

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES  
MICROESTRUCTURADOS BASADOS EN HIDROGELES DE  
ACRILAMIDA Y/O ÁCIDO ACRÍLICO CON ESFERAS DE CARBONO  
FUNCIONALIZADAS PARA LA REMOCIÓN DE METALES  
PESADOS”

Trabajo Especial de Grado presentado ante la  
Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la  
Br. Verónica González Nieto, para optar al título  
de Licenciada en Química

Caracas, Mayo de 2010



Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: “Síntesis y caracterización de nuevos materiales microestructurados basados en hidrogeles de acrilamida y/o ácido acrílico con esferas de carbono funcionalizadas para la remoción de metales pesados”

Presentado por el Br. Verónica González Nieto, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.

---

Nombres y Apellidos  
(Director)

---

Nombres y Apellidos  
(Director)

---

Nombres y Apellidos  
(Jurado)

---

Nombres y Apellidos  
(Jurado)

Yo Profesor(a) \_\_\_\_\_, Investigador(a) del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor(a) \_\_\_\_\_, Investigador(a) del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES MICROESTRUCTURADOS BASADOS EN HIDROGELES DE ACRILAMIDA Y/O ÁCIDO ACRÍLICO CON ESFERAS DE CARBONO FUNCIONALIZADAS PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS”

Que presenta la Br. Verónica González, para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el Laboratorio ó Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y en el IVIC, bajo nuestra dirección, durante los años \_\_\_\_\_ y \_\_\_\_\_ y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, \_\_\_\_\_ de 201\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Dedicado a:  
"Mis padres" Sonia y Víctor,  
por brindarme su apoyo incondicional  
y a "mi hija" Alejandra Verónica,  
fuerza impulsora y motivación!*

## **Agradecimientos**

A Dios por darme salud y fortaleza para llevar a cabo este trabajo de investigación y a través de él alcanzar la meta fijada.

A mi familia por apoyarme siempre, de una u otra forma, y motivarme en los momentos que más lo necesité.

A Alejandro Ramírez por ser apoyo, ánimo y optimismo en los momentos difíciles.

A la Universidad Central de Venezuela por ser la Magna Casa de Estudio en la cual adquirí tantos conocimientos.

A todos los profesores de la Facultad de Ciencias que me transmitieron un poco de cada uno de ellos a través de sus enseñanzas.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por abrirme sus puertas en pro de mi formación académica y profesional.

Al laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales, por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo.

A mis tutores Dr. Alexander Briceño y Prof. Carlos China por toda su ayuda en el desarrollo de esta investigación.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales, especialmente a Carlos Avendaño, Joseline Ruiz, Teresa González.

## Resumen

En los últimos años, se ha innovado en el desarrollo de nuevos métodos aplicados a la síntesis de materiales a partir de materiales de bajo costo y compatibles con el medio ambiente, dentro de esta gama de nuevas tecnologías se encuentra el desarrollo de materiales híbridos con propiedades y/o funcionalidad aumentada con respecto a los componentes individuales a través del ensamblaje cooperativo de especies orgánicas e inorgánicas (sinergismo). Los materiales híbridos son de gran interés tanto académico como industrial, dada su amplia diversidad estructural y funcional en campos como la catálisis, procesos de separación y purificación, intercambio iónico, almacenaje de hidrógeno, adsorción, entre otros. En esta dirección, como parte de nuestro interés en la preparación de nuevos materiales adsorbentes para aplicaciones industriales nos hemos centrado en la combinación de dos tipos de materiales de gran versatilidad como lo son los hidrogeles y los carbones hidrofílicos funcionalizados. Los hidrogeles forman redes poliméricas tridimensionales flexibles con capacidades excepcionales para absorber grandes cantidades de agua (20-10.000%), con respecto a su peso inicial. Estas características estructurales los hace atractivo como soporte poroso permeable para una amplia variedad de aplicaciones en el área de biomateriales, catálisis heterogénea y como superabsorbentes. Por su parte, los materiales de carbono han despertado gran interés debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y en el área de adsorción. Bajo este contexto, en este trabajo se presenta la síntesis de nuevos hidrogeles microestructurados basados en poliacrílicos y microesferas de carbono como materiales con un gran potencial como adsorbentes y/o soportes de especies químicas o biológicas.

Estos nuevos métodos, mencionados anteriormente, se utilizaron para la síntesis de hidrogeles de poliacrilamida entrecruzada y co-polimeros de acrilamida y ácido acrílico (1:1) modificados con microesferas de carbono con la intención de estudiar

sus propiedades como superabsorbentes y también su potencialidad en la remoción de cationes metálicos presentes en disoluciones acuosas. Para obtener estos novedosos materiales se optimizaron las condiciones de síntesis de los mismos tal como la temperatura, el grado de entrecruzamiento, la proporción de los co-monómeros utilizados, entre las mas importantes.

De igual manera se caracterizaron los materiales obtenidos mediante las técnicas FT-IR y MEB así como también se evaluaron sus capacidades de adsorción de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  a diferentes valores de pH.

Se realizaron hallazgos interesantes de los distintos hidrogeles híbridos sintetizados tales como: 1) su capacidad de absorción de agua disminuye a medida que aumenta la cantidad del aditivo en la matriz polímera, 2) la velocidad de absorción de agua de los hidrogeles se ve influenciada por el tipo de aditivo empleado y 3) la capacidad de adsorción de iones metálicos del material es inversa a su capacidad de absorción de agua, entre los mas importantes.





## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 HIDROGELES.....	6
2.2 VARIABLES IMPORTANTES EN LA SÍNTESIS DE UN HIDROGEL .....	7
2.2.1 Monómeros.....	12
2.2.2 Iniciación de la reacción.....	14
2.2.3 Agente entrecruzante.....	16
2.3 SÍNTESIS DE HIDROGELES.....	17
2.3.1 Polimerización en bloque.....	17
2.3.2 Polimerización en disolución.....	17
2.4 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS HIDROGELES.....	18
2.4.1 Composición química.....	18
2.4.2 Grado de entrecruzamiento .....	18
2.4.3 Contenido de agua. Hinchamiento.....	20
2.5 PROPIEDADES DE LOS HIDROGELES .....	25
2.5.1 Propiedades Mecánicas.....	25
2.5.2 Influencia de la temperatura en el hinchamiento de los hidrogeles .....	28
2.5.3 Biocompatibilidad.....	29
2.5.4 Cinética de hinchamiento de los hidrogeles.....	30
2.6 APLICACIONES DE LOS HIDROGELES .....	31
2.6.1 Síntesis de lentes de contacto .....	31
2.6.2 Síntesis de prótesis de tejidos .....	32
2.6.3 Liberación controlada de fármacos .....	32
2.6.4 Revestimiento de suturas .....	33
2.6.5 Cirugía ocular <sup>38</sup> .....	33
2.6.6 Descontaminación medio ambiental. ....	34
2.7 MATERIALES HÍBRIDOS EN LA REMOCIÓN DE METALES.....	39
3. OBJETIVOS.....	44
3.1 OBJETIVO GENERAL .....	45
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	45
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	46
4.1 Síntesis de los materiales.....	47
4.1.1 Síntesis de las microesferas de carbono: .....	47
4.1.2 Síntesis de los hidrogeles de poli(acrilamida): .....	47
4.1.3 Síntesis de los hidrogeles de poli(acrilamida/ácido acrílico): .....	48
4.2 Caracterización de los materiales .....	49
4.2.1 Caracterización por FT-IR de los hidrogeles.....	49
4.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	50
4.2.3 Capacidad de absorción de agua .....	50
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	53

5.1 Capacidad de absorción de los hidrogeles.....	54
5.2 Capacidad de adsorción de los materiales sintetizados.....	60
5.3 Caracterización por espectroscopía FT-IR.....	65
6. CONCLUSIONES.....	77
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
8. ANEXOS.....	85

## ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

FIGURA 1. Red macromolecular ideal.....	8
FIGURA 2. Red con uniones multifuncionales.....	8
FIGURA 3. Irregularidades en el entrecruzamiento de un hidrogel.....	9
FIGURA 4. Tipos de interacciones que se pueden establecer en un hidrogel....	10
FIGURA 5. Representación esquemática del paso de xerogel a hidrogel.....	19
FIGURA 6. Isoterma de absorción de hidrogeles con diferentes proporciones de co- monómeros y agente entrecruzante a 24°C.....	25
FIGURA 7. Ejemplo de captura de iones de Cu <sup>2+</sup> por el hidrogel.....	35
FIGURA 8. Mecanismo propuesto para la absorción de iones cobre considerando una estructura idealizada del hidrogel.....	37
FIGURA 9. Retención de iones metálicos a diferentes valores de pH.....	38
FIGURA 10. Modelo esquemático de crecimiento de las esferas de carbono.....	41
FIGURA 11. Esquema de la síntesis de los hidrogeles híbridos.....	47
Figura 12. Monómeros co-polimerizados.....	63
Figura13. FT-IR de las MEC a 180°C durante 24h.....	65
Figura 14. FT-IR de las MEC a 180°C durante 12h.....	66
Figura15. FT-IR de hidrogeles de AAm al 2% de AE modificados con MEC de 24h a diferentes concentraciones.....	67
Figura 16. FT-IR de hidrogel de AAm/AAC (1:1) al 1% de AE sin agente modificador.....	69

Figura 17. FT-IR de hidrogel de AAm/AAC (1:1) al 1% de AE sin agente modificador.....	70
Figura 18. Espectro FT-IR de hidrogel de AAm/AAC (1:1) al 1% de AE con 10% MEC 24h luego de la adsorción de iones $Ni^{2+}$ .....	71
Figura 19. Espectro FT-IR de hidrogel de AAm/AAC (1:1) al 1% de AE con 10% MEC 24h luego de la adsorción de iones $Cu^{2+}$ .....	71
Figura 20. Imágenes de barrido MEC (24h).....	72
Figura 21. Imágenes de barrido MEC (24h).....	73
Figura22. Imágenes de barrido MEC (12h).....	74
Figura 23. Imágenes por MEB de un hidrogel de acrilamida sintetizado al 1% de AE con 10% de MEC (a) y un hidrogel co-polimerizado AAm-AAC (1:1) al 1% de AE con 10% de MEC (b).....	74
Figura24. Imágenes por MEB de hidrogel de Acrilamida / Ácido Acrílico (1:1) con MEC (2,5%).....	75
Figura 25. Imágenes por MEB de hidrogel de Acrilamida con MEC.....	76

<b>Índice de tablas</b>	<b>PAG.</b>
Tabla 1_ Comparación de las capacidades de absorción de agua.....	56
Tabla 2_ Capacidades de absorción de agua hidrogeles de AAm.....	56
Tabla 3_ Capacidades de adsorción de iones metálicos de los materiales sintetizados.....	62

## **1. INTRODUCCIÓN**

El agua pura es un recurso natural renovable y de gran importancia y necesidad para la humanidad, sin embargo, en ocasiones puede llegar a estar tan contaminada por las actividades humanas, que deja de ser útil pasando a ser más bien nociva para todos los seres vivos en general. El agua es contaminada por muchos agentes, como por ejemplo: elementos patógenos, sedimentos, calor, sustancias químicas orgánicas e inorgánicas. Entre los contaminantes inorgánicos figuran los metales pesados (mercurio, arsénico, cobre, zinc, entre otros); la fuente de origen puntual de éstos son los vertidos que las industrias realizan directamente en los ríos o a la atmósfera a través de las chimeneas de expulsión de humos, ya que las partículas expulsadas al aire se depositan con la lluvia en el suelo y se filtran hacia los acuíferos subterráneos contaminándolos.

Las sales solubles en agua de los metales pesados son muy tóxicas y acumulables en los organismos que los absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por alguno de sus eslabones. Al ser ingeridos por el hombre, en el agua o en alimentos contaminados por este tipo de compuestos, provocan en éste diversos tipos de enfermedades, algunas de ellas muy graves, o incluso hasta la muerte.

Dado que el mercado de metales es crucial en la economía mundial, la actividad industrial relacionada con este importante campo económico se incrementa año tras año mundialmente, incluso a expensas de la salud pública y la conservación del ambiente. Varios métodos fisicoquímicos se han implementado a nivel industrial para el tratamiento de efluentes líquidos que contienen metales pesados, tales como: precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción. Todos ellos efectivos aunque con dos desventajas fundamentales: 1) altos costos de operación y/o implementación en términos de reactivos químicos o energéticos, lo cual limita su aplicación en países en vías de desarrollo y en pequeñas industrias y 2) en ocasiones la aplicación de estos métodos conlleva a

problemas ambientales de mayor envergadura que los que motivaron la aplicación de los mismos, debido al uso de otras sustancias químicas contaminantes orgánicas y/o inorgánicas.

Desde hace algunos años, probablemente por un aumento en la conciencia social de nuestra sociedad de que el ser humano debe relacionarse con su entorno natural de una manera respetuosa y responsable, se ha innovado con nuevos métodos para la remoción de metales pesados en agua. Estos métodos novedosos pretenden ser de bajo costo y compatibles con el medio ambiente. Dentro de esta gama de nuevas tecnologías se encuentra el desarrollo de materiales híbridos con un gran potencial para la remoción de metales pesados presentes en disoluciones acuosas, usando materiales de bajo costo.

Con base en todo lo antes mencionado, una propuesta interesante, la cual es la motivación de este proyecto, es la síntesis de nuevos hidrogeles modificados (híbridos) ya que estos materiales se consideran muy versátiles debido a su gran capacidad de absorción y su amplia aplicabilidad en diversas áreas tales como la agricultura, la medicina, la industria farmacéutica, entre otras. En esta oportunidad se desea estudiar la efectividad de hidrogeles híbridos porosos, utilizando como agente modificador microesferas de carbono funcionalizadas de diversos diámetros obtenidas a partir de procesos de carbonización hidrotérmica desde biomasa (desechos agroindustriales y/o carbohidratos). Por su parte, las estructuras de carbono representan una importante familia de materiales, debido a su potencial aplicación en soportes catalíticos, fijación de carbono, adsorbentes, almacenaje de gases, electrodos, celdas combustibles de carbono, así como adsorbente en la remoción de metales pesados. Estas familias de materiales, las cuales por separado puede actuar como buenos adsorbentes pueden ser combinados para generar nuevas familias de materiales con propiedades de adsorción mayor a la suma de las capacidades de cada uno de los componentes,



generando un efecto sinérgico, lo cual puede llevar a la obtención de materiales con excepcionales capacidades de adsorción. Debido a sus características estructurales, su baja toxicidad, compatibilidad con el medio ambiente y fácil preparación a gran escala este tipo de hidrogeles se presentan como una opción novedosa entre los métodos ya existentes para la remoción de metales pesados de efluentes industriales.

## **2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## 2.1 HIDROGELES

Un gel se define como una red tridimensional de cadenas poliméricas flexibles, constituidas por unos elementos conectados de una determinada manera e hinchada por un líquido. Un organogel es aquel que contiene un disolvente orgánico, análogamente un hidrogel es un gel que contiene agua.

Los hidrogeles son polímeros con características particulares: son hidrófilos, insolubles en agua, blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan aumentando su volumen considerablemente pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio fisico-químico.<sup>1</sup> Un hidrogel en estado deshidratado es cristalino y se conoce como xerogel<sup>2</sup>. Los hidrogeles se comenzaron a desarrollar en 1960 a partir de la publicación del trabajo de Wichterle y Limm<sup>3</sup> sobre el empleo de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA) y sus derivados en algunas aplicaciones biomédicas.

Las características particulares mencionadas de los hidrogeles son consecuencia de los siguientes factores:

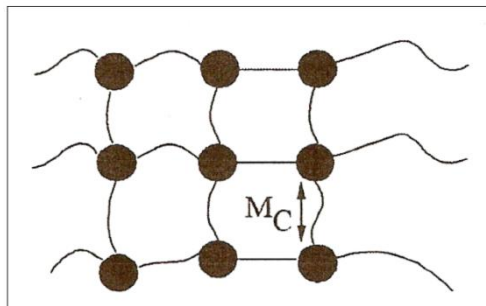
- Su carácter hidrófilo se debe a su estructura molecular de grupos funcionales hidrófilos<sup>4</sup> como por ejemplo:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , entre otros.
- Su insolubilidad en agua es originada por la existencia de una malla o red tridimensional en su estructura polimérica.<sup>5</sup>

- Su suavidad al tacto y consistencia elástica se encuentra determinada por el monómero hidrófilo de partida y su baja densidad de entrecruzamiento<sup>6</sup>.
- El estado de equilibrio del hidrogel hinchado es el resultado del balance entre las fuerzas osmóticas originadas por el agua al entrar en la red macromolecular y las fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares que se oponen a la expansión.<sup>7</sup>

## **2.2 VARIABLES IMPORTANTES EN LA SÍNTESIS DE UN HIDROGEL**

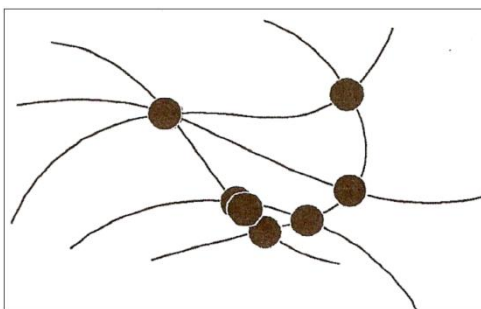
En la síntesis de un hidrogel, además de un monómero, se requiere de un agente iniciador el cual será el responsable de la formación de los radicales libres monómeros que van a permitir el crecimiento de las cadenas macro moleculares y un agente entrecruzante ya que una característica de cualquier hidrogel es su estructura reticulada la cual consigue con la ayuda de dicho agente<sup>8</sup>. Esta estructura tridimensional permite la presencia de disolvente en su interior (agua), el agua sirve tanto como medio de reacción como de disolvente el cual provoca el hinchamiento del hidrogel.

Puede suceder que los enlaces entre cadenas no se lleven a cabo de forma regular en el hidrogel, sino que se de la formación de varios tipos de enlaces. En los hidrogeles es raro obtener una red ideal, la Figura 1 muestra el caso de una red macromolecular ideal con entrecruzamiento tetrafuncional debido a la formación de enlaces covalentes, donde  $M_c$  es el peso molecular entre entrecruzamientos.

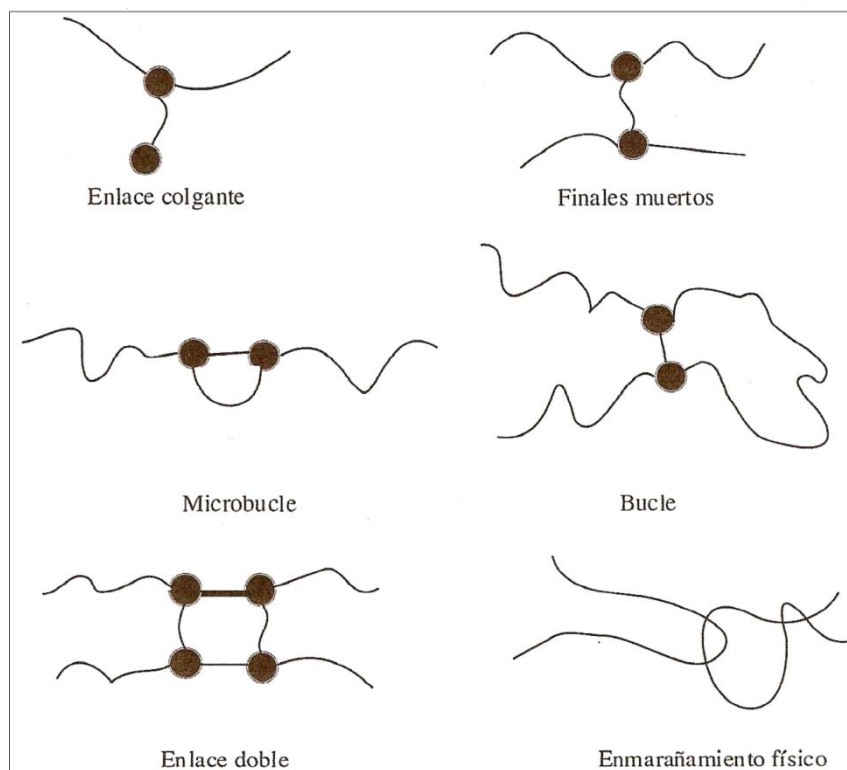


**Figura 1.** Red macromolecular ideal.

Sin embargo, existe la posibilidad de formación de uniones multifuncionales (ver Figura 2) ó de enmarañamientos físicos (ver Figura 3) que hacen las veces de uniones semi-remanentes.

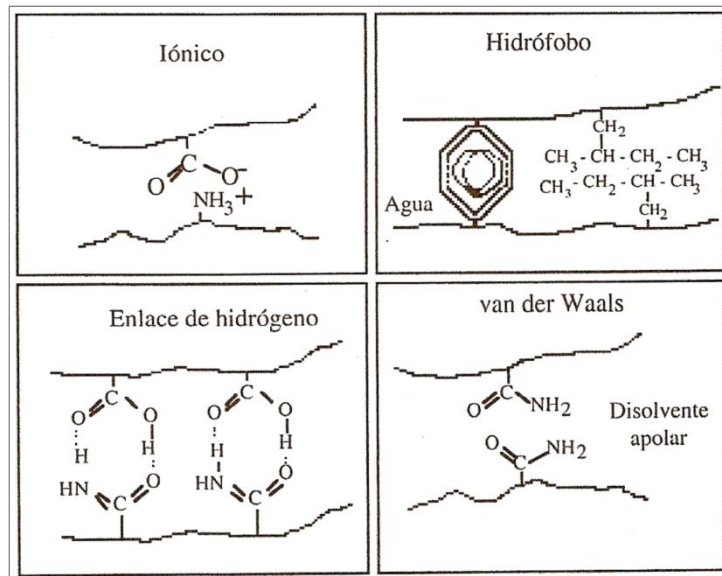


**Figura 2.** Red con uniones multifuncionales.



**Figura 3.** Irregularidades en el entrecruzamiento de un hidrogel.

Las fuerzas cohesivas que producen el entrecruzamiento del polímero no son sólo de carácter covalente, también intervienen otras fuerzas, como por ejemplo, electrostáticas, hidrófobas, enlaces de hidrógeno, entre otras. En la Figura 4 se muestran algunos ejemplos del tipo de interacciones que se pueden establecer en un hidrogel polímero.



**Figura 4.** Tipos de interacciones que se pueden establecer en un hidrogel.

✓ **Interacción electrostática:** La interacción electrostática es inversamente proporcional a la constante dieléctrica del medio. En los polímeros sintéticos puede haber cargas en las cadenas lo cual origina una fuerte repulsión en el sistema. Como las cargas no pueden desplazarse al estar unidas a la cadena, los contraiones tienden a estar localizados cerca de ellas para mantener la electroneutralidad del sistema. Como resultado se crea un potencial de Donnan, el cual consiste en un equilibrio iónico especial que se establece en una disolución cuando uno de los componentes no puede pasar de una fase a otra, entre el interior y el exterior del hidrogel prevaleciendo la presión osmótica interna, por lo cual el hidrogel se hincha. En geles que contienen cationes y aniones en su estructura molecular se observa que a pH neutro se deshinchaban, mientras que a pH diferentes (mayores y menores) se hinchaban. Esto es debido a que a pH neutro todas las cargas están ionizadas y se atraen unas

con otras de modo que el gel se deshincha; por otro lado, si una de las cargas esta neutralizada y la otra esta ionizada el gel se hincha.

✓ **Interacción hidrófoba:** Las moléculas de agua en las inmediaciones de los segmentos hidrófobos del polímero tienen muchos enlaces de hidrógeno y forman unas estructuras ordenadas, llamadas icebergs, debido a la aparición de múltiples enlaces similares a la estructura de las moléculas de agua en el hielo<sup>9</sup>. Después de la formación del iceberg, disminuyen tanto la entalpia como la entropía de mezcla, siendo este proceso exotérmico. Esta es la denominada interacción hidrófoba, cuya energía es muy pequeña, pero juega un papel muy importante en la estabilización de la configuración de los biopolímeros. En el caso de los polímeros sintéticos estas interacciones se pueden controlar sustituyendo el grupo lateral en las unidades monoméricas que se emplean en la síntesis del hidrogel.

✓ **Enlace de hidrógeno:** Cuando un átomo de hidrógeno se encuentra entre dos átomos próximos con una alta electronegatividad, tales como oxígeno y nitrógeno, se puede formar un enlace de hidrógeno. La energía de este enlace (13-38) KJ/mol es muy pequeña comparada con la de un enlace covalente (209-420) KJ/mol, pero mucho mayor que las determinadas por las fuerzas de van der Waals y juega un papel muy importante en las propiedades físicas y químicas de los biopolímeros. Para que se forme un enlace de hidrógeno se requiere una configuración característica, ya sea de la secuencia local del polímero (enlace intramolecular) o de los polímeros (enlace intermolecular). La formación del enlace de hidrógeno estabiliza dicha configuración.

✓ **Fuerzas de van der Waals:** La principal afinidad polímero-polímero es debido a las fuerzas de van der Waals, un disolvente no polar se agrega



al agua para aumentar las interacciones atractivas entre los polímeros en las redes.

La síntesis de un hidrogel es, en esencia, un proceso de polimerización con una serie de peculiaridades que dependen de las características específicas de dichos materiales. Además del disolvente, monómero y el agente iniciador (elementos habituales de cualquier reacción de polimerización), habrá que introducir otros elementos nuevos como son el agente entrecruzante y eventualmente un desmoldeante que evite la adhesión del hidrogel a las paredes del recipiente donde se lleva a cabo la reacción. Dada la definición de un hidrogel como la de un gel conteniendo agua, está claro que este será el medio disolvente más habitual en su síntesis, lo que no impide que en algunos casos se utilicen otros disolventes (puros o mezclas binarias) que posteriormente serán eliminados hasta formar el xerogel (red polímera sin ningún líquido en su interior) para finalmente, volver a ser solvatado, esta vez con agua.

### **2.2.1 Monómeros**

Hay una gran variedad de monómeros que pueden ser seleccionados para la síntesis de hidrogeles. En general los monómeros se dividen en tres categorías:

- ✓ Monómeros con sustituyentes laterales no ionizables, como por ejemplo la N-metilol acrilamida, la N-vinil—2-pirrolidona, el metacrilato de 2-hidroxietilo<sup>10</sup>, entre otros.
  
- ✓ Monómeros con grupos funcionales ionizables, como por ejemplo ácidos acrílico, metacrílico, estiren sulfónico, vinil sulfónico, itacónico y sus derivados monosustituidos de alquilo y arilalquilo, 2-acrilamido-2-metil-

propano sulfónico, la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, la vinilamina y la etilenimina, cuyos hidrogeles absorben gran cantidad de agua. En este tipo de hidrogeles las cargas fijas tienden a repelerse o atraerse, según sea su carga, provocando expansiones o contracciones en el material. Las carga móviles reducen el efecto de las fijas, por lo cual estos hidrogeles son sensibles a la fuerza iónica de la disolución, en general, se cumple que los hidrogeles con carácter ácido se expanden a pH alto mientras que los de carácter básico lo hacen a pH bajo. Estos hidrogeles si bien absorben gran cantidad de agua, presentan pobres propiedades mecánicas y por ello en general estos monómeros se utilizan para modificar ligeramente otros monómeros menos hidrófilos. Por otra parte los polímeros preparados a partir de estos monómeros presentan un inconveniente muy importante: en disolución acuosa de sales, el hinchamiento del polímero entrecruzado disminuye como consecuencia del apantallamiento de las carga del sustituyente lateral por los iones salinos (efecto polielectrolito).<sup>11</sup>

- ✓ Monómeros cuyos grupos laterales consisten en dos grupos cargados y unidos a la cadena principal (sales internas o monómeros zwitterionicos). Estos monómeros representan el último avance en cuanto al diseño de hidrogeles. La parte activa o liofila tiene simultáneamente carga positiva y negativa. Su característica principal es que presentan el efecto antipolielelectrolito: para el polímero entrecruzado, el hinchamiento de la red es mayor en disolución salina. Un ejemplo de monómero zwitteriónico es la N-(3-sulfopropil)-N-metacriloxietileno-N,N-dimetilamonio sulfobetaina,<sup>12</sup> los hidrogeles sintetizados a partir de estos monómeros tienen la capacidad de mantener una gran capacidad de expansión a fuerza iónica elevada.

En líneas generales, la práctica más habitual consiste en copolimerizar distintos co-monómeros para obtener las propiedades mecánicas más adecuadas. Por ejemplo, un monómero hidrófilo (que asegurará una mejor entrada de agua en la red y, por lo tanto, un mayor contenido de agua) se le añade un monómero más hidrófobo (que mejora sensiblemente las propiedades mecánicas del hidrogel resultante). Una combinación inteligente de la composición de los dos co-monómeros permite obtener el material con las propiedades adecuadas para cada aplicación. Por otra parte se pueden obtener diferentes tipos de hidrogeles variando, además, la estructura y el grado de entrecruzamiento.<sup>13</sup>

### **2.2.2 Iniciación de la reacción**

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

✓ **Iniciadores formadores de radicales libres:** son sustancias que producen la formación de radicales libres monoméricos que reaccionarán en cadena si las condiciones son las adecuadas. Se requieren concentraciones de iniciador muy pequeñas ya que una sola molécula del mismo es capaz de producir una o dos largas cadenas macromoleculares.<sup>14</sup> uno de los iniciadores de esta familia más comúnmente utilizado es el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN)<sup>15</sup> tanto en polimerizaciones normales como en la síntesis de hidrogeles.<sup>16</sup> Junto este compuesto y otros similares llamados genéricamente azocompuestos, destacan también los peróxidos, como por ejemplo el peróxido de benzoilo.

- ✓ Iniciadores iónicos: cuando la estructura del monómero no permite emplear iniciación por radicales libres se utilizan iniciadores iónicos, los cuales suelen ser compuestos organometálicos como el n-butil litio, o bases fuertes, como el tert-butóxido de litio. Con estos iniciadores puede aumentarse sensiblemente la velocidad e reacción. Un ejemplo de aplicación a la síntesis de hidrogeles es la producción de diversos metacrilatos utilizando n-butil litio.<sup>17</sup>
  
- ✓ Iniciación por radiación gamma: es una de las técnicas más utilizadas para obtener hidrogeles en el caso de los polímeros hidrosolubles, como por ejemplo: poli(óxido de etileno),<sup>18</sup> poli(vinil alcohol), poliacrilamida,<sup>19</sup> poli(ácido acrílico) y sus sales.<sup>20</sup> Esta técnica ha resultado eficaz para entrecruzar mezclas de polímeros.<sup>21</sup> Una fuente de radiación  $\gamma$  es la causante de la formación de los radicales polímeros en el sistema y se requiere en la mayoría de los casos radiaciones que no exceden de 1 a 2 Mrad, estas dosis son menores cuando se entrecruzan polímeros en ausencia de disolvente.<sup>22</sup>
  
- ✓ Iniciadores pares redox: Se ha utilizado el par redox persulfato potásico/bisulfito sódico, en la proporción molar 1:1 y en igual cantidad en peso de persulfato potásico y de monómero para la síntesis de hidrogeles de poli(acrilamida-co-monoitaconatos de alquilo).<sup>23</sup>

En general la concentración de iniciador requerida suele ser muy baja, en especial para los mecanismos de iniciación con formadores de radicales libres e iniciadores iónicos; los pares redox, en cambio, pueden necesitar concentraciones mayores. La elección del iniciador es función del monómero o monómeros que se intenten polimerizar; en el caso de las copolimerizaciones, el iniciador debe cumplir su función para todos los monómeros que formen parte del sistema.

### 2.2.3 Agente entrecruzante

En la síntesis de hidrogeles, en función del monómero que se utilice, la selección del agente entrecruzante y de los agentes modificadores de propiedades son fundamentales a la hora de optimizar las propiedades del material a sintetizar. Existen para cada tipo de monómero, los agentes entrecruzantes y modificadores para conseguir hidrogeles con las propiedades y características deseadas en cada caso.<sup>24</sup> El agente entrecruzante no se considera a la hora de nombrar el hidrogel ya que el porcentaje utilizado de este compuesto es muy bajo en comparación con la del total de monómero o co-monómeros que se utilizan en la reacción de polimerización. Por ejemplo, si en la polimerización de acrilamida con ácido acrílico se emplea un 1% de N,N'-metilenbisacrilamida(entrecruzante), respecto a la cantidad total de los dos co-monómeros, el producto resultante se nombra como poli(acido acrílico-co-acrilamida) y no como si se tratara de un terpolímero.

Los agentes entrecruzantes deben poseer varios grupos reactivos en su estructura molecular, para así poder entrecruzar distintas cadenas polímeras, siendo habituales los compuestos bi, tetra y hexafuncionales.

Tanto la naturaleza del entrecruzante como su concentración afectan a distintas propiedades del hidrogel, tanto de equilibrio como cinéticas, entre las que podemos citar las siguientes:

- ✓ Capacidad de absorción y desorción de agua
- ✓ Movilidad de las cadenas poliméricas
- ✓ Tamaño del poro
- ✓ Movilidad del disolvente dentro de la red macromolecular
- ✓ Movilidad de las sustancias cargadas en el interior del gel

## **2.3 SÍNTESIS DE HIDROGELES**

Los métodos de síntesis que aparecen en la literatura se basan fundamentalmente en reacciones de copolimerización, en las cuales uno de los monómeros tiene carácter hidrófobo y el otro hidrófilo.<sup>25</sup> El motivo de esta elección se basa en que así se mejoran las propiedades mecánicas del hidrogel resultante. No obstante, los primeros hidrogeles se sintetizaron con un solo monómero. Las técnicas empleadas pueden englobarse en dos grandes grupos:

### **2.3.1 Polimerización en bloque**

Se añade el agente entrecruzante y el iniciador a los monómeros y de esta manera se obtiene el polímero sólido.

### **2.3.2 Polimerización en disolución**

El proceso se realiza en presencia de un disolvente. Si no se utiliza entrecruzante se obtiene una disolución del polímero que luego puede precipitarse y entrecruzarse. Si se emplea entrecruzante, el resultado final no es una disolución sino un gel solvatado.

La reacción de síntesis no presenta, en principio, problemas especiales. Tras haber preparado el recipiente con el desmoldeante, se introducen en él todos los reactivos (disolvente, monómeros, entrecruzante e iniciador) y se lleva a la temperatura de reacción. La elección de las condiciones adecuadas de concentración y temperatura son fundamentales para la obtención de hidrogeles con las propiedades adecuadas, una pequeña variación en alguna de ellas puede

conducir a resultados muy diferentes como por ejemplo separación de fases, turbidez, entre otros.

## **2.4 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS HIDROGELES**

### **2.4.1 Composición química**

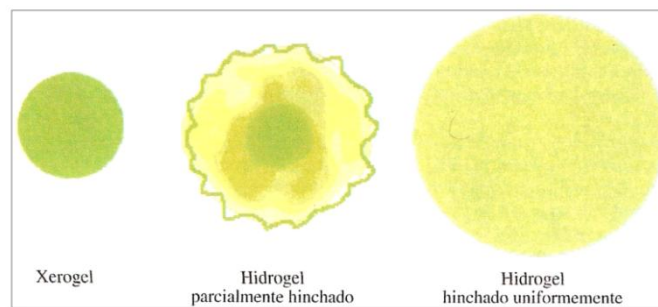
La composición química de un hidrogel, es decir, la proporción de los diferentes co-monómeros y del agente entrecruzante utilizados es de vital importancia a la hora de comprender sus propiedades o de diseñar nuevos materiales con propiedades específicas. Aumentar la proporción del monómero hidrófilo conduce a hidrogeles con mayor capacidad de absorción de agua pero con peores propiedades mecánicas. Esto puede resolverse en parte añadiendo un monómero más hidrófobo que, si bien reduce el contenido total de agua en el hidrogel, mejora la consistencia del material y sus propiedades mecánicas.

Otro aspecto importante es elegir un agente entrecruzante adecuado para los monómeros polimerizados. Como ya se ha mencionado, un aumento en la concentración del agente entrecruzante origina una red macromolecular más rígida, lo cual favorece sus propiedades mecánicas pero disminuye su poder de retención de agua lo cual desfavorece también su biocompatibilidad.

### **2.4.2 Grado de entrecruzamiento**

Los materiales polímeros poseen la capacidad de deformarse temporalmente cuando son sometidos a esfuerzos externos de intensidad limitada, esta capacidad desaparece cuando cesa el esfuerzo aplicado al material.

A dicho comportamiento se le denomina elasticidad y está relacionado con la flexibilidad molecular de las macromoléculas. Cuando dichas macromoléculas se encuentran unidas entre sí (bien sea mediante enlaces químicos o físicos) formando una malla o red tridimensional, el material puede resistir esfuerzos mucho mayores sin perder su forma original (ver Figura 5), dado que los enlaces intermoleculares evitan el flujo relativo de unas cadenas con respecto a otras.



**Figura 5.** Representación esquemática del paso de xerogel a hidrogel.

Al hablar de grado de entrecruzamiento se puede distinguir entre dos valores: el real y el efectivo. El primero es el que se puede calcular a partir de las cantidades de monómero y agente entrecruzante empleadas en la polimerización suponiendo una conversión de 100%, el efectivo es el que se calcula a partir de medidas experimentales de propiedades relacionadas con dicho entrecruzamiento.

Cuando un disolvente penetra dentro de una red polimérica, produce una deformación como consecuencia del hinchamiento de esta. En el caso de que los enlaces intermoleculares sean de origen físico, el disolvente puede ser capaz de disolver al polímero, pero sí los entrecruzamientos son de origen químico la estructura es insoluble y se alcanzará un equilibrio en el que la fuerza elástica ejercida por la red tridimensional queda contrarrestada por la tendencia del



disolvente a incorporarse a la red. En tal caso se tiene un gel químico. En determinadas condiciones estos geles pueden formarse también si existen interacciones físicas de elevada intensidad (geles físicos).

### 2.4.3 Contenido de agua. Hinchamiento

La fuerza que impulsa un líquido a incorporarse a la red polimérica es de origen termodinámico y se debe al menor potencial químico que posee el disolvente en el interior de la red macromolecular comparado con el del disolvente puro. Así, experimentalmente se comprueba que la presión de vapor del disolvente en la mezcla polímero/disolvente,  $P_1$ , es menor que la del disolvente puro,  $P$ . Por lo tanto, en dicho proceso de mezcla, se produce una disminución del potencial químico del disolvente,  $\Delta\mu_1$ , igual a:

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial A}{\partial n_1} \right)_{T, V}$$

La principal causa de la disminución del potencial químico es de origen entrópico, ya que la variación de la entropía es siempre favorable puesto que el grado de orden disminuye cuando el disolvente penetra en la red polimérica con respecto a los dos componentes por separado. La contribución entálpica, en cambio, puede o no ser favorable, apoyando a la componente entrópica u oponiéndose a ella. De cualquier forma, en los casos en los que  $\Delta\mu_1$  sea menor que cero, el hinchamiento del polímero por el disolvente se producirá de forma espontánea. Conforme aumenta la cantidad de disolvente en el interior de la red, disminuye la diferencia entre el potencial químico en el disolvente puro y en la mezcla, la cual se anularía para solvatación infinita.

Sí el polímero no presenta entrecruzamiento, no aparece ninguna fuerza que contrarreste a la de origen químico y, por lo tanto, el resultado final será la disolución del polímero (siempre que  $\Delta\mu_1$  sea menor que cero). Por otro lado, sí el polímero está entrecruzado, la superficie que separa al disolvente puro de la mezcla polímero/disolvente actúa como membrana permeable al disolvente. Conforme éste penetra en la red macromolecular aparece en esta una tensión de origen elástico-retráctil que se opone a dicho proceso. Esta tensión, inicialmente nula, aumenta paralelamente al grado de solvatación de la red ya que conforme el disolvente se integra a la red ésta se ha de estirar en mayor grado. Por lo tanto, en estos sistemas existen dos fuerzas distintas: una de origen químico y otra de origen físico. La primera favorece la solvatación, la segunda tiende a impedirla. Sin embargo, la intensidad de la primera disminuye con la solvatación mientras que la de la segunda aumenta. Por todo lo anterior, se acaba alcanzando un equilibrio termodinámico en el cual la fuerza elástica contrarresta la tendencia del disolvente a entrar en la red (originada por la diferencia de potencial químico entre el disolvente puro y la mezcla polímero/disolvente). El potencial químico del disolvente dentro del gel aumenta como consecuencia del incremento de la presión ejercida por la red sobre el disolvente. En el equilibrio:

$$\Delta\mu_{elastico} + \Delta\mu_1 = 0$$

Donde ambos potenciales están relacionados con la concentración de disolvente en la red, aunque poseen una variación opuesta cuando dicha concentración aumenta.

Los factores que afectan al hinchamiento de los geles son varios y pueden ser divididos en dos grupos según favorezcan o perjudiquen la entrada del disolvente en la red. Al poner en contacto un polímero con agua, una fuerza de

naturaleza entrópica causara la entrada de agua libre. Las interacciones entre los grupos polares del polímero y el agua aumentarán, por lo cual aparecerá una fuerza que conduce al hinchamiento del gel. Este efecto obligara a las cadenas macromoleculares a adoptar una conformación mas extendida, menos favorable desde el punto de vista entrópico que la configuración al azar que dichas cadenas poseían antes de la entrada del disolvente en la red. En otras palabras, la fuerza osmótica favorable al hinchamiento, de naturaleza entálpica, se le opone otra fuerza desfavorable, fruto de las tensiones en las macromoléculas, de naturaleza entrópica. Se alcanza el equilibrio cuando ambas fuerzas se igualan.

La densidad de entrecruzamiento es posiblemente la magnitud que mas controla el hinchamiento de un gel. Cuanto mayor es la densidad de entrecruzamiento menor es la distancia entre los puntos entrecruzados, lo cual provoca dos efectos: por un lado aumenta la resistencia a la elongación y por otro disminuye el tamaño de poro.

Lo primero lleva consigo una reducción en la cantidad de disolvente que el gel puede retener, mientras que lo segundo afecta fundamentalmente a la velocidad con la que el disolvente penetra en la red polímera. Si la flexibilidad del polímero es alta, aumenta la cantidad de disolvente retenida ya que puede estirarse más la red. Si por el contrario, el polímero es rígido, el hinchamiento disminuye debido a la mayor resistencia de la red macromolecular frente a la deformación que acompaña a la entrada de disolvente.

La estructura molecular del polímero es un factor importante ya que puede establecer interacciones de diferentes tipos con el disolvente y favorecer o perjudicar el hinchamiento del hidrogel. Cuanto mayor sea el volumen libre que rodea a la cadena polimérica mas fácilmente penetrara el disolvente en el interior

de la red macromolecular. Estas interacciones modifican la condición de equilibrio del hidrogel.

El contenido de agua de equilibrio es una característica fundamental en los hidrogeles ya que controla gran número de sus propiedades tales como la permeabilidad, las propiedades mecánicas y superficiales o su biocompatibilidad.

En el equilibrio, la presión de hinchamiento (diferencia entre la presión osmótica y la elástica) es cero pero no así durante el proceso de hinchamiento del hidrogel, el valor de la presión en tales momentos obedece a la siguiente relación empírica:

$$P_h = K \cdot C^n$$

Donde  $P_h$  es la presión de hinchamiento,  $K$  y  $n$  son constantes cuyos valores están normalmente comprendidos entre 2 y 3 y  $C$  es la concentración del polímero entrecruzado<sup>26</sup>. Los hidrogeles también se suelen clasificar, en función del contenido de agua que han absorbido, en:

- ✓ De bajo hinchamiento, absorben de (20-50)%
- ✓ De hinchamiento medio, absorben de (50-90)%
- ✓ De alto hinchamiento, absorben entre (90-99.5)%
- ✓ Superdesecantes, absorben más de 99.5%

La cantidad de agua retenida por el hidrogel se puede expresar de varias formas:

- ✓ Fracción de agua en peso:

$$W_f = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso húmedo}}$$

- ✓ Porcentaje de agua en peso:

$$W_p = W_f \cdot 100 \quad W_p < 100$$

- ✓ Porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento en peso:

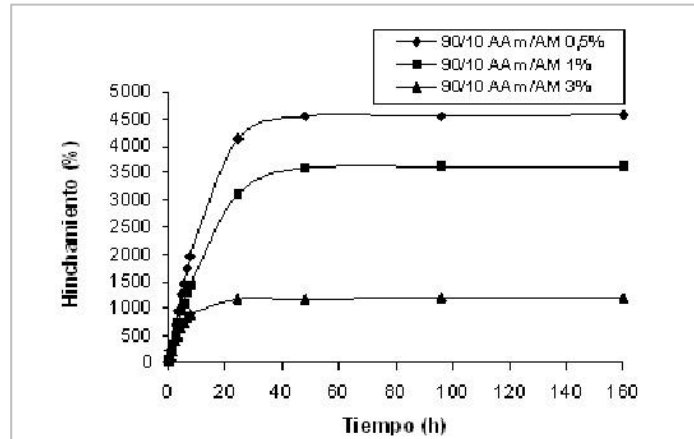
$$H_p = \left( \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} \right) \cdot 100$$

Este porcentaje podría exceder el valor de 100.

- ✓ Grado de hinchamiento en peso:

$$D_h = \frac{\text{peso húmedo}}{\text{peso seco}} \quad D_h \geq 1$$

Cuando se expresa el contenido de agua de un hidrogel es necesario indicar la temperatura a la cual se ha realizado la experiencia y sí se ha realizado en agua pura o en disoluciones salinas. En la Figura 6 se muestra la isoterma de hinchamiento (24°C) de un hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maléico), con diferentes proporciones de co-monómeros y agente entrecruzante (N,N'-metilenbisacrilamida), a pH= 7.



**Figura 6.** Isoterma de absorción de hidrogel con diferentes proporciones de comonomeros y agente entrecruzante a 24°C.

## 2.5 PROPIEDADES DE LOS HIDROGELES

Existe una relación directa entre las propiedades de un hidrogel y su estructura molecular, de forma que ambas características no pueden considerarse de manera independiente, ya que el método de síntesis influye de manera decisiva tanto en la estructura molecular de la matriz polímera como en las propiedades finales que presentara el hidrogel.<sup>27</sup> Por lo tanto, cuando se describen las propiedades de los hidrogel ha de hacerse referencia a los parámetros estructurales que las condicionan.

### 2.5.1 Propiedades Mecánicas

La resistencia mecánica representa la capacidad de un material para soportar la acción de una fuerza sin romperse y generalmente se caracteriza por el esfuerzo (de compresión o tracción) que induce dicha ruptura. La respuesta de un

material a la acción de una fuerza puede oscilar entre dos comportamientos extremos:

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

Entre ambos modelos ideales, se encuentra el comportamiento real de los materiales (viscoelástico), que define la palabra plástico en términos mecánicos como combinación de ambos comportamientos, pudiendo despreciarse una componente frente a otra o debiendo considerarse ambas, en función de la naturaleza intrínseca del material, del nivel de tensión aplicada y de la temperatura.

Los materiales poliméricos poseen la capacidad de sufrir deformaciones temporales cuando se les aplica un esfuerzo externo de intensidad limitada. Dicha deformación desaparece cuando el esfuerzo cesa. A este comportamiento se le denomina elasticidad y está relacionado con la flexibilidad molecular de los polímeros. Cuando el material se encuentra entrecruzado formando una red tridimensional, puede resistir esfuerzos mayores sin perder su forma original, puesto que los enlaces intermoleculares evitan el desplazamiento de unas cadenas con respecto a las otras, este tipo de material se conoce como elastómero.

Se denomina densidad de nudos al número de puntos de entrecruzamiento que hay por unidad de volumen en el material. Si la densidad de nudos es

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

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

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

- Alterando la composición monomérica del polímero, con solo incrementar la cantidad relativa del componente hidrófobo se aumentara la fuerza mecánica del producto final.
- Aumentando o disminuyendo la densidad de entrecruzamiento, la fuerza mecánica aumenta drásticamente cuando se incrementa la densidad de entrecruzamiento.



- Variando las condiciones bajo las cuales es sintetizado el hidrogel, como el tiempo de reacción, temperatura, cantidad y tipo de disolvente, adición de aditivos inorgánicos (Clusters, zeolitas, arcillas, nanonpartículas, entre otros).

### 2.5.2 Influencia de la temperatura en el hinchamiento de los hidrogeles

La influencia de la temperatura en las dimensiones de los hidrogeles se puede clasificar en tres tipos<sup>28</sup>:

- a) El hinchamiento aumenta con la temperatura. Este comportamiento está tipificado por el poli(metacrilato de dihidroxipropilo).<sup>26</sup>
- b) El hinchamiento disminuye con la temperatura. Este es el caso del poli(acrilato de hidroxipropilo),<sup>26</sup> de la poli((hidroxipropilmetacrilamida),<sup>29</sup> del poli(acetato de vinilo)<sup>30</sup> e hidrogeles copoliméricos de vinilpirrolidona/acrilato de butilo.<sup>28</sup>
- c) Hay un efecto combinado de disminución del hinchamiento hasta un mínimo y un posterior aumento del mismo al aumentar la temperatura. Esta conducta se ha observado en hidrogeles de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)<sup>31</sup> y para copolímeros de poli(vinilpirrolidona-co-metacrilato de 2-hidroxietilo).<sup>32</sup>

El efecto de la temperatura en las propiedades del agua en los hidrogeles es importante debido, principalmente, al amplio marco de actividades biomédicas en las que se usan estos materiales. Es necesario conocer como los contenidos de agua y por tanto, las dimensiones del hidrogel varían desde temperatura

ambiente hasta la temperatura corporal e incluso hasta mayores temperaturas que están a menudo implicadas en procedimientos de esterilización.

### **2.5.3 Biocompatibilidad**

El organismo humano posee una compleja pero estructurada organización, que le permite identificar, rechazar o admitir cualquier cuerpo extraño introducido en él. Toda sustancia de origen natural o sintético que se introduce en el organismo humano es considerada por este como una sustancia o cuerpo extraño. Sus interacciones con el medio fisiológico determinan el periodo necesario para su reconocimiento y la intensidad de la reacción del organismo para rechazar o asimilar el cuerpo extraño introducido y restablecer el equilibrio interno. Este tipo de interacciones se conocen como biocompatibilidad<sup>33</sup>.

Se puede diferenciar tres tipos fundamentales de polímeros utilizados en entornos biológicos:

- ✓ Polímeros utilizados como biomateriales sustituyendo a órganos o huesos.
- ✓ Polímeros utilizados como matrices que permiten la liberación controlada de una sustancia activa durante un largo periodo de tiempo.
- ✓ Polímeros sintéticos solubles los cuales presentan por si mismos alguna actividad biológica debido a su estructura, conformación o carga.

Los hidrogeles pueden ser empleados en aplicaciones incluidas en los dos primeros tipos mencionados; pueden constituir biomateriales y servir de sistemas de liberación controlada de drogas.<sup>34</sup> Comenzaron a utilizarse como biomateriales a partir de 1960 y desde entonces los hidrogeles sintéticos han ido ganando un interés creciente en función de sus muchas aplicaciones.

#### 2.5.4 Cinética de hinchamiento de los hidrogeles

Existen pocas teorías rigurosas sobre la cinética de hinchamiento de los hidrogeles, a continuación se presentan las ecuaciones cuando el hinchamiento está controlado por una cinética de primer o de segundo orden:

- ✓ Cinética de primer orden<sup>35</sup>:

$$\ln\left(\frac{W_{\infty}}{W_{\infty} - W}\right) = k \cdot t$$

Donde  $W$  es el hinchamiento (g hidrogel/g xerogel),  $W_{\infty}$  es el hinchamiento cuando se alcanza el equilibrio ( $t=\infty$ ),  $k$  es la constante de velocidad expresada en g hidrogel / (g xerogel·h)

- ✓ Cinética de segundo orden<sup>36</sup>:

$$\ln \frac{\Delta W}{\Delta t} = -\ln A + n \ln \left( \frac{W_{\infty} - W}{W_{\infty}} \right)$$

Donde  $n$  es el orden del proceso de hinchamiento del hidrogel.

## **2.6 APLICACIONES DE LOS HIDROGELES**

Junto a las aplicaciones en las que los hidrogeles se usan para mantener la humedad de la tierra cultivada, como materiales absorbentes (pañales, toallas sanitarias), membranas, recubrimientos, micro cápsulas, productos auxiliares para la industria del papel, soportes para catalizadores, ligantes de productos farmacéuticos, entre otras; destacan aquellas que se pueden enmarcar dentro del campo de la biomedicina, las cuales se indican resumidamente a continuación:

### **2.6.1 Síntesis de lentes de contacto**

Fueron por primera vez concebidas en 1955.<sup>37</sup> Para esta aplicación es necesario que la lente permita el acceso de oxígeno a la cornea y que el fluido lacrimal forme una película entre la cornea y la lente y por último que dicha lente soporte la fuerza del parpado para evitar posibles inestabilidades visuales. Las lentes de contacto basadas en hidrogeles se clasifican atendiendo a su contenido de agua:

- a) Con alto contenido de agua (mayor a 70%): tienden a ser frágiles. Sin embargo, transmiten muy bien el oxígeno y son usadas para corregir defectos de cornea, miopía e hipermetropía).
- b) Con contenido medio de agua (entre el 50 y 70%): son mecánicamente fuertes y proveen fácilmente de oxígeno a la cornea. Se utilizan para corregir la miopía, hipermetropía, astigmatismo y aphakia.
- c) Con bajo contenido de agua (menor a 45%): son muy populares y se toleran muy bien debido a su pequeño espesor.

### **2.6.2 Síntesis de prótesis de tejidos**

En implantes cerebrales se han utilizado diferentes hidrogeles que actúan como sustrato para la cura y crecimiento de tejidos, encapsulamiento, trasplante y liberación de células y en la regeneración de axones.<sup>38</sup> También se han empleado en la reproducción de tejido cartilaginoso en cirugías reconstructivas de la aurícula obteniéndose cartílagos muy similares a los naturales. Se han utilizado como prótesis de senos donde presenta ventajas sobre los tejidos grasos que tienden a reabsorberse o sobre otros materiales sintéticos como las siliconas ya que los hidrogeles son permeables a los fluidos del cuerpo y no presentan barreras impermeables a los procesos fisiológicos.

### **2.6.3 Liberación controlada de fármacos**

La tecnología de liberación controlada de fármacos es un campo relativamente nuevo y, en consecuencia, la investigación en este terreno ha sido extremadamente fértil y ha dado lugar a muchos descubrimientos. Constantemente son desarrollados y examinados nuevos y más sofisticados sistemas de liberación controlada.<sup>39</sup> Una determinada fracción liberada de fármaco provoca una acción farmacológica específica. Se ha demostrado que existe una relación directa entre la porción de fármaco liberada y su acción farmacológica.<sup>40</sup> Así, si se desea un efecto particular, el grado de liberación debe ser controlado dentro de un intervalo muy específico, puesto que una dosis mas elevada puede producir no solo la acción terapéutica deseada del fármaco, sino también, efectos farmacológicos no buscados.

En la actualidad los hidrogeles han demostrado ser la base de los mejores sistemas de liberación controlada de fármacos tales como antibióticos, analgésicos, antineoplásicos, antiácidos, entre otros.

#### **2.6.4 Revestimiento de suturas**

Aunque los hidrogeles no poseen las propiedades mecánicas adecuadas para ser usados como suturas quirúrgicas, su biocompatibilidad ha conducido a su empleo como revestimiento de suturas.<sup>38</sup> Los beneficios de este revestimiento se manifiestan en un mayor crecimiento de las células y en la eliminación de algunos efectos nocivos que producen las suturas tradicionales. Así, cuando se utiliza como hilo de sutura el poli(tereftalato de etileno) provoca reacciones extrañas en los tejidos y se observa la formación de coágulos. Estos efectos prácticamente desaparecen recubriendo la sutura con un hidrogel.

#### **2.6.5 Cirugía ocular<sup>38</sup>**

Cuando se produce un desprendimiento de retina es necesario suplementar, engrosar o reemplazar el humor vítreo. Para ello se emplea el poli(metacrilato de glicerilo) que es un hidrogel capaz de absorber hasta un 98% de su peso en agua. El gel deshidratado se coloca en la cavidad vítrea mediante una pequeña incisión y posteriormente se hincha absorbiendo la los fluidos oculares. Los hidrogeles también se han utilizado en la corrección del glaucoma, la cual es una enfermedad del ojo caracterizada por un exceso de presión intraocular que produce pérdida de la visión. La presión intraocular mantiene la forma esférica del globo ocular, imprescindible para su comportamiento óptico, su valor fisiológico varía entre 15 y 20 mm de mercurio y se regula por el balance entre la producción de humor acuoso y su salida del globo ocular. Para tratar esta enfermedad se

inserta una película de hidrogel en la cámara ocular, que al hidratarse se hincha y reblandece, tapando la incisión quirúrgica, permitiendo al mismo tiempo un lento drenaje del fluido con la consiguiente disminución de la tensión ocular.

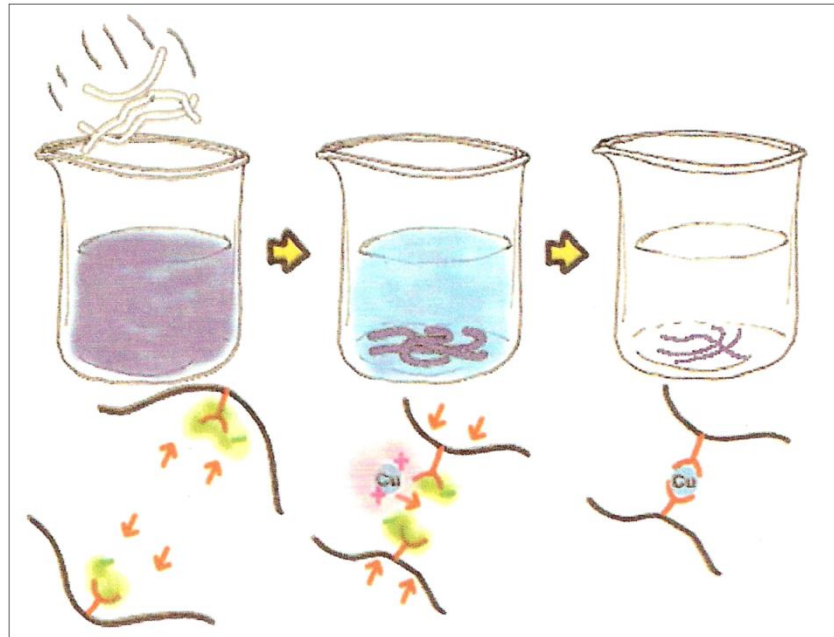
### **2.6.6 Descontaminación medio ambiental.**

Otro importante campo de aplicación de los hidrogeles es el de la eliminación de trazas metálicas presentes en las aguas residuales, para ello se emplean hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos que permitan las interacciones entre estos grupos y los iones metálicos que se encuentren en el medio.

Investigaciones previas, sobre esta aplicación, reportan la síntesis de hidrogeles utilizando radiación gamma.<sup>41</sup> Los hidrogeles fueron colocados en una solución de acetato de uranilo, en donde se observó al cabo de cierto tiempo, exhibían una coloración oscura, evidenciando que los iones estaban siendo absorbidos.

Recientemente se ha investigado la posibilidad de eliminación de cationes metálicos presentes en las aguas residuales empleando hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos.<sup>42</sup> Se ha investigado para un mismo hidrogel la captura de cationes tales como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{C}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , entre otros. Se han sintetizado hidrogeles de poli(ácido acrílico-co-ácido itacónico) con la finalidad de estudiar la absorción de iones de cobre y zinc, encontrándose que la absorción del metal aumenta cuando el pH de la solución externa se incrementa y la concentración de ácido itacónico también.<sup>43</sup> Los hidrogeles son, en el caso de que se empleen disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$ , de color azul intenso. Se ha observado que este proceso es reversible, de forma que se puede resorber los

cationes  $\text{Cu}^{2+}$  modificando convenientemente el pH. Una representación posible de la incorporación de los cationes a la estructura molecular del hidrogel se muestra a continuación en la Figura 8.



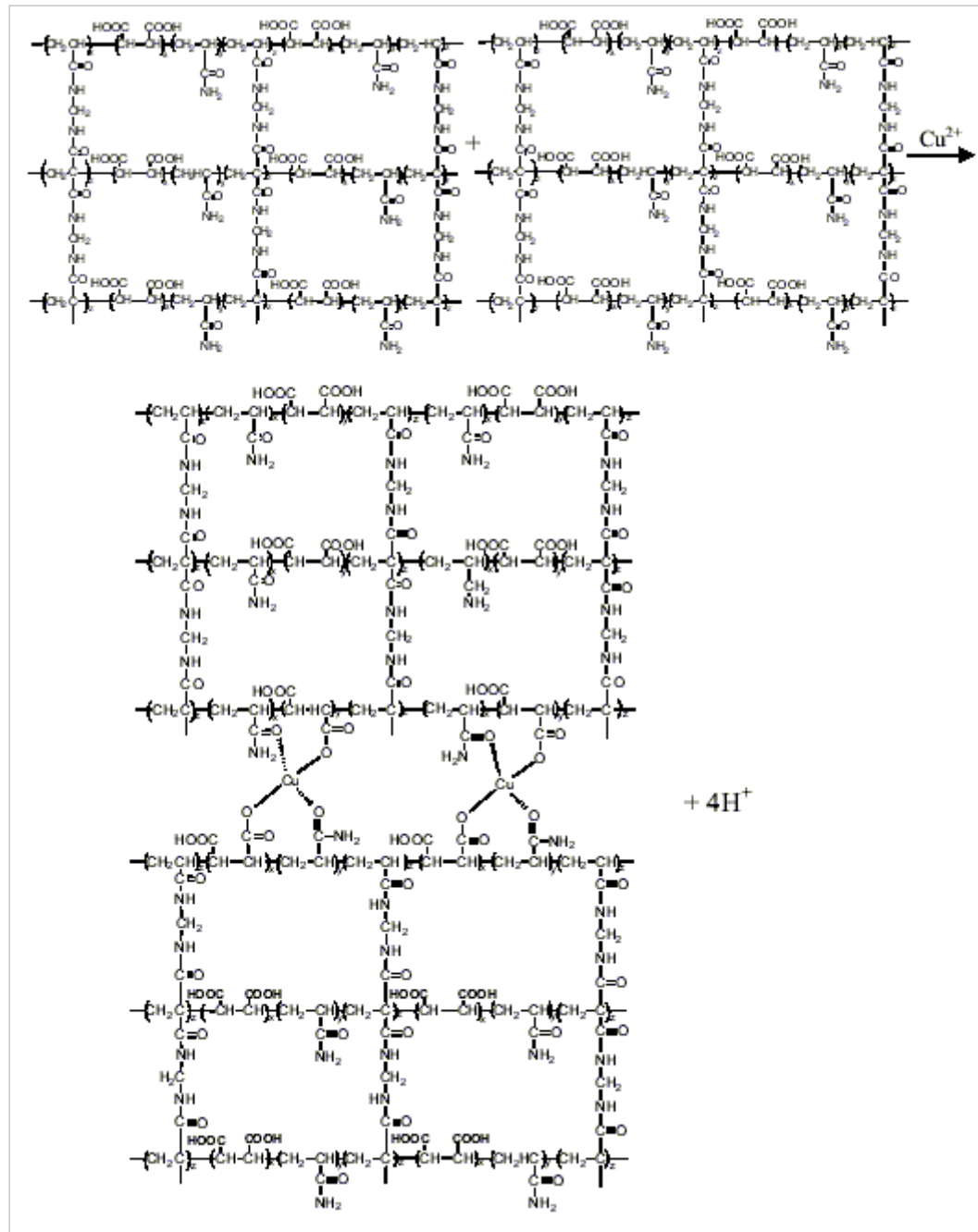
**Figura 7.** Ejemplo de captura de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  por el hidrogel.

Recientemente, se han sintetizado una serie de hidrogeles con co-monómeros combinados de acrilamida, ácido acrílico y ácido maléico, con agente entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida en diferentes proporciones y como iniciador persulfato de amonio, en agua como medio de reacción.<sup>44</sup> Estos hidrogeles a parte de presentar una gran capacidad de hinchamiento mediante absorción de agua, también demostraron ser efectivos en la captación de iones metálicos de cobre y magnesio específicamente, en este trabajo se observó que al incrementarse la proporción de ácido acrílico en la síntesis hubo mayor absorción de iones metálicos de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Esta tendencia se explica por el mayor carácter ionizable de los grupos carbonilos del ácido los cuales interactúan con los iones



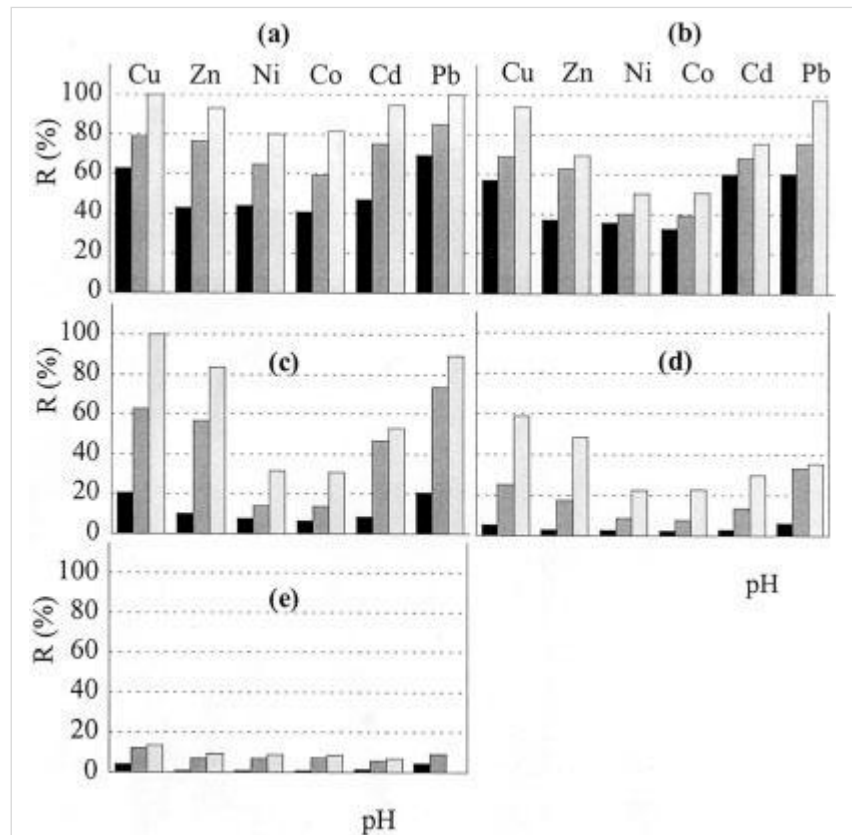
metálicos formando complejos. Por otro lado, también se evidenció que el agente entrecruzante también actúa como agente químico con afinidad metálica ya que los hidrogeles sintetizados con una mayor proporción de este reactivo presentaron una mayor absorción de iones metálicos. En este trabajo se logró reducir las concentraciones de soluciones de cobre de 60.9 mg/L a 49.3 mg/L y de magnesio de 102.5 mg/L a 57.3 mg/L luego de 24 horas de interacción de los hidrogeles con las diferentes soluciones, utilizando una proporción de acrilamida/ ácido acrílico de 70/30 con 2% de agente entrecruzante en la síntesis del hidrogel. Otro resultado interesante que se deriva de este trabajo es que la cantidad de magnesio residual presente en las soluciones siempre es menor que la de cobre lo cual podría indicar que la captación de metales se lleva a cabo de forma selectiva en función del radio iónico del catión metálico.

Rojas y colaboradores<sup>45</sup> determinaron la presencia efectiva de magnesio y cobre, en hidrogeles de acrilamida/ácido maléico, mediante análisis de microscopia electrónica de barrido. Los porcentajes en peso de cobre y magnesio en los hidrogeles sintetizados oscilan entre (15-40) % encontrándose los valores más altos en los hidrogeles con mayor cantidad de ácido. Por otro lado, determinaron una disminución del pH de las soluciones metálicas al colocarlas en contacto con los hidrogeles, a partir de este hecho propusieron un posible mecanismo de absorción de los iones metálicos<sup>46</sup> considerando una recombinación de los iones hidronio ( $H^+$ ) a partir de una estructura idealizada del hidrogel indicándose la coordinación que podría existir entre los iones metálicos y los grupos aniónicos del ácido presente en la red macromolecular del hidrogel. Este mecanismo se presenta a continuación.



**Figura 8.** Mecanismo propuesto para la absorción de iones cobre considerando una estructura idealizada del hidrogel.

Rodríguez E. y Katime I.<sup>47</sup> realizaron una investigación experimental en la cual se estudió la absorción de iones metálicos divalentes, contenidos en disoluciones acuosas de diferentes concentraciones y a distintos valores de pH, sobre hidrogel de ácido acrílico/ácido itacónico, con N,N´metilenbisacrilamida como agente entrecruzante. En la Figura 10 se resumen los resultados arrojados por dicha investigación.



**Figura 9.** Retención de iones metálicos a diferentes valores de pH. (■) pH 4, (▒) pH 5, (□) pH 7. (a) 10<sup>-5</sup> M; (b) 10<sup>-4</sup> M; (c) 10<sup>-3</sup> M; (d) 10<sup>-2</sup> M; (e) 10<sup>-1</sup> M.

## **2.7 MATERIALES HÍBRIDOS EN LA REMOCIÓN DE METALES**

El aumento de la magnitud en la contaminación del agua con metales pesados producto de la actividad industrial, en constante crecimiento, ha derivado en un aumento de la motivación en el campo de la investigación por desarrollar métodos y materiales mas efectivos, rentables y ecológicos para el control de este flagelo. Si bien es cierto que existen diversos métodos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales, tradicionalmente usados (precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa, adsorción), también es una realidad que la aplicación de dichos procesos son poco rentables (requieren un alto costo de inversión para su implementación y mantenimiento) y/o derivan en otro problema ambiental de mayor envergadura, en ocasiones, que el que motivó su aplicación.

Entre los materiales desarrollados en los últimos años, con el enfoque mencionado anteriormente, se encuentran los llamados materiales híbridos los cuales resultan de la combinación de compuestos orgánicos con compuestos inorgánicos como aditivos por ejemplo, o materiales derivados de la combinación de un método tradicional con un método nuevo para que dicha fusión nos proporcione un material híbrido con las propiedades de dos productos sintetizados generalmente por separado.

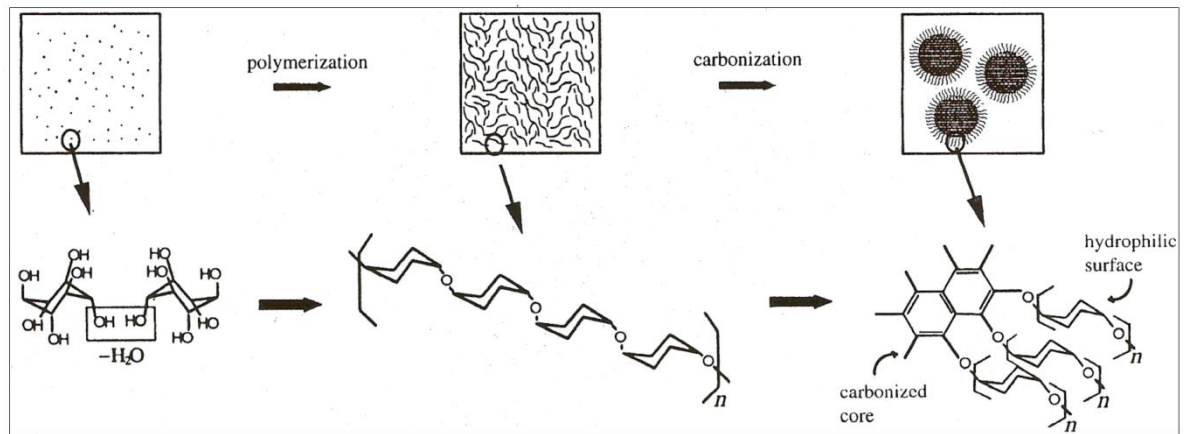
Reyes, E. y colaboradores<sup>48</sup> desarrollaron un tipo de material híbrido inmovilizando diversos tipos de biomasas en diferentes soportes, tal como el carbón activado, en este caso se combinó el método tradicional de adsorción con un nuevo método como lo es la biosorción (captación de contaminantes presentes en una solución acuosa por un material biológico a través de mecanismos fisicoquímicos o metabólicos). Las capacidades máximas de adsorción de Fe(III), Cr(VI) y Ni(II) fueron de 164.5, 96.5 y 19.6 mg/g de *Aspergillus Terreus* (biomasa) respectivamente, inmovilizada en poliuretano.

Chaitanya, R. y colaboradores<sup>49</sup> sintetizaron un material híbrido que consiste en una especie de gel que contiene papel de desecho modificado con ácido p-aminobenzóico (PAB) ya que la celulosa de este tipo de desecho es altamente amorfa y por ende muy susceptible a ser modificada químicamente. El gel de papel PAB preparado, luego de un extenso tratamiento químico, presentó gran capacidad y eficiencia en la separación de oro, platino y paladio de otros iones metálicos co-existentes a bajos y altos niveles de concentración. El Au(III) secuestrado es reducido por el gel a su forma elemental, mientras que el Pt(IV) y el Pd(II) son sorbidos solo mediante interacciones iónicas y su estado de oxidación permanece inalterado. En base a lo antes expuesto, este gel representa un método alternativo de recuperación de metales preciosos a los generalmente empleados en la industria.

Por otro lado, Demir-Cakan, R. y colaboradores<sup>50</sup> desarrollaron un método para la producción de un material carbonoso rico en grupos ácidos carboxílicos mediante la carbonización isotérmica de glucosa en presencia de ácido acrílico. En esta contribución, el material carbonoso resultante rico en grupos carboxílicos fue aplicado como un adsorbente en la remoción de metales pesados de soluciones acuosas, el ensayo se realizó en soluciones buffer (pH=6) de Pb(II) y Cd(II) obteniéndose una capacidad de adsorción de 351.4mg para el Pb(II) y 88.8mg para el Cd(II) por cada gramo del material carbonoso. Ellos consideran esta posibilidad de purificación de agua con material carbonoso una alternativa atractiva, debido a su bajo costo de implementación, sobre todo para regiones del mundo menos desarrolladas.

Mas o menos en la misma línea de investigación, Sun, X. y Li, Y.<sup>51</sup> reportan la preparación de esferas de carbono a partir de la carbonización de glucosa bajo condiciones hidrotérmicas a 160-180°C, la cual es mayor a la temperatura de glicosidación y lleva a la aromatización y carbonización de la glucosa. Se

obtuvieron nanoesferas de carbón coloidales con diámetros de 200-1500 nm. El diámetro de las esferas de carbón es influenciado por el tiempo de reacción para la carbonización predominantemente, a concentración y temperatura constantes a medida que se incrementaba el tiempo de reacción desde 2, 4, 6, 8 y 10 horas, el diámetro de las esferas se incremento desde 200 a 500, 800, 1100 y 1500 nm respectivamente. En la Figura 11 se muestra un esquema del proceso de carbonización de la glucosa para la obtención de las esferas de carbono.



**Figura 10.** Modelo esquemático de crecimiento de las esferas de carbono.

Las esferas de carbono presentaron una superficie hidrofílica formada por la deshidratación ya que se determinaron grupos funcionales  $-C=C-$ ,  $C=O$  y  $-OH$  por FT-IR luego del tratamiento hidrotérmico.

Para demostrar la reactividad de las microesferas sintetizadas, nanopartículas de Plata y Paladio fueron cargadas exitosamente sobre su superficie mediante un método de reflujo. Otra característica interesante de este material es su capacidad de encapsular nanopartículas de metales nobles (Ag y Au) en su núcleo al realizar la carbonización hidrotérmica en presencia de iones de estos metales reteniendo al mismo tiempo su superficie reactiva para cargar

nanopartículas de otros metales (Pt). Los investigadores afirman que este método posee dos ventajas fundamentales: 1) que su enfoque es absolutamente “verde” y 2) que la síntesis no involucra solventes orgánicos, iniciadores o surfactantes comúnmente usados en síntesis de microesferas de polímeros, por lo cual podría ser aplicado en el campo de la bioquímica por ejemplo. Por otro lado es un método potencialmente aplicable en la recuperación selectiva de metales nobles coexistentes con metales pesados.

Wang, Z. y Chen, Y.<sup>52</sup> lograron la incorporación exitosa de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs) en hidrogeles supramoleculares mediante la combinación dual de co-polímeros plurónicos en dispersión de nanotubos de carbono y formando complejos de inclusión con  $\alpha$ -ciclodextrina ( $\alpha$ -CD). La estructura y propiedades de estos hidrogeles fueron estudiadas mediante diversos métodos de caracterización (DR-X, espectroscopía Raman, DSC y MEB). Se determinó que la inclusión de los SWNTs no influyo apreciablemente en la estructura y morfología del hidrogel pero si cambio el mecanismo de gelación en comparación con un hidrogel nativo. El hidrogel híbrido resultante retuvo los caracteres básicos de hidrogel supramolecular y se aceleró la formación del gel. Los inconvenientes principales en la introducción de los SWNTs en el hidrogel fueron su baja solubilidad en agua y la pobre dispersibilidad en agua o solventes orgánicos. Los hidrogeles supramoleculares han atraído la atención debido a su potencial de aplicación en liberación de drogas, biología, biomedicina e ingeniería. Por su parte, en general las estructuras de carbono (Nanotubos, nanoesferas, nanofibras, etc)han despertado gran interés debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas; entre ellos el desarrollo de nanocompuestos basados en nanotubos de carbono, combinando los caracteres de polímeros orgánicos u otras matrices con las propiedades únicas de estos materiales carbonosos. En este sentido, la síntesis de materiales híbridos se ha

desarrollado como un campo importante y activo de investigación en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades mejoradas e inusuales.



**3. OBJETIVOS**

### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar nuevos materiales microestructurados basados en hidrogeles de acrilamida y/o ácido acrílico con esferas de carbono funcionalizadas para la remoción de metales pesados

### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Optimizar las condiciones de síntesis de hidrogeles porosos con altas capacidades de absorción de agua y adsorción de iones metálicos.
- ✓ Estudiar el efecto de la naturaleza de los monómeros, co-monómeros y agente entrecruzante sobre la capacidad de absorción de los hidrogeles.
- ✓ Estudiar el efecto del tamaño de las esferas de carbón y la funcionalización de la superficie sobre la capacidad de absorción de los hidrogeles.
- ✓ Caracterizar estructuralmente los materiales obtenidos a través de técnicas FT-IR y microscopía electrónica de barrido.
- ✓ Evaluar la potencialidad de adsorción de iones metálicos en soluciones acuosas ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ ) por parte de los materiales sintetizados en función del pH.

#### **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En esta sección se describe de manera general la metodología que se siguió en el desarrollo de este proyecto. Luego de la síntesis de los materiales se procedió a su respectiva caracterización y posteriormente al estudio la potencialidad de los mismos en la remoción de metales pesados en disoluciones acuosas.

#### **4.1 Síntesis de los materiales**

##### **4.1.1 Síntesis de las microesferas de carbono:**

Para la obtención de las microesferas de carbono (MEC) se pesó 1g de  $\alpha$ -D-glucosa anhidra y se disolvió en 10ml de agua destilada, posteriormente se colocó esta disolución en un autoclave o reactor de alta presión el cual, una vez cerrado herméticamente, se introdujo en una estufa precalentada a 180°C por el período de tiempo requerido en cada caso (12 ó 24 horas). Al cabo de este tiempo se dejó enfriar el reactor y se procedió a filtrar y lavar repetidas veces con agua destilada el material carbonoso resultante el cual se colocó para su secado en una estufa a una temperatura de 60°C durante 3 horas.

##### **4.1.2 Síntesis de los hidrogeles de poliacrilamida:**

En la preparación de estos hidrogeles se disolvió en 0.7 mL de agua destilada, contenidos en un tubo de ensayo, 1g del monómero acrilamida y el agente entrecruzante (AE) N,N-metilen-bis-acrilamida al (1% ó 2 % dependiendo del caso). Luego de esto se colocó el tubo de ensayo en el ultrasonido y se añadió el aditivo modificador (las MEC) del tamaño correspondiente en 2.5%, 5% y 10%. Luego de alcanzar la mezcla una temperatura de 35°C, la cual se estableció como

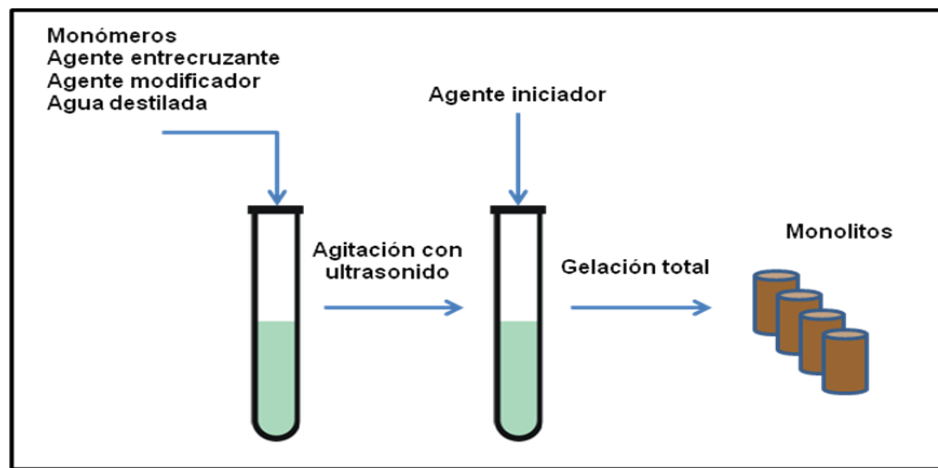
la temperatura óptima para sintetizar hidrogeles de poliacrilamida (luego de hacer diferentes ensayos a distintas temperaturas), se añadió el agente iniciador de la reacción de polimerización en este caso el persulfato de amonio. Se mantuvo el tubo de ensayo dentro del ultrasonido para lograr la suspensión de las MEC en la mezcla y se distribuyera de manera uniforme en la red polímera en formación, se controló la temperatura del baño a 35°C.

Luego que el hidrogel se formara en su totalidad el monolito obtenido se extrajo del tubo de ensayo y se cortó de forma transversal, aun húmedo, en discos delgados los cuales posteriormente se utilizaron en el estudio de la potencialidad en la remoción de iones metálicos de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  así como de la capacidad de absorción de agua de estos materiales.

#### **4.1.3 Síntesis de los hidrogeles de poliacrilamida/ácido acrílico:**

Los hidrogeles híbridos co-polimerizados usando ácido acrílico (AAc) y acrilamida (AAm) se prepararon de igual manera que los de AAm puros solo que se utilizó una proporción 1:1 de ambos monómeros. Se disolvió la AAm en el agua destilada, luego el AE y seguidamente el AAc, se colocó el tubo de ensayo en el ultrasonido y se agregó el agente modificador correspondiente en 2.5%, 5% y 10%. Al alcanzarse una temperatura de 45°C, la cual se estableció como la temperatura óptima para sintetizar hidrogeles de co-polimerizados de AAm/AAc, se añadió el agente iniciador de la reacción de polimerización (persulfato de amonio). Igualmente se mantuvo el tubo de ensayo dentro del ultrasonido para lograr la suspensión del aditivo en la mezcla y se distribuyera de manera uniforme en la red polímera en formación, se controló la temperatura del baño a 45°C.

Igualmente, luego que el hidrogel se formara en su totalidad el monolito se extrajo del tubo de ensayo y se cortó de forma transversal, aun húmedo, en discos delgados los cuales posteriormente se utilizaron en el estudio de la potencialidad en la remoción de iones metálicos de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  así como de la capacidad de absorción de agua de estos materiales. En la figura 11 se ilustra esquemáticamente la síntesis de los hidrogeles híbridos.



**Figura11.** Esquema de la síntesis de los hidrogeles híbridos.

## 4.2 Caracterización de los materiales

### 4.2.1 Caracterización por FT-IR de los hidrogeles

La caracterización por espectroscopia FT-IR se llevo a cabo en un espectrofotómetro Nicolet is 10 Thermo Cientific, se utilizaron pastillas de bromuro de potasio (KBr) las cuales fueron comprimidas en un troquel especial para ello y así obtener una pastilla circular, transparente y muy delgada, óptima para realizar el análisis. En esta técnica se observaron una serie de bandas de absorción que

permitieron tanto la identificación como la confirmación de los grupos funcionales correspondientes a los materiales sintetizados.

#### **4.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido**

Mediante esta técnica se determinaron tanto la morfología como el tamaño promedio de las microesferas de carbono así como también la textura y porosidad de los hidrogeles sintetizados. Se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido marca Phillips XL30 de 20KV de voltaje.

#### **4.2.3 Capacidad de absorción de agua**

Para la determinación de la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles sintetizados se cortaron delgados discos del monolito de hidrogel, se secaron en una estufa al vacío a 40°C hasta obtener su peso constante en función del tiempo. Posteriormente se colocaron en beakers, con volúmenes iguales de agua, se mantuvieron en una estufa a 24°C y se pesaron durante todo el proceso de hinchamiento a intervalos de tiempo establecidos de acuerdo a la velocidad de absorción de agua y hasta alcanzarse el equilibrio termodinámico, es decir, hasta obtener un peso constante en el tiempo de los hidrogeles hinchados. La cantidad de agua retenida por los hidrogeles se calculó como el porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento en peso según la siguiente fórmula, a partir de la cual se construyeron sus respectivas isotermas de absorción de agua.

$$H_p = \left( \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} \right) \cdot 100$$

#### 4.2.4 Capacidad de adsorción de iones metálicos

La determinación de la capacidad de adsorción de iones metálicos por parte de los materiales sintetizados se llevo a cabo colocando porciones de cada tipo de hidrogel en volúmenes iguales de las soluciones del ion metálico determinado por separado, este sistema se mantuvo a temperatura ambiente por 7 días y posteriormente se determinó la concentración de los iones en la solución resultante luego del intercambio iónico con los hidrogeles. La concentración inicial de las soluciones fue de 70 ppm y las concentraciones finales se determinaron mediante espectrometría de absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 5100 PC. A partir de los valores de absorbancia y con las curvas de calibración construidas a partir de patrones de concentración conocida se determinaron las concentraciones finales en cada ensayo y a partir de éstas se calculó la capacidad de adsorción del hidrogel para cada metal haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\text{mgM}^{+x} = (\text{Ci}-\text{Cf}) * \text{Vi} / \text{mxerogel}$$

Donde:

Ci: concentración inicial de la solución

Cf: concentración final de la solución

Vi: volumen de la solución añadido a cada muestra

m xerogel: masa de las porciones de hidrogel colocadas dentro de la disolución

Cabe destacar que se sometió a un intercambio catiónico a los hidrogeles sintetizados previo a la adsorción de los iones metálicos de interés para lograr controlar el pH deseado durante la adsorción de los mismos, esto se llevo a cabo con una disolución de cloruro de potasio concentrada con la cual se fueron lavando los hidrogeles (los cuales disminuyen el pH del agua) hasta alcanzar el pH



deseado y que éste se mantuviera. Adicionalmente, se utilizó una solución buffer o reguladora de pH de acetato de sodio/ácido acético para asegurar la estabilidad del pH en todo el proceso de adsorción de los cationes metálicos. Cada una de las pruebas se realizó por duplicado.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 5.1 Capacidad de absorción de los hidrogeles

En los gráficos 1, 2, 3, 4 y 5 se presentan las isotermas de absorción de agua a 24°C de los hidrogeles de acrilamida (AAm) al 1% y al 2% de AE y de acrilamida y ácido acrílico 1:1 al 1% de AE usando como aditivo Microesfera de Carbón (MEC) sintetizadas a 24 y 12 horas. Se observa que los hidrogeles sin el aditivo modificador, correspondiente en cada caso, presentan mayor capacidad de absorción y que ésta va disminuyendo a medida que aumenta la proporción del aditivo en los mismos (ver tabla tal); por ejemplo en el gráfico 1 la capacidad de absorción de agua disminuye de 395.5% (0% MEC) a 267.2% (10% MEC).

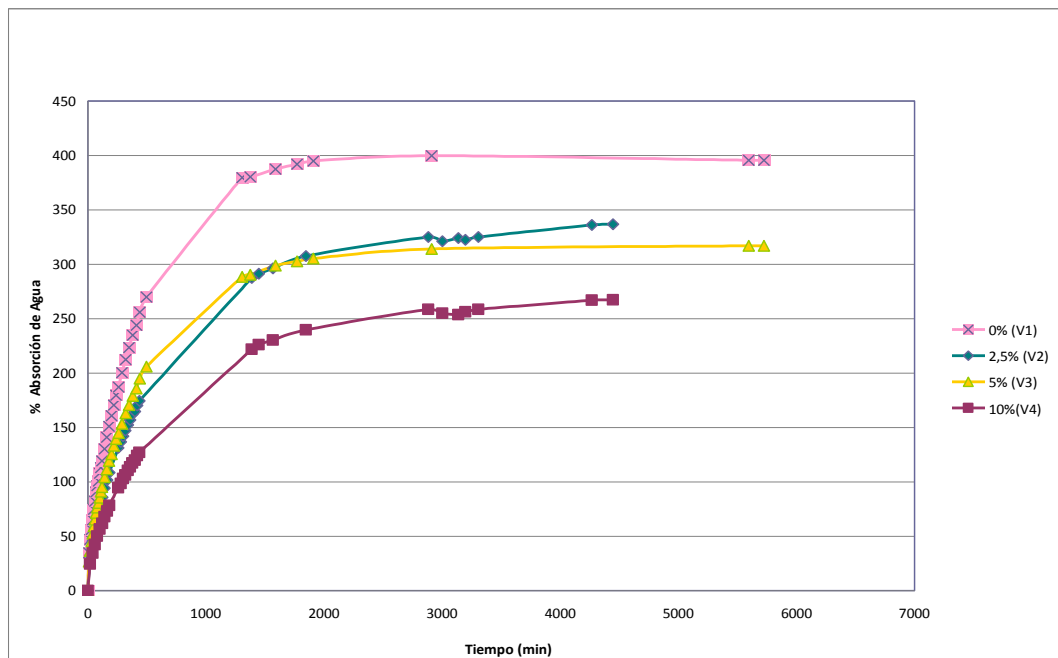


Gráfico 1\_ Isotermas de Absorción Hidrogeles de AAm al 1% de A.E. con MEC (24horas) a 24 °C

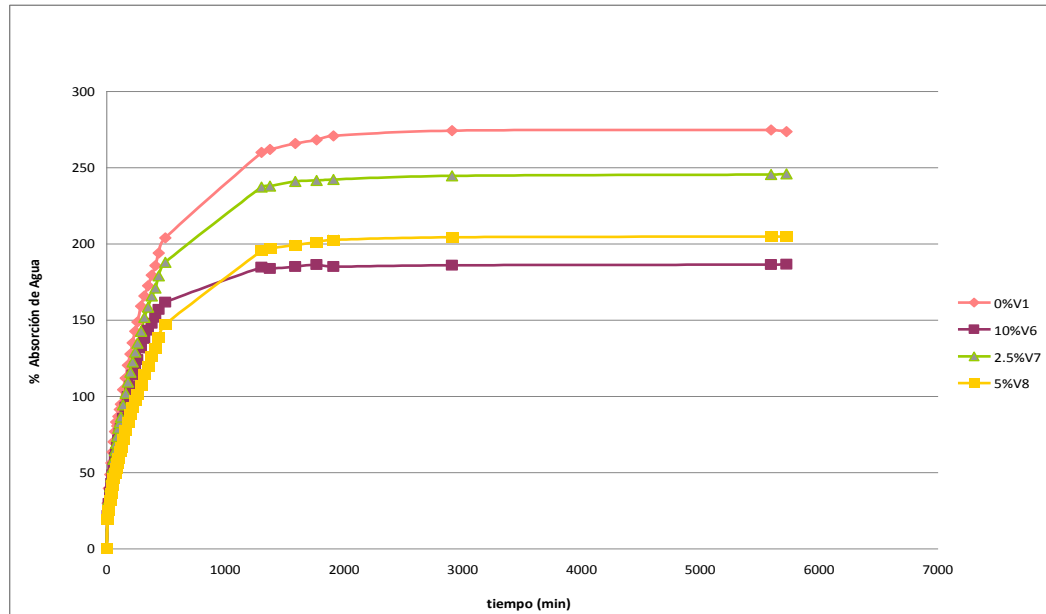


Gráfico 2\_ Isotermas de Absorción Hidrogeles de AAm al 2% de A.E. con MEC (24 horas) a 24 ° C

Esto probablemente se debe a que, si bien al colocar el aditivo se provee al material de mayor cantidad de grupos hidrofílicos, los cuales están presentes en las microesferas de carbono, también es cierto que las mismas ocupan un espacio adicional en la red polimérica lo cual reduce la disponibilidad de espacio en la matriz del hidrogel (haciéndola más densa) lo cual reduce la penetración de las moléculas de agua. Adicionalmente, al agregar un mayor porcentaje de MEC las cadenas poliméricas van a estar más extendidas y en consecuencia la capacidad de elongación de las mismas va a ser menor con respecto al material sin modificar, generando una red de menor flexibilidad. Asimismo, las MEC pudieran actuar como un potencial agente entrecruzante. Por otra parte, los hidrogeles híbridos presentan una mayor rigidez que los no modificados ya que las micropartículas se dispersan sobre la red macromolecular proporcionándole una mayor resistencia, lo cual repercute directamente en la elasticidad de la red polimérica del hidrogel y por ende en su capacidad de hinchamiento durante la absorción de agua.

% AE	Monómero (s)	MEC (24h) (0/10)%	MEC (12h) (0/10)%
1	AAm	395.5 / 267.2	395.5 / 237.5
	AAm/AAc (1:1)	423 / 77.6	-
2	AAm	273.6 / 186.5	273.6 / 138.5

**Tabla 1\_** Comparación de las capacidades de absorción de agua (%) a 24°C de los hidrogeles de AAm y AAm/AAc (1:1) modificados a la máxima concentración de MEC con los no modificados.

La capacidad de absorción de los hidrogeles para las series modificadas con MEC de 24 y 12 horas se vió afectada por la proporción de agente entrecruzante (AE) presente en los mismos (gráficos 1-4), obteniéndose un mayor hinchamiento de los hidrogeles al 1% de AE que los preparados al 2% tal como se aprecia en la tabla 1.

Esto se debe a que el mayor grado de entrecruzamiento de los hidrogeles al 2% de AE proporciona una mayor resistencia a la elongación de la red así como una disminución del tamaño de los poros lo cual disminuye la capacidad y velocidad de absorción del hidrogel.

MEC	% MEC	1% AE	2% AE
24	0	395.5	273.6
	2.5	336.7	245.8
	5	316.8	204.7
	10	267.2	186.5
12	0	395.5	273.6
	2.5	336.7	265.7
	5	287.8	230.7
	10	237.5	138.5

**Tabla 2\_** Capacidades de absorción de agua (%) a 24°C de los hidrogeles de AAm sintetizados.

La velocidad de absorción de los hidrogeles es acelerada en las primeras horas de hinchamiento debido a la gran diferencia de potencial químico entre el agua presente en el interior de la red y el disolvente puro, en base a esto es interesante hacer notar que los hidrogeles modificados con las MEC de 12 horas al 2.5%, tanto al 1% como al 2% de AE, presentaron un incremento en la velocidad de absorción de agua. Esto se aprecia en los gráficos 3 y 4 ya que sus isotermas de absorción poseen una mayor pendiente en las horas iniciales del hinchamiento que la del hidrogel no modificado, sin embargo al alcanzarse el equilibrio termodinámico presentan una capacidad de absorción de agua inferior a los hidrogeles no modificados correspondientes. Ante este fenómeno se podría argumentar que la causa del aumento en la velocidad de absorción de agua por parte de estos hidrogeles específicamente, es el incremento de la cantidad de grupos funcionales hidrófilos contenidos en la superficie de las MEC de 12 horas y el menor diámetro de las mismas (menor a 1  $\mu\text{m}$ ) razón por la cual no se observa este efecto en los hidrogeles modificados con las MEC de 24 horas que poseen un diámetro mayor (1-2)  $\mu\text{m}$ . Aparentemente, debe existir un equilibrio entre el tamaño de las micropartículas y los grupos hidrófilos que éstas proporcionan al hidrogel para que se incremente su velocidad de absorción de agua ya que la interacción de las moléculas de agua con estos grupos hidrofílicos se ve comprometida al aumentar el tamaño de las microesferas probablemente por la menor disponibilidad de espacio en la red que se mencionó anteriormente. Este mismo efecto se observa, aunque en mucho menor grado, en los hidrogeles de AAm sintetizados al (1%AE) con 2.5% y 5% en MEC (Gráfico 1) y al (2%AE) con 5% y 10% en MEC (Gráfico 2).

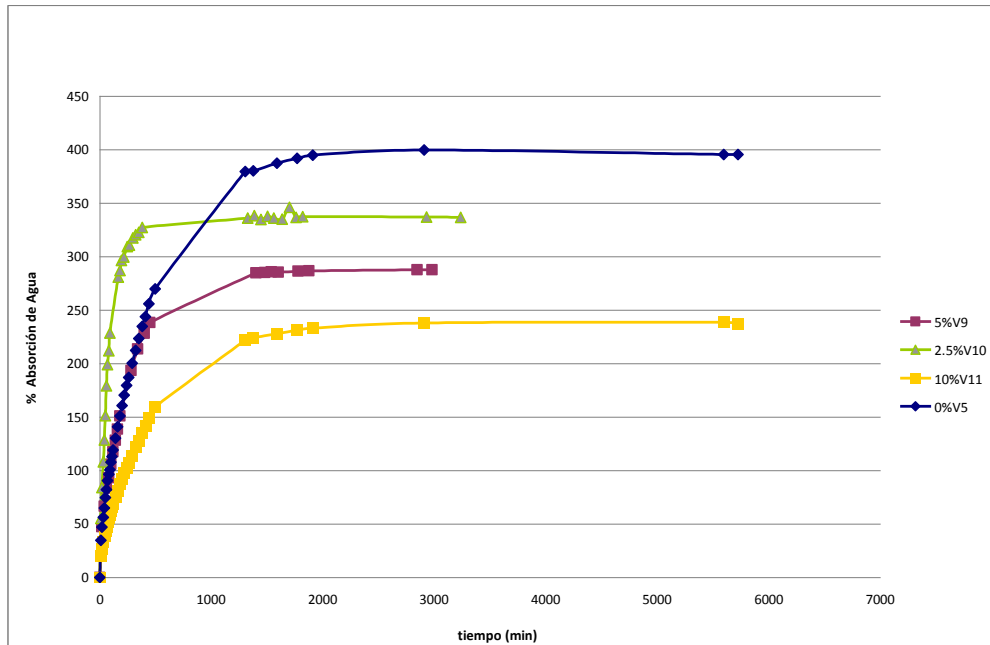


Gráfico 3\_ Isotermas de Absorción Hidrogeles de AAm al 1% de A.E. con MEC (12 horas) a 24 ° C

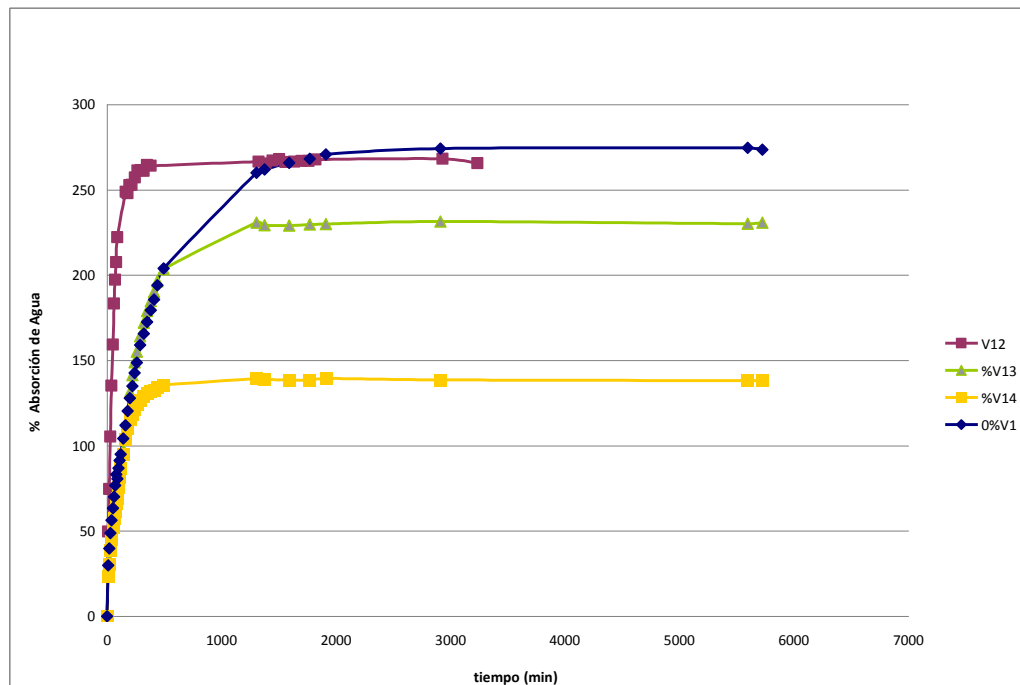


Gráfico 4\_ Isotermas de Absorción Hidrogeles de AAm al 2% de A.E. con MEC (12 horas) a 24 ° C

Con respecto a los hidrogeles co-polimerizados con acrilamida (AAm) y ácido acrílico (AAc) 1:1 se sintetizaron solo al 1% de AE ya que se obtienen mayores capacidades de absorción de agua a este porcentaje. Estos fueron modificados con MEC de 24 horas debido a su mayor contenido de grupos funcionales hidrofílicos con respecto a las de 12 horas<sup>51</sup>. En las isotermas de absorción (gráfico 5) se observa que, igualmente, al aumentar la cantidad del aditivo disminuye la capacidad de absorción de agua del hidrogel pero en un grado mucho mayor que en el caso de los hidrogeles híbridos de acrilamida, sin embargo, al comparar los blancos o hidrogeles sin agente modificador al 1% de AE se observa que el correspondiente al co- monómero AAm/AAc presenta una mayor absorción de agua (423%) respecto al de acrilamida puro (396%). La mayor capacidad de absorción de agua de este tipo de hidrogel se debe a la inserción, en la red macromolecular, de un monómero con grupos funcionales muy hidrofílicos (-COOH) los cuales interaccionan en mayor grado con las moléculas de agua, sin embargo esta ganancia en capacidad de absorción se obtiene a expensas de una disminución de las propiedades mecánicas del hidrogel ya que se obtuvo un monolito de mayor fragilidad y menos resistente a la elongación de sus cadenas durante el hinchamiento. Por otro lado, los hidrogeles híbridos de AAm/AAc sintetizados presentan un hinchamiento de 168.7%, 98.9% y 77.6% al 2.5, 5 y 10% de aditivo, respectivamente. Se aprecia una disminución drástica respecto al valor de absorción del hidrogel equivalente sin agente modificador (423%), incluso se obtienen porcentajes de absorción por debajo del 100%. Este hecho podría ser debido a la diferencia en las interacciones supramoleculares de los enlaces de hidrógeno establecidos entre los grupos carboxílicos del co-monómero ácido acrílico y el grupo funcional del co-monómero acrilamida o interacciones ácido-ácido, las cuales son más fuertes que los enlaces de hidrógeno formado entre dímeros de grupos amidas . Este tipo de interacciones en el interior del hidrogel estabilizan la configuración del polímero y son mas fuertes que las interacciones



de van der Waals por lo cual reducirían considerablemente las interacciones con las moléculas de agua disminuyendo así la capacidad de absorción del hidrogel.

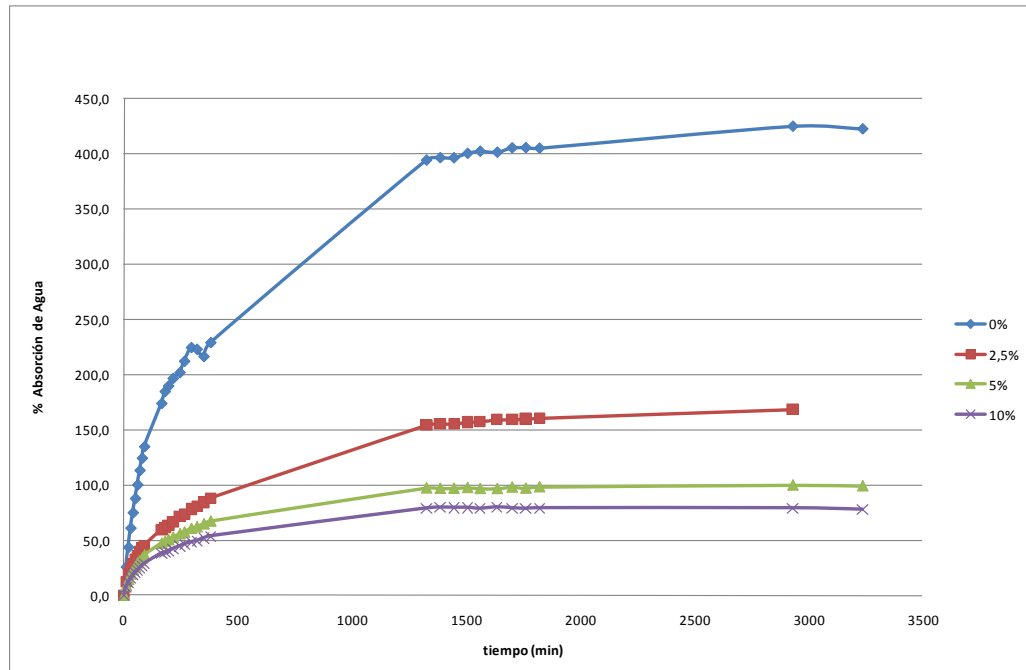


Gráfico 5\_Isotermas de Absorción Hidrogeles de Acrilamida / Ácido Acrílico (1:1) con Microesferas de Carbono (24h) a 24 ° C

## 5.2 Capacidad de adsorción de los materiales sintetizados

En principio se realizó una prueba de adsorción de iones cobre a un pH de aproximadamente 2 y se observó que no hubo adsorción de los mismos, esto se debió al permanente estado protonado de los grupos COOH, responsables de secuestrar al catión metálico. Posteriormente se realizaron otras medidas a pH regulado de 5.7 y se obtuvieron los valores de capacidad de absorción de los hidrogeles denotados como C\* en la tabla 3. Sin embargo, A pesar de haber

utilizado una solución buffer el pH descendió en la misma proporción hasta 3.3 en todas las muestras. En vista de esto, adicionalmente a la regulación del pH de la disolución se procedió a someter a los hidrogeles a un intercambio catiónico previo con el fin de intercambiar los protones de los grupos ácidos del hidrogel por un catión, en este caso el potasio, que al momento de la adsorción de los iones de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  no produjera la disminución del pH de la disolución. Las capacidades de adsorción obtenidas (C) fueron en su mayoría superiores o bien se mantuvieron con respecto a las obtenidas sin realizar el intercambio catiónico previo a los hidrogeles. Estos resultados indican que la adsorción de los metales es debido al intercambio iónico y altamente dependiente del pH del medio. Adicionalmente, a pH muy bajos el material libera los cationes adsorbidos, lo cual puede ser utilizado tanto para la regeneración del adsorbente como para la recuperación de los cationes metálicos adsorbidos.

En el caso de la adsorción de los iones de Cromo (III) no fue posible la medición por absorción atómica de las concentraciones finales (luego de la adsorción) de las muestras ya que se observó en todas un precipitado color verde lo cual nos arrojaría valores erróneos de capacidad de absorción. Esto se debió probablemente a la formación de una sal del hidróxido de cromo (III) ya que al pH de las soluciones (pH=5) se encuentran las siguientes especies del cromo en equilibrio:  $\text{Cr}^{3+}$  (7.9%),  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  (16.4%),  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  (72.3%) y  $\text{CrOHSO}_4$  (3.2%)<sup>53</sup>. Habiendo aniones acetato (presentes en la solución buffer utilizada para regular el pH) y posiblemente iones cloruro (provenientes de la solución de cloruro de potasio utilizada para realizar a los hidrogeles el intercambio catiónico previo a la adsorción) una de estas sales se pudo haber formado. Adicionalmente, las esferas contienen grupos aldehídos que pueden reaccionar con los iones  $\text{Cr}^{3+}$  y generar óxidos estables.

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la potencialidad de los hidrogeles sintetizados en la remoción de iones metálicos en agua, específicamente  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .

MONÓMERO	M.E.C.	% A.E.	C* (mg $\text{Cu}^{2+}$ /g xerogel)	C (mg $\text{Cu}^{2+}$ / g xerogel)	C (mg $\text{Ni}^{2+}$ /g xerogel)	% M.E.C.
Aam	24h	1%	0,02	$0,9 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,9$	0
			1,23	$1,7 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,3$	2,5
			2,24	$1,9 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,6$	5
			1,21	$2,3 \pm 0,7$	$11,1 \pm 1,2$	10
		2%	0,26	$0,5 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,4$	0
			0,96	$1,6 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,8$	2,5
			0,95	$2 \pm 0,5$	$6,2 \pm 1,6$	5
			0,99	$4,2 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,6$	10
	12h	1%	0,02	$0,9 \pm 0,09$	$2,9 \pm 0,9$	0
			0,22	$1,1 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,9$	2,5
			1,03	$1,4 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,1$	5
			1,5	$1,9 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$	10
		2%	0,26	$0,5 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,4$	0
			0,14	$0,9 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$	2,5
			0,47	$1,5 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,3$	5
			2	$2,8 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,6$	10
AAm/AAc(1:1)	24h	1%	5,78	$3,9 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,2$	0
			6,05	$6,7 \pm 0,5$	$6,8 \pm 0,3$	2,5
			7,33	$8,3 \pm 0,6$	$6,9 \pm 0,1$	5
			8,17	$10 \pm 0,7$	$11,7 \pm 1,2$	10
----	24h		11,94	$7,5 \pm 1,2$	$12 \pm 1,3$	100

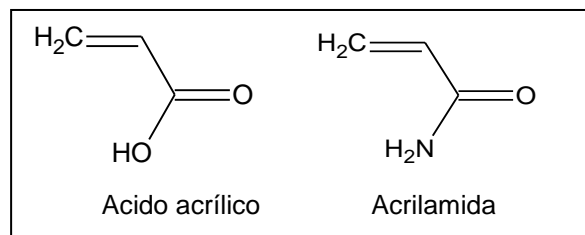
**Tabla 3\_** Capacidades de adsorción de iones metálicos de los materiales sintetizados

Con relación a las capacidades promedio de adsorción de los hidrogeles se observa que el grado de entrecruzamiento de los mismos no afecta significativamente su capacidad de adsorción ya que prácticamente se mantienen los valores en cada serie de hidrogeles para 1% y 2% de AE añadido, por ejemplo para el hidrogel de AAm al 5% de MEC la capacidad de absorción es de 1.9 mg/g de iones cobre y 5.4 mg/g de iones níquel al 1% de AE; mientras que al 2% es de 2 mg/g y 6.2 mg/g, respectivamente. En cambio, si se observa una tendencia

ascendente de las capacidades promedio de adsorción de los hidrogeles en función del aditivo modificador empleado, obteniéndose que adsorben más los que contienen MEC de 24 horas que las de 12 horas en cada una de las series de hidrogel respectivas. Esto se debe a la mayor cantidad de grupos ácidos presentes en la superficie de las MEC de 24 horas.

En la tabla 3 se puede apreciar también que la poliacrilamida adsorbe muy pocos iones metálicos cuando no contiene MEC estas capacidades aumentan progresivamente a medida que se incrementa el porcentaje de MEC en el polímero. Por ejemplo, la capacidad promedio se incrementa de 0.5 mg/g (0% MEC) a 4.2 mg/g (10%MEC) para el cobre y de 3.4 mg/g (0% MEC) a 7.9 mg/g (10%MEC), al 2% de AE.

Por otra parte, se observa un incremento en las capacidades promedio de adsorción en los hidrogeles co-polimerizados con AAm/AAC 1:1 debido al incremento de grupos COOH fundamentalmente (aportados por el co-monómero AAC) los cuales son los responsables de secuestrar a los cationes metálicos. Debido a la diferencia entre ambos monómeros co-polimerizados (ver figura 12) la adsorción se incrementa, en la mayoría de los casos, el doble o más en relación a los hidrogeles de AAm. Obviamente los cationes de cobre y níquel son mas efectivamente secuestrados por el grupo funcional del ácido acrílico que por el de la acrilamida solamente.



**Figura 12\_ Monómeros co-polimerizados**

Otro resultado interesante es que el incremento de la capacidad de adsorción de los hidrogeles es contrario a la tendencia de absorber agua, lo cual evidencia la participación de las micropartículas de carbono en la adsorción, (ver las curvas de hinchamiento).

Cabe destacar, que en los ensayos donde se usaron las MEC puras para adsorber los iones metálicos, en el caso de la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  se obtuvo una capacidad de absorción ( $C^*$ ) mayor al mantener este proceso bajo agitación (11.9 mg/g) que en el caso donde se mantuvo la disolución de cobre (II) en reposo durante la adsorción ( $C=7.5$  mg/g).

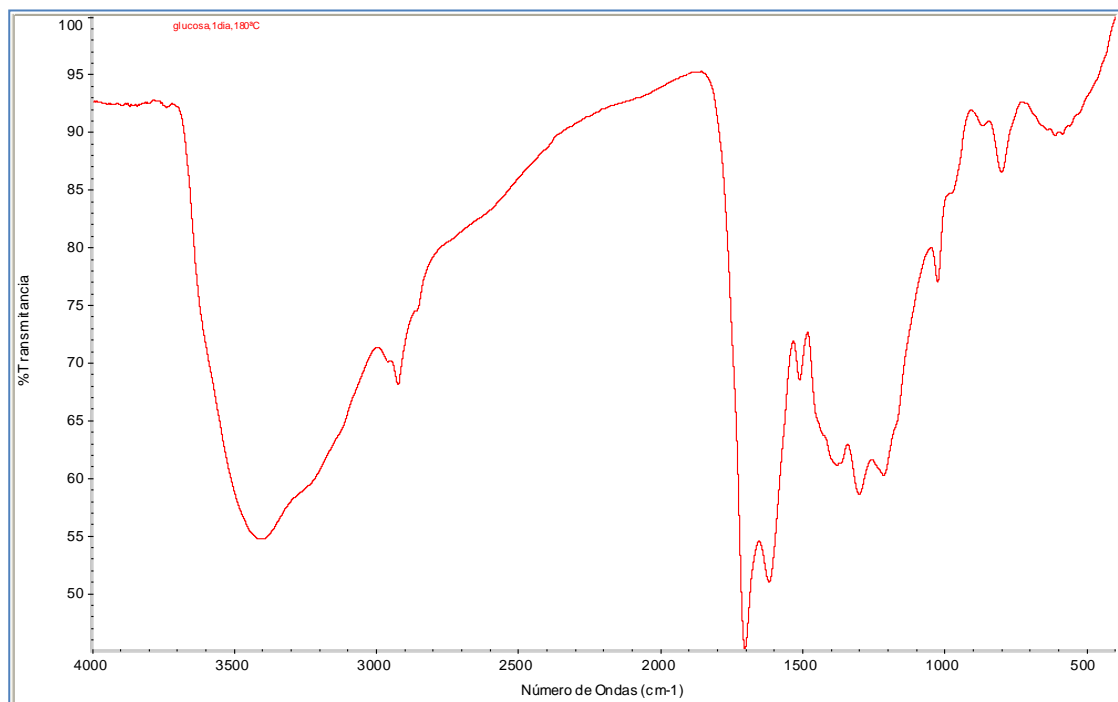
Con respecto a la adsorción de iones  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en todos los ensayos se aprecia una mayor afinidad con los iones de níquel por parte de los grupos funcionales presentes en los hidrogeles, tanto en los hidrogeles convencionales (blancos) como en los híbridos o modificados. Esta variación podría estar asociada a la relación carga- radio de los iones involucrados. Debido a que los cationes metálicos en general poseen una relación carga/radio tan elevada, que rápidamente interactúan con otros iones, átomos o moléculas para adquirir una estructura que resulte termodinámicamente más estable. Esta estabilización la consiguen ya sea interactuando con moléculas neutras, lo que provoca un aumento del radio molecular y una consiguiente disminución de la relación carga/radio; o con aniones los que además de provocar un aumento en el radio molecular brindan una estabilidad adicional al apantallar o neutralizar al catión con cargas negativas<sup>54</sup>.

La relación carga/radio para el  $\text{Ni}^{2+}$  es de 2.7 y para el  $\text{Cu}^{2+}$  de 2.9 aunque es una diferencia pequeña esta podría contribuir a la preferencia de los iones de níquel frente a los del cobre por parte del hidrogel. Probablemente debido a la

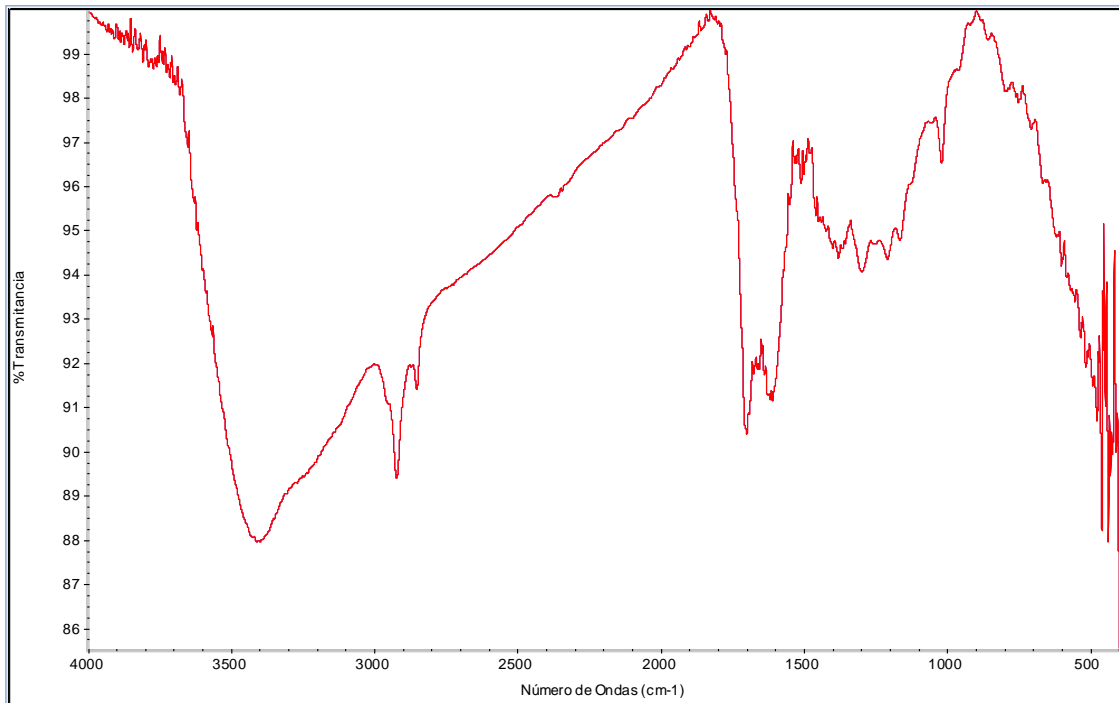
mayor interacción de los iones de cobre con las moléculas de agua y los aniones presentes en la disolución (producto de su mayor necesidad de estabilización) su radio molecular aumentará en mayor grado y por ende interactuará con mayor dificultad con los grupos funcionales del hidrogel.

### 5.3 Caracterización por espectroscopía FT-IR

A continuación se presentan los espectros de infrarrojo de los materiales sintetizados, en la figura tal y tal se observan los correspondientes a las MEC de 12h y 24h respectivamente.



**Figura13\_ FT-IR de las MEC sintetizadas vía hidrotérmica a 180°C durante 24 h**

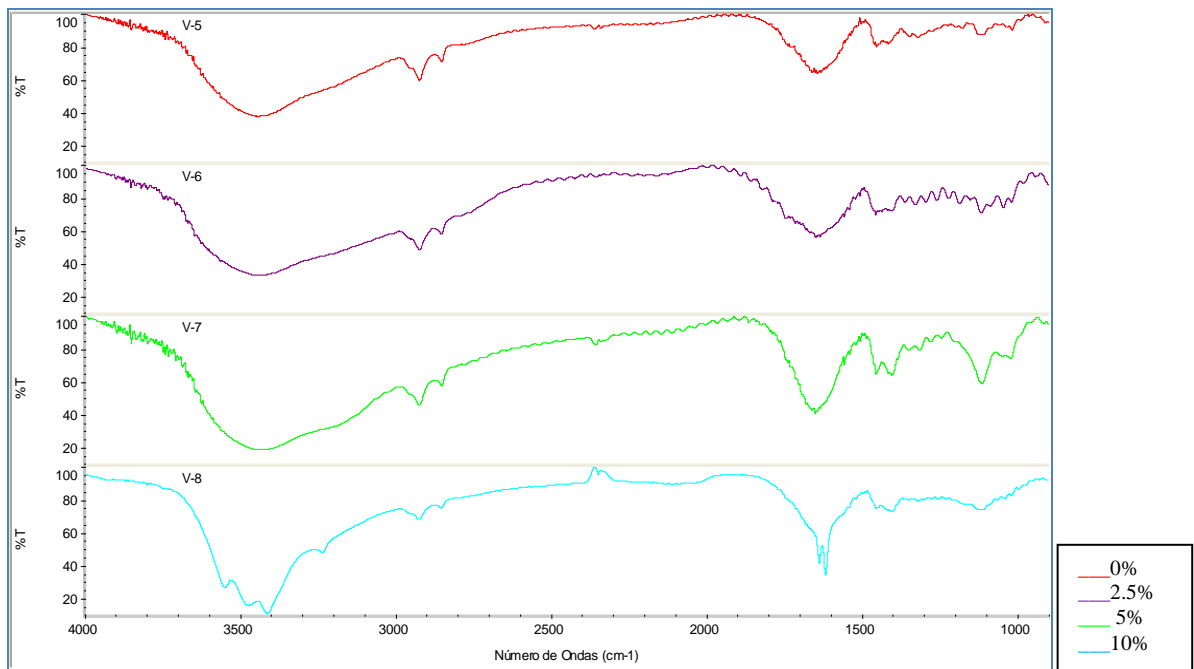


**Figura 14\_ FT-IR de las MEC sintetizadas vía hidrotérmica a 180°C durante 12 h**

En los espectros anteriores, tanto para 12 como para 24 horas se observan las bandas de grupos funcionales OH y C=O, centradas en  $3400\text{ cm}^{-1}$  y  $1710\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, de los grupos ácidos revelando la formación de una superficie polar e hidrofílica en las microesferas de carbono. La señal en  $1620\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones C=C correspondientes a la fracción deshidratada del material, la cual consiste en anillos aromáticos fusionados los cuales constituyen el núcleo ó centro de las MEC. La microesfera de carbono está conformada por carbohidratos deshidratados, debido a la aromatización de la glucosa durante el tratamiento hidrotérmico, y una superficie ó cascara de carbohidratos no deshidratados ó parcialmente deshidratados. Las bandas en el rango de  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ , el cual incluye el estiramiento C-OH y la vibración de enlace OH se debe a la existencia de un gran número de grupos OH ó CHO producto de residuos parcialmente deshidratados enlazados covalentemente a la superficie del

material carbonoso.<sup>51</sup>

Comparando ambos espectros se observa una mayor resolución y un incremento de la intensidad relativa en el espectro correspondiente a las MEC de 24h sobre todo en las señales correspondientes a los grupos C=O y C=C, esto debido a un aumento tanto de grupos ácidos sobre la superficie como del aumento de la cantidad de carbono como consecuencia del aumento del tamaño de las esferas con respecto a las MEC preparadas a 12 horas.



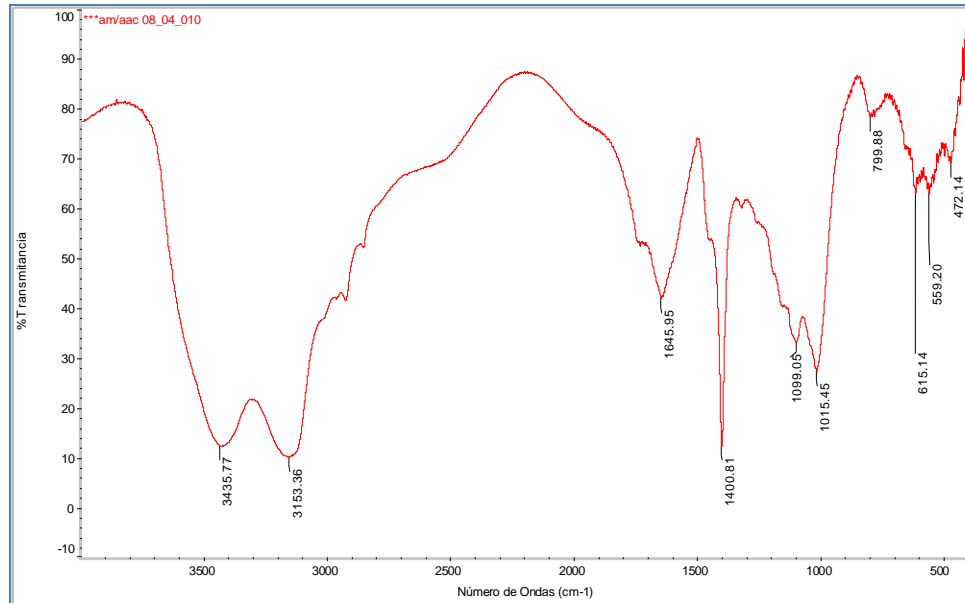
**Figura15** \_ FT-IR de hidrogeles de AAm al 2% de AE modificados con MEC de 24h a diferentes concentraciones

En los espectros realizados a los hidrogeles sintetizados de poli(acrilamida) entrecruzada (fig.15) se observó un pico de absorción característico en 1630 cm-1 el cual corresponde al estiramiento del grupo carbonilo de la amida, también se observa una banda en 1450 cm-1 atribuida a los grupos -CH<sub>2</sub> así como la banda de deformación vibracional de los grupos -NH presentes entre (1400-1420) cm-1.



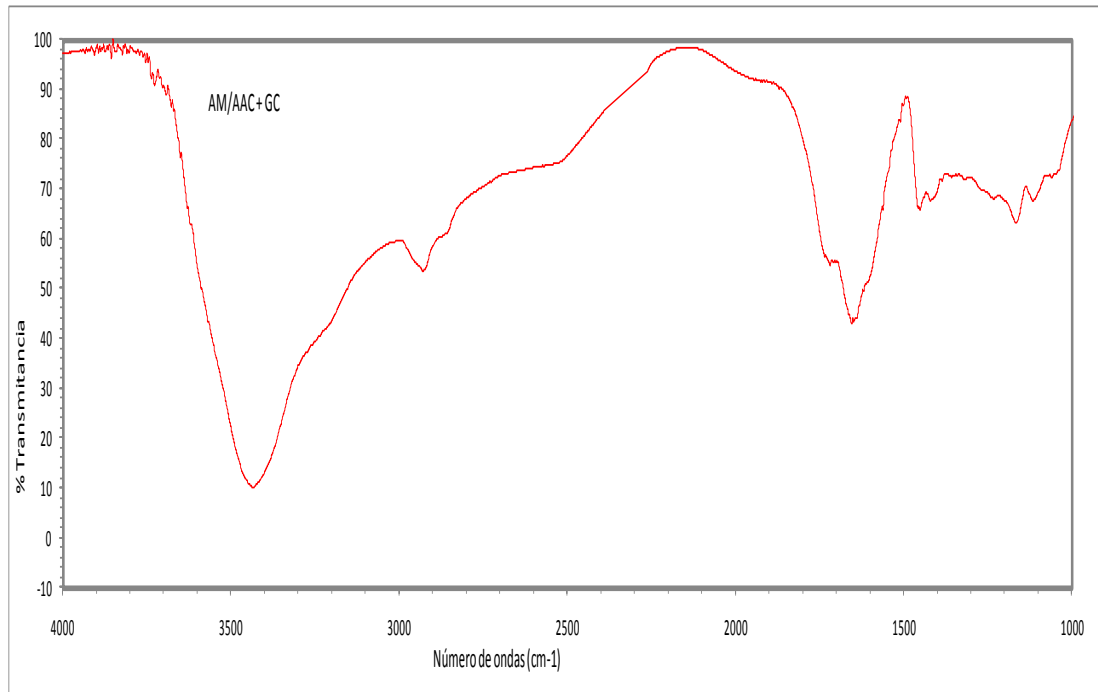
La señal en 2950  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al alargamiento C-H y la banda entre (2500-3600)  $\text{cm}^{-1}$  es característica del alargamiento O-H (agua de red, grupos -OH correspondientes a grupos hidroxilos y carboxílicos de la MEC) junto con los N-H de las amidas.

Por otro lado, en los espectros se observa un incremento en la intensidad de la banda de absorción en 1650  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde al modo vibracional del grupo C=O, y esto se debe al incremento de la presencia de estos grupos (aldehídos y ácidos) en el hidrogel como consecuencia de la mayor proporción de microesferas de carbono agregadas durante la síntesis de los mismos en proporciones que van de 2.5% a 10% p/p. La resolución de los espectros va mejorando a medida que aumenta la proporción de MEC en los hidrogeles, de hecho, en el espectro correspondiente al 10% en MEC inclusive se puede diferenciar entre la señal correspondiente al grupo C=O de la amida y el de las MEC (grupos ácidos) a una frecuencia ligeramente superior. Esto evidencia la presencia de enlaces de hidrógeno entre grupos amido y los grupos ácidos. Por ello las MEC tienen la capacidad de proveer al hidrogel un mayor número de grupos hidrofílicos.



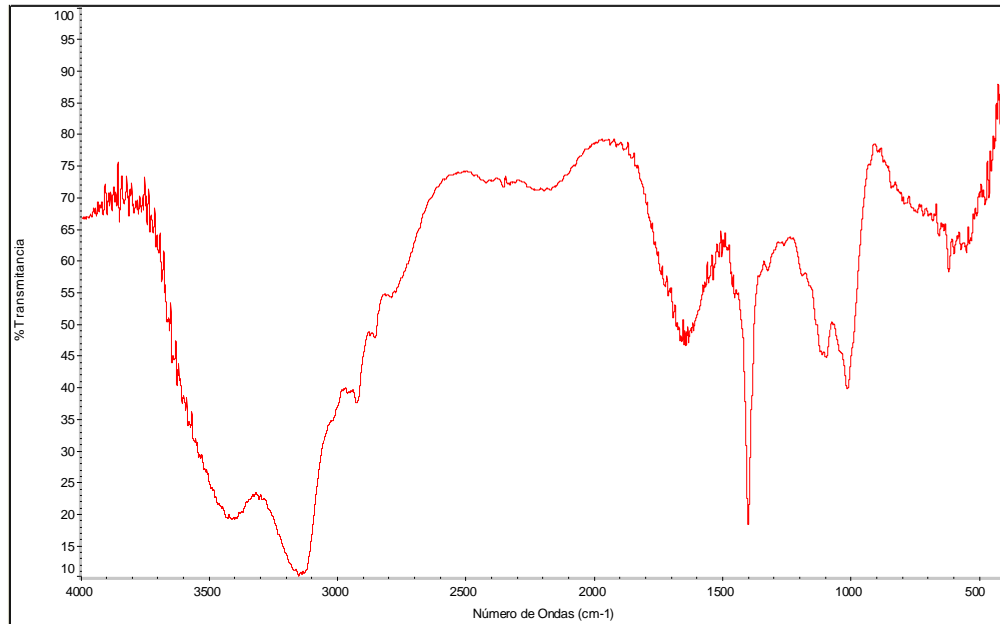
**Figura 16\_ FT-IR de hidrogel de AAm/AAC (1:1) al 1% de AE sin agente modificador**

En la figura16 se presenta el espectro FT-IR de los hidrogeles copolimerizados con AAm/AAC (1:1), en el se observan las bandas características de los grupos C=O tanto del ácido como de la amida en 1700 y 1645.95  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente y en 1400.81  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de absorción de la deformación vibracional de los grupos –NH de la amida, por otro lado las bandas de absorción en 1015.45  $\text{cm}^{-1}$  y 1099.05  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del grupo C-OH y vibración de flexión del grupo OH, respectivamente. De nuevo, la banda entre (2500-3700) es característica del alargamiento O-H (agua, grupos –OH y grupos ácidos) junto con los N-H. La incorporación de las MEC sólo produce cambios en el incremento de las bandas del carbonilo debido al aumento de los grupos ácidos que proporcionan las MEC y una reducción notable de la banda de absorción de la deformación vibracional de los grupos –NH de la amida.

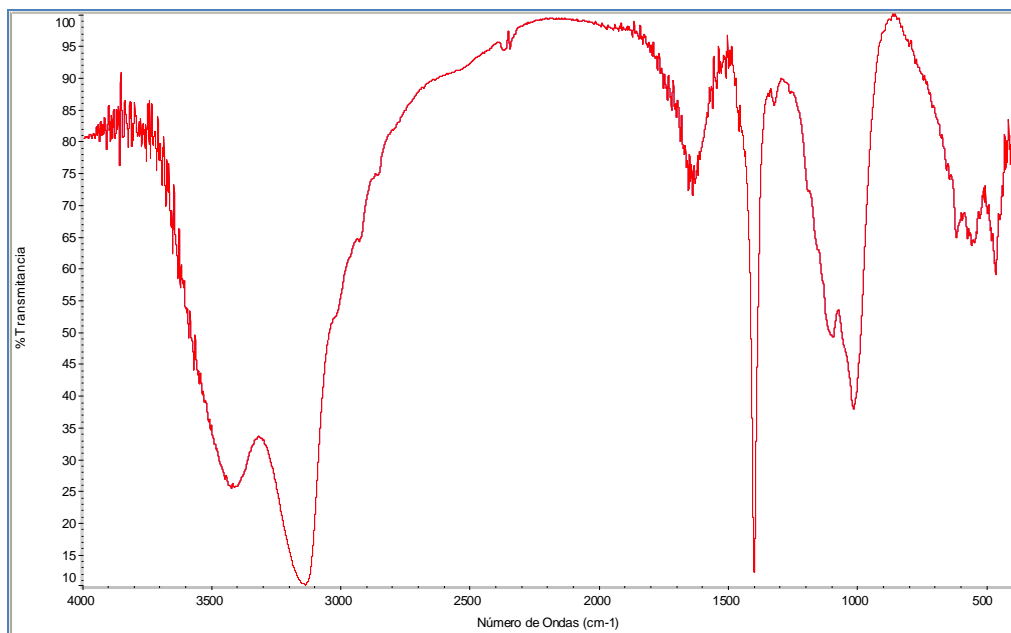


**Figura 17\_ FT-IR de hidrogel de AAm/AAC (1:1) al 1% de AE con MEC al 10%**

Las figuras 18y 19 muestran los FT-IR de los co-polímeros posterior a la absorción de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , tales espectros muestran una reducción considerable de las bandas de absorción asociadas a los grupos carboxílicos del hidrogel de partida (figura 17). Principalmente, la disminución relativa de la banda de estiramiento del grupo C=O y OH. Estos cambios en los espectros sugieren que el proceso de adsorción es debido a la formación de enlaces de coordinación entre los grupos carboxilatos y las especies metálicas. Esto también es soportado por la no adsorción de los metales a pH muy bajos debido a la protonación de los grupos carboxilato.



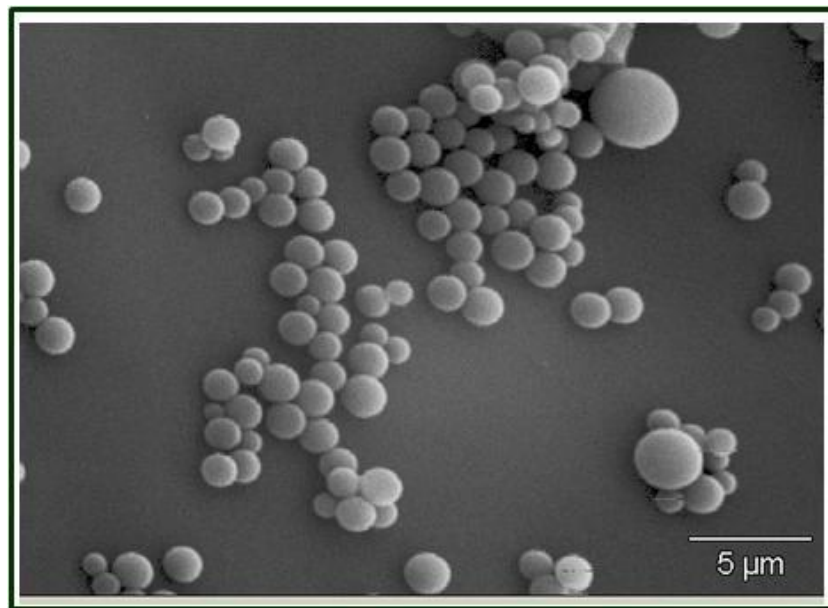
**Figura 18\_** Espectro FT-IR de hidrogel de AAm/AAC (1:1) al 1% de AE con 10% MEC 24h luego de la adsorción de iones Ni<sup>2+</sup>



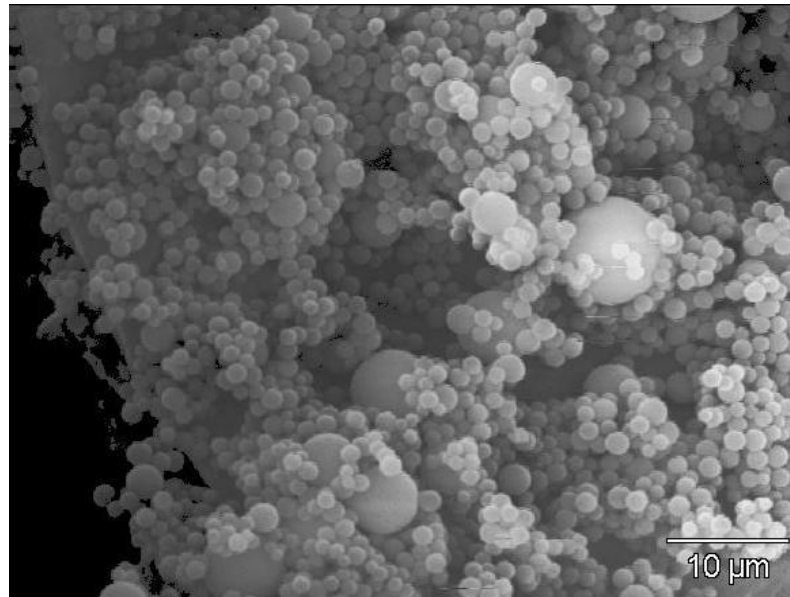
**Figura 19\_** Espectro FT-IR de hidrogel de AAm/AAC (1:1) al 1% de AE con 10% MEC 24h luego de la adsorción de iones Cu<sup>2+</sup>

#### 5.4 Caracterización de los materiales por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En las figuras 20 y 21 se muestran las imágenes obtenidas por MEB de la glucosa carbonizada a 180°C por un periodo de tiempo de 24h. En el primer caso se observa claramente la homogeneidad del material obtenido el cual consiste en un solo tipo de microestructura: microesferas de carbono (MEC) cuyos diámetros oscilan entre (1-5)  $\mu\text{m}$ . Siendo las de mayor proporción las esferas de 1-2  $\mu\text{m}$ .

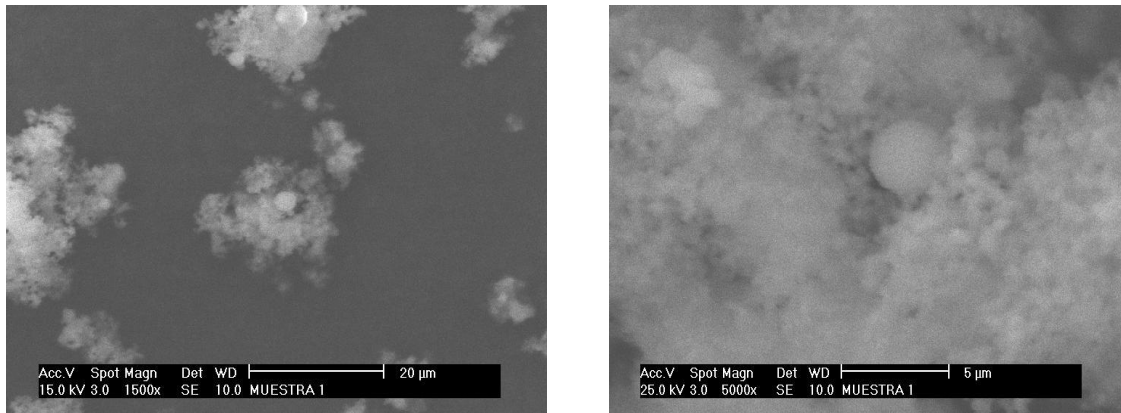


**Figura 20\_** Imágenes de barrido MEC (24h)



**Figura 21\_** Imágenes de barrido MEC (24h)

En la figura 22 (a y b) se puede apreciar, aunque no con tanta nitidez ni detalle, la imagen de barrido correspondiente a las MEC obtenidas mediante el tratamiento hidrotérmico de la glucosa durante 12h. Aunque no es posible determinar de manera precisa el intervalo del tamaño de las esfera, si es posible notar que las mismas son mucho mas pequeñas que las obtenidas mediante la carbonización hidrotérmica de la glucosa durante 24h. Este resultado era de esperarse puesto que, como ya se mencionó anteriormente, el tamaño de estas microestructuras pueden ser ajustadas en función al tiempo, el cual va aumentando a medida que se incrementando el tiempo de tratamiento hidrotérmico a la solución de glucosa.



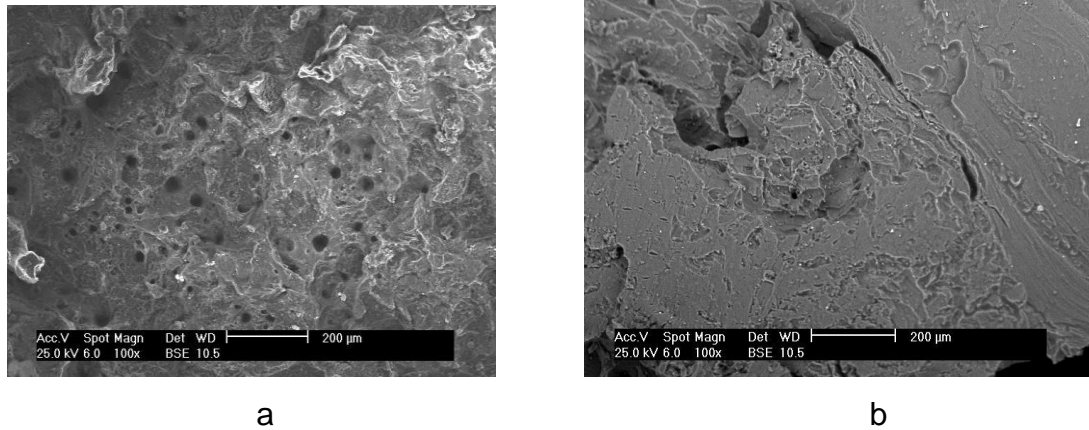
a

b

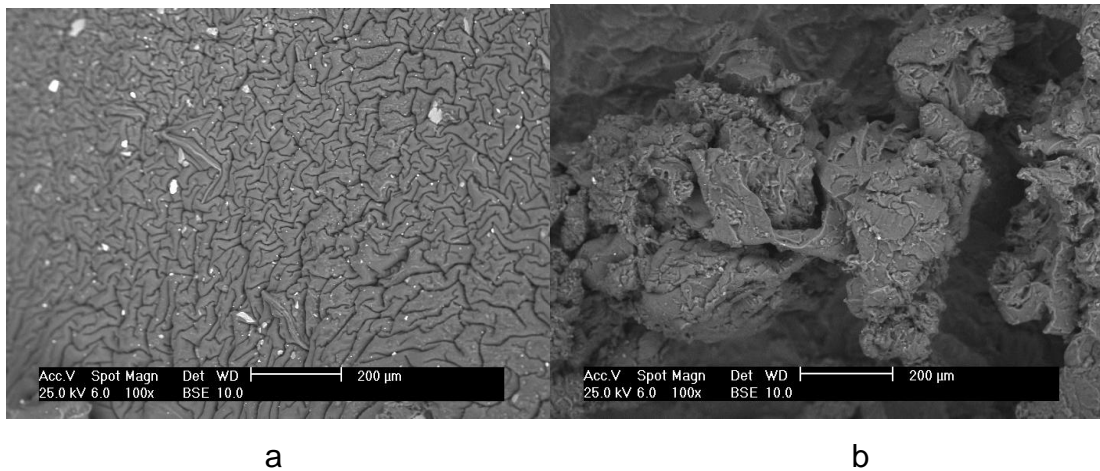
**Figura22\_** Imágenes de barrido MEC (12h)

Para evaluar la microestructura de los hidrogeles modificados con las MEC y la dispersión interna de éstas en el hidrogel se escogieron algunos hidrogeles, entre ellos los materiales basados en acrilamida al 10% MEC y copolímeros AM/AAC con 2,5 y 10% MEC. A continuación se observa en la figura 23-a la imagen por MEB de un hidrogel de acrilamida sintetizado al 1% de AE con 10% de MEC. En ella se aprecia claramente la porosidad del material obtenido el cual presentó una capacidad de absorción de agua de 267.2%, esta imagen evidencia la formación de monolitos macroporosos con diversos tamaños de poro, entre (4-40)  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente. La figura 23-b corresponde a un hidrogel co-polimerizado AAm-AAc (1:1) al 1% de AE con 10% de MEC, como se observa la microestructura del gel es más compacta y con menor porosidad, lo cual es consistente con el bajo porcentaje de absorción de agua que presentó el mismo (77.6%). En contraste, las micrografías tomadas a un hidrogel de Acrilamida / Ácido Acrílico (1:1) con Microesferas de Carbono (24h) con una carga menor de MEC (2,5%) (Figura24 a y b) revelan una microestructura muy irregular basada en pliegues con la presencia de poros y canales de diferentes dimensiones, lo

cual coincide con una mayor capacidad de absorción de agua (168.7%) ( ver isotermas de absorción).

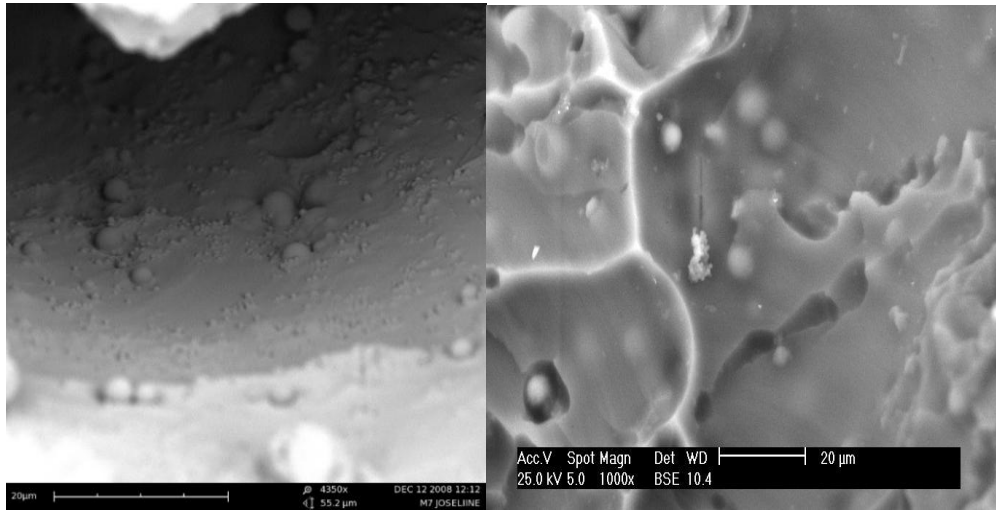


**Figura 23\_** Imágenes por MEB de un hidrogel de acrilamida sintetizado al 1% de AE con 10% de MEC (a) y un hidrogel co-polimerizado AAm-AAc (1:1) al 1% de AE con 10% de MEC (b)



**Figura24\_** Imágenes por MEB de hidrogel de Acrilamida / Ácido Acrílico (1:1) con MEC (2,5%)





**Figura 25\_** Imágenes por MEB de hidrogel de Acrilamida con MEC

Finalmente en la figura 25 se observa la forma homogénea como se distribuyen las MEC sobre la red polímera del hidrogel, observándose una alta dispersión de las mismas en el polímero.

**6. CONCLUSIONES**

- Se optimizaron los parámetros de síntesis para la obtención de una serie de hidrogeles híbridos homogéneos basados en Acrilamida, copolímeros de Acrilamida y ácido acrílico junto con microesferas funcionalizadas de carbono. La temperatura óptima para la síntesis de hidrogeles híbridos de AAm y AAm/AAC (1:1) fue de 35°C y 45°C, respectivamente, ya que a temperaturas menores el proceso de gelación es muy lento o ésta no ocurre y a temperaturas mayores la reacción de polimerización ocurre de manera muy violenta obteniéndose materiales poco homogéneos.
- Todos los hidrogeles sintetizados presentaron un descenso en su capacidad de absorción de agua a medida que se aumentaba el porcentaje de la carga adicionada (MEC), los cuales van desde hidrogeles superabsorbentes hasta valores por debajo del 100%.
- La relación tamaño de las esferas/grupos hidrofílicos presentes en la superficie del mismo incide directamente tanto en la velocidad como en la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles, resultando mayor para las microesferas de menor tamaño.
- Los hidrogeles AAm/AAC sintetizados presentaron mayor capacidad de adsorción de iones metálicos que los de AAm, obteniéndose adsorciones máximas de 4.2 mg Cu<sup>2+</sup>/g xerogel y 7.9 mg Ni<sup>2+</sup>/g xerogel para la poliacrilamida y de 10 mg Cu<sup>2+</sup>/g xerogel y 11.7 mg Ni<sup>2+</sup>/g xerogel. La cual es inversa a la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles.

- La capacidad de adsorción de estos metales está estrechamente asociado a la presencia de grupos ácidos tanto en las MEC como en el polímero y es altamente dependiente del pH del medio, resultando reversible a pH bajos.
- Todos los materiales sintetizados se caracterizaron satisfactoriamente mediante técnicas de FT-IR y MEB con lo cual se confirmaron e identificaron los grupos funcionales de interés de cada uno de los componentes, así como se encontró una correlación entre la microestructura de los hidrogeles y su relación con la capacidad de hinchamiento, además de verificar la dispersión de las MEC sobre la matriz polimérica.

## **7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Pedley G.; Skelley, P.J. y Tighe, B.J., Hydrogels in Biomedical Applications, Br. Polim. J., 12, 99, 1980.
2. Lee, P.I.J., Controlled Release, 2, 277, 1985.
3. Wichterle, O. y Limm, D., Nature, 185, 117, 1960.
4. Foster, W. J. y Keever, G.J., Water Absorption of Hydrophilic Polimers (Hydrogels) Reduced by Media Amendments, J. Environ. Horta. , 8 (3), 113, 1990.
5. Bruck, S.D., Biomater. Med. Devices, Artif. Org., 1, 79, 1973a.
6. Ratner, B. D. y Hoffman, A. S., Hydrogels for Medical and Related Applications. Editor J. D. Yrade, ACS Symposium Series, 1976.
7. Kudela, V., Encyclop. Polym. Sci. and Technol., 2<sup>da</sup> edición, 7, 783, 1987.
8. Gonzalez, N.; Vadillo, I., Blanco, M.B., Trigo, R. M. y Teijon, J.M., Rev. Iberoamer. Polim. , 1,79,1992.
9. Issa A. Katime Amashta, Óscar Katime Trabanca y Daniel Katime Trabanca. Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogel macromoleculares. Sintesis, propiedades y aplicaciones. Servicio editorial Universidad del País Vasco. Pag 18.2003.
10. Korsmeyer, R.W. y Peppas, N.A., J. Controlled Release, 1,89,1984.
11. Corkhill, P.H., Jolly, A.M., Ng, C.O. y Tighe, B.J., Polymer, 28, 1758, 1987.
12. Huglin, M.B. y Rego, J.M., Polymer, 31, 1269, 1990.
13. Wood, J.M., Attwood, D. y Collet, J.H., J. Pharm. Pharmacol., 34, 1, 1982.
14. Gregonis, D.E., Chwen, M.Ch. y Yrade, J.D., Hydrogels for Medical y Related Applications, ACS Symposium Series, 31, 88, 1976.
15. Katime, I., Quimica Fisica Macromolecular. Servicio Editorial de la Universidad del Pais Vasco, Bilbao, 1994.
16. Yean, L., Bunel, C. y Vairon, J.P., Makromol. Chem., 191, 1119, 1990a.
17. Russell, G.A., Gregonis, D.E., Devisser, A.A. y Yrade, J.D.; Hydrogels for Medical and Related Applications. ACS Symposium Series, 31, 139,1976
18. King, P.A. y Ward, J.A., J. Polym. Sci. A-1,8, 253,1970.

19. Issa A. Katime Amashta, Óscar Katime Trabanca y Daniel Katime Trabanca. Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Servicio editorial Universidad del País Vasco. Pag 34. 2003.
20. Buchanan, K. J., Hird, B. y Lelcher, T.M., *Polymer Bull.*, 15, 325, 1986
21. Chapiro, A. y Legris, C., *Rad. Phys. Chem.*, 28, 143, 1986.
22. Chapiro, A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Wiley Interscience, 1960.
23. Vadillo, I., Tesis de Licenciatura, Grupo de Nuevos Materiales. Dpto. de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, España, 1992.
24. Madruga E. L. y San Roman, J., *Rev. Plast. Modern.*, 377, 675, 1987.
25. Nagaoka, S., *Polym. J.*, 21, 847, 1989.
26. Refojo, M. F. y Yasuda, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 24, 1965.
27. Mill, T. y Mabey, W., *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2, part. D, Reaction and Processes, Editor O. Hutzinger. Springer Verlag, Berlin, 1985.
28. Huglin, M. B. y Zakaria, M. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 457, 1986.
29. Issa A. Katime Amashta, Óscar Katime Trabanca y Daniel Katime Trabanca. Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Servicio editorial Universidad del País Vasco. pag 86. 2003.
30. Issa A. Katime Amashta, Óscar Katime Trabanca y Daniel Katime Trabanca. Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Servicio editorial Universidad del País Vasco. pag 86. 2003.
31. Dusek, K. y Prins, W., *Adv. Polym. Sci.*, 6, 1, 1969.
32. Tighe, B. R., *Brit. Polym. J.*, 18, 8, 1986.
33. Drobnick, J. y Rypacek, F., *Adv. Polym. Sci.*, 57, 1, 1984.
34. Bruck, S.D., *J. Biomedic. Mater. Res.*, 7, 387, 1973b.

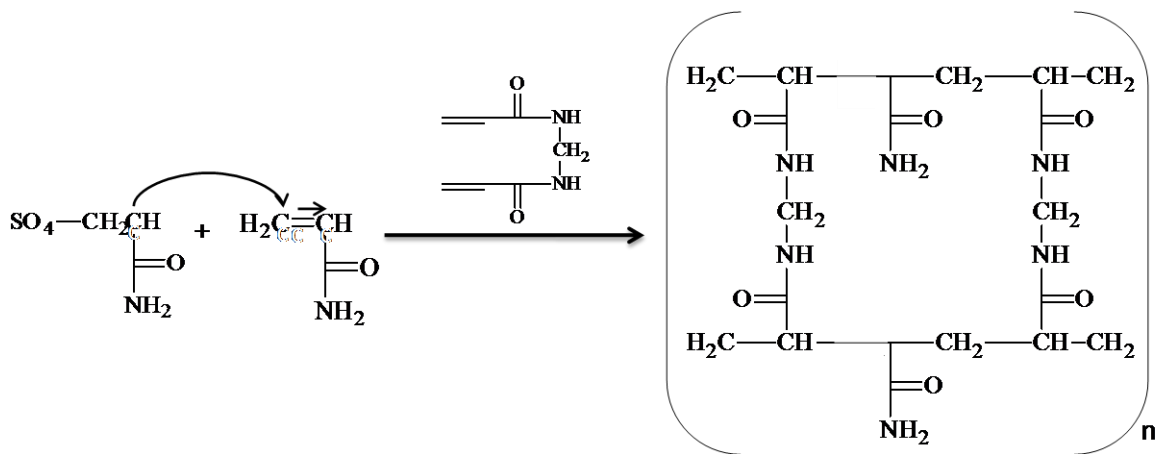
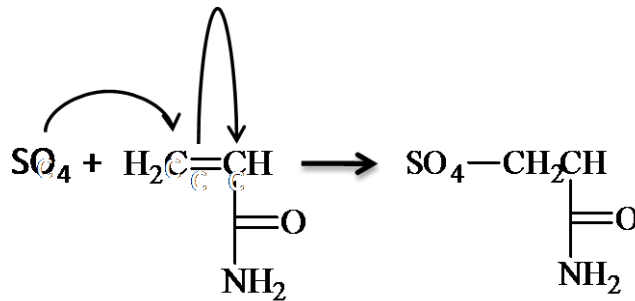
35. Li, Y. y Tanaka, T., Kinetics of Swelling and Shrinking of Gels, *J. Chem. Phys.*, 1365, 1990.
36. Shoot, H., *J. Macromol. Sci. Phys.*, B31 (1), 1992b.
37. Issa A. Katime Amashta, Óscar Katime Trabanca y Daniel Katime Trabanca. Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Servicio editorial Universidad del País Vasco. Pag. 21. 2003.
38. Wichterle, O., *Encyclop. Polym. Sci. and Technol.*, 15, 273, 1971.
39. Graham, N.B., *Chem. And Ind.*, 15, 482, 1990.
40. Urquhart, J., *Proc. Natl. Acad. Sci., Inst. Med., Conf. Pharmaceuticals for Developing Countries*, 1979.
41. Dursus, S. y Karadag, E., *Spe. Sci. Tech.*, 30, 17, 3287, 1995.
42. Katime, I., Novoa, R., Diaz, E. y Puig, J., Theophylline Release from Poly(acrylic Acid-co-acrylamide) Hydrogels, *Polymer Testing*, 18 (7), 559, 1999.
43. Katime, I. y Rodriguez E., Absorption of metal ions and swelling properties of Poly(acrylic acid-co-itaconic acid) hydrogels, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, A38 (5-6), 543, 2001.
44. Bejarano, L., Rojas B., *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 9 (3), 307-312, 2008.
45. Rojas, B., *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 9 (3), 158-163, 2008.
46. Rojas, B. y col. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*, vol. 30, N°1, 2007.
47. Rodriguez, E. y Katime, I., *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, 530-536, 2003.
48. Reyes, E., Cerino, F., Suarez, M., *Ingenierias*, vol. IX, N°31, 2006.
49. Chaitanya, R., Durga, P., Katsutoshi, I., Keisuke, O., Hidetaka, K., Hiroyuki, H., *New Journal of Chemistry*, 32, 1634-1641, 2008.
50. Demir-Cakan, R., Baccile, N., Antonietti, M., Titirici, M., *Chem. Mater.* 21(3), 484-490, 2009.
51. Sun, X., Li, Y., *Angew. Chem.*, 43, 597-601, 2004.



52. Wang, Z., Chen, Y., *Macromolecules*, 40, 3402-3407, 2007.
53. Sevgi, K.; Goksel, A. Removal and recovery of chromium speciation with MINTEQA2. *Talanta* 57 (2002) 23-30.
54. <http://es.wikipedia.org/wiki/complejo>.



1. Mecanismo de la reacción de polimerización vía radical libre involucrada en la síntesis de los hidrogeles de acrilamida



2. Mecanismo de la reacción de polimerización vía radical libre involucrada en la síntesis de los hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico

