, 2008).

Por otra parte, convencionalmente, los hidrogeles se han venido obteniendo a partir de copolímeros que tienen estructuras predecibles (aleatorio, alternado o en bloque) en función de la concentración y del tipo de monómero. Generalmente, estos copolímeros poseen una gran elasticidad al entrar en contacto con el agua y una alta capacidad de hidratarse (lo que se evidencia por el hinchamiento que se genera en el polímero al ser solvatado por el líquido). No obstante, esta elasticidad altera sus propiedades mecánicas, por lo tanto, son más frágiles a altos grados de hinchamiento que las redes interpenetradas (IPN) (Bejarano, 2007).

Los IPNs, técnicamente, están definidos como la combinación de dos polímeros en forma de red, de los cuales, al menos uno, es sintetizado o entrecruzado en presencia de otro (Frisch, 1985). Cuando un polímero lineal queda atrapado en la red que se forma del otro polímero (Gómez *et al.*, 2007), se habla de sistemas semi-IPN según lo ilustrado en la Figura 2 (Hoare *et al.*; 2008; Lichen *et al.*, 2007).

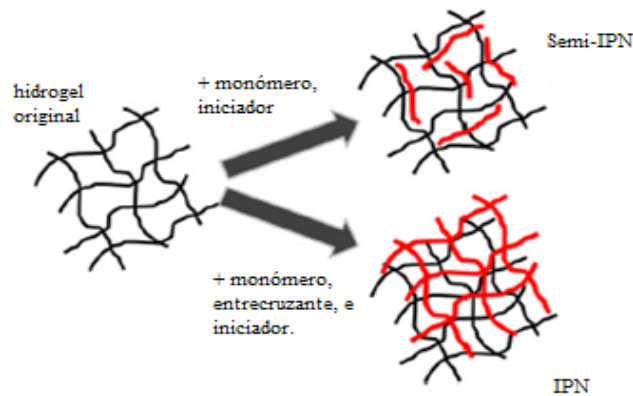


Figura 2. Estructura de hidrogeles semi-IPN y IPN (Hoare *et al.*; 2008).

Los hidrogeles IPNs poseen matrices relativamente densas que ofrecen características mecánicas más rígidas y más resistentes, por lo que suelen ser más controlables. Los tamaños del poro de los IPN y las propiedades químicas superficiales se pueden también controlar durante su síntesis para diseñar la cinética de liberación de fármacos, las interacciones entre el hidrogel y los tejidos, y las características mecánicas del gel (Hoare *et al.*; 2008; Lichen *et al.*, 2007). Se han reportado estudios donde una red semi-IPN ligeramente reticulada de quitosano y N-isopropilacrilamida aumentó significativamente la capacidad de absorción y dosificación de un fármaco comparado con un hidrogel de isopropilacrilamida puro (Hoare *et al.*; 2008).

Por otra parte, los semi-IPNs pueden ser más eficientes al tener parámetros cinéticos de absorción que cambian con el pH o con la temperatura, debido a la ausencia de una red elástica de restricción (Hoare *et al.*; 2008).

Otros trabajos de hidrogeles IPNs reportaron su síntesis desde poli(vinil alcohol) y poli(acrilamida-co-metacrilato de potasio) (PVA/poli(AAm-co-KMA)), cuyos resultados experimentales demostraron que la concentración del agente entrecruzante es de gran importancia en el grado de hinchamiento. Ellos reportaron

que al ser este IPNs iónico, eso determina que el hinchamiento este afectado por la fuerza iónica así como por el pH del medio (Mohan *et al.*, 2005).

Investigaciones realizados por Zhao *et al.*(2006) reportaron la síntesis de hidrogeles semi-IPN de poli(ácido aspartico) y poli(ácido acrílico). Ellos observaron que el hidrogel semi-IPN tuvo una alta absorción en soluciones de D-glucosa y de urea.

Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) y otros biopolímeros

Como una respuesta al problema de la contaminación generada por los desechos plásticos se han desarrollado poliésteres biodegradables alifáticos de tipo poli(hidroxialcanoatos). De ellos, el más importante es el poli(3-hidroxibutirato), (PHB), el cual fue aislado por primera vez por Lemoigne en 1925 y es relativamente abundante en el ambiente: en bacterias del suelo, en la micro flora, en algas, entre otros. Aunque el porcentaje del PHB en estas células es normalmente bajo, entre el 1 y el 30%, sin embargo, la producción comercial de este biopolímero y sus copolímeros ha venido investigándose desde hace dos décadas, ya que bajo condiciones de fermentación controlada, con exceso de carbono y nitrógeno, una producción del polímero puede ser obtenida, hasta en un 70% (Lenz *et al.*, 2005). El PHB es un polímero biodegradable, biocompatible, de regular cristalinidad y moderada resistencia mecánica (Povolo *et al.*, 2000).

El poli-3-hidroxibutirato (PHB) es un poliéster de origen bacteriano obtenido bajo condiciones de estrés nutricional en el medio de cultivo, como por ejemplo deficiencia de nutrientes tales como nitrógeno, fósforo u oxígeno en presencia de una fuente en exceso de carbono y energía. Se acumula en el citoplasma dentro de gránulos y representa para el microorganismo una reserva de carbono (Figura 3) (Lenz *et al.*, 2005; Rojas *et al.*; 2000; Povolo *et al.*, 2000).

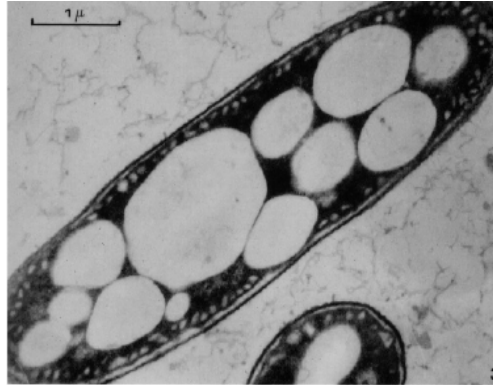


Figura 3. Gránulos de poli(3-hidroxi-butirato) acumulados en la bacteria *Azotobacter chroococcum* (Lenz *et al.*, 2005).

El PHB fue descubierto debido al ácido (3-hidroxi-butirato) que fue investigado por Lemoigne (1925) en medio de células bacterianas. Reportando también que el PHB posee un centro quiral, lo cual lo hace un compuesto ópticamente activo (Figura 4).

Se ha reportado (Jun *et al.*; 2006) la síntesis de un hidrogel a partir de poli(óxido de etileno) y poli(3-hidroxi-butirato) (POE-PHB) en el cual se realizaron estudios de liberación de fármacos (Figura 5). Ellos reportaron que el hidrogel (POE-PHB) con mayor concentración de PHB era capaz de mantener la liberación de un fármaco durante un mes. Lo cual lo atribuyen a las interacciones con los segmentos de PHB (Jun *et al.*; 2006).

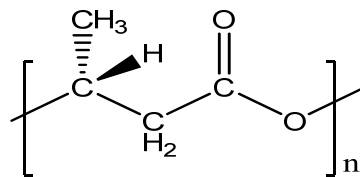


Figura 4. Estructura del poli(3-hidroxi-butirato) (Lenz *et al.*, 2005).



Figura 5. Imagen del hidrogel obtenido con poli(óxido de etileno) y poli(3-hidroxibutirato): (a) En estado líquido y (b) gelificado (Jun *et al.*; 2006).

Por otra parte, otro polímero biodegradable es el quitosano β -(1,4)-2-amino-2-deoxi-D-glucopiranos) (Figura 6) el cual se prepara por desacetilación de los grupos acetamida de la quitina, que es un polímero natural extraído de los caparazones de los crustáceos, tales como gambas, cangrejos, insectos y camarones. Este polímero se caracteriza por un elevado número de grupos amino libres que son muy reactivos para la quelación de cationes metálicos a pH más o menos neutros. Es por ello que la capacidad del quitosano para formar complejos con distintos iones metálicos está siendo de gran interés para los investigadores (Díaz *et al.*, 2007; Vásquez *et al.*, 2004).

Las propiedades ácido-base del quitosano conducen a la protonación de los grupos amino a pHs ácidos. Estas propiedades catiónicas del quitosano hacen que el polímero sea muy eficiente en la adsorción de iones metálicos por interacciones electrostáticas. La protonación de los grupos amino provoca la disolución total o parcial del quitosano en soluciones ácidas (excepto en disoluciones de ácido sulfúrico). En este caso, es necesario el refuerzo de su estabilidad química mediante un entrecruzamiento químico, por ejemplo, con glutaraldehído. La reacción del grupo aldehído con los grupos amino da lugar a la formación de funciones imina y, por tanto, a la insolubilidad del polímero (Díaz *et al.*, 2007).

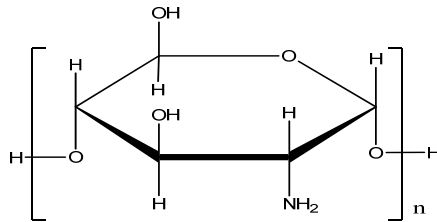


Figura 6. Estructura del quitosano (Vásquez *et al.*, 2004).

El alginato es otro de los biopolímeros ampliamente investigado para la eliminación de metales de disoluciones acuosas diluidas. El alginato se comercializa en forma de polvo como alginato sódico y forma disoluciones viscosas al disolverse en agua, pero cuando es utilizado en la eliminación de metales se prepara en forma de alginato cálcico. El mayor componente del alginato es el ácido algínico, un polímero compuesto de cadenas lineales de β -D-ácido manurónico y α -L-ácido gulurónico unidos por enlaces (Figura 7). Ambos bloques poseen grupos carboxilo y grupos hidroxilo como lugares potenciales para la captación de iones metálicos. Los estudios de carga superficial han demostrado que la disponibilidad de estos lugares depende del pH (Díaz *et al.*, 2007).

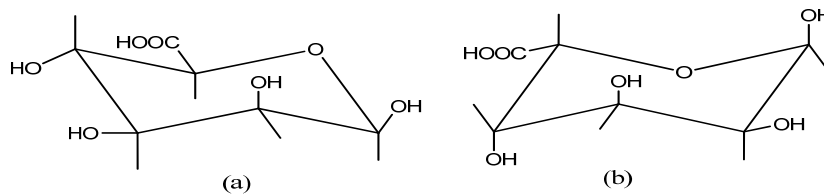


Figura 7. Estructura del ácido algínico: (a) β -D-ácido manurónico y (b) α -L-ácido gulurónico.

Un campo de enorme actividad en el desarrollo y aplicación de sistemas biodegradables es el diseño de sistemas de dosificación controlada de medicamentos. Actualmente se investiga activamente la relación dosis/actividad, así se regula la aplicación puntual de un medicamento, sin tener que recurrir a la invasión generalizada del organismo humano.

Un sistema de liberación controlada de fármacos regula la aplicación del principio activo en el lugar apropiado, en el momento adecuado y con un patrón de liberación que se ajuste a las necesidades del tratamiento (Sánchez *et al.*, 2007). En la actualidad se ha prestado especial interés en el desarrollo de las formas de liberación dosificada basadas en hidrogeles, para modificar la biodisponibilidad de las drogas, al ser incorporadas en matrices poliméricas hidrófilas, permitiendo que su liberación sea continua durante períodos más prolongados, posibilitando de tal modo el empleo de dosis menores y la eliminación de efectos colaterales indeseables como ocurre con los antineoplásicos (Escobar *et al.*, 2003).

De manera general, los hidrogeles han sido empleados como vehículos para inmovilizar, encapsular y liberar de manera controlada un gran número de sustancias con actividad fisiológica, tales como: antibióticos, anticoagulantes, antineoplásicos, anticuerpos, antagonistas de fármacos, anticonceptivos, vitaminas, etc. Muchos de los estudios con hidrogeles se han centrado en la liberación de especies de peso molecular relativamente bajo, pero últimamente ha crecido el interés por componentes macromoleculares como péptidos, proteínas y hormonas. Otros investigadores, han sintetizado diversos hidrogeles poliméricos a partir de acrilamida (AAm) y ácido metacrílico (AM) para ser utilizados en la liberación controlada de Ibuprofeno (Zulaga *et al.*, 2006).

Los geles termosensibles entrecruzados covalentemente son quizás los más estudiados en el área de polímeros sensibles a estímulos para aplicaciones en liberación controlada de fármacos (Zulaga *et al.*, 2006).

Los hidrogeles obtenidos a partir de biopolímeros están siendo usados activamente como soportes en la ingeniería de tejidos, actuando como guía para el desarrollo de tejidos *in vitro*. Los polímeros utilizados para la fabricación de los

soportes deben asemejar las matrices extracelulares presentes en los tejidos; es por esta razón que los hidrogeles han sido sumamente investigados para este tipo de aplicación, específicamente para reemplazo de tejido blando ya que los hidrogeles presentan la capacidad de retener agua en su estructura polimérica al igual que retienen proteínas bioactivas (Sánchez *et al.*, 2007).

Los hidrogeles usados en ingeniería de tejidos presentan poros, los cuales tienen la funcionalidad de permitir que las células vivas se acomoden adecuadamente o, se diseñan para que se disuelvan o degraden, liberando factores de crecimiento y por ende creando poros en los cuales las células puedan penetrar y proliferar. Las ventajas que presentan los hidrogeles es su capacidad de brindar un ambiente favorable para las proteínas, la capacidad de moldearse en diferentes formas y su alta biocompatibilidad (Sánchez *et al.*, 2007).

Características de los hidrogeles

Grado de hidratación

El fenómeno de hinchamiento puede definirse en términos de la velocidad de hidratación y del estado hinchado de equilibrio, siendo de una importancia fundamental en la caracterización del material como sistema de liberación dosificada de drogas terapéuticamente activas (Escobar *et al.*, 2003).

El grado de hinchamiento permite determinar el contenido de agua en el equilibrio, ya que controla un gran número de las propiedades de los hidrogeles, tales como permeabilidad, biocompatibilidad y las propiedades mecánicas; el mismo se ve afectado por la composición química del hidrogel y su densidad de entrecruzamiento (Rojas *et al.*, 2007).

El grado de hidratación o índice de hinchamiento (H), se puede expresar matemáticamente de la siguiente manera:

$$H (\%) = \left(\frac{m - m_o}{m_o} \right) \times 100 ,$$

donde m es la masa del hidrogel a un tiempo t y m_o es la masa del hidrogel seco (xerogel). El contenido en agua, W_f , del absorbente en el equilibrio se calcula mediante la expresión:

$$W_f = \left(\frac{m - m_o}{m} \right) \times 100 ,$$

El grado de hinchamiento viene determinado por la naturaleza de las cadenas de polímeros y la densidad de los enlaces transversales. Cuando los hidrogeles se secan, la red hinchada se colapsa por lo que el gel seco (denominado xerogel) es de tamaño mucho menor al del gel hinchado (Figura 8) (Rojas *et al.*; 2004).

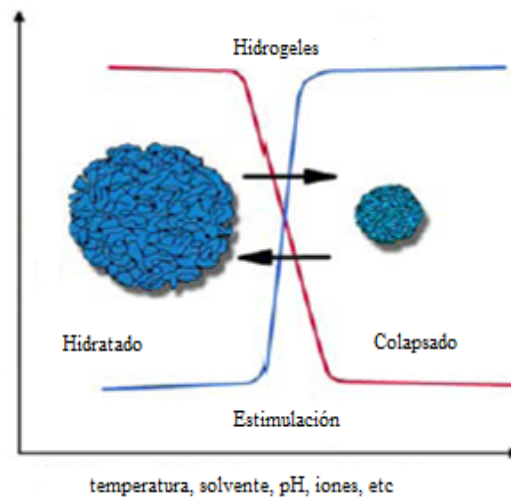


Figura 8. Representación esquemática del hinchamiento de una red polimérica (Matzelle *et al.*, 2008).

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

hinchamiento, que actúa como una presión que las cadenas de la malla ejercen sobre el disolvente contenido en ella. A medida que la malla se hincha con el disolvente aumenta dicha presión elástica y el hinchamiento alcanza su valor máximo o de equilibrio cuando se obtiene un balance entre ambas fuerzas. Similar analogía existe entre el equilibrio de hinchamiento y el equilibrio osmótico (Zhao *et al.*, 2006).

Se han realizado investigaciones en el estudio de hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida (AAm)/ácido maleico (AM), ácido acrílico (AAc)/ácido maleico (AM) y ácido acrílico (AAc)/octiléster del ácido 2-metilenbutanodioico (MI-8) en presencia de persulfato de amonio como iniciador y N,N'-metilenbisacrilamida como agente entrecruzante. Durante el estudio de hidratación, se encontró que los hidrogeles sintetizados presentaron isotermas que se extienden asintóticamente hacia el equilibrio, comprobando que el aumento del contenido de ácido maleico influye directamente en las propiedades de absorción (Rojas *et al.*, 2007). Generalmente, en el grado de hinchamiento se realizan dos etapas: en la primera (los primeros 30 minutos) la absorción de agua es acelerada, ya que los hidrogeles tienen un mayor volumen libre; a continuación, una segunda etapa, en la que la absorción se hace más lenta, debido a que el volumen libre disminuye hasta alcanzar el equilibrio termodinámico de hinchamiento (Figura 9).

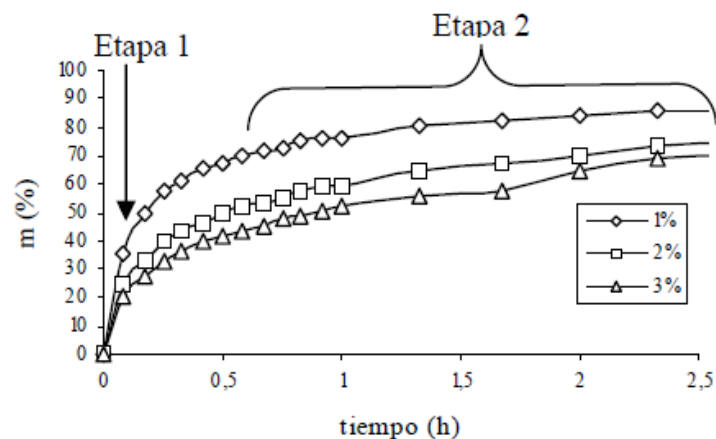


Figura 9. Isotherma de hinchamiento de AAm/AM a 25°C (Rojas *et al.*, 2007).

Las propiedades absorbentes de los hidrogeles dependen predominantemente de sus interacciones, las cuales tienen una influencia directa sobre el grado de hidratación o hinchamiento y la retención de agua o metales por parte del polímero (Rojas *et al.*; 2008).

Una aplicación importante de los hidrogeles, reportada recientemente (Mendizábal *et al.*, 2007) es en la síntesis orgánica, donde su capacidad de absorción de agua puede ser utilizada para desplazar el equilibrio. Se usó un hidrogel de poliacrilamida para incrementar el grado de conversión y la velocidad de la reacción de esterificación (a partir de ácido láurico y dietanolamina). En este caso la función del hidrogel es capturar el agua conforme se genere en la reacción, dando por consiguiente mayores rendimientos. Los autores, reportan que al agregar el hidrogel después de que se llega al equilibrio se puede incrementar el rendimiento de la reacción y cuando se agregó al inicio de la reacción ésta fue más rápida y se obtuvo una mayor conversión.

Para tiempos mayores de 2 horas, Schott (1992) ha propuesto un modelo teórico para el hinchamiento en las películas poliméricas rígidas, ya que a grandes hinchamientos el espesor de la película no permanece constante. Se ha demostrado que es aplicable el segundo orden cinético, de manera que el recíproco del hinchamiento ($1/m$) está relacionado con el tiempo de tratamiento según la ecuación:

$$\frac{t}{m} = A + Bt ,$$

Debido a que el máximo hinchamiento (en el equilibrio) se alcanza cuando la presión del hinchamiento iguala la tensión de recuperación elástica de la red hinchada, A y B son dos coeficientes con sentido físico, k representa la rapidez inicial de hidratación y m_{∞} el grado de hinchamiento en el equilibrio. Para tiempos grandes de hinchamiento, el hidrogel alcanza su equilibrio y $Bt \gg A$, donde la pendiente B

será el recíproco del hinchamiento en el equilibrio y por el contrario, a tiempos muy cortos de tratamiento $A \gg Bt$, se puede desprestigiar Bt y, en este caso, A es proporcional al inverso de la constante k . Así que A y B son:

$$A = \frac{1}{km_{\infty}^2} \quad \text{y} \quad B = \frac{1}{m_{\infty}},$$

Absorción de metales por parte de hidrogeles

El problema de la contaminación de las aguas es, sin duda, uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea, siendo considerado como un problema universal. Los distintos estudios sobre aguas residuales confirman que la contaminación tiene, generalmente, un origen químico. Los principales agentes contaminantes son pesticidas, hidrocarburos y metales pesados. Los metales pueden provenir de efluentes urbanos (alimentos, productos farmacéuticos, cosméticos, productos de limpieza, etc.) y de fuentes industriales (industrias papeleras, pinturas y pigmentos, recubrimientos, etc.) (Vásquez *et al.*, 2004).

La recuperación de metales de efluentes acuosos puede llevarse a cabo de acuerdo a diferentes tratamientos. Además de los tratamientos mecánicos de las aguas residuales (sedimentación) o de los biológicos (lodos activados), se utilizan algunos tratamientos químicos para la eliminación de estos metales pesados. Los procesos más comunes implican la precipitación mediante hidróxidos o sulfuros, la oxidación-reducción, el intercambio iónico, la separación sólido-líquido mediante decantación-flotación y la separación mediante membranas. Pero el mayor inconveniente de estos tratamientos es la formación de lodos que tienen que estar sujetos a restricciones o las bajas eficacias del proceso en el caso de las membranas. De aquí, la necesidad de buscar procesos alternativos más económicos basados, por ejemplo, en la utilización de polímeros naturales o sintéticos (Vásquez *et al.*, 2004).

En la actualidad los polímeros hidrogeles están siendo estudiados activamente en el campo de la biomedicina y como herramienta en la descontaminación de aguas residuales. Los contaminantes ambientales en el agua causada por los productos de desecho de la industria han generado la necesidad de implementar nuevos materiales poliméricos con el fin de eliminar los iones de metales pesados a través de mecanismos de intercambio iónico. Los hidrogeles que contienen amida, amina, ácido carboxílico y grupos de amonio, pueden obligar a los iones metálicos para la purificación de las aguas. Yetimog y colaboradores (2007), han sintetizado hidrogeles basados en N-vinilpirrolidona/ácido acrílico/2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico demostrando la selectividad del hidrogel hacia los diferentes iones metálicos como Cd (II) > Cu (II) > Fe (III).

La eliminación de color de las aguas residuales textiles es un importante problema medioambiental debido a la dificultad de tratamiento de dichas aguas por métodos convencionales. Recientemente, una serie de estudios se han reportado con respecto a los equilibrios de adsorción y a la cinética de procesos de remoción de tintes utilizando diversos adsorbentes (Ekici *et al.*, 2006). Entre los que se encuentran: el carbón activado, la quitina, el gel de sílice, la madera, la turba, la bauxita, y los adsorbentes poliméricos. De ellos, el carbón activado es uno de los adsorbentes porosos más ampliamente utilizados, debido a su capacidad para absorber de manera eficiente una amplia gama de diferentes tipos de adsorbatos. Puesto que los colorantes catiónicos utilizados en su mayor parte en industria textil tienen grandes moléculas, su adsorción en carbón activado y otros adsorbentes pueden no ser los óptimos (Karadag *et al.*, 2006).

Grupos de investigadores han utilizado diferentes adsorbentes preparados a partir de la reacción de acrilamida y ácido acrílico para la eliminación de los colorantes catiónicos como Safranine-O (SO) y magenta (M). Estos hidrogeles

poli(AAM-co-AAc) demostraron que pueden ser utilizados como adsorbentes de colorantes catiónicos (Figura 10) (Dilek *et al.*; 2008).

Poder utilizar los hidrogeles como materiales que actúen como esponjas y puedan recoger selectivamente los metales presentes en aguas residuales ayudaría a contribuir a la recuperación paulatina de las grandes masas de aguas servidas, esperando que éstas puedan ser, otra vez, aptas para el consumo humano (Dilek *et al.*; 2008). En este sentido la absorción de arsénico ha sido una limitación constante con muchos adsorbentes como arcillas, zeolitas, dióxido de titanio, alúmina, pero los hidrogeles están siendo utilizados como un nuevo removedor de metales. Barakat y Sahiner, sintetizaron hidrogeles de poli(3-propilacrilamida) con cloruro de trimetil amonio (p(APTMACl)), reportando que estos hidrogeles son muy eficaces en la eliminación de arsénico (As), con una remoción de aproximadamente el 99,7% en una solución que contenía $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de As (Barakat y Sahiner, 2008).

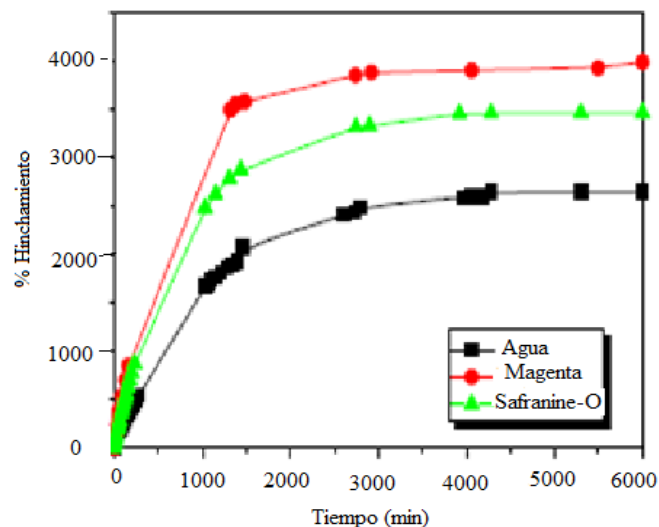


Figura 10. Isotherma de absorción del hidrogel poli(AAM-co-AAc) en diferentes soluciones de: Agua (W), Safranina-O (SO) y Magenta (M) (Dilek *et al.*; 2008).

Actualmente, el carácter biodegradable de los hidrogeles utilizados para la absorción de iones metálicos es un aspecto relevante, en esta vía, los hidrogeles basados en alginato sódico se reportan como absorbentes eficientes de cationes Pb^{2+} y Co^{2+} , siendo mucho más efectivos para el Pb^{2+} . Otro hidrogel biodegradable es el de quitosano entrecruzado con epíclorhidrina que ha obtenido una alta absorción del catión Cr^{3+} y si el quitosano es entrecruzado con etilenglicol y diglicidiléter absorbe Cu^{2+} . Un aspecto importante son las condiciones de regeneración establecidas para los adsorbentes que permitieron la utilización de los polímeros en sucesivos ciclos de adsorción-regeneración sin una pérdida importante en su eficacia (Díaz *et al.*, 2007).

En vista del creciente problema de la contaminación de los reservorios de agua dulce, es necesario proteger los pocos sistemas aún vírgenes y tratar, en la medida de lo posible, de recuperar aquellos que se encuentren contaminados. Se han sintetizado y estudiado polímeros hidrogeles de AAm/PAAc como potenciales remediadores de aguas residuales contaminadas con diferentes cationes metálicos provenientes de una industria automotriz ubicada en la ciudad de Cumaná (estado Sucre) (Bejarano, 2007).

En este trabajo de investigación conjugando el gran campo de aplicación de los hidrogeles y la necesidad de desarrollo de nuevos polímeros biodegradables, se estudiaron hidrogeles poliméricos de tipo redes semi-interpenetradas a partir del biopolímero PHB y la acrilamida, en los cuales se investigará la reproducibilidad del método de síntesis, la cinética y su capacidad de absorción de iones metálicos ligados a las aguas residuales industriales provenientes de una industria automotriz local.

METODOLOGÍA

Materiales

El monómero de acrilamida fue suministrado por Promega, mientras que el ácido acrílico fue obtenido de la Cia. Merck. El polímero poli(ácido acrílico) fue obtenido de Aldrich Chemical. El agente entrecruzante (N,N'-metilenbisacrilamida), el iniciador y el ácido acético fueron suplidos por Riedel de Haën. Para el estudio de absorción se utilizaron las diferentes sales de sulfato de cobre pentahidratado de las Industrias Químicas del Ebro, S.A (IQE), el sulfato de níquel heptahidratado y sulfato de magnesio heptahidratado que fue suministrado de Riedel de Haën.

En la Tabla 1 se presentan las estructuras químicas de los componentes de la polimerización: monómeros, polímeros, iniciador y agente entrecruzante.

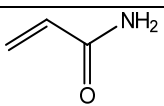
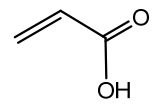
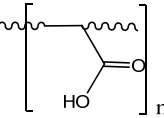
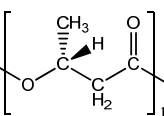
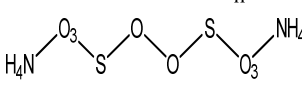
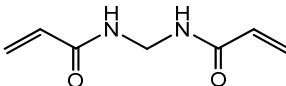
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT) de los materiales de partida

En cada caso se pesaron 0,0150 g del reactivo que fueron colocados en una estufa por una semana, para garantizar que el reactivo se encontrara libre de humedad. Posteriormente, el reactivo se mezcló con 0,4500 g de bromuro de potasio (KBr) y la mezcla se comprimió hasta formar una pastilla, la cual se colocó en un portamuestra, para su análisis en el espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer 16PC (IR-FT). En el caso de los reactivos líquidos como el monómero de ácido acrílico y el polímero poli(ácido acrílico) se tomó una pequeña muestra y se introdujo en una pequeña celda (transparente) para su análisis en el equipo.

Con el polímero poli(3-hidroxiobutirato) se realizó de otra manera: se colocó la muestra en un teflón y se introdujo en la Prensa marca Carver, INC a una temperatura de 170°C y presión de 2000 psi. Transcurrido un tiempo de 3 min se sacó la muestra

y se colocó en agua con hielo. Posteriormente, se obtiene una película y es colocada en un portamuestra de cartulina para su análisis en el IR-FT.

Tabla 1. Componentes para la polimerización de los hidrogeles

Reactivos	Estructuras	Abreviaturas
Acrilamida		AAm
Ácido acrílico		AAc
Poli(ácido acrílico)		PAAc
Poli(3-hidroxi-butirato)		PHB
Persulfato de amonio		PSA
N, N'-metilénbisacrilamida		NNMBA

Síntesis de los hidrogeles

Copolímeros de acrilamida con ácido acrílico (AAm/AAc)

En agua desionizada se disolvieron las cantidades necesarias de acrilamida (AAm) y ácido acrílico (AAc) para formar los hidrogeles. La proporción de AAm utilizada al sintetizar se presenta en la Tabla 2. Seguidamente, se pesó 0,02 g de agente entrecruzante N,N'-metilénbisacrilamida ($C_7H_{10}O_2N_2$) y 0,01 g de iniciador persulfato de amonio (PSA). En un tubo de ensayo se añadió la mezcla de AAm/AAc, seguido del agente entrecruzante, la mezcla se agitó hasta que fuera homogénea y se le añadió el iniciador, posteriormente el tubo de ensayo se colocó en un baño de aceite previamente calentado a $60^\circ C$. Al añadir el PSA el tubo se purgó con nitrógeno por un espacio de 20 minutos, al cabo de este tiempo el tubo se selló hasta completar las 3 horas de reacción.

Tabla 2. Proporciones de los reactivos a copolimerizar para los hidrogeles de acrilamida y ácido acrílico a una temperatura de 60°C durante 3 horas.

Proporciones	AAm(g)	AAc(g)	PSA(g)	NBAAm(g)
AAm/AAc				
100/0	2,0000	0,0000	0,0100	0,0200
90/10	1,8000	0,2000	0,0100	0,0200
80/20	1,6000	0,4000	0,0100	0,0200
70/30	1,4000	0,6000	0,0100	0,0200
60/40	1,2000	0,8000	0,0100	0,0200

AAm: Acrilamida

AAc: Ácido acrílico

Redes semi-IPN de acrilamida con poli(ácido acrílico) (AAm/PAAc) y acrilamida con poli(3-hidroxibutirato)

La síntesis del hidrogel semi-IPN se realiza de igual manera a la síntesis de los copolímeros, sin embargo, el poli(3-hidroxibutirato) (PHB), se disolvió en ácido acético glacial, para ello se colocó en un baño de agua a 100°C (Tabla 3). Posteriormente, se mezcló en un tubo de ensayo con la acrilamida y el agente entrecruzante hasta que la mezcla fuese homogénea y se procedió a añadir el iniciador. Luego este tubo de ensayo se llevó al baño de aceite calentado a 60°C, en el cual permaneció por un tiempo de reacción de 3 horas hasta la formación del hidrogel. Al igual que en los copolímeros al iniciarse la reacción, el tubo se purgó con nitrógeno para mantener una atmósfera inerte por un espacio de 20 minutos, al cabo de este tiempo el tubo se selló.

Purificación de los hidrogeles sintetizados

Al terminar la reacción, los geles obtenidos se extrajeron de los tubos de ensayo y se cortaron con hilo de Nylon en forma de pastillas de aproximadamente 2 cm de espesor. Posteriormente se colocaron en agua demonizada, la cual fue renovada cada

48 horas durante una semana. El pH del agua fue medido para verificar que se eliminaran los monómeros que no reaccionaron durante la polimerización. Posteriormente, se dejaron secar a temperatura ambiente hasta alcanzar su estado seco (denominado xerogel).

Tabla 3. Proporciones de los reactivos a polimerizar para los hidrogeles de acrilamida, poli(ácido acrílico) y poli(3-hidroxibutirato) a una temperatura de 60°C durante 3 horas.

Proporciones AAm/Polímero	AAm(g)	PAAc(g)	AAm(g)	PHB(g)	PSA(g)	NBAAm(g)
100/0	2,0000	0,0000	2,0000	0,0000	0,0100	0,0200
90/10	1,8000	0,2000	1,8000	0,2000	0,0100	0,0200
80/20	1,6000	0,4000	1,6000	0,4000	0,0100	0,0200
70/30	1,4000	0,6000	1,4000	0,6000	0,0100	0,0200
60/40	1,2000	0,8000	1,2000	0,8000	0,0100	0,0200

PAAc: Ácido acrílico
PHB: poli(3-hidroxibutirato)

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT) de los productos

En cada caso se pulverizaron 0,0150 g del reactivo que fueron colocados en una estufa por una semana, para garantizar que el gel se encontrara libre de humedad. Posteriormente, el xerogel se mezcló con 0,45 g de bromuro de potasio (KBr) y la mezcla se comprimió hasta formar una pastilla, la cual se colocó en un portamuestra, para su análisis en el espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer 16PC (IR-FT).

Determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua desionizada

La pastilla de xerogel se llevó a una masa de 0,1 g mediante lijado manual (utilizando lija N° 180) y se añadió a un beaker que contenía 70 ml de agua desionizada, La determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles se realizó

gravimétricamente. Para ello, a intervalos de tiempos constantes se extraía la pastilla, se secaba cuidadosamente con un papel de filtro y se pesaba, luego se colocaba nuevamente en la solución. Este procedimiento se realizó cada 10 minutos durante la primera hora, luego cada 30 minutos hasta las 180 minutos, posteriormente cada hora hasta los 480 minutos y finalmente cada 24 horas. A los 7 días se registró la masa final (hidratación máxima en el equilibrio).

El grado de hidratación o índice de hinchamiento (H) (Rojas *et al.*, 2007), se puede expresar de la siguiente manera:

$$H (\%) = \left(\frac{m - m_o}{m_o} \right) \times 100,$$

donde m es la masa del hidrogel a un tiempo t y m_o es la masa del hidrogel seco (xerogel). A partir de la data registrada se construyeron las isotermas de absorción a una temperatura de 28°C.

Este mismo procedimiento se realizó sumergiendo las pastillas en el agua recolectada en la empresa automotriz Toyota. Finalmente, hay que destacar que para los hidrogeles de acrilamida (AAM), acrilamida con ácido acrílico (AAM/AAC), acrilamida con poli(ácido acrílico (AAM/PAAC) y acrilamida con poli(3-hidroxibutirato) (AAM/PHB) este procedimiento se realizó por triplicado para verificar la reproducibilidad.

Recolección de aguas residuales industriales

Se recolectaron las aguas residuales de la empresa automotriz local Toyota, la cual consta de cuatro estaciones, estas aguas son llevadas hacia su planta de tratamiento. En dicha planta, primero se mezclan las aguas y son llevadas a un tanque de homogenización. Con el mezclado y homogenización de los distintos efluentes generados en el proceso productivo se consigue disminuir las fluctuaciones de caudal

de los diferentes vertidos, consiguiendo una única corriente de caudal y concentración más constante, finalmente se procede a la medición y regulación del caudal (Apéndice H).

Luego, esta agua es llevada al proceso de coagulación que consiste en la desestabilización de las partículas coloidales, utilizando una solución al 5% de sulfato de aluminio que neutralizan la carga eléctrica de los coloides. Seguido de la neutralización del pH donde se le agrega una solución de Cal hidratada al agua. Este procedimiento puede utilizarse para los siguientes fines: ajuste final del pH (ácido-base) del efluente último antes de la descarga y precipitación de metales pesados, en esta aplicación intervienen diversos factores: producto de solubilidad del metal, pH óptimo de precipitación, concentración del metal y del agente precipitante, presencia de agentes acomplejantes del metal (cianuros, amonio). Los metales pesados se precipitan normalmente en forma de hidróxidos, al utilizar Cal hasta alcanzar el pH óptimo de precipitación.

Posteriormente esta agua es trasladada al proceso de floculación, el cual consiste en la agrupación de las partículas coloidales desestabilizadas, formando agregados de mayor tamaño denominados “flóculos”, los cuales sedimentan por gravedad, en este proceso utilizan productos químicos (floculantes), generalmente de naturaleza polimérica. En este caso utilizan una solución de polímero al 0,3%, estos polímeros establecen puentes de unión entre los flóculos inicialmente formados. Finalmente pasan por un proceso de decantación y filtración, en donde los lodos son llevados a un proceso de sedimentación y el efluente tratado es llevado a unas rejillas hacia su salida.

Se tomaron muestras de las aguas en el proceso de homogenización (que une el agua residual de las cuatro estaciones) un volumen de 5 litros y 1 litro del efluente

tratado (salida) a temperatura ambiente, para realizar comparaciones aplicándoles los hidrogeles.

Determinación de los parámetros cinéticos del proceso de absorción (hinchamiento)

A partir de los datos obtenidos para graficar las isotermas de absorción se determinaron los parámetros cinéticos de algunos de los hidrogeles sintetizados, siendo la capacidad de hinchamiento (W_f), la cual viene dada por la ecuación:

$$W_f = \left(\frac{m - m_o}{m} \right) \times 100 ,$$

donde m es la masa del hidrogel a un tiempo t y m_o es la masa del hidrogel seco (xerogel). Tomando $t = 0$ y $m = 0$.

Schott (1992) propone que para experimentos cuya data de absorción se refieren a largos periodos de tiempo o altos grado de hinchamiento, la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles se ajusta a la ecuación lineal, ya que cubre el rango total de tiempo para los experimentos:

$$\frac{t}{m} = A + Bt ,$$

debido a que el máximo hinchamiento (en el equilibrio) se alcanzó cuando la presión del hinchamiento iguala la tensión de recuperación elástica de la red hinchada, se tiene:

$$A = \frac{1}{km_\infty^2} \quad \text{y} \quad B = \frac{1}{m_\infty} ,$$

donde A y B son dos coeficientes con sentido físico, k es la constante de rapidez de absorción y m_∞ el grado de hinchamiento en el equilibrio, indicativo de la capacidad máxima de hinchamiento del hidrogel. Para tiempos largos de hinchamiento, el hidrogel alcanza su equilibrio y $Bt \gg A$, donde la pendiente B será el recíproco del hinchamiento en el equilibrio y por el contrario, a tiempos muy cortos de tratamiento

$A \gg Bt$, se puede despreciar Bt y, en este caso, A es proporcional al inverso de la constante k (Schott, 1992).

Determinación de la absorción de iones metálicos por parte de los hidrogeles

A partir de las sales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se prepararon diferentes soluciones de iones metálicos de Mg^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} a una concentración de $70 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Por su parte mediante lijado manual (de forma análoga a como se hizo para determinar el grado de hinchamiento) cada pastilla de xerogel se llevó a una masa de 0,10 g. Luego se colocó en 70 ml de las soluciones preparadas y se mantuvo una agitación magnética constante por espacio de 24 horas. Para verificar las variaciones de pH cada 3 horas, se tomaron alícuotas. Al finalizar el tiempo previsto para la absorción, se extrajo el hidrogel y se analizó la solución en el espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), en el cual se midieron las concentraciones antes y después de estar en contacto con el hidrogel. Este mismo procedimiento se repitió con las aguas residuales de la empresa automotriz local Toyota.

Para efectos comparativos se realizó un proceso de extracción de los iones absorbidos por las pastillas. Para ello el hidrogel se extrajo de la solución (de Ni^{2+} y Cu^{2+}) y se sumergió en una solución de ácido nítrico $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ donde permaneció por 24 horas (Katime y Rodríguez, 2001). Posteriormente, se extrajo el hidrogel y la solución ácida resultante (con los iones extraídos del hidrogel) fue analizada en el ICP-OES.

Caracterización de los iones presentes en los hidrogeles mediante rayos-x acoplado al microscopio electrónico de barrido analítico (EDX-MEB)

Para diferentes sistemas hidrogel-solución metálica la pastilla de hidrogel que se extrajo de la solución, se dejó secar hasta su estado de xerogel. Una vez que la pastilla estuvo seca, fue fracturada, y se fijó a un portamuestra de aluminio mediante

una cinta conductora. Finalmente, fue cubierta con una capa fina de carbón en un evaporador de alto vacío HUS-5GB (Hitachi). La muestra preparada se analizó en un equipo de dispersión de energía de rayos-x acoplado a un microscopio electrónico de barrido analítico (EDX-MEB), marca Philips, modelo XL30.

Evaluación por MEB de la morfología de los hidrogeles

Los diferentes hidrogeles sintetizados fueron caracterizados por MEB a partir de su estado seco (xerogel). Para ello se fracturaron, con el fin de colocar un fragmento (de aproximadamente 2 mm de diámetro) en agua destilada hasta que se hinchara alcanzado su equilibrio fisicoquímico por un tiempo de 25 minutos. Una vez culminado este proceso, los hidrogeles fueron procesados en el secador de punto crítico marca Hitachi, modelo HCP-2. Luego, el hidrogel deshidratado se adhirió a un portamuestra de aluminio mediante una cinta conductora y fue cubierto con cromo en un evaporador de alto vacío marca Hitachi, modelo HUS-5GB. Finalmente, la muestra preparada se analizó en un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S-800 operado a 11 KeV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los hidrogeles mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

En la Figura 11, se presenta el espectro del análisis infrarrojo del monómero de acrilamida, el cual se utilizó en la síntesis. La acrilamida es el monómero a partir del cual la poliacrilamida es sintetizada. Este polímero de gran masa molar puede ser modificado para desarrollar propiedades aniónicas o catódicas para usos específicos. La acrilamida en solución acuosa se encuentra en forma cristalina libre; es soluble en agua, metanol, etanol, dimetil éter, y acetona, y es insoluble en benceno y heptano. Su punto de fusión es a una temperatura de 84-85°C y su punto de ebullición a 125°C La acrilamida sólida es estable a temperatura ambiente, pero puede polimerizar violentamente cuando se pone en contacto con agentes oxidantes (Larez *et al.*, 2004).

Se observan en la Figura 11 dos bandas características del grupo N-H, la primera banda a los 3359 cm^{-1} , es debido a las vibraciones asimétricas del grupo N-H y a 3203 cm^{-1} característico del alargamiento simétrico del enlace N-H; lo que confirma que es una amida primaria (R-CONH₂). En los 2822 cm^{-1} , se muestra una banda característica de las vibraciones del enlace C-H alifático, lo cual indica que es una amida saturada. Además se observan bandas desde 1690 hasta 1630 cm^{-1} , la absorción a 1684 cm^{-1} , es más intensa lo cual indica las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo C=O de las amidas primarias y a 1617 cm^{-1} , una banda más débil correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace C=C ; además hay que tener cuenta una banda entre 1640 hasta 1550 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de deformación del enlace N-H de las amidas primarias, la cual no se observa claramente pues se encuentra solapada con la banda del C=O. Por último se aprecia una banda ancha entre los 600 hasta los 800 cm^{-1} , que corresponde la flexión fuera

del plano del enlace N-H de la amida, todas estas bandas son características del monómero de acrilamida y se recogen en la Tabla 4.

En la Figura 12 se observa el espectro IR del agente entrecruzante (NNMBA) donde se tiene una banda característica del grupo N-H (amina secundaria) a los 3325 cm^{-1} . En los 3071 cm^{-1} , se muestra una banda característica de las vibraciones del enlace C-H. Además se observan bandas a 1673 cm^{-1} correspondiente al grupo C=O de las amidas secundarias, a los 1630 cm^{-1} una banda de las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo C=C y a 1555 cm^{-1} , una banda más fuerte correspondiente a las vibraciones de deformación del enlace N-H. También se observan dos bandas entre 1000 y 995 cm^{-1} , correspondiente a la vibración deformación del enlace $\text{CH}_2=\text{C}$ y una banda a los 815 cm^{-1} correspondiente a la deformación del enlace terminal CH_2 . Por último se aprecia una banda a los 688 cm^{-1} que corresponde al enlace N-H. Estas bandas se describen detalladamente en la Tabla 5.

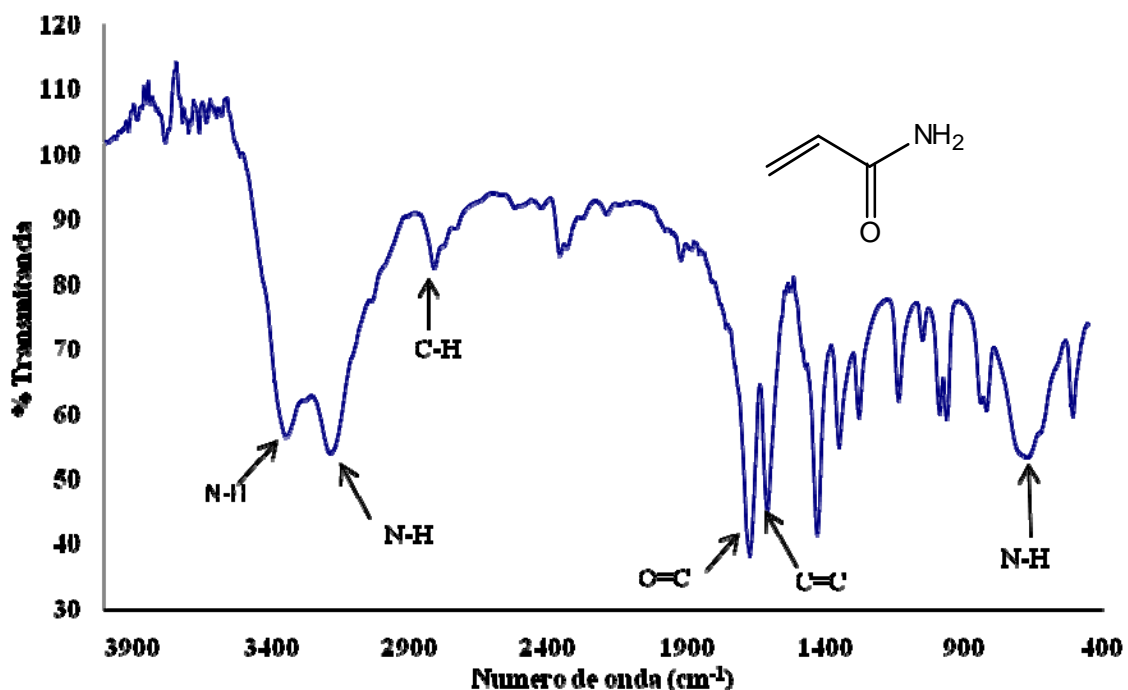


Figura 11. Espectro FT-IR del monómero de acrilamida.

Además se realizó el infrarrojo al iniciador persulfato de amonio que se observa en la Figura 13. Se observan en el espectro bandas desde 3475 hasta 3047 cm^{-1} de vibraciones de tensión correspondiente del enlace N-H. En los 1406 cm^{-1} se observan una banda de vibración del grupo S=O. Además se observa una banda a 1064 cm^{-1} de la vibración del enlace S-O. Por último, una banda a 859 cm^{-1} de deformación correspondiente al enlace N-H; todas estas bandas se observan en la Tabla 6.

Tabla 4. Principales bandas de absorción FT-IR del monómero de acrilamida.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Acrilamida (AAm)	Estiramiento (asimétrico)	N-H	3359
	Estiramiento (simétrico)	N-H	3203
	Estiramiento (alifático)	C-H	2822
	Estiramiento	C=O	1684
	Estiramiento	C=C	1617
	Deformación (solapada)	N-H	1640-1550
	Deformación	N-H	720-641

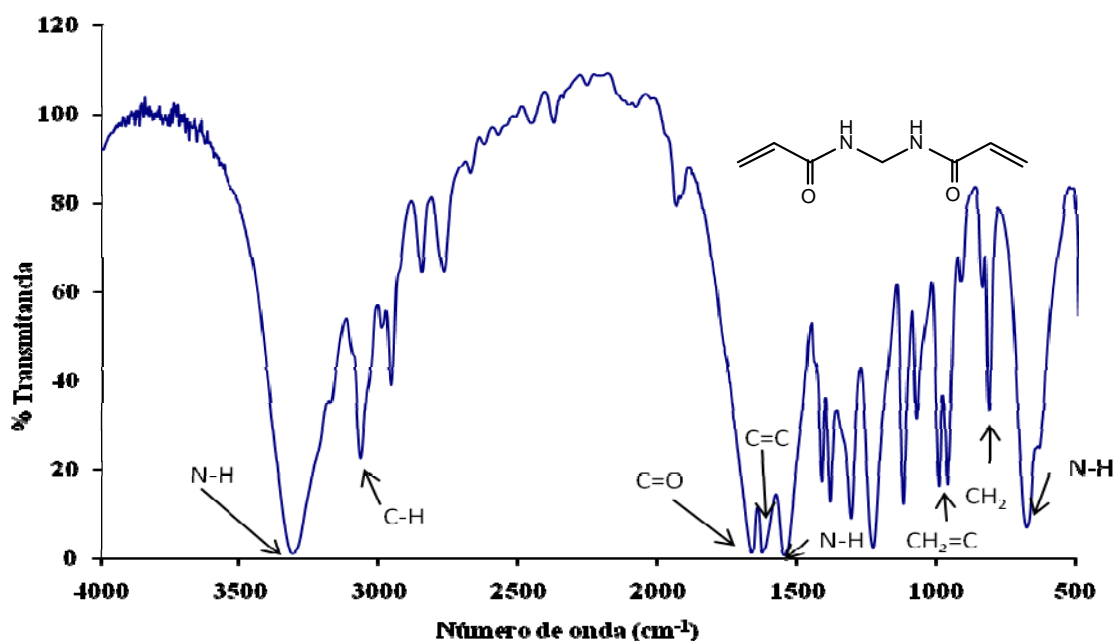


Figura 12. Espectro FT-IR del agente entrecruzante N,N-metilenbisacrilamida (NNMBA).

Tabla 5. Principales bandas de absorción FT-IR del agente entrecruzante N,N-metilenbisacrilamida (NNMBA).

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Agente entrecruzante (NNMBA)	Estiramiento	N-H	3325
	Estiramiento	C-H	3071
	Estiramiento	C=O	1673
	Estiramiento	C=C	1630
	Deformación	N-H	1555
	Deformación	CH ₂ =C	1000-995
	Deformación	CH ₂	815
	Deformación	N-H	688

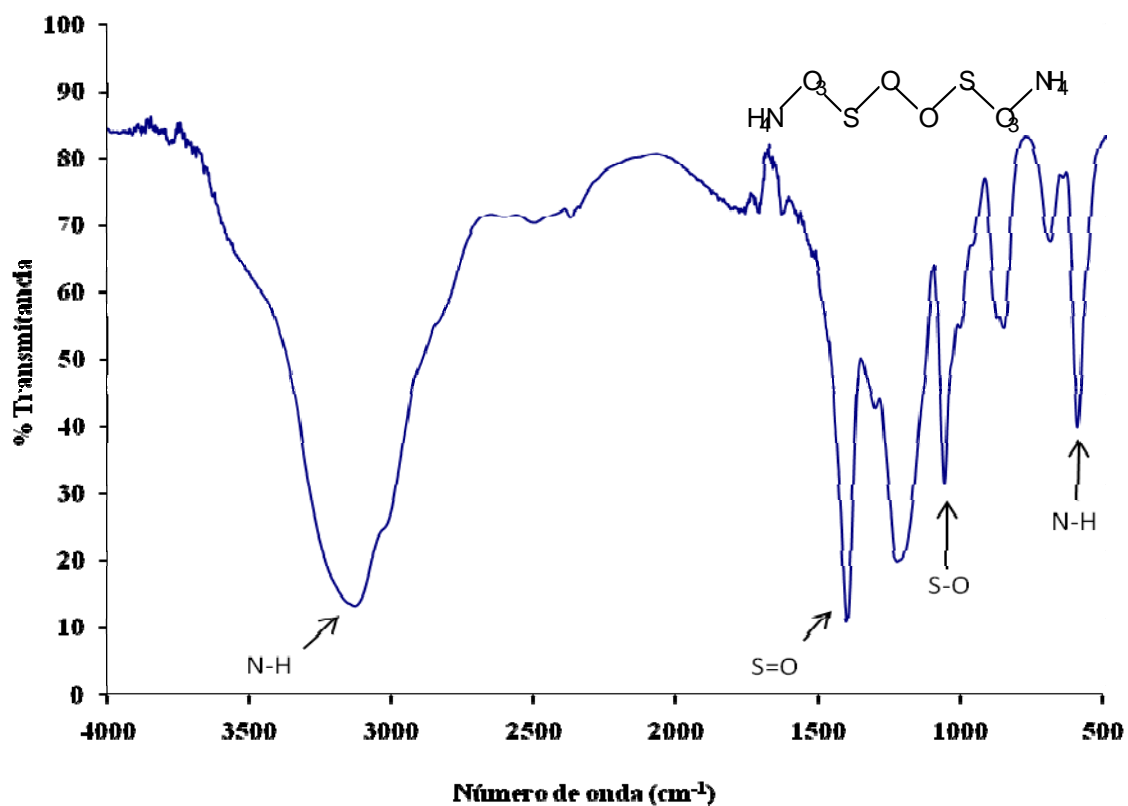


Figura 13. Espectro FT-IR del iniciador persulfato de amonio.

Tabla 6. Principales bandas de absorción FT-IR del iniciador persulfato de amonio.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Persulfato de Amonio (PSA)	Estiramiento	N-H	3475-3047
	Estiramiento	S=O	1235
	Estiramiento	S-O	1064
	Deformación	N-H	859

En la Figura 14, se muestra el espectro infrarrojo del hidrogel sintetizado de poliacrilamida; se pueden observar bandas similares al infrarrojo del monómero de acrilamida (Figura 11). Por otra parte, se observan en este hidrogel bandas N-H más anchas desde 3341-3200 cm⁻¹ y además una banda muy fuerte desde 800-600 cm⁻¹ correspondiente a la banda de deformación N-H en comparación al espectro infrarrojo del monómero sólo de acrilamida (Figura 11).

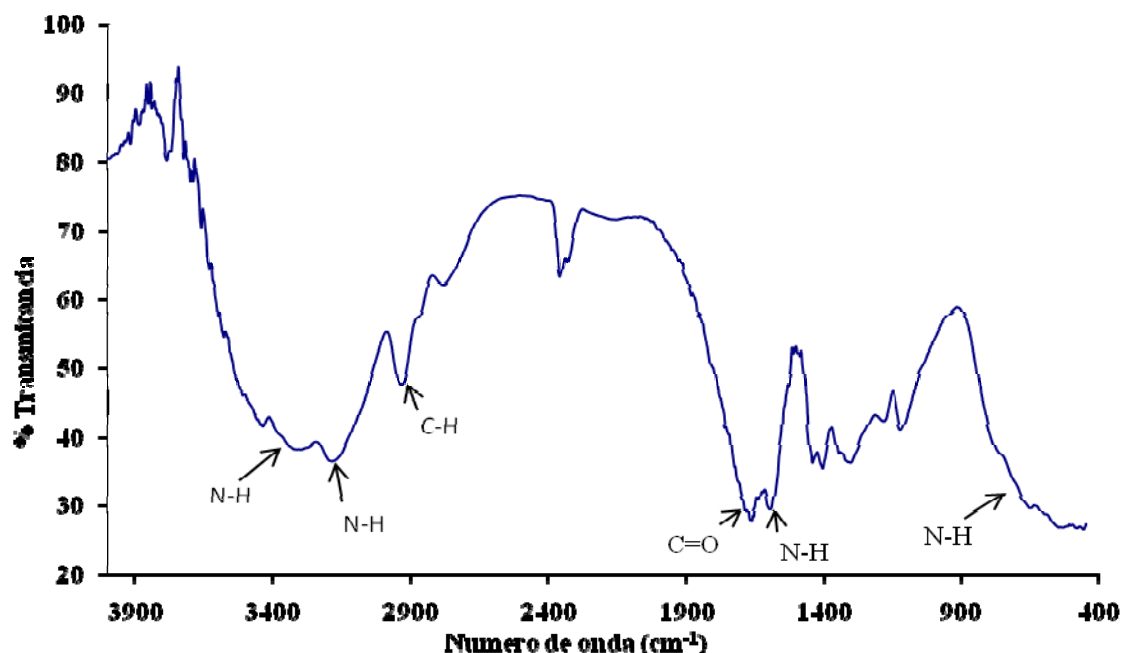


Figura 14. Espectro FT-IR del hidrogel de poliacrilamida con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

En la Tabla 7, se muestran las bandas correspondientes al hidrogel poliacrilamida, lo que demuestra que la polimerización que ocurre en la reacción mostrada en la Figura 15 y 16 entre el monómero de acrilamida y 1% de concentración de N,N-metilenbisacrilamida (agente entrecruzante), se realizó de manera efectiva.

Tabla 7. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel poliacrilamida (PAAm) con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Hidrogel poliacrilamida (PAAm)	Estiramiento (asimétrico)	N-H	3341
	Estiramiento (simétrico)	N-H	3200
	Estiramiento (alifático)	C-H	2951
	Estiramiento	C=O	1676
	Estiramiento	C=C	1607
	Deformación	N-H	1608
	Deformación	N-H	800-600

La síntesis de los hidrogeles se realizó mediante un proceso de polimerización vía adición, en donde, la síntesis del hidrogel de acrilamida, comenzó por una etapa de iniciación del radical, que se obtiene de la ruptura homolítica del persulfato de amonio a la temperatura de reacción (60°C) (Pine, 1994). Estos reaccionan con la molécula de acrilamida formando cadenas activas, el cual llevara a una reacción en cadena (Figura 15).

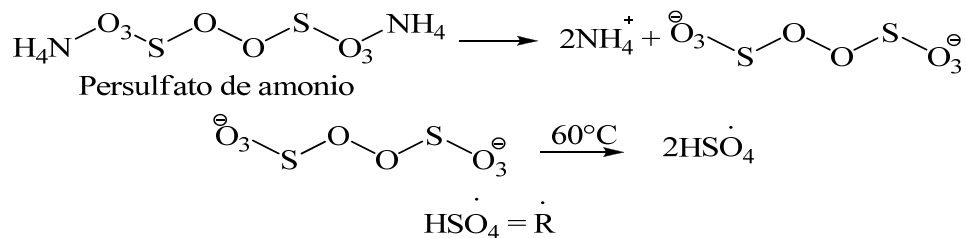


Figura 15. Formación del radical del persulfato de amonio (Paulino *et al.*, 2007).

Posteriormente, en la etapa de propagación donde los monómeros se adicionan a la cadena que se propaga, el agente entrecruzante (NNMBA) también se adiciona (Figura 16). El NNMBA es el responsable de formar enlaces covalentes entre las macromoléculas durante la propagación, formando así una estructura tridimensional como la que se muestra en la Figura 16. Las polimerizaciones vinílicas por especies activas se inician a menudo mediante radicales como peróxidos, compuestos azo o iones en típicas reacciones en cadena. La propagación continúa hasta que la desproporción o alguna otra reacción de terminación finaliza la cadena en particular (Pine, 1994).

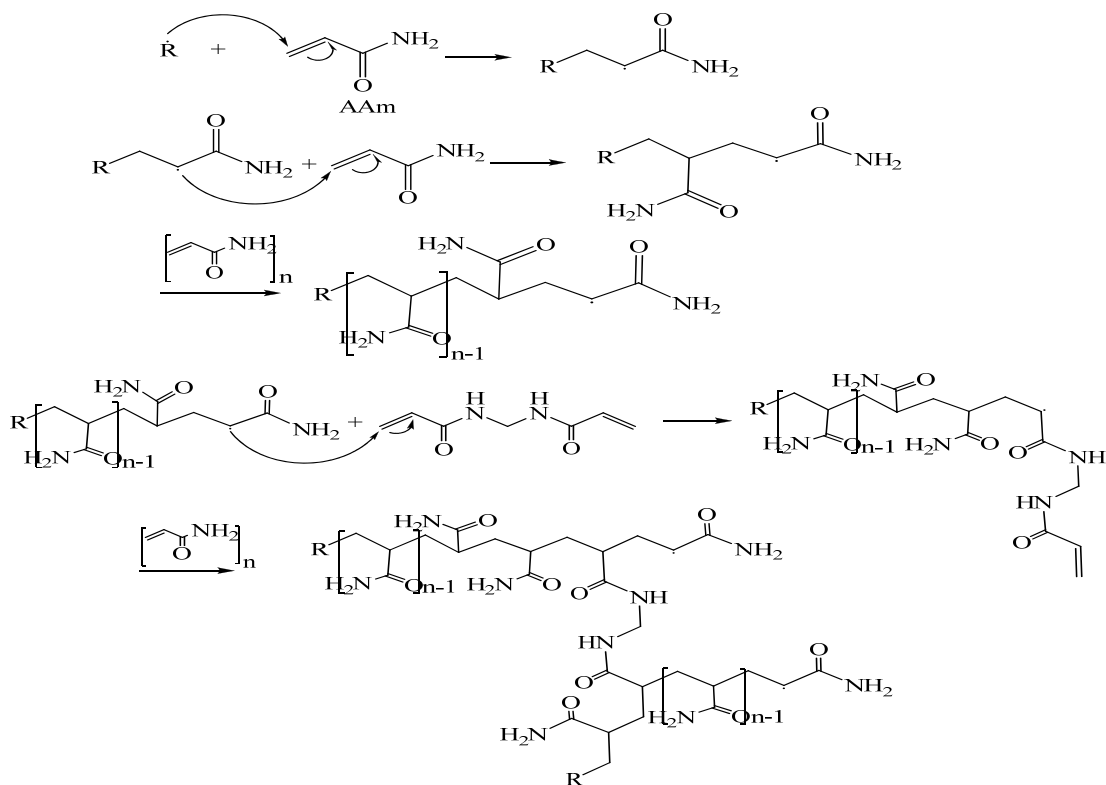


Figura 16. Síntesis del hidrogel poli(acrilamida) (Paulino *et al.*, 2007).

Muchos investigadores, como Katime y Rojas han trabajado con el monómero de acrilamida para obtener copolimeros con mejores propiedades en el hidrogel

(Katime *et al.*, 2001 y Rojas *et al.*, 2007). En la Figura 17 se muestra el espectro infrarrojo del monómero de ácido acrílico que posteriormente se copolimerizó con la acrilamida.

En la Figura 17, se observa una banda a 3126 cm^{-1} correspondiente a una vibración de estiramiento de enlace O-H. Además una banda a 2672 cm^{-1} característico de una vibración de estiramiento del enlace C-H y una banda 1677 cm^{-1} correspondiente al enlace C=C. La absorción a 1719 cm^{-1} corresponde a la banda de estiramiento del grupo carbonilo C=O. A 1437 cm^{-1} , se muestra una banda de deformación correspondiente al enlace O-H. Por último, a 1245 cm^{-1} una banda vibracional de estiramiento del enlace C-O (Tabla 8).

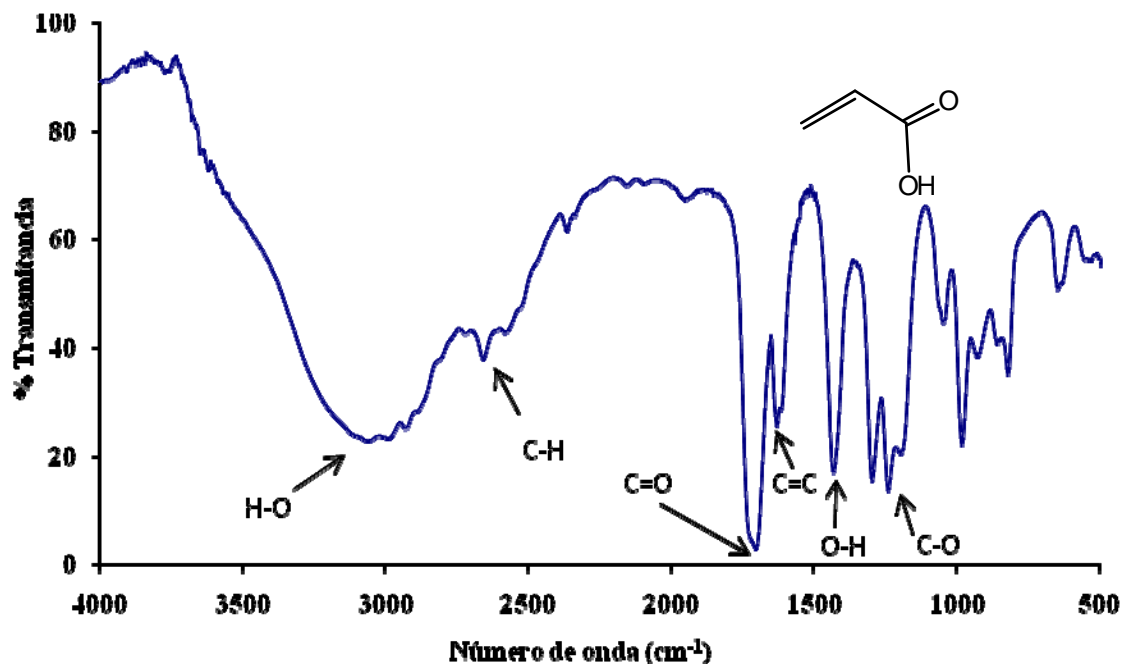


Figura 17. Espectro FT-IR del monómero del ácido acrílico.

Posteriormente, se realizó el espectro infrarrojo del hidrogel sintetizado de acrilamida con ácido acrílico. Se observa en la Figura 18 el espectro del hidrogel que

tienen bandas O-H desde 3492-3334 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del enlace del ácido acrílico y a 3216 cm^{-1} se observa una banda característica del grupo N-H de la acrilamida. En los 2952 cm^{-1} , se muestra una banda característica de las vibraciones del enlace C-H. Además se observa una banda intensa a 1720-1615 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo C=O del ácido acrílico y de la acrilamida que se encuentra solapada. Seguido de una banda a 1455 cm^{-1} , correspondiente a la vibración deformación del enlace CH_2 y una banda a 1447 cm^{-1} de la deformación del enlace O-H. Por último, una banda a 1353 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones del enlace C-O. Todas estas bandas son características del monómero de acrilamida y del ácido acrílico y se describen detalladamente en la Tabla 9.

Tabla 8. Principales bandas de absorción FR-IR del monómero del ácido acrílico.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Ácido acrílico (AAc)	Estiramiento	O-H	3126
	Estiramiento (alifático)	C-H	2672
	Estiramiento	C=O	1719
	Estiramiento	C=C	1677
	Deformación	O-H	1437
	Estiramiento	C-O	1245

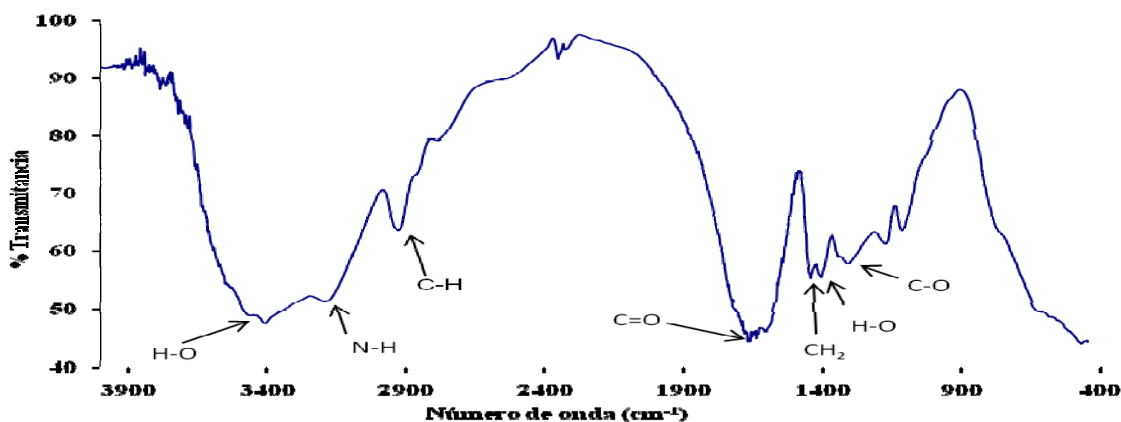


Figura 18. Espectro FT-IR del hidrogel AAm/AAc 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

Tabla 9. Principales bandas de absorción del IR del hidrogel IPN AAm/AAc 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Hidrogel AAm/AAc 90/10	Estiramiento (ácido acrílico)	O-H	3492-3334
	Estiramiento (acrilamida)	N-H	3216
	Estiramiento (alifático)	C-H	2952
	Estiramiento (ácido acrílico)	C=O	1720-1615
	Estiramiento (acrilamida)	C=O	1720-1615
	Deformación	CH ₂	1455
	Deformación	O-H	1447
	Estiramiento (ácido acrílico)	C-O	1353

En la Figura 19 se ilustra como sería la síntesis si la especie activa atacara primero al ácido acrílico (AAc). La especie activa puede atacar los dobles enlaces presentes, ya sea en la acrilamida y el agente entrecruzante u otra molécula de AAc. Un ejemplo de uno de los mecanismos de propagación y terminación de la cadena que pueden formar un copolímero de hidrogel AAm/AAc, se ilustra en la Figura 20.

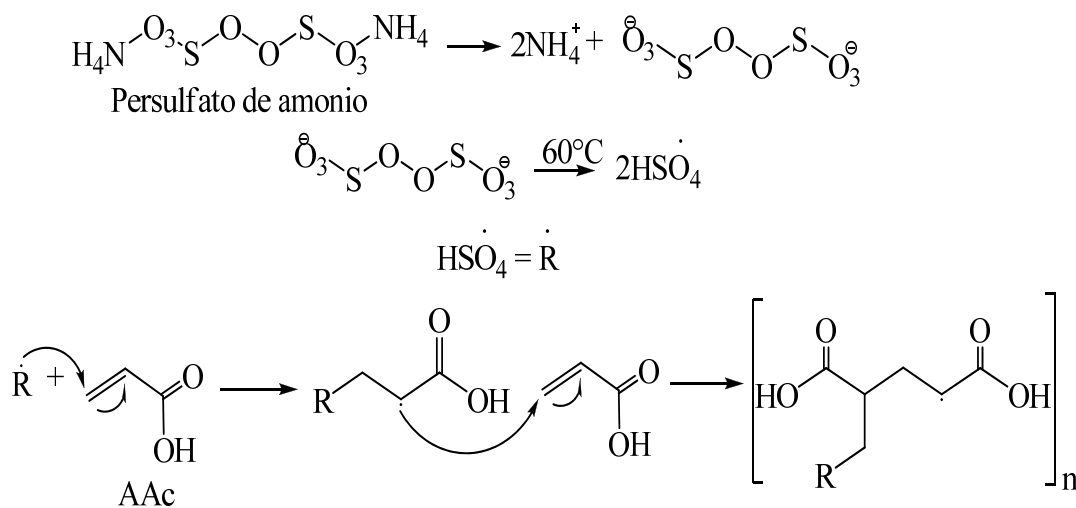


Figura 19. Formación de la especie activa del AAc.

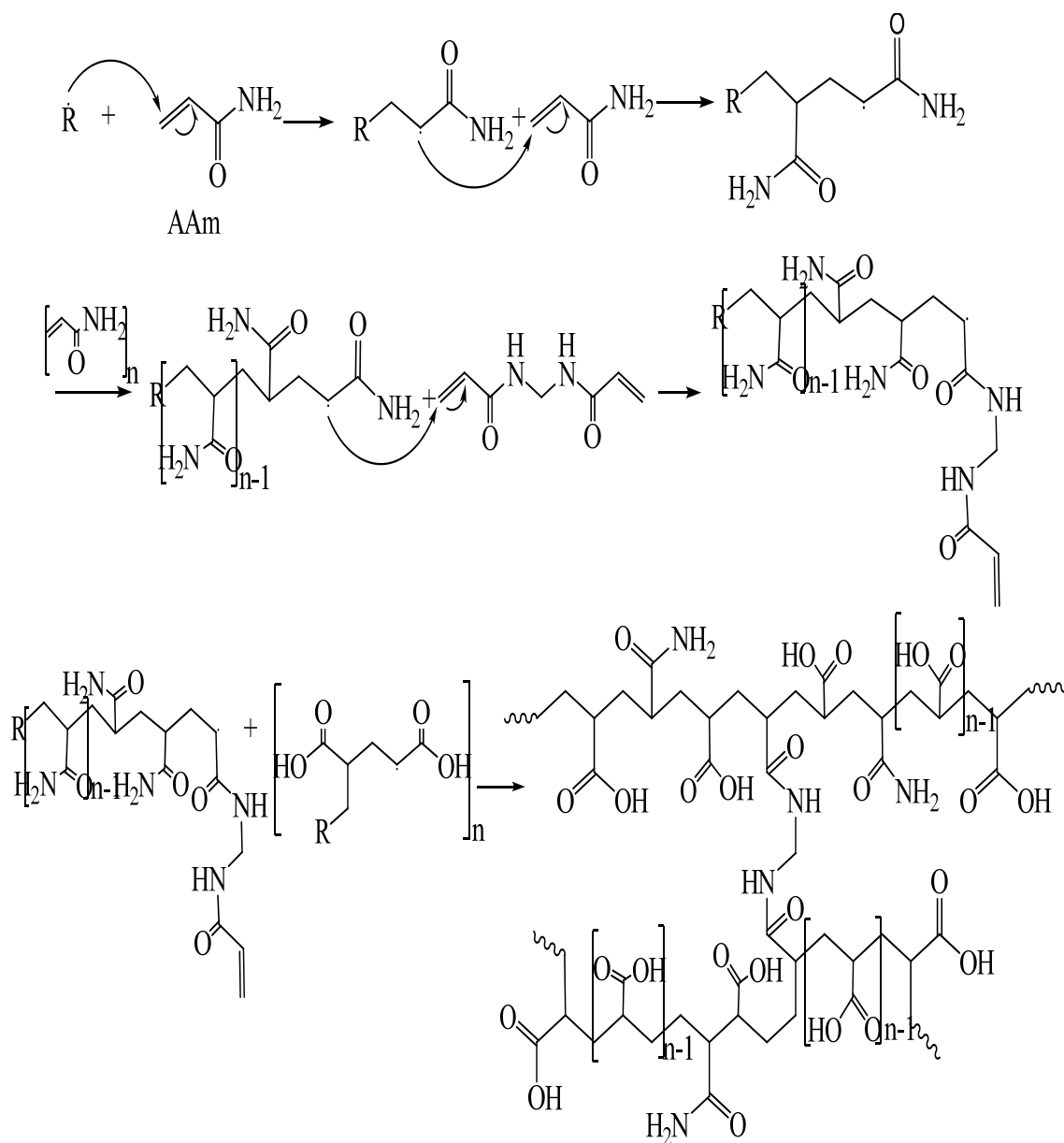


Figura 20. Síntesis del copolímero AAm/AAC.

Se han realizado investigaciones de copolímeros con el monómero de AAc pero con otros monómeros como 2-acrilamida-2-metilpropano y N-vinil-2-pyrrolidone (Yetimog *et al.*, 2007). Se puede observar que el espectro (a) reportado en la literatura (Figura 21) presenta similares características al espectro del hidrogel obtenido a partir

de AAm/AAc, lo cual indica que la síntesis del hidrogel se realizó de manera efectiva.

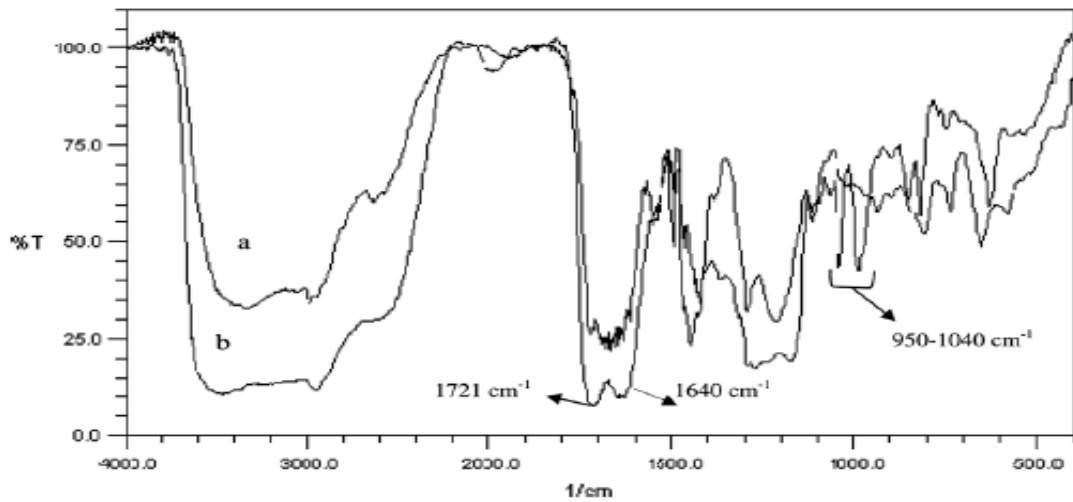


Figura 21. Espectro FT-IR del hidrogel: (a) P(NVP/AAc/AMPS) y (b) P(NVP/AAc) sintetizado por Kök *et al.*, 2007.

Por otra parte, se realizó la síntesis de los hidrogeles semi-IPN a partir de acrilamida con el polímero poli(ácido acrílico). Se muestra en la Figura 22 el espectro infrarrojo del poli(ácido acrílico) de partida y sus principales bandas se describen en la Tabla 10.

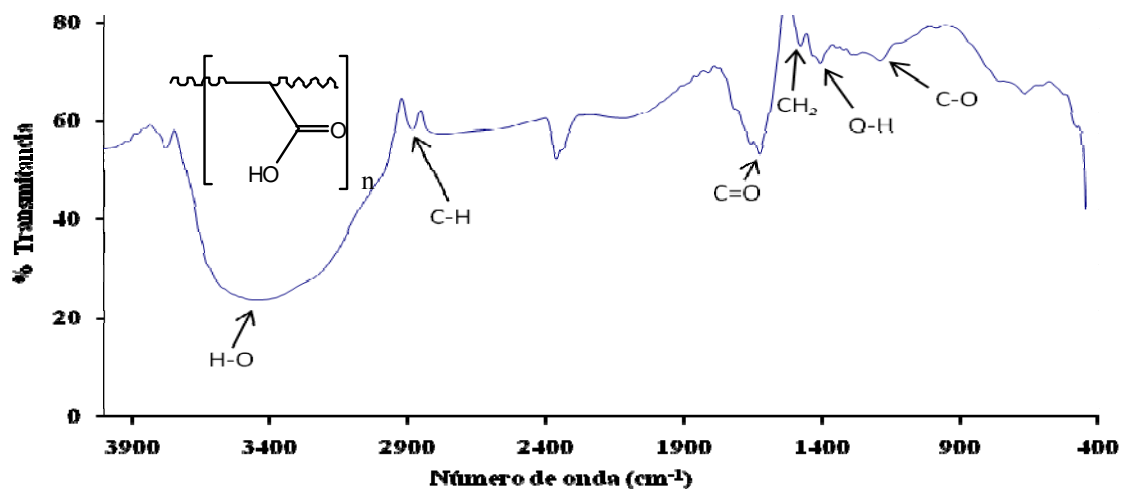


Figura 22. Espectro FT-IR del poli(ácido acrílico).

En el espectro del poli(ácido acrílico) (Figura 22) se puede observar una banda alrededor de 3483 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H. En 2896 cm^{-1} , se muestra la banda vibracional del enlace C-H alifático. A partir de los 1666 cm^{-1} , una banda de estiramiento del grupo carbonilo C=O del poli(ácido acrílico). Además desde 1490 hasta 1430 cm^{-1} se observan dos bandas de deformación correspondientes los enlaces CH₂ y O-H. Por último, se observa a los 1221 cm^{-1} una banda vibracional de estiramiento correspondiente al C-O.

Tabla 10. Principales bandas de absorción del infrarrojo del poli(ácido acrílico).

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Poli(ácido acrílico) (PAAc)	Estiramiento	O-H	3483
	Estiramiento	C-H	2896
	Estiramiento	C=O	1666
	Deformación	CH ₂	1492
	Deformación	O-H	1430
	Estiramiento	C-O	1221

En la Figura 23 se muestra el espectro infrarrojo del hidrogel semi-IPN obtenido a partir de acrilamida y poli(ácido acrílico) alimentados en una relación AAm/PAAc 90/10 con 1% de agente entrecruzante. Alrededor de los 3339 cm^{-1} , se observa una banda característica de las vibraciones estiramiento del enlace O-H, provenientes del polímero, además se observa cerca de esta otra banda a 3205 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento de enlace N-H de la acrilamida. En 2905 cm^{-1} , una banda vibracional de estiramiento del enlace C-H. Entre 1700 hasta 1630 cm^{-1} dos bandas características del grupo carbonilo C=O, originados por el PAAc y la AAm. Aproximadamente a los 1448 cm^{-1} , se observa una banda vibracional de deformación correspondiente al enlace CH₂, muy cerca de ella se encuentra una ligera banda a los 1418 cm^{-1} , la cual es la banda vibracional de deformación del enlace O-H y por último una banda

vibracional de estiramiento correspondiente al enlace C-O del polímero. En la Tabla 11, se resumen las bandas detectadas.

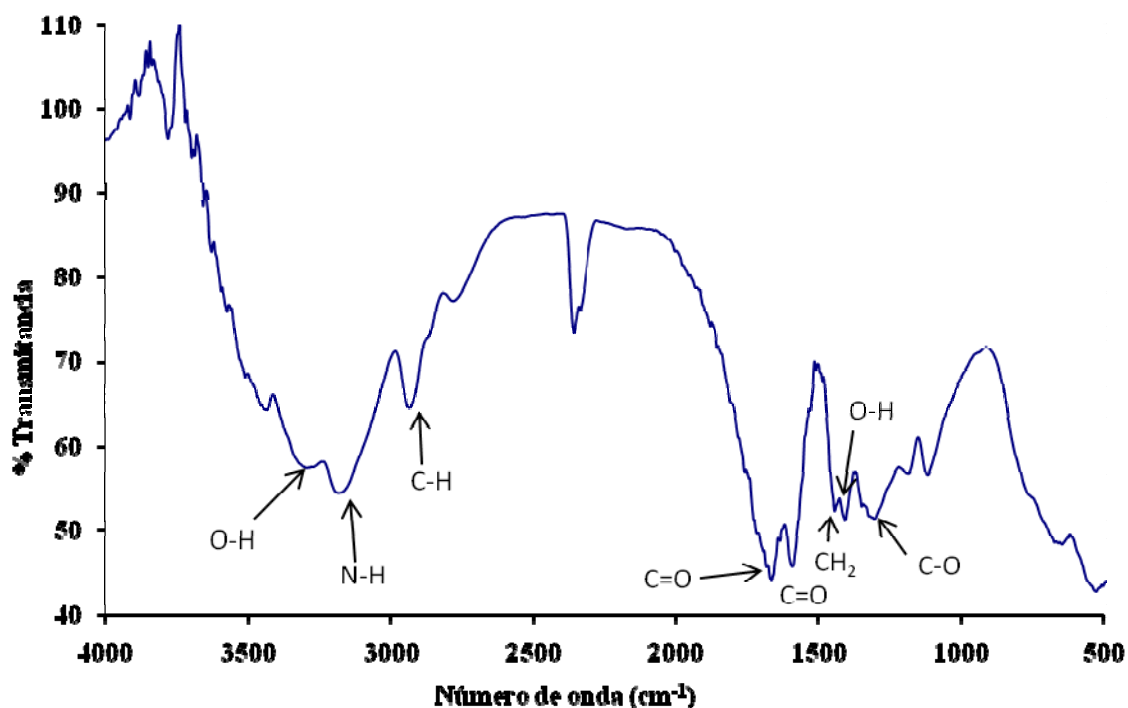


Figura 23. Espectro FT-IR del hidrogel semi-IPN de AAm/PAAc 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

Tabla 11. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PAAc 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Hidrogel Semi-IPN AAm/PAAc 90/10	Estiramiento (ácido acrílico)	O-H	3339
	Estiramiento (acrilamida)	N-H	3205
	Estiramiento (alifático)	C-H	2905
	Estiramiento (ácido acrílico)	C=O	1690
	Estiramiento (acrilamida)	C=O	1640
	Deformación	CH ₂	1448
	Deformación	O-H	1418
	Estiramiento (ácido acrílico)	C-O	1326

Estas bandas demuestran que durante la polimerización por vía adición y la propagación de las cadenas poliméricas de poliacrilamida (que se alimento entre un 90% y un 60%) se formó el hidrogel semi-IPN pues se mantuvo el PAAc ocluido dentro de la red. Los espectros IR de los hidrogeles AAm/PAAc sintetizados en las proporciones 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40 arrojaron los grupos funcionales de ambos componentes en todos los hidrogeles obtenidos (Figura 24). En la Figura 24 se muestra el espectro infrarrojo de los hidrogeles semi-IPN AAm/PAAc a diferentes proporciones de PAAc, observándose como varia la intensidad y área de las bandas para los enlaces O-H, C=O y N-H, evidenciando el aumento efectivo de la concentración del poli(ácido acrílico) en el hidrogel.

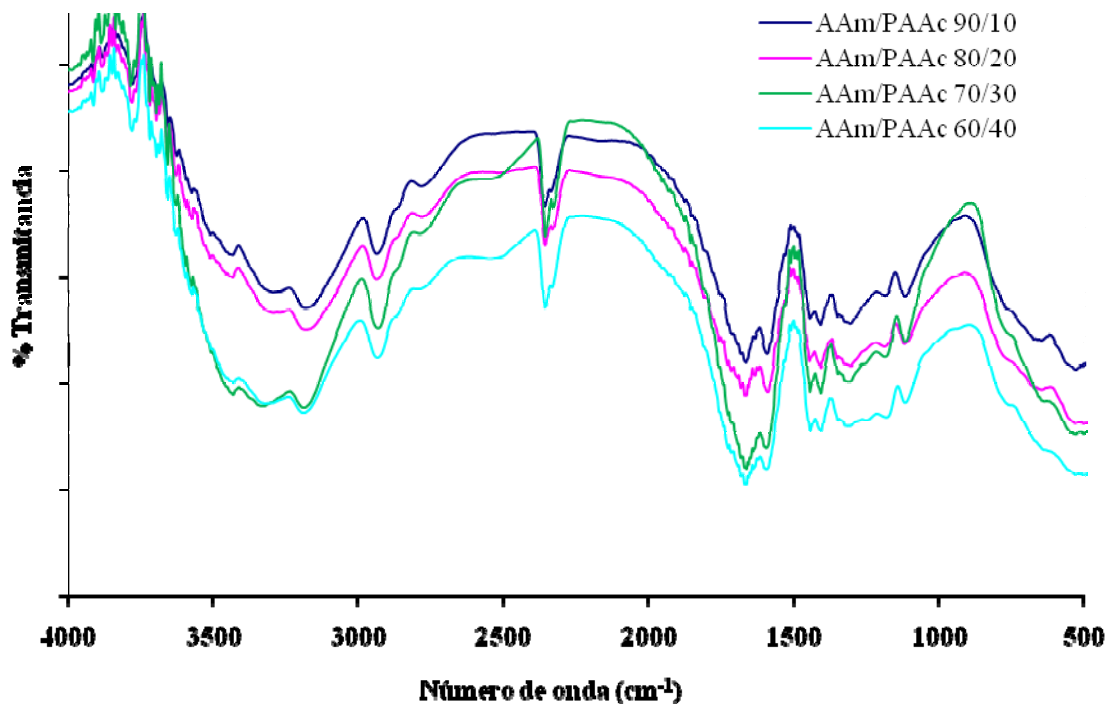


Figura 24. Espectro FT-IR del hidrogel semi-IPN de AAm/PAAc a diferentes proporciones con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

La síntesis de los hidrogeles semi-IPN que se realizó a partir de AAm y PAAc corresponde a la polimerización de forma simultánea reportada por Kayaman y colaboradores (1999), donde un monómero es polimerizado a partir de un iniciador y un agente entrecruzante en presencia de una macromolécula (Figura 25).

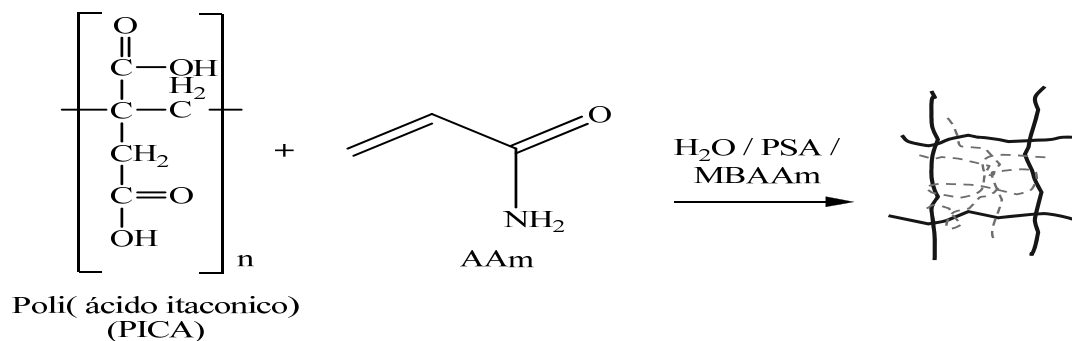


Figura 25. Polimerización de un hidrogel semi-IPN de forma simultánea.

No obstante, es factible que también se estén produciendo reacciones de injerto, que impliquen la formación de enlaces covalentes entre la PAAm que se forma y el PAAc, tal como lo postula inicialmente Bejarano (Bejarano, 2007). El mecanismo que se propone contempla que el persulfato de amonio ataca al polímero el poli(ácido acrílico) generando una cadena activa (Figura 26).

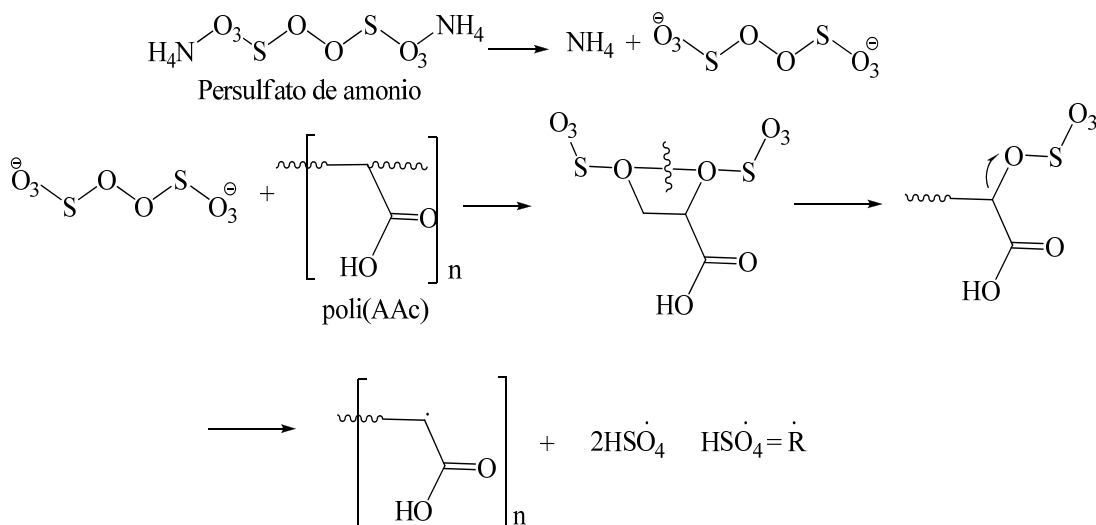


Figura 26. Formación de la especie activa del PAAc.

Ya se describió anteriormente (Figura 16) cómo se forma la especie activa de AAm, generando la cadena de poli(acrilamida) y que adiciona el agente entrecruzante (NNMBA); no obstante, considerando que esta cadena durante su propagación también se puede enlazar con la especie activa del PAAc, se puede formar un copolímero de injerto (Figura 27).

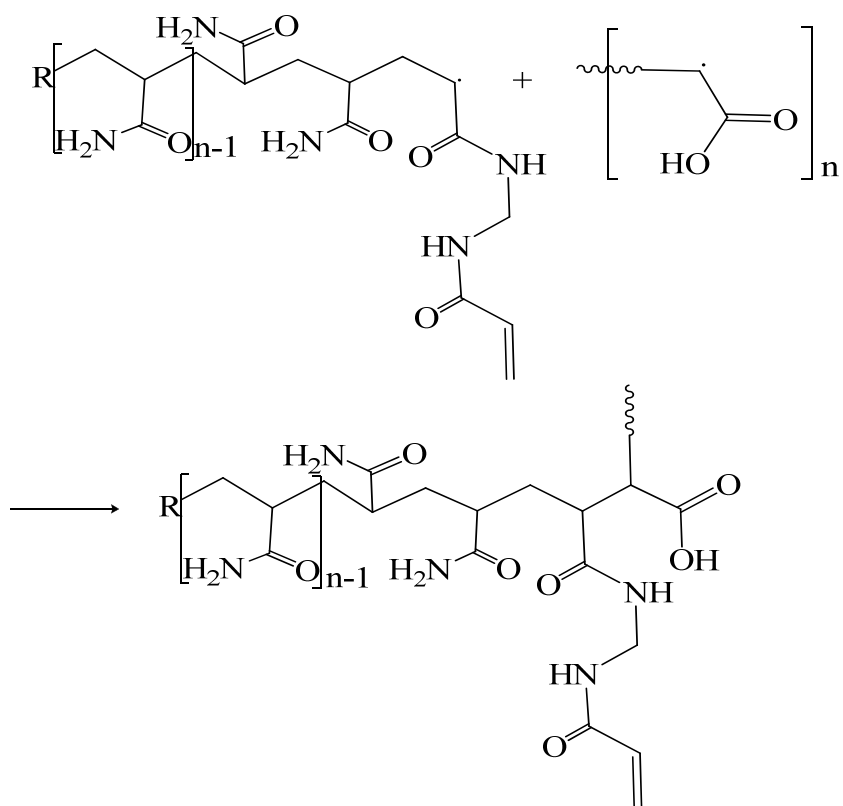


Figura 27. Síntesis del copolímero de injerto AAm/PAAc.

Uno de los aspectos más novedosos de esta tesis es la obtención de hidrogeles a partir de la combinación del monómero de acrilamida con el biopolímero de poli(3-hidroxibutirato). Se muestra en la Figura 28 el espectro del PHB, donde se manifiesta: una absorción de 2986 cm^{-1} correspondiente a la banda vibracional de estiramiento del enlace C-H, a los 1749 cm^{-1} una banda vibracional de estiramiento (α,β - no saturados) del grupo carbonilo correspondiente al ester y dos bandas en 1455 y 1383

cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de deformación del enlace CH_2 y CH_3 . En la Tabla 12 se resumen las bandas principales del espectro del PHB.

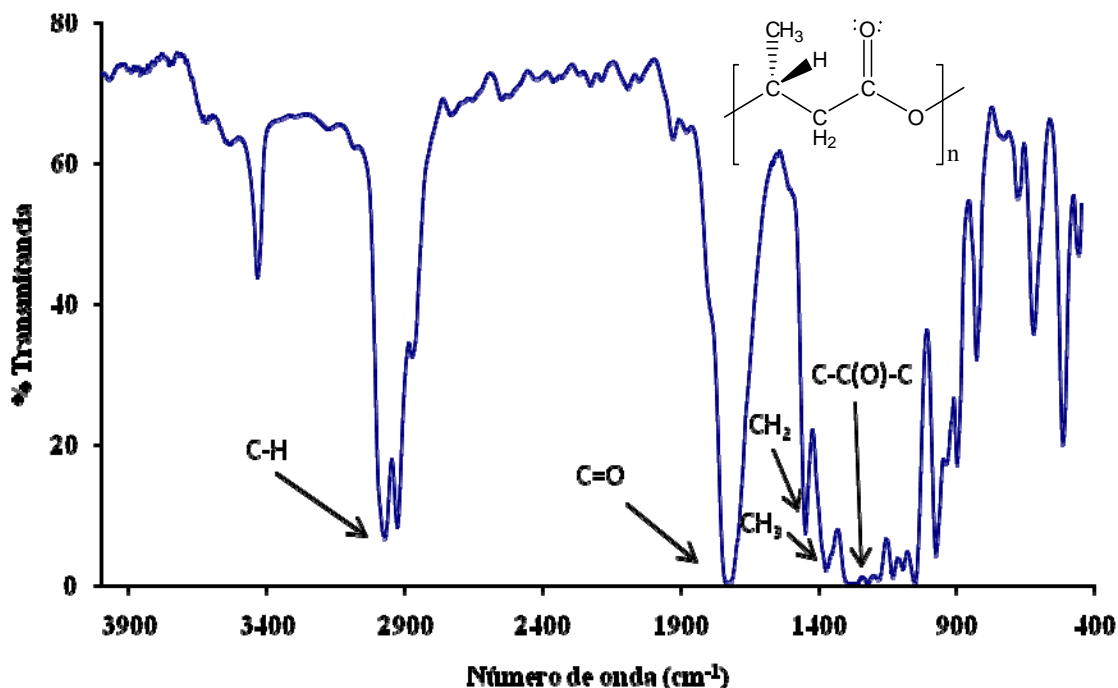


Figura 28. Espectro FT-IR del polímero poli(3-hidroxi butirato).

Tabla 12. Principales bandas de absorción FT-IR del polímero poli(3-hidroxi butirato).

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Poli(3-hidroxi butirato) (PHB)	Estiramiento (alifático)	C-H	2986
	Estiramiento	C=O	1749
	Deformación	CH_2	1455
	Deformación	CH_3	1383
	Estiramiento	C-C(O)-C	1265-1233

El espectros IR del hidrogel obtenido a partir de un 90% de AAm y 10% de poli(3-hidroxi butirato), se presenta en la Figura 29. Se muestra una banda vibracional de estiramiento del enlace O-H entre 3306 hasta 3400 muy fuerte que se posiblemente

se debe a la hidrólisis parcial del poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) que es catalizada por el ácido acético. Alrededor de 3211 cm^{-1} se observa una absorción vibracional de estiramiento del enlace N-H correspondiente a la acrilamida (amida primaria). Además se observan bandas desde 1735 hasta 1633 cm^{-1} que corresponden a la vibración del estiramiento del grupo carbonilo C=O, del PHB, pero además se encuentra solapada por el grupo carbonilo de la amida. Seguido de unas bandas a 1455 cm^{-1} de vibración del enlace CH₂ y 1443 cm^{-1} corresponde a la absorción de vibración del enlace N-H, debido a la acrilamida. Las vibraciones características se presentan en la Tabla 13.

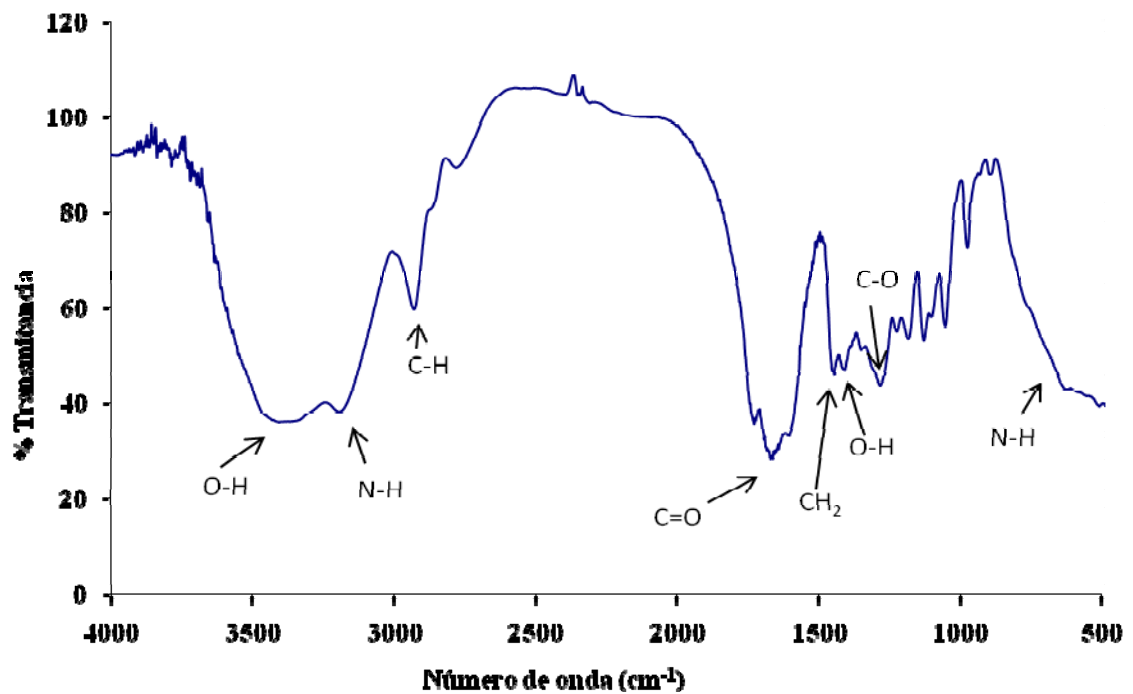


Figura 29. Espectro FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

El espectro FTIR refleja que está ocurriendo la hidrólisis parcial del poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), la cual se conoce como la inversa de la reacción de esterificación de Fischer (McMurry, 2004). Primero se activa el PHB hacia el ataque

nucleofílico por la protonación del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, y luego ocurre la adición nucleoflica del agua. La transferencia de un protón y la eliminación del alcohol produce un acido carboxílico (Figura 30).

Tabla 13. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

Muestra	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10	Estiramiento (PHB) (hidrolizado)	O-H	3306-3400
	Estiramiento (acrilamida)	N-H	3211
	Estiramiento (alifático)	C-H	2943
	Estiramiento (PHB)	C=O	1730-1690
	Estiramiento (acrilamida)	C=O	1730-1690
	Deformación	CH ₂	1455
	Estiramiento (PHB)	C-O	1321
	Deformación	N-H	744

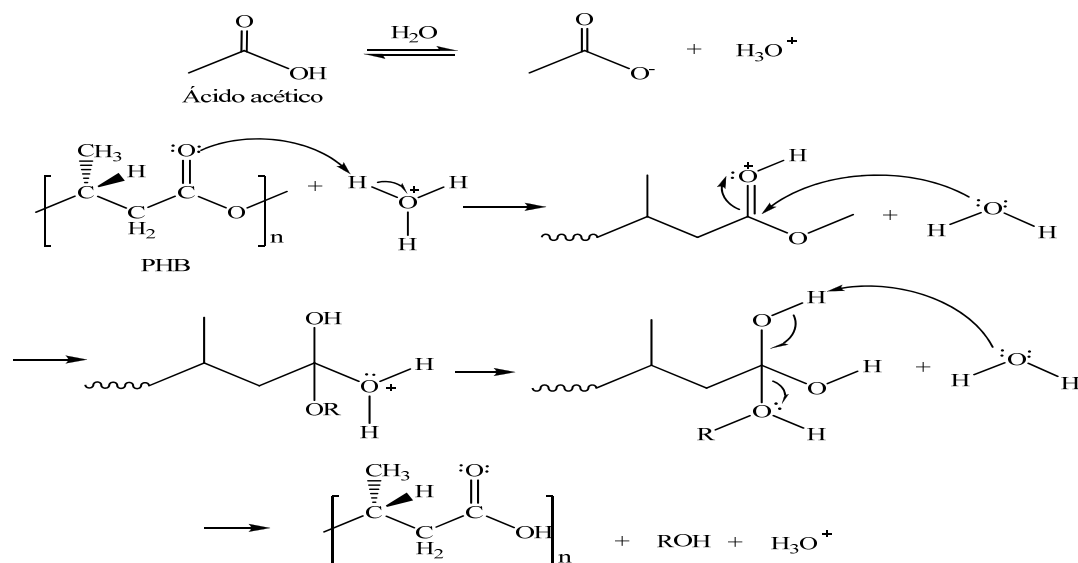


Figura 30. Hidrólisis del PHB catalizada con el ácido acético.

Posteriormente de la transformación del PHB (éster) a un ácido carboxílico, éste es atacado por el iniciador persulfato de amonio para generar la formación de especie activa del PHB a una temperatura de 60°C formando, así, un radical de poli(3-hidroxi-butirato) (Figura 31).

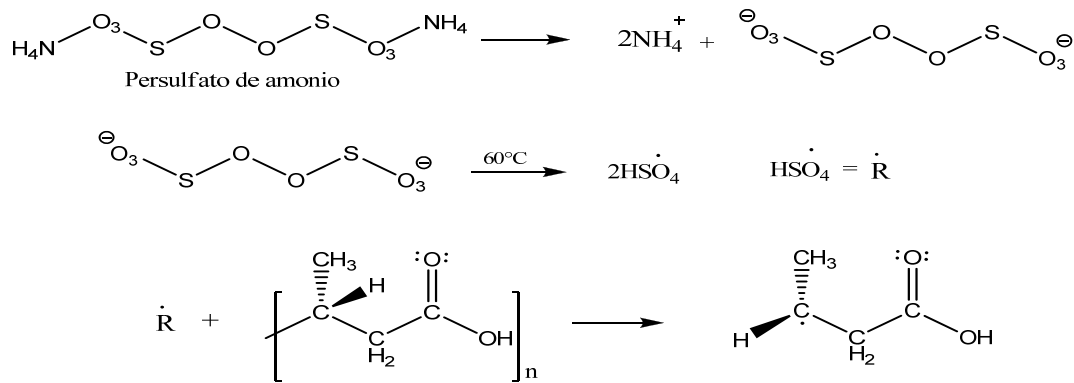


Figura 31. Formación de la especie activa del PHB.

Otros investigadores han utilizado, también, biopolímeros con hidrogeles, como el caso de Paulino et al., 2007, en donde (Figura 32) el radical del iniciador de sodio ataca a los grupos OH del biopolímero quitosano, para generar el radical de quitosano como puede ocurrir con el poli(3-hidroxi-butirato) en presencia del PSA en ácido acético.

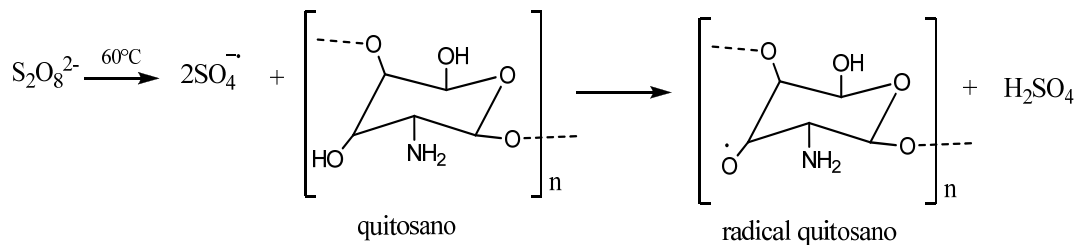


Figura 32. Formación del radical quitosano en medio ácido a una temperatura de 60°C.

El hidrogel semi-IPN de AAm/PHB se sintetizó en proporciones de 90/10,

80/20 y 70/30; la comparación de los espectros FTIR de cada uno de estos hidrogeles, se presenta en la Figura 33, donde se puede apreciar que al incrementar un 10% de PHB se observa como varía la intensidad y área de las bandas para los enlaces O-H, C=O y N-H. Estos resultados demuestran que la síntesis del hidrogel semi-IPN AAm/PHB ocurrió de una forma efectiva incorporándose el PHB durante la polimerización de la AAm.

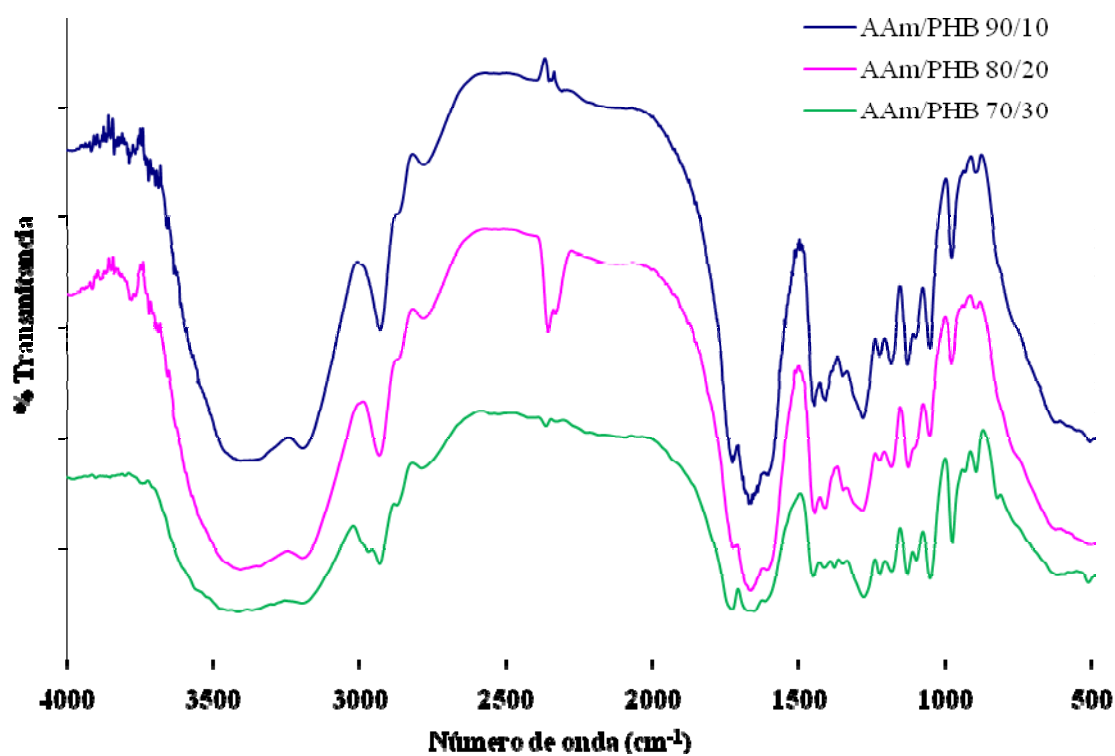


Figura 33. Espectro FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10, 80/20 y 70/30 con 1% de N,N-metilenbisacrilamida.

De forma análoga a los hidrogeles de AAm/PAAc se postula que el producto mayoritariamente está constituido por hidrogeles semi-IPN obtenidos de forma simultánea (Figura 34), tal como lo propone Kayaman (1999).

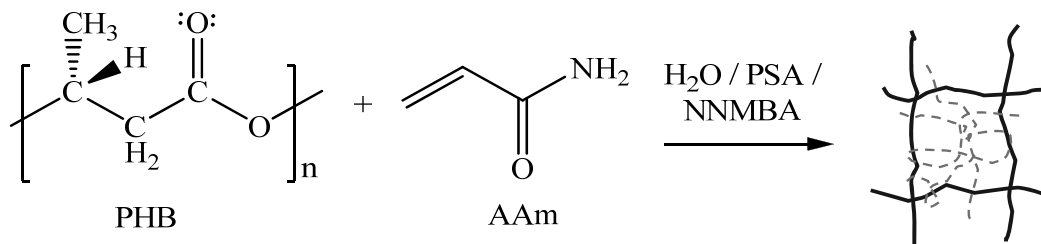


Figura 34. Formación del hidrogel semi-IPN simultaneo AAm y PHB.

No obstante, considerando la especie activa que se forma del PHB (Figura 31), es factible que también ocurran reacciones que también se genere como reacción colateral un copolímero de injerto.

Grado de hinchamiento

El grado de hinchamiento es una medida del contenido de agua que el hidrogel puede absorber en el equilibrio y permite estudiar su rapidez de hidratación. Se ha reportado que este se ve afectado por la composición química del hidrogel y su densidad de entrecruzamiento (Rojas *et al.*, 2007). El grado de hidratación se midió para tres muestras del hidrogel de poli(acrilamida) obteniéndose así una hidratación promedio en el equilibrio de $870,5 \pm 3,1$. La desviación estándar de 3,1% indica que la reticulación en el hidrogel ocurre de manera homogénea. Muchos investigadores, han reportado el grado hinchamiento en el equilibrio de la poli(acrilamida) en el mismo rango entre 700 y 1000% (Rojas *et al.*, 2007), (Ortiz *et al.*, 2006) y (Bejarano *et al.*, 2008). En la Figura 35, se observa que la isoterma del proceso de hidratación en el hidrogel de poli(acrilamida) mediante las cuales se cuantificó el hinchamiento máximo en el agua se hicieron hasta un tiempo de 5760 minutos.

En este isoterma se observan dos etapas: la primera etapa (aproximadamente antes de los 400 min) la absorción de agua es acelerada, ya que los hidrogeles tienen un mayor volumen libre; mientras que en la segunda etapa, la absorción se hace más lenta, debido a que el volumen libre disminuye hasta alcanzar el equilibrio termodinámico de hinchamiento (Rojas *et al.*, 2007). A partir de la ecuación de grado

de hinchamiento (Apéndice B) se pudo determinar el contenido de agua en el equilibrio el cual corresponde a una masa inicial de 0,1000 g y a una final de 0,9773 g aproximadamente tal como se ilustra en la Figura 36.

Las isothermas de absorción de los hidrogeles obtenidos a partir de los copolimeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(AAm-co-AAc) se observan en la Figura 37, y presentan todas las dos etapas definidas anteriormente para la poli(acrilamida). En la Figura 36 se aprecia más claramente que a medida que se aumentó la alimentación del ácido acrílico de 10 a 40% se logra incorporar en el hidrogel una mayor cantidad de grupos hidrófilos en las cadenas, generando así, un mayor número de interacciones de puente de hidrogeno con el agua. Así puede apreciarse en la Figura 37 como la masa de agua que pueden contener estos copolimeros se incrementó de aproximadamente 1 g en ausencia del monómero AAC a mas de 5 g con un 40% de AAC alimentado.

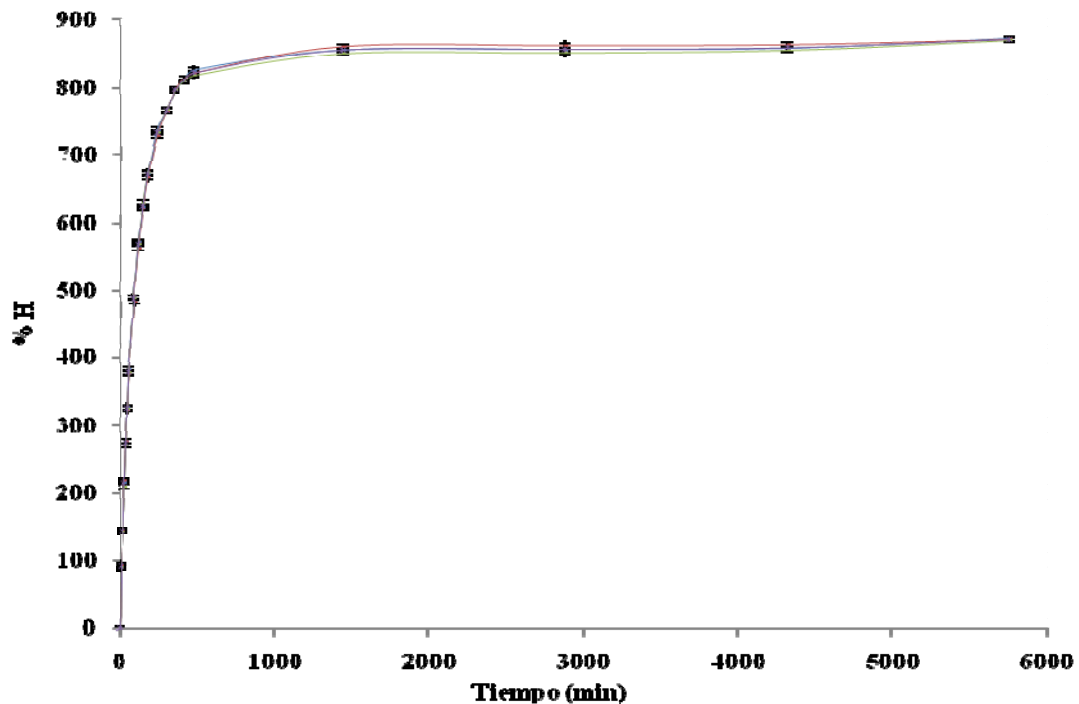


Figura 35. Desviación estándar de las isothermas de hidratación de los hidrogeles de poli(acrilamida).

Se han realizado investigaciones de estos copolímeros, donde se reportan hidrataciones máximas hasta de 12000% (Zuluaga *et al.*, 2006), no obstante, estos valores pueden oscilar en función de las condiciones de síntesis (temperatura, cantidad de solvente, tiempo de la reacción, inhibidor del monómero) como se discutirá a lo largo de este trabajo.

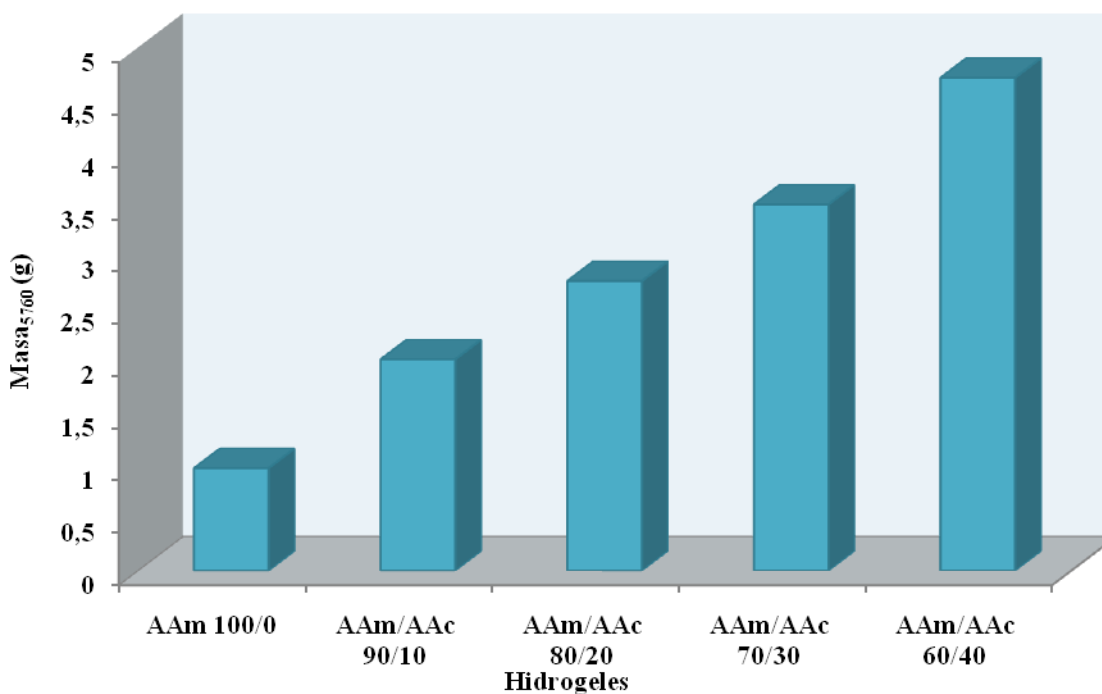


Figura 36. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada por cada hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico).

Katime y colaboradores (2001) sintetizaron hidrogeles de ácido acrílico con ácido itacónico y reportaron, a partir de isothermas similares a las de la figura 38, que en los copolímeros las redes de ácido acrílico y ácido itacónico se mantienen unidas por puentes de hidrógeno y otras fuerzas de valencia secundaria entre las cadenas de polímeros adyacentes. Las redes del polímero se hidratan en agua, ya que las moléculas de agua penetran entre las cadenas y rompen los enlaces de valencia secundaria mediante la formación de los enlaces de hidrógeno con los grupos carboxilo del ácido acrílico y ácido itacónico. Esto permite ampliar las redes de

polímeros para dar cabida a la afluencia de agua a través de la relajación de las tensiones producidas por la presión osmótica.

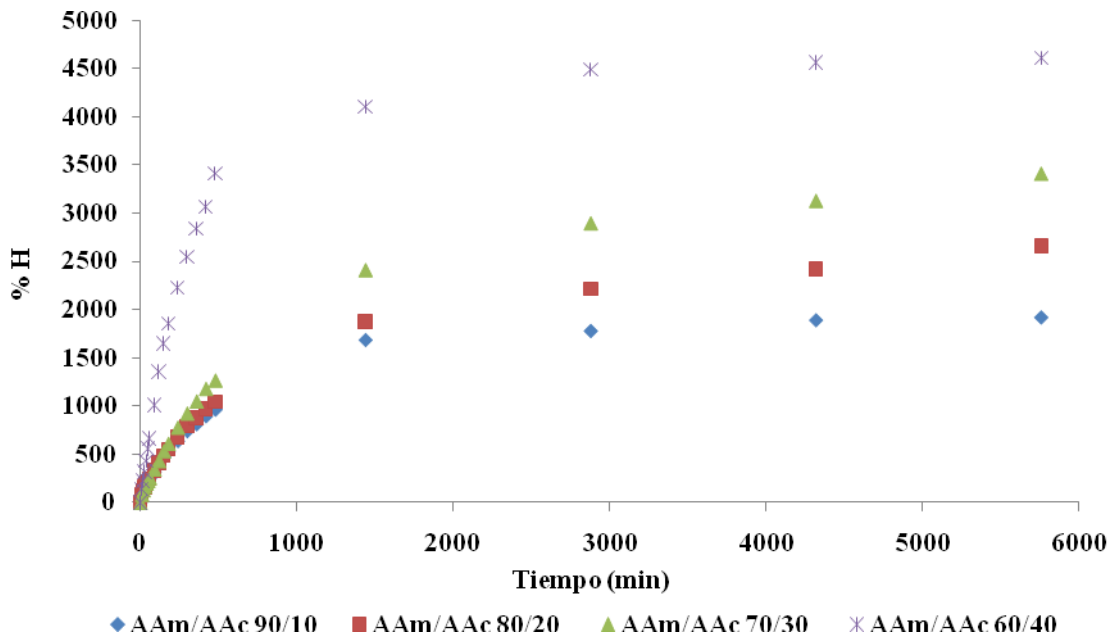


Figura 37. Isotermas de hidratación de hidrogeles de copolímero de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) AAm/AAc a diferentes proporciones con 1% de agente entrecruzante.

Para el hidrogel poli(acrilamida-co-ácido acrílico) con 10% de AAc se repitió el grado de hinchamiento en tres muestras obteniéndose así los valores tabulados (Apéndice C) que arrojaron una desviación estándar de 3,7%, la cual indica que la reticulación durante la síntesis en el hidrogel se realizó de manera homogénea.

Hidrogeles semi-IPN

En la Figura 38, se observan las isotermas de absorción de los hidrogeles semi-IPN obtenidos a partir de la reticulación de la acrilamida (AAm) en presencia del poli(ácido acrílico) (PAAc) alimentados desde 10 hasta 40% con 1% de agente entrecruzante a una temperatura de 25°C. De una forma análoga a los copolímeros de AAm/AAc al aumentar la alimentación de PAAc, se favorece una mejor hidratación

ya que este incorpora en la estructura tridimensional del hidrogel, una mayor cantidad de grupos carboxílicos -COOH; aumentando las interacciones de tipo puente de hidrogeno, que forma el oxigeno (ya sea del grupo carbonilo C=O o del grupo hidroxilo O-H del PAAc) y la molécula de agua.

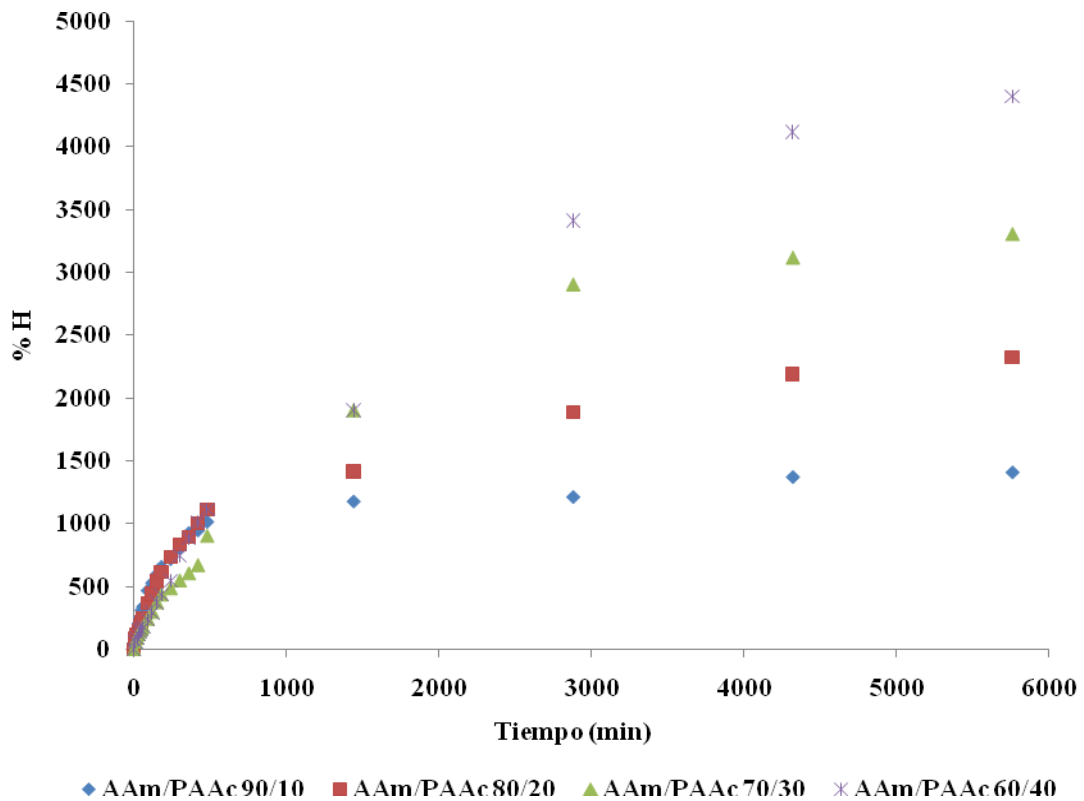


Figura 38. Isotherma de hidratación de hidrogeles semi-IPN AAm/PAAc a diferentes proporción de poli(ácido acrílico).

Al comparar la Figura 38 de los hidrogeles semi-IPN AAm/AAC con la Figura 37 de los hidrogeles copolímeros AAm/PAAc se puede apreciar varias diferencias importantes. En la Figura 39 se muestran los isothermas de absorción de los hidrogeles del copolímero AAm/AAC y del semi-IPN AAm/PAAc ambos con 60% de acrilamida alimentada. En ella se observa que hasta los primeros 60 min los hidrogeles comienzan a absorber de forma similar pero, luego a partir de los 120 minutos la isoterma del copolímero AAm/AAC tiene una acelerada absorción de agua con

respecto al hidrogel semi-IPN, de tal forma que a los 1440 minutos ya el copolímero alcanzó el 4000% mientras que el semi-IPN posee 1800% de hidratación. Una tendencia similar ocurre para todos los semi-IPN (Figuras 37 y 38), lo cual indicó que la incorporación a la cadena del monómero AAc en el copolímero de AAm/AAc ejerció una menor influencia estérica y por consiguiente una mayor asociación con moléculas de agua haciendo más efectiva la hidratación con respecto al hidrogel semi-IPN.

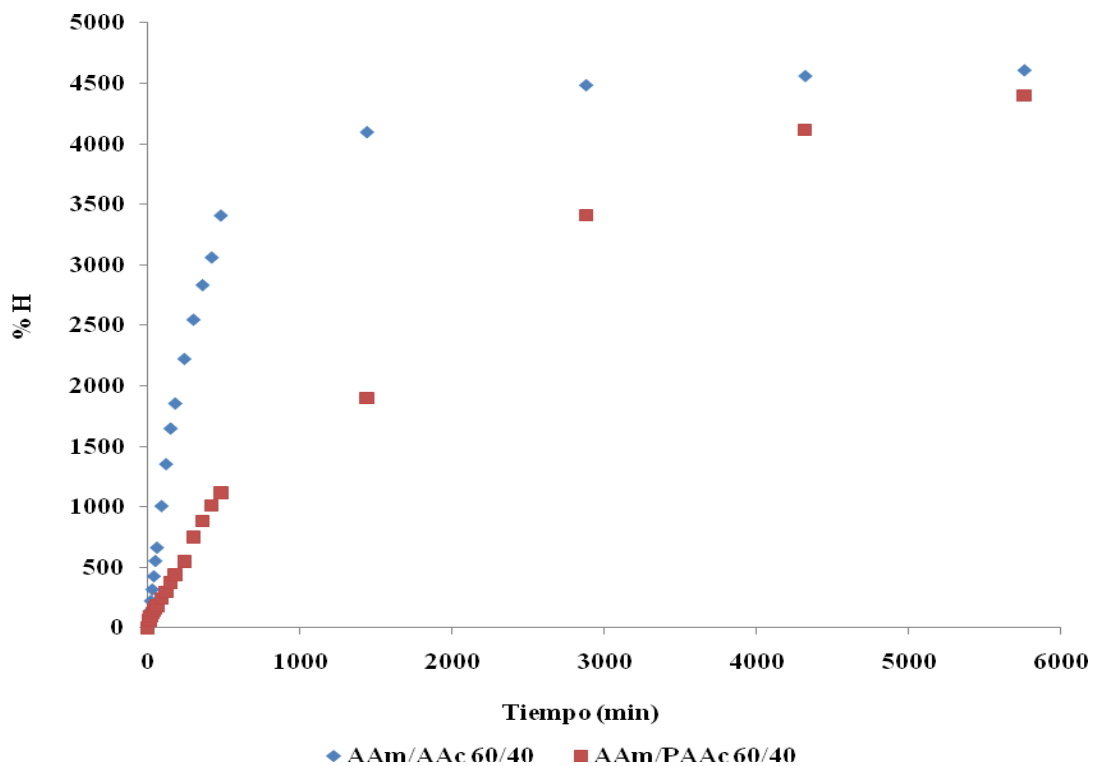


Figura 39. Comparación de las isotermas de absorción de los hidrogeles: un copolímero de AAm/AAc y semi-IPN de AAm/PAAc en proporción 60/40.

No obstante, en la Figura 40 se presentan las masas alcanzadas a los 5760 minutos por cada hidrogel. Se puede observar que al aumentar la cantidad de PAAc en el hidrogel semi-IPN aumentó la capacidad de absorción de agua, debido a los grupos hidrofílicos de una forma análoga a la de los copolímeros de poli(AAm-co-AAc). Así se observa que es similar para el hidrogel semi-IPN 60/40 el nivel máximo de

hidratación (4,498 g) y para el hidrogel AAm/AAc (4,7114 g).

Para cuantificar la desviación estándar de los hidrogeles de AAm/PAAc 90/10 se realizó el hinchamiento de tres muestras. La hidratación promedio en el equilibrio fue $1412,8 \pm 3,4$ (Apéndice C) La desviación estándar de 3,4% indica que la síntesis en estos hidrogeles es también homogénea.

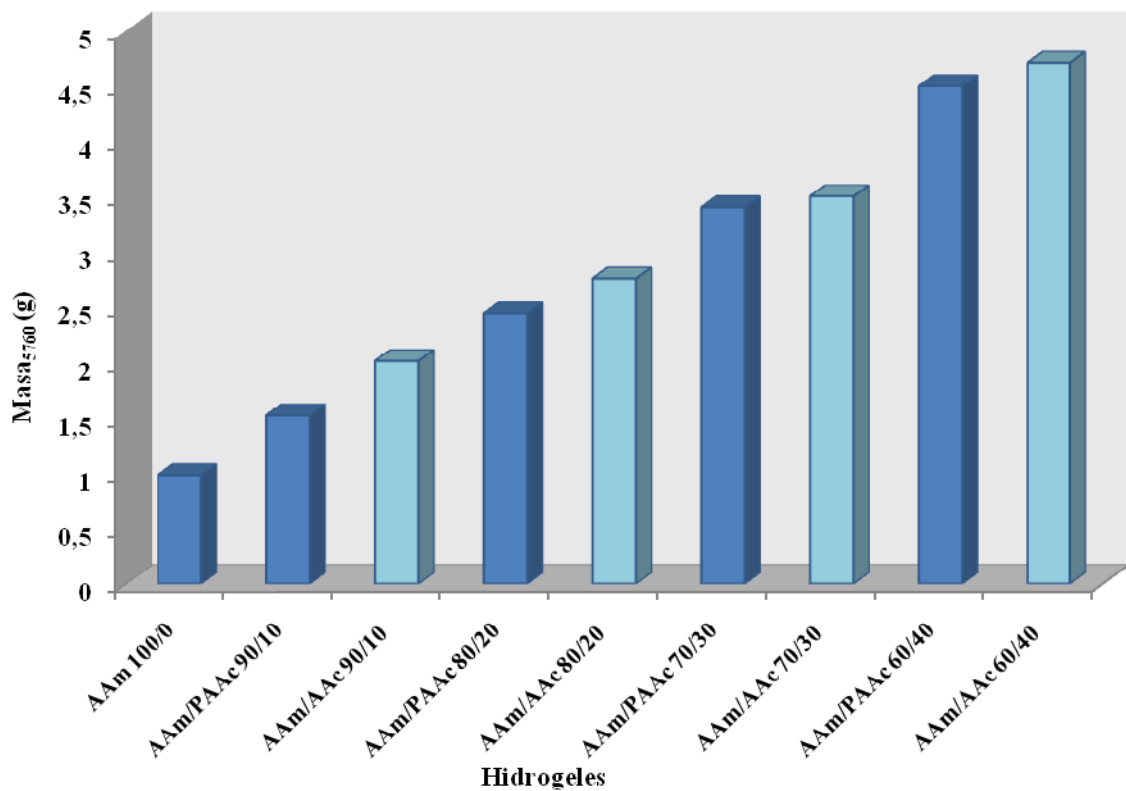


Figura 40. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada por cada hidrogel semi-IPN AAm/PAAc y copolimero AAm/AAc.

Hidrogeles Semi-IPN de acrilamida y PHB

Dentro de los hidrogeles semi-IPN se estudio este grupo conformado por acrilamida (AAm) y poli(3-hidroxibutirato) (PHB), siendo este ultimo un biopolíester ya descrito en los apartados anteriores. En la Figura 41 se puede observar la masa de agua en el equilibrio de los hidrogeles AAm/PHB. La gran cantidad de agua (2,6447

g) absorbida por el hidrogel AAm/PHB 70/30 evidenció el incremento efectivo de grupos C=O que aporta la molécula de PHB durante la síntesis a la red tridimensional del hidrogel semi-IPN. Como ya se mencionó para los hidrogeles de AAm/AAC y AAm/PAAC, los grupos C=O del poliéster estarían favoreciendo las interacciones de tipo puente de hidrógeno con las moléculas de agua.

En la Figura 41, se puede observar que para el hidrogel AAm/PHB 70/30 el agua contenida en el hidrogel se incrementa en 2,6447 g respecto al hidrogel de poliacrilamida que solo absorbió 0,9773 g. Esto confirma que a medida que se aumentó la proporción del polímero en el hidrogel, este se incorporó a la red de AAm de una forma efectiva aportando una mayor capacidad de absorción de agua. En la Figura 42 se observan los isotermas de hidratación de los hidrogeles de poliacrilamida (AAm) y de acrilamida con poli(3-hidroxiбутирато) 80/20 (AAm/PHB).

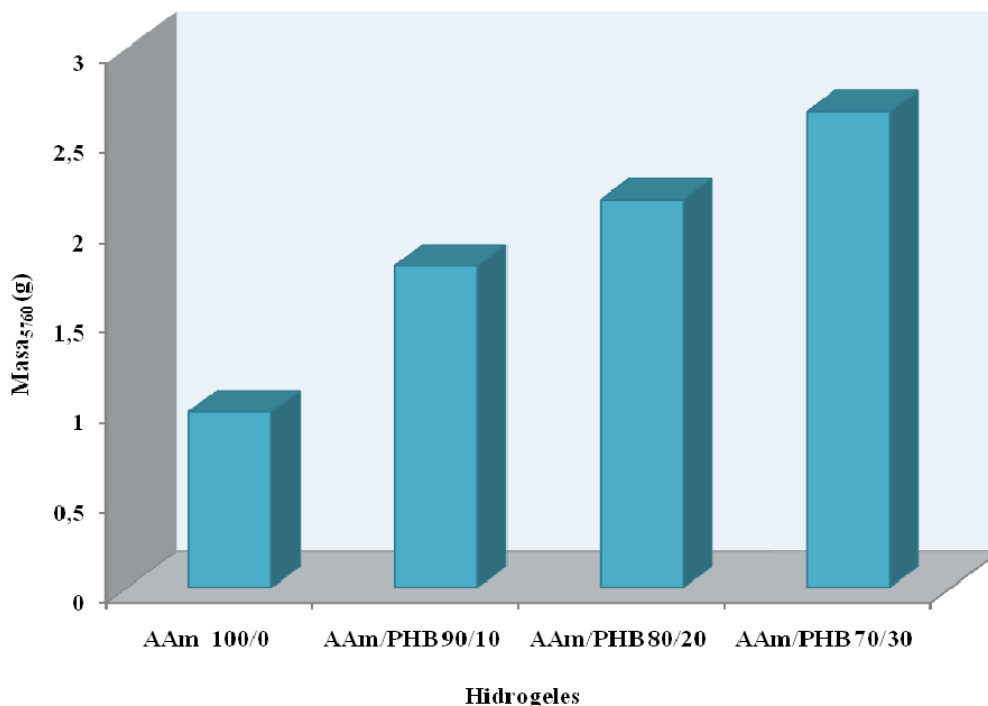


Figura 41. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada para los hidrogeles de AAm 100/0 y semi-IPN AAm/PHB a diferentes proporciones.

Por otra parte, se realizó un promedio de las tres muestras del hidrogel de AAm/PHB 90/10 que fue $1669,6 \pm 3,6$ obteniéndose así su desviación estándar de 3,6%, lo cual indica que la síntesis en el hidrogel ocurre de forma homogénea (Apéndice C). Vale resaltar que en este trabajo se sintetizaron hidrogeles de dos tipos: (a) Copolímeros formado por dos monómeros en este caso, acrilamida y ácido acrílico, (b) Semi-IPN constituidos por un monómero y un polímero, los cuales fueron de acrilamida con dos polímeros: poli(3-hidroxibutirato (PHB) y poli(ácido acrílico).

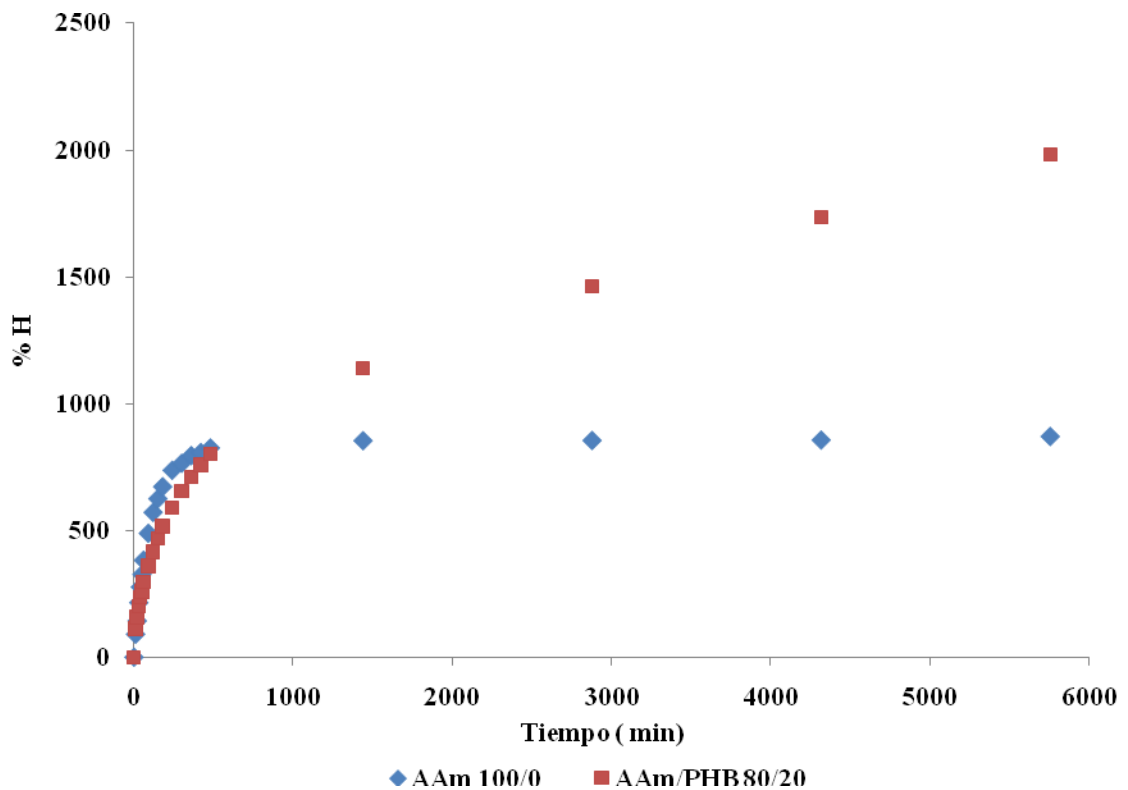


Figura 42. Isoterma de hidratación para los hidrogeles de AAm 100/0 y semi-IPN AAm/PHB 80/20.

En la Figura 43, se observan las isotermas de hidratación de los hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc y AAm/PHB obtenidos a partir de la misma proporción de AAm (20%). En la Figura 44 se observa el hinchamiento en el equilibrio que es igual

a masa₅₇₆₀. El hidrogel de AAm/PAAc es el que absorbe mayor cantidad de agua con un hinchamiento máximo de 2323,12% que corresponde a 2,4425 g de agua, obteniéndose una diferencia de 339,17% con respecto al hidrogel semi-IPN de AAm/PHB. Puede estar ocurriendo que al incorporar la cadena del polímero PAAc en el hidrogel semi-IPN de AAm/PAAc este ejerce una menor influencia estérica y genera una mayor cantidad de puentes de hidrogeno, por consiguiente una mayor absorción de agua que el hidrogel semi-IPN AAm/PHB.

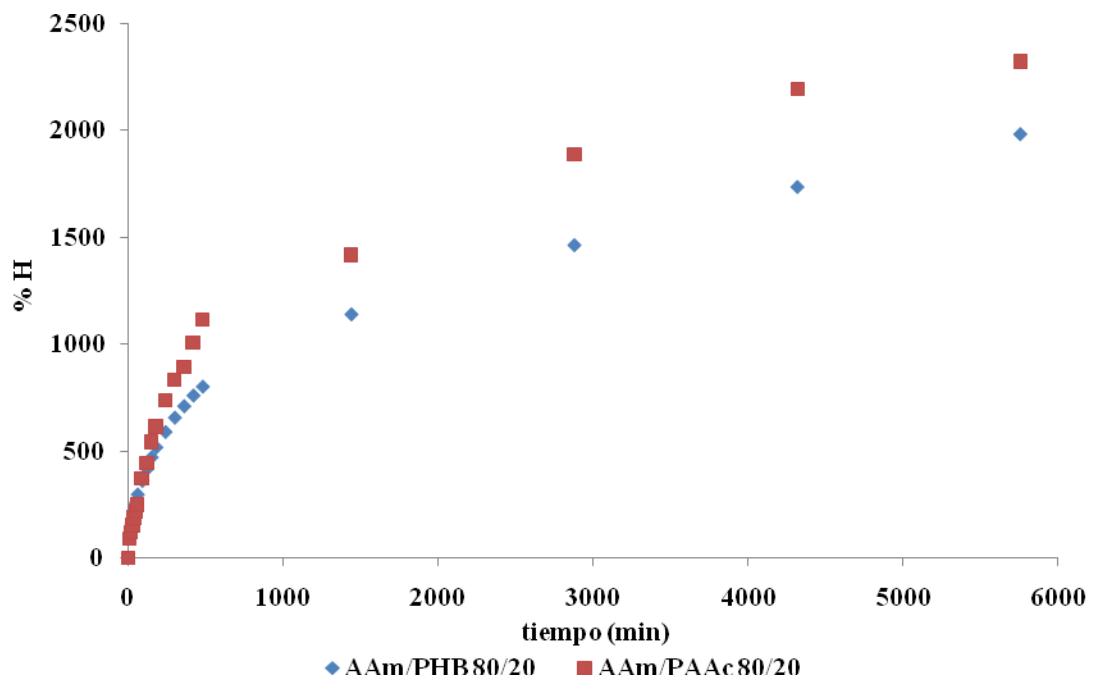


Figura 43. Comparación de las isotermas de absorción de los hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc y AAm/PHB en proporción 80/20.

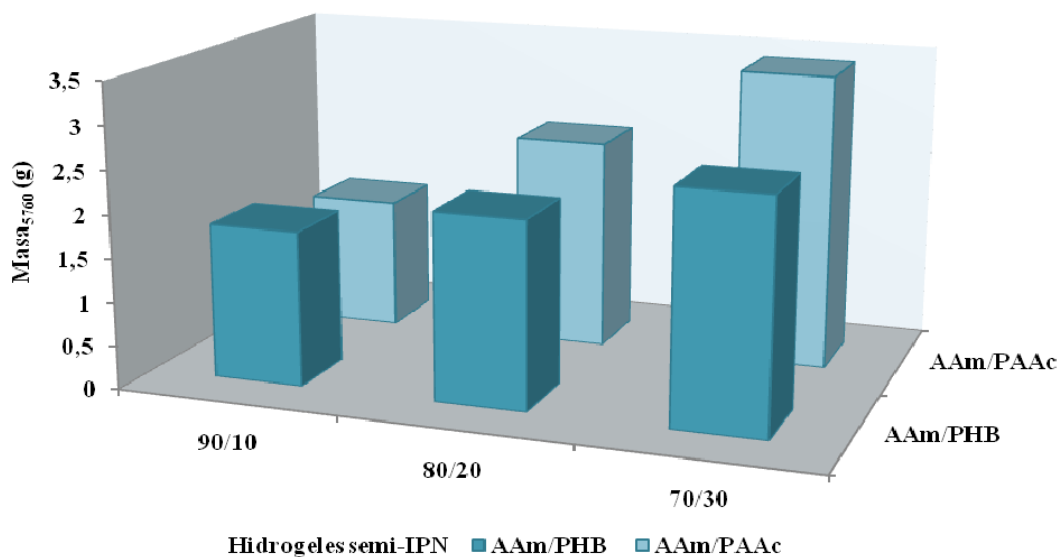


Figura 44. Comparación de la masa a los 5760 min de hidratación alcanzada para los hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc y AAm/PHB en diferentes proporciones.

Grado de hinchamiento en agua residual

En la Figura 45 se muestra la isoterma de hinchamiento del copolímero de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) sintetizado a partir de una relación de alimentación AAm/AAc, 80/20. Y para efectos comparativos se midió también el hidrogel semi-IPN obtenido a partir de AAm/PHB, 80/20 (Figura 46). Se puede observar que en el copolímero de AAm/AAc a los cuatro días (6000 min) aun no se había alcanzado su capacidad máxima de absorción arrojando un valor de 9805% que corresponde de una masa de agua residual de 9,9741 g con respecto al hidrogel AAm/PHB que alcanzó el máximo de 601,2% (0,7012 g) antes de las 12 horas.

Esta gran diferencia en la capacidad de absorción de estos dos hidrogeles está relacionada con el pH del agua residual de Toyota que era de 7,86. Como se puede apreciar cuando se comparan las masas absorbidas por estos hidrogeles en agua desionizada (Figura 45 y Figura 46).

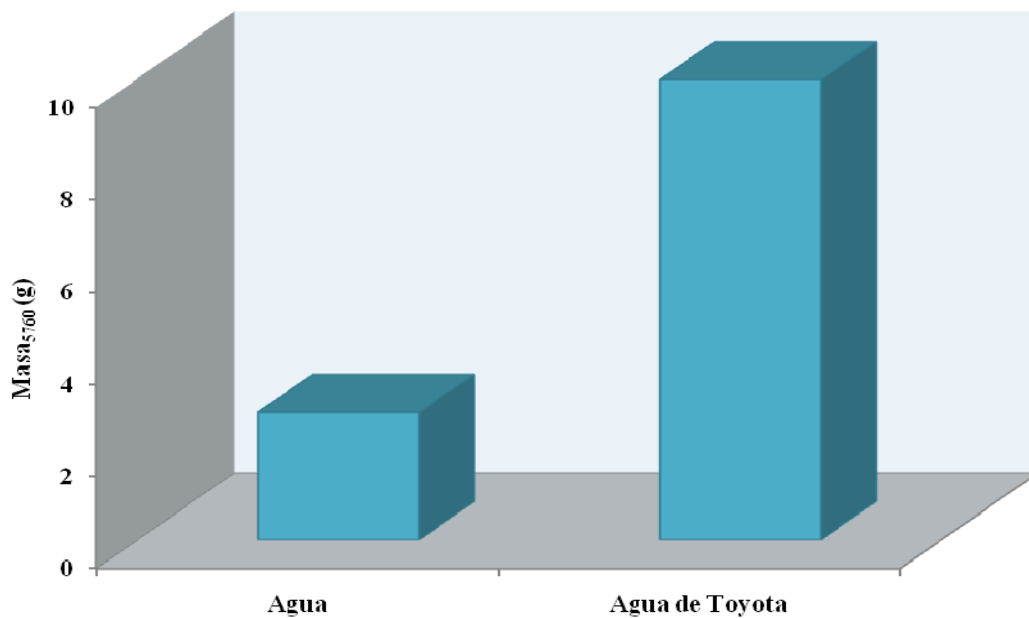


Figura 45. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada por el copolímero de AAm/AAC 80/20 en agua desionizada y residual.

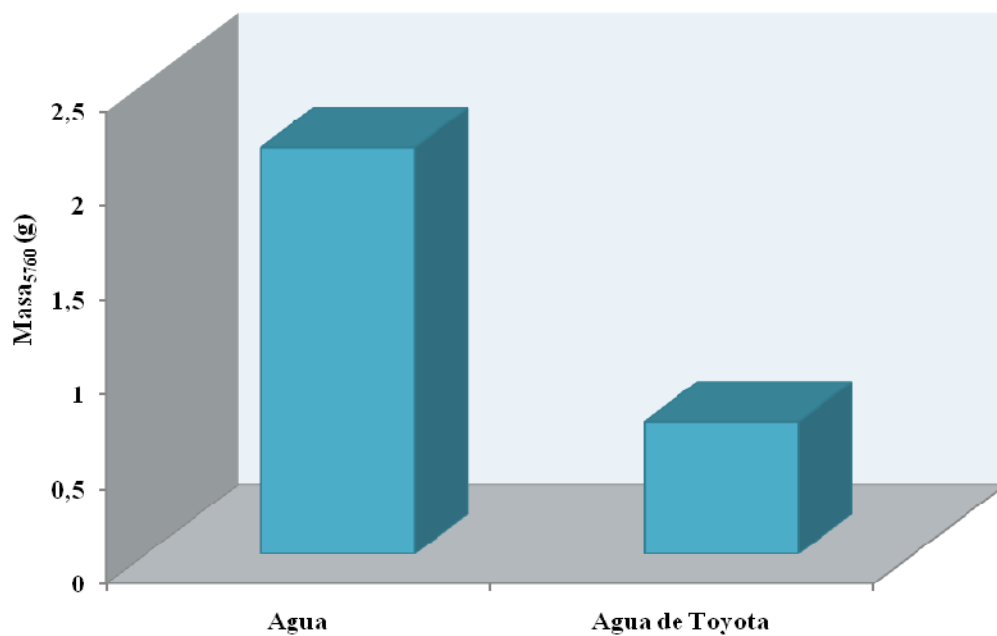


Figura 46. Masa a los 5760 min de hidratación alcanzada por el hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 en agua desionizada y residual.

Se ha reportado (Sáez *et al.*, 2003) que los geles sensibles al pH pueden sintetizarse por copolimerización con electrolitos débilmente ionizables. La variación del pH del medio de hinchamiento induce cambios en el grado de ionización de los electrolitos y, por tanto, un cambio en el grado de hinchamiento del hidrogel. Las redes poliméricas que contienen estos grupos ionizables experimentan un cambio brusco o gradual en la dinámica y en el comportamiento de hinchamiento como resultado del cambio en el pH del medio. En los geles que contienen grupos ionizables como ácidos carboxílicos, la ionización ocurre cuando el pH del medio está por encima de pKa del grupo ionizable. Al aumentar el grado de ionización (al aumentar el pH) el número de cargas fijadas a la red también lo hacen provocando un incremento de las repulsiones electrostáticas entre las cadenas. Esto produce un aumento de la capacidad hidrofílica de la red y, por tanto, un mayor hinchamiento del material.

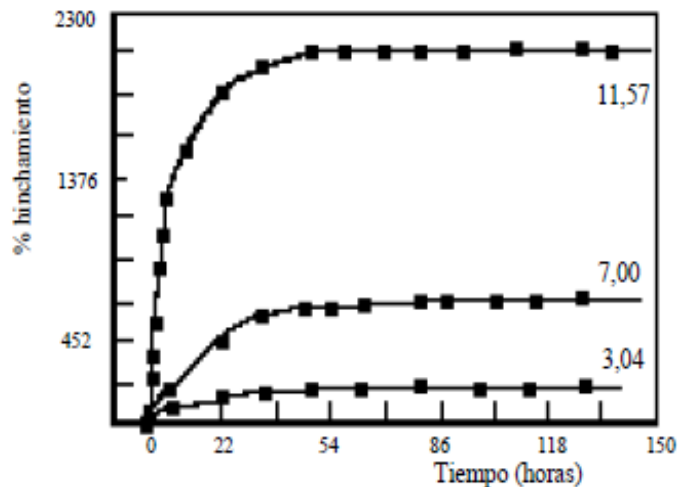


Figura 47. Efecto del pH del medio en el hinchamiento de un hidrogel de poli(acrilamida-co-monoitaconato de etilo) (Katime, 2001).

El hidrogel de AAm/AAC 80/20 obtenido, representa un aporte significativo ya que aunque se ha reportado un gran número de investigaciones sobre hidrogeles que responden a cambios iónicos y de pH la mayoría requiere cambios más bruscos para

incrementar la absorción. En la Figura 47 se muestra cómo influye el pH en el hinchamiento de un hidrogel de poli(acrilamida-co-monoitaconato de isopropilo).

A pH ácido el porcentaje de hinchamiento es cercano a 200, mientras que a pH = 11,6 se obtienen valores próximos a 2300%. Comparativamente al copolímero sintetizado alcanzó 9800% al solo elevar el pH a 7,86. Este comportamiento es muy interesante ya que permite la utilización de un mismo hidrogel para diferentes aplicaciones (Katime, 2001).

Efecto de la proporción de iniciador (PSA)

Como se destacó en el marco teórico la cantidad de reactivos alimentada determina la densidad de entrecruzamientos y, por ende, las propiedades de absorción. Por ello se exploró el efecto de variar la alimentación del iniciador, así se realizó la síntesis del copolímero de AAm/AAc a 60/40 al 2% la cual arrojó una diferencia del 1565,4% en la absorción máxima del hidrogel en comparación al sintetizado con 1% de iniciador que alcanzo casi 4500% (Figura 48).

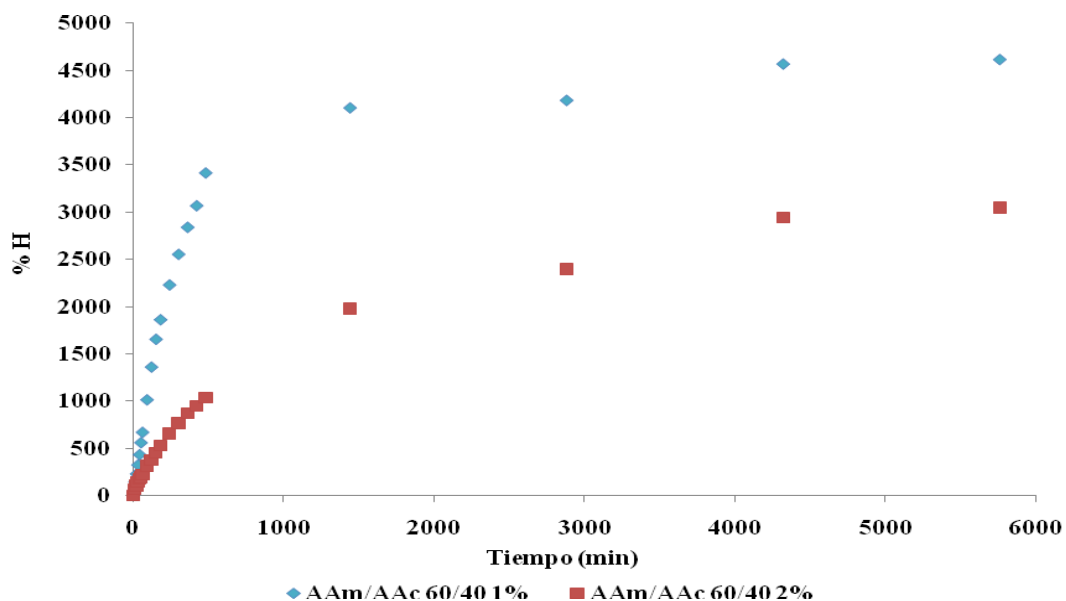


Figura 48. Comparación de las isotermas de absorción de los copolímeros hidrogeles de AAm/AAc en proporción 60/40 a diferentes porcentajes de iniciador.

Estos resultados indican que el incremento de especies activas que se generan en el hidrogel (2% iniciador) es efectivamente superior logrando incorporar un mayor número de moléculas de NNMBA con respecto al hidrogel de AAm/AAC 60/40 al 1% de iniciador. Además, como en todas las polimerizaciones vía adición, el incremento del iniciador induce la formación de macromoléculas más cortas, lo cual también determina esta mayor absorción de 4,7114 g de agua respecto a los 3,1460 g del hidrogel sintetizado con 2% de PSA.

Cinética de hidratación de los hidrogeles

Un aspecto importante de los polímeros hidrogeles es caracterizar cuantitativamente su rapidez de absorción. Para tiempos de hidratación mayores de 24 horas anteriormente se aplicaba el tratamiento de Fick (Escobar *et al.*, 2003) para calcularlo. Pero se han observado desviaciones importantes de esta ecuación, por ello Schott (1992) propuso un modelo para la hidratación de este tipo de hidrogeles que, a grandes hinchamientos, varían sus dimensiones y donde el comportamiento Fickiano no es aplicable. A partir de la ecuación de hinchamiento (W_t) (Apéndice D) en la Figura 49 se representan los valores de t/m en función del tiempo para los hidrogeles IPN de AAm/PAAC 90/10 y 60/40 preparado con 1% de agente entrecruzante.

En la Tabla 14 se muestran los valores obtenidos a partir de rectas análogas para todos los hidrogeles de AAm/PAAC, en cuanto a la constante de rapidez (k) y el contenido de agua en equilibrio (m_∞). Se puede observar m_∞ , el contenido del agua en equilibrio aumenta a medida que se incrementa la concentración de PAAC durante la síntesis de los hidrogeles. Los resultados obtenidos corroboran que efectivamente está aumentando el número de grupos hidrofílicos en la estructura de los hidrogeles AAm/PAAC y que la difusión del agua desde la superficie del polímero hacia el interior de la red del hidrogel sigue el modelo de Schott. No obstante, la absorción de agua por parte del hidrogel AAm 100/0 es mucho más rápida, ya que su constante cinética k es la mayor.

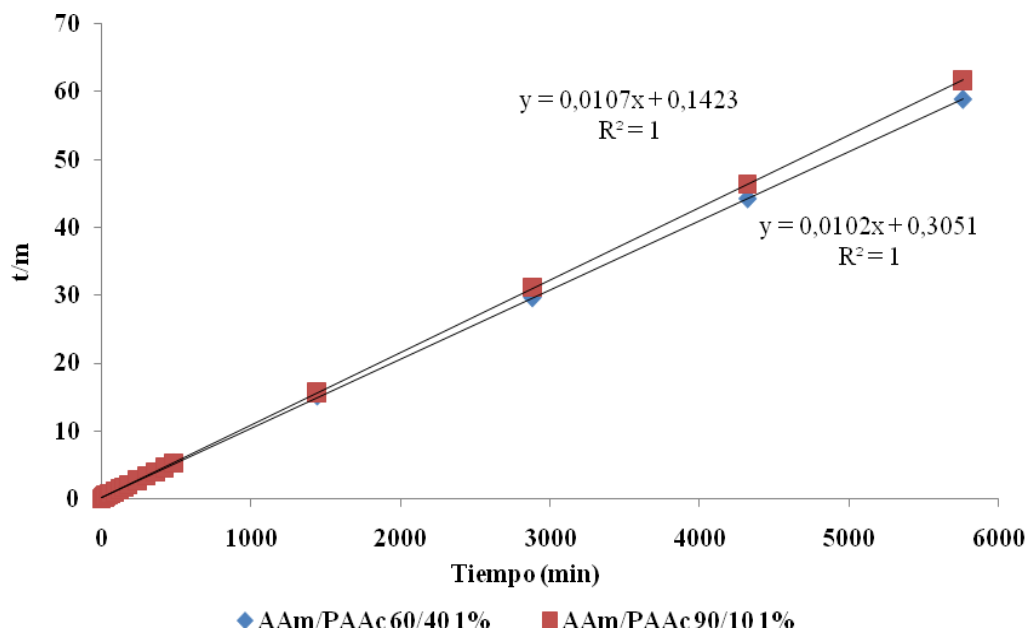


Figura 49. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogeles de AAm/PAAc en proporciones 90/10 y 60/40.

Tabla 14. Parámetros cinéticos de hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc al 1% de agente entrecruzante a 25°C.

Hidrogel	$k \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	m_{∞}
100/0	17,73	90,09
90/10	8,05	93,46
80/20	5,20	96,15
70/30	3,16	98,04
60/40	3,41	98,04

k = constante de rapidez

m_{∞} = contenido de agua en equilibrio

Por otra parte, los hidrogeles semi-IPN de AAm/PHB presentaron rectas (Figura 50). Por lo que sus parámetros cinéticos están en el mismo orden (Tabla 15). Pero la presencia efectiva del biopolíester se comprobó ya que arrojaron un mayor contenido de agua en el equilibrio (m_{∞}), que la poliacrilamida (AAm/PHB 100/0), aunque en comparación con este k se redujo considerablemente.

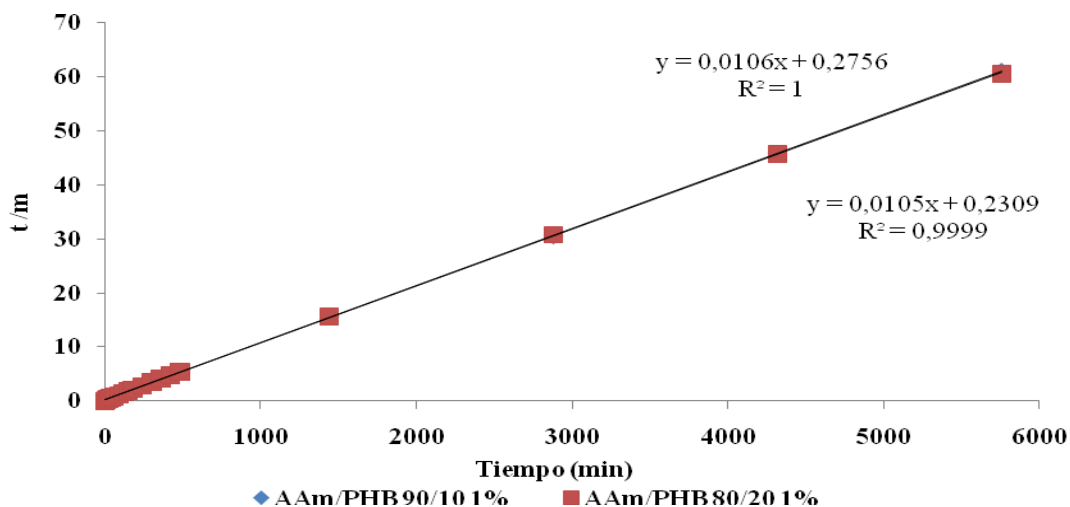


Figura 50. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogel de AAm/PHB en proporciones 90/10 y 80/20.

Lo que corrobora que al incrementar la presencia de PHB produjo una mayor absorción dentro de la red polimérica. Pero al estar ocluido dentro de los espacios de la red de poli(acrilamida) dificulta la difusión, reduciéndose k (Tabla 15).

Tabla 15. Parámetros cinéticos de hidrogel semi-IPN de AAm/PHB al 1% de agente entrecruzante a 25°C.

Hidrogel	$k \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	m_{∞}
100/0	17,73	90,09
90/10	4,08	94,34
80/20	4,77	95,24

Comparando los parámetros cinéticos de los hidrogel semi-IPN de PHB con respecto a los de de PAAc de la misma proporción de AAm (10 y 20%), se puede apreciar que tanto k como m_{∞} son más altos en los semi-IPN de PAAc. Estos resultados indican que aunque el PAAc también retrasa la difusión (respecto a la de PAAm), sus grupos funcionales son más afines al agua.

Contrastando los parámetros de los hidrogeles semi-IPN de PAAc con los hidrogeles convencionales, se realizó una comparación entre el hidrogel semi-IPN de AAm/PAAc con el copolímero de AAm/AAc en proporción 60/40, encontrándose que aunque la absorción de agua arrojó rectas totalmente solapadas, tal como se muestra en la Figura 51. La absorción de agua por parte del hidrogel AAm/AAc 60/40 es mucho más rápida, siendo su constante cinética k mayor que la del hidrogel semi-IPN de AAm/PAAc, indicando que la difusión dentro del interior del hidrogel es muy distinta para los dos hidrogeles, aunque se hidraten en el equilibrio en la misma proporción (Tabla 16).

Tabla 16. Parámetros cinéticos de hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc y copolímero AAm/AAc en proporción 60/40, al 1% de agente entrecruzante a 25°C.

Hidrogel	$k \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	m_{∞}
AAm/PAAc 60/40	3,41	98,04
AAm/AAc 60/40	16,57	98,04

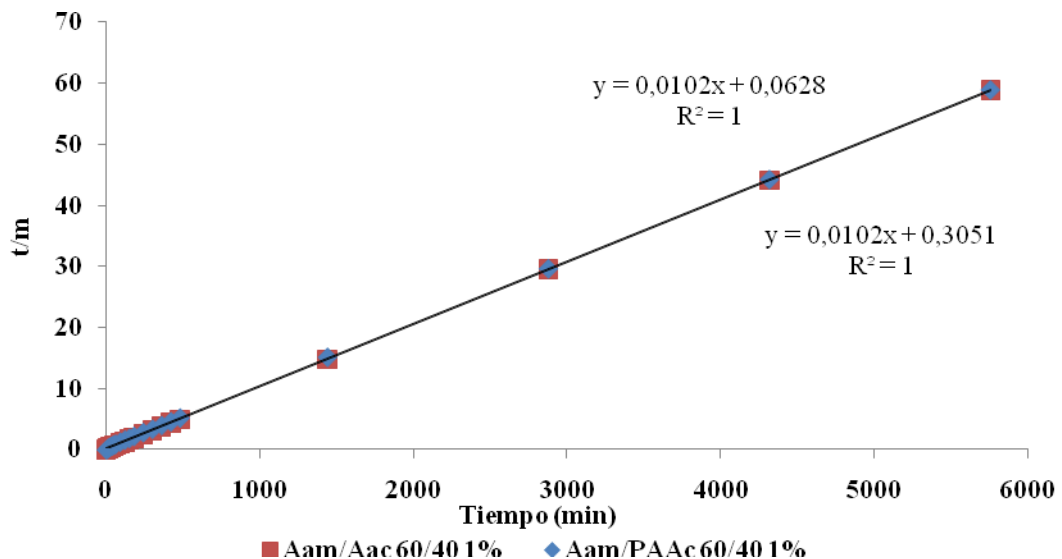


Figura 51. Representación de la ecuación de Schott para la cinética de hidratación de los hidrogeles de AAm/PAAc 60/40 y AAm/AAc 60/40.

Absorción de iones metálicos

Absorción de diferentes cationes a partir de las sales por los hidrogeles

En hidrogeles semi-IPN AAm/PAAc, se ha reportado (Bejarano, 2007) que al aumentar la concentración del PAAc en la alimentación, este tiende a formar complejos con el metal de la sal disminuyendo la concentración inicial de cobre. Por ello, se evaluó la absorción de diferentes sales con los hidrogeles convencionales y con los semi-IPN en especial del hidrogel potencialmente biodegradable obtenido a partir del PHB. En la Figura 52 se observa la absorción por parte de los copolímeros hidrogeles de AAm/AAc sintetizados con diferentes proporciones de alimentación del AAc. El hidrogel AAm/AAc 60/40 reflejó la mayor cantidad de interacciones de los grupos carbonilo C=O con los iones de cobre. La proporcionalidad entre el incremento de la absorción de cobre y del AAc alimentado es evidente.

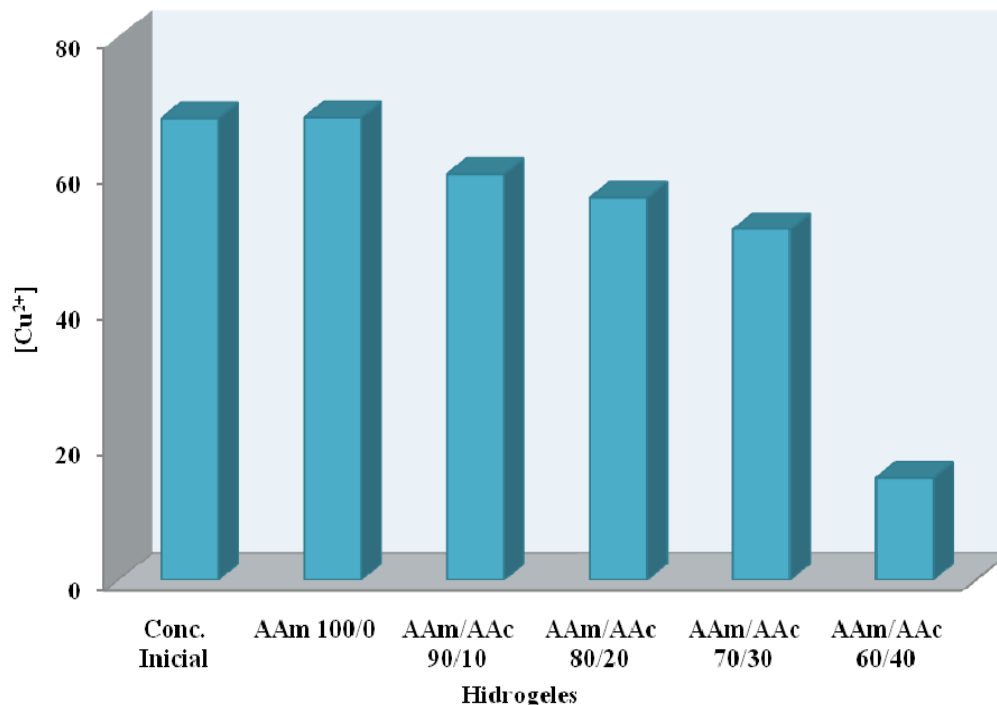


Figura 52. Concentración de iones cobre medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles AAm/AAc.

Por otra parte, se puede observar que el hidrogel de poli(acrilamida)

(AAM/AAC 100/0) no arrojó absorción efectiva de Cu^{2+} , esto es debido que este hidrogel sin grupos carboxílicos $\text{C}=\text{O}$ es poco ionizable por lo que tiende a ser selectivo en cuanto a su interacción con los iones metálicos, pero además se ha reportado una competencia entre el metal y el agua (Bucarito, 2008).

Posteriormente, se monitoreo la disminución del pH (Tabla 17) que se generó en la solución de cobre al introducir los hidrogeles. Se puede apreciar una disminución de pH en todos los casos, pero la reducción fue mayor a medida que la proporción de AAC en el copolímero era más alta. Esta, reducción en el pH (ΔpH) indica que la sustitución del metal de Cu^{2+} con el grupo carbonilo genera grupos H^+ haciendo la solución más ácida (Rojas *et al.*, 2007).

En la Figura 53, se puede apreciar que la disminución de la concentración inicial de cobre en la solución, después de haber estado en contacto con los hidrogeles semi-IPN AAM/PAAc arrojó ΔpH similares a los copolímeros (Tabla 18) hasta un contenido de AAM de 70%, pero con un 40% de PAAc el ΔpH respecto al copolímero AAC fue apreciablemente menor ($\text{pH cop} = 2,94$ y $\text{pH IPN} = 3,51$), evidenciando que el copolímero tiene mayor capacidad de formar complejos.

Tabla 17. Variación del pH en soluciones de sulfato de cobre que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAM/PAAc con 1% de agente entrecruzante.

Hidrogel	pH Inicial	pH Final	ΔpH
AAM 100/0	5,10	4,83	0,27
AAM/AAC 90/10	5,10	3,94	1,16
AAM/AAC 80/20	5,10	3,86	1,24
AAM/AAC 70/30	5,10	3,62	1,48
AAM/AAC 60/40	5,10	2,94	2,16

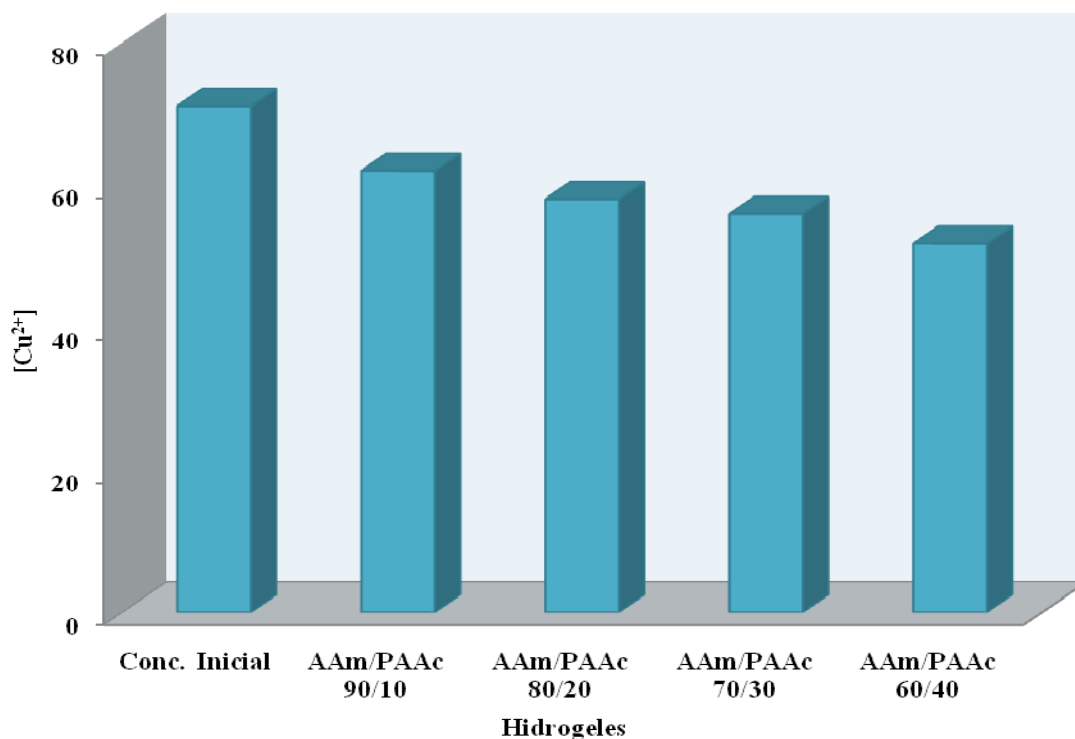


Figura 53. Concentración de iones cobre medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc.

Tabla 18. Variación del pH en soluciones de sulfato de cobre que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc con 1% de agente entrecruzante.

Hidrogel	pH Inicial	pH Final	Δ pH
AAm 100/0	5,10	4,83	0,27
AAm/PAAc 90/10	5,10	3,95	1,15
AAm/PAAc 80/20	5,10	3,82	1,28
AAm/PAAc 70/30	5,10	3,60	1,50
AAm/PAAc 60/40	5,10	3,51	1,59

Aunque durante la absorción de los hidrogeles semi-IPN AAm/PHB se pudo notar que a medida que aumentaba la concentración de PHB en el hidrogel había una tendencia a disminuir la concentración de cobre en la sal (Figura 54), la absorción fue

muy poca, en comparación a los hidrogeles copolímeros de AAm/AAc y los semi-IPN de AAm/PAAc.

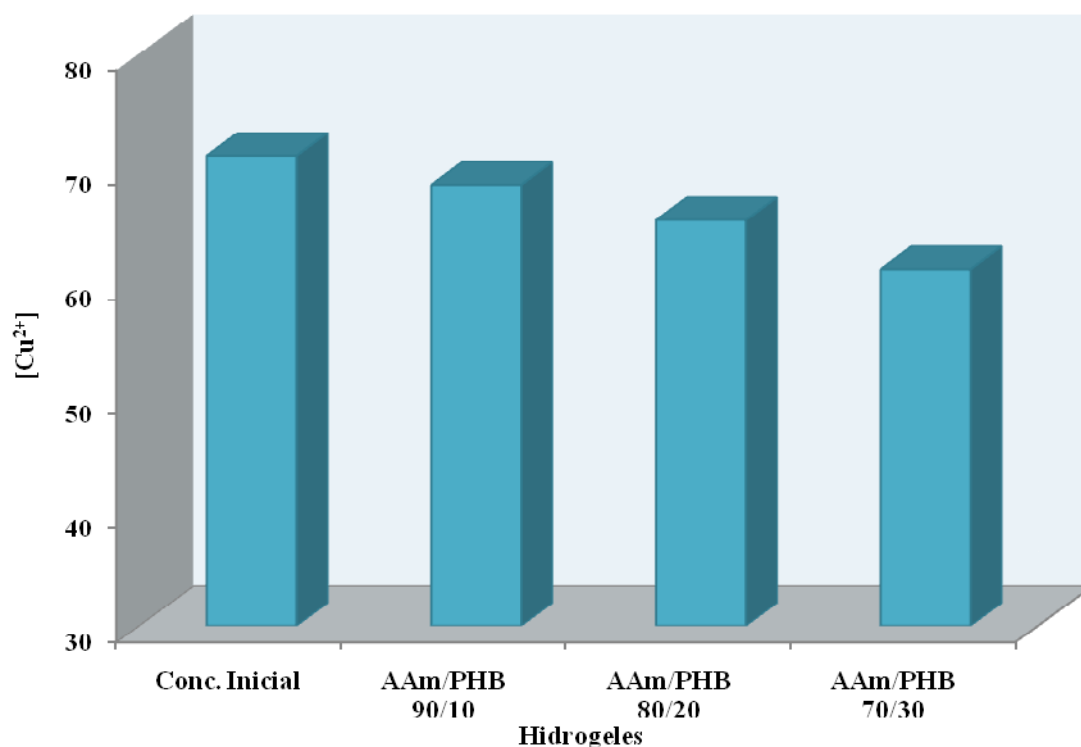


Figura 54. Concentración de iones cobre medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles semi-IPN AAm/PHB.

No obstante, el incremento del ΔpH de la solución de cobre (Tabla 19) reflejó que la reducción del pH también estaba ocurriendo aunque en menor cantidad. Pero para que los grupos esteres del PHB se ionicen y ocurra una liberación de protones, las reacciones de hidrólisis podrían estar acelerándose en el biopolíester.

Cuando se estudió la absorción con la sal de magnesio de los hidrogeles de copolímeros la absorción de Mg^{2+} se vio muy favorecida, evidenciando que el monómero AAc aporta grupos carboxílicos a la cadena que interactuarían con el metal (Figura 55). Por otra parte, se observa nuevamente que el hidrogel AAm 100/0

obtuvo un aumento de la concentración de magnesio, debido que la acrilamida no posee grupos carboxílicos y por ende su interacción se basa totalmente con el agua y no con el metal. Además en la Tabla 20 se observa la considerable disminución del pH que se produjo para los copolímeros.

Tabla 19. Variación del pH en soluciones de sulfato de cobre que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PHB con 1% de agente entrecruzante.

Hidrogel	pH Inicial	pH Final	Δ pH
AAm 100/0	5,10	4,83	0,27
AAm/PHB 90/10	5,10	4,65	0,45
AAm/PHB 80/20	5,10	3,94	1,16
AAm/PHB 70/30	5,10	3,89	1,21

Tabla 20. Variación del pH en soluciones de sulfato de magnesio que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/AAC con 1% de agente entrecruzante.

Hidrogel	pH Inicial	pH Final	Δ pH
AAm/AAC 100/0	6,08	5,98	0,10
AAm/AAC 90/10	6,08	3,88	2,20
AAm/AAC 80/20	6,08	3,81	2,27
AAm/AAC 70/30	6,08	3,77	2,31
AAm/AAC 60/40	6,08	2,95	2,16

La absorción de iones Mg^{2+} por parte de los hidrogeles semi-IPN AAm/PAAC fue análoga a la de los copolímeros con igual contenido de AAm, pero cuando la proporción de PAAC supero el 30% se midió una absorción menor de magnesio por parte de estos hidrogeles como se muestra en la Figura 56 para el hidrogel obtenido a partir de AAm/PAAC 60/40. No obstante, la solución correspondiente reflejo una reducción en el pH en el mismo orden (2,24) a la del copolímero correspondiente (2,16) (Tabla 21). Estos datos evidenciaron el efecto de impedimento estérico que induce el PAAC en la red polimérica, el cual parece competir con las interacciones

que generan sus grupos carboxílicos.

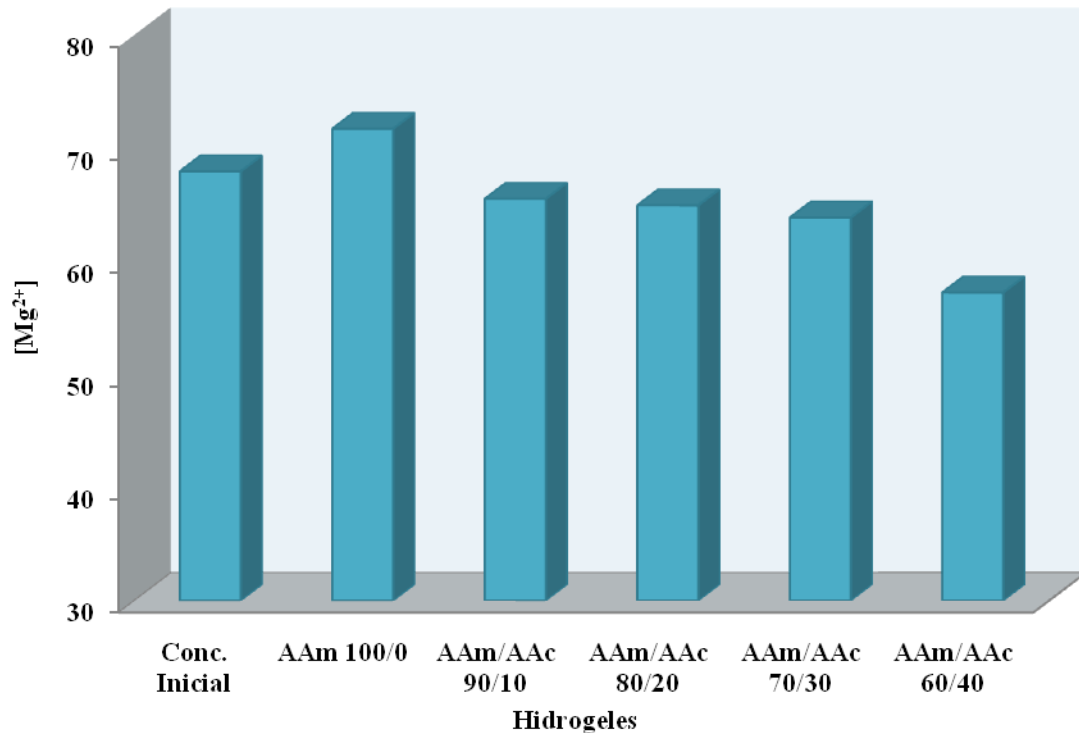


Figura 55. Concentración de iones magnesio medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles copolímeros sintetizados a partir de AAm/AAc.

En los hidrogeles semi-IPN donde el polímero utilizado fue PHB se observó que para los iones de magnesio como para los iones de níquel la absorción fue poca (Figura 57), tal como lo evidenciaron los pH de las soluciones que no arrojaron diferencias significativas (Tabla 22).

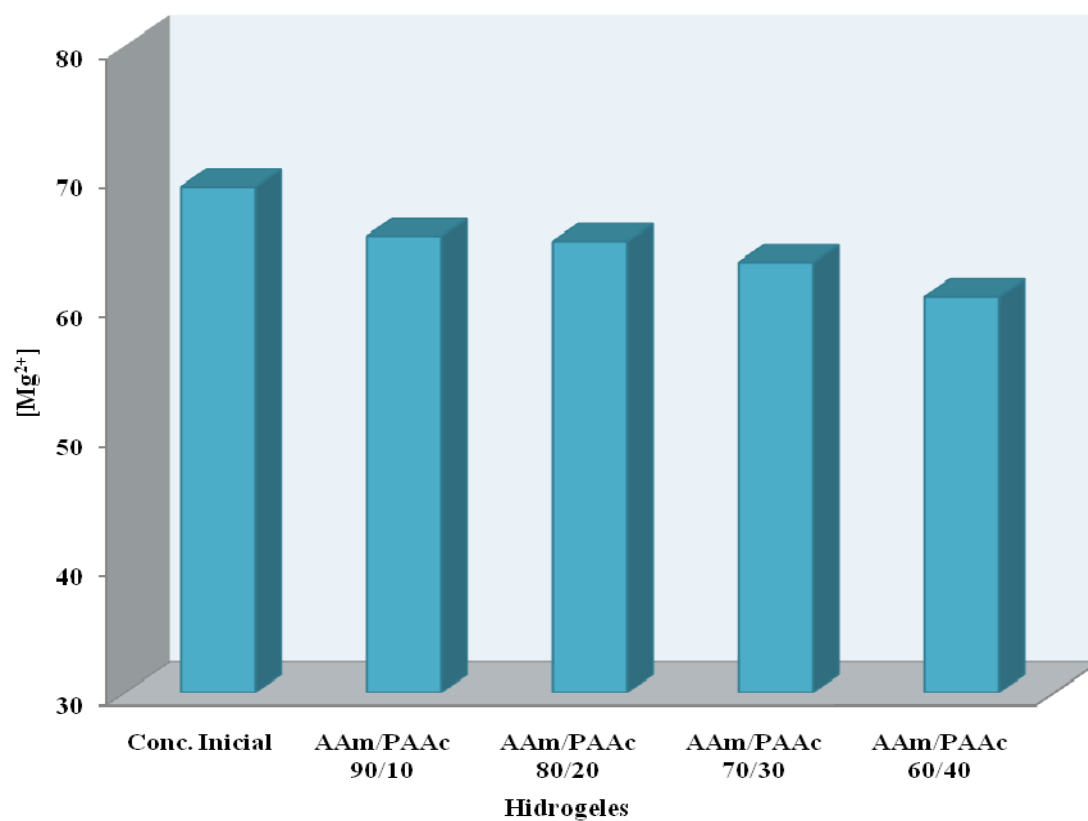


Figura 56. Concentración de iones magnesio medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles semi-IPN AAm/PAAc.

Tabla 21. Variación del pH en soluciones de sulfato de magnesio que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc con 1% de agente entrecruzante.

Hidrogel	pH Inicial	pH Final	Δ pH
AAm 100/0	6,08	5,98	0,10
AAm/PAAc 90/10	6,08	4,84	1,24
AAm/PAAc 80/20	6,08	4,65	1,42
AAm/PAAc 70/30	6,08	4,21	1,87
AAm/PAAc 60/40	6,08	3,84	2,24

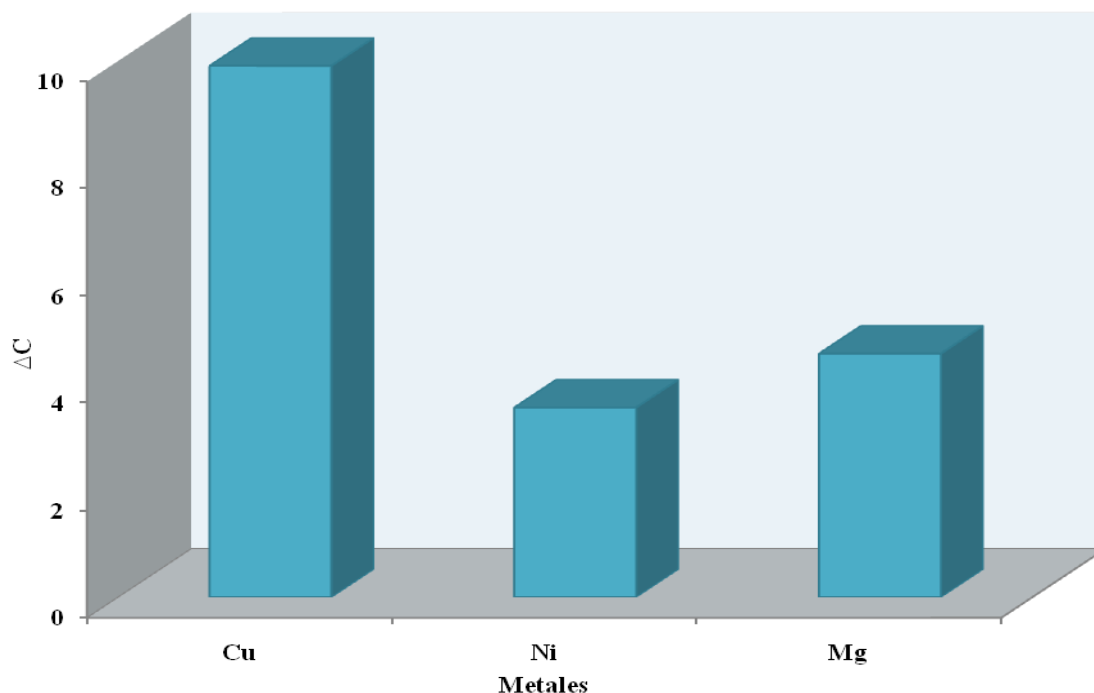


Figura 57. Variaciones en la concentración (ΔC) de iones de metales medida en la solución después de haber estado en contacto con el hidrogel AAm/PHB 70/30.

Tabla 22. Variación del pH en soluciones de sulfato de magnesio y níquel que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PHB con 1% de agente entrecruzante.

Hidrogel	pH Inicial	pH Final	ΔpH
Sal de magnesio			
AAm100/0	6,08	5,98	0,10
AAm/PHB 90/10	6,08	5,89	0,19
AAm/PHB 80/20	6,08	5,49	0,59
AAm/PHB 70/30	6,08	5,43	0,65
Sal de níquel			
AAm100/0	6,15	6,02	0,13
AAm/PHB 90/10	6,15	5,84	0,31
AAm/PHB 80/20	6,15	5,22	0,93

Se puede apreciar que la absorción de los hidrogeles IPN obtenidos a partir de AAm/PHB arrojaron absorciones bajas con respecto a los IPN de AAm/PAAc. En la Figura 58 se puede apreciar que la absorción con respecto a Cu^{2+} fue de $5,63 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ que fue la más alta comparando con los otros metales como el Mg^{2+} ($4,44 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) y el Ni^{2+} que fue solo de $2,55 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. La baja capacidad del grupo ester del PHB para ionizarse a temperatura ambiente y a un pH relativamente neutro ($6 \pm 0,1$), dificultó su capacidad de interaccionar con los iones de Ni^{2+} y Mg^{2+} .

Por el contrario la absorción de iones de níquel por parte de los hidrogeles semi-IPN obtenidos a partir de AAm/PAAc arrojó una clara tendencia en la disminución de esta solución al aumentar la concentración de PAAc (Figura 58) y las medidas de pH (Tabla 23) evidenciaron la eficiencia de estos hidrogeles para formar complejos.

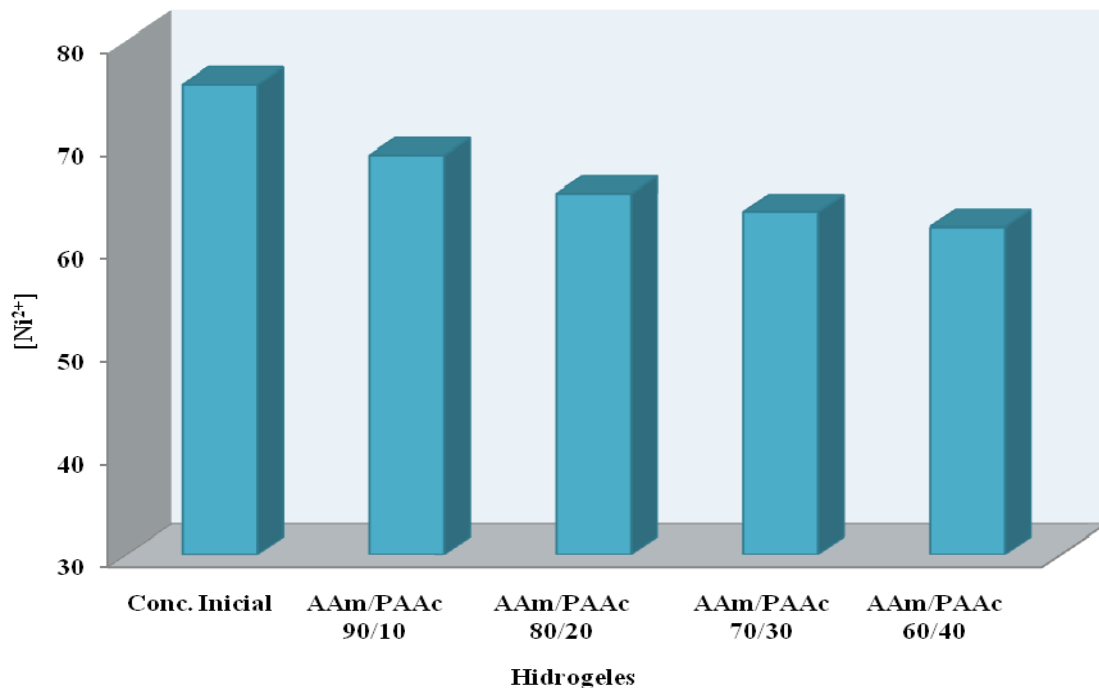


Figura 58. Concentración de iones níquel medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc.

No obstante, cuando se colocaron los IPN de PAAc en la sal de magnesio la absorción fue menor tal como lo evidenciaron los resultados de la Figura 59 para el hidrogel sintetizados a partir de 40% de PAAc.

Tabla 23. Variación del pH en soluciones de sulfato de níquel que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/PAAc con 1% de agente entrecruzante.

Hidrogel	pH Inicial	pH Final	Δ pH
AAm100/0	6,15	6,02	0,13
AAm/PAAc 90/10	6,15	4,76	1,39
AAm/PAAc 80/20	6,15	4,22	1,93
AAm/PAAc 70/30	6,15	3,92	2,23
AAm/PAAc 60/40	6,15	3,86	2,29

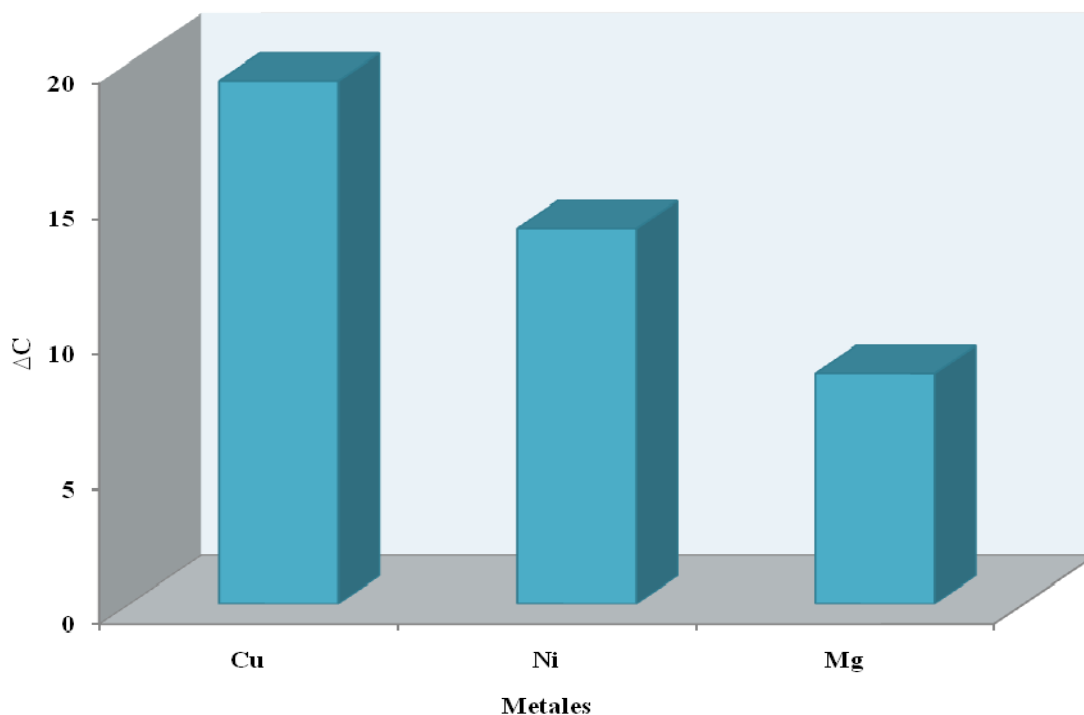


Figura 59. Variaciones en la concentración (ΔC) de iones de metales medida en la solución después de haber en estado contacto con el hidrogel AAm/PAAc 60/40.

En la Figura 60 se puede observar la capacidad de absorción de diferentes metales por parte de los hidrogeles copolímeros obtenidos a partir de AAm/AAC 60/40, arrojando unos valores muy altos (entre 19 y 52 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) de iones absorbidos, respecto a los hidrogeles IPN. La proporcionalidad entre la capacidad de intercambio iónico de los hidrogeles de AAm/AAC con el contenido de ácido es evidente en la Figura 61 y en los valores de pH medidos (Tabla 24). Para estos hidrogeles se sugiere el mecanismo de absorción propuesto en la Figura 62.

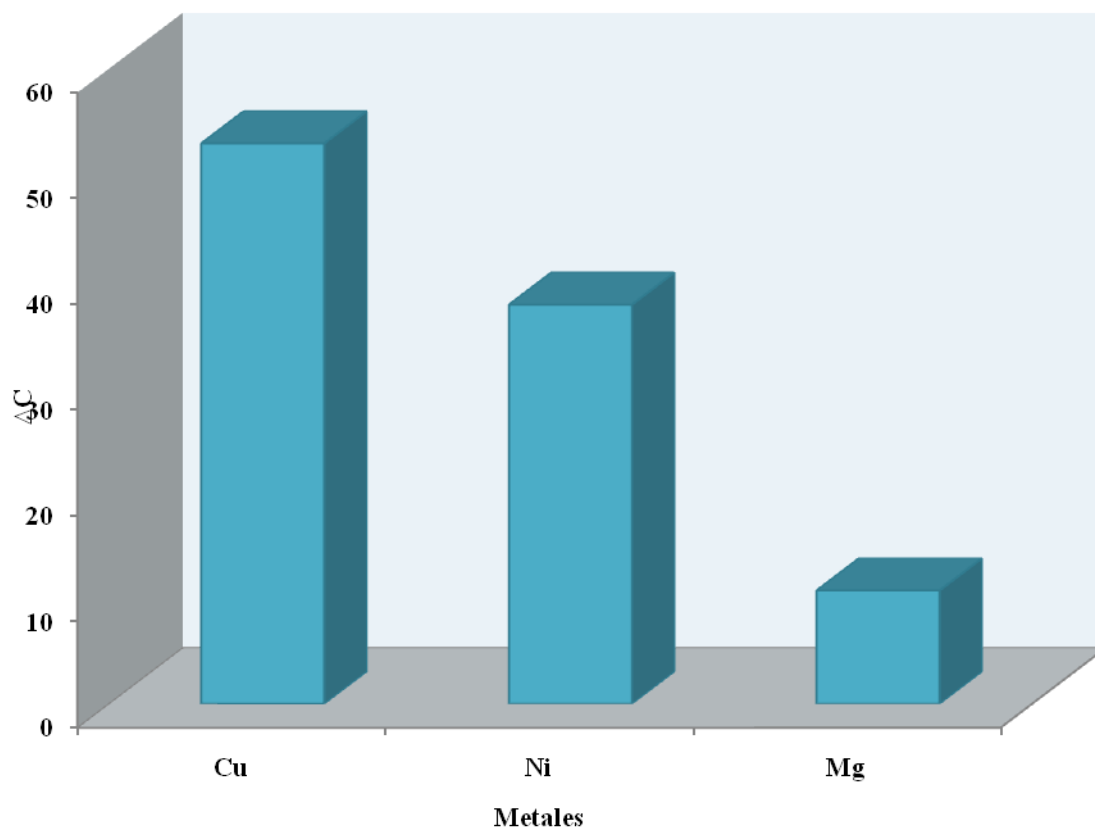


Figura 60. Variaciones en las concentraciones (ΔC) de iones de metales medida en la solución después de haber estado en contacto con el hidrogel AAm/AAC 60/40.

En resumen, los hidrogeles semi-IPN de PAAC aunque tienen capacidad de formar complejos con los iones, tal como lo evidencian las reducciones de pH,

parecen tener un fuerte impedimento estérico por los enredos macromoleculares que limitan su capacidad de intercambio iónico. Las diferencias en la capacidad de absorción se evidencian en la Figura 63.

Tabla 24. Variación del pH en soluciones de sulfato de níquel que estuvieron en contacto con diferentes hidrogeles AAm/AAc con 1% de agente entrecruzante.

Hidrogel	pH Inicial	pH Final	Δ pH
AAm00/0	6,15	6,02	0,13
AAm/AAc 90/10	6,15	3,99	2,16
AAm/AAc 80/20	6,15	3,82	2,33
AAm/AAc 70/30	6,15	3,79	2,36
AAm/AAc 60/40	6,15	3,50	2,65

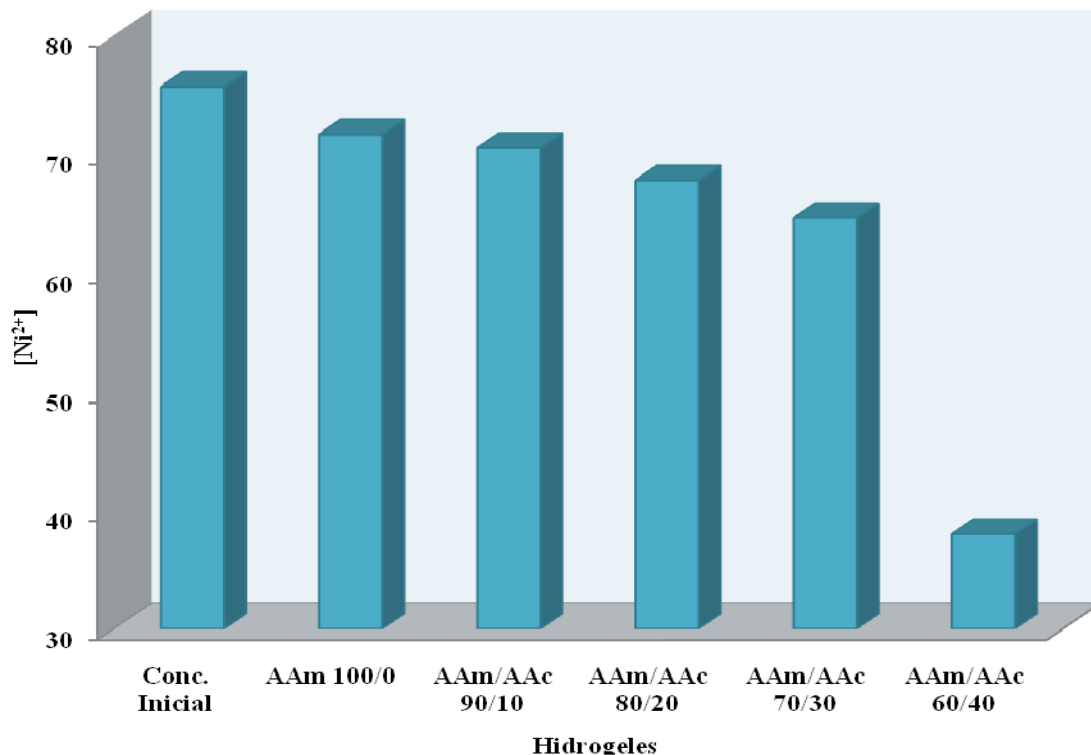


Figura 61. Concentración de iones níquel medida en la solución después de haber estado en contacto con diferentes hidrogeles AAm/AAc.

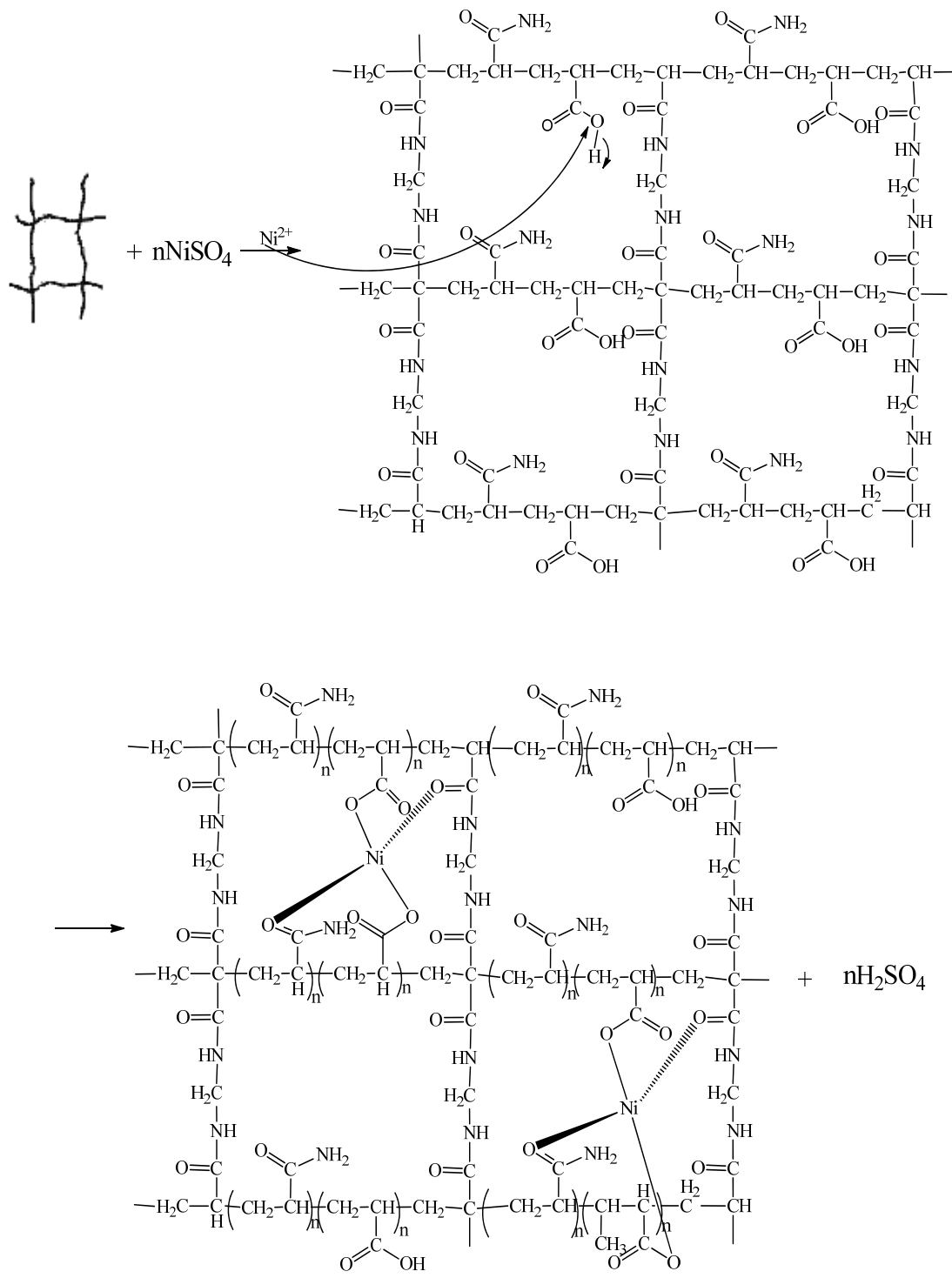


Figura 62. Representación esquemática de la estructura propuesta del hidrogel copolímero obtenidos partir de AAm/AAc formando complejos con el Ni^{2+} .

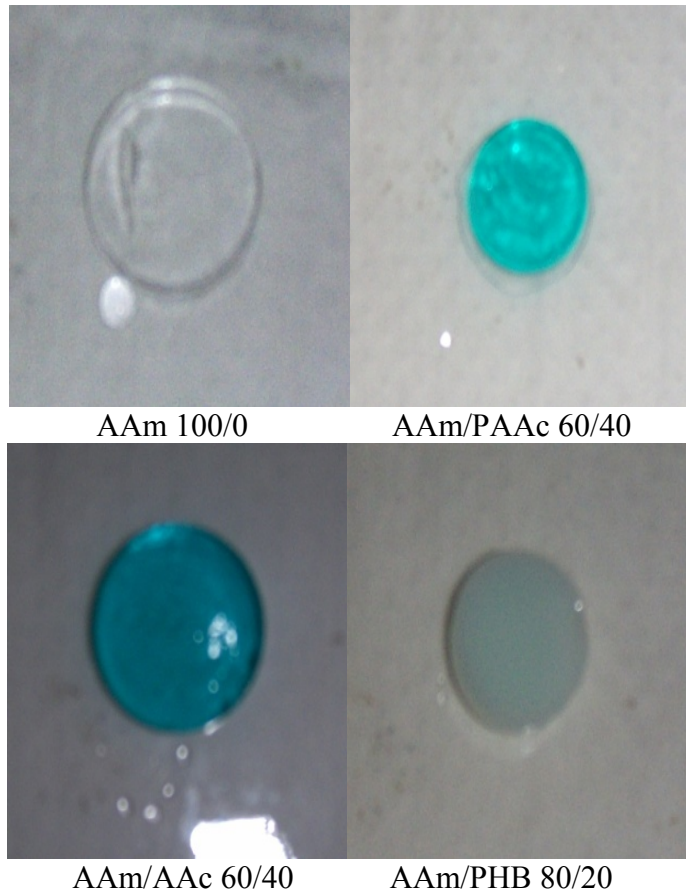


Figura 63. Imágenes de los diferentes hidrogeles después de haber absorbido el metal de Cu^{2+}

Investigadores como Katime y Rodríguez (2001) explican que la absorción de metal está en concordancia con el intercambio entre ión de metal en la solución externa y el ion H^+ de los grupos polares en la cadena del polímero, considerando que los grupos carboxílicos en el hidrogel interaccionan con el ión de metal debido a su carga eléctrica y su radio iónico. Además la absorción de ión de metal es dependiente del pH durante el proceso de intercambio de ión metal de la solución con el protón carboxílico del hidrogel. Cuando el pH en las soluciones es incrementado, ocurre un aumento de la presión debido a la producción creciente de iones por la disociación de grupos $-\text{COOH}$ en el hidrogel y se alcanzan valores superiores de absorción del metal.

Observándose así, que en los diferentes hidrogeles hubo una mayor absorción de iones Cu^{2+} que los iones de Ni^{2+} y Mg^{2+} . Esto puede ser atribuido a que el átomo de cobre tiene una mayor electronegatividad (en comparación de los otros iones) y con un menor radio iónico, esto favorece una mayor energía de ionización y produce una disminución de la fuerza eléctrica de repulsión entre grupos presentes en las cadenas de la red y al gradiente de concentración de los iones, provocando un mayor acercamiento (o absorción) entre el grupo COO^- del hidrogel con el ion del metal.

Desorción de los hidrogeles después de haber estado sumergido en la sales

En la Tabla 25 se observa la absorción de los metales realizada por los diferentes hidrogeles y en la Tabla 26 se observa la desorción llevada a cabo posteriormente, con la solución de HNO_3 en los diferentes hidrogeles después de haber absorbido los iones Cu^{2+} y Ni^{2+} .

Tabla 25. Concentraciones de los metales Cu^{2+} y Ni^{2+} después de haber estado en contacto con los diferentes hidrogeles.

Concentración ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	AAM/PHB	AAM/PAAC	AAM/AAC
Cu^{2+}	70/30	60/40	60/40
Inicial	84,16	84,16	84,16
Final	74,44	63,08	22,34
Ni^{2+}			
Inicial	80,10	80,10	80,10
Final	76,36	70,02	38,52

Los resultados de la Tabla 26 confirmaron que los grupos ionizables sobre los polímeros fueron incrementados al aumentar la proporción de ácido en el hidrogel, por lo tanto estos hidrogeles tienen muchos grupos carboxílicos que pueden incrementar la interacción electroestática entre los iones de metal cationico y los

grupos anionicos del ácido en los hidrogeles. En la Figura 64 se observa la desorción por parte del HNO₃ del hidrogel de AAm/AAc 60/40 que había absorbido iones de Cu²⁺.

Tabla 26. Concentraciones de los metales Cu²⁺ y Ni²⁺ medidas en la solución de HNO₃ después de haber estado en contacto con los diferentes hidrogeles cargados según lo descrito en la Tabla 25.

Hidrogeles	Cu ²⁺ (mg·l ⁻¹)	Ni ²⁺ (mg·l ⁻¹)
AAm/PHB 70/30	9,02	3,02
AAm/PAAc 60/40	16,59	9,21
AAm/AAc 60/40	51,85	34,32



Figura 64. Desorción del hidrogel AAm/AAc 60/40 en una solución de HNO₃ después de haber estado sumergido en la sal de Cu²⁺.

Varios investigadores como Katime y Rodríguez (2001) y Yetimog *et al.* (2007) han utilizado este método de desorción para confirmar la efectividad de la absorción por parte de los hidrogeles y además observaron que los hidrogeles después de haber estado en contacto en una solución acida (HSO₄ o HNO₃), estos pueden seguir siendo reutilizados en la absorción de metales.

Absorción por parte de los hidrogeles de diferentes cationes presentes en el agua residual obtenida de la empresa automotriz local Toyota

El estudio sobre la absorción de iones en sales de los diferentes hidrogeles sintetizados se realizó con la finalidad de comprobar su potencial capacidad de absorción en aguas residuales. La empresa automotriz local (Toyota) tiene una planta de tratamiento de aguas en donde utilizan un polímero floculante por lo que se realizaron comparaciones del agua tratada con el agua sometida a los hidrogeles sintetizados.

En la Figura 65 se muestran las concentraciones iniciales y finales de algunos metales encontrados en el agua residual de esta empresa en su planta de tratamiento. En la Figura 66 se muestran las concentraciones medidas después de utilizar hidrogeles copolímeros sintetizados a partir de diferentes proporciones de AAm y AAc.

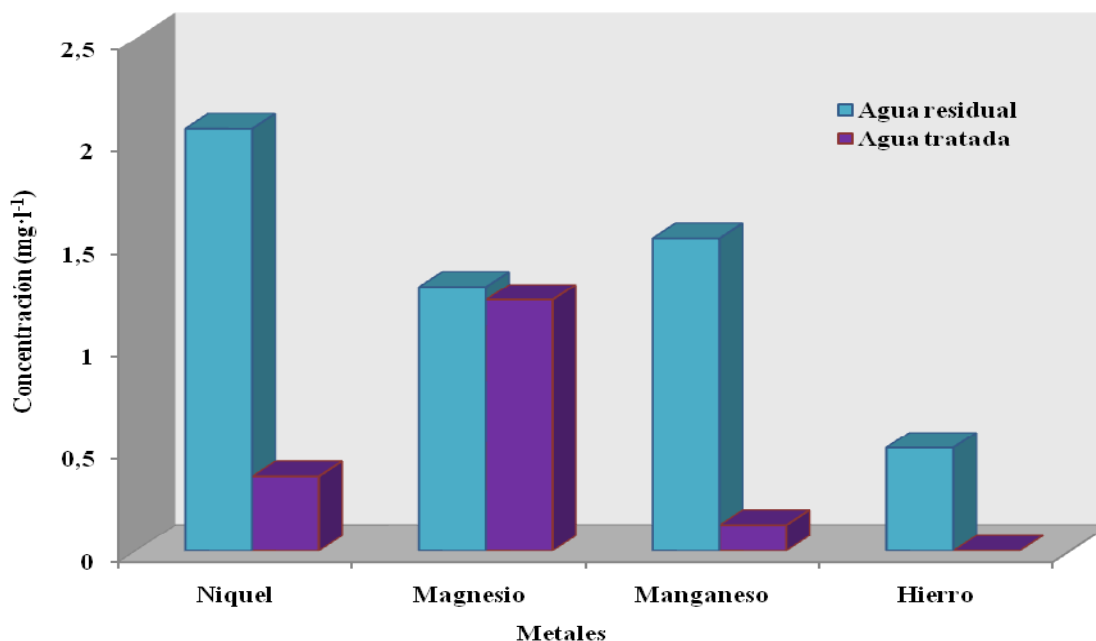


Figura 65. Concentraciones de los iones Ni²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ y Fe²⁺ en las aguas residuales antes y después de ser tratadas con la planta de tratamiento de Toyota.

Así, se puede observar en la Figura 66 que el hidrogel obtenido a partir de la relación de alimentación AAm/AAc 60/40 produjo una reducción en la concentración de los cationes Ni^{2+} (de $2,06 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) y Mn^{2+} (de $1,53 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a una concentración por debajo del límite de detección; mientras que en los iones Mg^{2+} se midió una disminución del $1,23$ a $0,03 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. De manera que estos polímeros prácticamente absorben la totalidad de los cationes de Ni^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} presentes. No obstante, ninguno de los hidrogeles sintetizados interaccionó con los iones de hierro, lo cual puede deberse que en el agua residual de Toyota hay una gran variada de metales, como Ni^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} , estos tienen una mayor concentración que los iones de Fe^{2+} , y producen una rápida interacción con los grupos carboxílicos del hidrogel compitiendo con el hierro. Pero vale resaltar que respecto al floculante utilizado en la planta de tratamiento todos los hidrogeles fueron más eficientes, excepto para los iones de hierro.

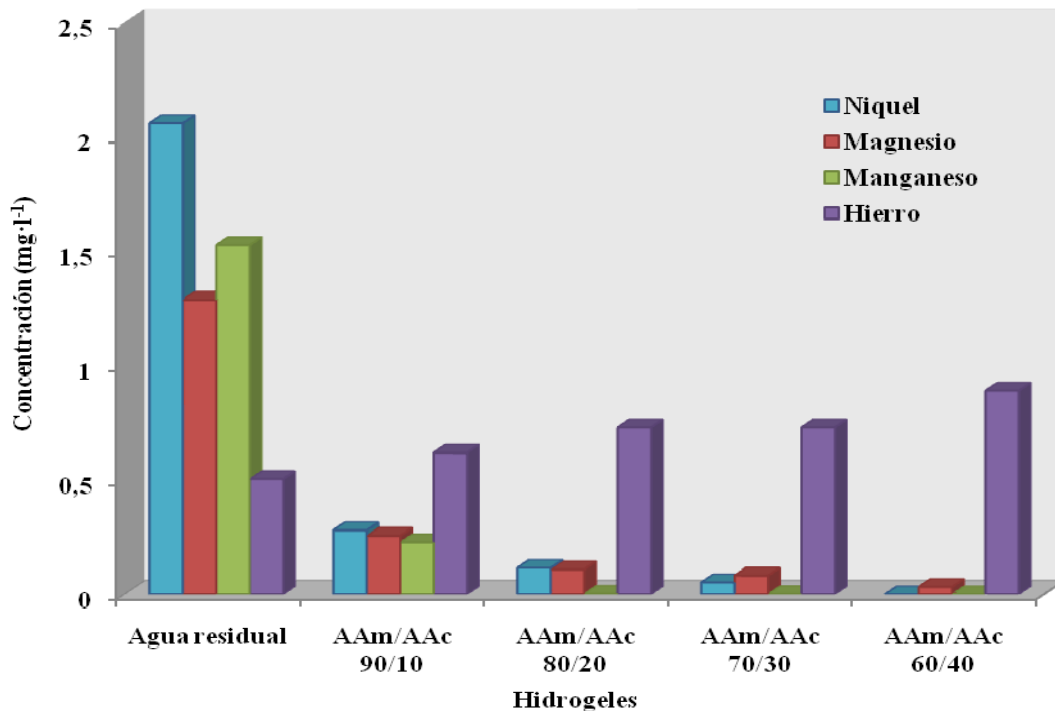


Figura 66. Concentraciones de los iones Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles AAm/PAAc.

En la Figura 67 se representan otros iones, detectados en el agua residual, donde se observa nuevamente una reducción de las concentraciones de los cationes Ca^{2+} , Na^+ y P^{5+} pero por efecto del hidrogel con un mayor contenido de acrilamida (AAm/AAC 90/10). Ya que en los hidrogel en que se aumentó la concentración de AAC a 30 y a 40% durante la síntesis, los complejos parecieron no formarse con estos iones (P^{5+} , Ca^{2+} , Na^+). Esto indicó que dentro de la gran variedad de cationes presentes en el agua residual los hidrogel absorben selectivamente. Otra causa reportada por estudios previos (Katime y Rodríguez, 2001) es el efecto del pH, ya que el agua residual de Toyota tiene un pH de 7,86. Es de hacer notar que los hidrogel superaron el floculante en la reducción de iones Na^+ y Ca^{2+} , pero el fósforo no parece interactuar ni con los grupos amidas ni con los enlaces carboxílicos.

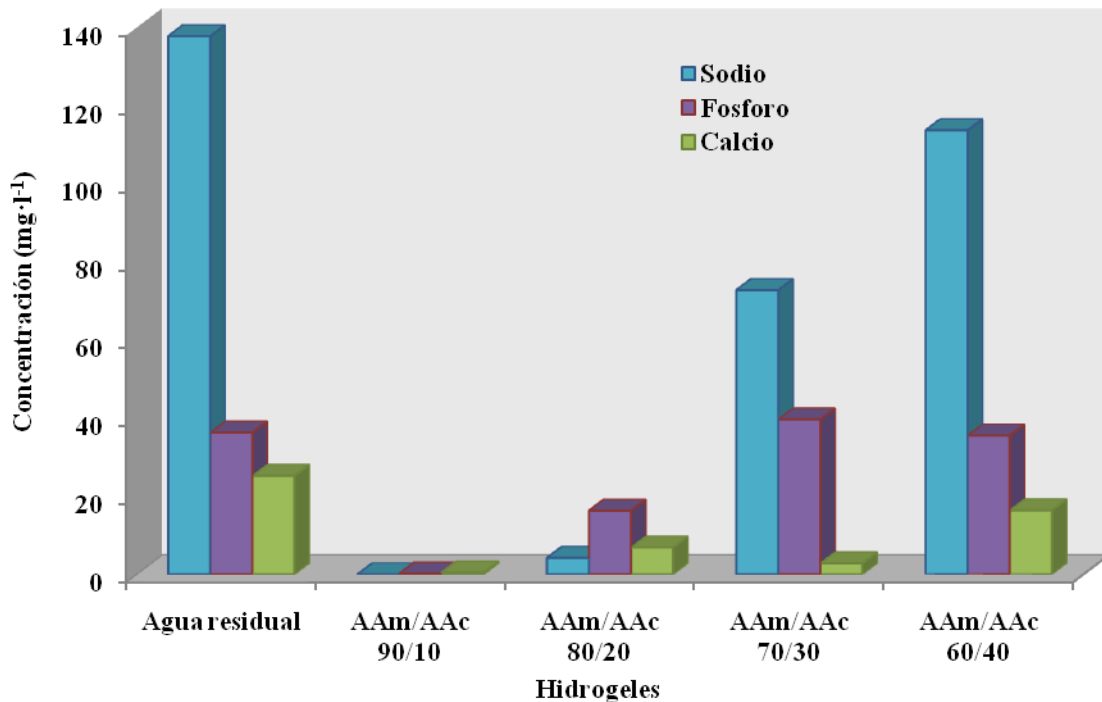


Figura 67. Concentraciones de los iones Na^+ , P^{5+} y Ca^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogel AAm/PAAC.

La Figura 68 muestra los hidrogel semi-IPN obtenidos a partir de

AAm/PAAc donde se puede apreciar que el efecto del incremento de los grupos carboxílicos presentes no es tan evidente como en los copolímeros análogos de AAm/AAC. Se puede apreciar que para los IPN la eficiencia de absorción para los iones de Ni^{2+} , Mg^{2+} y Mn^{2+} fue mayor cuando los IPN se sintetizaron con bajas proporciones de PAAc (10 a 20%). Estos resultados confirmaron el impedimento estérico que parecen generar las macromoléculas de PAAc. No obstante, se puede apreciar que el hidrogel de AAm/PAAc 90/10 produjo una reducción en la concentración de los cationes Ni^{2+} de $2,06 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ en el agua residual a $0,24 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ y en los iones Mn^{2+} se midió una disminución del $1,53$ a $0,09 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Estos resultados indican que los grupos carboxilos del PAAc, tienden a la formación de complejos con estos iones metálicos. En la Figura 69 se puede apreciar que las concentraciones de los cationes Ca^{2+} y Na^{+} después de haber estado en contacto con los hidrogeles de AAm/PAAc, también disminuyeron.

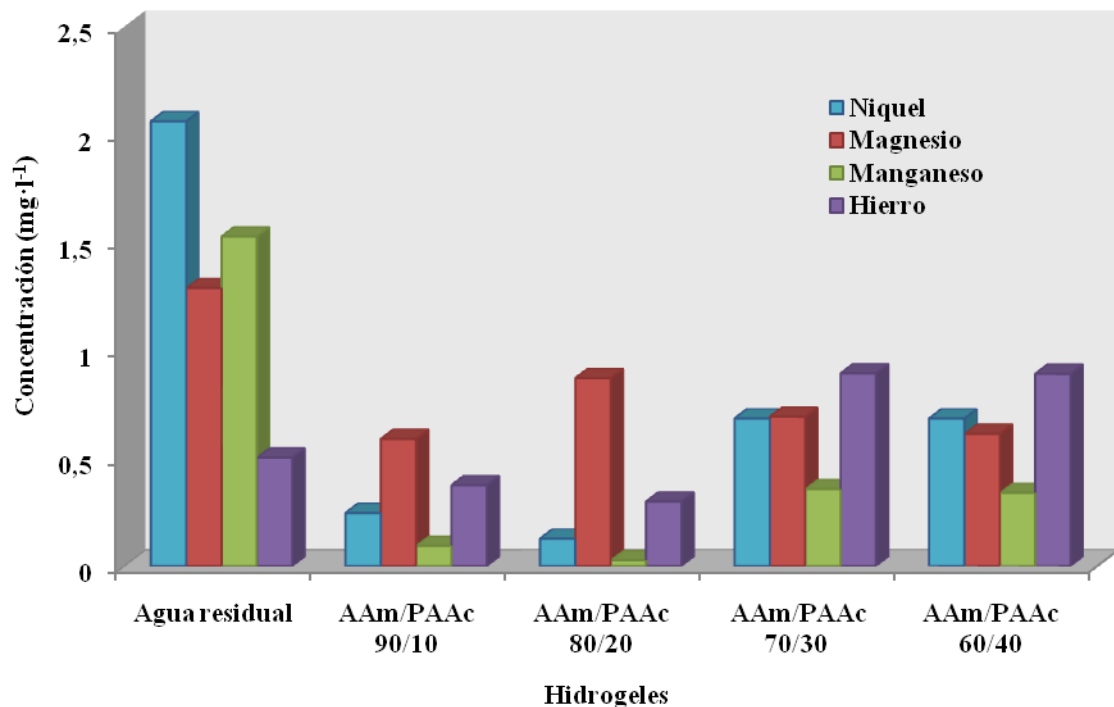


Figura 68. Concentraciones de los iones Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles AAm/PAAc.

En la Figura 70, se observan las concentraciones iniciales y finales correspondientes al agua tratada con los hidrogeles IPN sintetizados a partir de AAm y el biopolímero PHB (AAm/PHB). En el hidrogel IPN AAm/PHB 90/10 se redujo la concentración de los cationes Fe^{2+} de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a una concentración por debajo del límite de detección, mientras que los de Mg^{2+} se redujeron en 96,88%. Estas tendencias evidencian las interacciones del grupo $\text{C}=\text{O}$ del PHB con los cationes, resaltando el hidrogel AAm/PHB 80/20 donde se observó una eficiente disminución de la concentración inicial de todo los iones (Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) del agua residual, menor aun que las concentraciones medidas en el agua tratada con el polímero comercial usado en la planta de tratamiento (Figura 65). Como se observó que las macromoléculas de PHB tienen una buena absorción de los iones de Ni^{2+} , Mg^{2+} y Mn^{2+} , se postula que el pH del agua posiblemente está facilitando la formación de los complejos de iones con la red tridimensional.

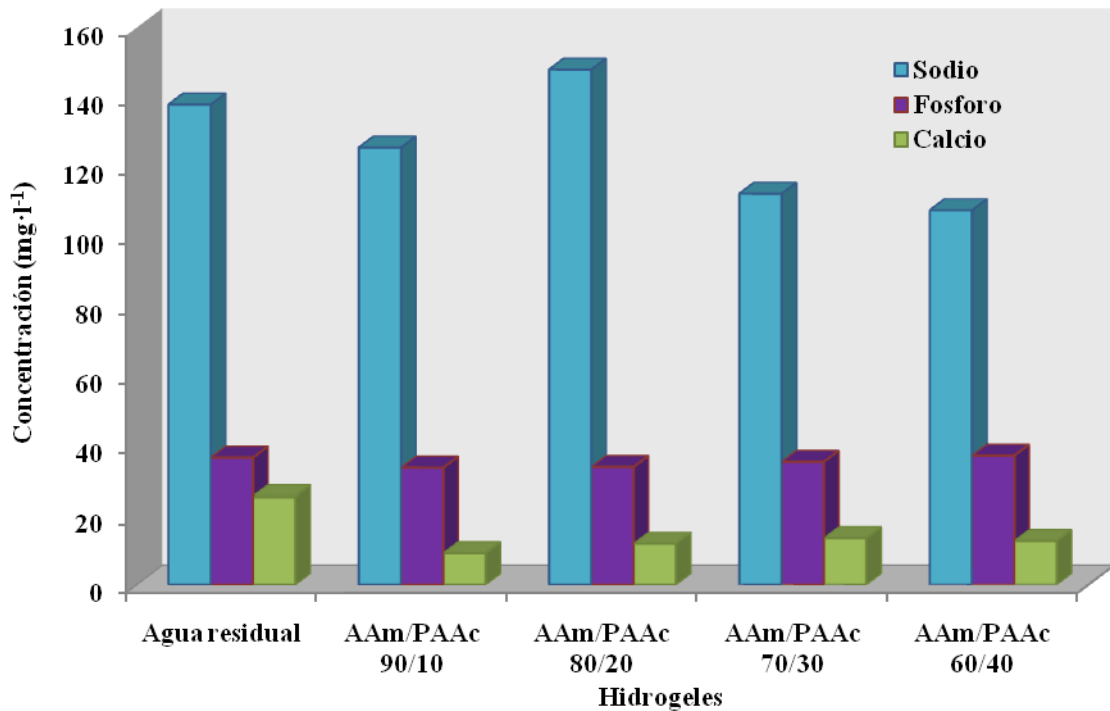


Figura 69. Concentraciones de los iones Na^+ , P^{5+} y Ca^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles semi-IPN AAm/PAAc.

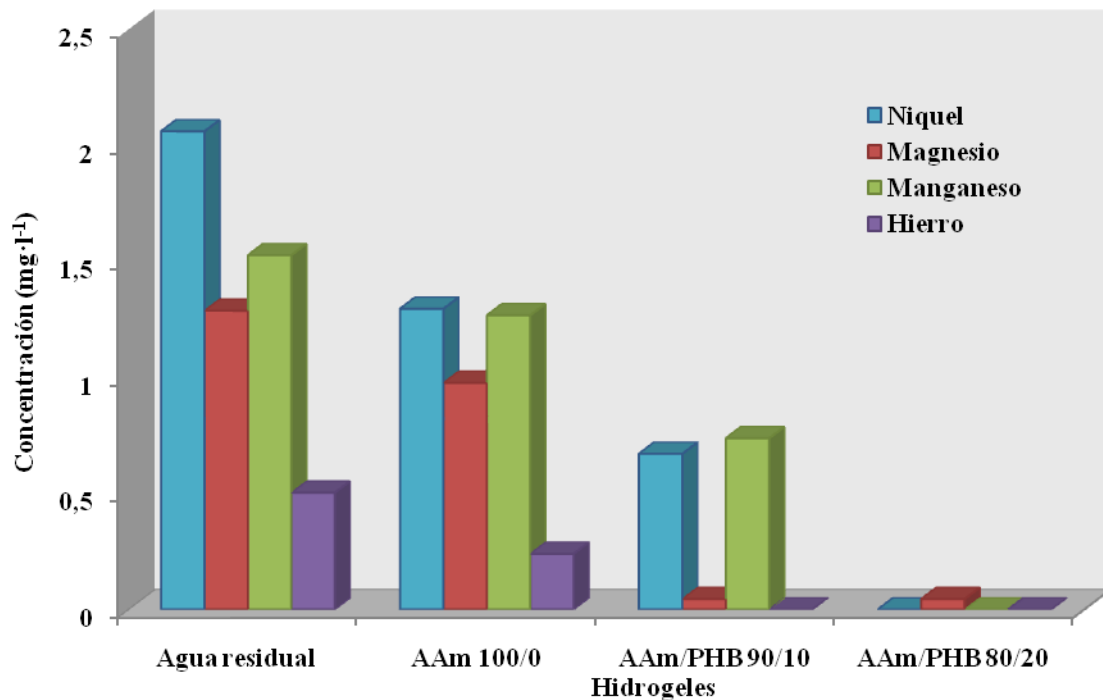


Figura 70. Concentraciones de los iones Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles semi-IPN AAm/PHB.

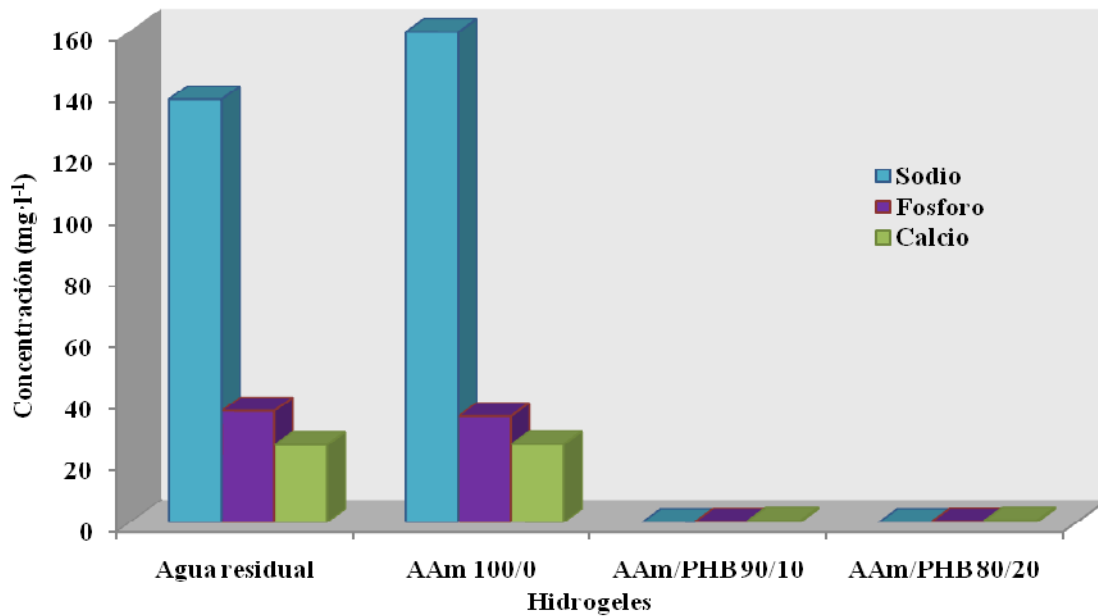


Figura 71. Concentraciones de los iones Na^+ , P^{5+} y Ca^{2+} en las aguas residuales antes y después de estar sumergidos en los hidrogeles semi-IPN AAm/PHB.

Tal como ya se menciono anteriormente en el análisis del agua residual industrial también se encontraron grandes concentraciones de los cationes Na^+ , P^{5+} y Ca^{2+} . Destacando la alta capacidad de absorción de iones sodio por parte de los hidrogeles de AAm/PHB, que redujeron la concentración inicial de $137,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a una concentración por debajo del límite de detección (Figura 71).

Análisis de los hidrogeles después de haber estado en contacto con las sales y con el agua residual

Características del MEB-EDX

El Microscopio electrónico de barrido (MEB), se distingue de los microscopios convencionales porque usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación (Vásquez *et al.*, 2004).

El MEB es un instrumento (Figura 72) que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. En resumen las principales características MEB son su alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras (Vásquez *et al.*, 2004).

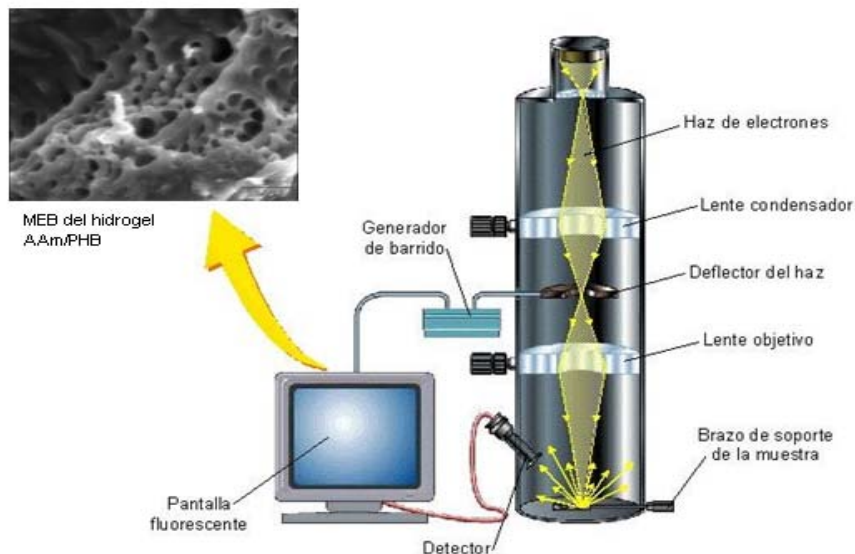


Figura 72. Microscopio electrónico de barrido (MEB).

En el microscopio electrónico de barrido es necesario que la muestra sea recubierta con una capa de metal delgado, y al ser barrida con electrones enviados desde un cañón, un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar imágenes tridimensionales. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al interactuar con la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc (Goldisten *et al.*, 1981).

El instrumento que permite el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDX (espectrómetro de dispersión de energía por rayos x) el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Es pertinente señalar que el analizador EDX identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en

superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material (Goldstein *et al.*, 1981).

Análisis EDX

Para los hidrogeles que habían estado sumergidos en el agua industrial se realizaron análisis EDX (Tabla 27). De estos resultados es importante destacar la eficiente absorción de diferentes iones que poseen los hidrogeles, pero para algunos de los cationes la interacción es selectiva. Tal como evidenciaron los resultados obtenidos por el ICP-OES.

Los resultados obtenidos para los hidrogeles de AAm/PAAc arrojaron una mayor afinidad por los iones de Ca^{2+} , Na^{+} y Mg^{2+} como también lo evidenciaron los resultados obtenidos en el ICP-OES. Por su parte, los hidrogeles obtenidos a partir del biopolímero PHB (AAm/PHB) (Tabla 28) reflejaron una absorción más alta de los cationes de Na^{+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} , como se observó también anteriormente por el ICP-OES.

Tabla 27. Análisis EDX de los hidrogeles AAm/PAAc después de haber estado sumergidos en el agua residual industrial.

Metales	Promedio (% masa)				
	AAm 100/0	AAm/PAAc 90/10	AAm/PAAc 80/20	AAm/PAAc 70/30	AAm/PAAc 60/40
Na^{+}	5,68	6,27	1,65	8,35	10,37
Ni^{2+}	ND	2,27	2,89	1,50	0,51
Mg^{2+}	3,44	ND	1,61	1,89	4,84
P^{5+}	1,42	1,11	1,05	0,37	1,97
Ca^{2+}	1,14	6,76	11,29	3,65	2,63
Fe^{2+}	0,36	1,67	1,69	1,04	0,30

ND: no detectado

Tabla 28. Análisis EDX de los hidrogeles AAm/PHB después de haber estado sumergidos en el agua residual industrial.

Metales	Promedio (% masa)	
	AAm 100/0	AAm/PHB 90/10
Na ⁺	5,68	4,73
Ni ²⁺	ND	2,01
Mg ²⁺	3,44	2,32
P ⁵⁺	1,42	0,85
Ca ²⁺	1,14	2,63
Fe ²⁺	0,36	2,57

ND: no detectado.

Respecto a los hidrogeles que se sumergieron en diferentes sales, los análisis EDX-MEB evidenciaron la efectiva absorción de magnesio y de cobre, para los hidrogeles IPN de AAm/PAAc y de AAm/PHB corroborando los análisis obtenidos en el ICP-OES (Tabla 29).

Se pudo apreciar de los resultados MEB-EDX obtenidos para las sales una afinidad selectiva de los mismos, favoreciéndose la absorción de los iones de Mg²⁺ cuando se evaluó el IPN de PAAc, mientras que con el biopolímero PHB la absorción de cobre fue más alta.

Tabla 29. Análisis EDX de los hidrogeles AAm/PAAc y AAm/PHB después de haber estado sumergidos en soluciones de sulfato de magnesio y de sulfato de cobre.

Metales	Promedio (% masa)		
	AAm100/0	AAm/PAAc 80/20	AAm/PHB 80/20
Mg ²⁺	ND	6,75	2,80
Cu ²⁺	AAm100/0	AAm/PAAc 90/10	AAm/PHB 90/10
	0,92	2,20	5,36

ND: no detectado.

Análisis FT-IR

Como se ha venido mencionando la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) permite observar las bandas vibracionales de la muestra que se desea caracterizar y en este sentido se analizaron los desplazamientos de los grupos carboxílicos (COOH) para tratar de corroborar la posible formación de los complejos del metal con los enlaces C=O de los hidrogeles.

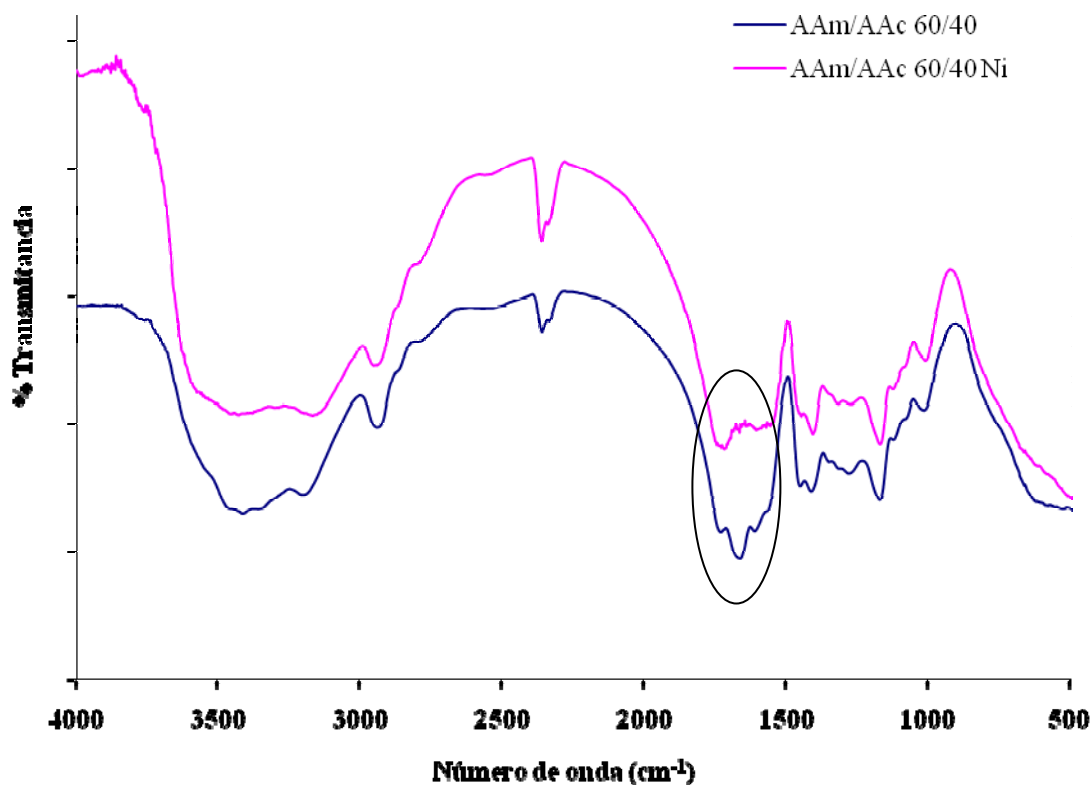


Figura 73. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/AAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Ni^{2+} .

En la Figura 73, se puede observar el espectro FTIR del hidrogel obtenido a partir de AAm/AAc 60/40. En la Tabla 30 se presentan las frecuencias que se desplazaron en el hidrogel después de haber estado sumergido en la sal de níquel. Así se destacan a 3398 cm^{-1} la banda de vibración de estiramiento de enlace O-H, la banda a 3183 cm^{-1} característica de una vibración de estiramiento del enlace N-H y la

absorción a 1650 cm^{-1} correspondiente a la banda de estiramiento del grupo carbonilo C=O.

Como puede apreciarse en la Tabla 30 los desplazamientos detectados son altamente significativos (entre 38 y 57 cm^{-1}) ya que superan con creces los 2 cm^{-1} , que es la resolución a la que se tomaron los barridos.

Tabla 30. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel AAm/AAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de níquel.

Muestras	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Hidrogel	Estiramiento	O-H	3398
AAm/AAc	Estiramiento	N-H	3183
60/40	Estiramiento	C=O	1650
Hidrogel	Estiramiento	O-H	3436
AAm/AAc	Estiramiento	N-H	3145
60/40 Ni^{2+}	Estiramiento	C=O	1707

Después de haber estado sumergidos en la sal de magnesio el espectro FTIR del hidrogel AAm/AAc 60/40 (Figura 74) arrojó un desplazamiento significativo sólo para la banda de 3447 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace O-H, mientras que la banda a 3225 cm^{-1} de la vibración de estiramiento del enlace N-H arrojó un ligero desplazamiento (5 cm^{-1}), mientras que la banda de estiramiento del grupo carbonilo C=O a 1682 cm^{-1} no arrojó desplazamientos (Tabla 31).

La misma tendencia se observó para los espectros FT-IR del semi-IPN obtenido a partir de acrilamida y poli(ácido acrílico) en una relación AAm/PAAc 60/40 (Figura 75) después de haber estado sumergido en la sal de níquel (Tabla 32).

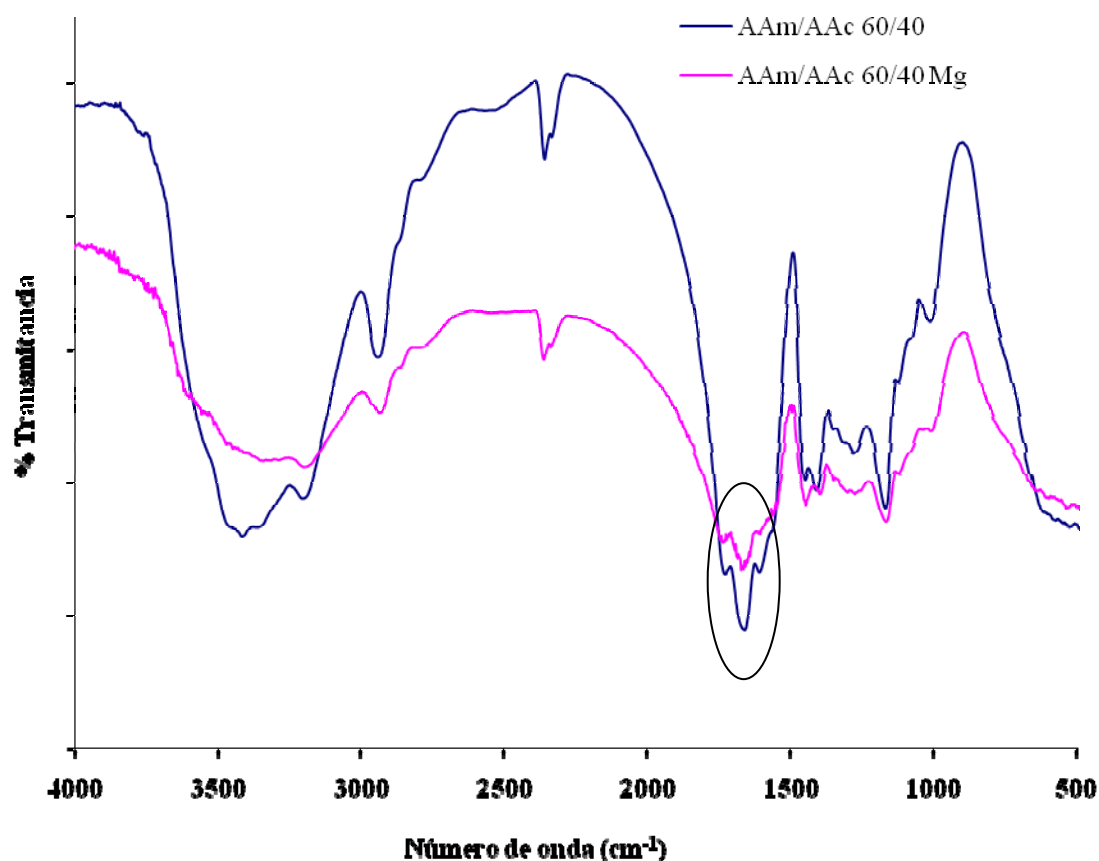


Figura 74. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/AAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Mg^{2+} .

Tabla 31. Principales bandas de absorción FT- IR del hidrogel AAm/AAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de magnesio.

Muestras	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Hidrogel	Estiramiento	O-H	3447
AAm/AAc	Estiramiento	N-H	3225
60/40	Estiramiento	C=O	1682
Hidrogel	Estiramiento	O-H	3393
AAm/AAc	Estiramiento	N-H	3220
60/40 Mg^{2+}	Estiramiento	C=O	1682

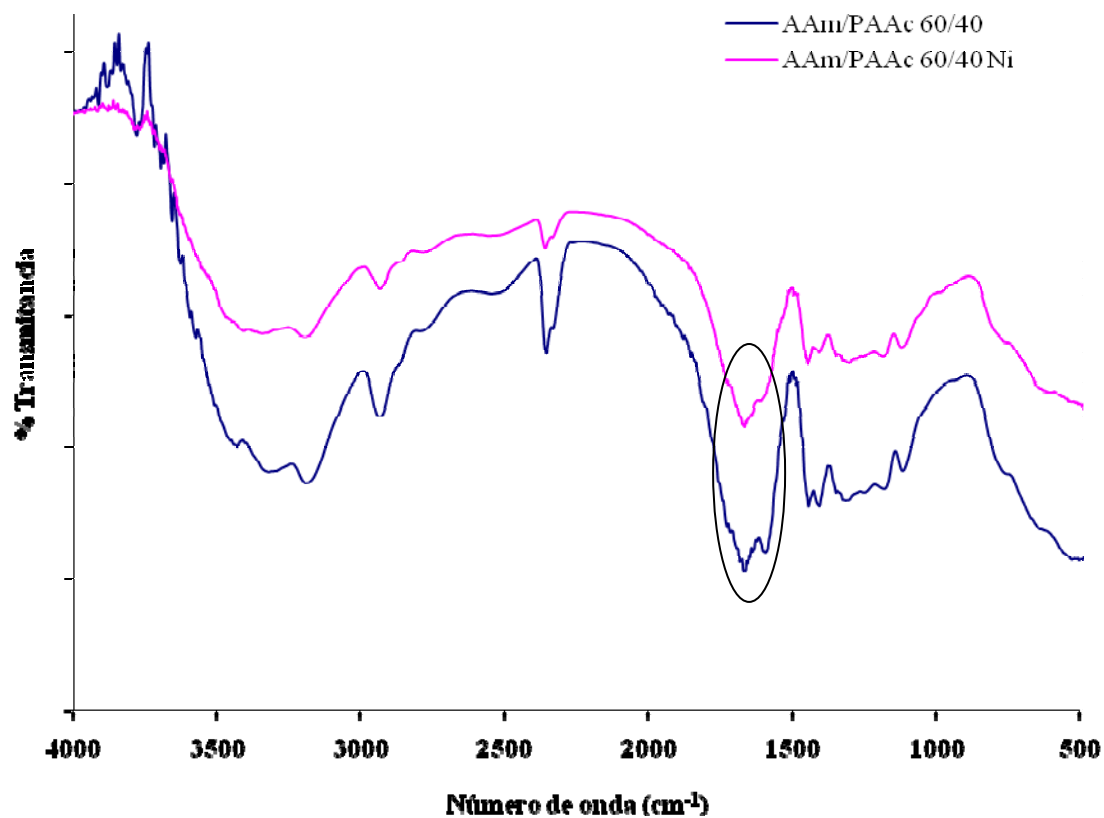


Figura 75. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PAAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Ni^{2+} .

Tabla 32. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PAAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de níquel.

Muestras	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3363
AAm/PAAc	Estiramiento	N-H	3216
60/40	Estiramiento	C=O	1676
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3428
AAm/PAAc	Estiramiento	N-H	3224
60/40 Ni^{2+}	Estiramiento	C=O	1675

A diferencia del hidrogel copolímero análogo AAm/AAc 60/40 (Tabla 30) la banda del grupo C=O no presentó desplazamiento evidenciando el impedimento estérico en los INP, referido anteriormente, que dificulta la formación de las interacciones con los iones. No obstante, los espectros de los hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc 60/40 (Figura 76) después de haber estado sumergido en la sal de magnesio si arrojó desplazamientos importantes en la banda de los enlaces C=O y O-H (Tabla 33). Pudiéndose apreciar además en los espectros obtenidos un cambio importante en la forma de la banda del C=O.

Tabla 33. Principales bandas de absorción FT- IR del hidrogel semi-IPN AAm/PAAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de magnesio.

Muestras	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3357
AAm/PAAc	Estiramiento	N-H	3215
60/40	Estiramiento	C=O	1676
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3473
AAm/PAAc	Estiramiento	N-H	3215
60/40 Mg ²⁺	Estiramiento	C=O	1684

Por otra parte, los espectros infrarrojos del hidrogel semi-IPN obtenido a partir de acrilamida y poli(3-hidroxibutirato) en una relación AAm/PHB 80/20 (Figura 77) arrojaron desplazamientos significativos sólo para la banda del enlace O-H (Tabla 34), después de haber estado en contacto con los iones de Cu²⁺.

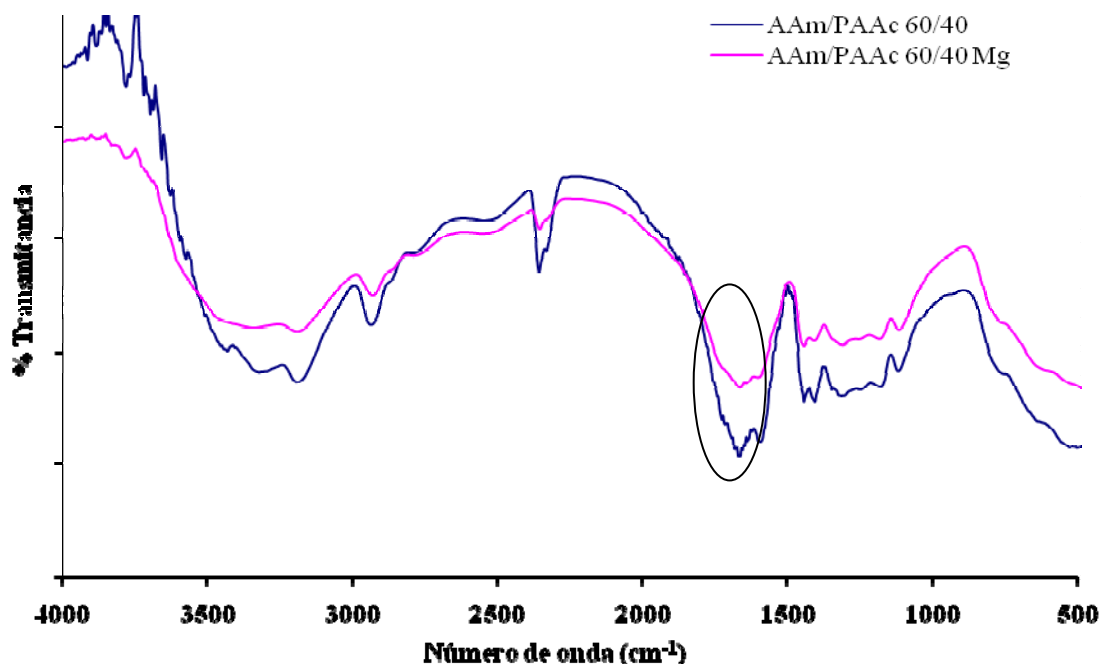


Figura 76. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PAAc 60/40 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Mg^{2+} .

No obstante, en la Figura 78, se muestran los espectros infrarrojo del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 después de haber estado sumergido en la sal de magnesio. Los espectros obtenidos reflejaron cambios en las bandas correspondiente al estiramiento del enlace O-H (a 3457 cm^{-1}) y en la banda a 1676 cm^{-1} que corresponde a la vibración del estiramiento del grupo carbonilo C=O (Tabla 35).

Por último, en la Figura 79 se muestra el espectro infrarrojo del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Ni^{2+} . Aunque se observaron bandas muy similares en forma e intensidad antes y después de haber absorbido el metal; en la Tabla 36 se resumen las bandas de absorción característica, donde se evidencia que si hubo desplazamiento significativos.

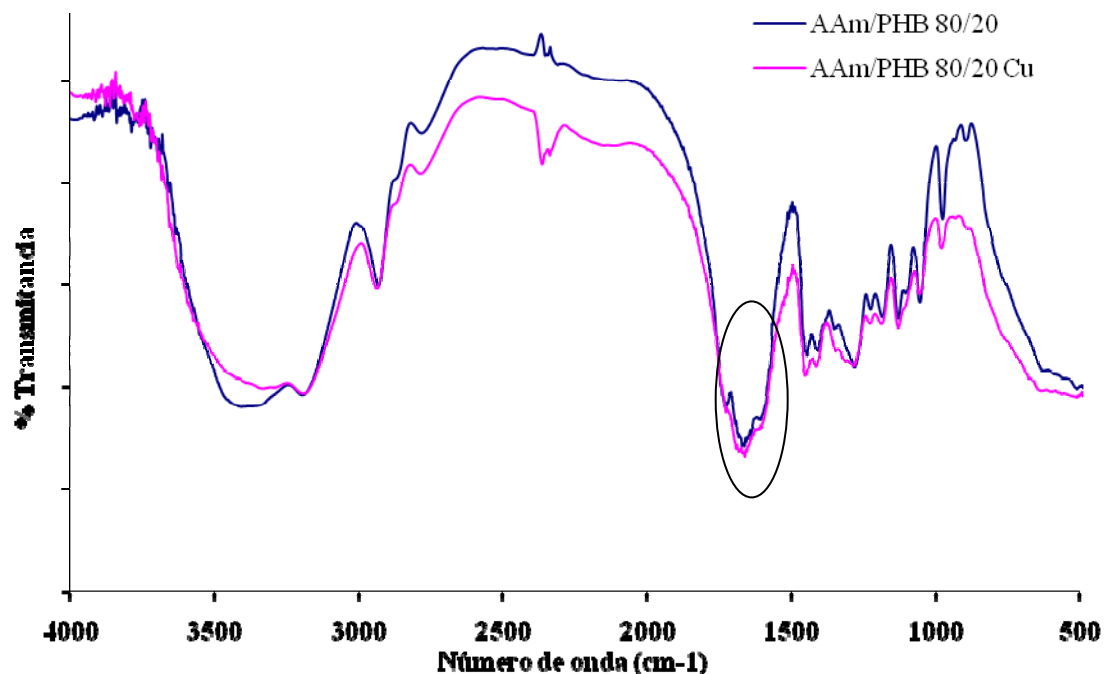


Figura 77. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de cobre.

Tabla 34. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de cobre.

Muestras	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm ⁻¹)
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3455
AAm/PHB	Estiramiento	N-H	3222
80/20	Estiramiento	C=O	1692
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3442
AAm/PHB	Estiramiento	N-H	3227
80/20 Cu ²⁺	Estiramiento	C=O	1695

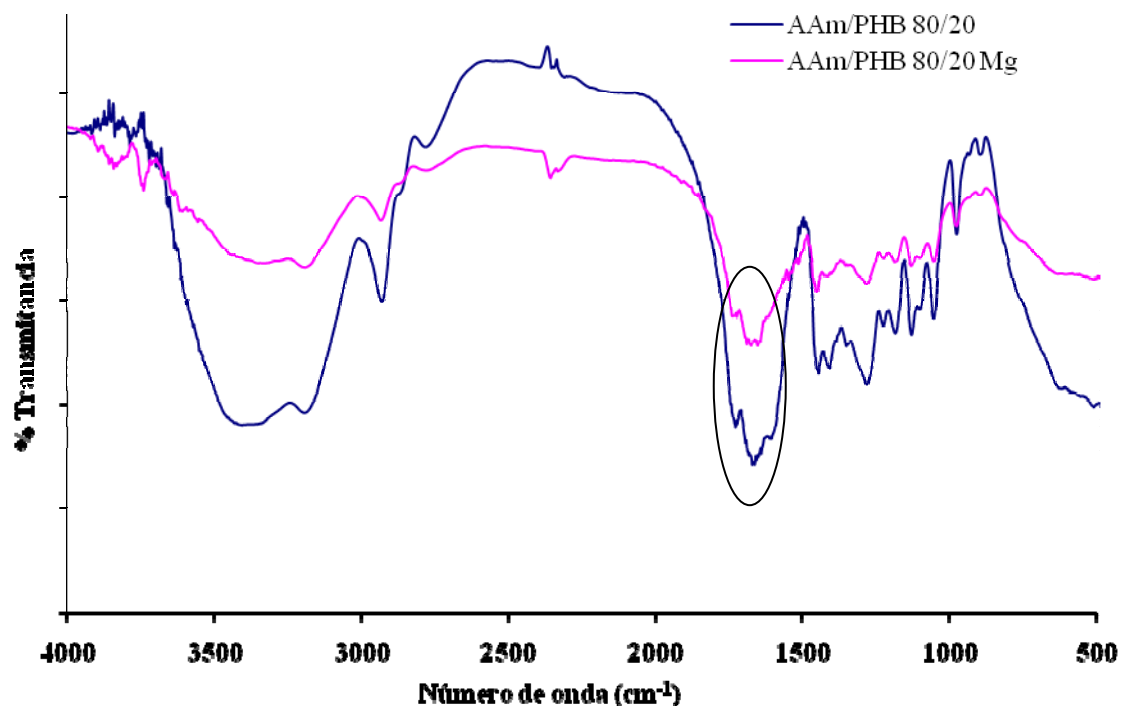


Figura 78. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Mg^{2+} .

Tabla 35. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de magnesio.

Muestras	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3457
AAm/PHB	Estiramiento	N-H	3224
80/20	Estiramiento	C=O	1676
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3387
AAm/PHB	Estiramiento	N-H	3223
80/20 Mg^{2+}	Estiramiento	C=O	1692

En resumen, los desplazamientos de las bandas correspondientes a los enlaces C=O, O-H y N-H detectado, evidencian que la vibración de los mismos se perturban

al estar en contacto con los iones estudiados, lo que indica la presencia efectiva de complejos y otras interacciones secundarias de los hidrogeles con los metales.

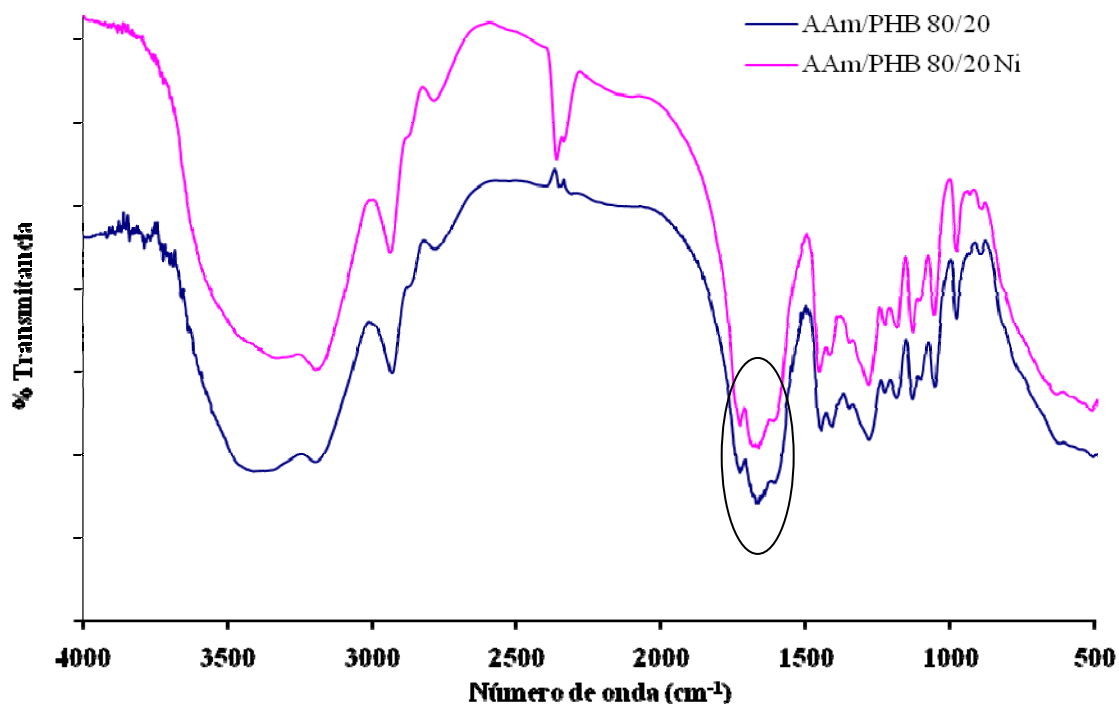


Figura 79. Comparación del espectro FT-IR del hidrogel AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de Ni^{2+} .

Tabla 36. Principales bandas de absorción FT-IR del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 antes y después de haber estado sumergido en la sal de níquel.

Muestras	Vibración	Enlace	Frecuencia de las bandas (cm^{-1})
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3452
AAm/PHB	Estiramiento	N-H	3227
80/20	Estiramiento	C=O	1686
Hidrogel semi-IPN	Estiramiento	O-H	3387
AAm/PHB	Estiramiento	N-H	3215
80/20 Ni^{2+}	Estiramiento	C=O	1695

Análisis morfológico de los hidrogeles

La fracción de volumen de agua en un hidrogel, determina la absorción y la difusión de solutos a través del mismo. El tamaño medio del poro, la distribución dimensional del poro, y las interconexiones del poro son factores importantes en la matriz del hidrogel que son a menudo difíciles de cuantificar. Estos factores, son altamente influenciados por la composición y la densidad de reticulación de la red del polímero del hidrogel (Hoffman, 2002).

En la Figura 80 se muestran las micrografías MEB obtenidas para el hidrogel de poli(acrilamida) con 1% de agente entrecruzante, se observa que el hidrogel presenta una estructura tridimensional porosa con diferentes dimensiones que van desde 180 nm a 1810 nm (Figura 81).

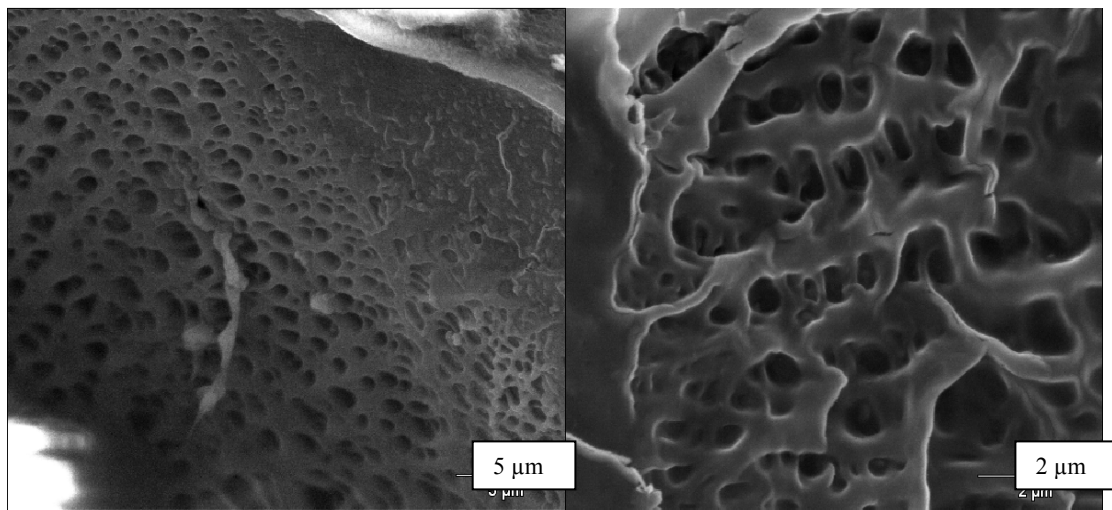


Figura 80. Micrografías MEB del hidrogel de AAm 100/0 con 1% de agente entrecruzante.

En la Figura 82 se muestran las micrografías MEB obtenidas para el hidrogel obtenido a partir de AAm/AAc 90/10 con 1% de agente entrecruzante, se observa también una estructura tridimensional porosa con diferentes huecos más grandes que van desde 14100 nm a 121200 nm (Figura 83), que conforma la malla del hidrogel.

Además se puede apreciar que estos poros están interconectados lo que permite una mayor capilaridad que facilita la absorción de una mayor cantidad de líquido.

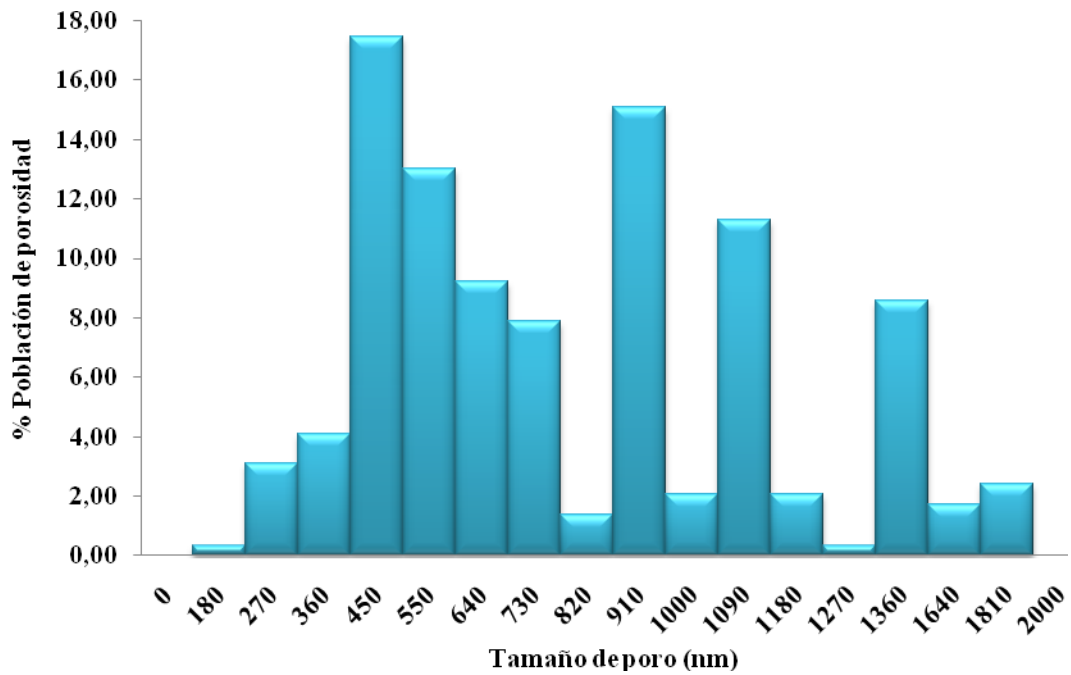


Figura 81. Histograma del hidrogel de AAm 100/0.

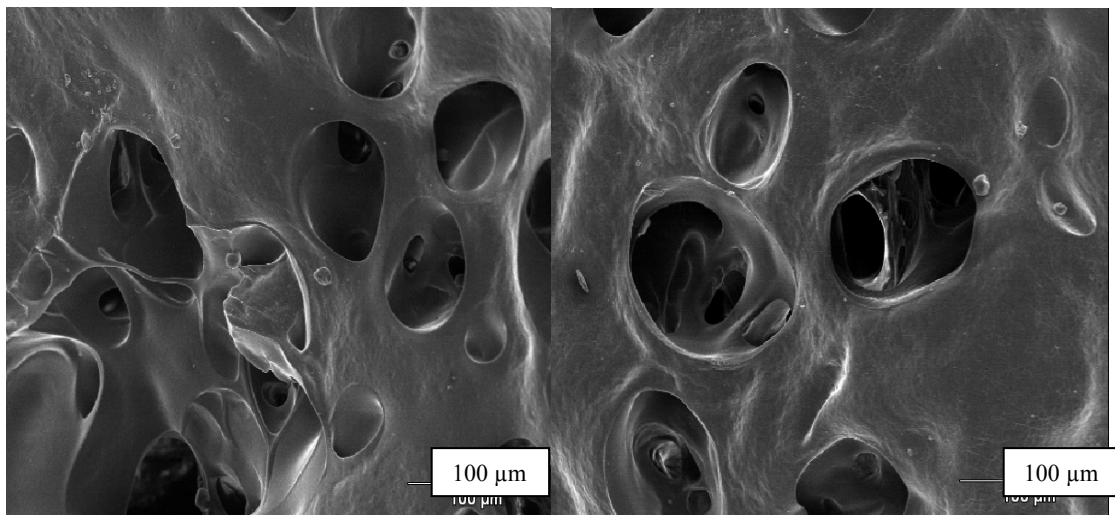


Figura 82. Micrografía MEB del hidrogel de AAm/Ac 90/10 con 1% de agente entrecruzante.

Por último, se puede apreciar en la Figura 84 las micrografías MEB obtenidas para el hidrogel semi-IPN obtenido a partir de AAm/PHB 90/10 con 1% de agente entrecruzante, se observa también una red tridimensional porosa con diferentes dimensiones que van desde 230 nm a 2730 nm (Figura 85).

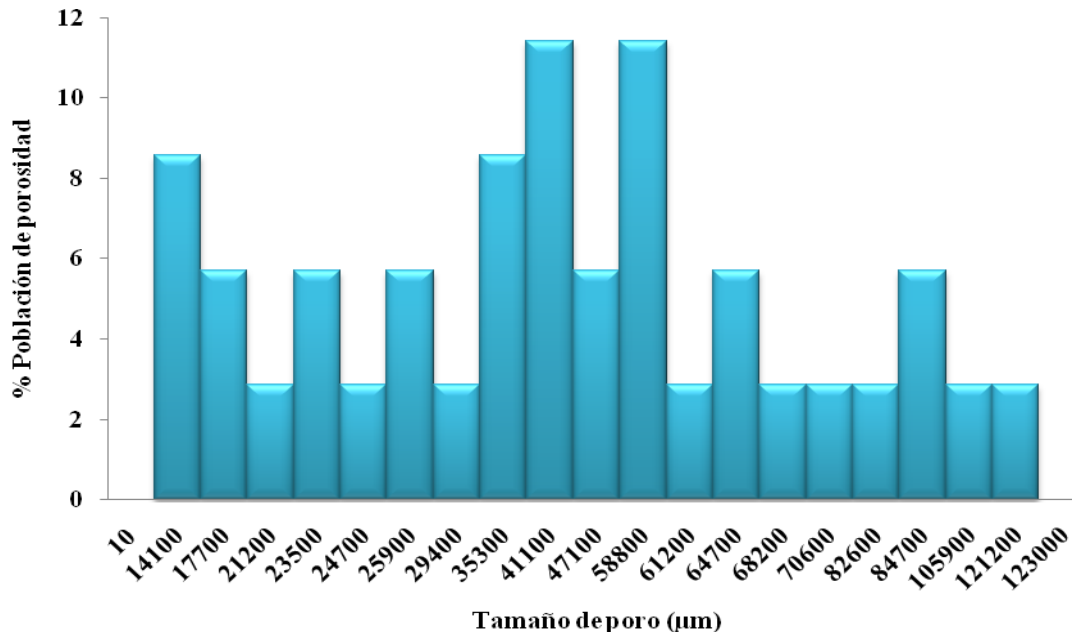


Figura 83. Histograma del hidrogel AAm/Ac 90/10.

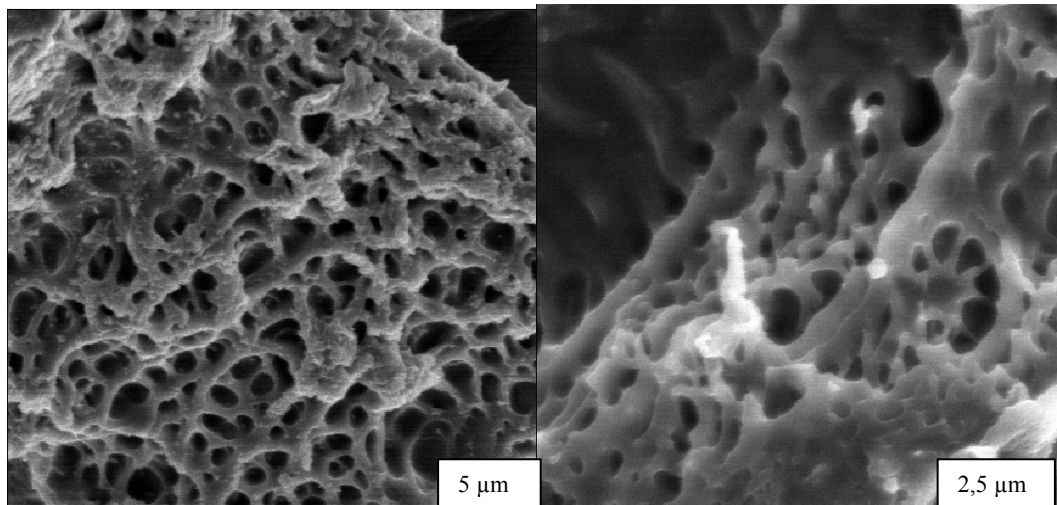


Figura 84. Micrografía MEB del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10 con 1% de agente entrecruzante.

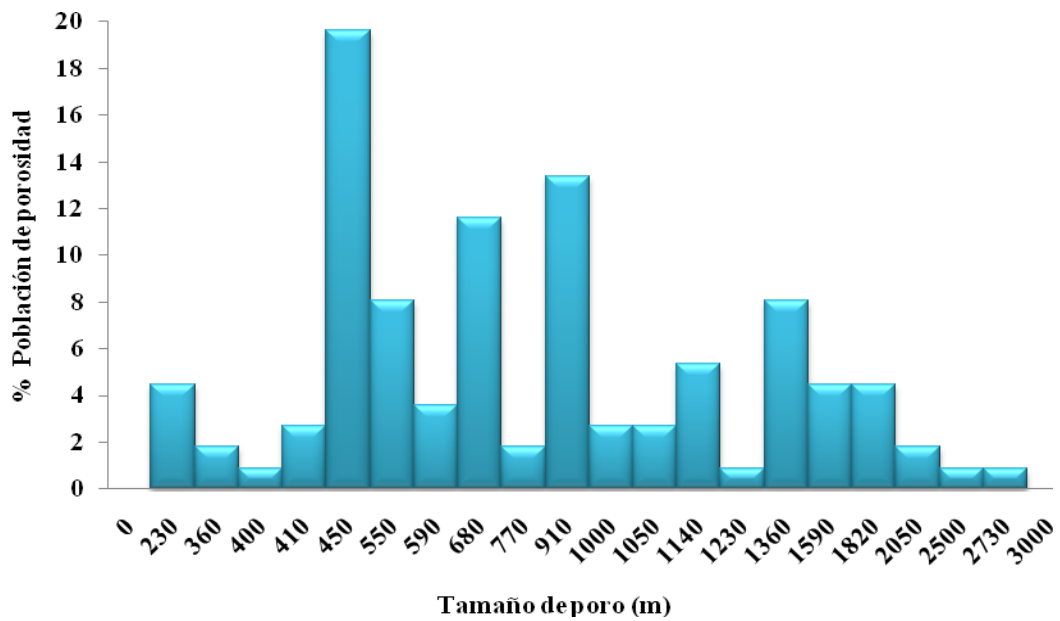


Figura 85. Histograma del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10.

Tamaños análogos a los de estos hidrogeles han sido reportados para hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) (desde 1000 hasta 2000 nm) (Matzelle *et al.*, 2008), como se observa en la Figura 86.

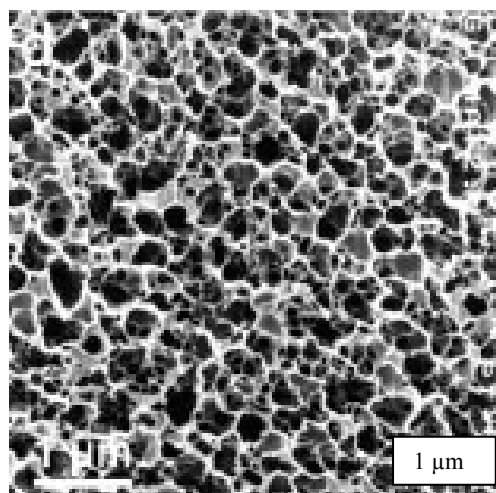


Figura 86. Micrografía del hidrogel de poli(N-isopropilacrilamida) (Matzelle *et al.*, 2008).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja demostraron que se sintetizaron eficientemente hidrogeles copolímeros de AAm/AAc (100/0, 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40) y hidrogeles semi-IPN de AAm/PAAc (90/10, 80/20, 70/30 y 60/40) y de AAm/PHB (90/10, 80/20, 70/30) utilizando como agente entrecruzante el N,N´metilenbisacrilamida y como iniciador persulfato de amonio.

El grado de hidratación en los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) y de acrilamida con los polímeros poli(ácido acrílico) y poli(3-hidroxitirato) se incrementó al aumentar el contenido del monómero ácido o del polímero (PAAc o PHB) en la alimentación.

Los parámetros cinéticos determinados a los diferentes hidrogeles en agua destilada indicaron que estos siguen la cinética de difusión propuesta por Schott de segundo orden, lográndose determinar k y W_{∞} .

El estudio de absorción de las diferentes sales indicó que el hidrogel poli(acrilamida-co-ácido acrílico) tuvo una alta absorción selectiva de los metales Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+} en comparación con los hidrogeles semi-IPN. Además el hidrogel semi-IPN de acrilamida con poli(3-hidroxitirato) obtuvo una mayor absorción de los iones de Cu^{2+} .

Los análisis obtenidos en el agua residual de la empresa Toyota indicó la presencia de diferentes iones metálicos: Fe, Ni, Mn, Mg, Ca, Na y P.

Los hidrogeles semi-IPN sintetizados a partir de las proporciones AAm/PHB 90/10 y 80/20 redujeron por debajo del límite de detección la concentración inicial de

Na, P y Ca del agua residual en comparación con los demás hidrogeles.

Los resultados de las micrografías realizadas en el MEB evidenciaron la morfología porosa de los hidrogeles y que los copolímeros de AAm/AAc poseen poros de tamaño más grande en comparación con los hidrogeles semi-IPN AAm/PHB.

Todos los resultados obtenidos del análisis EDX-MEB evidenciaron la presencia de los iones de sales Cu, Mg y de los iones de las aguas residuales Fe, Ni, Mg, Ca, Na, P en los hidrogeles semi-IPN secos (xerogeles) de AAm/PAAc y AAm/PHB.

BIBLIOGRAFÍA

Barakat, M. y Sahiner, S. 2008. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueous environment. *Journal of Environmental Management*, 88: 955–961.

Bejarano, L. 2007. Síntesis y estudio de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) como potenciales remediadores en contaminantes metálicos en aguas residuales. Tesis de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Bejarano, L.; Rojas, B.; Prin, J.; Mohsin, M.; García, A.; Mostue, M.; Rojas, L.; Ramírez, M. y Katime, I. 2008. Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli(ácido acrílico) y ácido maleico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9: 307-312.

Bucarito, J. 2009. Evaluación de la capacidad de los hidrogeles de poli(acrilamida) para absorber metales de agua intersticial de los sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, estado sucre, Venezuela. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Díaz, E.; Velasco, C.; Pérez, F.; Ramírez, C.; Ibarreta, L. 2007. Utilización de adsorbentes basados en Quitosano y Alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} . *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8: 20-37.

Dilek, S.; Duran, S. y Torun, M. 2008. Removal of cationic dyes by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels in aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry*, 77: 447–452.

Mendizábal, E.; Lara, J.; Guitrón, O.; Salazar, G. y Issa Katime. 2007. Síntesis de dietanolamida laúrica mediante el desplazamiento del equilibrio empleando hidrogeles de poli(acrilamida). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7:54-63.

Escobar, J.; Agüero, L.; Zaldivar, D.; y Ramírez, E. 2000. Estudio de hinchamiento “*in vitro*” y evaluación preliminar de biocompatibilidad de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido metacrílico). *Biomecánica*, 8: 54-57.

Escobar, J.; García, D.; Valerino, A.; Zaldivar, D.; Hernáez, E. y Issa Katime. 2003. Influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli-(n-isopropilacrilamida-co N,N'-dimetilacrilamida). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4: 1-13.

Ekici, S.; Iskver, Y. y Saraydın, D. 2006. Poly(acrylamide-sepiolite) composite hydrogels: Preparation, swelling and dye adsorption properties. *Polymer*, 57: 231-241.

Frisch, K.; Klempner, D. y Frisch, H. 1985. Two and three component interpenetrating polymer networks. *Polymer Engineers and Science*, 25(8): 488.

García, D.; Escobar, J.; Bocourt, M.; Bada, N.; Zaldivar, D. y Katime, I. 2003. Influencia del agente entrecruzante y la composición de hidrogeles de poli(ácido itacónico-co-ácido metacrílico). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4: 93-105.

Gómez, M.; Rivera, J.; Mendoza, A.; Robledo, J.; Díaz, N. y Terres, E. 2007. Degradación térmica y enzimática de redes poliméricas interpenetradas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8: 363-373.

Hoare, T. y Kohane, D. 2008. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer*, 49: 1993-2007.

Jun, L.; Xu, L.; Xiping, N.; Xin, W.; Hongzhe, L. y Kam, L. 2006. Self-assembled supramolecular hydrogels formed by biodegradable PEO-PHB-PEO triblock copolymers and α -cyclodextrin for controlled drug delivery. *Biomaterials*, 27: 4132-4140.

Karadag, E.; Uzum, B.; Saraydın, D. y Guven, O., 2006. Swelling characterization of g-radiation induced CAMA hydrogels in urea solutions. *Polymer*, 27:576-584.

Katime, I. 2001. Hidrogeles inteligentes. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, volumen 2(3).

Katime, I. y Rodríguez, E. 2001. Absorption of metal ions and swelling properties of poly(acrylic acid-co-itaconic acid) hydrogels. *Journal Macromolecules Science Pure Applied Chemical*, A38 (5&6): 543-558.

Lárez, C.; Urbina, C.; López, P.; Perdomo, G.; Pérez, M.; Ledezma, J.; Martínez, Y. y Hidalgo, B. 2004. *Polímeros y otros materiales: conceptos básicos y aplicaciones*. Escuela Internacional de Polímeros. Venezuela.

Lenz, R. Y Marchessault, R. 2005. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules*, 6: 1-8.

Lichen, Y.; Likun, F.; Fuying, C.; Tang, C. y Chunhua, Y. 2007. Superporous hydrogels containing poly(acrylic acid co-acrylamide)/O-carboxymethyl chitosan interpenetrating polymer networks. *Biomaterials*, 28: 1258-1266.

Matzelle, T. y Reichelt, R. 2008. Review: hydro-, micro- and nanogels studied by complementary measurements based on sem and sfm. *Acta Microscopica*, 17: 45-61.

Mohan, Y.; Murthy, P. y Raju, K. 2005. Synthesis and swelling behaviour of interpenetrating network polymers of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylamide-co-potassium methacrylate). *Designed Monomers and Polymers*, 8:187-202.

McMurry, J. 2004. *Química orgánica*. Sexta edición. Thomson. México.

Pine, S.; Hedrickson, J.; Cram, D. y Hammond, G. 1994. *Química orgánica*. Cuarta edición. McGraw-Hill. México.

Povolo, F.; Hermida, E.; Miyazaki, S. y Quagliano, J. 2000. Tracción en películas de polímeros biodegradables. *Jornadas SAM 2000-IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, 1:1107-1112.

Rojas, B.; Manosalva, J.; Liendo, G.; Nonato, R. y Rossell, C. 2000. Caracterización a partir de la microscopía óptica de luz polarizada, las propiedades térmicas y la espectroscopía del termoplástico biodegradable poli(hidroxibutirato). *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 20: 47-53.

Rojas, B.; Prin, J.; Ramírez, M.; García, A.; Arenas F.; Bejarano, L.; Aguilera, R. y Katime, I. 2008. Síntesis y caracterización de hidrogeles copoliméricos obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico y ácido acrílico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9:158-163.

Rojas, B.; Ramírez M.; Aguilera, R.; García, A.; Prin, J.; Lias, J.; Torres, C. y Katime, I. 2007. Hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico, ácido acrílico y monoitaconato de octilo: síntesis, capacidad absorbente y variaciones de pH en soluciones de sulfato de cobre. *Revista Técnica Ingeniería Universidad Zulia*, 30: 1-21.

Rojas, B.; Aguilera, R.; Prin, J.; Cequea, H.; Cumana, J.; Rosales, E y Ramírez, M. 2004. Estudio de la germinación de semillas de tomate en suelos áridos extraídos de la Península de Araya (Venezuela) al utilizar polímeros de tipo hidrogeles. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5: 17-27.

Rojas, B.; Ramírez, M.; Prin, J.; Torres, C.; Bejarano, L.; Villarroel, H.; Rojas, L.; Murillo M. y Katime I. 2008. Estudios en copolímeros de redes expandibles (hidrogeles) obtenidos a partir de acrilamida y su potencial aplicación como

remediadores de aguas residuales industriales. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 28: 3-72.

Sánchez, A.; Sibaja, M.; Baudrit, J.; Rojas, M. 2007. Utilización de soportes de hidrogel de quitosano obtenidos a partir de desechos del camarón langostino (pleuroncodes planipes) para el crecimiento “in vitro” de fibroblastos humanos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8: 241-267.

Schott, H. 1992. Kinetics of swelling of polymers and their gels. *Journal Pharmacy Science*, 81: 467-470.

Vásquez, J.; Parada, L.; Rosales, C.; Sasia, P.; López, F.; Láres, C.; Katime, I.; Urbina, C.; Prin, J.; y Hernández, G. 2004. Polímeros: características, propiedades y nuevas aplicaciones. Escuela Internacional de Polímeros. Venezuela.

Yetimog, E.; Kahraman, M.; Ercan, O.; Akdemir, Z. y Kayaman, N. 2007. N-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals. *Reactive & Functional Polymers*, 67: 451-460.

Zulaga, F.; Valderruten, N. y Muñoz, F. 2006. Síntesis y estudio de hidrogeles de acrilamida metacrílico y su aplicación en la liberación de fármacos. *El hombre y la maquina*, 27: 100-107.

Zhao, Y.; Kang, J. y Tan, T. 2006. Salt-, pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid). *Polymer*, 47: 7702-7710.

APÉNDICES

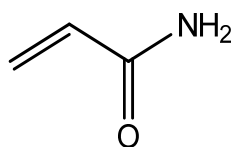
APÉNDICE A

Descripción completa de los materiales utilizados en la síntesis

Monómeros

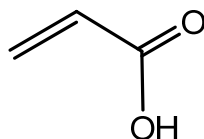
Acrilamida (AAm), Promega, 99% de pureza

M= 71,08 g.mol⁻¹



Ácido acrílico (AAc), Merck, 98 % de pureza

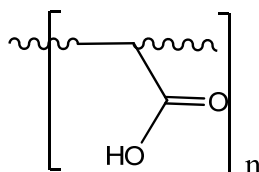
d=1,051g.ml⁻¹



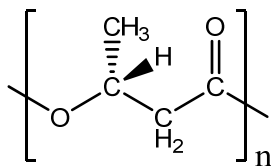
Polímeros

Poli(ácido acrílico) (PAAc), Aldrich Chemical, 99 % de pureza.

d=1,150 g.ml⁻¹



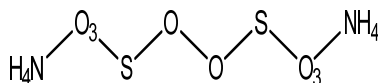
Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB)



Iniciador

Persulfato de amonio (PSA), Riedel de Haën, 98 % de pureza.

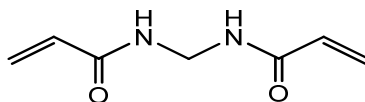
M= 228,20 g.mol⁻¹



Agente entrecruzante

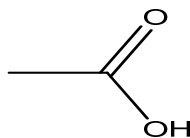
N,N-metilenbisacrilamida (MBAAm), Riedel de Haën, 98 % de pureza.

M= 154,17 g.mol⁻¹



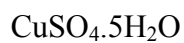
Solvente para el PHB

Ácido acético (Ac), Riedel de Haën, 99,8 % de pureza.

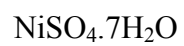


Sales

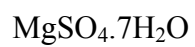
Sulfato de cobre pentahidratado, Industrias Químicas del Ebro, S.A (IQE), 98,5% de pureza.



Sulfato de níquel heptahidratado, Riedel de Haën, 99,9 % de pureza.



Sulfato de magnesio heptahidratado, Riedel de Haën, 99,5% de pureza



APÉNDICE B

Cálculos del grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua destilada

Para determinar el grado de hinchamiento se utilizó la siguiente ecuación:

$$H (\%) = \left(\frac{m - m_0}{m_0} \right) \times 100$$

donde m es la masa del hidrogel a un tiempo t y m_0 es la masa del hidrogel seco (xerogel).

Para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) 90/10 con 1% de agente entrecruzante se tiene

$$m_0 = 0,1000 \text{ g}$$

$$m (\text{a los } 5760 \text{ minutos de hinchamiento}) = 2,0144 \text{ g}$$

$$H(\%) = \frac{2,0144 - 0,1000}{0,1000} \times 100$$

$$H = 1914,4\%$$

De la misma forma se procedió con los demás tiempos para todos los hidrogeles en agua destilada y agua de Toyota.

Tabla B1. Porcentaje de hidratación de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) y su masa (g) a diferentes tiempos en agua destilada (se realizó por triplicado).

t(min)	masa₁	masa₂	masa₃	%H₁	%H₂	%H₃
0	0,1	0,1004	0,1007	0,00	0,00	0,00
10	0,2165	0,2145	0,2185	116,50	113,65	116,98
20	0,2278	0,2291	0,2217	127,80	128,19	120,16
30	0,26	0,2688	0,2604	160,00	167,73	158,59
40	0,2928	0,2918	0,2918	192,80	190,64	189,77
50	0,3221	0,3345	0,3315	222,10	233,17	229,20
60	0,3564	0,3533	0,3518	256,40	251,89	249,35
90	0,4233	0,4211	0,4215	323,30	319,42	318,57
120	0,5076	0,5077	0,5088	407,60	405,68	405,26
150	0,5658	0,5714	0,5618	465,80	469,12	457,89
180	0,629	0,6332	0,6244	529,00	530,68	520,06
240	0,7404	0,7423	0,741	640,40	639,34	635,85
300	0,8425	0,8412	0,8444	742,50	737,85	738,53
360	0,9188	0,9144	0,9157	818,80	810,76	809,33
420	0,9963	0,9978	0,9967	896,30	893,82	889,77
480	1,0619	1,0655	1,0717	961,90	961,25	964,25
1440	1,785	1,788	1,7889	1685,00	1680,88	1676,46
2880	1,8817	1,8822	1,881	1781,70	1774,70	1767,92
4320	1,9928	1,9917	1,9943	1892,80	1883,76	1880,44
5760	2,0144	2,0213	2,0288	1914,40	1913,25	1914,70

Tabla B2. Porcentaje de hidratación de los hidrogeles semi-IPN de poli(acrilamida) con poli(ácido acrílico) y su masa (g) a diferentes tiempos en agua destilada (se realizó por triplicado).

t(min)	masa₁	masa₂	masa₃	%H₁	%H₂	%H₃
0	0,1008	0,1007	0,1003	0,00	0,00	0,00
10	0,205	0,2038	0,2026	103,37	102,38	101,99
20	0,2512	0,2574	0,2566	149,21	155,61	155,83
30	0,3077	0,3026	0,309	205,26	200,50	208,08
40	0,3578	0,3541	0,3507	254,96	251,64	249,65
50	0,4095	0,4147	0,4185	306,25	311,82	317,25
60	0,4442	0,4411	0,4424	340,67	338,03	341,08
90	0,5724	0,5741	0,57	467,86	470,11	468,30
120	0,634	0,6314	0,6358	528,97	527,01	533,90
150	0,7062	0,7053	0,695	600,60	600,40	592,92
180	0,7637	0,7637	0,7633	657,64	658,39	661,02
240	0,8254	0,8271	0,8212	718,85	721,35	718,74
300	0,9146	0,9118	0,9155	807,34	805,46	812,76
360	1,0371	1,0308	1,0367	928,87	923,63	933,60
420	1,0602	1,0545	1,0511	951,79	947,17	947,96
480	1,1258	1,121	1,1269	1016,87	1013,21	1023,53
1440	1,298	1,2851	1,2812	1187,70	1176,17	1177,37
2880	1,3254	1,3252	1,3217	1214,88	1215,99	1217,75
4320	1,4841	1,4823	1,4872	1372,32	1372,00	1382,75
5760	1,5221	1,5223	1,5212	1410,02	1411,72	1416,65

Tabla B3. Porcentaje de hidratación de los hidrogeles semi-IPN de poli(acrilamida) con poli(3-hidroxibutirato) y su masa (g) a diferentes tiempos en agua destilada (se realizó por triplicado).

t(min)	masa₁	masa₂	masa₃	%H₁	%H₂	%H₃
0	0,1009	0,1006	0,101	0,00	0,00	0,00
10	0,1681	0,1677	0,1736	66,60	66,70	71,88
20	0,2016	0,2027	0,211	99,80	101,49	108,91
30	0,23	0,2392	0,2404	127,95	137,77	138,02
40	0,2526	0,2534	0,2563	150,35	151,89	153,76
50	0,2766	0,2751	0,2798	174,13	173,46	177,03
60	0,2931	0,2943	0,2909	190,49	192,54	188,02
90	0,3469	0,3484	0,3485	243,81	246,32	245,05
120	0,3927	0,3998	0,3904	289,20	297,42	286,53
150	0,4406	0,4515	0,453	336,67	348,81	348,51
180	0,4819	0,4883	0,4866	377,60	385,39	381,78
240	0,5636	0,5638	0,5696	458,57	460,44	463,96
300	0,6348	0,6387	0,6323	529,14	534,89	526,04
360	0,7131	0,7183	0,7131	606,74	614,02	606,04
420	0,7322	0,7372	0,7313	625,67	632,80	624,06
480	0,8006	0,809	0,8046	693,46	704,17	696,63
1440	1,2249	1,225	1,2241	1113,97	1117,69	1111,98
2880	1,6623	1,665	1,6652	1547,47	1555,07	1548,71
4320	1,746	1,7414	1,7468	1630,43	1631,01	1629,50
5760	1,7829	1,7818	1,7884	1667,00	1671,17	1670,69

APÉNDICE C

Además se determino el promedio del porcentaje de hidratación estas tres masas de los hidrogeles de la siguiente manera:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{n}$$

Para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) 90/10 con 1% de agente entrecruzante se tiene

$$\%H_1=116,50$$

$$\%H_2=113,62$$

$$\%H_3=116,98$$

$$\bar{X} = \frac{(116,50+113,62+116,98)\%}{3} = 115,71\%$$

Posteriormente se determino la desviación estándar (SD) de las tres muestras de la siguiente manera:

$$\sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) 90/10 con 1% de agente entrecruzante se tiene

$$s = \sqrt{\frac{(116,50 - 115,71)^2 + (113,65 - 115,71)^2 + (116,98 - 115,71)^2}{3 - 1}} = 1,80$$

De la misma forma se procedió con los demás hidrogeles.

Tabla C1. Desviación estándar de las isothermas de hidratación de los hidrogeles de AAm/AAc 90/10.

% H₁	% H₂	% H₃	Promedio (\bar{X})	SD
116,50	113,65	116,98	115,71	1,80
127,80	128,19	120,16	125,38	4,53
160,00	167,73	158,59	162,11	4,92
192,80	190,64	189,77	191,07	1,56
222,10	233,17	229,20	228,15	5,61
256,40	251,89	249,35	252,55	3,57
323,30	319,42	318,57	320,43	2,52
407,60	405,68	405,26	406,18	1,25
465,80	469,12	457,89	464,27	5,77
529,00	530,68	520,06	526,58	5,71
640,40	639,34	635,85	638,53	2,38
742,50	737,85	738,53	739,63	2,51
818,80	810,76	809,33	812,96	5,10
896,30	893,82	889,77	893,30	3,30
961,90	961,25	964,25	962,47	1,58
1685,00	1680,88	1676,46	1680,78	4,27
1781,70	1774,70	1767,92	1774,78	6,89
1892,80	1883,76	1880,44	1885,67	6,40
1914,40	1913,25	1914,70	1914,11	0,77
			Promedio SD	3,71

Tabla C2. Desviación estándar de las isotermas de hidratación de los hidrogeles de AAm/PAAc 90/10.

% H₁	% H₂	% H₃	Promedio (\bar{X})	SD
103,37	102,38	101,99	102,58	0,71
149,21	155,61	155,83	153,55	3,76
205,26	200,50	208,08	204,61	3,83
254,96	251,64	249,65	252,08	2,68
306,25	311,82	317,25	311,77	5,50
340,67	338,03	341,08	339,93	1,65
467,86	470,11	468,30	468,75	1,19
528,97	527,01	533,90	529,96	3,55
600,60	600,40	592,92	597,97	4,37
657,64	658,39	661,02	659,02	1,77
718,85	721,35	718,74	719,65	1,48
807,34	805,46	812,76	808,52	3,79
928,87	923,63	933,60	928,70	4,98
951,79	947,17	947,96	948,97	2,47
1016,87	1013,21	1023,53	1017,87	5,23
1187,70	1176,17	1177,37	1180,41	6,34
1214,88	1215,99	1217,75	1216,21	1,45
1372,32	1372,00	1382,75	1375,69	6,12
1410,02	1411,72	1416,65	1412,80	3,44
			Promedio SD	3,39

Tabla C3. Desviación estándar de las isothermas de hidratación de los hidrogeles de AAm/PHB 90/10.

% H₁	% H₂	% H₃	Promedio (\bar{X})	SD
66,60	66,70	71,88	68,39	3,02
99,80	101,49	108,91	103,40	4,85
127,95	137,77	138,02	134,58	5,74
150,35	151,89	153,76	152,00	1,71
174,13	173,46	177,03	174,87	1,90
190,49	192,54	188,02	190,35	2,27
243,81	246,32	245,05	245,06	1,26
289,20	297,42	286,53	291,05	5,67
336,67	348,81	348,51	344,66	6,92
377,60	385,39	381,78	381,59	3,90
458,57	460,44	463,96	460,99	2,74
529,14	534,89	526,04	530,02	4,49
606,74	614,02	606,04	608,93	4,42
625,67	632,80	624,06	627,51	4,65
693,46	704,17	696,63	698,09	5,50
1113,97	1117,69	1111,98	1114,55	2,90
1547,47	1555,07	1548,71	1550,42	4,08
1630,43	1631,01	1629,50	1630,32	0,76
1667,00	1671,17	1670,69	1669,62	2,29
			Promedio SD	3,63

APÉNDICE D

Determinación de los parámetros cinéticos del proceso de absorción (hinchamiento)

Schott (1992) propone que para experimentos cuya data de absorción se refieren a largos periodos de tiempo o altos grado de hinchamiento se puede describirse de acuerdo a una ecuación de segundo orden. La capacidad de hinchamiento (W_f) viene dada por la ecuación:

$$\%W_f = \left(\frac{m - m_0}{m} \right) \times 100$$

Integrando esta ecuación, tomando $t=0$ y $m=0$

$$\frac{dm}{dt} = k(m_\infty - m)^2$$

donde m es el hidrogel hidratado a un tiempo t , k es la constante de rapidez y m_∞ es la capacidad de hidratación en el equilibrio.

$$m = \left(\frac{ktm_\infty^2}{1 + ktm_\infty} \right)$$

Reordenando esta ecuación, se tiene la ecuación lineal $y = a + bx$, entonces:

$$\frac{t}{m} = \frac{1}{km_\infty^2} + \frac{1}{m_\infty} t$$

En donde se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{t}{m} = A + Bt$$

Donde A y B son:

$$A = \frac{1}{km_\infty^2} \quad \text{y} \quad B = \frac{1}{m_\infty},$$

Se tomó como ejemplo el hidrogel de acrilamida con poli(3-hidroxibutirato) 80/20 con 1% de agente entrecruzante, el cual se procedió de la siguiente manera:

$$\frac{t}{m} = 0,0105t + 0,2309$$

En donde A= 0,2309 y B= 0,0105

$$m_{\infty} = \frac{1}{B} \qquad m_{\infty} = \frac{1}{0,0105} \qquad m_{\infty} = 95,24$$

$$k = \frac{1}{Am_{\infty}^2} \qquad k = \frac{1}{(0,2309)(95,24)^2} \qquad k = 4,77 \times 10^{-4}$$

De la misma forma se procedió con los demás hidrogeles.

Tabla D1. Capacidad de hinchamiento (%H) a diferentes tiempos y el cociente $\frac{t}{m}$ del hidrogel de acrilamida con poli(3-hidroxibutirato) 80/20 con 1% de agente entrecruzante en agua destilada.

t(min)	% H	$\frac{t}{m}$
0	0,000000	0,000000
10	113,152805	0,188376068
20	158,704062	0,326020719
30	200,676983	0,449493976
40	237,814313	0,568198455
50	260,154739	0,692193309
60	296,22824	0,802546523
90	359,574468	1,150295858
120	415,183752	1,489028651
150	470,309478	1,818938927
180	516,441006	2,148539326
240	588,974855	2,807487685
300	655,89942	3,457387201
360	709,864603	4,107138965
420	759,574468	4,752941176
480	801,257253	5,39905854
1440	1139,94197	15,66322219
2880	1463,9265	30,76731188
4320	1736,65377	45,68754246
5760	1983,94584	60,50330506

APÉNDICE E

Tabla E1. Límite de detección (mg.l^{-1}) para cada metal medido en el espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Metales	Límite de detección (ICP-OES)
Cu	0,0001
Ni	0,0006
Mg	0,0001
Fe	0,0001
Mn	0,0001
Ca	0,0001
P	0,1933
Na	0,0032

APÉNDICE F

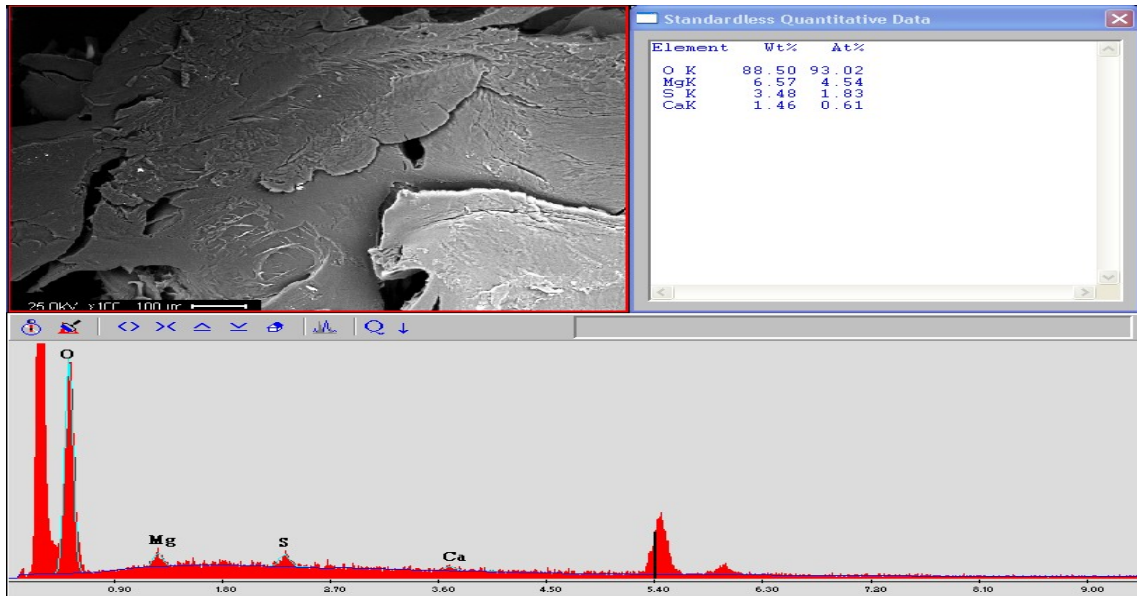


Figura F1. Análisis de EDX-MEB del hidrogel semi-IPN AAm/PAAc 80/20 que estuvo sumergido en la solución de magnesio.

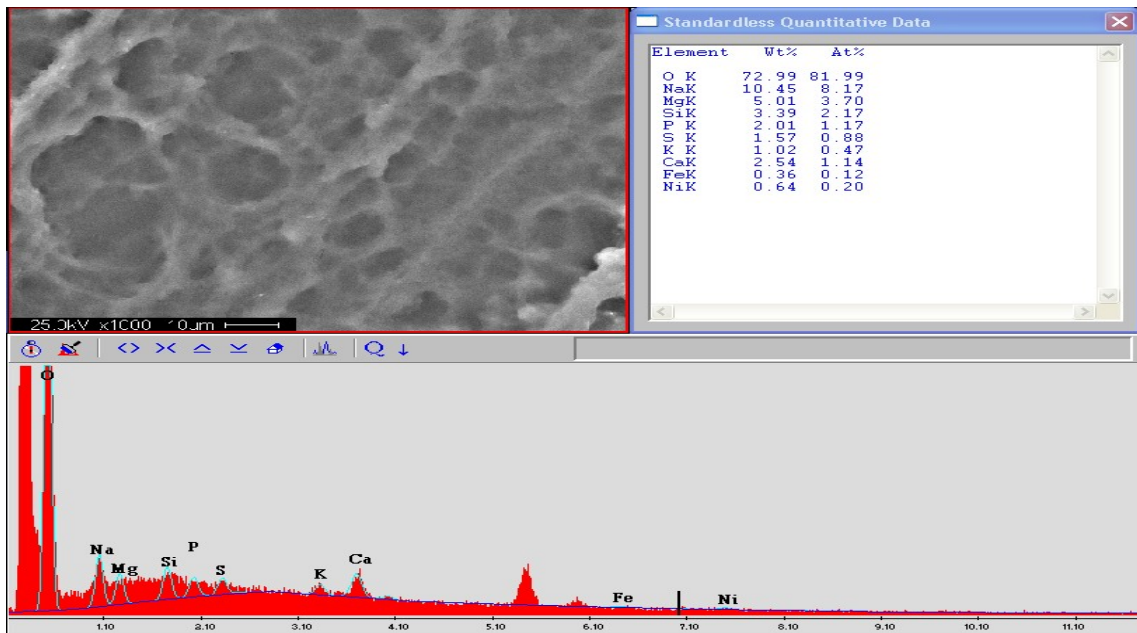


Figura F2. Análisis de EDX-MEB del hidrogel semi-IPN AAm/PAAc 60/40 que estuvo sumergido en el agua de Toyota.

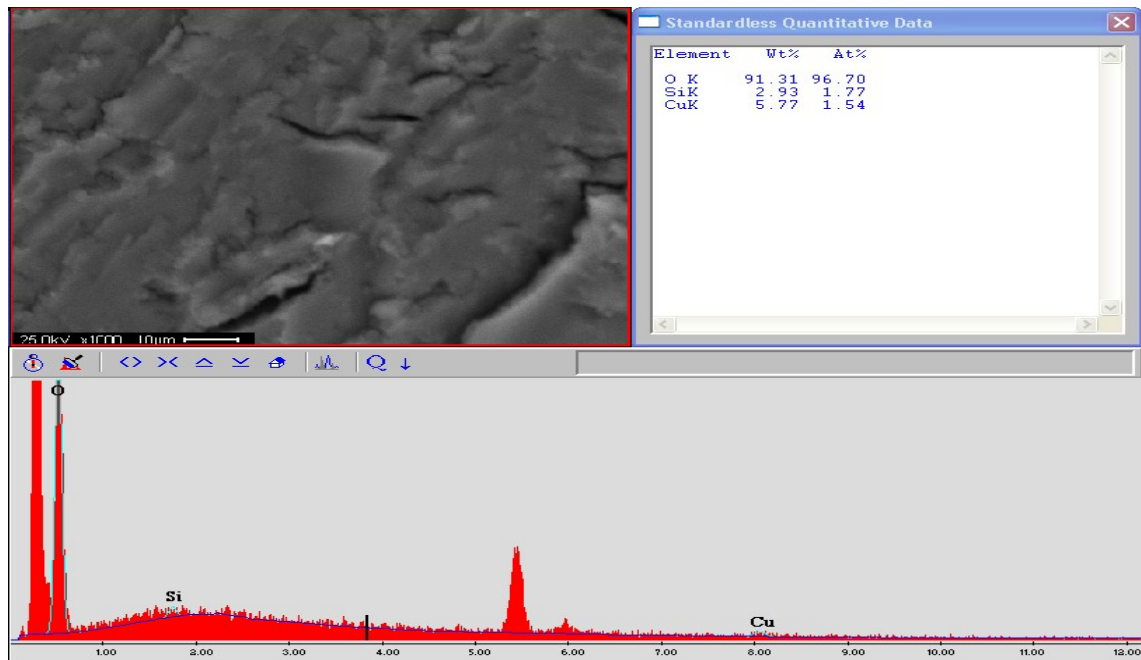


Figura F3. Análisis de EDX-MEB del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 que estuvo sumergido en la solución de cobre.

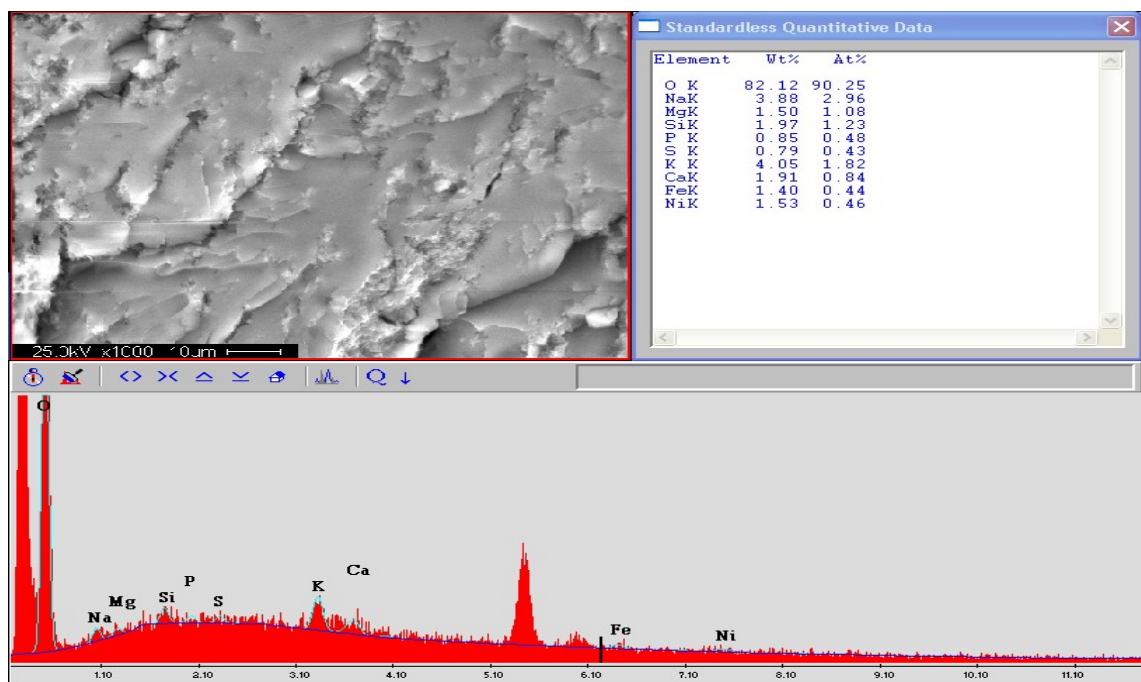


Figura F4. Análisis de EDX-MEB del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 90/10 que estuvo sumergido en el agua de Toyota.

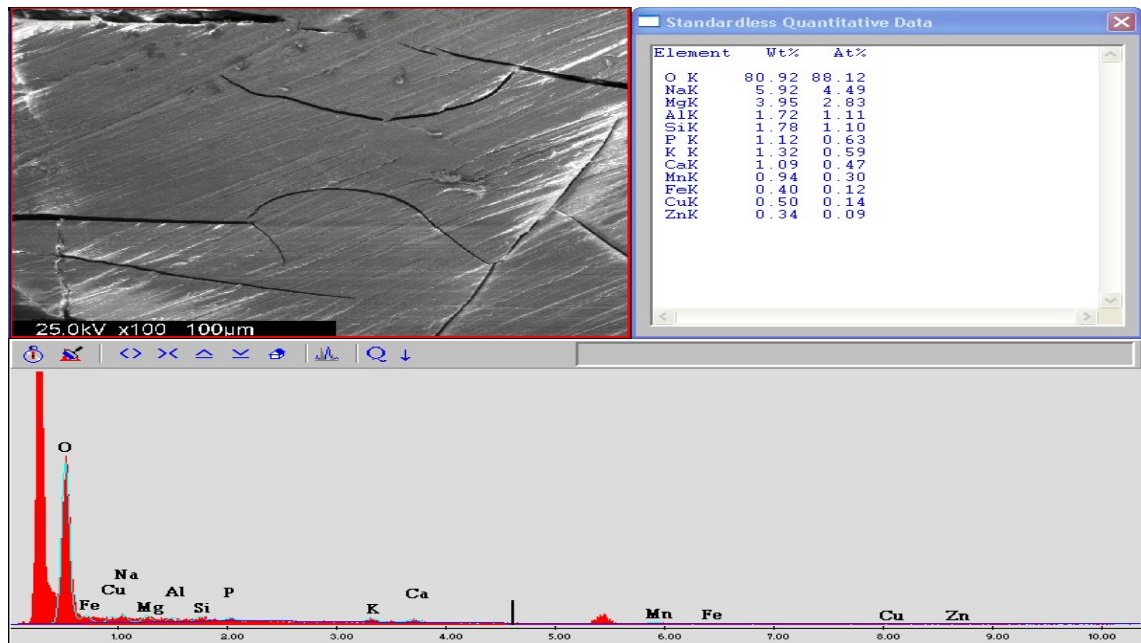


Figura F5. Análisis de EDX-MEB del hidrogel AAm 100/0 que estuvo sumergido en el agua de Toyota

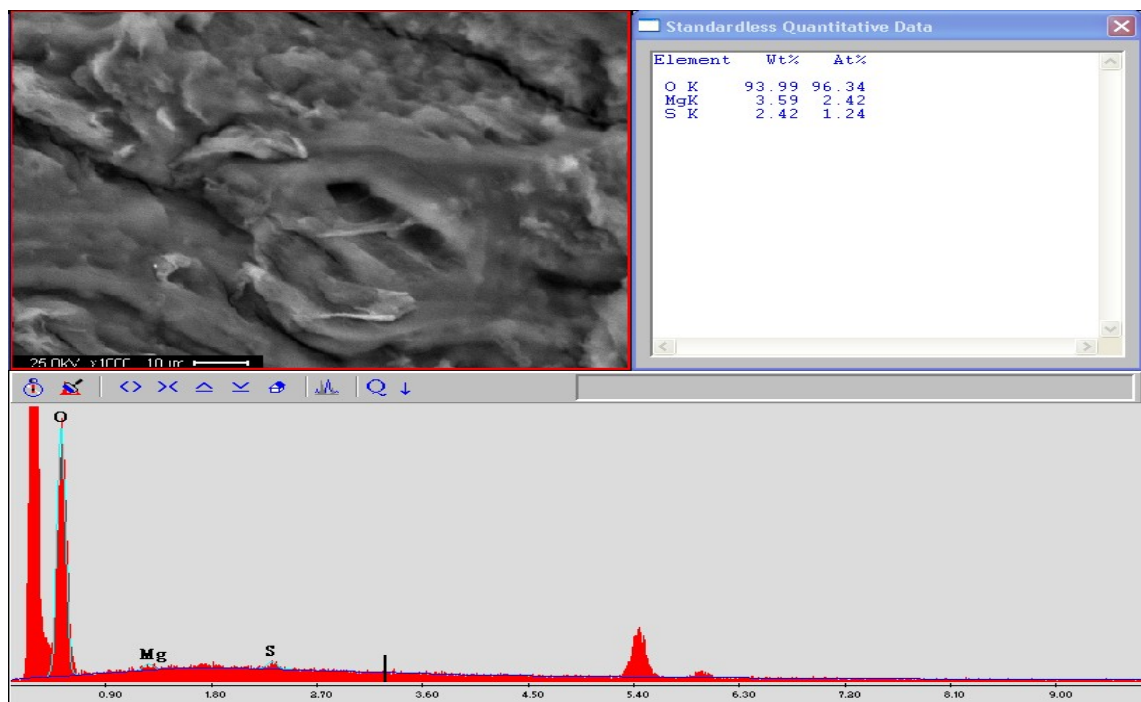


Figura F6. Análisis de EDX-MEB del hidrogel semi-IPN AAm/PHB 80/20 que estuvo sumergido en la solución de magnesio.

APÉNDICE G

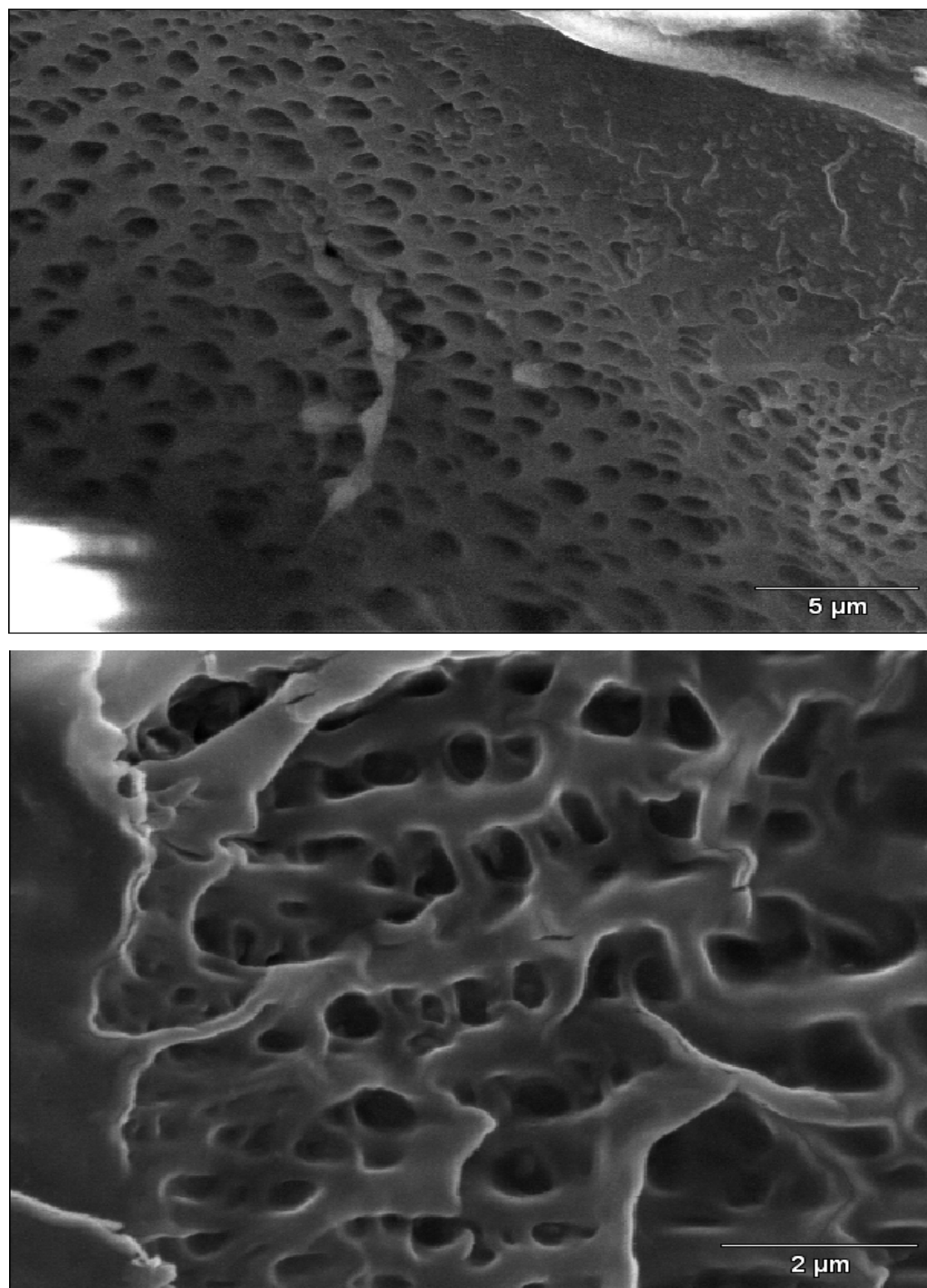


Figura G1. Micrografías del hidrogel de AAm 100/0 con 1% de agente entrecruzante.

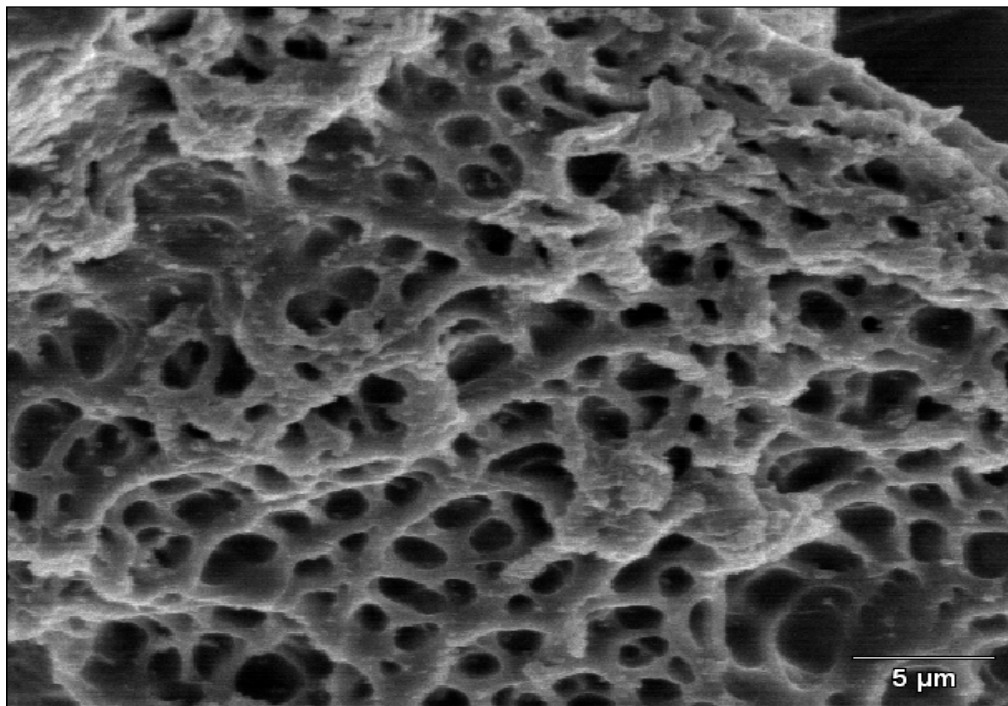
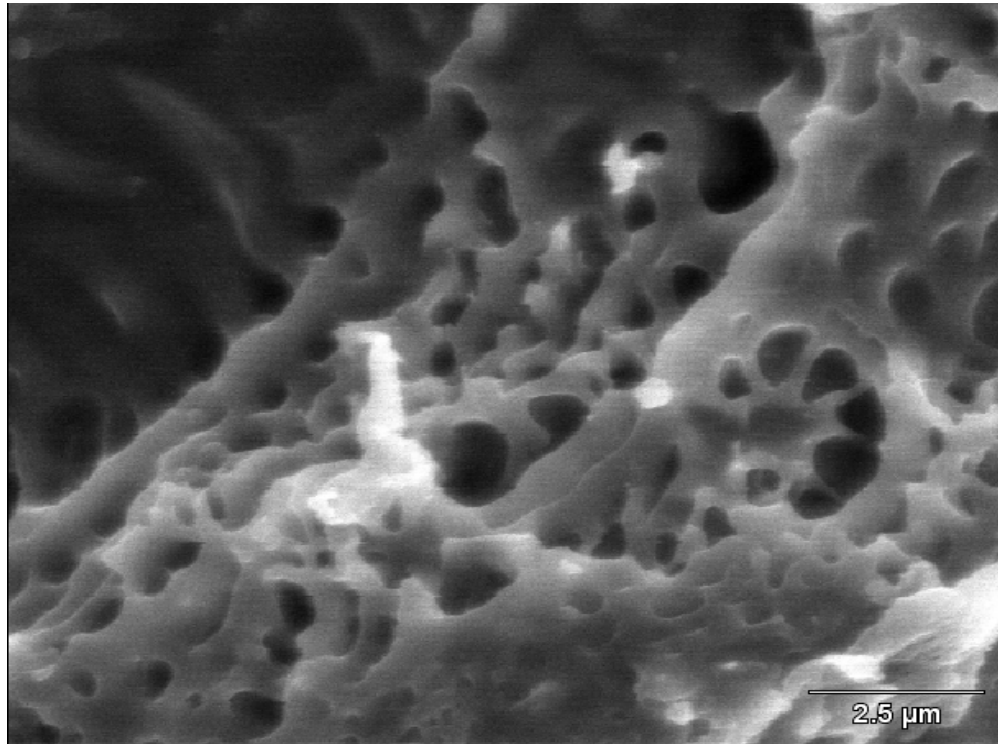


Figura G2. Micrografías del hidrogel de AAm/PHB 90/10 con 1% de agente entrecruzante.

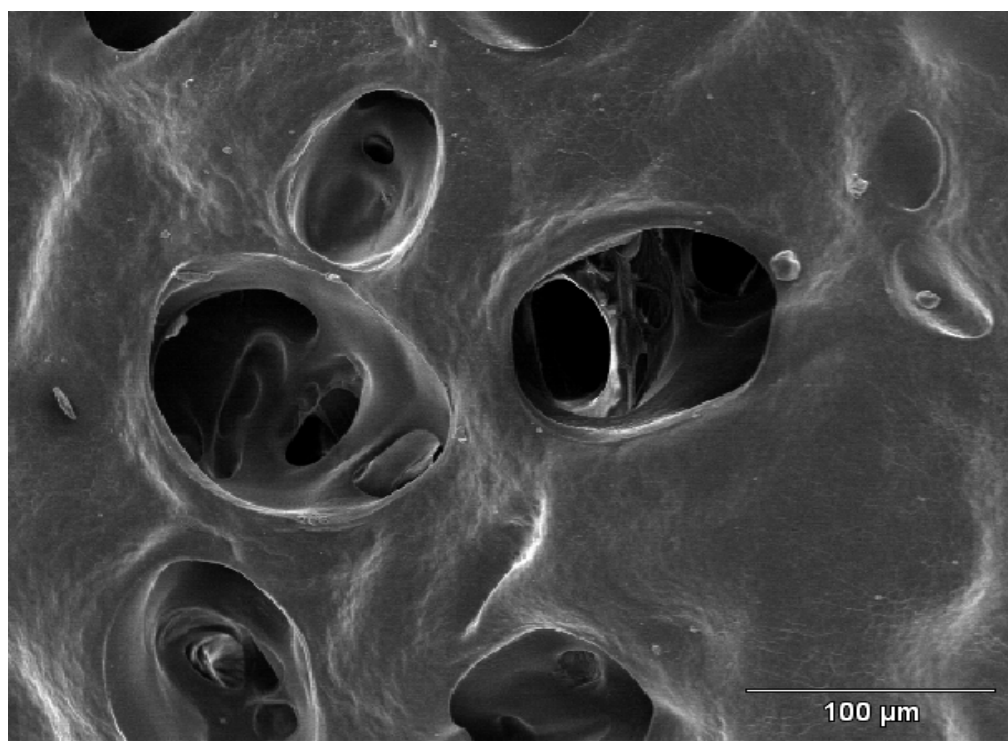
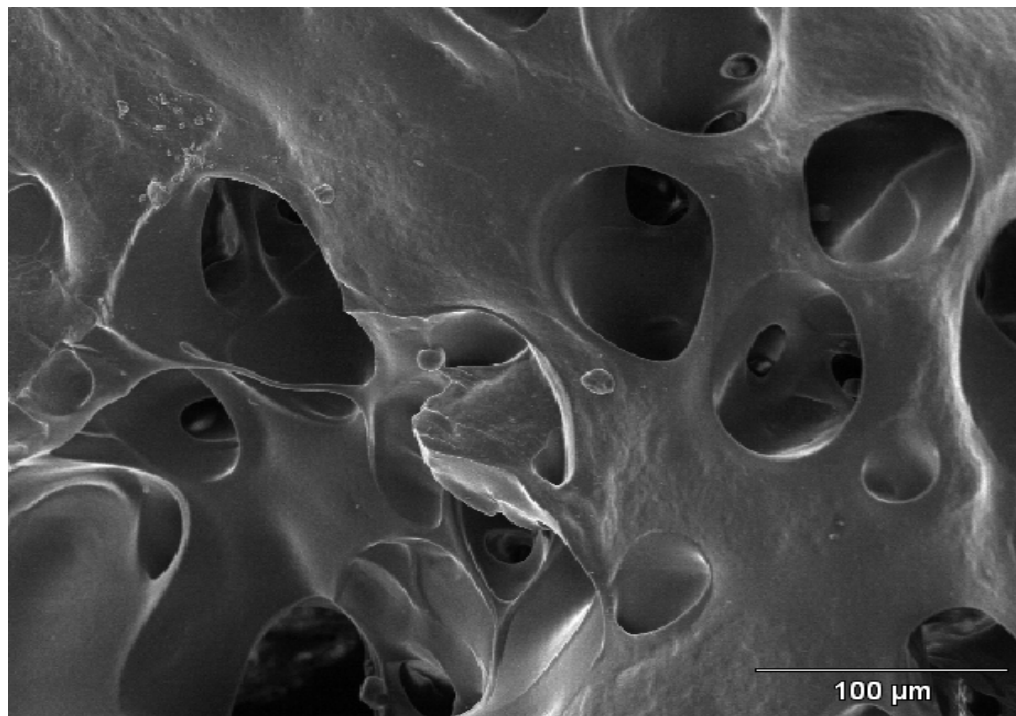


Figura G3. Micrografías del hidrogel de AAm/AAc 90/10 con 1% de agente entrecruzante.

APÉNDICE H



Figura H1. Esquematización del proceso de tratamiento de agua residual de la empresa local Toyota.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	ESTUDIO DE LOS POLÍMEROS HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE ACRILAMIDA CON EL BIOPOLÍMERO POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) Y EL ÁCIDO ACRÍLICO.
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Villarroel Betancourt, Haidetty Josefina	CVLAC	16818362
	e-mail	Haidetty2485@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Hidrogeles semi-IPN, poli(3-hidroxibutirato), absorción de metales

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

En este trabajo se sintetizaron diferentes polímeros hidrogeles semi-IPN potencialmente biodegradables de acrilamida (AAM) y el biopolímero poli(3-hidroxi-butilato) (PHB). Para efectos comparativos también se sintetizaron copolímeros de acrilamida con ácido acrílico e hidrogeles de acrilamida con poli(ácido acrílico). Los polímeros fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FT-IR) demostrando que los grupos funcionales y las bandas características correspondientes de los reactantes se habían incorporado de forma efectiva en la red polimérica. Al aumentar el contenido del monómero ácido o del polímero (PAAc o PHB) en la alimentación se incrementó el grado de hidratación en el agua destilada. Se realizaron estudios de absorción mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) de sales de cobre, níquel, magnesio y en el agua residual de una empresa automotriz (Toyota). El estudio de absorción de las diferentes sales indicó que los hidrogeles copolímeros de AAM/AAC tuvieron una eficiente absorción de los metales Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+} mientras que el hidrogel semi-IPN AAM/PHB obtuvo una mayor absorción en los iones de Cu^{2+} . Los análisis obtenidos en el agua residual de la empresa Toyota indicaron la presencia de diferentes iones metálicos: Fe, Ni, Mn, Mg, Ca, Na y P. El hidrogel AAM/PHB 80/20 exhibió una eficiente disminución de la concentración inicial de todos los iones procedentes de la planta de producción y en especial de los cationes Na^{2+} , P^{5+} y Ca^{2+} . Los resultados obtenidos del análisis EDX-MEB confirmaron la presencia de los diferentes iones de las sales y de las aguas residuales en los xerogeles de AAM/PAAc y de AAM/PHB, demostrando la efectiva interacción de los cationes con el polímero. Finalmente, las micrografías MEB evidenciaron la morfología porosa de los hidrogeles obtenidos.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Dra. Blanca Rojas de Gásque	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	Blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
Msc. Rita Tenia	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	rtenia@hotmail.com
	e-mail	
Dr. Asdrúbal Cedeño	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	ascedeño@hotmail.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2009	15	09
------	----	----

Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: Universal _____ (Opcional)

Temporal: Intemporal _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado _____

Área de Estudio:

Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

Los autores garantizamos en forma permanente a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir, por cualquier medio, el contenido de este trabajo especial de grado. Esta difusión será con fines estrictamente científicos y educativos. Los autores nos reservamos los derechos de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales o comerciales.




Haidetty Villarroel Betancourt



Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Asesora



Dr. Asdrúbal Cedeño
Jurado principal



MSc. Rita Tenia
Jurado principal



Sub Comisión de Tesis

