



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
POSTGRADO INTERDISCIPLINARIO EN QUIMICA
APLICADA (PIQA)**

**“NUEVOS HIDROGELES OBTENIDOS A PARTIR DEL
ÁCIDO ITACÓNICO (AI), Y N-2-HIDROXIETIL
ACRILAMIDA, (HEAM)”**

www.bdigital.ula.ve

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO PARA OPTAR AL
TITULO DE MAGISTER SCIENTIAE EN QUIMICA
APLICADA, MENCIÓN POLÍMEROS**

Lic. Luis J. Rojas R.

**TUTOR: Dr. Francisco López Carrasquero
COTUTOR: Dra. América Rincón G.**

AGRADECIMIENTOS

A Dios nuestro señor por haberme permitido la vida con salud, optimismo y fe, en mi y en mi familia, pilar fundamental para el logro de este objetivo.

A mis padres ya fallecidos, dedico este trabajo, en la seguridad de que están a la derecha del padre y desde allá se regocijan orgullosos por la perseverancia para llegar hasta aquí.

A mi amada esposa Lilia, compañera y amiga, a mis queridos hijos: Lilia Beatriz, Marynelly y Luis Miguel, a mis nietos: Luis Alejandro, Verónica Beatriz, Andrea Beatriz y María Claudia, quiero decirles al alcanzar esta meta; El conocimiento y la preparación profesional es lo único que no nos puede arrebatar ni la más fiera dictadura, es un regalo de Dios y la vida, a cualquier edad es posible alcanzar este grado, adelante.

A mis hermanos: María Alicia, dedicada y solidaria hermana, a Golfredo e Iván: hermanos atentos siempre al acontecer familiar, a toda mi gran familia, sobrinos, primos, a mis suegros, cuñados y yernos, su amor y solidaridad en todos estos años han sido pilar fundamental en el camino recorrido. Recuerdo especial a mis hermanos fallecidos, Edgardo: amigo, guía y formador por su amor al trabajo, Sonia, jovial compañera de juegos en nuestra niñez. A María Isaura, Gustavo y Francisco, mi morocho, Dios los llamo a su lado en muy tierna edad, los ame siempre sin conocerlos.

Mención especial al Dr. Francisco José López Carrasquero, tutor, dedicado y solidario, maestro y profesor integral, buen ciudadano y mejor amigo. Dios le prodigue con muchos años de salud en unión de su bella familia.

A los profesores, Daniel Machado y Silvia Contreras, jurados principales junto al profesor Francisco López C., quienes colaboraron de forma importante en la guía y corrección de este trabajo, a la jurado suplente profesora Sonia Koteich K, quien amablemente asumió la corrección final, a todos ellos les estaré siempre agradecido.

Al Prof. Jesús M. Contreras, al Ing. Iván Vivas M., colegas: Amal el Halah, Simon Barrios, Alejandro Dimas, demás compañeros de trabajo colegas y amigos, con su apoyo y diario compartir han transcurrido estos años de quehacer profesional y estudio, a ellos mi eterno agradecimiento.

A mis estudiantes Tesistas, hoy colegas: Milagros Romero, Odilia García S, Mariel Rivas, Gabriela Andarcia B. y Sandra Fajardo, el compartir con ellos a enriquecido el trabajo de estos años y contribuido a este logro.

A los Msc. Carlos Torres, Iris Santos Nain González y William Velásquez, a Carolina y Karina, Farmaceuta Yunis y tantos otros colaboradores en la labor docente y de investigación, a todos ellos gracias y que Dios les premie con salud y muchos años de éxito.

A mi querido país, VENEZUELA, orgulloso de ser venezolano, deseo contribuir a recuperar la libertad y el progreso, buscando el mayor bienestar para todos, no sembrando la pobreza e ignorancia del pueblo para hacerlo presa fácil de gobiernos mediocres.

A mí amada Universidad de los Andes, que me ha dado la oportunidad de servirle a Mérida y al país en esta labor docente y de Investigación.

Al CDCHTA por el financiamiento de los proyectos

www.bdigital.ula.ve

RESUMEN

Se prepararon hidrogeles a partir de N-hidroxietilacrilamida y ácido itacónico (HEAM/AI), utilizando agua y una mezcla agua/etanol 60:40 como solventes. En todas las síntesis se utilizó $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como iniciador de la reacción de polimerización radical y como agente entrecruzante, N,N-metilen-bis-acrilamida, NMBA, al 1% molar respectivamente, empleando relaciones molares HEAM/AI: 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30. Los productos fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA).

Los estudios de hinchamiento en este sistema: HEAM/AI, mostraron diferencias importantes cuando se hinchan una vez sintetizados y cuando se secan y se hinchan nuevamente; la tendencia en el primer caso es la de aumentar significativamente el índice de hinchamiento, H_p cuando se incrementa la proporción de AI, el segundo hinchamiento mostró la tendencia contraria, observándose una disminución del H_p a medida que aumenta la cantidad de AI, siendo el hidrogel del HEAM el que muestra mayor absorción de agua, *este comportamiento es inverso al mostrado por los Hidrogeles AAm-co-AI y sus derivados*, lo que sugiere que en el sistema HEAM/AI existen interacciones intra e intermoleculares fuertes entre la cadena lateral hidroxietil del HEAM y los grupos carboxílicos del ácido.

El tratamiento de la data obtenida en los experimentos de absorción de agua permitió el estudio de la cinética del proceso de hinchamiento, encontrándose que para todos los hidrogeles en estudio el proceso total sigue una cinética de segundo orden y en la primera etapa (60% del hinchamiento), se da una cinética de orden cero, esto permitió la determinación de varios parámetros cinéticos como son: las constantes, K_s , K_{is} , calcular S , y el exponente de difusión n , estos resultados sugieren una gran dependencia entre el hinchamiento y los comonómeros, esto nos indica un mecanismo anómalo o no Fickiano en el cual la velocidad de relajación de las cadenas de los polímeros hidrogeles es menor que la velocidad de difusión.

Para los hidrogeles en estudio se demostró cualitativamente la absorción de iones Cu^{2+} por el cambio de color de las muestras sumergidas en soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. El estudio

cuantitativo se realizó por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), los valores obtenidos para la absorción de iones cobre Cu^{2+} por los HG HEAM/Al indica que la absorción se incrementa a medida que aumenta la cantidad de ácido itacónico en la formulación, la eficiencia en la absorción es mayor a bajas concentraciones de Cu^{2+} (10 mg/L), encontrándose que el HG HEAM/Al 70/30 absorbe en estas condiciones el 83% de iones presentes inicialmente, siendo la proporción 70/30 la que en todos los casos presenta la mayor eficiencia y capacidad de absorción. El análisis del pH inicial y final, indica que durante el proceso de absorción el pH disminuye, lo que da fuerza a la hipótesis que los grupos carboxílicos están involucrados en alguno de los procesos de absorción mediante la formación de complejos con el ion metálico.

www.bdigital.ula.ve

INDICE

1.- INTRODUCCION.....	1
1.1.- Generalidades.....	1
1.2.- Polímeros.....	4
1.3.- Copolímeros.....	5
1.3.1.- Copolímeros alternantes.....	5
1.3.2.- Copolímeros al azar.....	6
1.3.3.- Copolímeros en bloque.....	6
1.3.4.- Copolímeros de injerto.....	6
1.4.- Hidrogeles.....	7
1.4.1.- Clasificación y tipos de hidrogeles.....	7
1.5.- Aplicación de los hidrogeles.....	11
1.6.- Síntesis de hidrogeles.....	12
1.7.- Características principales de los hidrogeles.....	14
1.7.1.-Hinchamiento.....	15
1.8.- Propiedades de los hidrogeles.....	17
1.8.1.- Propiedades mecánicas.....	17

v

1.8.2.- Contenido de agua libre.....	18
1.8.3.- Propiedades ópticas.....	18
1.8.4.- Cinética de hinchamiento de hidrogeles.....	19
1.8.5.- Biocompatibilidad.....	19
1.9.- Ácido itacónico.....	19
1.10.- N-hidroxietilacrilamida.....	20
1.11.- Avances recientes.....	21
2.- PLANTEAMIENTOS.....	23
2.1. Hipótesis.....	23
2.2.-Objetivos.....	23
3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1.- Síntesis del homopolímero poli(N-hidroxietilacrilamida) poli HEAM y copolímerosHEAM/AI.....	24
3.2.- Preparación de hidrogeles a partir de N-hidroxietilacrilamida/ácido itacónico HEAM/AI.....	24
3.3 - Preparación de hidrogeles de N-hidroxietilacrilamida)/ monoitaconato de metoxietilo HEAM/IME.....	26
3.4.- Purificación y secado de muestras de hidrogeles.....	27
3.5- Estudios de hinchamiento.....	27
3.5. Pruebas de absorción de iones metálicos.....	29
3.6.- Caracterización de los productos obtenidos.....	30

3.6.1.- Espectroscopia en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	30
3.6.2.- Análisis termogravimetrico.....	30
3.7.- Pruebas de absorción de iones metálicos.....	30
3.7.1 Método de análisis cuantitativo de absorción de iones.....	31
4. RESULTADOS Y DISCUSION.....	36
4.1.- Síntesis y caracterización de hidrogeles.....	38
4.2.- Estudio de hinchamiento de los hidrogeles.....	41
4.3.- Cinética de hinchamiento.....	49
4.4.- Estudio de absorción de iones metálicos.....	56
4.4.1.- Estudio preliminar de absorción de iones.....	57
4.4.2.- Estudio cuantitativo de la absorción de iones Cu^{2+} en soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por hidrogeles HEAM/Al.....	65
4.5.- Estudio de la estabilidad térmica de la PHEAM e hidrogeles derivados de la -N-hidroxietilacrilamida y ácido itacónico.....	68
5.- CONCLUSIONES.....	72
6.- RECOMENDACIONES.....	74
7. BIBLIOGRAFIA.....	75
8.- APENDICES.....	83

1.- INTRODUCCION

1.1.- Generalidades

El uso de los polímeros ha aumentado de forma importante frente al de otros materiales, sin duda, debido a sus múltiples posibilidades de aplicación, reflejo de la facilidad que ofrecen para el diseño de composiciones novedosas con propiedades y aplicaciones muy variadas. Como consecuencia de la gran demanda de este tipo de productos, la investigación en macromoléculas se mantiene desde hace décadas a un alto nivel. En los años más recientes el esfuerzo se está dirigiendo, sobre todo, a la síntesis de nuevos monómeros derivados de aquellos tradicionales y al estudio de las propiedades de los polímeros preparados a partir de estos. Así se constata cuando se pasa revista al gran número de publicaciones científicas relacionadas con estudios sobre las reacciones de polimerización y las propiedades de los materiales obtenidos. No obstante, los polímeros convencionales continúan siendo objeto de investigaciones muy concretas dirigidas, fundamentalmente, a la mejora de sus propiedades, así como a modificaciones que permitan la ampliación de su campo de aplicación.

En este momento, han adquirido gran importancia los polímeros que contienen en la cadena lateral de su unidad estructural repetitiva, grupos funcionales que los hacen especialmente útiles en importantes aplicaciones específicas. Dichos polímeros proceden especialmente de monómeros funcionalizados que son empleados como componentes principales o formando parte de diversas formulaciones. Estos grupos funcionales pueden tener carácter hidrofílico o bien ser hidrófobos, generándose polímeros con características relacionadas con estas propiedades.

Por su parte, la copolimerización implica por lo menos la participación de dos monómeros los cuales pueden ser hidrofílicos o hidrofóbicos generándose polímeros con características propias a la combinación de los comonómeros o bien, copolímeros anfifílicos [1], que combinan centros hidrofílicos con centros hidrofóbicos. Estos polímeros eventualmente pueden presentar propiedades y aplicaciones interesantes.

Los polímeros vinílicos como los poliacrilatos, polimetacrilatos y poliitaconátos con sustituyentes de distinta naturaleza, han sido extensamente estudiados debido a sus innumerables aplicaciones. Así mismo, los poliitaconátos han sido estudiados durante décadas, no solo por su parecido estructural con los poli acrilatos y poli metacrilatos sino también porque el ácido itacónico, el material de partida de estos polímeros, es de origen natural, no proviene de fuentes petroleras y es muy económico [2-12].

Si bien, los poliitaconátos que han recibido más atención durante los últimos años son quizá, aquellos que tienen cadenas alquílicas como sustituyentes, algunos poliitaconátos con cadenas laterales tipo éter también han sido estudiados. Así por ejemplo, los monoitaconatos de metoxietilo y etoxietilo fueron sintetizados y polimerizados vía radical libre por Katime y col. [9], mientras que varios poli diésteres derivados del ácido itacónico han sido sintetizados y caracterizados por distintos autores [9-13, 33,34]. Las estructuras de estos polímeros se muestran en la **Figura 1.1**

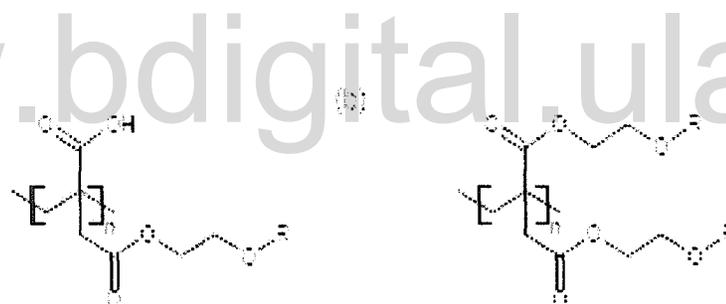


Figura 1.1 a) monoitaconato de metoxietilo b) Diitaconáto de metoxietilo

Los copolímeros sintetizados empleando itaconatos con sustituyentes tipo éter, como por ejemplo el monoitaconato o el diitaconáto de metoxietilo junto con monómeros vinílicos, podrían producir materiales con propiedades interesantes debido al carácter polar que les confieren sus cadenas laterales. Los polímeros hidrofílicos e hidrosolubles, naturales y sintéticos, así como las redes poliméricas preparadas con estos polímeros (hidrogeles), son materiales de gran importancia práctica por sus múltiples usos en campos muy variados. Los compuestos hidrofílicos son especialmente útiles en aplicaciones científicas,

biomédicas y farmacéuticas, tales como lentes de contacto, materiales dentales, lentes ópticas, materiales para el encapsulado de células y para el suministro controlado de medicamentos entre otras aplicaciones [1-5]. Aquellos polímeros que son solubles en agua presentan un interés adicional para la preparación de geles súper absorbentes con aplicaciones específicas también en agricultura y medicina [6-12]. Se han realizado muchos trabajos sobre las propiedades de diferentes polímeros con grupos hidrofílicos en su cadena principal o en su cadena lateral (polímeros derivados, en su gran mayoría, de monómeros comerciales de gran pureza, de naturaleza vinílica o acrílica, esencialmente). Es por tanto de gran interés continuar con estas investigaciones y, al mismo tiempo, ampliar el objetivo de estos estudios a nuevos hidrogeles con el fin de obtener un mejor conocimiento sobre la relación entre estructura y propiedades.

La historia de los hidrogeles sintéticos se remonta a la década del sesenta, cuando Wichterle y Lin [13] reportaron la preparación de un gel de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), el primer material para lentes de contacto blandos. La biocompatibilidad de este mismo material fue probada posteriormente durante su uso clínico como material para implantes.

Es bien sabido que un gel es una red tridimensional de cadenas flexibles y de acuerdo con su estructura se hinchan cuando entran en contacto con un líquido. Los hidrogeles son un tipo particular de geles que hinchan en agua. En la actualidad se han realizado numerosos estudios y se ha descrito detalladamente la síntesis de estos materiales, sus características, propiedades, clasificación y posibles aplicaciones. Los usos que puedan tener estos hidrogeles van a depender o bien de su grado de hinchamiento, de sus propiedades mecánicas, la biocompatibilidad o de la capacidad que tengan para responder a algún estímulo externo como, por ejemplo, la luz, el calor, el pH, la radiación, etc. para realizar algún tipo de tarea específica. De esta manera se han podido diseñar hidrogeles con aplicaciones en el campo de la agricultura, la medicina, descontaminantes medioambientales, superabsorbentes y un sinnúmero de usos dentro de cada área en particular.

Después de los trabajos de Wichterle y Lin, el desarrollo de estos materiales ha sido acelerado, así, en los años sesenta, setenta y ochenta, la aplicación de los hidrogeles

sintéticos para fines oftalmológicos [14-16] había avanzado en gran medida a tal punto que ya se fabricaban lentes de contacto de estos materiales en cantidad. También a mediados de los 80 ya se habían desarrollado investigaciones donde se reportaron hidrogeles sensibles a cambios de pH y a iones [16-28]. Pero no fue hasta los años noventa cuando se comenzó a popularizar diversos materiales hidrogeles para distintos fines, por ejemplo en el año 1995 las prótesis fabricadas a partir de materiales hidrogeles ya tenían cabida, y para 1998 se comenzaba a explorar estos materiales para liberación controlada de fármacos, en la agricultura, sensores térmicos, músculos artificiales, lentes de contacto de hidrogeles de silicona que mostraron mejores resultados, entre otros [29-32, 34-47].

Finalmente, del año dos mil hasta nuestros días, los hidrogeles han tenido numerosas aplicaciones y no dejan de ser objeto de estudio tales como materiales súper absorbentes para pañales y toallas femeninas, materiales para ser utilizados en separación de mezclas en química analítica: columnas de permeación en gel y columnas para electroforesis, así como en la industria petrolera, como intermediarios para la preparación de elásticos, adhesivos, membranas y materiales para la liberación controlada de fármacos y biocidas a tal punto que para el 2009 ya se fabricaron hidrogeles capaces de detectar las células cancerígenas utilizando la nanotecnología como herramienta principal [33].

1.2- Polímeros

Son materiales de origen tanto natural como sintético, formados por moléculas de gran tamaño, conocidas como macromoléculas. Polímeros de origen natural son, por ejemplo, la celulosa, el caucho natural y las proteínas. Los poliésteres, poliamidas, poliacrilatos, poliuretanos, etc., son familias o grupos de polímeros sintéticos con una composición química similar dentro de cada grupo. Macromolécula y polímero son términos equivalentes, el primero se utiliza para referirnos a propiedades relativas a la escala molecular mientras que el segundo se emplea más para referirnos al material y sus propiedades macroscópicas.

Los polímeros pueden ser definidos como macromoléculas que están formadas por unidades constitucionales repetitivas **UCR**, conocidas como monómeros. Los monómeros son unidades moleculares que se combinan entre sí a través de un proceso químico

conocido como reacción de polimerización, que tiene como resultado la formación de un polímero.

Para que una molécula pueda ser considerada un monómero es necesario que ésta presente una funcionalidad ≥ 2 ($f \geq 2$); en donde la funcionalidad no es más que el número de grupos funcionales que se encuentran presentes en dichas moléculas [28].

Finalmente y de forma muy general los polímeros pueden ser clasificados de diversas formas y la más simple de ellas se basa en la naturaleza de las unidades que lo conforman, es decir, cuando el polímero está constituido por unidades idénticas se les conoce como homopolímero, mientras que cuando están constituidos por dos o más unidades diferentes se les conoce como copolímero.

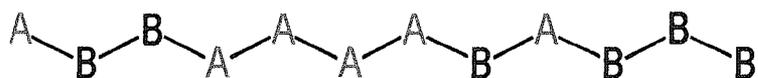
1.3- Copolímeros

De acuerdo a lo mencionado anteriormente un polímero con dos o más tipos de unidades constitucionales repetitivas en la misma cadena se denomina copolímero. El proceso por medio del cual se forman, se le conoce como copolimerización. A través de este proceso se pueden obtener materiales con propiedades que difieren de las que tendrían ambos homopolímeros por separado.

La estructura química de un copolímero depende no sólo de cuales sean las dos o más unidades monoméricas que lo componen, sino además, de cuál sea la forma en que dichas unidades se distribuyen a lo largo de las cadenas macromoleculares. En función de esto, los copolímeros pueden ser catalogados como:

1.3.1.- Copolímeros al azar

Son aquellos formados por dos unidades, representadas como A y B que se distribuyen en la cadena de forma aleatoria:



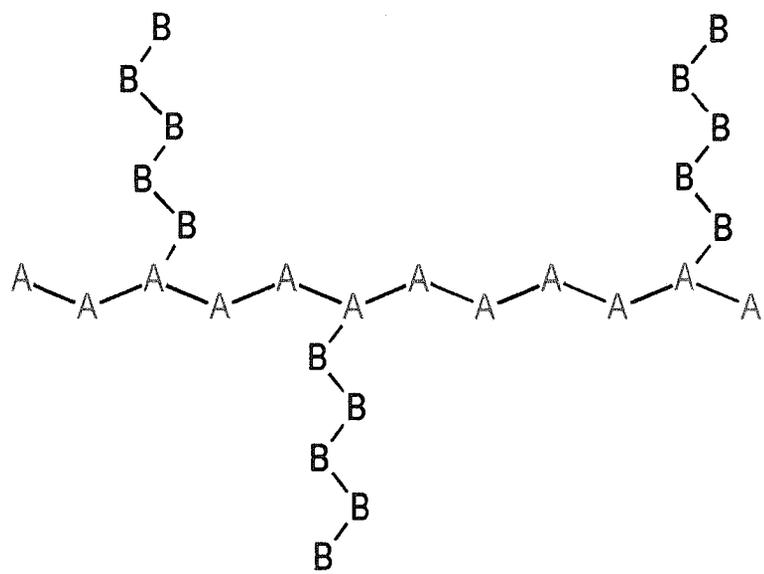
1.3.2.- Copolímeros alternantes: en los cuales, A y B se disponen de modo alternado a lo largo de la estructura del copolímero:



1.3.3.- Copolímeros en bloque: el copolímero consiste en bloques o largos tramos de A unidos a largos tramos de B:



1.3.4.- Copolímeros de injerto: son polímeros constituidos, por bloques de un monómero A como cadena principal, de la cual cuelgan bloques de B, dando estructuras del tipo:



Tanto los copolímeros en bloque como los de injerto, no pueden sintetizarse mediante polimerización simultánea de dos monómeros sino que se obtienen mediante reacciones sucesivas [28].

Según la morfología de las cadenas los polímeros pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados; estos últimos se pueden considerar como polímeros ramificados en los que las ramificaciones sirven como punto de unión entre las cadenas principales, de manera que todo el conjunto puede considerarse como una sola macromolécula de tamaño ilimitado. Los polímeros entrecruzados, debido a la reticulación de las cadenas, son insolubles. Sin embargo, dependiendo de su estructura pueden hincharse en solventes orgánicos o en agua; estos últimos son conocidos como hidrogeles.

1.4.- Hidrogeles

Los hidrogeles se pueden definir como materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional, los cuales pueden ser de origen natural o sintético. Estas macromoléculas pueden hincharse en contacto con el agua formando materiales blandos y elásticos, y que retienen una fracción significativa de la misma en su estructura sin disolverse [22].

Además de esto, los hidrogeles poseen propiedades particulares entre las que destacan: i) carácter hidrofílico, el cual se debe a la presencia de grupos afines al agua como: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, ii) su textura y consistencia elástica se encuentran determinadas por la cantidad y naturaleza del monómero hidrófilo de partida y por el grado de entrecruzamiento del polímero resultante [22].

1.4.1.- Clasificación y tipos de hidrogeles

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

1.4.1.1.- En función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen:

Geles físicos: Son aquellos hidrogeles no entrecruzados químicamente, en donde el entramado de la red tridimensional es formado por la presencia de interacciones netamente electroestáticas, como lo son fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, puente de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas [22]. Dan origen a mallas no entrecruzadas químicamente.

Geles químicos: Son todos aquellos hidrogeles que presentan retículos entrecruzados por medio de enlaces primarios, como lo son enlaces covalentes e iónicos; La ruptura de estos enlaces conlleva a la degradación del hidrogel. Dan lugar a mallas entrecruzadas. En el caso de mallas entrecruzadas, el entramado molecular está fijado por los nudos covalentes de la malla.

En los polímeros no entrecruzados existe un entramado de origen físico (no permanente), puesto que las cadenas se enredan unas con otras en una maraña tridimensional que puede albergar y retener moléculas de líquido [22].

1.4.1.2.- En base a la naturaleza de los grupos laterales pueden clasificarse en:

Neutros: cuando los grupos laterales no presentan cargas.

Iónicos: cuando los grupos laterales presentan cargas, estos a su vez pueden ser Aniónicos,

Catiónicos o Anfóteros.

1.4.1.3.- Dependiendo del método de síntesis se pueden clasificar en:

A) Red homopolimérica

b) Red copolimérica

c) Red interpenetrada (IPN)

d) Red semi-interpenetrada (semi-IPN)

La **Figura 1.4.1.1** nos muestra los tipos de redes según el método de síntesis.

1.4.1.4.- Según la naturaleza de la matriz polimérica pueden ser:

Naturales

Semi sintéticos

Sintéticos

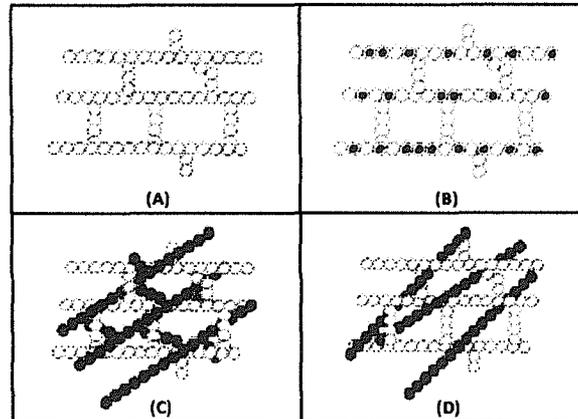


Figura 1.4.1.1 Representación de la red entrecruzada del hidrogel de acuerdo al método de síntesis. (A) Con un solo monómero (red homopolimérica), (B) con dos monómeros (Red copolimérica), (C) Red interpenetrada (IPN), y (D) Red semi-interpenetrada (semi-IPN) [22].

1.4.1.5.- En base a la estructura física de la red pueden clasificarse como:

Hidrogel amorfos

Hidrogel semicristalinos

Estructuras por enlaces de hidrógeno

Agregados hidrocoloidales [22].

1.4.1.6.- De acuerdo a las características finales que presenten pueden ser:

Hidrogel de cadenas interpenetradas: Son hidrogel formados por enredos entre cadenas poliméricas, generando así la red tridimensional, la cual puede presentar interacciones

físicas y/o químicas; si dichas interacciones son lo suficientemente fuertes evitan la dispersión de las cadenas y, por ello, la disolución en el seno del agente dispersante. Lo primordial en estos arreglos es que no haya reacción química entre las cadenas poliméricas

Hidrogeles polielectrolíticos: La formación de complejos polielectrolitos es otra de las alternativas posibles para obtener hidrogeles. Estos complejos se forman mediante la adición de una disolución polimérica, que lleva incorporado un grupo aniónico en el sustituyente lateral de la cadena principal, sobre otra disolución polimérica que posea grupos potencialmente catiónicos. Este proceso provoca la formación de enlaces iónicos entre las cargas de signos opuestos de ambos polímeros [22].

Hidrogeles sensibles a cambios externos: Es bien sabido que las conformaciones de las macromoléculas determinan sus propiedades fisicoquímicas. Si se pudiesen controlar los cambios conformacionales en estos materiales se podrían controlar sus propiedades. En la actualidad se conocen un grupo de materiales llamados “hidrogeles inteligentes” que no son más que redes tridimensionales de macromoléculas a las cuales le podemos inducir cambios conformacionales, dichos cambios son generados por la modificación de alguna variable del medio externo donde se encuentre el hidrogel, generando así cambios en las propiedades de dicho material. Dependiendo a que estímulo responde el hidrogel, los podemos clasificar en:

Hidrogeles sensibles a la temperatura “termosensibles”: la temperatura es uno de los parámetros que más afectan el comportamiento de fases de los hidrogeles, es decir, que variando la temperatura del hidrogel se pueden inducir cambios conformacionales en las macromoléculas que constituyen la red tridimensional y por ello es posible obtener materiales con diferentes propiedades fisicoquímicas. De acuerdo a la literatura, el hinchamiento de un hidrogel aumenta conforme aumenta la temperatura y viceversa [22]. Esto es muy interesante para la aplicación de hidrogeles termosensibles en la liberación de fármacos, biosensores y platos inteligentes para cultivos celulares.

Hidrogeles sensibles a los cambios de pH: si un hidrogel posee grupos funcionales ionizables entonces es muy probable que sea sensible a los cambios de pH del medio; el pH afecta los hidrogeles induciéndolos a cambios conformacionales debido a las variaciones de

las interacciones electroestáticas presentes entre los grupos ionizables y por ende a cambios de fase, por otro lado las sales afectan el hinchamiento de estos hidrogeles debido a que la concentración y la presencia de la sal afecta los grupos ionizables ya sea por apantallamiento o porque forma enlaces con iones polivalentes. Son muchas las aplicaciones en las cuales son utilizados los hidrogeles sensibles al pH pero su mayor uso es en la liberación específica de principios activos [22].

1.4.1.7.- De acuerdo a la cantidad de agua que han absorbido:

- a) De bajo hinchamiento, si sólo absorben entre el 20 y 50%,
- b) De hinchamiento medio, si el agua absorbida oscila entre el 50 y el 90%,
- c) De hinchamiento alto, si el porcentaje de agua oscila entre el 90 y el 99,5%, y
- d) Superdesecantes o Superabsorbentes, si el contenido de agua es superior al 99,5%.

1.5.- Aplicación de los hidrogeles

La capacidad que poseen los hidrogeles de absorber de forma reversible grandes cantidades de agua les proporciona a estos materiales la posibilidad de ser utilizados en gran número de aplicaciones científicas y tecnológicas prácticas [22].

Para finales de los años setenta los hidrogeles súper absorbentes tomaron un papel muy importante en Japón, cuando estos se comenzaron a utilizar como absorbentes de fluidos corporales y en productos para la higiene personal, primero en compresas para mujeres y posteriormente en pañales para bebés y personas adultas afectadas de problemas de incontinencia urinaria. Luego el uso de estos materiales fue llevado a Europa en la década de los ochenta.

Sin embargo, las aplicaciones de estos materiales no se limitan al área de la higiene personal, sino que también se han encontrado otras muchas e interesantes aplicaciones, tales como súper desecantes, los cuales están sustituyendo actualmente a los desecantes convencionales, como el gel de sílice, debido a sus mejores prestaciones en la eliminación

de la humedad ambiental [22]; en la agricultura y la horticultura ya que estos pueden reducir la frecuencia de riego en las siembras y además de esto pueden liberar nutrientes que se han introducido previamente en su matriz polimérica; en juegos para niños tales como figuras o formas que aumentan su tamaño al entrar en contacto con el agua; en la industria de las comunicaciones debido a que las fibras ópticas de los cables de transmisión se encuentran expuestas al agua durante largos periodos de tiempo, se utilizan este tipo de hidrogeles para su protección actuando estos como interceptores de agua; en la descontaminación medio ambiental ya que este tipo de polímeros pueden ser capaces de eliminar trazas metálicas en las aguas residuales, nieve artificial, aplicaciones biomédicas como músculos artificiales, implantes de tejidos, lentes de contacto, agentes de liberación controlada de fármacos, entre otras [17-22]. Una característica primordial de estos hidrogeles es que se hinchan en intervalos de tiempo muy pequeños (entre 5 y 10 segundos), aunque alcanzan el equilibrio de hinchamiento en tiempos mucho mayores.

1.6.- Síntesis de hidrogeles

Los hidrogeles se obtienen mediante la polimerización y el entrecruzamiento simultáneo de uno o varios monómeros mono o polifuncionales. En la mayoría de los casos un solo monómero no proporciona buenas propiedades mecánicas ni gran retención de agua por lo que la síntesis de hidrogeles se basa fundamentalmente en reacciones de copolimerización, en las cuales uno de los monómeros tiene carácter hidrófobo y el otro carácter hidrófilo; esto se hace principalmente con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas de los hidrogeles [22]; ya que al aumentar la proporción del monómero hidrofílico conlleva a hidrogeles que pueden absorber una mayor cantidad de agua pero sus propiedades mecánicas se ven disminuidas. En contraparte al aumentar el contenido del monómero hidrofóbico mejora sus propiedades mecánicas pero disminuye la capacidad de absorción de agua; por lo tanto es de vital importancia establecer la proporción de estos monómeros en el hidrogel para lograr obtener el material con las propiedades deseadas.

Las técnicas empleadas en la síntesis de hidrogeles incluyen fundamentalmente dos metodologías:

- Polimerización en masa: Se agregan en el recipiente de reacción el o los monómeros, el iniciador y el agente entrecruzante en ausencia de solventes.
- Polimerización en solución: El proceso es realizado en presencia de solvente o mezcla de solventes. Si no se utiliza agente entrecruzante, se obtiene una disolución de polímero que posteriormente puede precipitarse y entrecruzarse. Si se emplea agente entrecruzante, el resultado final es un gel solvatado, ya que el agente entrecruzante es el responsable de la formación de la estructura reticulada del hidrogel.

Los iniciadores más comúnmente utilizados en la síntesis de hidrogeles son aquellos que inducen a la formación de radicales libres, los cuales a su vez inician la reacción de polimerización, bajo las condiciones adecuadas. Entre estos iniciadores se pueden distinguir los azocompuestos y peróxidos.

Otro aspecto importante a mencionar a la hora de hablar de síntesis de hidrogeles es el agente entrecruzante, La elección de éste es fundamental para optimizar las propiedades del hidrogel. Estos agentes han de poseer varios grupos reactivos en su estructura, siendo habitual la utilización de compuestos tetrafuncionales y hexafuncionales. Un ejemplo de este tipo de agentes y uno de los más comúnmente utilizados es la -N,N-metilen-bisacrilamida (NMBA).

La síntesis de hidrogeles no presenta dificultades especiales; se comienza por la preparación del recipiente o tubo de reacción, en el cual se introducen todos los reactivos (disolvente, monómeros, agente entrecruzante e iniciador) y se lleva a la temperatura de reacción por el tiempo necesario para que dicha reacción ocurra. Sin embargo, es importante mencionar que la elección correcta de la proporción de las especies involucradas en la síntesis, así como las condiciones de reacción (temperatura y tiempo), conducen a la obtención de hidrogeles con las propiedades deseadas; si ocurre una variación en estos parámetros los resultados podrán ser diferentes (separación de fases, turbidez, entre otros). También es necesario destacar que este tipo de reacciones deben llevarse a cabo bajo atmósfera inerte preferiblemente, para así evitar degradaciones o desactivaciones. La

Figura 1.6.1.- Representa de forma esquemática la reacción para la formación de un hidrogel, a partir de N-hidroxietilacrilamida y ácido itacónico.

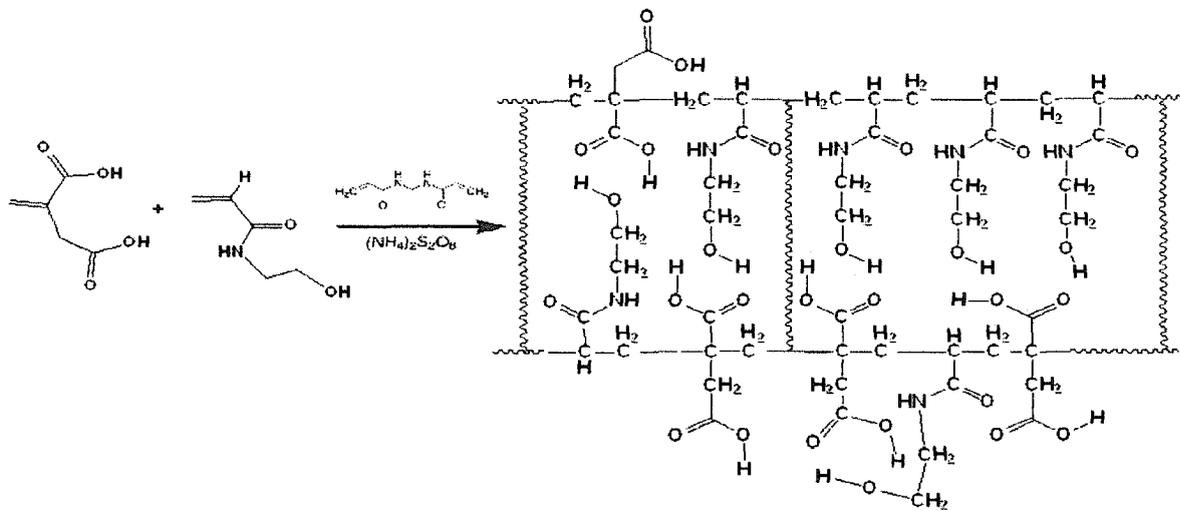


Figura 1.6.1.- Representación esquemática de la reacción de formación del hidrogel. HEAM/AI

1.7.- Características principales de los hidrogeles

La **composición química** de un hidrogel tal y como se mencionó anteriormente es muy importante a la hora de comprender sus propiedades o al diseñar materiales con propiedades específicas; es decir, al aumentar la proporción del monómero hidrofílico el producto obtenido absorberá mayor cantidad de agua, pero a su vez conlleva a que dicho material presente una disminución en sus propiedades mecánicas. Si por el contrario se aumenta la proporción del monómero hidrofóbico, se reduce la cantidad de agua que absorbería dicho material pero se mejorarían sus propiedades mecánicas y su consistencia. De igual manera ocurre con la proporción y tipo de agente entrecruzante que se emplee en la síntesis, es decir, al aumentar la concentración de dicho agente se originan redes macromoleculares más tupidas, lo cual favorece las propiedades mecánicas pero disminuye la retención de agua en su interior.

El **grado de entrecruzamiento** también juega un papel importante a la hora de hablar de hidrogeles, ya que de este dependerá fundamentalmente la elasticidad y/o capacidad que

posee dicho material para resistirse a la deformación, mientras es aplicada una fuerza externa de intensidad limitada.

Se denomina densidad de nudos al número de puntos de entrecruzamiento que existen por unidad de volumen en el material. Si esta densidad de nudos es elevada, el material presentará poca elasticidad, en contraparte, la baja densidad de nudos permite desplazamientos temporales importantes y conduce a altas elasticidades.

El grado de entrecruzamiento puede definirse de dos formas, valor real y valor efectivo, siendo el primero de ellos calculado por la relación de las cantidades de monómeros y agente entrecruzante agregado suponiendo una conversión total (100%), el efectivo es el calculado por medio de medidas experimentales de propiedades que estén relacionadas directamente con la densidad de nudos de entrecruzamiento [22].

La absorción de agua o hinchamiento ocurre cuando el agua entra en la red tridimensional del hidrogel y le ocasiona una deformación (expansión), pero la fuerza que hace incorporar el líquido dentro de un gel es de origen termodinámico, y se debe al menor potencial químico que posee el agua en el interior de la red comparado con el del líquido puro. La tensión al comenzar el hinchamiento, inicialmente es nula, aumenta paralelamente al grado de solvatación de la red, ya que conforme el agua se integra a la red, ésta se ha de estirar en mayor grado. En estos sistemas existen dos fuerzas distintas: una de origen químico y otra de origen físico. Mientras la primera favorece la solvatación, la segunda tiende a impedirla. Por otro lado, la intensidad de la primera disminuye con la solvatación mientras que la de la segunda aumenta. Finalmente alcanza el equilibrio termodinámico en el que la fuerza elástica contrarresta la tensión del agua a entrar en la red.

1.7.1.- Hinchamiento

Una de las propiedades que mejor definen a estos materiales es el hinchamiento, que no es otra cosa que la capacidad de absorción de agua por el material con el consecuente aumento de volumen y que va a depender de varios factores entre los que destacan: la composición química y grado de entrecruzamiento [22].

Cuando el hidrogel entra en contacto con el agua comienza a hincharse aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio fisico-químico, pero sin perder su forma. En la **Figura 1.7.1** se muestra el efecto del hinchamiento de un hidrogel de N-hidroxietilacrilamida.

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

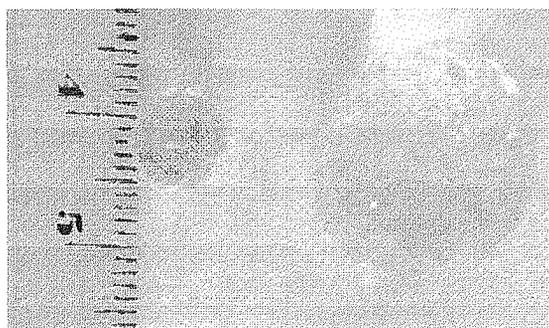


Figura 1.7.1 Efecto del hinchamiento de un hidrogel HEAM/Al. A) Hidrogel seco (xerogel). B) Hidrogel hinchado una vez alcanzado el equilibrio.

La cantidad de agua retenida por el hidrogel en el equilibrio se puede expresar de varias formas [22]:

Fracción de agua (en peso). Se define mediante la siguiente expresión:

$$W_f = \left(\frac{\text{Peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{Peso húmedo}} \right) \quad (1)$$

Porcentaje de agua (en peso). Esta magnitud viene expresada mediante la ecuación:

$$W_p = W_f \times 100 \quad ; \quad W_p < 100 \quad (2)$$

Índice de hinchamiento . Se puede expresar matemáticamente de la siguiente manera:

$$H_p = \left(\frac{\text{Peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{Peso seco}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Según esta definición el porcentaje de hidratación puede exceder el valor de 100.

1.8.- Propiedades de los hidrogeles

Cuando se quiere describir las propiedades de los hidrogeles obligatoriamente se debe hacer referencia al método de síntesis y a la estructura molecular, debido a que éstos condicionan sensiblemente las propiedades que presenta un hidrogel.

1.8.1.- Propiedades mecánicas

La resistencia mecánica de un hidrogel es la capacidad que presenta éste para soportar la acción de una fuerza sin romperse; los materiales poliméricos poseen la capacidad de sufrir deformaciones temporales cuando se les aplica un esfuerzo externo de intensidad limitada, luego de cesar dicho esfuerzo la deformación desaparece; esto también se conoce como elasticidad.

Cuando un hidrogel está hinchado es un material blando y presenta baja resistencia a la tracción y al desgarro. 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 las interacciones estéricas. Las propiedades de un hidrogel son mejores cuando el monómero es capaz de formar enlaces tipo puente de hidrógeno o cuando se aumenta el carácter hidrófobo del monómero en la síntesis.

En la preparación de un hidrogel las propiedades mecánicas se pueden controlar de las siguientes formas:

- Alterando la composición monomérica del copolímero. Aumentando el carácter hidrófobo se aumentara la fuerza mecánica del producto final.

- Aumentando o disminuyendo la densidad de entrecruzamiento. La resistencia mecánica aumenta considerablemente cuando el grado de entrecruzamiento aumenta.
- Variando las condiciones de síntesis del hidrogel (temperatura, solvente, entre otros)

Una forma de determinar las propiedades mecánicas de un hidrogel es realizando ensayos esfuerzo-deformación, es decir, pruebas de tracción, en donde se registra la deformación del material en función del esfuerzo aplicado [22].

1.8.2.- Contenido de agua libre

El agua tiene varias funciones importantes en los hidrogeles, entre las cuales destacan la acción como medio de transporte en la matriz polimérica para las especies disueltas; es responsable de la posición única que presentan los hidrogeles en el campo de los biomateriales. El agua presente en los hidrogeles puede existir en un continuo de estados entre la forma libre y la asociada (es un hecho de gran controversia). Una de las aplicaciones que tienen los hidrogeles, la cual está influenciada considerablemente por el contenido de agua que posea, es la liberación controlada de sustancias o de agua misma que están inmersas o contenidas en la matriz tridimensional. El agua que está asociada dentro de la red no contribuye con la difusión de las especies, mientras que el agua libre facilita la difusión [22].

1.8.3.- Propiedades ópticas

Una de las propiedades más comúnmente estudiada para los hidrogeles es el índice de refracción. Esta propiedad óptica depende directamente de la composición química de la red y, a su vez, si dicha composición química está distribuida en forma regular y uniforme en todas las dimensiones de la red, se tiene un único valor de índice de refracción.

1.8.4.- Cinética de hinchamiento de hidrogeles. La cinética de hinchamiento del hidrogel determina sus aplicaciones como un biomaterial, por ello es importante saber que tipo de control cinético presenta el hinchamiento; aún no existe una teoría rigurosa sobre la cinética

de hinchamiento de los hidrogeles, sin embargo la literatura contempla la posibilidad de una cinética de primer y de segundo orden [22,59-60].

1.8.5.- Biocompatibilidad. Es la propiedad que tiene todo sistema o dispositivo de no ser rechazado por un organismo vivo al estar en contacto directo; los hidrogeles presentan marcadamente esta propiedad, mientras mayor sea el contenido de agua se asegura una mayor biocompatibilidad (no es la única característica que fundamenta esta propiedad). Los hidrogeles presentan un gran campo de aplicación como un biomaterial y como base para construir biomateriales, igualmente, en la creación de matrices para la liberación controlada de fármacos [22].

1.9.- Ácido itacónico (AI)

La mayoría de los polímeros que se producen actualmente, tienen su origen en monómeros derivados del petróleo, muchos otros son obtenidos vía sintética y otros pueden obtenerse de materiales de origen biológico. Un ejemplo de éste tipo de compuestos, lo constituyen los polímeros derivados del ácido itacónico (*ácido metilenbutanodioico o ácido metilensuccínico*) (Figura 1.9.1 A).

El ácido itacónico es conocido desde 1837, cuando fue aislado por primera vez como un subproducto de la pirolisis del ácido cítrico [14]. A mediados del siglo XX se descubrió que el ácido itacónico se podría obtener de los hongos *Aspergillus Itaconicus* y *Aspergillus Terreus* mediante procesos de fermentación [14,15]. La esterificación del ácido itacónico fue descrita por primera vez en 1873, aunque no fue sino en 1952 cuando Baker y colaboradores propusieron un método para la síntesis específica de los mono ésteres [16].

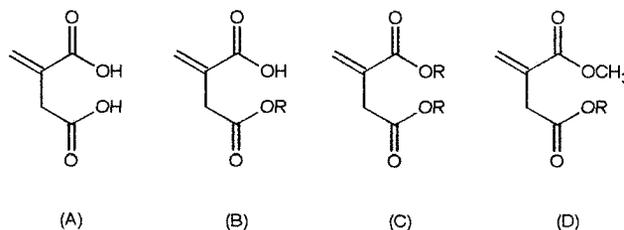


Figura 1.9.1 Ácido itacónico b) mono itaconato c) diitaconato d) metilitaconato

El ácido itacónico *Figura 1.9.1 (A)* es una sustancia que tiene dos grupos carboxílicos de diferente reactividad, por lo que pueden ser esterificados selectivamente para obtener los monoitaconatos (B), los diitaconatos (C) y a partir de los monoitaconatos se pueden obtener los metil itaconatos (D) [7].

El carboxilo más próximo al doble enlace se encuentra en resonancia con éste, por lo que requiere condiciones más energéticas para obtener derivados como los diésteres. Esto favorece la esterificación del grupo carboxilo más alejado al doble enlace, permitiendo la esterificación parcial, siempre y cuando se empleen las condiciones adecuadas. Los mono y di derivados del ácido itacónico pueden homopolimerizarse, copolimerizarse entre ellos o con otros monómeros diferentes de forma fácil por vía radical. Debido a ello las posibilidades que resultan son numerosas, ampliando el campo de aplicación de dichos materiales [6-12].

1.10.- N-hidroxietilacrilamida (HEAM)

La N-hidroxietilacrilamida (*Figura 1.10.A*), derivado del ácido acrílico es una amida con la particularidad de presentar un grupo -OH terminal en la cadena lateral lo cual la hace más hidrófila que la acrilamida [36].

La acrilamida (*Figura 1.10.B*), es un monómero comercial que polimeriza fácilmente vía radicales libres y el polímero obtenido conserva su naturaleza hidrófila aun cuando esté reticulada y puede absorber una gran cantidad de agua y aumentar su volumen. A su vez, los hidrogeles basados en acrilamida son químicamente inertes, transparentes y estables en un amplio intervalo de pH, temperatura y fuerza iónica [50,51].

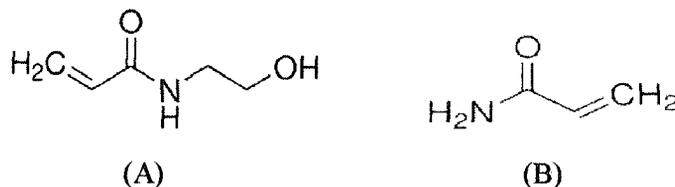


Figura 1.10 A) N-hidroxietilacrilamida. *B)* Acrilamida.

1.11.- Avances recientes

Los trabajos de investigación relacionados a este tema han dirigido su atención a la síntesis de hidrogeles a partir de acrilamida y algunos derivados así como otros monómeros de distinta naturaleza, entre los que destacan, ácido acrílico [26,27], ácido maléico [27,28], ácido itacónico [27,57,60,67,68], los cuales tienen como principal objeto la creación de nuevos materiales que posean propiedades de súper absorbentes.

En términos generales estos trabajos estudian la cinética de polimerización y el grado de hinchamiento en función de diversas variables tales como: concentración de los comonómeros, el pH del medio de reacción, porcentaje de iniciador y agente entrecruzante empleado. Obteniendo como resultados que los hidrogeles sintetizados con mayor proporción de especies electrolíticas así como también los que poseen menor cantidad de agente entrecruzante absorben mayor cantidad de agua.

Por otra parte, la particularidad de este tipo de materiales de absorber grandes cantidades de agua ha promovido la utilización de estos como potenciales reservorios de agua en la agricultura con la finalidad de mejorar los suelos áridos destinados a la agricultura. Otra de las posibles aplicaciones que tienen este tipo de materiales es el empleo de estos como absorbentes de iones metálicos para el tratamiento de aguas residuales.

El ácido itacónico (AI) ha sido utilizado como comonómero en la preparación de hidrogeles en combinación con acrilamida [27,57,60,67,68], -2-vinil-2-pirrolidona [24], N-isopropil acrilamida [38,43,44,49,66], Metacrilato de metilo [45], -2-hidroxietilacrilato [47], -2-hidroxietilmetacrilato [46], mono y diitaconato de metoxietilo [29,67], obteniéndose hidrogeles con altos índices de hinchamiento y aplicaciones en distintas áreas, Medicina, purificación de aguas residuales, agroforestales etc.

En el año 2000, Jacinto Delgado T. [36] describe la polimerización y preparación vía radical libre de hidrogeles a partir de un derivado del ácido acrílico, la N-hidroxietilacrilamida los cuales presentan un mayor hinchamiento que los hidrogeles preparados en las mismas condiciones con acrilamida, Atsushi Narumi y col. [47], estudian la polimerización de N-hidroxietilacrilamida por transferencia radical de cadena

obteniendo un polímero soluble en agua y resistente a la hidrólisis, de pesos moleculares muy bien definidos. Eric A. Appel y col. [48], reporta el uso del CuCl_2 y el (tris-2-dimetilaminoetil)amina como un par metal-ligando, para la polimerización radical rápida y controlada con alto peso molecular y a temperatura ambiente de N-isopropilacrilamida, N,N'-dimetilacrilamida, acrilamida y la N-hidroxietilacrilamida y sus copolímeros. Methal N. Albarghouthi y col. [26], polimerizan la N-hidroxietilacrilamida y estudia su efectividad como soporte de columnas para la separación por electroforesis capilar de proteínas, estimando su mejor desempeño con respecto a otros materiales como la acrilamida. Chao Zhao y Jie Zheng [49], sintetizan y caracterizan poli(N-hidroxietilacrilamida) sobre superficies de oro y nano partículas de oro vía polimerización radical por transferencia (SI-ATRP), los resultados indican que el poliHEAM es un material promisorio en el sentido de ser biocompatible y durable, con buenas características para aplicaciones en el complejo medio Biológico.

www.bdigital.ula.ve

2.- PLANTEAMIENTOS

2.1. Hipótesis

La preparación de copolímeros e hidrogeles a partir de acrilamida y ácido itacónico es algo bien conocido. **Debe ser factible la preparación de hidrogeles a partir de N-hidroxietilacrilamida/itaconatos HEAM/ AI.**

2.2.- Objetivos

- (a) Preparar hidrogeles a partir de N-hidroxietilacrilamida-co-itaconatos HEAM/AI, en distintas proporciones
- (b) Caracterizar los productos obtenidos estudiando su estructura por espectroscopía infrarroja FTIR.
- (c) Determinar los grados de hinchamiento en agua pura y estudiar el efecto de la composición y relación entre la estructura de los comonómeros y las propiedades de los materiales obtenidos.
- (d) Hacer un estudio de la capacidad de estos materiales para absorber iones Cu^{2+} de soluciones acuosas así como determinar las condiciones para implementar un método de análisis cuantitativo que pueda ser empleado en el futuro con otros iones.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- Síntesis del homopolímero poli(N-hidroxietilacrilamida), poliHEAM y copolímeros HEAM/AI.

Se sintetizó el homopolímero HEAM/AI 100/0 y los copolímeros 90/10; 80/20; y 70/30, utilizando agua como solvente, persulfato de amonio como iniciador al 1% respecto al total de moles. Para ello, primero se agrega la cantidad adecuada de ácido itacónico en un tubo de vidrio, luego se añade la N-hidroxietilacrilamida (HEAM), el iniciador y se disuelve en 10 mL del solvente. Los tubos de reacción se colocan en un baño a 60°C hasta por 24 horas. Finalmente, estos copolímeros se precipitan en acetona y se colocan a secar hasta obtener un sólido. La **Tabla 3.1.1** muestra las cantidades y condiciones de reacción para estas síntesis.

TABLA 3.1.1 Cantidades utilizadas en la preparación del homopolímero HEAM y copolímeros^(a) HEAM/AI, empleando agua como solvente.

HEAM/AI (Mol/mol)	HEAM (g)	AI (g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (g)
100/0	1,1500	-	0,0228
90/10	2,0700	0,2600	0,0456
80/20	1,8420	0,5200	0,0456
70/30	1,1620	0,7800	0,0456
50/50	0,5750	0,6050	0,4560

^(a) Polimerización realizada a una temperatura de 60°C por 48 horas.

3.2.- Preparación de hidrogeles a partir de N-hidroxietilacrilamida/ácido itacónico HEAM/AI.

Se prepararon dos series de HG de N-hidroxietilacrilamida/ácido itacónico empleando relaciones molares de HEAM/AI: 100/0; 90/10; 80/20; 70/30. Para ello se pesan las cantidades adecuadas de N-hidroxietilacrilamida/ácido itacónico, se añade la cantidad necesaria de solvente al tubo de reacción previamente identificado añadiendo la masa de iniciador persulfato de amonio (NH₄)₂S₂O₈, y como agente entrecruzante metilen-*bis*-acrilamida (C₇H₁₀N₂O₂), correspondiente al 1% molar respectivamente, se llevan a un baño

termostatizado a 60°C por 48 horas. Las condiciones de reacción y cantidades de los reactantes empleadas en cada una de las series se resumen en las **Tablas 3.2.1** y **3.2.2**. La **Figura 3.2.1** muestra el procedimiento seguido en la síntesis, purificación, cortado de discos de los hidrogeles y secado de los mismos.



Figura 3.2.1.- Esquema de la síntesis, cortado y secado de las muestras de hidrogeles

Tabla 3.2.1 Cantidades utilizadas en la preparación de hidrogeles para HEAM/AI^(a), (primera serie), empleando agua como solvente.

<i>HEAM/AI</i> (<i>mol/mol</i>)	AI (g)	HEAM (g)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (g)	Entrecruzante NMBA (g)	Solvente mL
100/0	-	1,1110	0,0230	0,0161	10,0
90/10	0,2600	2,0700	0,0230	0,0330	10,0
80/20	0,5200	1,8420	0,0231	0,0329	10,0
70/30	0,8066	1,6665	0,0232	0,0331	10,0

^(a) Condiciones de reacción: 48 horas a una temperatura de 60°C.

Tabla 3.2.2 Cantidades utilizadas en la preparación de hidrogeles HEAM/AI^(a), (segunda serie), empleando una mezcla agua/etanol 60:40 como solvente.

<i>HEAM/AI (mol/mol)</i>	AI (g)	HEAM (g)	(NH₄)₂S₂O₈ (g)	Entrecruzante NMBA (g)	Solvente mL
100/0	-	1,1110	0,0230	0,0160	10,0
90/10	0,260	2,0700	0,0460	0,0330	10,0
80/20	0,5200	1,8420	0,0461	0,0330	10,0
70/30	0,8066	1,6665	0,0458	0,0330	10,0

^(a) Condiciones de reacción: 48 horas a una temperatura de 60°C.

Posteriormente se realizó una tercera serie en las mismas proporciones y condiciones descritas arriba como se indica en la **Tabla 3.2.3**, donde solo se varió el proceso de purificación; (lavado por dos horas, se cambia el agua y se lleva hasta el hinchamiento máximo, sin el secado previo), se midió el índice de hinchamiento antes de secar las muestras.

Tabla 3.2.3 Cantidades utilizadas en la preparación de hidrogeles HEAM/AI^(a), (tercera serie), empleando agua como solvente.

<i>HEAM/AI (mol/mol)</i>	AI (g)	HEAM (g)	(NH₄)₂S₂O₈ (g)	Entrecruzante NMBA (g)	Solvente mL
100/0	-	1,1110	0,0228	0,0154	10,0
90/10	0,1392	1,1110	0,0245	0,0165	10,0
80/20	0,3139	1,1110	0,0275	0,0186	10,0
70/30	0,5381	1,1110	0,0315	0,0212	10,0

^(a) Condiciones de reacción: 48 horas a una temperatura de 60°C

3.3.- Preparación de hidrogeles de N-hidroxietilacrilamida/ monoitaconato de metoxietilo HEAM/IME

Con fines comparativos se preparó una serie de hidrogeles N-hidroxietilacrilamida y monoitaconato de metoxietilo en las mismas proporciones y condiciones de reacción

empleadas en el caso anterior, la **Tabla 3.3.1** da cuenta de este hecho, con la única diferencia que estas se dejaron polimerizar por 24 horas.

En este caso, el proceso de lavado se hizo de la misma manera que el empleado en la tercera serie, (lavado por dos horas, se cambia el agua y se lleva hasta el hinchamiento máximo, sin el secado previo), se midió el índice de hinchamiento (Hp), antes de secar las muestras.

Tabla 3.3.1 Cantidades utilizadas en la preparación de hidrogeles HEAM/IME^(a) empleando agua como solvente.

<i>HEAM/IME (mol/mol)</i>	<i>IME (g)</i>	<i>HEAM (g)</i>	<i>(NH₄)₂S₂O₈ Iniciador (g)</i>	<i>Entrecruzante NMBA(g)</i>	<i>Solvente mL</i>
90/10	0,2120	1,1110	0,1110	0,0244	10,0
80/20	0,3139	1,1110	0,0275	0,0275	10,0
70/30	0,5381	1,1110	0,0315	0,0314	10,0

^(a) Condiciones de reacción: 24 horas a una temperatura de 60°C.

3.4.- Purificación y secado de muestras de hidrogeles

En la primera y segunda serie una vez transcurrido el tiempo necesario de reacción, los geles se sacan del tubo y se cortan en forma de discos de aproximadamente 6-7 mm. En un envase se lavan con el mismo solvente empleado en la síntesis durante unos siete días, cambiándolo diariamente, para remover impurezas. Posterior a este proceso se dejan secar a temperatura ambiente y/o a una temperatura de 30-40°C y vacío hasta que alcancen peso constante. En la tercera y cuarta serie se hizo una variación en el método de purificación: lavado con el mismo solvente de síntesis solo por dos horas y luego se hincharon sin el secado previo.

3.5.- Estudios de hinchamiento

Los análisis de la absorción de agua por los hidrogeles sintetizados se realizan por triplicado y con el método que se indica:

- a) Se toma el disco de xerogel que previamente se ha llevado a peso constante y se sumerge en el agua.
- b) Se sacan del agua a tiempos determinados, se seca cuidadosamente la humedad externa y se pesan, llevándose de nuevo al envase, repitiendo este proceso hasta alcanzar el equilibrio.

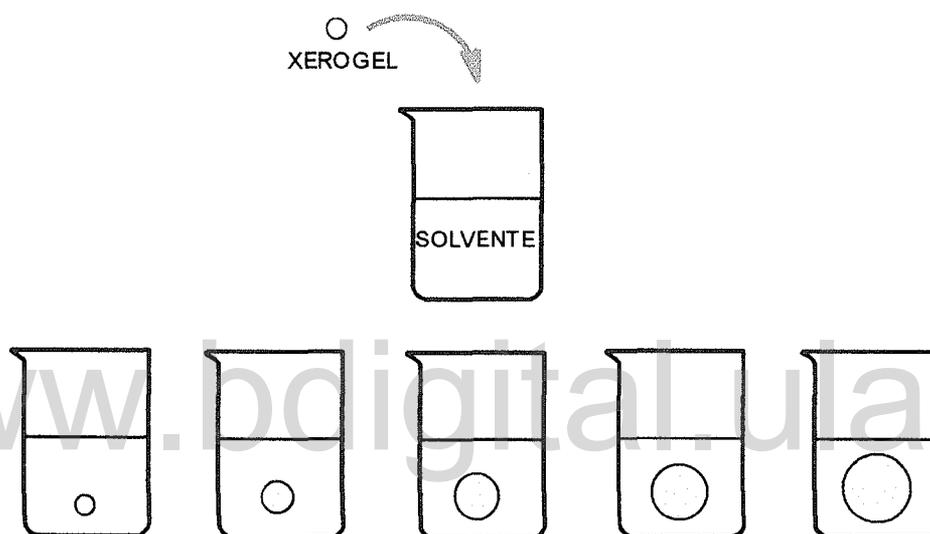


Figura 3.5.1 Diagrama esquemático del método de hinchamiento.

La **Figura 3.5.1** nos muestra de forma esquemática el método seguido en la determinación del hinchamiento, los valores de las pesadas y el tiempo en minutos es utilizado para en base a las **ecuaciones 1 y 3**, dadas en el **Apartado 1.7.1** hacer el cálculo del índice y el porcentaje de agua en peso H_p y W_p respectivamente. La **Figura 3.5.2** nos muestra la tabulación de los datos. Las **Figuras 3.5.3 (a) y 3.5.3 (b)**, muestran las curvas de hinchamiento.

Tiempo (min)	Vp	H
0	0	0
5	29	41
10	42	95
15	49	113
20	53	130
25	56	145
30	59	159
35	61	177
40	64	189
45	65	196
50	66	225
60	69	238
70	70	270
80	73	296
90	75	301
100	75	315
110	76	329
120	77	352
130	78	368
140	79	381
150	79	396
160	80	431
180	81	461
200	82	495
220	83	517
240	84	549
260	85	562
280	85	592
300	86	623
330	86	651
360	87	678
390	87	1522
4710	94	1561
10470	94	1564

Figura 3.5.2 Hoja de datos y cálculo de Valores de HP y WP.

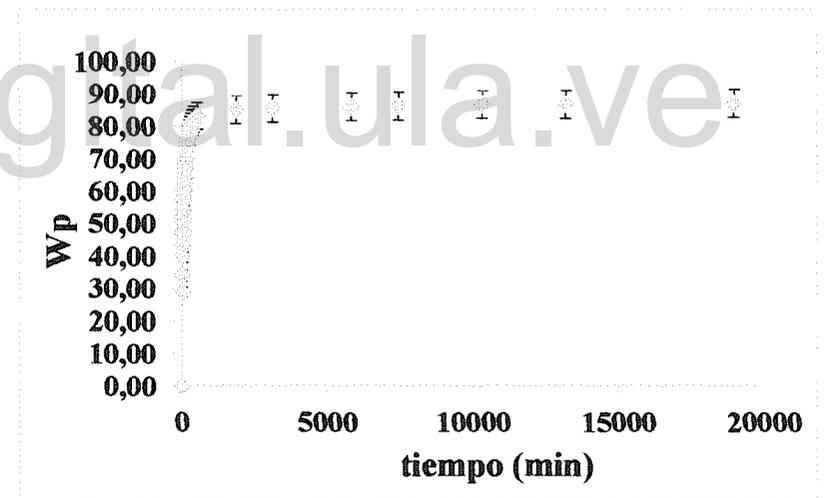
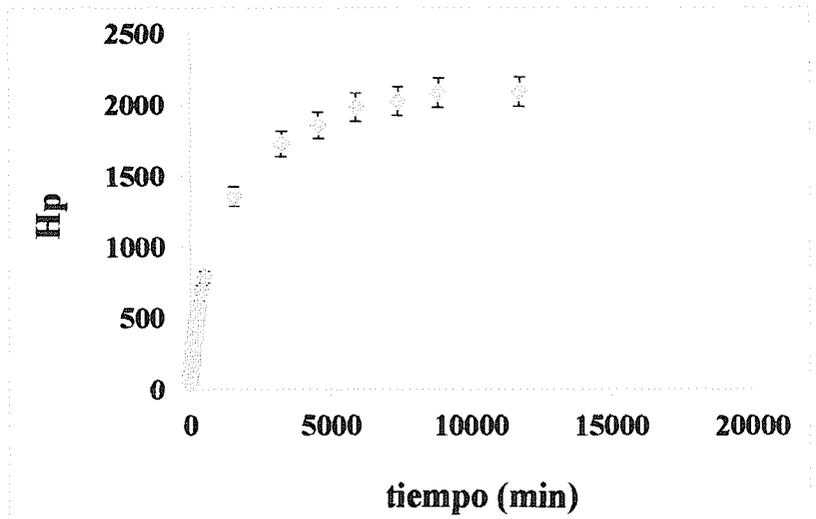


Figura 3.5.3 Índice de hinchamiento Hp y Wp
Porcentaje de hinchamiento en peso

3.6.- Caracterización de los productos obtenidos.

3.6.1.- Caracterización de los materiales obtenidos, se realiza mediante las técnicas FTIR y TGA.

3.6.2.- Espectroscopia en el infrarojo con transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros de FTIR se registran en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 2000, según el caso, especies líquidas son realizadas sobre ventanas de NaCl y las especies sólidas en pastillas con KBr.

3.6.2.- Análisis termogravimétrico.

Este análisis se realiza utilizando una termobalanza Perkin-Elmer TGA7, con tamaños de muestra entre 3-5 mg, a una velocidad de calentamiento de 10°C desde temperatura ambiente hasta 550°C, y una corriente de nitrógeno de 30 ml/min.

3.7.- Pruebas de absorción de iones metálicos

La contaminación causada por iones metálicos es motivo de gran preocupación debido a sus efectos tóxicos y peligrosos en el medio ambiente. Entre ellos, el cobre es un gran problema ambiental porque es ampliamente utilizado y se generan desechos en la fabricación de pinturas y pigmentos, en la industria del papel y celulosa, fabricación de fertilizantes, pulido de cobre, etc. [64]. La absorción en exceso de cobre puede causar problemas de salud, tales como daño del hígado y del riñón, anemia, inmunotoxicidad, [64,69,71]. Por lo tanto, con el fin de proteger la salud humana y el medio ambiente, es muy importante buscar alternativas para eliminar o minimizar el exceso de cobre y otros metales en efluentes industriales antes de la descarga a las aguas residuales, superficiales y subterráneas [64]. Varios métodos se han aplicado ampliamente para la eliminación de iones de metales pesados: precipitación, adsorción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y ósmosis inversa.

La utilización de hidrogeles en la absorción de iones metálicos, es hoy por hoy, uno de los métodos más estudiados y que ha demostrado ser eficaz en la eliminación de iones

metálicos de aguas residuales [25,64-66,69-75]. Es conocido que la presencia de grupos laterales tales como ácidos carboxílicos, amina, amida, hidroxilo, etc. Los cuales poseen átomos donadores de electrones: oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo que incrementan la absorción de iones mediante interacciones o formación de complejos que continúan siendo tema de discusión.

Los hidrogeles N-hidroxietilacrilamida-co-ácido itacónico en estudio, presentan en su estructura grupos carboxílicos, amida e hidroxílicos, potencialmente activos en la absorción de iones metálicos, por ello se realizó un estudio cualitativo de la absorción de iones Cu^{+2} , con la idea de evaluar la posibilidad de que estos materiales sean útiles en la remediación de aguas. Para llevar a cabo este tipo de prueba, los xerogeles se sumergen en una solución acuosa del metal seleccionado (Cu^{2+}), con la finalidad de que éste absorba los iones metálicos durante el proceso de hinchamiento; siendo la coloración del gel una prueba cualitativa positiva de que este tipo de materiales son capaces de absorber iones metálicos presentes en la solución. El método seguido para el estudio de la capacidad de absorción de iones fue el siguiente.

3.7.1 Método de análisis cuantitativo de absorción de iones

Se toma una cantidad del hidrogel seco, a peso constante (xerogel) de aproximadamente 0,02-0,04 g, se introducen en viales de 30 mL de capacidad y se agregan 20 mL de la solución del metal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, por 24 horas, cumplido el tiempo establecido se sacan las muestras de la solución, se secan y se pesan.

- a) Se establece el pH a la solución inicial (antes de la absorción) y al final del experimento.
- b) Se determina la cantidad del ion metálico en estudio absorbida por ICP.

La Absorción en mg/g es calculada mediante la ecuación:

$$A = [V(C_1 - C_2)]/m$$

Donde V es el volumen de la solución, C_1 y C_2 son la concentración en mg/L, ppm, antes del experimento de absorción y luego de la absorción, m es la masa del hidrogel a ser sometido al proceso de absorción de iones metálicos.

Espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) [68].

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Durante el proceso de des-excitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo. ¿Qué es un plasma? Un plasma es un gas ionizado, eléctricamente neutro y confinado en un tubo de descarga. Es un estado de equilibrio entre partículas cargadas y neutras de un gas ionizado. Las temperaturas alcanzadas son notablemente superiores a la de la absorción atómica(AAS). Un sistema típico de análisis elemental por espectroscopía con un plasma con fuente de excitación y atomización está constituido por:

- El plasma: que deberá reunir ciertas condiciones de temperatura, confinamiento, etc.
- El generador eléctrico: que aportará la energía externa al plasma que la disipará en forma térmica y radiante.
- El sistema de introducción de la muestra: que deberá permitir un eficaz aporte de la muestra al conjunto.
- El sistema de alimentación de gas: que asegure el funcionamiento del plasma, el transporte de la muestra, la formación del aerosol con la muestra, la purga del sistema óptico y la refrigeración de la antorcha.
- El sistema óptico: que permitirá analizar el espectro emitido por el plasma.
- El sistema de tratamiento de la señal: que permitirá análisis cualitativo y cuantitativo a partir de las radiaciones emitidas.

Las Figuras 3.7.1 y 3.7.2 muestran partes importantes del sistema ICP-OES.

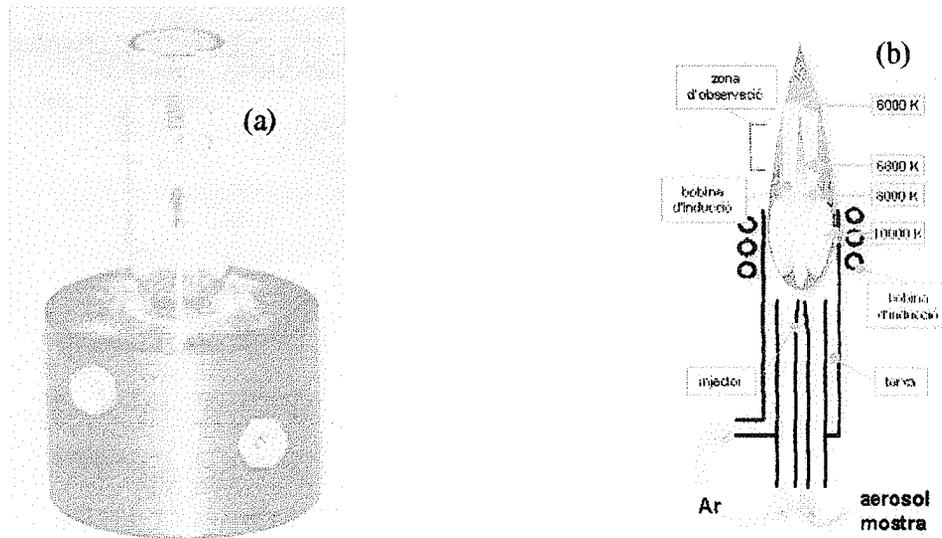


Figura 3.7.1.- (a) Antorcha de cuarzo (b) Esquema del plasma generado en un instrumento ICP-OES donde se indican las diferentes zonas y temperaturas.

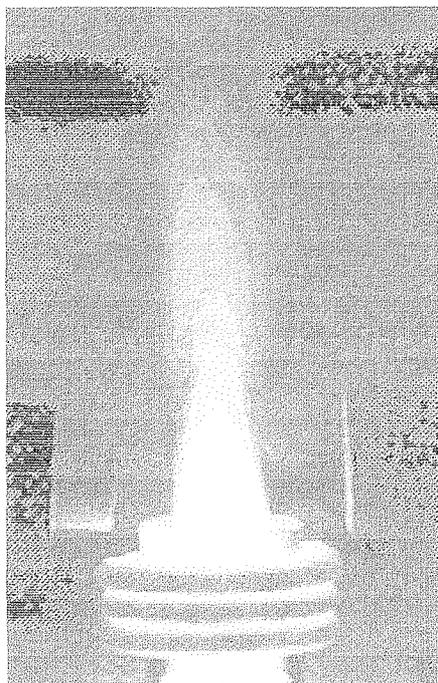


Figura 3.7.2.- Llama y bobina.

Principios de la técnica:

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES.

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de Emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático.

Equipo: Espectrofotómetro de emisión atómica Liberty AX sequential Varian ICP-OES.

Aplicaciones: Las peculiares características del sistema de excitación por plasma hacen de esta técnica una valiosa herramienta universal para el análisis de distintos elementos de la tabla periódica.

- Excitación de las líneas más sensibles para casi todos los elementos.
- Linealidad en un rango de 6 órdenes
- Rango analítico que comprende constituyentes mayoritarios, minoritarios, trazas y ultra trazas. La adopción del espectrómetro de masas como detector posibilita la cuantificación de determinados elementos a niveles de picogramo/litro (ppq).
- Mínimos efectos matriz.
- Posibilidad de corrección de interferencias.
- Alta reproducibilidad y precisión

Para calibrar se utiliza el método de la curva de calibración externa, la adición de estándares o el uso de un patrón interno.

www.bdigital.ula.ve

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.- Síntesis y caracterización de homopolímeros y copolímeros a partir de N-hidroxietilacrilamida y ácido itacónico

La poliN-hidroxietilacrilamida y el poliácido itacónico se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo FTIR, en la **Figura 4.1.2** se muestran los espectros correspondientes al poliácido itacónico PAI y al poliHEAM, los cuales son similares a los reportados en la literatura [36,52], observándose para la poliHEAM las señales características, en 3424 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace N-H, la que se encuentra solapada por la vibración de estiramiento del enlace O-H alrededor de 3000 cm^{-1} , a 1062 cm^{-1} la vibración de estiramiento del enlace C—OH, respectivamente, a 1655 cm^{-1} la vibración de estiramiento del enlace C=O (banda de Amida I) y en 1562 cm^{-1} vibración de flexión del enlace N—H (banda de Amida II), como resultado de la interacción entre la flexión del enlace N—H y el estiramiento del enlace C—N del grupo C—N—H. Para el PAI se visualiza la banda entre $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ debido a la vibración de estiramiento O—H, así como la banda de la vibración de estiramiento C=O en 1722 cm^{-1} . Es de resaltar que en estos espectros vemos la desaparición de la banda característica del doble enlace C=C alrededor de 1640 cm^{-1} , lo que evidencia la polimerización de ambos monómeros.

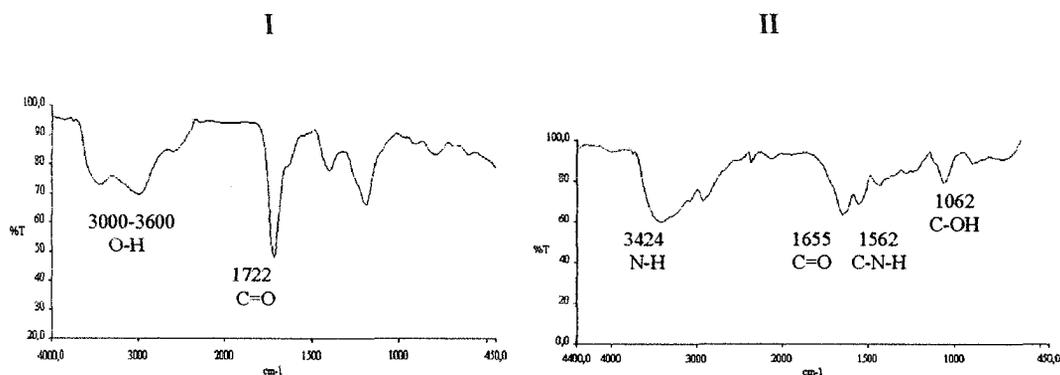


Figura 4.1.2 I) Espectro FTIR del poliácido Itaconico. II) Poli(N-hidroxietilacrilamida), en pastillas de KBr.

Antes de realizar la preparación de los Hidrogeles a partir de N-hidroxietilacrilamida (HEAM) y el ácido itacónico (AI), se pensó que era necesario el estudio previo de la

polimerización y copolimerización de los monómeros mencionados, ello debido principalmente a la escasa literatura sobre la preparación de copolímeros e hidrogeles copolímeros con la N-hidroxietilacrilamida, con la finalidad de establecer no solo si ellos son capaces de copolimerizar sino determinar las condiciones de reacción, así como con el propósito de tener materiales solubles que en un momento dado pudieran ayudar en la caracterización de los hidrogeles que van a resultar insolubles. En base a trabajos anteriores [12,29], los copolímeros se prepararon en relaciones molares HEAM/AI de 100/0; 90/10; 80/20; 70/30 y 50/50 molar, como iniciador se empleó el peroxidisulfato de amonio al 1% molar, en solución, siendo agua el solvente utilizado. La **Tabla 4.1.1** muestra las condiciones y resultados obtenidos.

Como se puede observar en la **Tabla 4.1.1**, los rendimientos estuvieron comprendidos entre el 91,43 y el 96,20%, lo que quiere decir que prácticamente la reacción de polimerización se da por completo. A los polímeros obtenidos se le practicaron pruebas de solubilidad. El homopolímero (PHEAM), resultó ser soluble en agua, metanol, DMSO y DMF, los copolímeros se hinchan en agua, metanol y etanol

TABLA 4.1.1. Resultados obtenidos en la preparación del homopolímero HEAM y copolímeros HEAM/AI^(a), empleando agua como solvente.

HEAM/AI^(a) (mol/mol)	% de Conversión	Aspecto físico
100/0	96,20	Sólido blanco
90/10	92,78	Sólido anaranjado
80/20	91,43	Sólido anaranjado
70/30	93,98	Sólido anaranjado
50/50	-	No polimeriza

^(a) Polimerización realizada a una temperatura de 60°C por 24 horas.

Realizada la síntesis de los copolímeros HEAM-co-AI en las proporciones nombradas, se prepararon hidrogeles con dichos comonómeros y en las mismas relaciones a fin de comparar las características de los materiales obtenidos y la influencia del grupo lateral

hidroxietil del HEAM con respecto a los conseguidos con acrilamida-*co*-ácido itacónico [29,58] los cuales se caracterizan como súper desecantes en cuanto a su capacidad de absorción de agua con índices de hinchamiento significativamente altos, siendo la proporción AAm/AI 70:30 el mayor con un Hp de 37.000 . En vista de las diferencias estructurales entre ambas acrilamidas con la presencia del grupo lateral en el HEAM, con respecto al grupo amida, como se observa en la **Figura 4.1.5**.

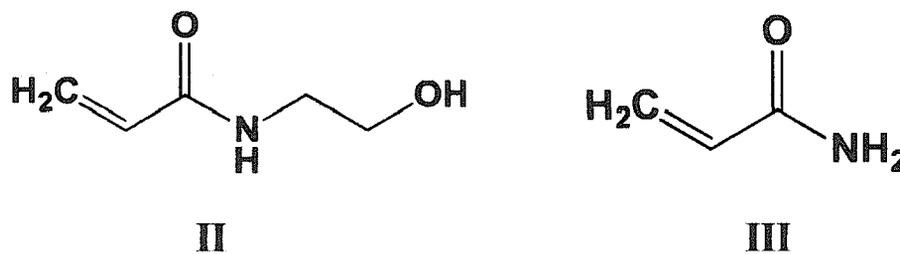


Figura 4.1.5. Estructuras de la N-hidroxietilacrilamida (II) y la acrilamida (III).

4.2.- Síntesis y caracterización de hidrogeles

Se realizaron dos series de polymerizaciones, con las relaciones HEAM/AI previamente determinadas, la primera serie se realizó en agua y la segunda en agua/etanol a fin de comparar con resultados previos obtenidos en estas condiciones, cuando los monómeros usados son acrilamida, ácido itacónico y itaconato de metoxietilo AAm/AI y AAm/IME , se obtienen hidrogeles con altos índices de hinchamiento, ver **Tabla 4.2.4**, los cuales incrementan con el aumento en la proporción del AI, siendo para la proporción AAm/IME 70/30 el mayor valor de Hp, 43.000 veces, además se observó que el solvente tiene un efecto importante en el grado de hinchamiento de los HG resultantes [67]. La **Tabla 4.2.1** muestra los resultados de la primera serie, los hidrogeles fueron purificados según lo establecido en el apartado 3.2. Observándose que durante el proceso de lavado todos los hidrogeles mostraron un hinchamiento extraordinario.

Luego fueron secados, obteniéndose materiales sólidos, transparentes y bastante homogéneos, con una coloración que varía hacia anaranjado según la composición, siendo el porcentaje de conversión en todos los casos ligeramente superior al 100%, (entre 100,9 y 102,9%), Esto indica que en todos los casos la conversión fue cuantitativa y el exceso de masa observada se debe al hecho de que los hidrogeles mantienen en su interior algo de

humedad difícil de extraer en el proceso de secado (agua asociada), a temperaturas cercanas a 40°C, pero que resulta muy poco significativo. Si se hiciese a temperaturas más altas se corre el riesgo de afectar el material.

En la segunda serie se utilizó como solvente una mezcla 60/40 agua/etanol, siendo las proporciones y demás condiciones de reacción las mismas de la primera serie. La **Tabla 4.2.2**, nos indican los resultados obtenidos, que resultaron tener rendimientos con características similares a la de la serie anterior. Es de resaltar que en el proceso de purificación y de manera similar a la primera serie se observó una alta absorción de agua por los hidrogeles.

En la **Figura 4.2.1** se muestran los discos de los hidrogeles secos (xerogeles), HEAM 100%; HEAM/AI 90/10; 80/20 y 70/30 respectivamente.



Figura 4.2.1 Discos de los xerogeles HEAM 100 % y HEAM/AI 90/10, 80/20, 70/30.

Tabla 4.2.1 Resultados de la preparación de hidrogeles para HEAM/AI empleando agua como solvente^(a).

<i>HEAM/AI</i> <i>(mol/mol)</i>	% de conversión	H_p	(S) H_p	W_p	(S) w_p	Aspecto físico
100/0	101,7	1.564	(11)	94,0	(0,3)	anaranjado
90/10	102,7	688	(9)	87,3	(0,2)	anaranjado más claro
80/20	100,9	444	(8)	81,6	(0,2)	amarillo claro
70/30	102,8	434	(5)	78,1	(0,4)	amarillo más claro

^(a) Condiciones de reacción: 48 horas a una temperatura de 60°C. (S) = Desviación estándar.

Tabla 4.2.2 Resultados de la preparación de hidrogeles HEAM /AI empleando una mezcla agua/etanol 60/40 como solvente^(a).

HEAM/AI (mol/mol)	% de conversión	Hp	(S) Hp	Wp	(S) wp	Aspecto Físico
100/0	104,3	2.104	(9,0)	95,5	(0,2)	anaranjado
90/10	103,6	702	(6,0)	87,5	(0,2)	anaranjado más claro
80/20	104,6	678	(5,0)	87,2	(0,3)	amarillo claro
70/30	103,6	582	(6,0)	84,8	(0,2)	amarillo más claro

^(a) Condiciones de reacción: 48 horas a una temperatura de 60°C. (S) = Desviación estándar.

Todos los Hidrogeles al igual que los copolímeros fueron caracterizados por espectroscopía FTIR, encontrándose que la banda de vibración de tensión C=O que en el poliácido itacónico aparece en 1722 cm⁻¹ se desplaza a 1735 cm⁻¹ en el hidrogel copolímero 90/10 así como en las proporciones 80/20 y 70/30, estos desplazamientos ya fueron reportados en trabajos anteriores en la preparación de hidrogeles AAm/AI [37,67]. Así mismo se observan bandas correspondientes a ambos monómeros.

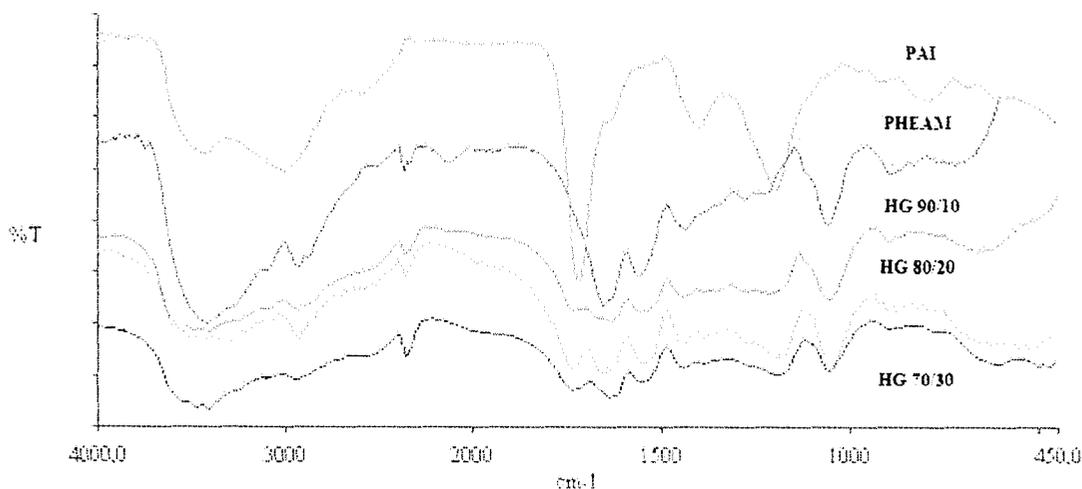


Figura 4.2.2.- Espectro FTIR del PAI y de los hidrogeles del HG: HEAM/AI 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30.

4.3.- Estudio de hinchamiento de los hidrogeles.

Los materiales hidrogeles reciben especial atención hoy por hoy, realizándose gran cantidad de estudios en la búsqueda de nuevas aplicaciones, es abundante la bibliografía tanto en el campo de síntesis y caracterización, como también el análisis del comportamiento de estos materiales, siendo de especial atención su capacidad de absorción de agua, es decir su hinchamiento, el cual depende como ya se dijo de varios factores: composición del hidrogel, se conoce que el tipo de monómero, su mayor o menor carácter hidrofílico, así como las proporciones influyen en esta propiedad, el índice de entrecruzamiento, elasticidad de la red y factores externos como el pH y la temperatura ejercen un papel importante en este hecho, así como el solvente utilizado en la síntesis.

El análisis del hinchamiento de los hidrogeles sintetizados en agua y una mezcla agua/etanol 60/40 se realizaron por triplicado y fue establecido gravimétricamente como una función del tiempo según lo descrito en el **apartado 3.5**. Con la data obtenida se elaboraron las isotermas de hinchamiento para cada uno de estos materiales, se determinó el índice y el porcentaje de hinchamiento H_p y W_p en el equilibrio, empleando para ello las Ecuaciones 2 y 3 mostradas en el **Apartado 1.7.1**. Dichos resultados hicieron posible establecer cuales, son los efectos de la estructura de los comonomeros en las propiedades de los hidrogeles preparados. Así mismo se pudo apreciar el efecto del solvente.

Los estudios de hinchamiento para ambas series se realizaron con pastillas secas (peso constante), luego de ser sometidas al procedimiento de secado descrito anteriormente. En todos los casos los hinchamientos fueron inferiores a los observados cuando el hidrogel es obtenido inmediatamente después de la síntesis. También se encontró que el índice de hinchamiento (H_p) disminuye con el incremento de la proporción de AI en el hidrogel. Estos valores se muestran en las **Tablas 4.2.1 y 4.2.2**.

En la **Figura 4.3.1 (a)** se presentan las curvas de hinchamiento para los hidrogeles HEAM/AI, cuando se preparan utilizando una mezcla agua/etanol 60:40 como solvente y el tratamiento de las muestras es el establecido en el **Apartado 3.5**. En la **Figura 4.3.1 (b)** se pueden visualizar las curvas de hinchamiento para los hidrogeles HEAM/AI cuando se

preparan utilizando agua como solvente y el tratamiento de las muestras es el mismo de la serie anterior.

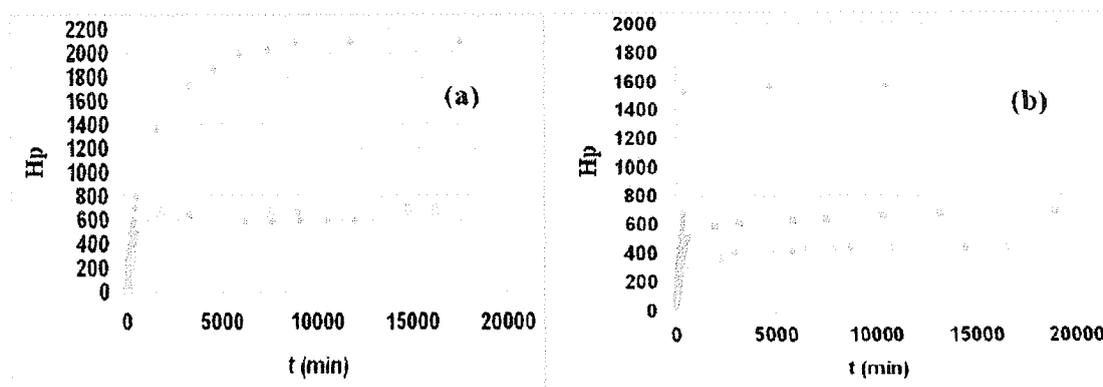


Figura 4.3.1. - Isotermas de absorción en hidrogeles HEAM/Al: agua. **(a)** agua/etanol 60:40 **(b)** Agua. ● HG HEAM 100% ■ HG HEAM/Al 90/10 ▲ HG HEAM/Al 80/20 ◆ HG HEAM/Al 70/30

Al cambiar el solvente a una mezcla etanol/agua 60:40 observamos que la capacidad de absorción de agua de los materiales aumenta, aunque en este caso no sean tan importantes los cambios como los reportados en trabajos realizados en nuestro laboratorio [29,67], la **Figura 4.3.1** nos muestra este hecho el cual ya ha sido observado con anterioridad.

La **Figura 4.3.2** muestra la fotografía de los xerogeles (I) y los correspondientes hidrogeles hinchados (II), en ella se aprecia la disminución del tamaño del hidrogel cuando se incorpora el ácido itacónico al HEAM (a) y (b) y el decrecimiento continuo cuando va aumentando la proporción del ácido (c) y (d).

Otra alternativa para estimar la absorción de agua por un hidrogel es el porcentaje de agua en peso W_p definido en el **apartado 1.7.1** y calculado mediante la **ecuación (2)**, las **Tablas 4.4.1** y **4.4.2** indican los valores de W_p y las **Figuras 4.3.3 (a)** y **4.3.3 (b)** muestran las curvas del porcentaje de hinchamiento vs el tiempo en minutos, para los distintos hidrogeles sintetizados tanto en agua como en una mezcla etanol/agua 60:40. De ellas y de acuerdo a lo establecido para la clasificación de hidrogeles en base a este parámetro se infiere que los materiales copolímeros (HG) obtenidos son de hinchamiento medio y el HG PHEAM de hinchamiento alto.

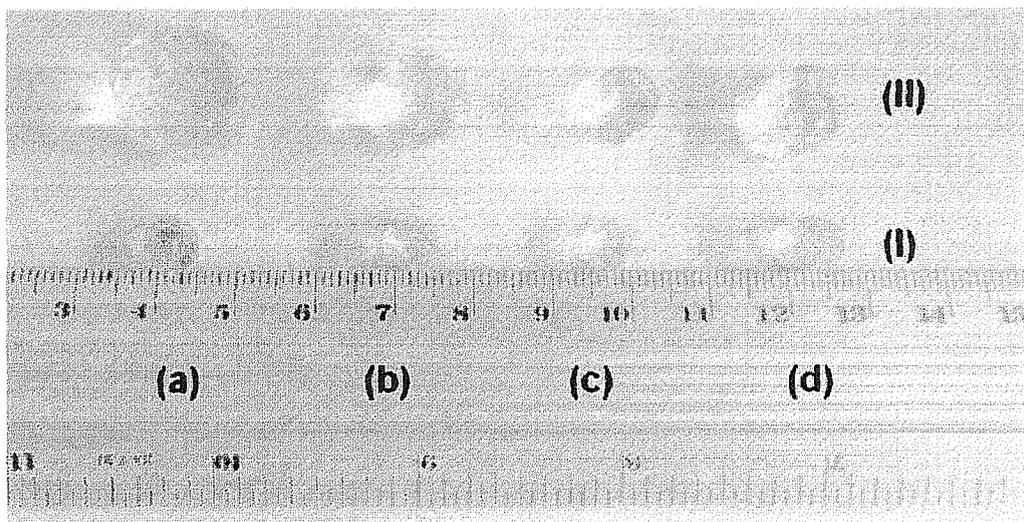


Figura 4.3.2.- I Xerogeles, II Hidrogeles 24 horas de hinchamiento, a) HG HEAM 100 % b) HG HEAM/AI 90/10, c) HG HEAM/AI 80/20, d) HG HEAM/AI 70/30 en Agua.

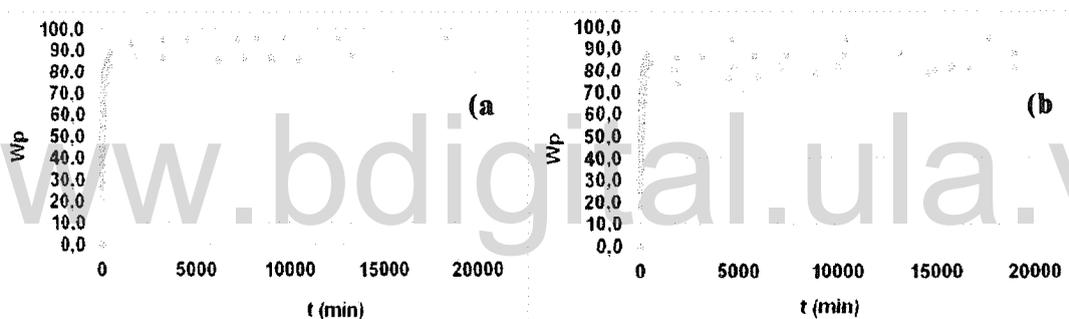


Figura 4.3.3 Porcentaje de hinchamiento en peso, W_p en hidrogeles HEAM/AI: (a) Agua/Etanol 60:40 (b) Agua.
 ■ HG HEAM 100% ● HG HEAM/AI 90/10 ▲ HG HEAM/AI 80/20 ◆ HG HEAM/AI 70/30

En la literatura hay abundantes referencias sobre el comportamiento de hidrogeles que contienen ácido itacónico y algunos derivados de él, así como otros comonomeros: acrilamida [40,41,57,60,67,68], 2-vinil-2-pirrolidona [24,43], N-isopropilacrilamida [38,43, 44,49,66], ácidos maléico, acrílico y metacrílico [25], metacrilato de metilo [45], 2-hidroxietilacrilato [46], mono y diitaconato de metoxietilo [48]. Obteniéndose en todos los casos hidrogeles con apreciables índices de hinchamiento y con una tendencia general de que a medida que se incrementa la proporción de ácido itacónico incrementa el índice de hinchamiento, esto ha llevado al indicio de que la presencia de ácido itacónico y sus

derivados son responsables de la obtención de hidrogeles con altos valores de H_p , en base al hecho ya demostrado de que los grupos ácidos tienen una gran afinidad por el agua.

Con este sistema, tal como se observa en las **Tablas 4.2.1 y 4.2.2**, al crecer la proporción del ácido itacónico con respecto al grupo hidroxietil de la N-hidroxietilacrilamida en los hidrogeles HEAM/AI: 90/10, 80/20 y 70/30, decrece la capacidad de hinchamiento lo que se demuestra con la disminución del H_p a medida que aumenta la relación en los comonomeros. Por lo tanto, estos resultados son contrarios a los obtenidos en los sistemas antes descritos. Sin embargo, como se dijo con anterioridad, todos los hidrogeles durante el proceso de lavado mostraron un mayor hinchamiento, lo que contrasta con lo observado luego del secado. En base a esto se decidió la realización de una tercera serie de hidrogeles HEAM/AI, dejándolo hinchar sin el secado previo al estudio de absorción. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 4.2.3**.

Tabla 4.2.3.- Hinchamiento máximo para la tercera serie, hidrogeles HEAM/AI.

PROPORCION HEAM/AI	PESO HUMEDO (g)	PESO SECO (g)	H_p	(S H_p)	Wp	(S) w p
100/0	3,9669	0,1129	3.414	(22)	97,2	(0,2)
90/10	15,4666	0,1389	11.035	(16)	99,1	(0,3)
80/20	21,5695	0,1583	13.526	(11)	99,3	(0,2)
70/30	69,3697	0,1732	39.952	(9)	99,8	(0,2)

(S) = Desviación estándar.

Como puede apreciarse allí los resultados son comparables a los obtenidos para otros sistemas como los HG AAm/AI y AAm/IME [58,67], la **Tabla 4.2.4** nos muestra los resultados obtenidos y comparados con los sistemas nombrados. En la **Tabla 4.2.5** se comparan los valores del H_p y W_p para los sistemas HEAM/AI, HEAM/IME y HEAM/IDE.

¿Cuál es la diferencia en cuanto a la participación del ácido itacónico y la N-hidroxietilacrilamida en una formulación para generar hidrogeles? La respuesta pareciera estar en la presencia del grupo lateral hidroxietil $-CH_2CH_2OH$ y la posible interacción con

los grupos carboxílicos del ácido. Este tipo de interacción ha sido observada en sistemas similares mediante análisis por FTIR [61-63].

Tabla 4.2.4.- Comparación entre los índices de hinchamiento máximos y porcentajes de agua en peso en el sistema en estudio y otros sistemas [67], en agua como solvente.

Relación de moles	HEAM/AI ^(a)		HEAM/AI ^(b)		AAm/AI ^(c)		AAm/IME ^(c)		AAm/IDE ^(d)	
	Hp	Wp	Hp	Wp	Hp	Wp	Hp	Wp	Hp	Wp
100/0	3.414	97,2	1.564	94,0	2.534	96,2	2.534	96,2	2.402	96,0
90/10	11.035	99,1	688	87,3	11.122	99,1	18.735	99,5	3.567	99,3
80/20	13.526	99,3	444	81,6	20.330	99,5	30.329	99,8	10.497	99,1
70/30	39.952	99,8	434	78,1	37.400	99,7	43.387	99,8	-	-

^(a)Hp y Wp con proceso de purificación (lavado) de dos horas y llevado a hinchamiento máximo sin el secado previo. ^(b) Hp y Wp con proceso de purificación (lavado) de siete días, secado y luego hinchamiento. ^(c)El Halah, A. [67].

Tabla 4.2.5 Comparación entre los índices de hinchamiento máximos y porcentajes de agua en peso en el sistema en estudio y otros sistemas HEAM/IME [58], en agua como solvente, ^(a)y ^(b), ^(c) y ^(d).

Relación de moles	HEAM/AI ^(a)		HEAM/AI ^(b)		HEAM/IME ^(a)		HEAM/IME ^{(b)(c)(d)}		HEAM/IDE ^{(b)(d)}	
	Hp	Wp	Hp	Wp	Hp	Wp	Hp	Wp	Hp	Wp
100/0	3.414	97,2	1.564	94,0	3.414	97,2	1.501	93,7	2.223	96,0
90/10	11.035	99,1	688	87,3	5.500	98,2	519	88,4	2601	96,4
80/20	13.526	99,3	444	81,6	6.554	98,5	303	75,2	2.742	96,5
70/30	39.952	99,8	434	78,1	6.893	98,6	259	72,0	3.300	97,0

^(a)Hp y Wp con proceso de purificación (lavado) de dos horas y llevado a hinchamiento máximo sin el secado previo. ^(b) Hp y Wp con proceso de purificación (lavado) de siete días, secado y luego determinación del Hp. ^(c) Rojas Rojas, Luis J. y col. [58]. ^(d)Rivas V., Mariel Z. "Síntesis y Caracterización de hidrogeles de poli(N-hidroxietilacrilamida-co-itaconato de monometoxietilo)". Tesis de Grado, Lic. En Química, ULA. 2014. [75]

El modelo expuesto en la **Figura 4.3.4**, muestra la secuencia hipotética de cadenas del polímero generado entre el ácido itacónico, el itaconato de metoxietilo y la N-hidroxietilacrilamida, allí se pretende exhibir las posibles interacciones entre el grupo

hidroxietil y los grupos ácidos. La secuencia al azar de las unidades monoméricas estará influenciada entre otros factores, seguramente, por la cantidad de grupos ácidos y hidroxietil presentes en cada formulación. La **Tabla 4.3.3** expresa esa relación para cada caso.

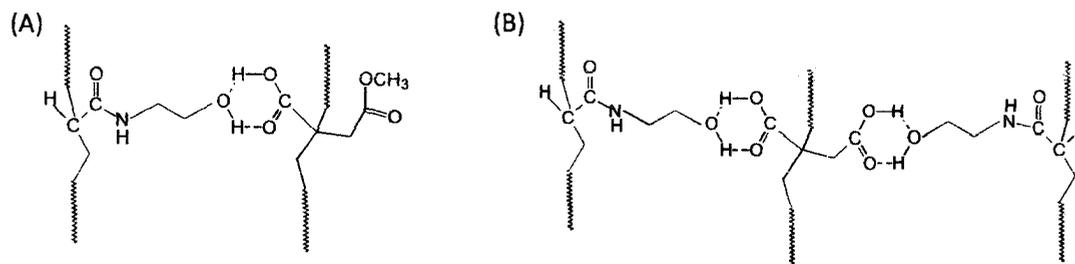


Figura 4.3.4.- Secuencia de dos cadenas del posible polímero hidrogel generado entre: (A) HEAM/I -N-hidroxietilacrilamida/metil itaconato (B) ácido itacónico/N-hidroxietilacrilamida.

La cantidad de grupos hidroxietil en relación al número de carboxilos cuando tenemos proporciones iguales HEAM/AI es 1:2, y en las relaciones 90/10; 80/20 y 70/30, las relaciones de grupos hidroxietil y grupos carboxílicos son como indica la **Tabla 4.3.3**.

Tabla 4.3.3 Relación grupos hidroxietil a grupos ácidos en los hidrogeles HEAM/AI, 90/10; 80/20 y 70/30.

RELACION MOLAR HEAM/AI	Nº de moles Grupos hidroxietil	Nº de moles Grupos carboxílicos
90/10	0,90	0,20
80/20	0,80	0,40
70/30	0,70	0,60

En la proporción 90/10 N-hidroxietilacrilamida-co-ácido Itacónico, los grupos hidroxietil son 4,5 veces los grupos ácidos, en la relación 80/20 los duplican y en la 70/30 son muy cercanos 1,16:1, esto lleva a pensar que los grupos ácidos se ven neutralizados en su poder hidrofílico ante la interacción con los grupos alcohol ya nombrados, lo cual explicaría la disminución de la capacidad de hinchamiento de estos hidrogeles copolímeros con respecto

al HG homopolímero del HEAM. Es así que al aumentar los grupos ácidos pareciera ser que se dan más interacciones, lo que genera en la red una situación similar al aumento de los puntos de entrecruzamiento, lo que sin duda explicaría en buena parte la disminución del hinchamiento a medida que aumenta la proporción de ácido itacónico en la formulación.

El sistema HEAM/IME se estudió recientemente en nuestro laboratorio [58], lo que llevó a realizar la preparación como se mostró en la **Tabla 4.2.4** y la determinación del H_p y W_p de estos hidrogeles igual que para la tercera serie, los resultados se indican en la **Tabla 4.3.5**. Estos muestran resultados similares.

Tabla 4.3.5.- Hinchamiento máximo para la cuarta serie: Hidrogeles HEAM/IME.

PROPORCION HEAM/IME	PESO HUMEDO (g)	PESO SECO (g)	H_p	(S) H_p	W_p	(S) w_p
100/0	3,9669	0,1129	3.414	(11,0)	97,2	(0,3)
90/10	9,2967	0,1660	5.500	(25,0)	98,2	(0,2)
80/20	13,1680	0,1979	6.554	(13,0)	98,5	(0,3)
70/30	16,6933	0,2387	6.893	(24,0)	98,6	(0,2)

(S) = Desviación estándar.

De los valores alcanzados para las dos series antes descritas (tercera y cuarta), podemos resaltar que en este caso el comportamiento de los materiales está de acuerdo con los resultados obtenidos con otros sistemas [29,67]; el hecho de incorporar comonomeros como el ácido itacónico AI y monoitaconato de metoxietilo IME, tienen el efecto de aumentar la absorción de agua a medida que se incrementa la proporción de ellos en la formulación, lo que resulta en mayores índices y porcentajes de hinchamiento H_p y W_p . La secuencia conseguida en casos anteriores descritos en la literatura, se mantiene estrictamente, a diferencia a lo conseguido en nuestro caso para la primera y segunda serie, que como veíamos se invierte la tendencia y a medida que incrementa la cantidad de AI o IME se percibe un decrecimiento en la capacidad de absorción de agua.

Este comportamiento lleva a pensar que se producen más, o se intensifican las diferentes interacciones entre los hidroxietil y los grupos ácidos al darse el proceso de secado hasta el estado de xerogel, que impiden en un segundo proceso de absorción alcanzar el hinchamiento que inicialmente era posible.

El valor obtenido para el hidrogel HEAM/AI 70/30 llega a ser casi cuarenta mil veces el peso inicial y se puede definir como superabsorbente, mientras que los demás miembros de la serie superan once mil veces el peso al inicio de la experiencia, definiéndose según los valores de Wp, como de hinchamiento alto.

Para los materiales sintetizados a partir de HEAM/IME se obtienen valores importantes con una secuencia natural de, a mayor cantidad del itaconato, mayor el hinchamiento, determinándose por los Wp que son de hinchamiento alto. Aquí se debe resaltar que la relación de grupos carboxílicos a grupos hidroxietil ahora es 1:1, y para cada proporción en particular sería como la mostrada en la **Tabla 4.3.5**.

Tabla 4.3.5.- Relación grupos hidroxietil/grupos ácidos en Hidrogeles HEAM/IME.

RELACION MOLAR HEAM/IME	Nº de moles Grupos hidroxietil	Nº de moles Grupos carboxílicos
90/10	0,90	0,10
80/20	0,80	0,20
70/30	0,70	0,30

Lo que nos lleva a establecer que para la relación 90/10, hay 9 grupos hidroxilo por cada carboxilo, en la 80/20 cuatro hidroxilo por cada grupo ácido y en la 70/30, 2,3 grupos -OH, por cada -COOH. Es decir los grupos hidroxietil superan ampliamente a los grupos ácidos, los cuales serían los responsables en primer término del crecimiento del poder absorbente de los hidrogeles. En este caso tendríamos también la presencia de los grupos metoxietil con cierta afinidad por el agua que contribuyen al hinchamiento del material, pero de la misma manera los grupos OH del HEAM podrían interaccionar con ellos y minimizar su posible efecto. Esto nos lleva a inferir una vez más que las interacciones de los grupos hidroxietil implica a los grupos ácidos así como a los grupos monoitaconato existentes en los hidrogeles en estudio. Esto justifica el hecho de que para el caso de los HG HEAM/AI con mayor proporción de grupos ácidos alcancen un mayor hinchamiento que cuando tenemos los hidrogeles HEAM/IME.

Este comportamiento de los HG HEAM/AI y HEAM/IME nos permite deducir que los hidrogeles en su fase de preparación e hinchamiento hasta el equilibrio sin el secado previo,

se comportan de manera similar a otros sistemas estudiados como lo serían los HG AAm/AI y AAm/IME [58,67], los cuales incrementan sus índices de hinchamiento con el aumento de la proporción en la formulación de ácido itacónico en un caso y monoitaconato de metoxietilo en el otro y que por lo demás se comportan como materiales súper absorbentes o de hinchamiento alto.

En la etapa de secado nuestro sistema HEAM/AI, así como el de HEAM/IME se ven influenciados de manera drástica por las interacciones entre los grupos hidroxietil del HEAM con los grupos ácidos y metoxietil respectivamente y seguramente el hecho del acercamiento de los grupos por la deshidratación son los responsables de la formación de interacciones más fuertes, con la pérdida de facilidad de relajación de las cadenas del polímero, lo que llevaría al sistema a no poder hinchar de igual forma en una segunda oportunidad, es decir la capacidad reversible de absorber agua, liberar el solvente y volver a hinchar se ve reducida en nuestros hidrogeles en estudio, así mismo se revierte la tendencia de que a mayor cantidad del itaconato, mayor es el índice de hinchamiento.

4.4.- Cinética de hinchamiento

Es bien conocido que cuando un hidrogel se pone en contacto con el agua, esta se difunde en la matriz del polímero y se hincha, el agua penetra en el material a través de espacios vacíos (intersticios) en la red, generados por el entrecruzamiento del material, seguido de la relajación de segmentos del mismo, estableciendo el solvente asociaciones con los grupos hidrofílicos presentes, el mecanismo que sigue el hinchamiento se ve influenciado por el comportamiento de la velocidad de difusión y la velocidad de relajación de las cadenas del polímero. Basado en los resultados experimentales Schott [59] y Hans El-Hamshary [60], han propuesto el siguiente modelo para describir el proceso completo de hinchamiento de un hidrogel.

$$t/S = A + Bt \quad (4.4.1)$$

Donde S es el hinchamiento a un tiempo dado, $B = 1/S_{eq}$, se define como el inverso del hinchamiento máximo o en el equilibrio, y $A = 1/K_s S_{eq}^2$ es el recíproco de la constante de velocidad de hinchamiento K_s por el hinchamiento en el equilibrio elevado al cuadrado. La forma final de la ecuación es:

$$t/S = 1/K_s S_{eq}^2 + 1/S_{eq} t \quad (4.4.2)$$

Las curvas de hinchamiento para los HG poli (HEAM-co-AI) de la primera y segunda series sintetizados en agua y en una mezcla agua/etanol 60:40, se construyen a partir de la gráfica de t/S versus el tiempo en minutos, las cuales se muestran en las Figuras 4.3.1. y 4.3.2. Obteniendo en ambos casos líneas rectas con muy buenos coeficientes de correlación (R^2 mayores a 0,9962 para todos los casos), esto nos indica que los sistemas estudiados se ajustan a una cinética de segundo orden.

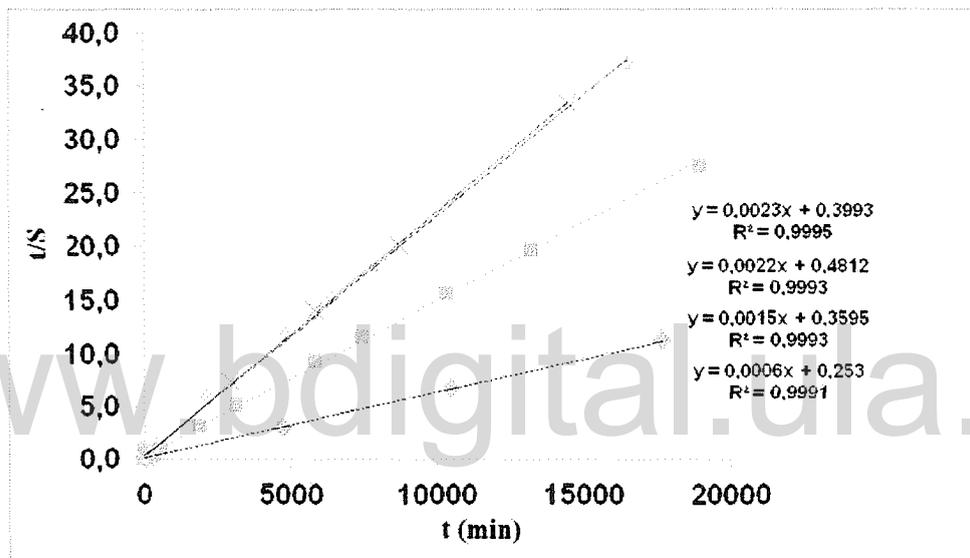


Figura 4.3.1.- Cinética de hinchamiento para HG HEAM 100%, HG HEAM/AI: 90/10; 80/20 y 70/30, síntesis en agua.

● HG HEAM 100% ● HG HEAM/AI 90/10 ● HG HEAM/AI 80/20 ● HG HEAM/AI 70/30

A partir de la pendiente y el intercepto de las líneas en las Figuras 4.3.1 y 4.3.2, se determinan los valores de la constante de velocidad de hinchamiento (K_s), el hinchamiento teórico en el equilibrio (S_{eq}), y se calcula la constante de velocidad inicial de hinchamiento (K_{is}), como el producto de $K_s \times S_{eq}^2$, los resultados se indican en las Tablas 4.3.1 y 4.3.2.

La aplicación de este modelo propuesto por Schott [59] para nuestro sistema HEAM/AI, nos habla de que siguen una cinética de segundo orden en el proceso total de hinchamiento, puesto que se obtienen líneas rectas con muy buenos coeficientes de correlación, así mismo

la determinación teórica del hinchamiento máximo para cada uno de ellos, se aproxima mucho a los obtenidos experimentalmente, difieren en 0,16 - 3,09 % para los hidrogeles hinchados en agua pura y 0,15 -2,40 % para los HG hinchados en la mezcla etanol/agua. La constante de velocidad de hinchamiento K_s aumenta con el aumento de la proporción del ácido itacónico. La constante de velocidad inicial K_{is} se ve influenciada por la naturaleza de los monómeros participantes, disminuyendo cuando se incorpora el ácido itacónico, de estos resultados podemos concluir de que el hinchamiento se ve grandemente afectado por la estructura química de los comonómeros participantes, pero no se puede inferir con la aplicación de este modelo sobre el mecanismo que sigue el hinchamiento.

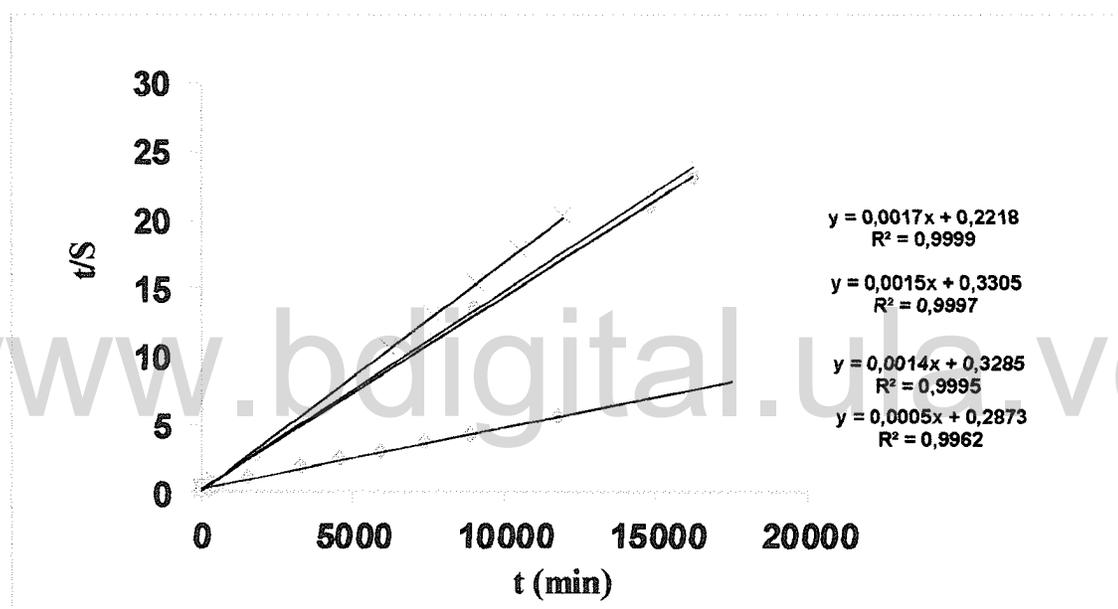


Figura 4.3.2.- Cinética de hinchamiento para HG HEAM 100%, HG HEAM/AI: 90/10; 80/20 y 70/30, síntesis en agua/etanol 60:40.

● HG HEAM 100% ● HG HEAM/AI 90/10 ● HG HEAM/AI 80/20 ● HG HEAM/AI 70/30

Con el propósito de conocer algo del mecanismo que sigue la difusión del agua en el hinchamiento para los hidrogeles en estudio, se aplica otro modelo que implica la etapa inicial del hinchamiento del hidrogel, es decir la etapa rápida, la cual se estima hasta que se ha alcanzado más o menos el 60% del hinchamiento. Por lo general la primera etapa de la

www.bdigital.ula.ve

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

absorción de agua, se corresponde con una cinética de orden cero, ajustándose a la siguiente ecuación.

$$F = M_t/M_\infty = Kt^n \quad (\text{ec.4.3.3})$$

Dónde: M_t = Masa en un tiempo t.

M_∞ = Masa en el equilibrio

Tabla 4.3.1.- Parámetros cinéticos para Hidrogeles HEAM/AI sintetizados en agua: calculados y experimentales.

HG	Seq ^(a) Calculado	Seq ^(b) Experimental	(S)Seq	Ks ^(c) x10 ⁷	(S)Ks	Kis ^(d)	(S)Kis	n ^(e)	(S)n
HG HEAM 100 %	1.667	1.564	(73)	14	(1)	3,47	(0,01)	0,62	(0,02)
HG HEAM 90/10	667	688	(13)	63	(2)	2,95	(0,06)	0,56	(0,02)
HG HEAM 80/20	455	444	(8)	100	(3)	1,97	(0,05)	0,59	(0,03)
HG HEAM 70/30	435	434	(1)	132	(3)	2,48	(0,04)	0,73	(0,03)

^(a)Hinchamiento en el equilibrio calculado (g agua/g gel). ^(b)Hinchamiento en el equilibrio determinado experimentalmente (g agua/g gel). ^(c) Constante de velocidad de hinchamiento (g agua/g gel)/min. ^(d) Constante de velocidad inicial de hinchamiento (g agua/g gel/min). ^(e)Exponente de difusión o hinchamiento n, determinado a partir de las pendientes de las líneas rectas obtenidas en la **Figura 4.4.3** según el modelo de la difusión Fickiana. (S) = Desviación estándar.

K= Constante de velocidad de hinchamiento.

t= Tiempo (min).

n= Exponente de difusión

Tabla 4.3.2.- Parámetros cinéticos para hidrogeles HEAM/AI sintetizados en agua/etanol 60:40: teóricos, calculados y experimentales.

HG	Seq ^(a) Calculado	Seq ^(b) Experimental	(S)Seq	Ks ^(c) x10 ⁷	(S)Ks	Kis ^(d)	(S)Kis	n ^(e)	(S)n
HG HEAM 100 %	2.000	2.100	(71)	8,7	(0,4)	3,83	(0,02)	0,62	(0,02)
HG HEAM 90/10	714	702	(8)	59,7	(0,8)	2,94	(0,03)	0,65	(0,03)
HG HEAM 80/20	667	679	(8)	68	(0,9)	3,13	(0,05)	0,60	(0,02)
HG HEAM 70/30	588	589	(1)	130	(2,4)	4,51	(0,06)	0,63	(0,03)

^(a)Hinchamiento en el equilibrio calculado (teórico) g agua/g gel. ^(b)Hinchamiento en el equilibrio determinado experimentalmente g agua/g gel. ^(c) Constante de velocidad de hinchamiento g agua/g gel/min. ^(d) Constante de velocidad inicial de hinchamiento g agua/g gel/min. ^(e)Exponente de difusión o hinchamiento n, determinado a partir de las pendientes de las líneas rectas obtenidas en la Figura 4.4.4 según el modelo de la difusión Fickiana. (S) = Desviación estándar.

Aplicando Ln a la ecuación dada ec.4.3.3 se obtiene:

$$\ln F = \ln (M_t/M_\infty) = \ln K + nLnt \quad (4.3.4)$$

Cuando se hace el gráfico LnF vs Lnt, se consiguen líneas rectas para cada uno de los hidrogeles estudiados, con coeficientes de correlación entre 0,9314 - 0,9989. En las Figuras 4.3.3 y 4.3.4 se muestran estas gráficas, las cuales son indicativas de que los hidrogeles HEAM/AI sintetizados tanto en agua como en agua/etanol 60/40, obedecen a una cinética de orden cero hasta alcanzar el 60% del total del hinchamiento. De estos resultados se obtiene el valor de n.

Durante la etapa inicial del hinchamiento, las moléculas de agua invaden la superficie del xerogel y difunden al interior, dándose uno de dos tipos de mecanismo de hinchamiento: la difusión Fickiana o la difusión No-Fickiana o anómala. Un valor de n menor a 0,50 indica

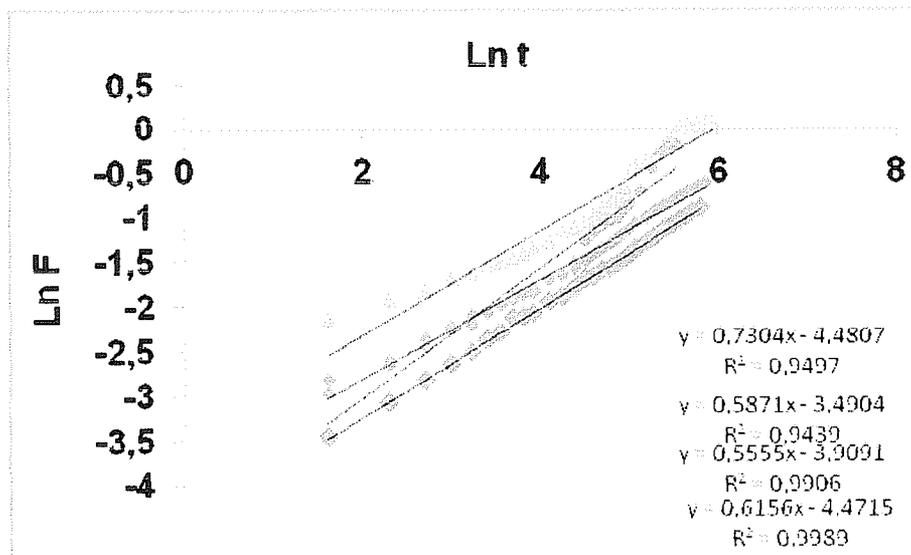


Figura 4.3.3.- Cinética de hinchamiento para HG HEAM 100%, HG HEAM/AI: 90/10; 80/20 y 70/30, síntesis en agua.

● HG HEAM 100% ● HG HEAM/AI 90/10 ● HG HEAM/AI 80/20 ● HG HEAM/AI 70/30

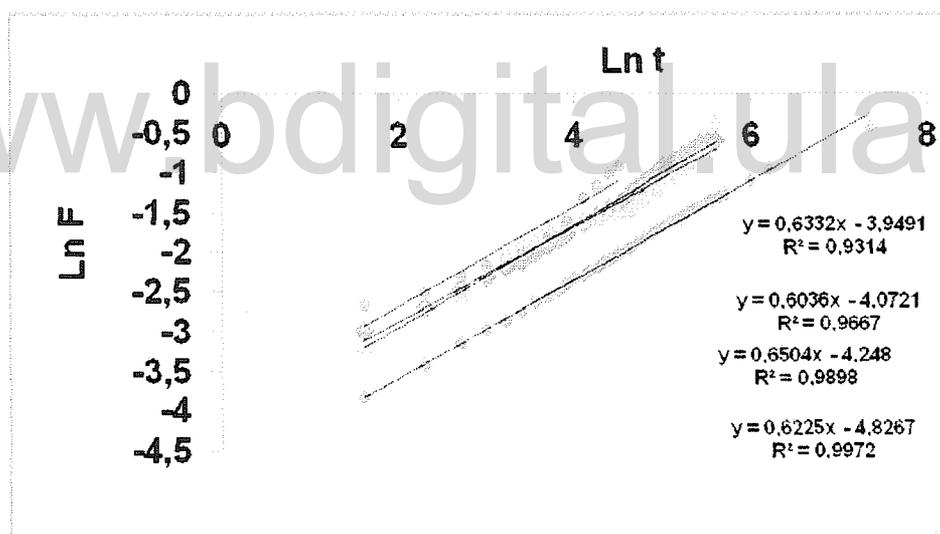


Figura 4.3.4.- Cinética de hinchamiento para HG HEAM 100%, HG HEAM/AI: 90/10; 80/20 y 70/30, síntesis en agua/etanol 60:40.

● HG HEAM 100% ● HG HEAM/AI 90/10 ● HG HEAM/AI 80/20 ● HG HEAM/AI 70/30

un mecanismo de difusión Fickiana o caso I, que indica que la velocidad de difusión del agua en el hidrogel es menor que la velocidad de relajación de las cadenas macromoleculares; mientras que, si n está entre 0,5 y 1, se define un mecanismo de difusión

anómalo o No-Fickiano, en el cual la velocidad de relajación de las cadenas es comparable o mucho menor que la velocidad de difusión [59,60,64]. En el caso en que $n = 1$, el mecanismo de transporte es conocido con el nombre de mecanismo Tipo II, donde la difusión del agua hacia el hidrogel es controlada por la rapidez de relajación de las cadenas del polímero [59,61].

Ahora bien, el exponente de difusión (n) se determina a partir del valor de la pendiente de cada una de las rectas mostradas en la **Figura 4.3.3** y **4.3.4** y se indican los valores de n para cada uno de los hidrogeles HEAM/AI, en las **Tablas 4.3.1** y **4.3.2**, en estas se observa un comportamiento tal que a medida que se incrementa la proporción de AI en el hidrogel el coeficiente de difusión n , tiende a disminuir, aunque se consiguen algunos valores que escapan de esta tendencia, los valores de n obtenidos son mayores que 0,5 y menores que 1, lo cual está enmarcado en el caso conocido como anómalo o no-Fickiano, esto ocurre cuando las velocidades de difusión y de relajación de las cadenas del hidrogel son comparables o que la velocidad de relajación es mucho menor que la de difusión[59,60], esto último lo sugiere el hecho ya comprobado de las fuertes interacciones por formación de puentes de hidrogeno ya nombradas cuando se incorpora y aumenta la proporción de ácido itacónico y define un mecanismo de difusión anómalo o no-Fickiano.

4.5.- Estudio de absorción de iones metálicos

Una de las aplicaciones más importantes de los hidrogeles consiste en la absorción de iones metálicos, gran cantidad del esfuerzo en estudios recientes sobre el tema van en la vía de desarrollar materiales y métodos que permitan el tratamiento de aguas residuales librándolas de residuos metálicos generados en industrias, de los métodos en estudio es el de absorción el que promete mayor efectividad en eliminar estos desechos.

Los hidrogeles han merecido especial atención en la última década en la medida que se han obtenido materiales con gran capacidad de absorción de iones metálicos. Se ha determinado que la presencia de ciertos átomos como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre y que están presentes en grupos funcionales como ácidos carboxílicos, amidas, alcoholes y amonio, pueden unirse con iones metálicos. Es así como en las combinaciones de comonomeros se utilizan ácidos carboxílicos y amidas porque dan como resultado hidrogeles con una relativamente alta capacidad de hinchamiento y con el potencial de absorber iones metálicos.

En este estudio exploratorio se determinó el hinchamiento máximo de estos materiales en una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Para llevar a cabo este tipo de prueba, los xerogeles (hidrogeles secos hasta peso constante), se colocaron dentro de una solución acuosa del ion seleccionado Cu^{2+} , con la finalidad de ver si estos materiales eran capaces de absorber los iones metálicos durante el proceso de hinchamiento. La coloración del gel sería una prueba cualitativa positiva de que este tipo de materiales son capaces de absorber iones metálicos presentes en la solución.

La **Figura 4.5.1** muestra la secuencia de los hidrogeles HEAM/AI en las proporciones 100/0 (a); 90/10(b); 80/20(c) y 70/30(d), la Fila I (xerogeles), Fila II hidrogeles hinchados en solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por 24 horas, Fila III los hidrogeles secos luego de la absorción, en ellas se puede apreciar el color azulado en los HG hinchados y azul verdoso en los HG secos posterior al hinchamiento, este color evidencia la incorporación del Cu^{2+} a la matriz polimérica, así mismo se observó que en la medida que incrementa la cantidad de ácido itacónico en la proporción, así mismo aumenta la intensidad del color. Para explorar la capacidad de absorción de iones metálicos y su aplicación en la purificación de aguas

residuales se realizaron estudios de hinchamiento de los hidrogeles en soluciones del ion Cu^{2+} con incrementos graduales en la concentración de las soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, en agua: 10, 50, 100, 500 y 1000 ppm.

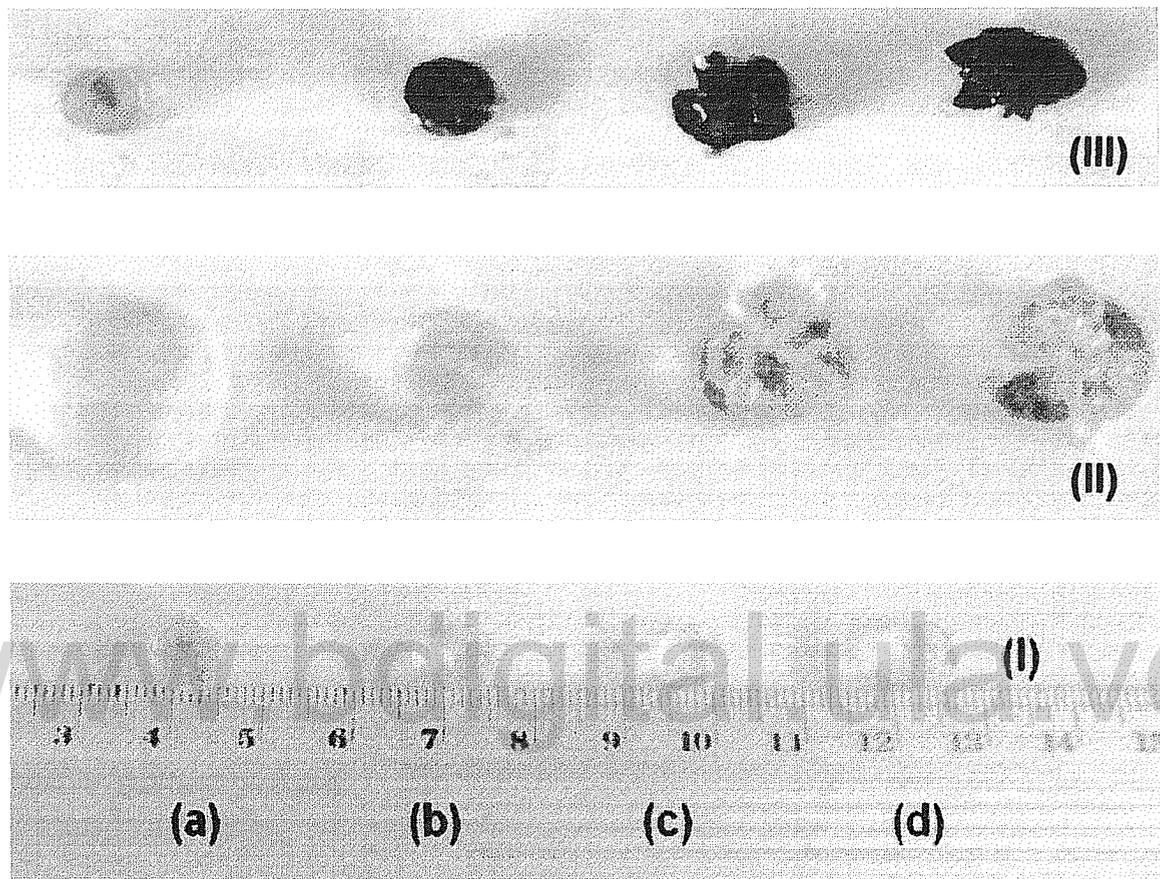


Figura 4.5.1- Secuencia de los hidrogeles HEAM/Al en las proporciones (a) 100/0; (b) 90/10; (c) 80/20 y (d) 70/30, Fila I (xerogeles), Fila II hidrogeles hinchados en solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por 24 horas, Fila III los hidrogeles secos.

Se colocan las muestras de los hidrogeles en un volumen de 10 mL de la solución y se dejan por 24 horas [66,69], cumplido el tiempo se sacan las pastillas (hinchadas), se pesan y se secan hasta alcanzar peso constante.

4.5.1.- Estudio preliminar de absorción de iones

En los ensayos de absorción de iones está implícito el hecho de que estas muestras absorben la solución acuosa del ion metálico en estudio, con lo que presentarán un hinchamiento. Es conocido [69-71,73-75] que la capacidad de formación de interacciones

de iones metálicos con los grupos ligandos de un polímero se ve influenciada por varios factores como son: la naturaleza de los monómeros, el grado de entrecruzamiento, el ion metálico y el pH.

En algunos estudios sobre la absorción de iones por hidrogeles se hace referencia a la variación del pH en soluciones de iones metálicos, consiguiéndose que hay una disminución significativa del valor del pH luego de sumergir las muestras en dichas soluciones, lo que sugiere la formación de complejos (quelatos) mediante mecanismos competitivos en los cuales está implícito la liberación de protones [69,70].

A fin de explorar si los HG sintetizados en este trabajo eran capaces de absorber iones metálicos se realizó un ensayo preliminar con HEAM/AI, 90/10. La **Tabla 4.5.1.1** muestra los valores de los índices de hinchamiento H_p , % y absorción en mg/g, moles de Cu^{2+} absorbidos y moles de protones desplazados para hidrogeles HEAM/AI, 90/10 en soluciones de $Cu(NO_3)_2$, 1000; 500; 100; 50 y 10 ppm.

Tabla 4.5.1.1- Resultados obtenidos en el estudio preliminar de hinchamiento y absorción de iones metálicos (Cu^{2+}), en (10 mL) de solución de $Cu(NO_3)_2$, 1000; 500; 100; 50 y 10 ppm. 24 horas.

HEAM/AI 90/10	$H_p^{(a)}$	(S_{H_p})	% Absorción	Absorción ^(b) (mg/g)	(mmoles) de ^(c) Cu^{2+} absorbido	(mmoles) ^(d) H^+
1000 ppm	220	(3)	4,9	12,9	$7,7 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-3}$
500 ppm	247	(5)	6,9	8,60	$5,4 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$
100 ppm	269	(5)	28,1	9,2	$4,4 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-4}$
50 ppm	285	(4)	42,4	6,3	$3,3 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-4}$
10 ppm	288	(3)	61,9	1,8	$9,7 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-5}$

^(a) Índice de hinchamiento. ^(b) $A = V (C_i - C_f) / m$. V volumen de la solución, 10 mL C_i y C_f concentraciones iniciales y finales medidas por ICP y masa del HG. ^(c) Moles de Cu^{2+} absorbidos, determinados por ICP.

^(d) Calculados a partir del pH inicial y final. (S) = Desviación estándar.

De estos resultados se observa que el hinchamiento de los HG en solución de iones metálicos disminuye de forma importante con respecto al índice de hinchamiento conseguido en agua pura ($H_p = 702$ para los HG HEAM/AI 90/10) y a medida que aumenta

la concentración de las soluciones de iones Cu^{2+} el índice de hinchamiento H_p disminuye, La gráfica en la **Figura 4.5.1.1** muestra este comportamiento.

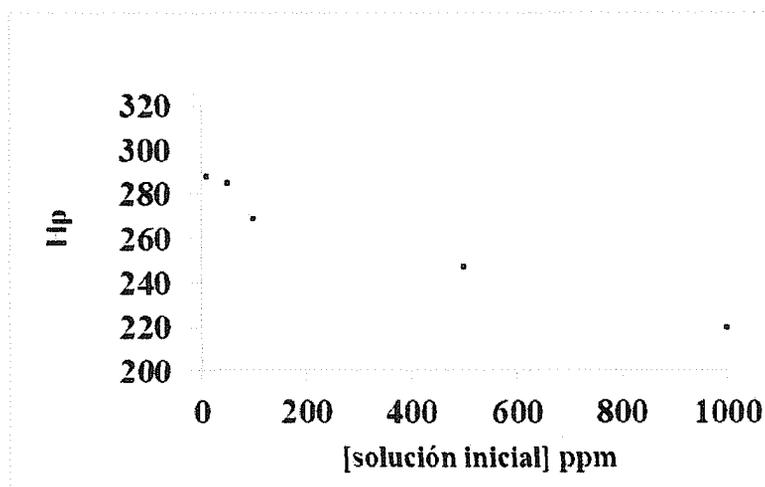


Figura 4.5.1.1- Gráfica del comportamiento del índice de hinchamiento H_p de hidrogeles HEAM/AI, en soluciones $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de concentraciones 1000 ppm.

Para realizar el análisis del comportamiento del pH con respecto a la concentración de iones de la solución inicial, se midió el pH de las soluciones a las distintas concentraciones de los iones metálicos y el pH al finalizar el tiempo de hinchamiento establecido de veinticuatro horas (24 h), calculando a partir de la diferencia de pH la cantidad de moles de protones desplazados durante el experimento de absorción. Así mismo se determinó por ICP la cantidad de iones metálicos absorbidos en este proceso, deseando establecer, si hay, una relación entre las cantidades de protones H^+ y de iones Cu^{2+} .

De los valores iniciales del pH podemos notar que el efecto de agregar iones Cu^{2+} en la solución acuosa es aumentar la acidez, siendo la tendencia a tener pH más bajos a medida que las soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se hacen más concentradas, lo cual es lo que se espera. Cuando se introducen en las soluciones las muestras de hidrogeles HEAM/AI, la tendencia del pH es a ser cada vez más bajo, haciéndose la solución más ácida lo que indica que los iones Cu^{2+} se incorporan, es decir son absorbidos por la matriz polimérica, lo que hace que se liberen mayor número de protones y aumente la acidez. Rodríguez, E., Katime, I. [70], Rojas de Gascue, [74] y Osada, Y., Ping Gong, J., Tanaka [75] proponen que los iones Cu^{2+}

se coordinan con los aniones de los ácidos carboxílicos de los hidrogeles, sugiriendo algunos modelos para la formación de complejos y la consiguiente liberación de protones. En la **Figura 4.5.1.2** se representa esquemáticamente una red (malla) idealizada de un hidrogel HEAM/AI y algunas de las posibilidades de formación de complejos entre los grupos aniónicos del ácido itacónico y los iones Cu^{2+} y las menos probables del ion Cu^{2+} con un anión de un grupo hidroxilo y uno carboxilo.

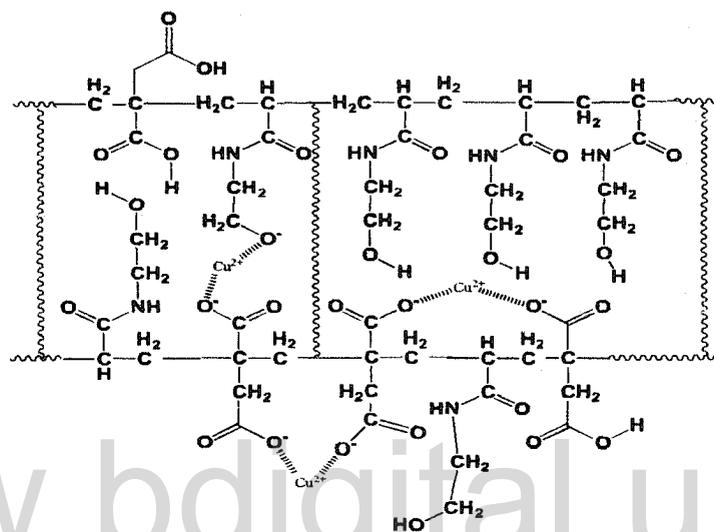


Figura 4.5.1.2.- Representación esquemática de una malla idealizada de HEAM/AI captando los iones Cu^{2+} .

La representación gráfica de los valores alcanzados para el pH final en función de la concentración de las soluciones del ion Cu^{2+} se muestra en la **Figura 4.5.1.3**, de ella podemos deducir que a medida que aumenta la concentración de la solución en la que se sumergieron los hidrogeles, decrecen los valores del pH, es decir se hacen cada vez más ácidas las soluciones finales, estos resultados están de acuerdo con el hecho de que con el incremento de la cantidad de iones metálicos en la solución, ellos son absorbidos, se cree por los grupos carboxílicos y se desplazan mayor número de protones con lo que se hace más ácida la solución.

Con la intención de evaluar la absorción de iones metálicos por los hidrogeles preparados HEAM/AI, hay dos formas de expresarlo, la capacidad de absorción y la eficiencia en tomar los iones Cu^{2+} de la solución, para ello se escogió una de las proporciones HG HEAM/AI 90/10, como se dijo antes en el **apartado 3.6.5**, se introdujeron las pastillas del

hidrogel con pesos fijos de $0,038 \pm 0,001\text{g}$ en 10 mL de solución de iones Cu^{2+} en las cuales la concentración aumenta gradualmente (10, 50, 100, 500 y 1000 ppm (mg/L)).

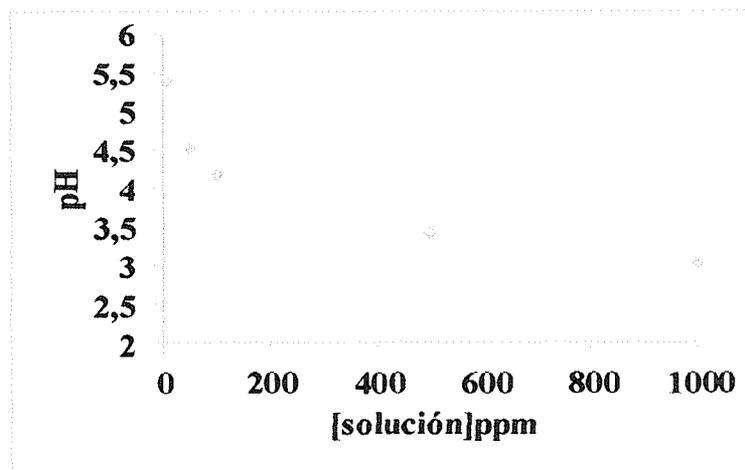


Figura 4.5.1.3.- Variación del pH de las soluciones finales en soluciones 10; 50; 100; 500 y 1000 ppm de Cu^{2+} . 1ppm = 1 mg/L

La capacidad de absorción es la cantidad máxima (mg) del ion metálico removido de la solución por gramo de hidrogel, así mismo la eficiencia del hidrogel puede ser expresada en función del porcentaje del metal removido [69]. La **Tabla 4.5.1.1** nos indica las cantidades del ion cobre absorbido por los hidrogeles, expresado en mg/g del hidrogel, así como el porcentaje de absorción.

En la **Figura 4.5.1.4** se muestra la gráfica del porcentaje de absorción vs la concentración de la solución de iones cobre en la que se introducen los hidrogeles HEAM/Al. De los valores obtenidos se puede inferir que a medida que la concentración inicial de la solución del ion Cu^{2+} aumenta, así mismo decrece la eficiencia en la absorción del ion por parte del hidrogel, eso sugiere que los hidrogeles en estudio son bastante eficientes en el rango de concentraciones de 10 a 50 ppm ya que absorben 62 y 42% de los iones presentes respectivamente, disminuyendo para el caso de la concentración de 100 ppm a un 28% y siendo más bajas para concentraciones sobre 500 ppm. Es de hacer notar que si bien la eficiencia presenta este comportamiento, la capacidad de absorción, entendida como la cantidad de iones absorbida, aumenta a medida que aumenta la concentración de las soluciones.

En la **Figura 4.5.1.5** se muestra la variación en la absorción de iones Cu^{2+} en mg/g, es decir la cantidad de iones cobre que puede ser absorbida por cada gramo del hidrogel, los

resultados nos dicen que a medida que la concentración de las soluciones del ion metálico crece, se incrementa la cantidad de iones que pueden ser absorbidos por cada gramo del hidrogel.

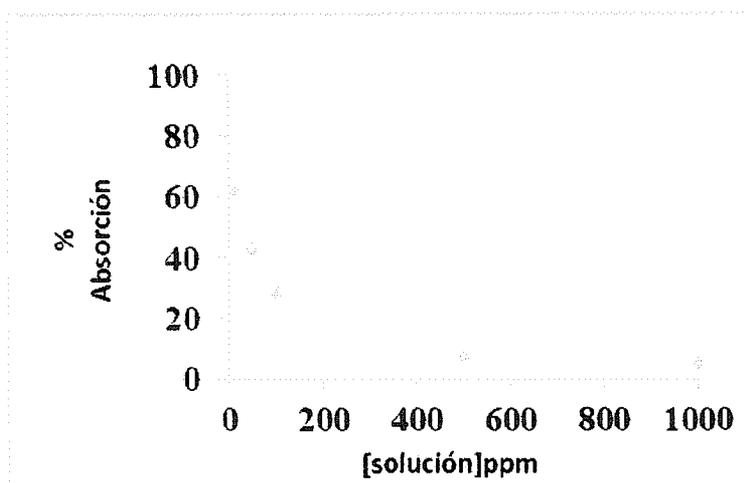


Figura 4.5.1.4.- Variación porcentual de la absorción de ion cobre en función de las concentraciones en soluciones 10; 50; 100; 500 y 1000 ppm de Cu^{2+} . 1ppm = 1 mg/L

En la **Tabla 4.5.1.1** se indican y comparan los moles de Cu^{2+} absorbidos y determinados por ICP con los moles de protones (H^+) desplazados según los estudios de la variación del pH, realizados a las muestras de hidrogel en soluciones de concentración variable desde 1000 hasta 10 ppm en Cu^{2+} .

Estos resultados indican una tendencia similar respecto a la cantidad de iones absorbidos y los moles de protones desplazados en las soluciones 1000 y 500 ppm, soluciones iniciales más concentradas implican una mayor absorción del ion y valores más altos en la cantidad de protones desplazados.

A medida que decrece la concentración inicial, decrecen proporcionalmente los valores de la absorción y la cantidad de protones liberados.

De los valores obtenidos se puede decir que si bien para 1000 y 500 ppm, los valores tienen un mismo orden de magnitud, para la absorción en soluciones 100, 50 y 10 ppm, los valores son menores por un factor de diez, esto muestra que no hay una relación sencilla entre los protones desplazados y la cantidad de iones absorbidos lo que sugiere que en la absorción

no solo están involucrados los grupos ácidos y la formación de complejos, sino que hay otras maneras de interaccionar que están presentes en el proceso de absorción, lo que nos dice que hay que profundizar en este aspecto, realizando estudios adicionales para poder explicar este hecho.

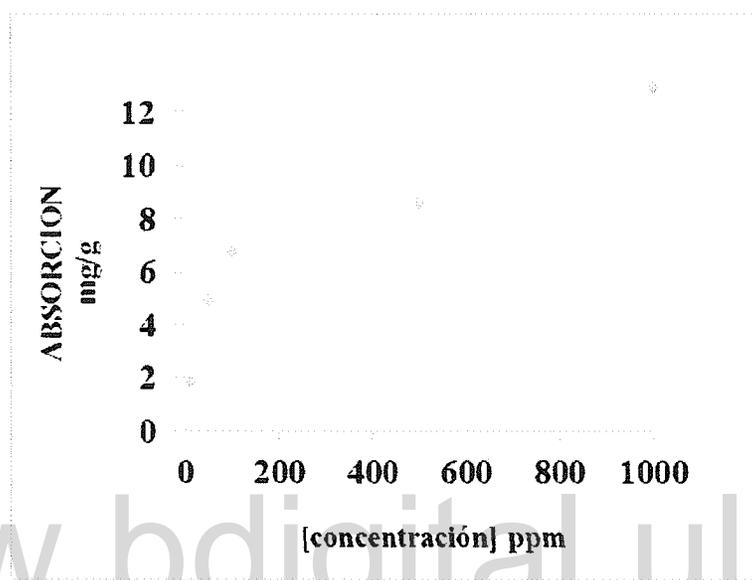


Figura 4.5.1.5- Absorción en mg/g en función de la concentración de las soluciones con distintas concentraciones de ion Cu^{2+} . 1 ppm = 1 mg/L

Con la finalidad de estimar el efecto de la proporción de los componentes del hidrogel, se introdujeron muestras de hidrogeles HEAM/AI en las proporciones 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30 de $\approx 0,1 - 0,2$ g en 20 mL de solución 1000 ppm de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, la **Tabla 4.5.1.2** nos muestra los valores obtenidos; de ellos se puede observar que la proporción HEAM/AI 100/0, HG N-hidroxietilacrilamida causa una disminución muy pequeña de la concentración de la solución de ion cobre, lo que se traduce en una absorción porcentual de 0,09%, lo que nos dice que prácticamente no hay absorción de iones cobre por este tipo de hidrogel. Al introducirse el ácido itacónico e ir aumentando su proporción se consigue un incremento continuo del porcentaje de absorción, siendo para la proporción 70/30 la que presenta el mayor porcentaje (17,32%).

La **Tabla 4.5.1.2** indica los valores obtenidos para el índice de hinchamiento Hp, absorción expresada como % y en mg absorbidos/g de hidrogel, en ella se incluye el cálculo de la cantidad de protones desplazados en este proceso y el número de moles correspondiente.

Estos hechos son consistentes con lo expresado con anterioridad de que los grupos carboxílicos son los responsables de la formación de quelatos (complejos) con los iones cobre Cu^{2+} ya que el hecho de que a medida que aumenta la cantidad de AI presente en el hidrogel, así mismo aumenta el porcentaje de absorción. Esto coincide con los resultados obtenidos en el hinchamiento de los hidrogeles en soluciones del ion, puesto que cuantos más iones Cu^{2+} interaccionan con los grupos carboxílicos, menos hidrofílicos serán estos materiales y disminuye en consecuencia el hinchamiento, así mismo cada ion cobre que se acompleje liberará mayor número de protones al medio y el pH de las soluciones será menor (más ácido).

Tabla 4.5.1.2- Resultados obtenidos en el estudio de hinchamiento (HP), absorción de iones metálicos (Cu^{2+}) y moles de protones desplazados, en (20 mL) de solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 1000 ppm para las proporciones 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30 por 24 horas.

HEAM/AI 90/10	Hp ^(a)	(S) Hp	(%) Absorción	Absorción ^(b) (mg/g)	(mmoles) de ^(c) Cu ²⁺ absorbido	(mmoles) ^(d) H ⁺
70/30	190	(15,0)	17,32	20,3	$5,4 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$
80/20	220	(7,0)	10,93	11,6	$3,4 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$
90/10	240	(6,0)	4,90	11,1	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$
100/0	1422	(7,0)	0,09	0,17	$2,8 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$

^(a) Índice de hinchamiento. ^(b) $A = V (C_i - C_f) / m$. V volumen de la solución, 20 mL C_i y C_f concentraciones iniciales y finales medidas por ICP y masa del HG. ^(c) Moles de Cu^{2+} absorbidos, determinados por ICP.

^(d) Calculados a partir del pH inicial y final. (S) = Desviación estándar.

En la **Figura 4.5.1.6** se observan gráficamente estos resultados siendo la disminución de los índices de hinchamiento HP importante, mayor de 7 veces cuando se compara el Hp del HEAM 100% y los HG HEAM/AI 70/30, mientras que cuando se incrementa la cantidad de AI de 10, 20 y 30%, la disminución de los índices de hinchamiento no superan un 10% entre ellos. En la misma figura se incorporan y comparan los valores del Hp en agua **Tabla 4.2.1** y en solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1000ppm.

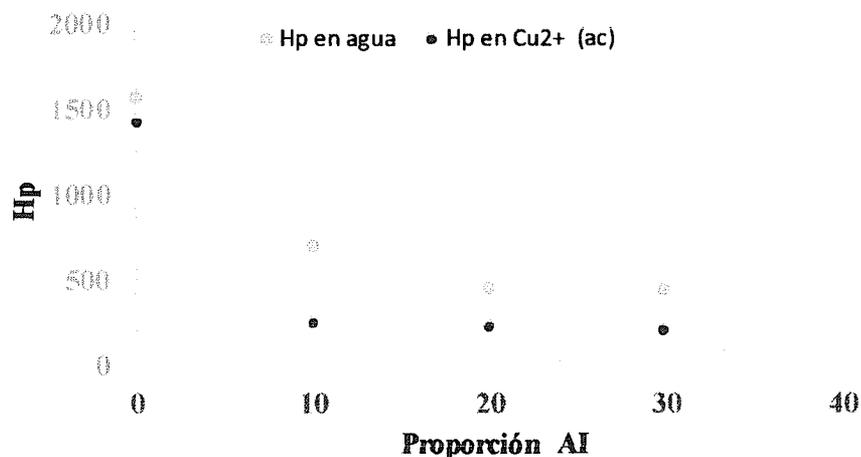


Figura 4.5.1.6.- Gráfico del índice de hinchamiento de hidrogeles HEAM/AI, cuando la proporción de ácido itacónico es: 0; 10; 20 y 30, en agua pura y en solución 1000 ppm de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

4.5.2.- Estudio cuantitativo de la absorción de iones Cu^{2+} en soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por hidrogeles HEAM/AI.

Realizado el estudio preliminar exploratorio de absorción de iones presentado hasta ahora, se estableció el protocolo para la determinación de la absorción mediante la técnica de ICP-OES, se realizaron experimentos por triplicado con los hidrogeles HEAM/AI en todas las proporciones: 70/30; 80/20; 90/10 y 100/0, utilizando 20 mL de solución de concentraciones crecientes de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 10; 50; 100; 500 y 1000 ppm, determinándose los valores de la absorción en ppm y el pH de las soluciones antes de someter los hidrogeles al proceso de absorción y al finalizar el experimento obteniéndose los resultados que se presentan en la **Tabla 4.5.2.1**. De los valores de la absorción se puede deducir que cuando aumenta la concentración inicial de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, incrementa la cantidad de iones absorbida, es decir aumenta la capacidad de absorción del hidrogel.

La eficiencia expresada como el porcentaje (%) de iones absorbidos es menor para concentraciones altas, incrementándose el porcentaje de iones absorbidos cuando la concentración inicial es menor. La cantidad de iones cobre Cu^{2+} expresada en mmoles incrementa cuando aumenta la relación molar HEAM/AI, la misma tendencia se observa en

relación a la concentración de la solución inicial desde 1000 ppm y va decreciendo con la concentración de la solución inicial.

Tabla 4.5.2.1- Capacidad de absorción de iones Cu^{2+} por hidrogeles HEAM/AI por ICP y mmoles de H^+ en HG HEAM/AI en proporciones 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30, en 20 mL de solución con concentración variable en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

[solución] _i	HEAM/AI	absorción ^(a) ICP mg/L	absorción ^(b) %	Absorción ^(c) mg/g	(S) ^(c)	mmoles ^(d) Cu^{2+} /ICP	mmoles ^(e) H^+ pH
1000 ppm	70/30	171,4	17,1	52,7	(3,5)	83×10^{-2}	$17,4 \times 10^{-3}$
1000 ppm	80/20	79,3	7,9	34,7	(1,7)	55×10^{-2}	$11,0 \times 10^{-3}$
1000 ppm	90/10	63,5	6,4	24,7	(1,9)	39×10^{-2}	$8,5 \times 10^{-3}$
500 ppm	70/30	78,0	15,6	21,3	(1,2)	34×10^{-2}	$13,9 \times 10^{-3}$
500 ppm	80/20	66,8	13,4	27,5	(1,7)	43×10^{-2}	$6,5 \times 10^{-3}$
500 ppm	90/10	37,1	7,4	13,9	(0,5)	22×10^{-2}	$7,3 \times 10^{-3}$
100 ppm	70/30	52,0	52,0	16,2	(0,5)	$25,5 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-3}$
100 ppm	80/20	38,6	38,6	15,8	(0,8)	$24,8 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-3}$
100 ppm	90/10	25,1	25,1	10,7	(0,7)	$16,8 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-3}$
50 ppm	70/30	35,7	75,0	10,5	(0,3)	$16,5 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$
50 ppm	80/20	29,5	52,8	10,5	(0,6)	$16,5 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$
50 ppm	90/10	17,1	54,4	8,3	(0,4)	$13,0 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-3}$
10 ppm	70/30	8,3	83,0	3,0	(0,1)	$4,7 \times 10^{-2}$	$4,95 \times 10^{-5}$
10 ppm	80/20	7,4	74,0	2,7	(0,2)	$4,2 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^{-5}$
10 ppm	90/10	6,4	64,0	3,1	(0,2)	$4,9 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-4}$

^(a) Determinación por ICP en ppm. ^(b) % Absorción = Absorción ICP ppm / [solución]_i ppm X 100.

^(c) $A = V (C_i - C_f) / m$. valor promedio de tres muestras. ^(d) $n^\circ \text{ Cu} = \text{Pg/Pa Cu}$ (en mmoles). ^(e) n° de protones desplazados en mmoles. (S) = Desviación estándar.

Se calculó la cantidad de protones desplazados en el proceso de absorción, la razón de este estudio de pH de la solución inicial y final, luego de finalizado el tiempo de absorción, como ya se dijo en el estudio preliminar, es ver la relación entre la cantidad de iones y los protones desplazados, con la idea de que los grupos ácidos son los responsables de la absorción y que ésta implica la formación de complejos, la cantidad de protones resultó en todos los casos diferente a la cantidad de cobre, pero no solo eso, la cantidad de protones es menor hasta en un orden de magnitud que la de cobre, esto sugiere que no hay una relación lineal que explique que la absorción es un proceso simple, como la formación de complejos y el desplazamiento de dos moles de protones por cada mol de ion Cu^{2+} , este mecanismo se piensa, debe ser más complejo e implicar otras interacciones.

La **Figura 4.5.2.1** nos muestra la gráfica de la absorción expresada en mg/g de hidrogel versus la concentración inicial de la solución de iones cobre, en ella puede visualizarse el incremento de la absorción con el aumento de la cantidad de ácido itacónico en la preparación del hidrogel HEAM/Al, disminuyendo esta tendencia en las soluciones menos concentradas del ion Cu^{2+} .

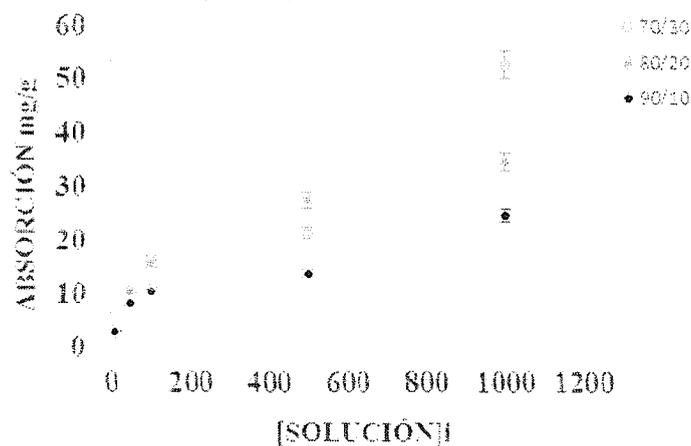


Figura 4.5.2.1- Absorción en mg/g de los hidrogel HEAM/Al en función de la concentración de las soluciones iniciales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

4.6.- Estudio de la estabilidad térmica de la n-hidroxietil acrilamida PHEAM e hidrogeles derivados de la n-hidroxietil acrilamida y ácido itaconico. A fin de determinar la estabilidad térmica de los materiales sintetizados se llevó a cabo un estudio preliminar de degradación empleando la técnica de TGA.

Los termogramas de los homopolímeros obtenidos en este trabajo son similares a los reportados. Narumi, A. y col. [57], obtuvieron que la PHEAM se degrada en un proceso de dos etapas, la primera de ellas ocurre entre 249,2 y 277,1 °C y es atribuido a la pérdida de la cadena lateral hidroxietil. Este rango de temperatura se puede incrementar a medida que aumenta el peso molecular. Por su parte, la pérdida de peso que ocurre a temperaturas superiores se atribuye a la degradación y volatilización de los fragmentos resultantes de la rotura estadística del material generado en la primera etapa.

Los termogramas obtenidos en este trabajo son similares al reportado por Narumi, observándose que luego de una pequeña pérdida de masa inicial (5%) debido a la humedad contenida en la misma, se observa el proceso de degradación de la muestra que se produce en dos etapas, tal como se aprecia en la **Figura 4.6.1.**

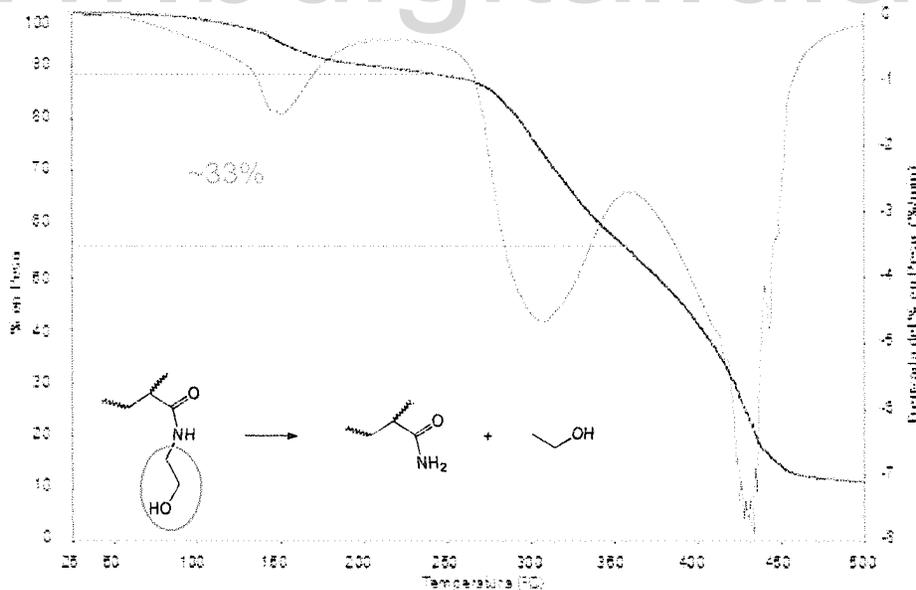


Figura 4.6.1.- Termograma, TGA del PHEAM.

En la primera de ellas, que ocurre entre 270 y 370 °C, la pérdida de masa es de un 33 %; si se toma en cuenta que la masa de una molécula de etanol corresponde al 39,0 % del peso de la unidad constitucional repetitiva (UCR) de la PHEAM, se puede inferir efectivamente que en esta etapa se pierde esta sustancia, quedando como residuo la poliacrilamida, tal como ha sido propuesto [57].

De acuerdo con estudios previos realizados en nuestro laboratorio y otros autores, el poli (ácido itacónico), PAI se degrada como indica la **Figura 4.6.2** en una primera etapa que se da entre 120° - 270 °C, con una pérdida de masa de aproximadamente el 14% que corresponde a la pérdida de una molécula de agua debido a la formación de anhídridos mediante la reacción de los dos grupos ácidos de la UCR. Entre los 270 y 450°C hay dos picos más, el primero se atribuye posiblemente a la descarboxilación y el otro, al proceso final de carbonización.

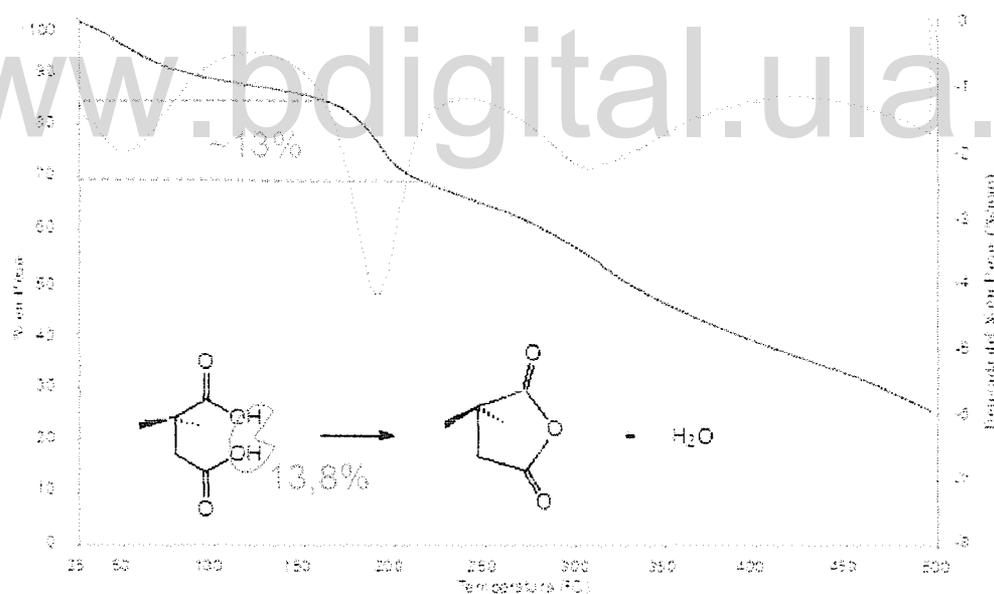


Figura 4.6.2.- Termogràma, TGA del Poli àcido itacònico, PAI.

En el caso del HG con una composición de HEAM/AI 70:30, se debería esperar que el proceso de degradación fuese similar al de los HG AAm/AI donde cada uno de los

comonómeros degrada de forma independiente [29]. En la **Figura 4.6.3** se muestra el TGA del HG de HEAM/AI 70:30, allí se observa que entre 150 y 250°C hay una pérdida de masa de aproximadamente 5% que corresponde a la cantidad de agua que se produce por la formación de anhídridos (valor calculado es de 5,4%). Por su parte entre 300 y 450°C se produce una pérdida de masa cercana al 25%, debida a salida de la cadena lateral del HEAM en forma de etanol, cuyo valor calculado para el HG es de 27%, estos resultados confirman lo expresado anteriormente en cuanto al comportamiento de degradación de estos materiales.

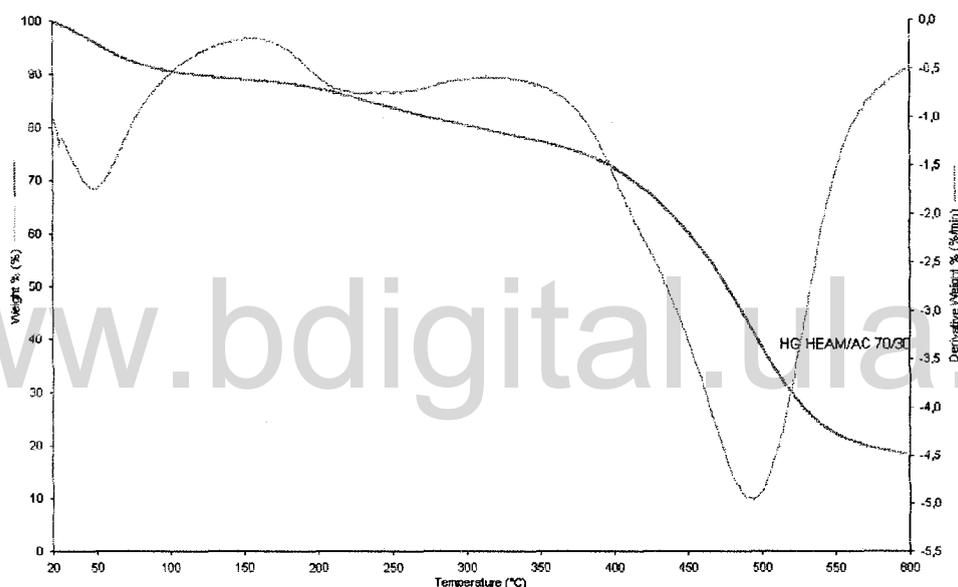


Figura 4.6.3- Termogramas, TGA de PHEAM, Hidrogeles HEAM/AI; 100/0, 90/10, 80/20 y 70/30, PAI.

Se observan en la **Figura 4.6.4** los termogramas superpuestos para la poli-N-hidroxietilacrilamida, el hidrogel HEAM/AI en proporción 70/30, asimismo se muestra la TGA correspondiente al poli (ácido itacónico). Se visualiza que para el hidrogel HEAM/AI y el PAI una pérdida de masa alrededor del 10-12%, hasta 250°C, lo que se corresponde con la primera etapa de la degradación del PAI, con la pérdida de agua de los grupos carboxílicos y la formación de anhídridos, luego a partir de 250 y hasta los 450°C inclusive se observa una pérdida de masa correspondiente a la degradación de la N-

hidroxiethylacrilamida, con la pérdida de la cadena lateral hidroxietil. Aunque suponemos que los procesos de degradación de los hidrogeles copolímeros podrían ser el resultado de la combinación de los procesos de la degradación de ambos homopolímeros, los resultados de que disponemos hasta ahora no son determinantes para establecer como ocurre la degradación de los mismos. Ahora bien, en nuestro laboratorio se adelantan nuevos experimentos que permitirán llegar a resultados más concluyentes sobre la degradación de estos materiales

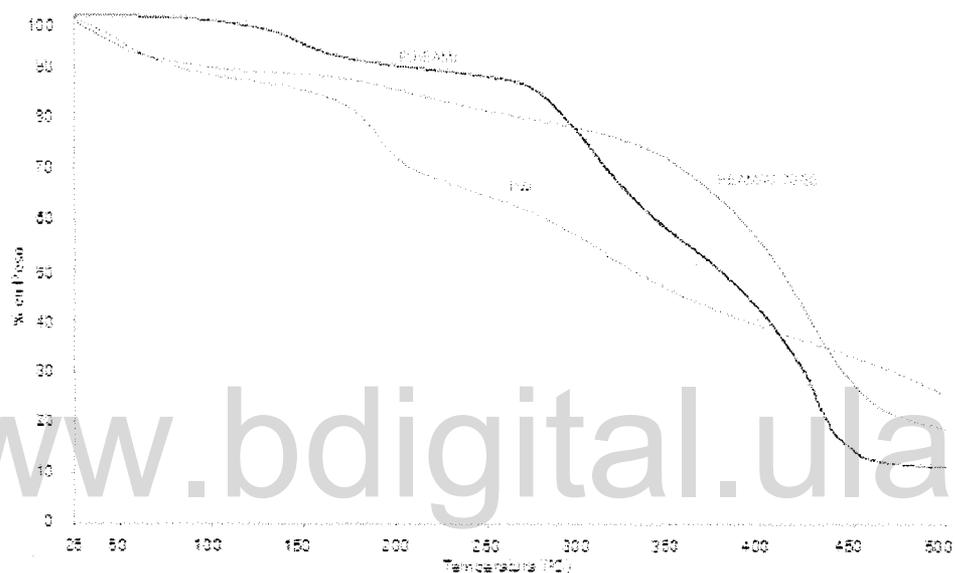


Figura 4.6.4- Termogramas, TGA de PHEAM, PAI e Hidrogel HEAM/AI 70/30.

5.- CONCLUSIONES.

- ❖ Se realizó la síntesis de copolímeros e hidrogeles a partir de N-hidroxietilacrilamida y itaconatos (ácido itacónico y monoitaconato de metoxietilo), con altos rendimientos 94-96 %, en proporciones 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30, utilizando agua y agua/etanol 60:40 como solventes, peroxidisulfato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como iniciador, y metilénbisacrilamida NMBA como agente entrecruzante al 1% respectivamente. Es importante resaltar que el sistema de hidrogeles aquí descrito hasta que se conoce, no ha sido estudiado antes.
- ❖ Los hidrogeles sintetizados en agua y agua/etanol 60:40 mostraron índices de hinchamiento muy similares, lo que indica que en este caso no hay indicios de una influencia importante de los solventes utilizados en los sistemas en estudio.
- ❖ En nuestro sistema HEAM/AI se consigue una tendencia de que a medida que aumenta la cantidad de ácido, disminuye la capacidad de hinchamiento, lo cual sugiere la presencia de interacciones fuertes y en gran número entre los grupos ácidos y el grupo lateral hidroxietil de la N-hidroxietilacrilamida, lo cual hace a estos materiales menos hidrófilos.
- ❖ El estudio de la cinética del hinchamiento permitió determinar que en la primera etapa (hasta aproximadamente 60% del hinchamiento), se sigue una cinética de orden cero, la totalidad del proceso de hinchamiento sigue una cinética de segundo orden.
- ❖ Se determinaron las constantes de velocidad de hinchamiento de los hidrogeles HEAM/AI: K_s , Seq , y el exponente de difusión n , lo que nos permite establecer que el mecanismo de hinchamiento es del tipo anómalo o No-Fickiano, esto ocurre cuando las velocidades de difusión y de relajación de las cadenas del hidrogel son comparables o que la velocidad de relajación es mucho menor que la de difusión [59,60].
- ❖ Se estableció una relación entre el pH y la concentración de una solución de Cu^{2+} , El pH de las soluciones $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, decrece con el incremento de la concentración,

cuando se sumergen hidrogeles HEAM/AI, la disminución del valor del pH sugiere la interacción (formación de complejos) de los iones Cu^{2+} y los grupos carboxílicos, a través de mecanismos competitivos en los cuales puede estar involucrado la liberación de protones por parte de los grupos ácidos.

- ❖ Se estableció un protocolo para la determinación cuantitativa de la absorción de iones metálicos por los hidrogeles HEAM/AI por la técnica de ICP-OES.
- ❖ La absorción de iones metálicos aumenta con el incremento de la cantidad de ácido itacónico en la formulación, HEAM/AI 70/30>80/20>90/10. En el caso de los HG HEAM/AI se determinó que la proporción 70/30 y para la solución inicial de 10 ppm (mg/L), son más eficientes puesto que absorben hasta un 83% de los iones cobre y para concentraciones entre 100 y 50 ppm (mg/L) de Cu^{2+} , absorben un 75 y 52 % respectivamente.

www.bdigital.ula.ve

6.- RECOMENDACIONES.

* Efectuar la síntesis de hidrogeles con N-hidroxietilacrilamida y algún otro comonomero menos hidrofílico que el ácido itacónico, tal como ácido acrílico.

* Continuar estudio de análisis térmico, Tga y Tva, para conocer el comportamiento térmico y el proceso de degradación de estos materiales.

* Estudiar la absorción de otros iones metálicos tales como, Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} y algunos otros con los sistemas en estudio, así como hacer el análisis con Nitratos como en este caso y algún contra ion como Sulfatos SO_4^- .

* Analizar el comportamiento posterior a la absorción de estos materiales para conocer si pueden ser reutilizados, puesto que esto es muy importante en lo económico para ser usados en la remediación de aguas residuales.

Evaluar la posibilidad de algunas aplicaciones de los hidrogeles aquí preparados en separación y/o recuperación de sales metálicas o elementos iónicos, así como en Electroforesis.

7.- BIBLIOGRAFIA.

- [1] Pascuali, R.C. "Los Polímeros en bloques anfifílicos y sus aplicaciones Farmaceuticas" *Acta Farm. Bonaerense*. **2005**, 24(4): 610-8.
- [2] I.A. Katime; F. Palomares; L.C. Cesteros; C. Laborra; E. Dominguez. "Non-classical free-radical polymerization: Part 2. The polymerization of mono-2-methoxyethyl and mono-2-ethoxyethyl itaconate". *Thermochim. Acta*, **1989**, 142, 317-28.
- [3] J.M.G. Cowie; I.J. McEwen; J. Veličković. "Dynamic mechanical spectra of poly (itaconic acid esters) containing phenyl and ciclohexyl rings". *Polymer*, **1975**, 16, 869-872.
- [4] Baup, S. "Ann Über eine neue pyrogen-citronensäure and Überbenennung der pyrogen-säuren Überhaupt". *Chim. Phys.*, **1837**, 19, 29-38.
- [5] Calam, C.T.; Oxford, A.E.; Raistrick, H. "Studies in the biochemistry of micro organisms: itaconic acid, a metabolic product of a strain of *Aspergillus terreus* Thom" *Biochem. J.*, **1939**, 33, 1488-1495.
- [6] J.M.G. Cowie; S. A. E. Henshall; I.J. McEwen; J. Veličković. "Poly (alkyl itaconates). 4 Glass and subglass transitions in the di-alkyl ester series , methyk to hexyl". *Polymer*, **1977**, 18, 612-616.
- [7] J.M.G. Cowie; Z. Haq. "Poly (alkyl itaconates). Part v. Copolymers of selected mono and di-alkyl esters". *Eur. Polym. J.*, **1977**, 13, 745-750.
- [8] J.M.G. Cowie; Z. Haq. "Poly (mono n-alkyl itaconic acid esters): Their preparation and some physical properties". *Brit. Polym. J.*, **1977**, 9, 241-245.
- [9] A. Leon; L. Gargallo; D. Radic; A. Horta. "Synthesis and solution properties of comb-like poly (mono-n-alkyl-itaconate)s: 2-poly(monododecylitaconate)". *Polymer*. **1991**, 32, 761-763.
- [10] Francisco López-Carrasquero; Antxon Martínez de Ilarduya; Mayrin Cárdenas; Mirtha Carrillo; María Luisa Arnal; Estrella Laredo; Carlos Torres; Bernardo Méndez; Alejandro J. Müller. "New comb-like poly (*n*-alkyl itaconate)s with crystalizable side chains". *Polymer, Volume 44, Issue 17, August 2003, Pages 4969-4979*

- [11] Y. Petit de Peña; W. López, M. Burguera; J.L. Burguera; F. López Carrasquero; M. Carrillo. "Flow injection system for cadmium preconcentration on poly(octadecyl diitaconate), (PDI-18) and atomic absorption spectrometry detection". *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 438, 259-266.
- [12] Luis, J. Rojas-Rojas; Odilia, Garcia S.; Jesús, Contreras; López Carrasquero, F. "Estudio preliminar de la polimerización del metacrilato de octadecilo con el itaconato de dimetoxietilo". *Rev. Iberoam. Poli.* **2011**, 12, 23-31.
- [13] O., Wichterle; D. Lim. "Hydrophilic gels for biological use". *Nature*. **1960**, 185, 117-118. DOI 10.1038/1885117a0.
- [14] J. Durán "Complicaciones en las lentes de contacto". Editorial Díaz de Santos. Volumen I. Madrid-España. **2004**. Págs. 50-55.
- [15] T. Grosvenor. "Optometría de atención Primaria". Editorial Elsevier-Masson Barcelona-España. **2004**. Págs. 473-476.
- [16] Bernardo, M.V.; M.D. Blanco; R. Olmo, J.M., Teijón. "Delivery of bupivacaine included in poly (acrylamide-co-monomethyl itaconate) hydrogels as a function of pH swelling medium". *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**. 86, 327-334.
- [17] M.D., Blanco, M.V. Bernardo, C. Teijón, R.L., Sastre, J.M., Teijón. "Transdermal application of bupivacaine-loaded poly (acrylamide(A)-co-monomethyl itaconate) hydrogels. *Int. J. Pharm.* **2003**. 255, 99-107.
- [18] V. Sáez; E. Hernáez; A. L., Sanz. "Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles". *Rev. Iberoam. Polim.* **2003**. 4(1), 21-22.
- [19] O. Rojas; M., Moya; C. Ruedert; Vega-Baudrit. "Estudio de la liberación controlada de plaguicidas incorporados en hidrogeles de ácido itacónico". *J. Rev. Iberoam. Polim.* **2004**. 5, (3) 133.
- [20] Albertsson, A.; C. Edlund U. "Polyesters based on diacid monomers". *Advanced Drugs delivery Reviews*. **2003**. 55, 585-609.
- [21] M. Hamidi; A., Azadi; P. Rafiei. "Hydrogel nanoparticles in drug. *Advanced Drugs delivery Reviews*". **2008**. 60, 1638
- [22] I. Katime; O. Katime; D. Katime. "Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares". *Síntesis, propiedades y aplicaciones*. Universidad del País Vasco. **2003**. Bilbao. España.

- [23] Liu, Yu-Yang; Fan, Xiao-Dong; Zhao, Quiang. "A novel A Novel IPN Hydrogel Based on Poly (*N*-Isopropylacrylamide) and β -Cyclodextrin Polymer". *J. Macromol. Sci. A.* **2003**, 40, 1095.
- [24] Chen, Ko-Shao at. Al. "Preparation and characterization of pH sensitive poly (N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) copolymer hydrogels". *Materials Chemistry and Physics.* **2005**, 91, 484-489.
- [25] Issa, Katime; Elena, Rodriguez. "Absortion of metal ions and swelling properties of poly (acrylic acid-co-itaconic acid) hydrogels". *Journal of Macromolecular Science, pure and applied chemistry.* **2001**, 38, 5-6, 543-558.
- [26] Methal, Albarghouthi, N. Brett A; Piet; J., Huiberts, Buchholz; Thomas M. Stein, Annelise E. Barron. "Poly-N-hydroxyethylacrylamide (polyDuramide): A novel, hydrophilic, self-coating polymer matrix for DNA sequencing by capillary electrophoresis" *Electrophoresis*, **2002**, 23, 1429-1440.
- [27] Methal N. Albarghouthi, Thomas M. Stein, Annelise E. Barron. "Poly-N-hydroxyethylacrilamide as a novel adsorbed coating for proteins separation by capillary electrophoresis. *Electrophoresis.* **2003**. 24, 1166-1175.
- [28] G., Odian "Principies of polymerization. Second edition. Jhon Wiley & sons, **1981**, EEUU.
- [29] Luis J. Rojas-Rojas; Amal, El Halah; Jesús, Contreras; Milagros, Romero; Elizabeth, Rangel; Francisco, López C.; "Estudio preliminar de la copolimerización de acrilamida con el itaconato de mono y dimetoxietilo". *Avances en Química.* **2011**. 6(2), 21-28.
- [30] María E. Báez, Eucarys Jiménez, Estrella Laredo, Montserrat García-Alvarez, Antxon Martínez de Ilarduya and Francisco López-Carrasquero. "Comblike Complexes of Poly (itaconic acid) and Poly(mono methyl itaconate) and Alkyltrimethylamonium Cationic Surfactants". *Polymer Bulletin.* **2007**. 58, 529-539.
- [31] M., Madoz, Tesis Doctoral: "Síntesis, caracterización y cinética de polimerización de mono y diitaconatos de arilalquilo". Universidad del País Vasco. Facultad de Ciencias. **1992**. Bilbao. España.
- [32] L.G., Wade, "Química Orgánica 2ª Edición". Prentice-May. **1993**. Mexico.

- [33] J., Landivar, Tesis Doctoral: "Síntesis, caracterización y estudio de derivados monosustituidos de alquilo del ácido itacónico". Universidad del País Vasco. Facultad de Ciencias. **1997**. Bilbao. España.
- [34] J., M., Cowie. "Polymers: Chemistry & Physics of modern materials. **1973**. Text book Company Limited London.
- [35] Erdener, Karadag; Saraydin, Durson; Olgün, Güven, "Radiation induced superabsorbent hydrogels acrylamide/itaconic acid copolymers. Macromol". Mater. Eng. **2001**, 286, 34-42.
- [36] Jacinto J. Delgado T. "Influencia de la estructura química en la polimerización radical de monómeros acrílicos y metacrílicos derivados del -2-aminoetanol. Propiedades de los polímeros". **2002**. Tesis doctoral. Universidad de burgos. España.
- [37] Qiu, Yan L.; Y., Han Bae. "Polymer Architecture and Drug Delivery". **2006**. Pharmaceutical research.
- [38] Melina Kalagasidis Krusić, Marija, Ilić. Jovanka Filipović. "Swelling behavior and paracetamol release from Poly (N-isopropylacrylamide-itaconic acid) hydrogels. Polym. Bull. **2009**. 63, 197-211.
- [39] Blanca Rojas de Gasque; M., Ramirez; H, Cequea. "Estudio de la germinación de semillas de tomate en suelos áridos extraídos de la Península de Araya (VENEZUELA) al utilizar Polímeros tipo hidrogeles". Rev. Iberoam. Poli. **2004**. 5(1), 17-27.
- [40] Caribay Urbina de Navarro. "¿Qué información puede obtenerse de los polímeros utilizando la microscopía electrónica?". Revista Iberoamericana de Polímeros. **2008**. Volumen 9(3), 191-196.
- [41] Murat, Sen; Arzu, Yakar. "Controlled release of antifungal drug terbinafine hydrochloride from poly (-N-vinyl-2-pirrolidone/itaconic acid) hydrogels. International Journal of pharmaceutics. **2001**, 228, 33-41.
- [42] Zkahraman, Bengi; ÖIs Il Acar; Emik, Serkan. "Removal of cationic dyes from aqueous solutions with poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels". Polym. Bull. **2011**. 66, 551-570.
- [43] Issa Katime, Nora Valderruten, Jose R. Quintana. "Controlled release of aminophyline from poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels". Polymer International. **2001**. 50, 869-879.

- [44] Melina Kalagasidis Krušić, Jovanka Filipović. "Copolymers hydrogels based on N-isopropylacrylamide and itaconic acid". *Polymer*. **2006**. 47, 148-155.
- [45] Mohammad Nazer Ranjha; Mudassir, Jehanzeb and Akhtar, Naveed. "Methyl methacrylate-co-itaconic acid (MMA-co-IA) hydrogels for controlled drug delivery". *Journal of sol-gel science and technology*. **2008**. 47(1), 23-30.
- [46] Aykara, tuncer C.; zyu", cengiz o" rek,1 o" mer kantog" lu,2 olgun gu" ven3. "Influence of gel composition on the solubility parameter of poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-itaconic acid) hydrogels". *Journal of polymer science*. **2002**. 40, 1995-2003.
- [47] Atsushi Narumi, Yougen Chen, Masako Sone, Keita Fushise, Ryosuke Sakai, Toshifumi Satoh, Qian Duan, Seigou Kawaguchi, Toyoji Kakuchi. Poly(N-hydroxyethylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization as a Nonionic, Water-Soluble, and Hydrolysis-Resistant Polymer and/or Segment of Block Copolymer with a Well-Defined Molecular Weight. *Macromol. Chem. Phys*. **2009**. 210, 349-358.
- [48] Eric A., Appel; Jesús del Barrio, Xian, Jun Lho; Oren A., Scherman. "High molecular weight polyacrylamides by atom transfer radical polymerization: Enabling advancements in water-based applications". *Journal of polymer science*. **2012**. 50, 181-186.
- [49] Chao Zhao and Jie Zheng. "Synthesis and characterization of poly (N-hydroxyethylacrylamide), for long-term antifouling ability". *Biomacromolecules*. **2011**. 12(11), 4071-4079.
- [50] F., Bilmeller, "Text Book of polymer science". **1975**. Second edition. Reverté.
- [51] J. L. Escobar, D. Zaldivar, L. Agüero, S. Fernández e I. Katime. "Liberación de Cefasolina sodica a partir de hidrogeles de copolimeros de Poli(Acrilamida-co-ácido metacrilico)". *Rev. Iberoam. Polim*. **2003**. 4(2), 1-10.
- [52] S., Penczek; M., Cypryk; P., Kubisa; S., Slomkowski. "Progress in polymer Science". **2007**. 32, 247.
- [53] B., Podkoscieina; A. B., Gawdzik, "New crosslinked hydrogels derivatives of -2-hydroxyethylmethacrylate". *Express polymer letters*. **2012**. 6(9), 759-771.
- [54] Hirabayashi, Yoshiaki; Satoh, Hiroyuki; Ogawa, Hiroshi and Ohtsuka, Yasuji. "Amphiphilic Graft Copolymer Latex Membranes. VI. Poly (vinyl Alcohol) Acrylonitrile, N-Hydroxyethyl Acrylamide Graft Copolymer Latex Membrane". *Journal of Applied Polymer Science*, **1983**. 28 , 109-121.

- [55] Grigoriy A. Mun, Vitaliy V. Khutoryanskiy, Gulnara T. Akhmetkalieva, Sergey N. Shmakov, Artem V. Dubolazov, Zauresh S. Nurkeeva, Kinam Park. "Interpolymer complexes of poly (acrylic acid) with poly (2-hydroxyethyl acrylate) in aqueous solutions". *Colloid Polym Sci.* **2004** 283: 174–181.
- [56] A.M. Lowman, N.A. Peppas. "Molecular analysis of interpolymer complexation in graft copolymer networks". A.M. Lowman¹, N.A. Peppas. *Polymer.* **2000.** 41, Pages 73–80.
- [57] P. Lanthong A., R. Nuisin b, S. Kiatkamjornwong. "Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents". *Carbohydrate Polymers.* **2006.** 66, 229–245
- [58] Luis J., Rojas R.; Amal, El Halah; Mariel, Rivas V.; Jesús, Contreras; Francisco, López C. "Efecto de la estructura en la capacidad de absorción de agua en hidrogeles de acrilamida, N-hidroxietilacrilamida con itaconatos". XV Coloquio Nacional de polímeros. **2013.** Maracaibo, Venezuela.
- [59] Hans, Shott. "Swelling Kinetics of polymers, Part B". *J. Macromol. SCL-Phys,* **1992.** B31 (1), 1-9
- [60] Hans El-Hamshary. "Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels". *European Polymer Journal.* **2007.** 43 4830–4838.
- [61] M. Kalagasidis Krušić, E. Džunuzović, Trifunović, J. Filipović. "Polyarylamide and poly(itaconic acid) complexes". *European Polymer Journal.* **2004.** 40, 793-798.
- [62] Cesteros I., Luis C. "Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero". *Revista Iberoamericana de Polímeros* **2004.** Volumen 5(3), 111-132.
- [63] Grigoriy A. Mun., Vitaliy V. Khutoryanskiy, Guinara T. Akhmetkalieva, Sergey N. Shmakov, Artem V. Dubolazoy, Zauresh S. Nurkeeva, Kinam Park. "Interpolymer complexes of poly (acrylic acid) with poly (2-hydroxyethyl acrylate) in aqueous solutions". *Colloid Polym Sci* **2004.** 283: 174–181
- [64] Nedeljko B. Milosavljević; Mirjana, Ristić; Aleksandra A. Peri-Grujić; Jovanka M. Filipović; Svetlana B. trbach; Zlatko Lj. Rakočević; Melina T. Kalagasidis Krušić, "Removal of Cu²⁺ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study". **2011.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 388 59– 69

[65] Nedeljko B. Milosavljević; Mirjana. Ristić; Aleksandra A. Peri-Grujić; Jovanka M. Filipović; Svetlana B. trbac; Zlatko Lj. Rakočević; Melina T. Kalagasidis Krušić. “Sorption of zinc by novel pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic”. **2011**. Journal of Hazardous Materials. 192, 846– 854

[66] Betül Taşdelen; A. Erdal Osmanlioglu; Erol Kam. “The adsorption behavior of cesium on poly (N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels”. **2013**. Polym. Bull. DOI 10.1007/s00289-013-1006-0.

[67] A., El Halah; J., Contreras; F. López, “*Síntesis y aplicaciones de hidrogeles super absorbentes de poli (acrilamida-co-monoitaconato de metoxietilo)*”. Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2011**. S3: 30-31. pp. 30

[68]http://www.xtec.cat/~gjimene2/llicencia/students/bscw.gmd.de_bscw_bscw.cgi_d32817119-3_ICP_final.html.

[69] A. El-Hag Ali, H.A. Shawky, H.A. Abd El Rehim, E.A. Hegazy. “Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution”. European Polymer Journal. **2003**. 39, 2337–2344.

[70] E., Rodriguez; I., Katime, “Behavior of acrylic acid- itaconic acid hydrogels in swelling, shrinking and uptakes of some metal ions from aqueous solution”. Journal of applied polymer science. **2003**. 90: 530-536.

[71] Kök Yetimög lu E., Vezir M., Kahraman M. V., Ercan Ö. Akdemir Z. S., Kayaman N. “N-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals”. Reactive & fuctional polymers. **2007**. 67:451-460.

[72] M. A., Ayman; S. I., Husein; M. E., Ashraf. “Application of anionic acrylamide-based hydrogels in the removal of heavy metals from waste water”. Journal of applied polymer science. **2012**. 123: 2500-2510.

[73] Firlak M., Kök Yetimög lu E., Vezir M., Kayaman N., Deniz S. “Removal of lead and cadmium ions from aqueuos solutions using sulphur and oxygen donor ligand bearing hydrogels”. Separation Science and Technology. **2010**. 45: 116-128.

[74] B., Rojas de Gascue; M., Ramirez; J., Prin; C., Torres; L., Bejarano; H., Villaroel; Rojas, L.; M. Murillo; I, Katime, “Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de

acrilamida/poli (ácido acrílico): estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales”. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. **2010**. 30(1): 28-39.

[75] Y., Osada; J., Ping Gong; Y., Tanaka. “Polymer Gels”. *Journal of Macromolecular Science, parte C: Polymer Reviews*. **2004**. 44(1): 87-112.

[76] Mariel Z., Rivas V. “Síntesis y Caracterización de hidrogeles de poli(N-hidroxietilacrilamida-co-itaconato de monometoxietilo)”. Tesis de Grado, Lic. En Química, ULA. **2014**. Mérida, Venezuela.

www.bdigital.ula.ve

APENDICES

Cálculo del índice de hinchamiento y W_p a partir de las ecuaciones 1,2 y 3 del **Apartado 1.7.1.**

Tabla 4.5.1.1- Resultados obtenidos en el estudio de hinchamiento en la absorción de iones metálicos (Cu^{2+}), en (10 mL) de solución de $Cu(NO_3)_2$, 1000; 500; 100; 50 y 10 ppm. 24 horas.

Muestras HEAM/A I 90/10	Peso seco Xerogel (g)	Peso Hg hinchado (g)	Peso Seco luego de la Absorción (g)	Hp	(S) Hp	Wp	(S)wp
1000 ppm	0,0380	0,1214	0,0383	220	(3,0)	68,5	(0,2)
500 ppm	0,0402	0,1395	0,0416	247	(5,0)	70,2	(0,2)
100 ppm	0,0306	0,1130	0,0328	269	(5,0)	71,0	(0,3)
50 ppm	0,0338	0,1300	0,0361	285	(4,0)	72,2	(0,2)
10 ppm	0,0337	0,1306	0,0358	288	(3,0)	72,6	(0,3)

Tabla 4.5.1.2.- Resultados obtenidos en el Estudio de Hinchamiento en la Absorción de Iones Metálicos (Cu^{2+}), en solución (20 mL), 1000 ppm; de $Cu(NO_3)_2$, de hidrogeles HEAM/AI en proporciones 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30, por 24 horas.

Muestras HEAM/AI	Peso seco Xerogel (g)	Peso Hidrogel hinchado (g)	Peso Seco luego de la Absorción (g)	Δ Absorbido (g)	Hp	(S) Hp	Wp	(S)wp
100/0	0,1072	1,6320	0,1089	0,0017	1422	(15,0)	93,4	(0,3)
90/10	0,1668	0,5678	0,1708	0,0040	240	(7,0)	70,6	(0,2)
80/20	0,1890	0,6054	0,1908	0,0018	220	(6,0)	69,0	(0,2)
70/30	0,1706	0,4950	0,1720	0,0014	190	(7,0)	65,5	(0,3)

Calculo de los mmoles de protones desplazados a partir del pH inicial y final.

Tabla 4.5.1.5.- Valores determinados del pH y $[H^+]$ antes y después del proceso de absorción, cobre absorbido en mmoles (Muestras de 10 mL).

HEAM/AI 90/10	pH _i	$[H^+]_i$	pH _f	$[H^+]_f$	$\Delta [H^+]$ moles/L	mmoles H ⁺
1000 ppm	4,92	$1,20 \times 10^{-5}$	3,05	$8,92 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-3}$
500 ppm	5,09	$8,13 \times 10^{-6}$	3,41	$3,81 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-3}$
100 ppm	5,34	$4,57 \times 10^{-6}$	4,11	$7,76 \times 10^{-5}$	$7,3 \times 10^{-5}$	$7,3 \times 10^{-4}$
50 ppm	5,45	$3,55 \times 10^{-6}$	4,56	$2,75 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$
10 ppm	6,16	$6,92 \times 10^{-7}$	5,38	$4,17 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-5}$

Calculo de los mmoles de Cu^{2+} absorbidos.

Tabla 4.5.2.1.- Capacidad de absorción de iones Cu^{2+} por hidrogeles HEAM/AI 90/10, en (10 mL) de solución, con diferentes concentraciones iniciales.

HEAM/AI 90/10	Absorción ppm/ICP	Peso HG	Absorción mg	% Absorción	Absorción mg/g	mmoles Cu^{2+} /ICP
1000 ppm	49,04	0,0380	0,4904	4,9	12,9	$7,7 \times 10^{-3}$
500 ppm	34,58	0,0402	0,3458	6,9	8,60	$5,4 \times 10^{-3}$
100 ppm	28,10	0,0306	0,2810	28,1	9,2	$4,4 \times 10^{-3}$
50 ppm	21,20	0,0338	0,2120	42,4	6,3	$3,3 \times 10^{-3}$
10 ppm	6,19	0,0337	0,0619	61,9	1,8	$9,7 \times 10^{-4}$

[solución] ₁	HEAM/AI	absorción ^(a)	absorción ^(b)	Absorción ©	mmoles ^(d)	mmoles ^(e)
-------------------------	---------	--------------------------	--------------------------	----------------	-----------------------	-----------------------

Tabla 4.5.2.2.- Capacidad de absorción de iones Cu²⁺ por hidrogeles HEAM/AI 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30 en 20 mL de solución 1000 ppm en Cu(NO₃)₂.

HEAM/AI 90/10	mmoles Cu ²⁺ / ICP	mmoles H ⁺ / pH
1000 ppm	7,7 x 10 ⁻³	8,8 x 10 ⁻³
500 ppm	5,4 x 10 ⁻³	3,8 x 10 ⁻³
100 ppm	3,6 x 10 ⁻³	7,3 x 10 ⁻⁴
50 ppm	2,6 x 10 ⁻³	2,4 x 10 ⁻⁴
10 ppm	9,7 x 10 ⁻⁴	3,5 x 10 ⁻⁵

Tabla 4.5.2.5.- Capacidad de absorción de iones Cu²⁺ por hidrogeles HEAM/AI por ICP y mmoles de H⁺ en HG HEAM/AI en proporciones 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30, en 20 mL de solución 1000 ppm en Cu(NO₃)₂.

HEAM/AI	HEAM/AI mmoles Cu ²⁺ ICP	HEAM/AI mmoles H ⁺ pH
70/30	2,7 x 10 ⁻²	2,2 x 10 ⁻²
80/20	1,7 x 10 ⁻²	1,8 x 10 ⁻²
90/10	7,7 x 10 ⁻³	1,6 x 10 ⁻²
100/0	1,4 x 10 ⁻⁵	1,2 x 10 ⁻⁴

		ICP ppm	%	mg/g	Cu ²⁺ ICP	H ⁺ pH
1000 ppm	70/30	171,4	17,1	52,7 ± 4,5	83 x 10 ⁻²	17,4 x 10 ⁻³
1000 ppm	80/20	79,3	7,9	34,7 ± 1,7	55 x 10 ⁻²	11,0 x 10 ⁻³
1000 ppm	90/10	63,5	6,4	24,7 ± 2,9	39 x 10 ⁻²	8,5 x 10 ⁻³
500 ppm	70/30	78	15,6	21,3 ± 1,2	34 x 10 ⁻²	13,9 x 10 ⁻³
500 ppm	80/20	66,8	13,4	27,5 ± 1,7	43 x 10 ⁻²	6,5 x 10 ⁻³
500 ppm	90/10	37,1	7,4	13,9 ± 1,5	22 x 10 ⁻²	7,3 x 10 ⁻³
100 ppm	70/30	52	52	16,2 ± 0,5	25,5 x 10 ⁻²	7,5 x 10 ⁻³
100 ppm	80/20	38,6	38,6	15,8 ± 0,8	24,8 x 10 ⁻²	5,9 x 10 ⁻³
100 ppm	90/10	25,1	25,1	10,7 ± 0,7	16,8 x 10 ⁻²	4,9 x 10 ⁻³
50 ppm	70/30	35,7	75	10,5 ± 0,3	16,5 x 10 ⁻²	4,0 x 10 ⁻³
50 ppm	80/20	29,5	52,8	10,5 ± 0,6	16,5 x 10 ⁻²	4,0 x 10 ⁻³
50 ppm	90/10	17,1	54,4	8,3 ± 0,4	13,0 x 10 ⁻²	2,1 x 10 ⁻³
10 ppm	70/30	8,3	83	3,0 ± 0,1	4,7 x 10 ⁻²	4,95 x 10 ⁻⁵
10 ppm	80/20	7,4	74	2,7 ± 0,2	4,2 x 10 ⁻²	9,4 x 10 ⁻⁵
10 ppm	90/10	6,4	64	3,1 ± 0,2	4,9 x 10 ⁻²	1,4 x 10 ⁻⁴

Absorción de iones Cu²⁺, todas las concentraciones y todas las proporciones.

Tabla 4.5.2.3.- Capacidad de absorción de iones Cu²⁺ por hidrogeles HEAM/AI 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30 en 20 mL de solución 1000 ppm en Cu(NO₃)₂.

HEAM/AI	Absorción n ppm	Peso HG g	Absorción mg	% Absorción	Absorción n mg/g	mmoles Cu ²⁺
70/30	173,20	0,1706	1,73	17,32	20,3	2,7 x 10 ⁻²
80/20	109,33	0,1890	1,09	10,93	11,6	1,7 x 10 ⁻²
90/10	49,04	0,0882	0,4904	4,90	11,1	7,7 x 10 ⁻³
100/0	0,89	0,1072	8,9 x 10 ⁻⁴	0,09	0,17	1,4 x 10 ⁻⁵

Tabla 4.5.2.4.- Valores determinados del pH y $[H^+]$ antes y después del proceso de absorción, cobre absorbido en mmoles. Por hidrogeles HEAM/AI 100/0; 90/10; 80/20 y 70/30 en 20 mL de solución 1000 ppm en $Cu(NO_3)_2$.

HEAM/AI	pH _i	$[H^+]_i$	pH _f	$[H^+]_f$	$\Delta [H^+]_{mol/L}$	mmoles H^+
70/30	4,92	$1,20 \times 10^{-5}$	2,96	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$
80/20	4,92	$1,20 \times 10^{-5}$	3,03	$8,9 \times 10^{-4}$	$8,78 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-2}$
90/10	4,92	$1,20 \times 10^{-5}$	3,11	$7,8 \times 10^{-4}$	$7,68 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-2}$
100/0	4,92	$1,20 \times 10^{-5}$	4,74	$1,82 \times 10^{-5}$	$6,20 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-4}$

