



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
MICROPARTICULAS A BASE DE ACRILAMIDA Y
METACRILATO DE 2-HIDROXIETILO OBTENIDAS
EN EMULSION INVERSA CON SPAN 80 Y 85**

TESIS PRESENTADA POR:

RAYMUNDO SANCHEZ OROZCO

**A la división de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito parcial
para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

ASESOR: DR. SALOMON RAMIRO VASQUEZ GARCIA

Morelia, Mich.

Diciembre 2006

RESUMEN

Síntesis y Caracterización de Micropartículas a base de Acrilamida y Metacrilato de 2-Hidroxi-etilo Obtenidas en Emulsión Inversa con Span 80 y 85

Por:

Raymundo Sánchez Orozco

Diciembre de 2006

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Los polímeros superabsorbentes o hidrogeles han tenido un desarrollo muy significativo en los últimos treinta años. La gran diversificación de estos productos y sus posibilidades de aplicación han aumentado notablemente su demanda obligando a emplear técnicas de producción alternas, entre estas se encuentra la polimerización en emulsión inversa. Dado el potencial comercial de esta técnica, el presente trabajo de investigación se dirige a evaluar las condiciones más favorables para la síntesis de micropartículas de hidrogel superabsorbente. Para esto, se emplea el proceso de polimerización en emulsión inversa vía radicales libres para producir hidrogeles a partir de monómeros vinílicos como la acrilamida (AAM) y el metacrilato de 2-hidroxi-etilo (HEMA), empleando como agente entrecruzante etilenglicol dimetacrilato (EGDMA), persulfato de amonio (APS) y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TEMED) como iniciador y acelerador respectivamente, además se utilizan como agentes tensoactivos al sorbitán monooleato (span 80) y sorbitán trioleato (span 85). A partir de este conjunto de condiciones, se determinó la formulación óptima mediante el estudio de las variables que influyeron en la formación de la microemulsión inversa de monómeros, y de su obtención posterior en forma de micropartículas poliméricas. La solubilización de la fase acuosa en la mezcla oleosa se analizó cuantitativamente mediante la medición de la conductividad eléctrica y pH en función de la concentración de los sistemas tensoactivos. El tamaño y distribución de partícula obtenida fue medido mediante un Analizador Centrífugo de Tamaños de Partícula (CPSA). La caracterización superficial y morfológica se realizó por Microscopía Óptica (OM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las estructuras moleculares del copolímero y de los polímeros de referencia fueron

analizados por espectroscopia infrarroja (FTIR). Adicionalmente se realizó el análisis térmico-diferencial de las micropartículas mediante DSC y TGA para evaluar las transiciones térmicas y valores de degradación. Los hidrogeles obtenidos presentaron velocidades de hidratación mayores que los alcanzados en trabajos previos por las técnicas de masa o solución y características adecuadas como matrices poliméricas de absorción y desorción.

DEDICATORIA

A mis padres

Por el apoyo incondicional que siempre me han brindado a lo largo de mi formación profesional y por alentarme a salir adelante a pesar de todos los obstáculos que nos presenta la vida.

A mis hermanos

Porque a pesar de todas las dificultades, siempre hemos podido salir adelante y permanecido unidos.

A mi novia

Por su comprensión paciencia y confianza durante todo este tiempo, además de enseñarme a valorar el sentido de las cosas y sobre todo por su amor y cariño de siempre.

ÍNDICE

CONTENIDO	PAGINA
Resumen	iii
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xii
Abreviaturas	xv
Agradecimientos	xvi
Glosario	xvii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
1.3 Justificación	4
1.4 Alcance	5
1.5 Hipótesis	6
Capítulo 2 . Marco Teórico	7
2.1 Antecedentes	7
2.2 Conceptos básicos de los polímeros	9
2.2.1 Polímero	9
2.2.2 Homopolímero	9
2.2.3 Copolímero	9
a) Al azar	10
b) Alternado	10
c) En bloque	10
d) Injerto	11
2.2.4 Polimerización por adición de radicales libres	11
a) Iniciación	12

b) Propagación	13
c) Terminación	13
2.2.5. Procesos de polimerización según su fase	16
a) Polimerización en masa	16
b) Polimerización en solución	16
c) Polimerización en suspensión	16
d) Polimerización en emulsión	17
2.3. Surfactantes y su empleo en la preparación de emulsiones	17
2.3.1. Clasificación de los surfactantes	18
a). Aniónicos	18
b). Catiónicos	18
c). No iónicos	19
2.3.2. Propiedades de los surfactantes.	19
2.3.3 Mecanismo de Formación y estabilidad de microemulsiones	21
2.3.3.1 Microemulsiones de aceite en agua (o/w)	21
2.3.3.2 Microemulsiones de agua en aceite o inversas (w/o)	22
2.3.5 Análisis para la determinación del tipo de emulsión formado	22
2.4. Polímeros superabsorbentes o hidrogeles	23
2.4.1 Características de los hidrogeles	24
2.4.2. Estructura y clasificación	25
2.4.3. Propiedades físicas y químicas de los hidrogeles	26
a) Propiedades mecánicas	27
b) Propiedades ópticas	27
2.4.4 Fenómeno de absorción – desorción del hidrogel	28
2.4.5 Aplicaciones de los hidrogeles	28
a) Hidrogeles como biomateriales en la medicina	29
b) Hidrogeles en la agricultura	29
c) Hidrogeles en el medio ambiente	29
d) Hidrogeles en la industria alimenticia	29
e) Hidrogeles en la ingeniería eléctrica y telecomunicaciones	29

2.5. Técnicas de caracterización	30
2.5.1 Microscopía óptica (OM)	30
2.5.2 Tamaño y distribución de partícula	30
2.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
2.5.4 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	31
2.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	31
2.5.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	32
Capítulo 3 . Metodología	34
3.1. Parte experimental	34
3.1.1 Reactivos y solventes	34
3.1.2 Elementos de selección del proceso en emulsión inversa	36
3.1.3. Síntesis del hidrogel por microemulsión inversa	36
3.1.4 Síntesis de los polímeros de referencia	40
a) Síntesis de poli(acrilamida)	40
b) Síntesis de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)	40
3.2. Técnicas de caracterización empleadas para el análisis de resultados	41
3.2.1 Estudios de estabilidad	41
3.2.2 Mediciones de la conductividad eléctrica y pH	41
3.2.3 Microscopía óptica (OM)	41
3.2.4 Medición de tamaño y distribución de partícula	42
3.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
3.2.6 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	42
3.2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	42
3.2.8 Análisis termogravimétrico (TGA)	43
Capítulo 4 . Discusión de resultados	44
4.1. Observaciones del proceso y producto de reacción	44
4.2. Resultados del proceso y caracterización del hidrogel	47
4.2.1 Estabilidad de las emulsiones vs concentración de surfactantes	48

4.2.2 Estabilidad de las emulsiones con surfactantes separados	51
4.2.3 Valoración del HLB	52
4.2.4 Mediciones de la conductividad eléctrica y pH	53
4.2.5 Microscopía óptica	56
4.2.6 Medición de tamaño y distribución de partícula	58
a) Resultados de la medición en MO	58
b) Medición de tamaños de partículas por dispersión de luz	58
4.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	64
4.2.8 Espectroscopía infrarroja (FTIR)	66
4.2.8.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR) de los reactivos	66
a) FTIR del EGDMA	66
b) FTIR del span 80	67
c) FTIR del span 85	68
4.2.8.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR) de los productos	70
a) FTIR del poli(HEMA)	70
b) FTIR de poli(HEMA) c/e y s/e	71
c) FTIR de la poli(AAm)	73
d) FTIR del copolímero de poli(AAm- τ -HEMA)	74
4.2.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	76
a) DSC de la poli(AAm)	76
b) DSC de la poli(HEMA)	77
4.2.10 Análisis termogravimétrico (TGA)	79
a) TGA del poli(HEMA)	79
b) TGA del poli(AAm- τ -HEMA)	80
Conclusiones	82
Bibliografía	86
Apéndices	94

LISTA DE TABLAS

No. de tabla	Nombre	Página
2.1	Propiedades de los surfactantes de acuerdo a su HLB: agente antiespumante (1-3), emulsión w/o (3-6), agente humectante (7-9), emulsión o/w (8-18), detergente (13-15) y solubilizante (15-20).	20
2.2	Hidrogeles obtenidos con diferentes técnicas de polimerización.	24
2.3	Monómeros comúnmente empleados para la síntesis de hidrogeles.	26
2.4	Grupos más comunes de hidrogeles sensibles al pH.	28
3.1	Propiedades físicas de los reactivos empleados para la síntesis.	35
3.2	Comparación de las características de los procesos de polimerización.	36
3.3	Relación de reactantes empleados para la síntesis de las micropartículas.	38
3.4	Resumen de las condiciones generales de reacción empleadas para la obtención del hidrogel en emulsión inversa	38
4.1	Costos de hidrogel comercial (generalmente obtenido en masa)	44
4.2	Pruebas de absorción realizadas al hidrogel sintetizado con condiciones de 600 rpm y diámetro de partícula promedio.	45
4.3	Mediciones realizadas a los sistemas de emulsión para diferente composición en % peso de agua.	53
4.4	Valores de conductividad para el sistema emulsionado respecto a la concentración de surfactante.	54
4.5	Datos obtenidos a partir de la distribución de tamaños de partícula.	63
4.6	Frecuencias características del EGDMA.	67
4.7	Frecuencias características del Span 80.	68
4.8	Frecuencias características del Span 85.	70

4.9	Frecuencias características del poli(HEMA).	71
4.10	Frecuencias características del poli(HEMA) c/e y s/e.	73
4.11	Frecuencias características de poli(AAm)	74
4.12	Frecuencias características para poli(AAm- ι -HEMA) entrecruzado.	76

LISTA DE FIGURAS

No. de figura	Nombre	Página
2.1	Secuencia estructural de un homopolímero	9
2.2	Secuencia estructural de un copolímero al azar	10
2.3	Secuencia estructural de un copolímero alternado	10
2.4	Secuencia estructural de un copolímero en bloques	11
2.5	Secuencia estructural de un copolímero de injerto	11
2.6	Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del hidrogel.	15
2.7	Representación esquemática de una molécula de surfactante en la interfase.	17
2.8	(a). Microemulsión directa Aceite/Agua (o/w) y (b).Microemulsión inversa Agua/Aceite (w/o).	22
2.9	Estructura de un hidrogel.	28
2.10	Efecto de la temperatura en el hidrogel.	29
3.1	Equipo de laboratorio empleado para la síntesis del hidrogel	39
4.1	Hidrogel de poli(AAm-t-HEMA) antes y después de la hidratación.	45
4.2	Porcentaje de absorción de agua en función de la cantidad de hidrogel seco, a condiciones ambientales.	46
4.3	Emulsión a 25 °C después de 5 hr del proceso, con concentración variable de surfactante de 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 wt%.	49
4.4	Estabilidad de la emulsión a 25 °C después de 24 hr	50
4.5	Estabilidad de la emulsión a 25 °C después de 5 días (120 horas).	50
4.6	Estabilidad de la solución al 2.0 %wt de span 85 empleando. a). Emulsión recién agitada, b). 10 segundos después de la agitación.	51
4.7	Estabilidad de la solución al 2.0 %wt de span 80 empleando. a).	52

	Emulsión recién agitada, b). 10 segundos después de la agitación.	
4.8	Determinaciones de conductividad eléctrica y pH en función de un incremento de la fase acuosa.	55
4.9	Determinación de la concentración micelar crítica (CMC) en función de la concentración de surfactante.	56
4.10	Micrografías en pares con y sin contraste (a-b, c-d y e-f) de microhidrogeles de poli(AAm-t-HEMA) obtenidas a 40X por OM.	57
4.11	Imagen de referencia para la determinación de tamaños de partícula por OM.	58
4.12	Distribución de tamaño de partículas obtenidas a 800 rpm y 2.0 %wt de surfactante.	59
4.13	Distribución de tamaño de partículas obtenidas a 600 rpm y 2.0 %wt de surfactante.	60
4.14	Distribución de tamaño de partícula obtenidas a 400 rpm y 2.0 %w de surfactante.	61
4.15	Distribución de tamaño de partículas obtenidas a 600 rpm y 1.0 %wt de surfactante.	62
4.16	Micrografías por SEM del copolímero de poli(AAm-t-HEMA), a diferentes ampliaciones: a). 100x, b). 250x y c). 500 x.	64
4.17	Espectro de absorción infrarrojo para EGDMA	66
4.18	Espectro de absorción infrarrojo para el span 80	68
4.19	Espectro de absorción infrarrojo para el span 85	69
4.20	Espectro de absorción infrarrojo para el poli(HEMA)	71
4.21	Espectro de infrarrojo comparativo para poli(HEMA) con entrecruzamiento y libre del agente de entrecruzamiento.	72
4.22	Espectro de absorción infrarrojo para la Poli(AAm)	74
4.23	Espectro de absorción infrarrojo para poli(AAm-t-HEMA) entrecruzado.	75

4.24	Análisis térmico mediante DSC correspondiente a poli(AAm).	77
4.25	Análisis térmico mediante DSC correspondiente a poli(HEMA).	79
4.26	Análisis termogravimétrico de poli(HEMA	80
4.27	Análisis termogravimétrico de poli(AAm- τ -HEMA)	81

ABREVIATURAS

Abreviatura	Nombre
AA	Acido acrílico
AAm	Acrilamida
APS	Persulfato de amonio
BDMA	1,4-butanodiol dimetacrilato
CPSA	Analizador centrífugo de tamaños de partícula
DP	Grado de polimerización
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EG	Etilenglicol
EGDMA	Etilen glicol dimetilacrilato
HEMA	Metacrilato de 2-Hidroxietilo
HLB	Balance lipofílico-hidrofílico
NBisA	N,N'-metilenebisacrilamida
NIPAAm	N-isopropil acrilamida
NVP	N-vinil-2-pirrolidona
OM	Microscopía óptica
o/w	Aceite en agua
Poli(HEMA)	Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)
PSD	Distribución de tamaños de partícula
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEMED	N,N,N',N',-Tetrametiletilendiamina
FT-IR	Espectroscopia infrarroja
TGA	Análisis termogravimétrico
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tm	Temperatura de fusión
TMPTA	Trimetil propano triacrilato
w/o	Agua en aceite

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, especialmente a la Facultad de Ingeniería Química.

A mi ASESOR Dr. Salomón Ramiro Vásquez García por su paciencia, apoyo y confianza al dirigirme en este trabajo. Además por haberme dado la oportunidad de conocer cosas nuevas de la investigación y por su valiosa ayuda en los momentos difíciles durante el transcurso de este trabajo.

A la Dra. Nelly Flores Ramírez por su valiosa contribución en el proceso de caracterización.

Al Dr. José Luis Rico Cerda, Dr. Ricardo Rangel Segura, Dra Nelly Flores Ramírez y M.C. Rodolfo Ruiz Hernández por su apoyo en la revisión de la tesis.

A todo el personal de la Facultad de Ingeniería Química y Posgrado por su valiosa colaboración en este trabajo.

A la coordinación de investigación científica (CIC) de la UMSNH por los recursos materiales (y equipo) puestos a mi disposición a través de los apoyos entregados en el proyecto 2.12.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Agente Tensioactivo. Sustancia, como un detergente, que al adicionarla a un líquido aumenta la capacidad de este desparramarse y humedecer, debido a la disminución de su tensión superficial.

Amorfo. Que no posee un ordenamiento determinado. Los polímeros son amorfos cuando sus cadenas están entrelazadas de cualquier manera. Los polímeros son *no* amorfos cuando sus cadenas se encuentran alineadas en cristales ordenados.

Anfifilo. Sustancia química cuya molécula posee una afinidad a la vez por las sustancias polares y por las sustancias apolares.

Banda de absorción. Una región del espectro de absorción donde la absorbancia pasa por un máximo.

Coalescencia. Proceso de formación de una película continua ocasionada por la fusión o deformación de partículas o a través del contacto íntimo entre las micelas.

Coagulación. Proceso de agregación irreversible de partículas que puede ocurrir en suspensiones de pigmentos, dispersiones y emulsiones. Normalmente estos procesos de coagulación terminan en defectos como separación de fases o grumos.

Coloide. Sistema de dos o más fases, en que una (la dispersa) se distribuye por la otra (fase continua).

Copolímero. Polímero constituido por más de un tipo de monómero.

Disolvente. Líquido que disuelve otra o más sustancias para formar una disolución.

Emulgente. Sustancia que, en pequeñas cantidades, ayuda a formar o estabilizar una emulsión.

Emulsión. Mezcla en la cual dos sustancias inmiscibles, como el agua y el aceite permanecen unidas entre sí gracias a una tercera sustancia llamada emulsificante. El aceite es estabilizado en el agua ocluyéndose en el centro de la micela. De esa forma, el agua y el aceite permanecen mezclados.

Enlace covalente. Unión de dos átomos cuando ambos comparten un par de electrones.

Enlace por puente de hidrógeno. Fuerte interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo y un átomo electronegativo unido generalmente a otra molécula.

Entrecruzamiento. Se produce cuando cadenas poliméricas individuales se unen entre sí por medio de enlaces covalentes, para formar una única molécula gigante y se indica mediante una t en la separación de dos monómeros entrecruzados (ej. Poli(AAm- t -HEMA)).

Estabilidad coloidal. Capacidad de las dispersiones de persistir en su estado de suspensión, uniformidad y propiedades asociadas a pesar del exceso de energía libre (interfacial) y de las posibles diferencias de densidad entre las fases. Significa que las partículas participan del movimiento Browniano sin coagulación ni separación.

Fase continua. Es el medio en el cual la fase dispersa está suspendida.

Fase dispersa. Se refiere a un sistema en el cual una sustancia está distribuida en unidades discretas a través de una segunda sustancia (fase continua).

Fenómeno interfacial. Es un fenómeno que se produce en una interfase o cuya existencia está ligada a la presencia de una interfase.

Homopolímero. Es el polímero constituido por apenas un tipo de unidad estructural repetida

Infrarrojo. La región del espectro electromagnético extendida aproximadamente desde 0.75 a 30 μm .

Iniciador. Sustancia química distinta a los monómeros, que forma la especie activa que da inicio a la polimerización.

Interfase. Es el límite entre dos fases inmiscibles.

Mecanismo de reacción. Descripción detallada de las etapas de una determinada reacción química.

Micela. Agregado de moléculas de un coloide.

Monómero. Molécula pequeña que puede reaccionar químicamente para unirse con otras moléculas del mismo tipo, formando una gran molécula llamada polímero.

Movimiento browniano. Movimiento aleatorio e impredecible producido por las colisiones de las moléculas de un líquido contra las partículas suspendidas en él.

Radical libre. Átomo u grupo de átomos que poseen un electrón sin pareja, o sea, libre.

Reacción exotérmica. Reacción química que libera energía en forma de calor.

Surfactantes. Sustancias cuyas moléculas poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N o P; los grupos polares más comunes son los grupos: carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato.

Suspensión. Mezcla en que pequeñas partículas de un sólido o líquido se mantienen suspendas en un líquido o un gas.

Tensión superficial. Propiedad de un líquido que modifica sus características, como si su superficie estuviese recubierta con una película elástica.

Terminación. En una polimerización por crecimiento de cadena, es la reacción que detiene el crecimiento de la cadena. Las reacciones de terminación son reacciones en las cuales ninguno de los productos puede reaccionar para hacer crecer al polímero.

Transición térmica. Cambio que tiene lugar en un material cuando es calentado o enfriado, como por ejemplo la fusión, la cristalización o la transición vítrea.

Transición vítrea. Transición térmica de los polímeros, exclusiva de sus regiones amorfas, en las que pasan de su estado vítreo a su estado gomoso. A nivel molecular, la transición vítrea define la temperatura (o intervalo de temperaturas) a partir de la cual los segmentos que constituyen la cadena comienzan a tener una gran libertad de rotación interna.

Viscosidad. Propiedad que todo fluido real presenta cuando resiste al movimiento relativo de cualquiera de sus partes por acción de una fuerza.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

Los polímeros en emulsión han tenido un desarrollo espectacular en los últimos treinta años. La gran diversificación de estos productos y sus diversas posibilidades de aplicación (adhesivos, pinturas, recubrimientos, textiles, entre otros) han aumentado notablemente su demanda obligando a emplear en su fabricación técnicas alternativas de producción, como la polimerización en emulsión inversa [1-3].

La tecnología de producción de polímeros se inició con el método de polimerización en masa, en el cual solo se emplean monómeros y catalizadores, sin embargo esta técnica presenta graves problemas de homogenización, control de temperatura y remoción del calor de reacción. Así, para evitar estos problemas es posible producir la reacción de polimerización en un medio solvente-orgánico en donde por lo general se requiere que un surfactante o agente de actividad superficial proporcione estabilidad a las emulsiones. Los surfactantes promueven el incremento o disminución en el número de partículas, tamaño y distribución, además se contribuye a la estabilidad de éstas en función de la concentración del surfactante [2].

En años recientes el empleo de surfactantes no iónicos ha incrementado rápidamente en la fabricación de cosméticos y pinturas, y en proporción existe un interés creciente en estudiar el conjunto de surfactantes no iónicos en fase acuosa, en particular debido a sus empleos potenciales en la industria por sus usos para la recuperación de aceites y petróleo, portadores de drogas, catálisis química, flotación de espumas, como modelo de reacciones enzimáticas, para la obtención de micropartículas coloidales o para la solubilización de sustancias insolubles en líquidos [4]. Los emulsificantes no iónicos ofrecen ciertas ventajas sobre el surfactante convencional iónico. El más importante es la capacidad de hacer cambios controlados en la hidrofiliidad del emulsionante. Este tipo de acondicionamiento es particularmente apropiado para las operaciones de moldeo, estiramiento o extrusión. La polimerización en emulsión se usa hoy en día para producir poliestireno, policloruro de vinilo,

metilmetacrilato y otros materiales de gran importancia industrial. En algunos casos de copolimerización uno de los monómeros puede ser liposoluble mientras el otro es hidrosoluble (por ejemplo compuestos acrílicos). El proceso de polimerización en emulsión inversa tiene la ventaja de presentar una baja viscosidad y buena remoción del calor generado, además de ser la única capaz de producir polímeros de alto peso molecular en forma de partículas con grandes velocidades de reacción [3, 4].

De los diversos materiales obtenidos mediante la técnica de polimerización en emulsión inversa se encuentran los polímeros superabsorbentes o hidrogeles que desde su descubrimiento se ha incrementado su atención con gran significancia en el área de investigación y en la industria. Los hidrogeles sintetizados mediante esta técnica representan una clase importante en biotecnología, medio ambiente, agricultura y medicina. Además de tener una gran importancia tecnológica y económica tienen amplio campo de aplicación en lentes de contacto, materiales absorbentes, prótesis de tejidos, revestimientos de suturas, membranas de hemodiálisis, soportes para catalizadores, como depósitos de agua, nutrientes para plantas, sistemas de liberación controlados, biosensores, entre otros [5-7].

Dado que no existe un reporte de un sistema similar en emulsión, la presente investigación, presenta una exploración del proceso experimental para determinar las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de hidrogel superabsorbente en forma de micropartículas, estabilizadas vía polimerización en emulsión inversa mediante el empleo de monómeros hidrofílicos de AAm y HEMA. Para la síntesis se emplearán los surfactantes no iónicos span 80 y span 85, pertenecientes a la nueva generación de sistemas emulsificantes que aún continúa en investigación y de acuerdo a sus propiedades son adecuados para polimerizaciones de agua en aceite (w/o) y por lo tanto suponen un balance lipofílico-hidrofílico (HLB) bajo. También, la combinación de los surfactantes con estructura específica prevé un sistema más eficaz que cuando solo se emplean de forma individual.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General.

Obtener micropartículas esféricas de hidrogel, a partir de un copolímero a base de monómeros vinílicos de metacrilato de 2-hidroxietilo y acrilamida, a través de un proceso por emulsión inversa, empleando surfactantes no iónicos.

1.2.2 Objetivos Específicos.

Los objetivos centrales del presente trabajo se detallan de forma cronológica en los siguientes puntos:

1. Establecer la formulación óptima mediante el conocimiento de las variables que influyen en la formación de una microemulsión inversa de monómeros vinílicos minimizando la concentración del sistema tensoactivo que la estabiliza.
2. Determinar el tamaño y distribución de partícula en función de la velocidad de agitación y concentración de surfactante.
3. Asociar las variables del proceso de polimerización con la morfología superficial del hidrogel, empleando OM y SEM para identificar dominios amorfos y cristalinos.
3. Determinar la estructura química del hidrogel, mediante FT-IR, a través de la asignación de los grupos funcionales presentes en las micropartículas del hidrogel obtenido.
4. Conocer el comportamiento térmico del hidrogel mediante DSC y TGA, para evaluar las transiciones térmicas y valores de degradación.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La necesidad de integrar la investigación científica a los problemas sociales ha hecho posible el diseño de tecnologías avanzadas, mediante el uso de nuevos materiales aplicados a diversas áreas. Debido a esto, el siguiente trabajo de investigación plantea una alternativa para la síntesis de materiales poliméricos superabsorbentes en forma de micropartículas esféricas mediante la técnica de polimerización en emulsión inversa vía radicales libres. Dado que la variedad de compuestos empleados, así como los mecanismos de síntesis, está aumentando rápidamente, es necesaria la obtención de hidrogeles con cada vez mayores capacidades de absorción y mejores propiedades físicas. El proceso de polimerización en emulsión inversa tiene la ventaja de presentar una baja viscosidad y buena remoción del calor generado, además de ser la única capaz de producir polímeros de alto peso molecular con grandes velocidades de reacción. El mejor control de las condiciones de reacción permite obtener un hidrogel más homogéneo en forma de partículas sólidas de fácil manejo. Los hidrogeles obtenidos mediante emulsión inversa superan las capacidades de los hidrogeles obtenidos convencionalmente a través de las técnicas de masa o solución, por lo que muestran la viabilidad del proceso, además de que amplía el campo de aplicación de estos materiales.

1.4 ALCANCE

El presente proyecto de investigación plantea una alternativa para la obtención de micropartículas poliméricas superabsorbentes con propiedades de absorción-desorción de diversas soluciones acuosas. La importancia de la forma y homogeneidad en el tamaño de la micropartícula es vital si se desea expandir sus aplicaciones a perfiles de áreas con mayores requerimientos, como el área médica, la aeronáutica y materiales mesoporosos.

1.5 HIPOTESIS

La síntesis de micropartículas de hidrogel a partir de monómeros vinílicos mediante el empleo de surfactantes poliméricos, lo cual permitirá la absorción y desorción de soluciones acuosas como consecuencia de la obtención de un material con dimensiones mínimas, lo cual promueve una mayor capacidad de absorción.

CAPITULO 2.

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Los polímeros, del griego *poli* (mucho) y *meros* (partes), reciben también el nombre de macromoléculas, debido al enorme tamaño de las moléculas que los componen. Estas moléculas gigantes tienen pesos moleculares más de cien veces mayores que las de moléculas pequeñas como el agua [8]. Pero a pesar de la gran variedad de polímeros existentes, todos tienen una estructura interna similar y se rigen por las mismas teorías.

La tecnología de los polímeros comenzó de forma empírica, debido a la falta de conocimientos científicos en la materia. Hasta que en 1828 el químico y médico alemán Friedrich Wöhler sintetizó urea a partir de compuestos inorgánicos, los polímeros más utilizados eran entre otros el algodón, el lino, la lana, la seda, el cuero, las láminas de celulosa (papel), el caucho natural, la gutapercha (utilizada para impermeabilizar prendas), la balata (sustancia similar al caucho que se obtiene del látex) y la laca. En 1839, el técnico norteamericano Charles Goodyear transformó el caucho de la hevea en caucho vulcanizado y en 1846 el químico alemán Christian Friedrich Schönbein combinó celulosa con ácido nítrico. Pero no fue hasta 1850 cuando el también químico alemán August Kekulé Von Stradonitz desarrolló las técnicas de representación de fórmulas estructurales aceptadas hoy en día, y empezó a comprenderse la química de los polímeros [8,9].

Actualmente, la industria de los polímeros sintéticos crece con mayor rapidez que cualquier otra, y este hecho se prolongará. La importancia de los polímeros sintéticos es tan grande que sin ellos la calidad de vida se reduciría a niveles alarmantes. En la actualidad se está trabajando cada vez más en la investigación y desarrollo de campos relacionados con la ciencia o la tecnología de los polímeros, siendo innumerables los avances tecnológicos conseguidos en esta área. De los diversos materiales estudiados, se encuentran los polímeros superabsorbentes que durante los últimos 30 años se han estado empleando abundantemente a nivel industrial para la fabricación de diversos productos y todavía continúa expandiéndose a

otras áreas como la medicina, medio ambiente, la agricultura ingeniería y tecnología [9-13]. De manera particular, los hidrogeles superabsorbentes obtenidos en emulsión inversa han teniendo un gran impacto debido a su empleo como biomateriales [10-17]. El interés por la polimerización en microemulsión se inició a principios de la década de los ochenta como una extensión de los estudios que se efectuaron sobre el empleo de las microemulsiones en la recuperación terciaria del petróleo. La importancia de los hidrogeles con aplicaciones biomédicas fue realizado por primera vez en el año de 1950 con el desarrollo de geles de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA) como material suave para lentes de contacto. Estos geles de PHEMA tenían un alto contenido de agua en el equilibrio y exhibían un comportamiento similar a la goma, además de buena biocompatibilidad [10].

Algunos investigadores han modificado los polímeros superabsorbentes en un intento por incrementar su absorbencia, propiedades mecánicas y velocidad de absorción. Así, la influencia de varios parámetros de reacción en la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles ha estado estudiada por varios investigadores. La dependencia de la capacidad de absorción con respecto al tamaño de partícula fue investigada por Ohgun y colaboradores [11]. En reportes previos se han obtenido hidrogeles vía polimerización en emulsión inversa de poli(N-isopropilacrilamida), poli(acrilamida), PAAm poli(acrilato de sodio-ácido acrílico), poli(acrilamida-acrilato de sodio), poli(vinil alcohol), poli(etilen glicol), poli(metacrilato de 2-hidroxietilo -ácido metacrílico), poli(N-isopropilacrilamida-ácido acrílico), poli(metacrilato de 2-hidroxietilo-etilen tereftalato), poli(acrilamida-estireno), entre otros[11-19]. Los tamaños de partícula obtenidos en estas investigaciones oscilan entre 90 y 200 μm . Para la síntesis de éstas micropartículas se han empleado surfactantes no iónicos de tipo estérico y frecuentemente en combinación con sorbitán monooleato (span 80), utilizados en concentraciones másicas entre el 8 y 10 %; entre otros también se emplean el sorbitán monoestearato (span 60), sorbitán monolaureato (span 20), sorbitán monopalmitato (span 40), polioxitileno sorbitán trioleato (tween 85) hypermer y etil celulosa [12-19].

2.2. Conceptos básicos sobre polímeros

2.2.1. Polímero.

Los polímeros son grandes moléculas compuestas de unidades ligadas para formar largas cadenas. Un polímero simple que se compone solamente de un tipo de unidades estructurales se llama homopolímero. A medida que más unidades estructurales (monómeros) están involucrados en la formación de la cadena, el polímero se vuelve más complejo y se habla de un copolímero [8].

2.2.2 Homopolímero

Es el polímero constituido por apenas un tipo de unidad estructural repetida, por ejemplo: polietileno, poliestireno, poliacrilonitrilo, poli(acetato de vinilo). Si consideramos “A” como el monómero presente en el homopolímero, su estructura puede representarse así:

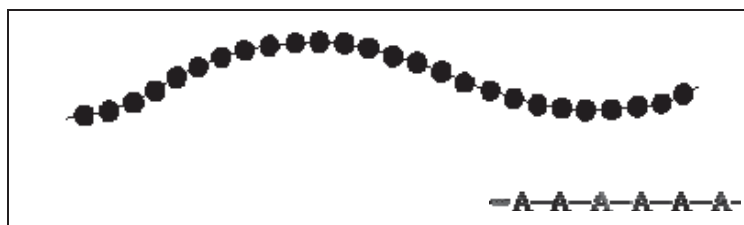


Figura 2.1. Secuencia estructural de un homopolímero

2.2.3 Copolímero

Un copolímero está constituido por más de un solo tipo de monómero, se obtiene mediante combinaciones de monómeros para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Por lo tanto, suponiendo que “A” y “B” representan los monómeros, hay tres posibilidades de disposición:

a) Copolímeros al azar

En estos copolímeros los monómeros tienen secuencia desordenada a lo largo de la cadena macromolecular. Un copolímero de monómeros “A” y “B” puede ser descrito por el arreglo mostrado en la figura siguiente [9].

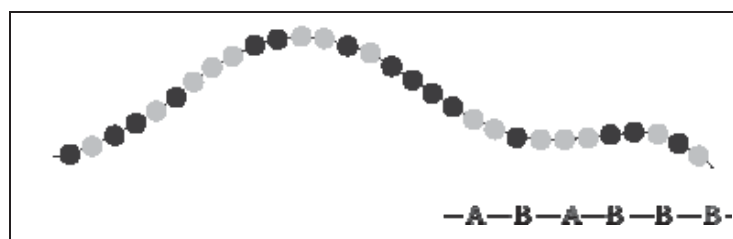


Figura 2.2. Secuencia estructural de un copolímero al azar

b) Copolímeros alternados

Contienen una secuencia regular de dos unidades monoméricas. Las polimerizaciones olefínicas mediante mecanismos de tipo iónico pueden producir copolímeros de este tipo. Una vez más las propiedades de los copolímeros difieren marcadamente de aquellas relacionadas con los dos homopolímeros.

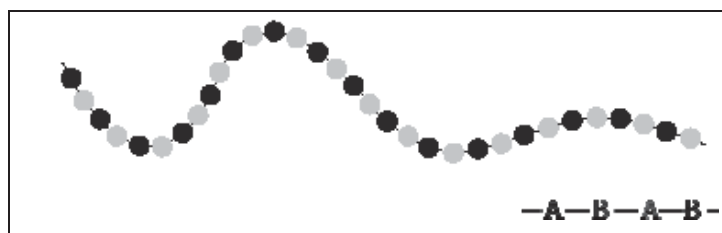


Figura 2.3. Secuencia estructural de un copolímero alternado.

c) Copolímeros en bloques

Cada macromolécula del copolímero es formada segmentos de “A” cada uno seguido por un segmento de “B”.

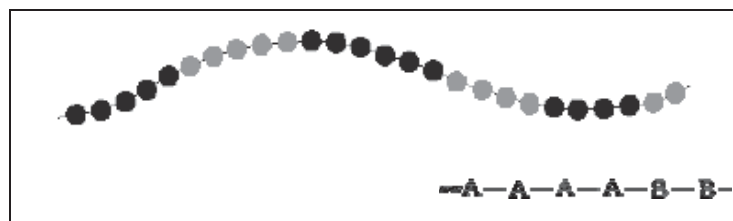


Figura 2.4. Secuencia estructural de un copolímero en bloques

d) Copolímeros de injerto

La cadena principal que constituye el polímero contiene apenas unidades de un mismo monómero, mientras que el otro monómero hace parte solamente de las ramificaciones laterales (el injerto).

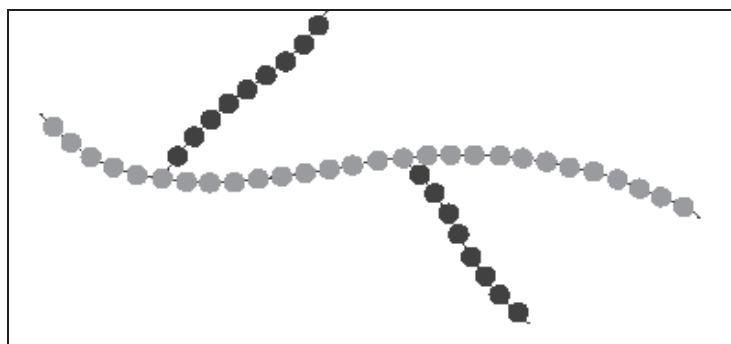


Figura 2.5. Secuencia estructural de un copolímero de injerto

2.2.4. Polimerización por adición de radicales libres.

Una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de polímeros superabsorbentes, es la polimerización por radicales libres. Se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, de moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono. Entre los polímeros obtenidos por polimerización de radicales libres tenemos el poliestireno, el poli(metacrilato de metilo), el poli(acetato de vinilo), el polietileno ramificado, entre otros. Este método es el de mayor importancia desde el punto de vista comercial [12-17].

Dada la ruta de síntesis empleada, a continuación se dan algunos detalles sobre el mecanismo de reacción que interviene en el proceso de obtención de hidrogeles. La polimerización por radicales libres es una reacción rápida que consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

a). Iniciación.

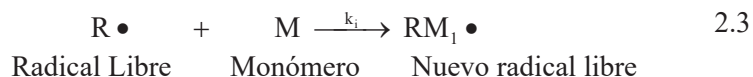
El proceso empieza con una molécula llamada iniciador. En nuestro caso se emplea al persulfato de amonio quien experimenta una fragmentación homolítica. Cuando ocurre esta escisión, se forman dos fragmentos de iniciador, provenientes de la molécula original, cada uno con un electrón desapareado. Así, las moléculas como éstas, con electrones desapareados se denominan radicales libres. El par electrónico de un monómero vinílico de doble enlace C-C es susceptible de ser fácilmente atacado por un radical libre. Este nuevo par electrónico establece un nuevo enlace químico entre el fragmento de iniciador y uno de los carbonos del doble enlace de la molécula de monómero.

La descomposición del iniciador (I) puede expresarse con las ecuaciones 2.1 y 2.2 en las que k_d es la constante de descomposición y v_d es la velocidad de descomposición.



$$v_d = \frac{-d[I]}{dt} = k_d[I] \quad 2.2$$

La iniciación se produce por adición de un radical libre ($R \bullet$) a una molécula de vinilo.

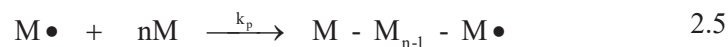


$$v_i = \frac{d[RM_1 \bullet]}{dt} = k_i[R \bullet][M] \quad 2.4$$

La velocidad de iniciación (v_i) es la etapa que controla la velocidad del proceso de polimerización de radicales libres y se relaciona con el rendimiento del proceso de obtención de dos radicales a partir de cada molécula de iniciador.

b). Propagación.

La propagación es una reacción bimolecular que se produce por la adición sucesiva de monómeros (M) al nuevo radical libre (RM•). Aunque es posible que se produzcan pequeñas variaciones de la constante de propagación (k_p) en las primeras etapas, se considera independiente de la longitud de la cadena. Asumiéndose como iguales las k_p específicas de cada paso de la propagación. De esta manera se obtiene la expresión global de propagación (ec. 2.6) y la velocidad de desaparición del monómero (ec. 2.7).



$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M\cdot][M] + k_i[R\cdot][M] \quad 2.6$$

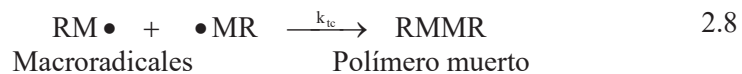
Para las cadenas largas, la cantidad de monómero que se consume en la etapa inicial es ínfima comparada con la que se consume en la etapa de propagación, por lo que:

$$v_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M][M\cdot] \quad 2.7$$

c) Terminación.

Debido a que los radicales son inestables y finalmente hallaran una forma de aparearse sin generar un nuevo radical, entonces la reacción en cadena comenzará a detenerse. Esto puede ocurrir de dos maneras:

i) *por transferencia de cadena*, se lleva a cabo cuando dos cadenas en crecimiento se acoplan (Ec 2.8). Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas:



$$v_{tc} = \frac{-d[\text{M}\cdot]}{dt} = 2k_{tc}[\text{M}\cdot][\text{M}\cdot] = 2k_{tc}[\text{M}\cdot]^2 \quad 2.9$$

ii) por *desproporción*, este proceso de terminación incluye la transferencia de un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena al radical libre del extremo de otra cadena en crecimiento (Ec. 2.10), quedando uno de los polímeros “muerto” con un extremo de la cadena insaturado.



$$v_{td} = 2k_{td}[\text{M}\cdot]^2 \quad 2.11$$

La longitud de cadena cinética ν , es el número de moléculas de monómero consumidas por cada radical primario siendo igual a la velocidad de propagación dividida por la velocidad de iniciación. La terminación por combinación es $\overline{\text{DP}} = 2\nu$, mientras que por desproporción, $\overline{\text{DP}} = \nu$.

Los pasos de reacción radicalica para el proceso planteado se indican a continuación: los monómeros de AAm y HEMA se copolimerizaron empleando como iniciador al APS, como entrecruzante al EGDMA y al TEMED como acelerador.

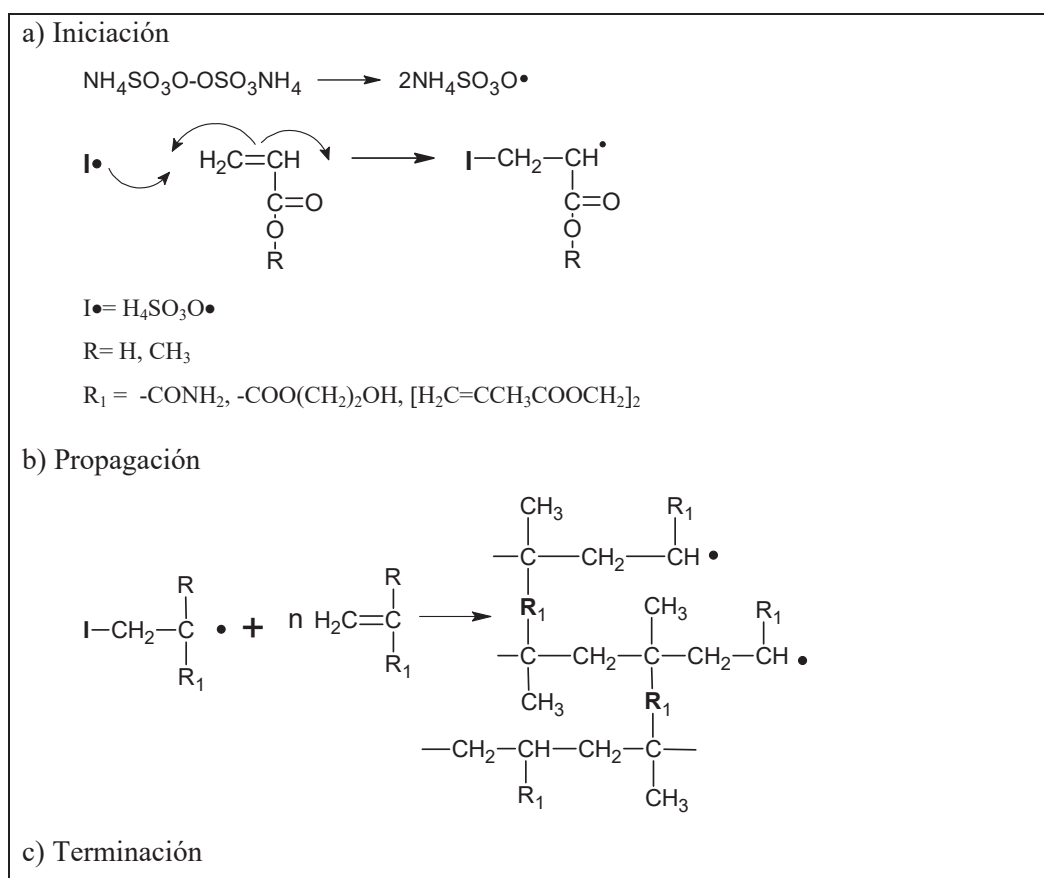


Figura 2.6. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del hidrogel

2.2.5. Procesos de polimerización según su fase

Los polímeros se clasifican según sus propiedades químicas, físicas y estructurales. Ahora veremos que también se agrupan de acuerdo con el tipo de reacción química utilizada para obtenerlos y todavía, según la técnica de polimerización empleada para llevar a cabo la reacción química. Existen cuatro técnicas industriales empleadas en la polimerización de un monómero, las cuáles son:

a) Polimerización en masa

Es una técnica simple, homogénea, donde solo el monómero y el iniciador están presentes en el sistema. Esta técnica es económica, además de producir polímeros con un alto grado de pureza. Esta polimerización es altamente exotérmica, ocurriendo dificultades en el control de la temperatura y de la agitación del medio reaccionante que rápidamente se vuelve viscoso desde el inicio de la polimerización. La agitación durante la polimerización debe ser vigorosa para que haya la dispersión del calor de formación del polímero [14].

b) Polimerización en solución

En la polimerización en disolución, además del monómero y del iniciador, se emplea un disolvente que debe disolverlos, formando un sistema homogéneo. La polimerización en solución tiene como ventaja la temperatura homogénea debido a la fácil agitación del sistema, que evita el problema del sobrecalentamiento. Por tanto, el costo del disolvente y el retraso de la reacción son los inconvenientes de esta técnica.

c) Polimerización en suspensión

La polimerización en suspensión, también conocida como polimerización en perlas, por la forma como los polímeros son obtenidos, es una polimerización heterogénea donde el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante, en general el agua. La polimerización se pasa dentro de las partículas en suspensión, las cuales tienen diámetro

promedio entre 2 a 10 mm, y donde se encuentran el monómero y el iniciador. La agitación del sistema es un factor muy importante, pues según la velocidad de agitación empleada, varía el tamaño de las partículas. También se adicionan agentes tensioactivos, que auxilian en la suspensión del polímero formado [20].

d) Polimerización en emulsión

En esta polimerización, el iniciador es soluble en agua, mientras que el monómero es apenas parcialmente soluble. Se requiere de un emulsificante que tiene como objetivo formar micelas, de tamaño entre 1 nm y 1 mm. Algunas micelas son activas, o sea, la reacción de polimerización se procesa dentro de ellas, mientras que otras son inactivas (gotas de monómeros), constituyendo apenas una fuente de monómero. A medida que la reacción ocurre, las micelas inactivas suplen a las activas con monómero, que crecen hasta formar gotas de polímero, originando posteriormente el polímero sólido [20, 21].

2.3 Surfactantes y su empleo en la preparación de emulsiones

Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene átomos como O, S, N o P; los grupos polares más comunes son los grupos: carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato.

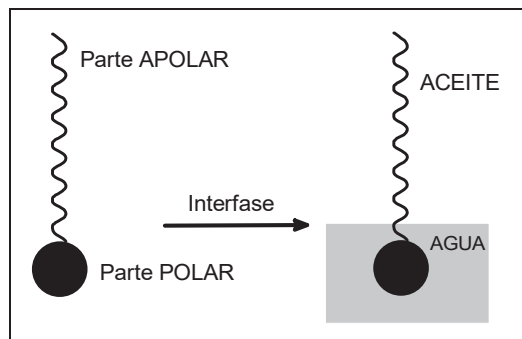


Figura 2.7. Representación esquemática de una molécula de surfactante en la interfase

El surfactante es capaz de reducir las tensiones interfaciales entre el medio en el cual esta disuelto y cualquier otro fluido en contacto. Presenta carácter anfífilo; es decir, contiene una parte hidrófila y otra hidrófoba

2.3.1 Clasificación de los surfactantes

Los agentes activos superficiales o surfactantes son moléculas que contienen un segmento liposoluble (soluble en aceite) y otro hidrosoluble (soluble en agua). La solubilidad parcial tanto en agua como en aceite permite al surfactante ocupar la interfase. Los agentes de actividad superficial son sustancias químicas que reducen la tensión superficial de los líquidos. Se emplean en productos de limpieza, sino en las industrias agro-alimenticias, farmacéuticas, cosméticas, metalúrgicas, pinturas, polímeros, textiles, petroleras, etc [22].

a). Agentes aniónicos

Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los surfactantes de mayor producción: detergentes como alquilbenceno sulfonatos, jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril éster sulfato etc.

b). Agentes catiónicos

Los surfactantes catiónicos comúnmente utilizados en detergentes, agentes limpiadores y cosméticos están compuestos por una molécula lipofílica y otra hidrofílica, consistente de uno o varios grupos amonios terciarios o cuaternarios. Estos surfactantes se usan solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como en enjuagues o emulsiones asfálticas.

c). Agentes no iónicos

Los surfactantes no iónicos no se disocian en iones hidratados en medios acuosos, ya que su parte hidrofílica está formado por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Algunos surfactantes no iónicos comúnmente empleados como emulsionantes son: sorbitán ésteres (Spans), derivados de polioxietilen sorbitan ésteres (Tweens) o glicerol ésteres.

2.3.2 Propiedades de los surfactantes

Los surfactantes forman un grupo de la clase general de agentes de actividad superficial. Otros grupos son los agentes humectantes, solubilizadores, detergentes, agentes de suspensión. Los emulsivos o surfactantes se emplean en la formulación de emulsiones para facilitar la emulsificación y dar estabilidad a la emulsión.

De las diversas propiedades características de los surfactantes, una de las más importantes es el balance hidrófilo-lipófilo (HLB) que está relacionado con su capacidad emulsionante (Tabla 1). Esta es una expresión de atracción simultánea relativa de un emulsivo con respecto al agua y al aceite. Los surfactantes o tensoactivos solubles en agua favorecen la formación de emulsiones w/o, mientras que los solubles en aceite favorecen las emulsiones w/o. El sistema HBL tiene una escala arbitraria 1-20 y puede ser determinado experimentalmente para diferentes emulsificantes. Así, el equilibrio hidrófilo-lipófilo de un emulsivo determina el tipo de emulsión que tiende a ser formada. Un valor bajo de HLB significa alta solubilidad en solventes apolares (emulgentes hidrófobos ó lipofílicos), mientras que valores altos de HLB implican solubilidad en solventes polares (emulgentes hidrófilos). Las mezclas de emulgentes se recomiendan para emulsiones más fluidas ó de menor viscosidad [19-21]

Tabla 2.1. Propiedades de los surfactantes de acuerdo a su HLB: agente atiespumante (1-3), emulsión w/o (3-6), agente humectante (7-9), emulsión o/w (8-18), detergente (13-15) y solubilizante (15-20).

Surfactante	HLB	Propiedad
Sorbitán trioleato (Span 85)	1.8	Antiespumante
Sorbitán triestearato (Span 65)	2.1	Antiespumante
Sorbitán sesquioleato (Arlacel 83)	3.7	Emulsión w/o
Gliceril monoestearato, NF	3.8	Emulsión w/o
Sorbitán monooleato, NF, (Span 80)	4.3	Emulsión w/o
Sorbitán monoestearato, NF, (Span 60)	4.7	Emulsión w/o
Sorbitán monopalmitato, NF, (Span 40)	6.7	Emulsión w/o
Sorbitán monolaurato, NF, (Span 20)	8.6	Emulsión o/w Humectante
Polioxietilen sorbitán triestearato, (Tween 65)	10.5	Emulsión o/w
Polioxietilen sorbitán trioleato, (Tween 85)	11.0	Emulsión o/w
Polietilen glicol 400 monoestearato	11.6	Emulsión o/w
Polisorbato 60, NF, (Tween 60)	14.9	Emulsión o/w Detergente
Polioxietilen monostearato (Myrj 49)	15.0	Emulsión o/w Detergente Solubilizante
Polisorbato 80, NF, (Tween 80)	15.0	Emulsión o/w Solubilizante
Polisorbato 40, NF, (Tween 40)	15.6	Emulsión o/w Solubilizante
Polisorbato 20, NF, (Tween 20)	16.7	Emulsión o/w Solubilizante

2.3.3. Mecanismo de formación y estabilidad de microemulsiones.

Una microemulsión es una dispersión isotrópica, microestructurada y termodinámicamente estable de dos líquidos inmiscibles, estabilizados por una película interfacial de moléculas superficialmente activas llamadas surfactantes. El tamaño de las partículas poliméricas esféricas obtenidas por microemulsión es de 1-250 μm (idealmente diámetros $< 125 \mu\text{m}$) [23]. Las emulsiones líquidas constituyen una amplia variedad y son formados en muchos procesos de interés industrial (lubricantes, pinturas, cosméticos y productos alimenticios). Las propiedades que son más evidentes y por lo general más importantes son: facilidad de dilución (algún disolvente selectivo), viscosidad, color, estabilidad y, si se forma la emulsión en el lugar donde se usa finalmente, su facilidad de formación. Para un tipo dado de emulsificación, estas propiedades dependen de lo siguiente:

- a) Las propiedades de la fase continua y discontinua
- b) La relación entre la fase interna y la externa
- c) El tamaño de partícula de la emulsión
- d) La relación entre la fase continua y las partículas (incluso las cargas iónicas)

La estabilidad de una emulsión depende de los siguientes factores: el tamaño de partícula, la diferencia de densidad de ambas fases, la viscosidad de la fase continua y de la emulsión acabada, las cargas de las partículas, la naturaleza, la eficacia y cantidad del emulsivo, y las circunstancias de almacenamiento, o sea, las temperaturas altas y bajas, la agitación y vibración, la dilución o evaporación durante el almacenamiento o el uso [22 23].

2.3.3.1 Microemulsiones de aceite en agua (o/w)

También se llaman microemulsiones directas, en las que la parte polar del surfactante se orienta hacia el exterior de la micela, mientras que la parte no polar se orienta hacia el interior. El medio continuo es el acuoso.

2.3.3.2 Microemulsiones de agua en aceite o inversas (w/o)

Son microemulsiones de agua en aceite de estructura globular constituida por gotas de fase acuosa dispersas en la fase aceite. El medio continuo es el no polar y el surfactante sufre un ordenamiento inverso al anteriormente citado.

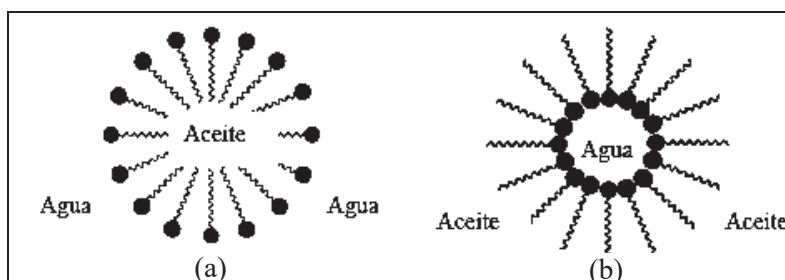


Figura 2.8. (a). Microemulsión directa Aceite/Agua (o/w) y (b). Microemulsión inversa Agua/Aceite (w/o).

2.3.5. Análisis para la determinación del tipo de emulsión formado

El análisis de las emulsiones tiene mucha relación con sus propiedades, por regla general se emplean métodos analíticos físicos y químicos. Aunque es variable el orden de importancia, según sea la emulsión que se esté analizando, por lo común es aplicable al siguiente orden:

1). Tipo de emulsión. Es de mucha importancia averiguar en primer término si la emulsión es oleoacuosa o hidrooleosa, lo cual se logra de diversas maneras. El método más sencillo es averiguar la conductividad eléctrica [26].

2) Otro método para determinar el tipo de la emulsión es averiguar su dispersabilidad en agua o en aceite. Las emulsiones oleoacuosas se dispersan en agua y las hidrooleosas se dispersan en aceite [27].

3) Un colorante hidrosoluble se dispersa en una emulsión oleoacuosa y un colorante oleosoluble se dispersa en una emulsión hidrooleosa. El colorante puede usarse en forma líquida o sólida.

4) El pH de una emulsión es de importancia considerable. Las emulsiones con base de jabones por lo general tienen pH de 8 o más.

Estos análisis, indican el tipo de emulsión, la clase del emulsivo y la naturaleza y cantidad aproximada de la fase oleosa.

2.4. Polímeros superabsorbentes o hidrogeles

Los polímeros superabsorbentes han llegado a ser un importante componente de muchos productos, teniendo gran auge en aquellos dedicados a la higiene personal. En las tres décadas pasadas, un número importante de hidrogeles con diferente estructura, composición y propiedades han sido desarrollados [30, 31]. Así, estos materiales superabsorbentes tienen la ventaja de poseer una alta permeabilidad al oxígeno, nutrientes y otros metabolitos solubles al agua haciendo que sean particularmente atractivos para diversas aplicaciones. Además, el desarrollo que ha experimentado en los últimos años la ciencia de los polímeros ha hecho posible el diseño de numerosos sistemas capaces de responder a estímulos de naturaleza diversa modificando sus propiedades mecánicas. Algunos de ellos se han tomado como base para desarrollar nuevos dispositivos de absorción-desorción.

Tabla 2.2. Hidrogeles obtenidos con diferentes técnicas de polimerización

Técnica	Monómero	Surfactante	Referencia
Emulsión inv.	Ac	Span 80-E celulosa	60
Emulsión inv.	AAM	Span 83 -Tween 85	14
Emulsión inv.	Ac-AAM	Span 80- Corexit	26
Emulsión inv.	EG	Labrasol-Cremophor	40
Emulsión inv.	AAM	Hypermer	58
Emulsión inv.	AAM	Span 80-Montane 70	28
Emulsión inv.	Ac-PVA	Span 80-Etil celulosa	61
Emulsión inv.	SA	Span 60-Etil celulosa	12
Masa	AAM-SA	-	5
Masa	AAM-HEMA	-	43
Masa	EG	-	31
Solución	AAM-SA	-	11
Solución	AAM-Ac	-	36
Solución	AAM	-	12
Solución	Ac-PA	-	37

2.4.1 Características de los hidrogeles

Los hidrogeles son redes poliméricas entrecruzadas en forma tridimensional y son capaces de aumentar su tamaño en un medio acuoso o fluido biológico, incrementando cientos de veces su propio peso [29-32]. La diferencia fundamental entre polímeros entrecruzados y no entrecruzados reside en que, en los primeros, la entrada de líquido no puede separar las cadenas por estar covalentemente unidas mientras que en los segundos, la entrada de líquido puede desenmarañar las cadenas, separándolas, debido a que las fuerzas que las mantienen unidas son de origen físico. La estructura entrecruzada es insoluble mientras que la no entrecruzada puede disolverse [33-34].

La apariencia externa que tiene un hidrogel depende de su proporción líquido / sólido. En el caso de los polímeros entrecruzados, los geles mantienen su aspecto de sólidos elásticos. Pero en el caso de polímeros no entrecruzados, a medida que aumenta la proporción de líquido se va pasando desde dicho aspecto de sólido elástico al de líquido viscoso. Así, los hidrogeles presentan una serie de características particulares como son:

- Carácter hidrófilo: debido a la presencia en su estructura de grupos solubles en agua (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, SO₃H).
- Insolubles en agua: debido a la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura.
- Presentan una consistencia suave y elástica la cual está determinada por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero.
- Se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio químico-físico, pero sin perder su forma.

El estado hinchado del hidrogel es el resultado del balance entre las fuerzas dispersivas y las cohesivas intermoleculares que actúan en las cadenas hidratadas. Las fuerzas cohesivas son principalmente debidas a entrecruzamientos covalentes, aunque también contribuyen las fuerzas electrostáticas, hidrófobas, o interacciones dipolo-dipolo. El grado y la naturaleza del entrecruzamiento, la tacticidad y la cristalinidad del polímero son responsables de las características en el estado hinchado [35, 36].

2.4.2. Estructura y clasificación

Los hidrogeles iónicos están compuestos de una fase líquida y una sólida. La porción sólida del gel consiste en una red polimérica entrecruzada con grupos ácidos o básicos enlazados a las cadenas poliméricas. Cuando es sumergido en un solvente adecuado, las cadenas de la red llegan a ser solvatadas. El entrecruzamiento evita el completo mezclado de las cadenas del polímero y el solvente debido a que provee una fuerza elástica que se opone a la expansión de la red. Así, un hidrogel es la combinación de una red polimérica y la solución

interna que rodea las cadenas contiene grupos ionizables (ácidos o básicos). Los hidrogeles sufren deformaciones sensibles a diversos factores del medio. Así, el tamaño del hidrogel es sensible a soluciones de pH, concentración de sales, temperatura y campos eléctricos [37].

Tabla 2.3. Monómeros comúnmente empleados para la síntesis de hidrogeles

Monómero	Abreviación
Acrilamida	AAm
2-hidroxietil metacrilato	HEMA
Acrilato de sodio	SA
Acido acrílico	AA
Etilen glicol dimetacrilato	EGDMA
Vinil acetato	VAc
N-isopropil acrilamida	NIPAAm
N-vinil-2-pirrolidona	NVP
Etilen glicol	EG
Trimetil propano triacrilato	TMPTA
1,4-butanodiol dimetacrilato	BDMA
N,N'-metilenebisacrilamida	NBisA

2.4.3. Propiedades físicas y químicas de los hidrogeles

Existe una relación directa entre las propiedades de un hidrogel (o un polímero en general) y su estructura, de tal forma que ambas características no pueden considerarse de forma aislada, ya que el método de síntesis influye de manera decisiva sobre ellas. Por lo tanto, cuando se exponen las propiedades de los hidrogeles ha de hacerse referencia a los parámetros estructurales que las condicionan. Así, derivadas de la situación de hinchamiento del hidrogel, existen una serie de propiedades muy importantes que se describen en los siguientes apartados.

a). Propiedades mecánicas

La resistencia mecánica representa la capacidad de un material para soportar la acción de una fuerza sin romperse y generalmente se caracteriza por el esfuerzo que induce dicha ruptura. Cuando un hidrogel está hinchado se convierte en un material blando que presenta baja resistencia a la tracción y al desgarro. [38, 39].

Las propiedades mecánicas de un hidrogel mejoran cuando el monómero es capaz de formar enlaces de hidrógeno, aunque como contrapartida sea más sensible a los cambios de temperatura y de pH del medio. Las propiedades mecánicas de un hidrogel pueden ser controladas por tres diferentes vías:

- Alterando la composición monomérica del polímero.
- Aumentando o disminuyendo la densidad de entrecruzamiento.
- Variando las condiciones bajo las que el hidrogel es sintetizado, como el tiempo de reacción, temperatura, cantidad y tipo de disolvente.

b). Propiedades ópticas

El índice de refracción de los hidrogeles depende de su composición química, del grado de hinchamiento y de la naturaleza del disolvente que produce el hinchamiento. Cuando la mezcla monomérica se polimeriza en presencia de una cantidad elevada de un disolvente con bajo poder solvatante, se produce la separación de fases y el gel que se obtiene es heterogéneo, presenta regiones con diferente índice de refracción y, por tanto, es un gel turbio. Por otro lado, un gel originalmente homogéneo puede convertirse en un gel con turbidez cuando el poder solvatante del disolvente que hincha el gel se empobrece.

2.4.4. Fenómeno de absorción – desorción del hidrogel

Durante el proceso de hinchamiento, el disolvente se mueve dentro y fuera del hidrogel hasta que el hinchamiento se anula, es decir hasta que se produce un balance entre estas fuerzas que provocan la expansión o contracción del hidrogel.

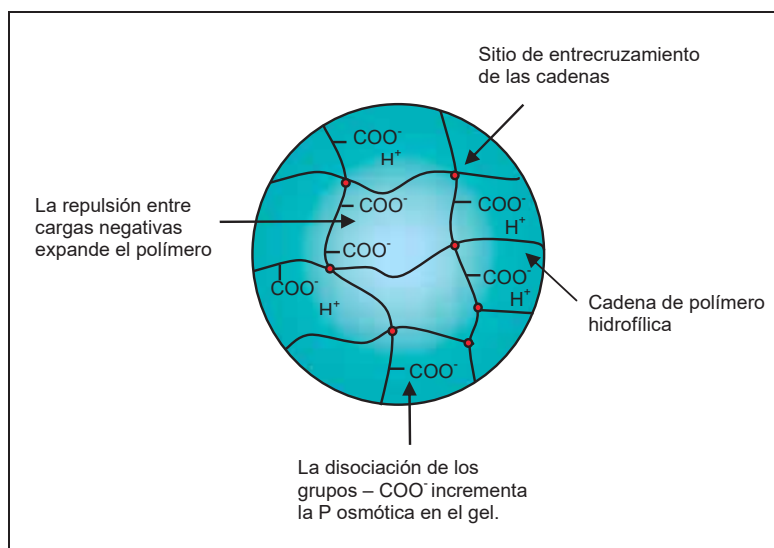


Figura. 2.9. Estructura de un hidrogel

El hinchamiento es una parte integral del comportamiento físico de los hidrogeles. Desde su preparación, deben estar en contacto con el agua para obtener la estructura solvatada final.

2.4.5. Aplicaciones de los hidrogeles

Debido a las posibilidades comerciales que presentan estos compuestos, se ha desarrollado un importante trabajo de investigación sobre estos materiales, lo que ha derivado en la obtención de polímeros superabsorbentes empleados en nuevas y diversas aplicaciones como se muestra a continuación:

a) Hidrogeles como biomateriales en la medicina. La biomedicina es una de las aplicaciones de mayor relevancia en la actualidad, se requiere que el material con que se fabrica el hidrogel tenga una buena compatibilidad con los tejidos con los que esté en contacto y que posea propiedades mecánicas adecuadas para cada uso. Ejemplos de algunos usos de los hidrogeles como biomateriales son: lentes de contacto, prótesis de tejidos, revestimiento de suturas, liberación controlada de medicamentos.

b) Hidrogeles en la agricultura. El uso extensivo de polímeros superabsorbentes mejora la capacidad de retención de agua del suelo, favoreciendo el desarrollo de las plantas. Al mezclarse el polímero con el suelo se consigue aprovechar mejor el agua de lluvia o riego al perderse menor cantidad de agua por filtración, también se consigue disminuir la evaporación de la misma. Estos factores son suficientes para mejorar la actividad biológica y aumentar la producción del suelo [52, 53].

c) Hidrogeles en el medio ambiente. El hidrogel puede utilizarse para controlar escapes y vertidos de productos tóxicos. La utilización de los polímeros adecuados cuando se produce un vertido o un derrame accidental de una sustancia tóxica.. Este tipo de técnicas se han aplicado con éxito para el control de vertidos de muchas sustancias químicas, incluyendo ácidos y bases fuertes, y se han desarrollado también polímeros capaces de absorber aceites y otros productos derivados del petróleo [54].

d) Hidrogeles en la industria alimenticia. Los productos frescos perecederos como carnes y pescados presentan muchas veces problemas de transporte y empaquetado. Estos problemas se han remediado mediante el uso de recipientes de envasado que incluyen polímeros en su composición, las cuales son capaces de absorber hasta 40 veces su propio peso, incluso bajo presión, y retener el líquido permanentemente [55].

e) Hidrogeles en la ingeniería eléctrica y de telecomunicaciones. Los hidrogeles se están empezando a emplear en los materiales de recubrimiento de cables eléctricos, cables telefónicos y de fibra óptica, creando una capa aislante que en caso de rotura en el cable,

impide los daños que podría producir el agua, evitando así, problemas como cortocircuitos o cortes en las telecomunicaciones [56].

2.5. Técnicas de caracterización

El empleo de diversas técnicas de caracterización en los materiales poliméricos permite tener un conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional. Así, la caracterización estructural supone fundamentalmente la determinación de los siguientes parámetros: tamaño y distribución de partícula, morfología superficial, estructura y composición molecular y transiciones térmicas involucradas.

2.5.1 Microscopía óptica (OM)

Mediante un conjunto de lentes, el microscopio aumenta el tamaño de los objetos bajo estudio, que son demasiado pequeños para ser estudiados a simple vista. Dos principios están involucrados en el uso del microscopio: magnificación (la capacidad de aumentar el tamaño de una imagen) y resolución (la capacidad de producir una imagen nítida, o bien la capacidad del instrumento para dar imágenes bien definidas de puntos situados muy cerca uno del otro en el objeto). El microscopio óptico es un instrumento que amplifica una imagen y permite la observación de mayores detalles de los posibles a simple vista. Teóricamente la máxima resolución que se puede alcanzar es de $0,2 \mu\text{m}$.

2.5.2 Tamaño y distribución de partícula

Las propiedades de ciertos productos dependen de la dimensión o de la superficie de las partículas de las que están compuestos. El conocer la distribución de partículas según su tamaño dentro de una muestra permite comprender muchas propiedades del mismo, incluyendo cuánta agua, calor y nutrientes puede retener o absorber, cuán rápido fluirán el agua y el calor dentro del mismo, y qué tipo de estructura y consistencia se formará.

2.5.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo. Los electrones reflejados son atraídos por un detector que proporciona las imágenes topográficas. En una micrografía SEM, las áreas oscuras corresponden a las zonas de baja reflectividad y las áreas blancas a las zonas rugosas y relieves superficiales. El metalizado de la muestra para su análisis por SEM es indispensable para conseguir la conductividad de la superficie, eliminar la estática y aumentar la reflectividad electrónica.

2.5.4 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, donde los máximos de absorción corresponden a las determinadas energías de vibración (tensión, flexión, etc.) de los enlaces químicos presentes. Por tanto, esta técnica permite detectar la presencia de las principales características estructurales de las moléculas. También es posible cuantificar el número de enlaces presentes en la muestra analizada, conociendo previamente la absorbancia asociada al tipo de enlace correspondiente. Este proceso consiste en correlacionar los distintos grupos funcionales con picos o bandas de absorción en espectros IR.

2.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

DSC es una técnica de análisis térmico que permite mediar las transiciones térmicas de una sustancia en presencia de un material de referencia, con estos datos se pueden obtener temperaturas y entalpías de transición o de reacción. La transición vítrea (T_g) y la fusión (T_m) de un polímero cristalino son transiciones térmicas. El análisis puede ser aplicable al estudio de polímeros, productos farmacéuticos, alimentos, etc. Por lo tanto, el estudio por DSC tiene como finalidad conocer el nivel de separación de fases del polímero: presencia de homopolímeros, copolímeros o mezclas de ellos.

2.5.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Las mediciones se utilizan, principalmente, para determinar la composición de materiales y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000 °C. La técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación, o deshidratación.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1. Parte experimental

3.1.1. Reactivos y Solventes

Acrilamida, AAm (99 % Fluka/Chemika)

Se purificó mediante recristalización con metanol. El reactivo se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión ocasionando irritación de los ojos, la piel y el tracto respiratorio, además puede causar efectos nocivos en el sistema nervioso y el hígado.

Metacrilato de 2- Hidroxietilo, HEMA (97 %, Aldrich)

Se utilizó sin tratamiento previo. La ingestión y el contacto con los ojos causa quemaduras y la exposición crónica puede causar daños reproductivos.

Persulfato de amonio, APS (99.99 %, Aldrich)

Se preparó una solución acuosa conteniendo 5 g de APS y 100 mL de agua destilada. Debido a que la solución es fotoreactiva, el recipiente se cubre con papel metálico. En su empleo, es importante considerar que es dañino en caso de ingestión, muy destructivo de membranas y mucosas, además puede causar dermatitis e irritación en la piel.

N,N,N',N'-Tetrametiletildiamina, TEMED (Aldrich)

Se empleó previa preparación de una solución acuosa con concentración 1% en volumen de TEMED. La solución se colocó en un recipiente con cubierta metálica. El reactivo es altamente peligroso al contacto o inhalación causando severas quemaduras.

Etilen glicol dimetil acrilato, EGDMA (98 %, Aldrich)

Se prepara una solución acuosa con concentración 1 % en volumen de EGDMA. La solución también se coloca en un recipiente con cubierta metálica. Al emplear la sustancia se debe considerar que causa irritación en ojos, piel y tracto respiratorio.

Hexano (J.T. Baker)

Se emplea sin tratamiento previo. El reactivo causa irritación de la piel y los ojos y puede ocasionar daño pulmonar al ser ingerido o inhalado.

Metanol (Merk)

Se utiliza tal y como se recibe. Es tóxico por inhalación, ingestión o absorción de la piel. La exposición al reactivo puede causar daños en el ojo, el riñón, el corazón y el hígado.

Tabla 3.1. Propiedades físicas de los reactivos empleados para la síntesis.

Reactivo	PM	bp, °C	Fp, °C	mp	d, g/cm ³
HEMA	130.14	205	97.2	-12	1.073
AAm	71.08	125	-	82-86	-
APS	228.20	-	-	120	1.98
Hexano	86.18	62-63	-25	-141	0.673
Metanol	32.04	64.7	11	-98	0.791
EGDMA	198.22	98-100	>110	-40	1.051
TEMED	116.2	120-122	-	-55	0.770
Sapan 80	428.60	-	>110	-	0.99
Span 85	957.49	-	>110	-	0.94

3.1.2. Elementos de selección del proceso en emulsión inversa

A fin de proporcionar más elementos en cuanto a la elección de la técnica empleada para la síntesis del hidrogel, se muestra la siguiente tabla comparando algunas de las ventajas y desventajas que tiene el empleo del proceso en emulsión inversa.

Tabla 3.2. Comparación de las características de los procesos de polimerización.

Tipo	Ventaja	Desventaja
Masa	<ul style="list-style-type: none"> • Alto grado de pureza. • Requiere equipos sencillos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Control de temperatura difícil.
Solución	<ul style="list-style-type: none"> • Control de temperatura fácil. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificultades en la extracción del disolvente.
<i>Emulsión inversa</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Polimerización rápida.</i> • <i>Fácil control de la temperatura</i> • <i>Obtención del polímero en forma de micropartículas</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Contaminación del polímero con agentes emulsionantes.</i>
Suspensión	<ul style="list-style-type: none"> • Control de temperatura fácil • Obtención del polímero en forma de perlas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminación del polímero con agentes estabilizadores. • Requiere agitación continua.

3.1.3. Síntesis del hidrogel por microemulsión inversa

Las partículas de poli(AAm-t-HEMA) fueron obtenidas de acuerdo al siguiente procedimiento:

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio, tipo tanque agitado de 100 mL de capacidad, provisto de un agitador de espas con velocidad programable y termómetro. La temperatura de reacción fue controlada y mantenida a 55 ± 2 °C mediante un baño termostático, con una velocidad de agitación constante, con valores de 400, 600 y 800 rpm.

1. *Preparación de la fase continua, oleosa.* Se agrega una relación 0.2/0.2 mL de span 80 y 85 en 50 mL de hexano, este último empleado como disolvente orgánico. A continuación, se ajusta la velocidad de agitación según el caso.

2. *Preparación de la fase discontinua, acuosa.* Se disuelven 2 g de AAm y 0.4 mL de HEMA en 4.0 mL de agua destilada. Enseguida se adicionan 0.4 mL de EGDMA de concentración 1% en volumen (1.0 mL EGDMA/100 mL agua), 0.3 mL de APS (5 g APS/100 mL agua) y finalmente 0.4 mL de TEMED al 1% en volumen (1.0 mL TEMED/100 mL agua).
3. *Emulsificación.* Sin suspender la agitación de la fase oleosa (mantenida a una velocidad constante), se agrega la solución acuosa. A continuación se eleva la temperatura del sistema de 20 ± 2 °C hasta 55 ± 2 °C en un tiempo de 10 min aproximadamente. Al llegar a este valor, se da inicio al conteo del tiempo de reacción.
4. *Término de la reacción.* Transcurrido el tiempo de reacción establecido (2 horas) y sin suspender la agitación, la emulsión se deja enfriar lentamente bajo las condiciones ambientales, hasta que su temperatura se iguala a la temperatura ambiente (20 ± 2 °C).
5. *Precipitación del producto.* Luego de concluir la reacción, a la solución anterior se le adiciona gota a gota metanol en exceso, esto con el propósito de precipitar las microesferas, lo que origina la separación de fases.
6. *Purificación del producto.* Por último, el precipitado se filtra y se lava con metanol adicional, esto con el fin de remover el monómero e iniciador residual. Enseguida, por decantación se elimina del precipitado el mayor volumen de solvente. Posteriormente, para secar el producto húmedo, este se coloca en una estufa de vacío a 50 °C durante 24 horas.

En la tabla 3.2. se indica la relación de reactantes empleados para la síntesis de las micropartículas.

Tabla 3.3. Relación de reactantes empleados para la síntesis de las micropartículas

Fase	Reactivo	Volumen, mL	Masa, g	Wt%
Continua	Hexano	50	33.65	80.9224
	Span 80	0.2	0.198	0.4761
	Span 85	0.2	0.188	0.4521
Discontinua	AAm	-	2	4.8096
	HEMA	0.4	0.429	1.0321
	EGDMA	0.4	0.40	0.9619
	Agua destilada	4.0	3.992	9.6000
	APS	0.3	0.313	0.7546
	TEMED	0.4	0.412	0.9907
	Totales		55.9	41.582

Tabla 3.4. Resumen de las condiciones generales de reacción empleadas para la obtención del hidrogel en emulsión inversa

Parámetro	Cantidad	Observación
Temperatura	55 ± °C	Constante
Presión	Atmosférica	-
Veloc. Agitación	600 rpm	-
Tiempo de reacción	2.0 Hrs	Con mediciones a diferentes intervalos de tiempo.



Figura 3.1. Equipo empleado para la síntesis de las micropartículas

3.1.4. Síntesis de los polímeros de referencia

a) Síntesis de poli(acrilamida)

El hidrogel de poliacrilamida fue preparado por polimerización en solución, empleando al agua como disolvente. Para esto, se utiliza a la AAm y al EGDMA como monómero y entrecruzante respectivamente.

Para la preparación del hidrogel superabsorbente de acrilamida, inicialmente 1 g de AAm fue disuelto en 1 mL de agua destilada. Posteriormente a la solución acuosa se agregó 0.25 mL de concentración 1% de EGDMA, enseguida se adicionó 0.2 mL de APS (5 g/100mL agua) como iniciador y finalmente 0.25 mL de TEMED (1 mL/100 mL) fueron añadidos a la solución. La polimerización se llevó a cabo a temperatura constante de 40 °C durante 2 horas bajo agitación continua de 600 rpm. El hidrogel obtenido en masa fue secado en estufa de vacío a 50 °C por 24 horas.

b) Síntesis de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)

El procedimiento típico para la polimerización de HEMA puede describirse como sigue: 0.1 mL de HEMA y 0.15 mL de EGDMA fueron disueltos en 1 mL de agua destilada, enseguida 0.1 mL de APS y 0.15 mL de TEMED fueron adicionados a la solución. La reacción fue mantenida a temperatura constante de 40 °C durante 2 horas con agitación continua de 600 rpm y a presión atmosférica. El polímero finalmente obtenido fue lavado con agua destilada para remover monómero residual atrapado en la matriz del hidrogel. El material fue secado en horno de vacío por 24 horas a 50 °C.

3.2. Técnicas de caracterización aplicadas para el análisis de resultados

3.2.1 Estudios de estabilidad

La estabilidad de la emulsión definida como una *dispersión estable*, que excluye la *coalescencia* de las partículas y la *sedimentación* de dos de fases en *función del tiempo* se determinó considerando dos variables:

- a). La concentración del surfactante
- b). La concentración de la fase acuosa o discontinua. Con el empleo de un ventilador, la temperatura ambiente se mantuvo constante a 25 °C. Para darle un seguimiento al proceso de dispersión-coalescencia se empleó una cámara fotográfica marca Hp photosmart 945.

3.2.2 Mediciones de la conductividad eléctrica y pH

A través de la conductividad eléctrica se determina si la emulsión es oleoacuosa o hidrooleosa. Si la emulsión entre los contactos de prueba cierra el circuito, la emulsión es oleoacuosa, en caso contrario es hidrooleosa. Esta prueba también analiza cuantitativamente la solubilidad de la fase acuosa en la mezcla oleosa. En nuestro caso esta medición se realizó con un conductímetro (marca PC18, Conductronic) equipado con un medidor de pH y temperatura. Las mediciones se realizaron a temperatura constante de 25 °C.

3.2.3 Microscopía óptica

La caracterización morfoestructural del copolímero se realizó mediante un microscopio óptico (Leica DMR-XA) con contraste de fases a 40x. El poder de resolución del microscopio es de 200 nm-0,4µm. Las observaciones se realizaron a con muestras colocadas en portaobjetos y empleando metanol como agente de dispersión.

La determinación cualitativa del tamaño de partícula mediante microscopía óptica se realizó de la siguiente forma:

1. Se tomó la fotografía de una regla en su magnitud mínima de 0.5 mm (500 μm), a la misma distancia muestra-objetivo empleado para las soluciones emulsionadas.

2. La magnificación de la escala de referencia (500 μm) permitió la división de la misma a una escala base de 40 μm tomado como patrón para la determinación de los tamaños observados en el microscopio óptico.

3.2.4 Medición de tamaño y distribución de partícula

Para determinar la distribución y tamaño de partícula se empleó un analizador de partícula automático centrífugo CAPA-300 (HORIBA). El material polimérico se dispersó en metanol y se colocó en celdas de cuarzo para determinar su transmitancia a diferentes intervalos de tiempo previa centrifugación en el mismo sistema.

3.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para estudiar la superficie de las muestras obtenidas se utilizó Microscopio Electrónico Barrido. Las muestras fueron recubiertas con oro y analizadas en un microscopio electrónico XLDESEM (Phillips), provisto con un microanalizador EDS.

3.2.6 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Los espectros de IR fueron obtenidos en un equipo Nicolet 5ZDA con una lámpara de tungsteno y un detector de PbSe, en un intervalo en la región de infrarrojo (4000-400 cm^{-1}), las mediciones se realizaron en placas de KBr a partir de pellets de 12.8 mm de diámetro.

3.2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para estudiar las propiedades térmicas se utilizó un equipo DSC 822 Mettler Toledo. Las muestras se colocaron en pans de aluminio (40 μL) y fueron analizadas bajo una

atmósfera de argón (50 cc/min). Se realizó un barrido a 100 °C por 5 min., posteriormente se enfrió de 100 a 0 °C a 10 °C/min. Un barrido final se realizó de 0 a 450 °C, la velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min. En todos los casos para analizar las relajaciones térmicas.

3.2.8 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las mediciones termogravimétricas se obtuvieron en un equipo Mettler TGA/STDA. Los TGA se realizaron con 4-5 µL, bajo una atmósfera de argón con un flujo de 50 mL/min. La velocidad de barrido fue de 3 °C/min.

CAPITULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo al orden que presenta la metodología establecida, en este apartado se indican los resultados obtenidos.

4.1 Observaciones del proceso y producto de reacción

a). Temperatura de reacción: Durante el proceso de copolimerización w/o para la obtención de micropartículas de hidrogel, el calor generado es disipado rápidamente por la agitación, esto se comprobó debido a que en el transcurso de la reacción la temperatura permanecía constante. En contraste, cuando la agitación era suspendida, la temperatura aumentaba, esto debido a la imposibilidad de la dispersión del calor, acelerando con ello la velocidad de polimerización.

a). Condiciones de reacción, de escalamiento-seguridad: De acuerdo al comportamiento de la reacción, es posible señalar que las condiciones de reacción planteadas para la síntesis del copolímero poli(AAm- ι -HEMA) son viables y estables. Definiendo como viabilidad a la pertinencia económica y de equipo que presenta el proceso para ser escalado a nivel planta piloto, sin mayores dificultades de operación.

Tabla 4.1. Costos de hidrogel comercial (generalmente obtenido en masa)

Proveedor	Costo de higrigel comercial \$/Kg
Hidrogel Tesis	90.00
Aqua-Gel	130.00
Absorgel	150.00
Hydrosorb	120 – 230
Hypergel	200
Polytek	400 / galón
Terra Sorb	200.00

c). *Observaciones del producto:* Respecto al hidrogel obtenido (Figura 4.1a), este puede ser hidratado y aún así mantener su forma y buena textura (Figura 4.1b); es decir, su superficie no es pegajosa, como si lo es un copolímero húmero sin entrecruzamiento, lo que sugiere que no hay presencia de cadenas de polímero libres.

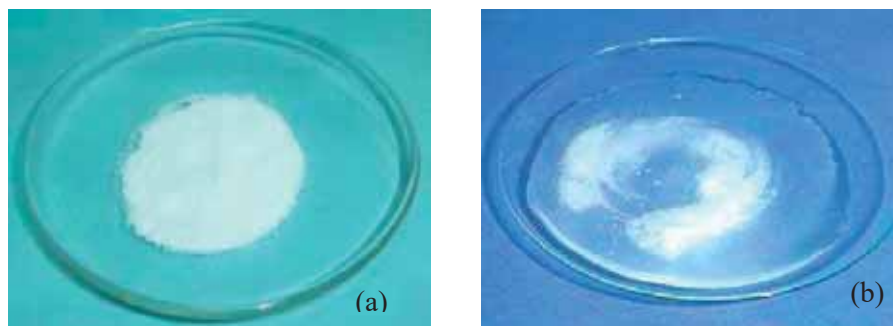


Figura 4.1. Hidrogel de poli(AAm- ι -HEMA) antes y después de la hidratación

Debido a que los estudios de absorción de agua son un parámetro fundamental existente entre el hinchamiento de un polímero y el solvente, en este trabajo de investigación se realizaron pruebas de absorción – desorción a las micropartículas de hidrogel obtenido con la finalidad de determinar la capacidad máxima de solvente que puede retener el material a condiciones ambientales (temperatura de 25 ± 2 °C y presión atmosférica).

Tabla 4.2. Pruebas de absorción realizadas al hidrogel sintetizado con condiciones de 600 rpm y diámetro de partícula promedio de 10.6 μm .

	Cantidad de agua retenida en el hidrogel	
	M, gr	% Absorción
0.2453	3.8816	388.16
0.35	5.384	538.4
0.4	6.3292	632.92
0.5	7.91	791.0
0.6	9.3943	939.43
0.7	11.0747	1107.47
0.8	12.5221	1252.21
0.9	14.2415	1424.15
1	15.6209	1562.09

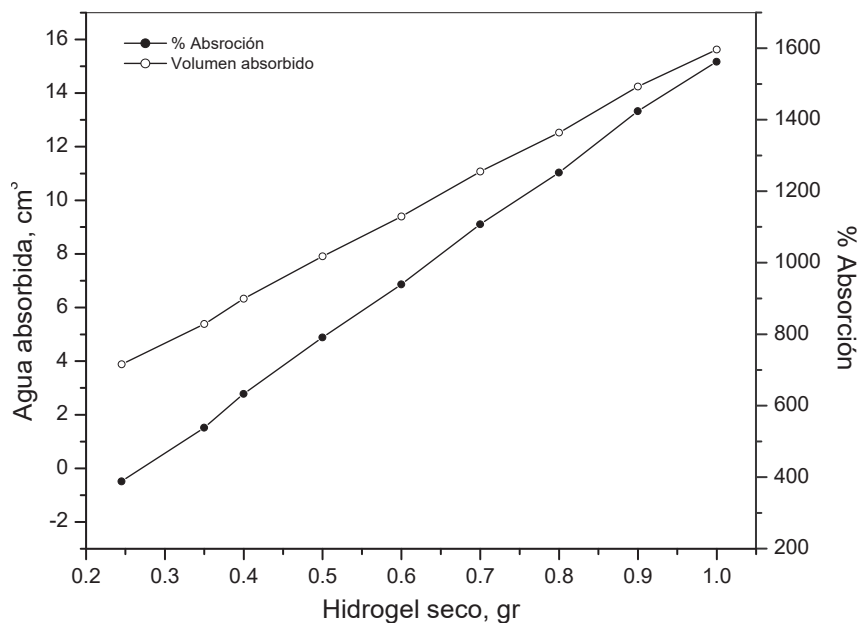


Figura 4.2. Porcentaje de absorción de agua en función de la cantidad de hidrogel seco, a condiciones ambientales.

El porcentaje de absorción de agua (% Absorción) es calculado usando la siguiente relación:

$$\% \text{ Absorción} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde:

La absorbencia es expresada en gramos de agua retenida en el hidrogel por gramo de hidrogel seco.

M_1 = Masa (g) de hidrogel seco a tiempo 0.

M_2 = Masa (g) de hidrogel hidratado a tiempo t.

El porcentaje de absorción máximo obtenido fue de 1562.09 % a condiciones ambientales con un tiempo de saturación de 2.25 horas aproximadamente, tomado como un parámetro para establecer el equilibrio de estado de hinchado máximo del hidrogel o condición en la cual ya no absorbe mayor cantidad de solvente.

Debido a que el proceso de absorción es reversible durante la deshidratación, las cadenas que conforman la red polimérica tridimensional se retraen, como consecuencia del proceso de desorción. En este proceso se ejerce una presión sobre la malla, que a la vez transmite al disolvente.

La temperatura tiene un efecto directo en la absorción por parte del hidrogel, generando una mayor movilidad segmental de las cadenas, lo cual crea mayores espacios libres para el proceso de difusión del agua a través del hidrogel, ya que a medida que se aumenta la temperatura del medio de absorción la red de cadenas del hidrogel experimenta una más rápida relajación de las cadenas, como consecuencia a un aumento en la energía cinética facilitando el proceso de absorción como ya se ha demostrado en publicaciones anteriores [63].

También un punto adicional a considerar es el efecto del surfactante sobre la capacidad de absorción, ya que durante el proceso de purificación pudo mantenerse una cantidad residual de surfactante. Este surfactante pudo actuar como una película disminuyendo la capacidad de absorción del hidrogel. Sin embargo este efecto es nulo, lo cual es factible cuando no hay surfactante y puede verificar mediante el análisis por FTIR, en donde no se aprecia ninguna señal característica del span 80, ni del span 85 (Figuras 4.17 y 4.18).

4.2. Resultados del proceso y caracterización del hidrogel

La caracterización del polímero abarca el conocimiento de su comportamiento físico pasando por los grupos funcionales que originan este hecho. La composición del hidrogel, su estructura química, su tamaño, forma micromoleculares, morfología en estado sólido, y su comportamiento frente a temperatura, entre otros, son los principales aspectos de interés en la caracterización de las micropartículas obtenidas.

4.2.1. Estabilidad de las emulsiones vs concentración de surfactantes

Las emulsiones no siempre alcanzan el estado de equilibrio en corto tiempo, y como consecuencia frecuentemente experimentan alteraciones con el tiempo. Debido a esto, la estabilidad de una emulsión depende de factores tales como: el tamaño de partícula, la diferencia de densidad de ambas fases, las cargas de las partículas, la naturaleza, la eficacia y cantidad del emulsivo, y las condiciones de almacenamiento, como la temperatura, grado de vibración, la dilución o evaporación. Así, el sistema de microemulsión bajo estudio se sometió a diversas mediciones con la finalidad de optimizar los parámetros de la formulación así como las variables que influyen, con el propósito de incrementar la estabilidad del sistema. Así, *este punto sirve de apoyo para establecer las mejores concentraciones de agente emulsionante que pueden ser propicias para las microemulsiones acrílicas posteriores.*

Para determinar la estabilidad de los sistemas microemulsionados se realizaron ensayos a diferente concentración de surfactante (figuras 4.3-4.5). El sistema se definió como inestable si la solución emulsionada daba lugar a un producto donde se presentaba una separación de fases (la orgánica y la inorgánica), es decir se presentaba coalescencia y posterior precipitación de las partículas, indicando un inadecuado desempeño de los emulsificantes empleados. Por otro lado, una formulación homogéneamente (nivel macroscópico) en una sola fase fue indicativa de una microemulsión estable.

En las figuras 4.3-4.5, se observa el comportamiento de las emulsiones de poli(AAm-t-HEMA) en función de un incremento en el tiempo. Las condiciones de la emulsión se indican a continuación:

- a). Almacenamiento a temperatura constante de 25 °C.
- b). Concentración de monómeros: 2.0 g de AAm y 0.4 mL de HEMA
- c). Concentración del surfactante de 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 wt%.
- d). Relación constante entre los surfactantes de 1:1 de span 80 y span 85.
- e). Velocidad de dispersión de la emulsión 600 rpm (esta dispersión se detiene para analizar la estabilidad).

En la figura 4.3, se observa el comportamiento de la emulsión después de 5 horas de almacenamiento con un incremento en la concentración de surfactante. Bajo estas condiciones, no se observó ningún cambio respecto a las condiciones que prevalecía en las muestras en el tiempo cero (tiempo inicial). Tampoco se observó ninguna evidencia de separación de fases, ni de floculación o precipitación en el sistema de microemulsiones, dándose hasta este tiempo una alta estabilidad. Solo se puede apreciar de manera diferencial, una mayor turbidez en función de una mayor concentración de surfactante.

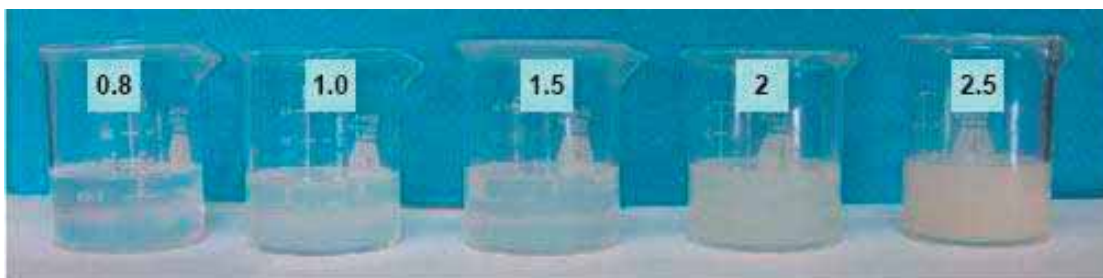


Figura 4.3. Emulsión a 25 °C después de 5 hr del proceso, con concentración variable de surfactante de 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 wt%

Después de 24 horas de almacenamiento (figura 4.4), solo las microemulsiones con 0.8, 1.0 y 1.5 %wt de surfactante presentan una ligera precipitación por la coalescencia de las partículas: En contraste, en las emulsiones con 2 y 2.5 %wt de surfactante no se aprecia ningún cambio en comparación con las muestras de la figura 4.3.

El resultado anterior se relaciona al hecho de que al aumentar la concentración de surfactante el tamaño de la partícula (micelar) es menor, con esto se mejora el equilibrio hidrófilo-lipófilo del emulsivo, situación que ocurre en las soluciones de concentración 2.0 y 2.5 wt% de surfactante. Para el caso de las concentraciones 0.8, 1.0 y 1.5 %wt de surfactante, la baja concentración provocó la generación de micelas de grandes dimensiones, que en desequilibrio provocó su unión, generando aglomerados que se precipitaron.



Figura 4.4. Estabilidad de la emulsión a 25 °C después de 24 hr

En la figura 4.5, correspondiente a 5 días (120 horas) de almacenamiento, se observa de manera general una menor turbidez respecto a las emulsiones iniciales (tiempo cero). Aunque no se presentan algunas fotos de comportamientos intermedios (de entre 24 y 120 horas), se puede apreciar que las muestras presentaban cada vez menor turbiedad en función de un mayor tiempo transcurrido y una menor concentración de surfactante.

Las partículas con concentraciones de surfactante por debajo del 2.0 %wt, muestran una mayor claridad, menor turbiedad con respecto a concentraciones de surfactante mayores. De acuerdo a lo anterior, es posible corroborar que empleando concentraciones iguales o mayores al 2 wt% de surfactante donde la estabilidad de la emulsión es favorecida, por el menor tamaño de las partículas emulsionadas. Adicionalmente, es importante indicar que la concentración de los surfactantes empleados es muy baja respecto a las utilizadas por diferentes autores [3,11].



Figura 4.5. Estabilidad de la emulsión a 25 °C después de 5 días (120 horas).

Aunque, este último seguimiento es un indicativo del nivel de estabilidad respecto al tiempo y a la concentración de surfactante; no es de manera precisa un indicio contundente del

comportamiento en presencia de un monómero o polímero emulsionado. Sin embargo, puede servir para generar un proceso de trabajo bajo condiciones aproximadas.

4.2.2. Estabilidad de las emulsiones con surfactantes separados

Aunque las referencias existentes [14, 26, 28, 40, 60] advierten el uso combinado de dos surfactantes, se estimó adecuado confirmar esta situación. Así al emplear sólo span 85 (figura 4.6) en concentración de 2 wt% del total del sistema, la microemulsión tendía a separarse en dos fases (figura 4.6b) segundos después de haber detenido la agitación, es decir, las partículas, al disponer de una alta energía, se reagrupan decreciendo su área total y con ello, su energía libre superficial. Por tanto, las partículas que permanecían suspendidas en el sistema tienden a flocular, formando ligeros conglomerados, que se unen debido a débiles fuerzas de Van der Waals. En determinadas condiciones las partículas se adhieren unas a otras por fuerzas de naturaleza más fuerte, formando agregados, que por diferencia de densidades se dirigen hacia la parte superior del sistema como se muestra en la figura 4.6b. En contraste, para cuando se empleó únicamente span 80 (figura 4.7) en concentración de 2 wt% del total del sistema, se logró aumentar la superficie de contacto de las dos fases de forma que la fase discontinua quedó finamente dividida en el seno de la fase continua, formándose un sistema homogéneo que permaneció sin cambio alguno instantes después de suspender la agitación.



Figura 4.6. Estabilidad de la solución al 2.0 %wt de span 85 empleando. a). Emulsión recién agitada, b). 10 segundos después de la agitación.

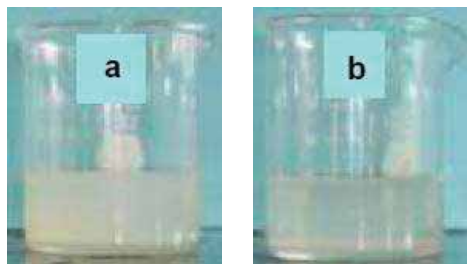


Figura 4.7. Estabilidad de la solución al 2.0 %wt de span 80 empleando. a). Emulsión recién agitada, b). 10 segundos después de la agitación.

4.2.3. Valoración del HLB

La concentración del monómero y entrecruzante contribuye a mejorar la velocidad de polimerización actuando como agente de actividad superficial ayudando al surfactante a estabilizar la emulsión evitando la coalescencia y posible terminación en radicales libres.

De las diversas propiedades de los emulsivos, una de las más importantes es el equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB). Esta es una expresión de atracción simultánea relativa de un emulsivo con respecto al agua y al aceite. Por tal motivo, los surfactantes empleados (span 80 y span 85) tienen un número de HLB bajo y se disuelven en solventes orgánicos, es decir son propios para emulsiones w/o. En esta investigación se empleó la combinación de dos surfactantes en la formulación de la microemulsión con el objetivo de producir una mayor estabilidad. El valor de HLB de la combinación de emulsificantes se calculó con la siguiente expresión:

$$HLB_{calc} = \frac{(M_{surf\ 1})(HLB_{surf\ 1}) + (M_{surf\ 2})(HLB_{surf\ 2})}{M_{surf\ 1} + M_{surf\ 2}} \quad 4.2$$

HLB Span 80 (sorbitan monooleato) = 4.3 ± 1.0

HB Span 85 (Sorbitan trioleato) = 1.8 ± 1.0

El HLB calculado para una concentración de surfactante de 2 %w en relación 1:1 para

ambos surfactantes es:

$$HLB_{calc} = \frac{(0.198 \text{ g})(4.3) + (0.188 \text{ g})(1.8)}{0.198 \text{ g} + 0.188 \text{ g}} = 3.08238 \quad 4.3$$

4.2.4. Mediciones de la conductividad eléctrica y pH

La solubilización de la fase acuosa en la mezcla oleosa se analizó cuantitativamente mediante la medición de la conductividad eléctrica y pH. Estas propiedades se emplearon para investigar los cambios estructurales de las microemulsiones. Así, para la determinación de éstos parámetros se efectuaron varios ensayos mediante la previa preparación del sistema emulsionado, el cual consistió en agregar la fase acuosa o discontinua (*monómeros, iniciador y catalizador*) a la mezcla oleosa inicial, fase continua (*hexano y span (80 y 85)*) en un rango de 5 a 40 wt% en intervalos de 5 wt%. La concentración del surfactante fue del 1 wt% (relación 1:1 entre span 80 y 85) de la fase continua. Las mediciones de las muestras formuladas se realizaron a temperatura constante de 25 °C para obtener resultados más precisos.

Tabla 4.3. Mediciones realizadas a los sistemas de emulsión para diferente composición en % peso de agua.

Fase continua %w	Fase Discontinua %w	Conductividad μS	pH
95	5	6	7.04
90	10	8	7.08
85	15	9	7.10
80	20	10	7.11
75	25	11	7.12
70	30	12	7.13
65	35	13	7.14
60	40	13	7.14

En referencia a los datos de la tabla 4.3, esta no presenta ensayos con una mayor cantidad de la fase discontinua (acuosa), ya que al aumentar su cantidad, tanto los valores de

pH y conductividad tienden a acercarse cada vez más a las propiedades del agua destilada a las condiciones de T y P ambiente. A partir de 40 wt % en adelante de la fase discontinua las propiedades permanecen constantes y la medición ya no es significativa porque la solubilización ya es mínima.

En relación a los resultados de la conductividad eléctrica y el pH de cada microemulsión, se puede apreciar que los valores se elevaron en función del incremento de la fase discontinua (presencia de la solución acuosa) (figura 4.8). La estructura de la microemulsión podría considerarse como un modelo de dispersión mixto líquido-líquido formado por una mezcla de agua-aceite, span 80 y span 85. Inicialmente, con el incremento de la fase acuosa, la conductividad eléctrica del sistema aumenta rápidamente. Después de la segunda medición, se observa un incremento moderado en forma lineal y repentina hasta un contenido en fase acuosa de 35 %wt. De esta manera, el sistema de microemulsiones investigado que contenía Span 80 y Span 85 no iónicos mostró un comportamiento electroconductor mínimo a pesar de su naturaleza no iónica. El aumento de la conductividad de la microemulsión que se observó cuando el contenido acuoso se incrementó pudo producirse como resultado de un proceso progresivo de agrupamiento o interconexión atractiva entre las partículas microesféricas [58].

Tabla 4.4. Valores de conductividad para el sistema emulsionado respecto a la concentración de surfactante.

Concentración del span 80-85	Conductividad μS
0.2857	6
0.5714	8
0.8571	9
1.1429	10
1.4286	11
1.7143	12
2.0000	13

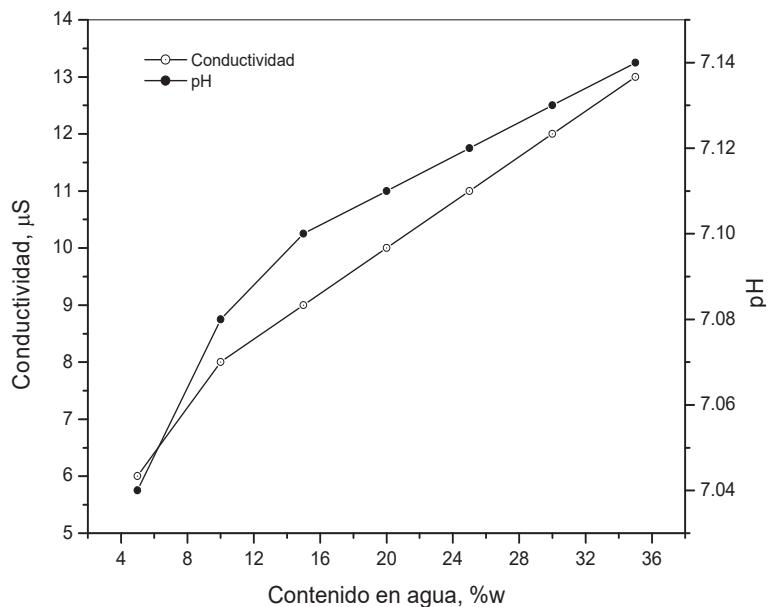


Figura 4.8. Determinaciones de conductividad eléctrica y pH en función de un incremento de la fase acuosa.

En la figura 4.9 se muestra el punto en el cual se tiene la formación de estructuras micelares a una concentración de 5.5 wt% de surfactante, es decir coexisten moléculas individuales y partículas coloidales formadas por la asociación de moléculas de surfactante o micelas. Arriba de esta concentración las moléculas de tensoactivo se dirigen hacia al interior del líquido formando agregados de moléculas sencillas de tensoactivo resultando una estructura con una orientación específica de alto peso molecular a partir de la cual se pueden observar cambios bruscos en las propiedades físicoquímicas como en su conductividad, tal como se indica en la figura 4.9. Además la muestra emulsionada presenta cambios en la turbidez. A esta concentración a la cual se dá este cambio se le llama concentración micelar crítica (CMC).

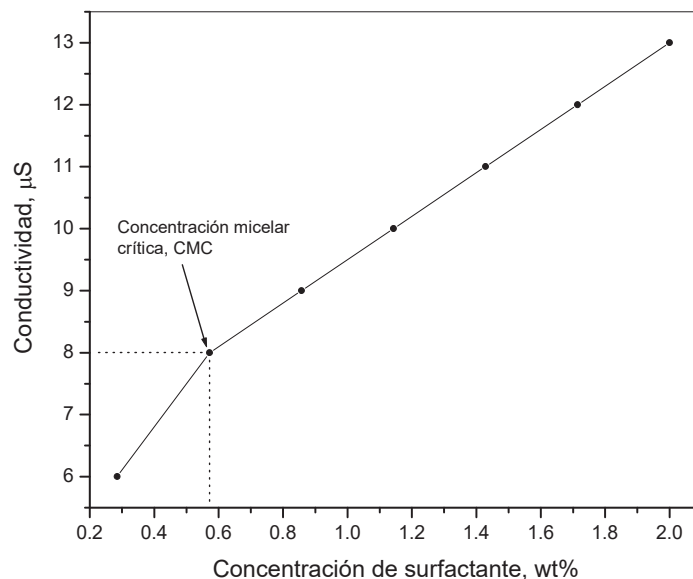


Figura 4.9. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC) en función de la concentración de surfactante.

4.2.5. Microscopía óptica

El primer análisis superficial de las micropartículas de hidrogel se realizó mediante imágenes obtenidas por microscopía óptica (OM). Así, las imágenes de la figura 4.10 muestran las superficies correspondientes a una zona representativa de una solución de partículas en emulsión, todas con ellas con una ampliación de 40X.

Las micrografías revelan un material con superficies homogéneas y una dispersión moderada de tamaños de partícula de forma esférica. La formación de aglomerados que se observan permite establecer que la distribución de tamaños de partícula no es del todo aleatoria, dado que no hay una gran dispersidad de tamaños, el cual está entre 0.4 y 20 μm .

Es posible considerar que la heterogeneidad de tamaños que se advierte en las estructuras se atribuye a disturbios provocados por factores como: geometría y tamaño del

reactor, mezclado, velocidad de agitación así como tamaño y forma del sistema de agitación.

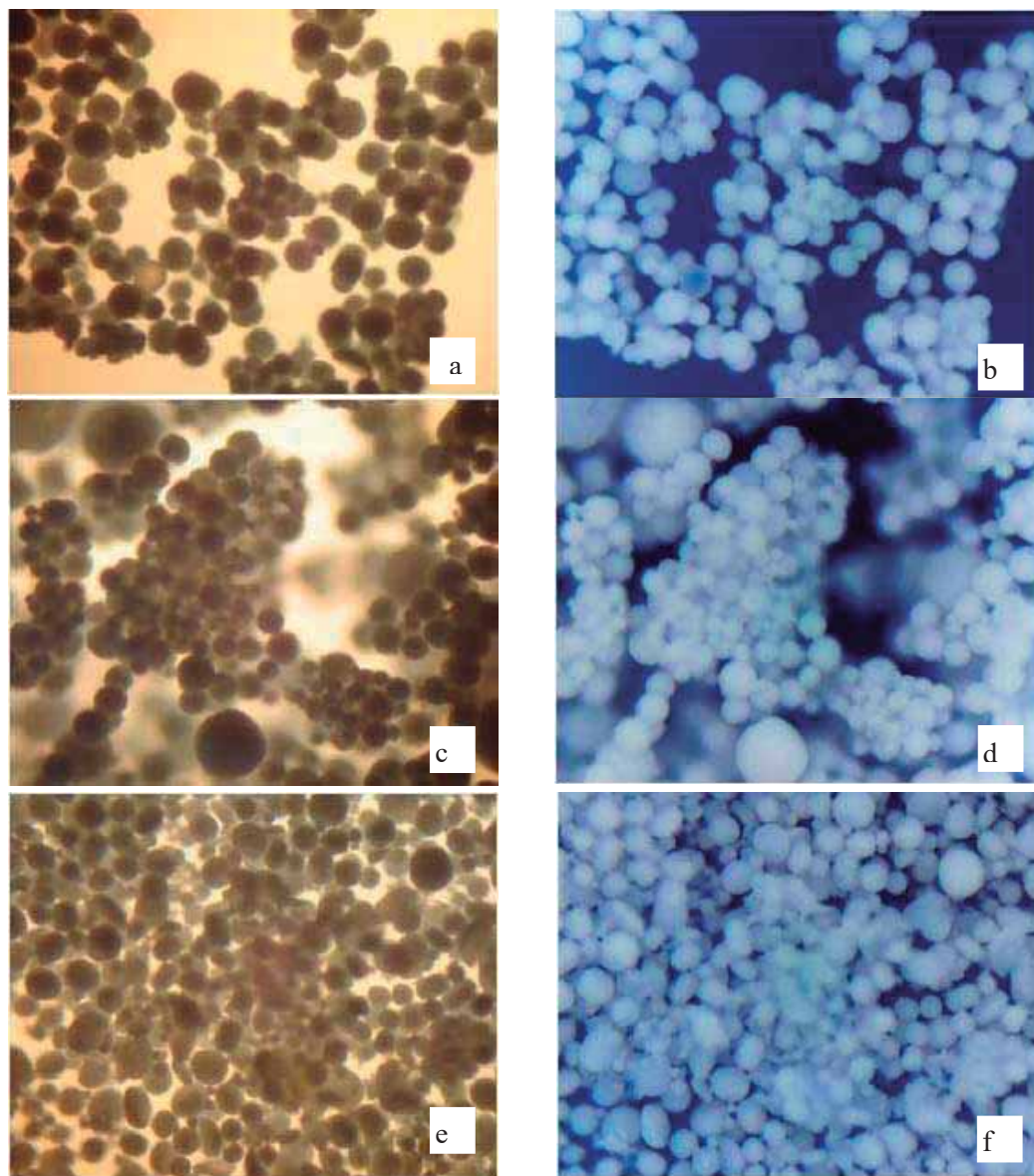


Figura 4.10. Micrografías en pares con y sin contraste (a-b, c-d y e-f) de microhidrogeles de poli(AAm-t-HEMA) obtenidas a 40X por OM.

4.2.6 Medición de tamaño y distribución de partícula

a). Resultados de la medición en MO

Según el proceso indicado en el apartado 3.2.3 los tamaños promedios observados de las partículas fue $16 \pm 3 \mu\text{m}$ de diámetro, como en el caso de la figura 4.10a y 4.10c donde se aprecian tamaños moderadamente homogéneos y la dispersión que se presenta es muy baja, dado que la presencia de partículas de tamaños mayores no es tan evidente. Este resultado es congruente con el obtenido mediante la medición por dispersión de luz donde los tamaños promedio oscilan entre 10 y 13 μm de diámetro. También es posible advertir que en su mayoría, las partículas son de forma esférica, solo en el caso de la figura 4.10e se observan partículas de forma avalada, lo cual puede atribuirse a disturbios provocados durante el proceso de agitación. De esta manera es posible establecer un rango promedio en los tamaños de las partículas, esto por MO.

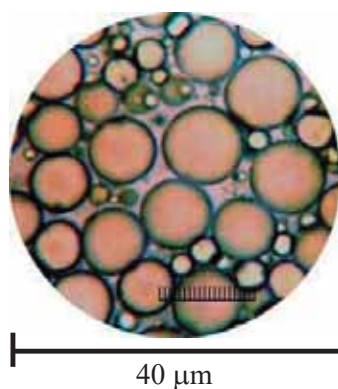


Figura 4.11. Imagen de referencia para la determinación de tamaños de partícula por OM.

b). Medición de tamaños de partículas por dispersión de luz

Las características de determinados productos dependen fundamentalmente del tamaño de las partículas o la superficie de cada partícula individual, del material base o la materia prima empleada. Para mejorar la rentabilidad de un proceso o la calidad del producto es

necesario realizar medidas cuantitativas del tamaño de partícula, considerado como un parámetro esencial para la determinación de la calidad y desempeño del material. La distribución de tamaños de partícula (PSD) fue obtenido mediante el empleo de un analizador de partícula automático centrífugo. Así, dado que el tamaño de partícula puede variar en un rango amplio, es necesario agrupar y definir cuántas partículas se encuentran en cada nivel de tamaño. De esta manera, una de las distribuciones teóricas mejor estudiadas y más utilizadas en la práctica es la *distribución normal*. En nuestro caso, por razones de interpretación, y para contrastar adecuadamente el comportamiento de las variables se asume la normalidad de los datos observados, ya que por simple exploración visual sugieren la forma de la distribución.

En la figura 4.12 se muestra la dispersión de tamaños para partículas obtenidas a 800 rpm y 2.0 wt% de surfactante en relación 1:1 de span 80 y span 85.

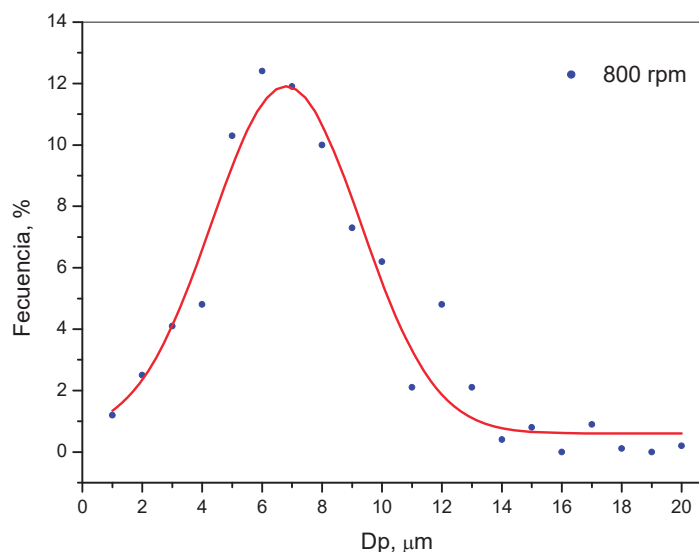


Figura 4.12 Distribución de tamaño de partículas obtenidas a 800 rpm y 2.0 %wt de surfactante.

En este caso (Figura 4.12), es evidente la existencia de un moderado grado de concentración alrededor de los valores centrales de la variable indicando un agrupamiento de datos de tipo leptocúrtica, además la distribución tiende a desplazarse hacia los diámetros más

grandes, mientras que los diámetros medios disminuyen. Los resultados experimentales demuestran que cuando se emplea una velocidad de agitación de 800 rpm, el diámetro medio obtenido es de $\sim 7 \mu\text{m}$. La distribución que presenta tiende a ser angosta abarcando diámetros de partícula entre 1 y $12 \mu\text{m}$.

Posteriormente, al disminuir la velocidad de agitación de 800 a 600 rpm (2.0 wt% de surfactante en relación 1:1 de span 80/85), la distribución es moderadamente amplia y alcanza diámetros desde 1 hasta $18 \mu\text{m}$ (Figura 4.13). Mientras que el diámetro medio en este caso es de $\sim 8.3 \mu\text{m}$. La polidispersidad que presenta es menor en comparación con la velocidad de anterior (800 rpm). A causa de la simetría de la distribución, para dar una curva unimodal, se puede considerar que el conjunto de datos graficados tiene una distribución normal.

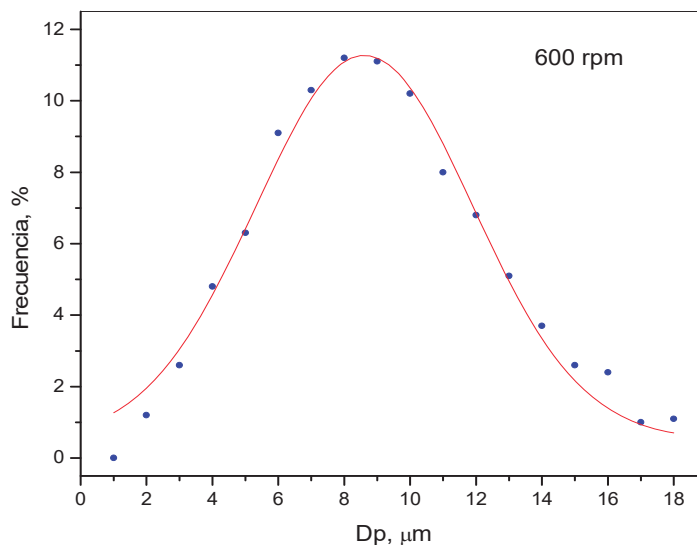


Figura 4.13. Distribución de tamaño de partículas obtenidas a 600 rpm y 2.0 %wt de surfactante.

La figura 4.14 corresponde a una velocidad de agitación de 400 rpm, mostrando una distribución asimétrica con un desplazamiento hacia la izquierda y existe una menor concentración de datos (dispersión) con respecto a las medidas de centralización. Las frecuencias descienden más lentamente por la izquierda, además presentan una distribución en

tamaños muy ancha (entre 1 y 20 μm), es decir presentan una alta polidispersidad (muestras con variaciones en tamaño superiores respecto al valor medio, $\sim 14 \mu\text{m}$). Lo anterior revela la existencia de mayor heterogeneidad en los diámetros de partícula. El reducido grado de concentración alrededor de los valores centrales de la variable indica una distribución de tipo platicúrtica.

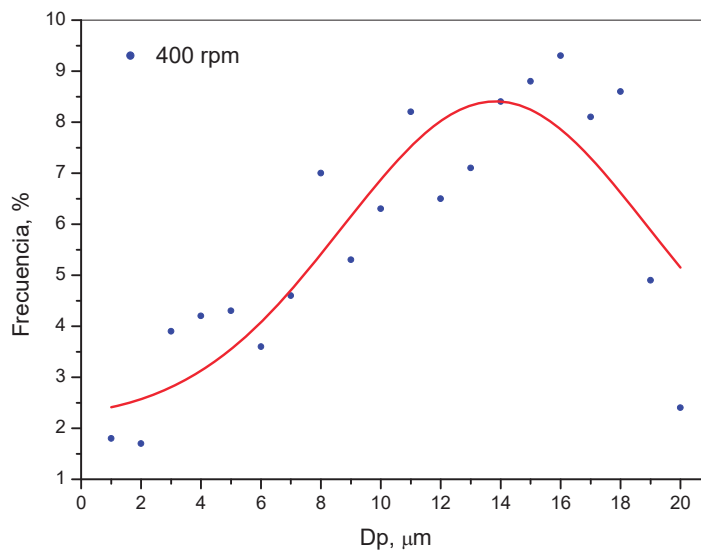


Figura 4.14. Distribución de tamaño de partícula obtenidas a 400 rpm y 2.0 %w de surfactante.

Por otro lado, cuando se emplea una velocidad de agitación de 600 rpm y se disminuye la concentración del surfactante de 2 wt% a 1 %w, la distribución se torna moderadamente amplia alcanzando diámetros entre 1 y 16 μm (Figura 4.15). El diámetro medio alcanzado es de $\sim 11 \mu\text{m}$. Además se evidencia un aumento de la polidispersidad en comparación con la figura 4.11, donde también se emplea una velocidad de agitación de 600 rpm pero con mayor concentración de surfactante. El grado de curtosis o apuntamiento que presentan estos datos es de tipo mesocúrtica, es decir, existe un grado de concentración medio alrededor de los valores centrales de la variable (el mismo que presenta una distribución normal).

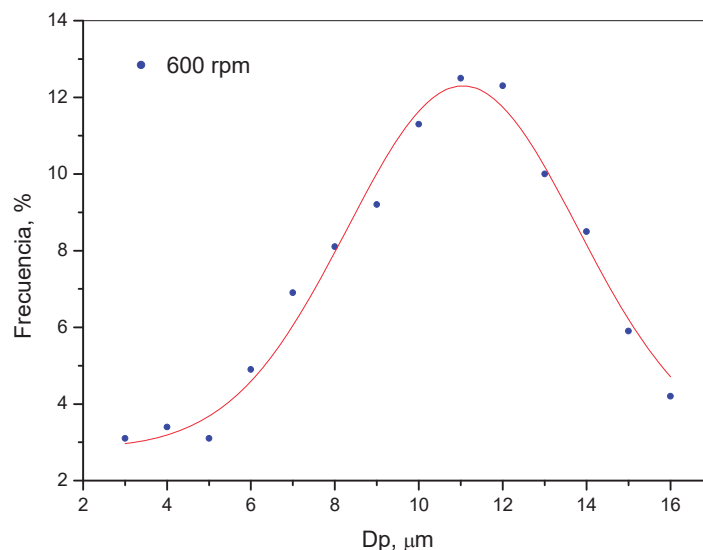


Figura 4.15. Distribución de tamaño de partículas obtenidas a 600 rpm y 1.0 %wt de surfactante.

Por lo tanto, lo anterior muestra que si la emulsión ha sido producida por un proceso de agitación único, su distribución de tamaño de gota se aproxima a una ley normal. Los diferentes casos indicados en las figuras anteriores ilustran las tendencias generales. Así, cuando la agitación aumenta, la tensión interfacial disminuye por efecto de la concentración del surfactante, o cuando la viscosidad de la fase dispersa disminuye se tienen los siguientes casos:

1. La distribución se desplaza hacia más pequeños diámetros, es decir, los diámetros medios disminuyen.
2. La distribución se torna más angosta. Se dice que su polidispersidad disminuye, y que tiende a ser más monodispersa.
3. La distribución se torna más asimétrica.

En general, las partículas adoptan una distribución unimodal manteniendo una tendencia similar. No obstante, para una mayor claridad, los resultados sólo se presentan como una distribución gráfica. Así, la finalidad de este análisis es demostrar la posibilidad de obtener información de la distribución de tamaños (valor medio del diámetro y desviación de

tamaños respecto a dicho valor medio) de un conjunto de partículas esféricas que presentan de alta a baja polidispersidad, a partir del análisis del máximo de frecuencia (pico) que se obtiene en torno a la medición.

En la tabla 4.5, se resumen los datos más significativos de la respuesta en el tamaño de la partícula en función de un incremento en la velocidad de agitación, esto en una polimerización en emulsión inversa.

Tabla 4.5. Datos obtenidos a partir de la distribución de tamaños de partícula

% wt surfactante	Velocidad de agitación, rmp	Tamaño promedio de partícula, μm	Desviación estándar
2	400	13.84	6.31
2	600	8.31	3.52
2	800	7.12	6.12
1	600	10.59	4.14

4.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico-estructural fue realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), efectuado con el objetivo de observar la forma tridimensional, estructura, textura y tamaño de partícula obtenido del copolímero de poli(AAm- ι -HEMA).

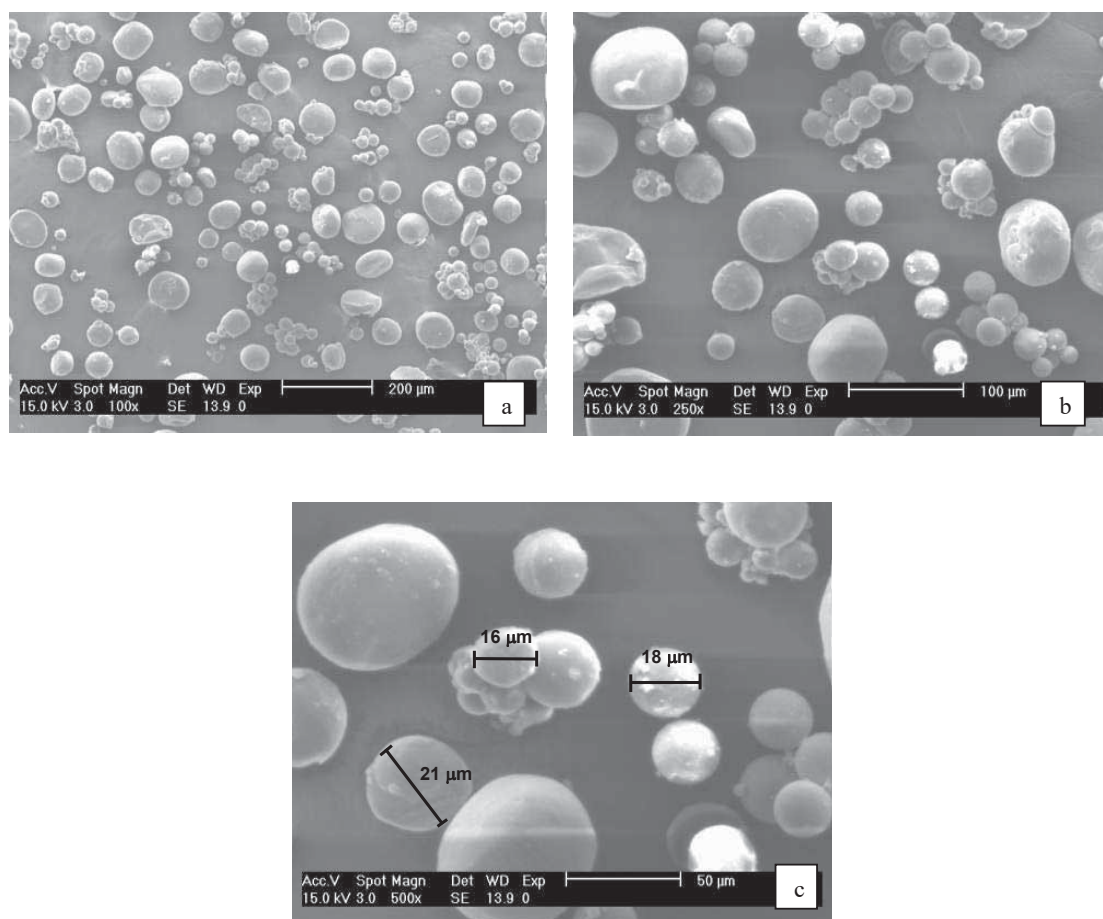


Figura 4.16. Micrografías por SEM del copolímero de poli(AAm- ι -HEMA), a diferentes ampliaciones: a). 100x, b). 250x y c). 500 x.

La figura 4.16 permite analizar tres micrografías con ampliación de 100x, 250x y 500x obtenidas por SEM, al examinar las partículas de poli(AAm- ι -HEMA) obtenidas después de un proceso de secado en horno de vacío. Las micrografías muestran áreas de análisis en donde

se observa la presencia de partículas de tamaño heterogéneo con forma esférica y ovalada, superficie en su mayoría lisa y solo en algunas es posible apreciar algunos bordes muy ligeros. En las micrografías (b) y (c) es muy notable la dispersión de las partículas obtenidas por la existencia de aglomerados constituidos principalmente por las partículas más pequeñas. También es posible confirmar que las partículas son estructuralmente amorfas, es decir el polímero no tiene un ordenamiento en las cadenas y está conformada por una masa totalmente enredada.

Finalmente y con el objetivo de poder obtener mayor homogeneidad en el tamaño de partícula y eficientar el mezclado global, se sugiere la ubicación excéntrica del agitador, o la colocación de deflectores o dispositivos obstructores de flujo que inhiben el movimiento rotacional de la masa líquida.

El sistema de agitación tiene esencialmente dos funciones: primero promover cerca del impulsor un rápido movimiento del fluido de tal forma que el mismo esté sometido a un esfuerzo de corte intenso; por otra parte el impulsor debe poder provocar dentro del reactor un movimiento de circulación convectiva global, de tal forma que todo el fluido pase a través de una zona de corte. El esfuerzo de corte puede aumentarse mediante sistemas de turbinas, las cuales impulsan el fluido radialmente. Las turbinas producen un campo de corte hiperbólico, cuyo efecto es un flujo elongacional, el cual es en general mucho más eficiente que el esfuerzo de corte lineal para poder producir emulsiones. En efecto, en este último, las gotas ovalizadas tienden a girar, mientras que en el primero, se alargan y se rompen.

4.2.8 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

4.2.8.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR) de los reactivos

a) FTIR del EGDMA

La figura 4.17 muestra el FTIR correspondiente al monómero de entrecruzamiento (EGDMA) empleado para la síntesis del hidrogel. Las frecuencias de vibración más importantes observadas son a 2959 cm^{-1} , que corresponde a una banda de absorción característica de una vibración asimétrica del grupo metilo, CH_3 ; Además se observa la señal del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ localizada a 1717 cm^{-1} . También, se encuentra una banda ubicada en la región de 1636 cm^{-1} , la cual indica la absorción típica del grupo alcano $\text{C}=\text{C}$, el cual será el responsable de generar la unión de las cadenas poliméricas para constituir un material entrecruzado. Finalmente 1145 cm^{-1} se aprecia la banda de absorción correspondiente a interacciones características del grupo éster, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

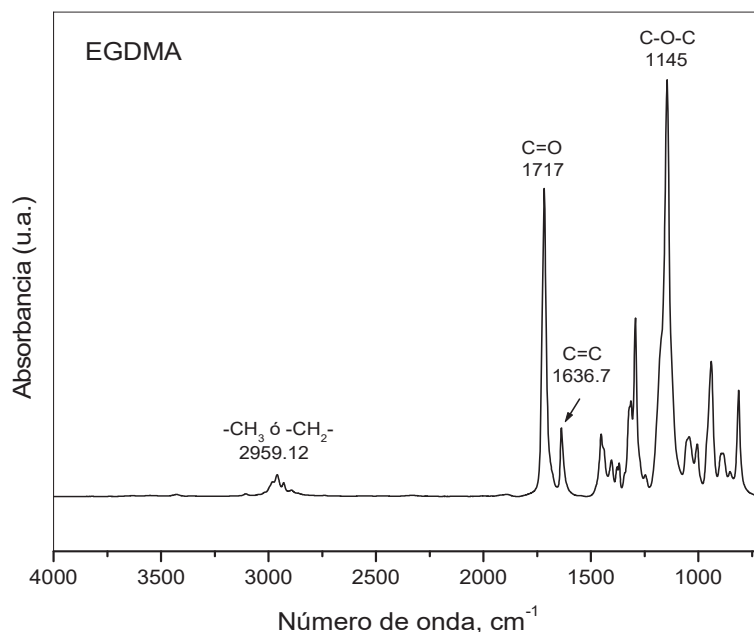


Figura 4.17. Espectro de absorción infrarrojo para EGDMA

En la tabla siguiente (Tabla 4.6) se establecen las frecuencias que caracterizan al

EGDMA.

Tabla 4.6. Frecuencias características del EGDMA

Grupo	Vibración	Posición aproximada	Frecuencias exp., cm^{-1}
C=O	ν	1715-1785	1717
C-O-C	ν_a	1150-1060	1145
C=C	ν_a	1680-1620	1636
-CH ₃	ν_s	2975-2950	2959

ν = tensión, δ_s = deformación simétrica, ω = vibración de balanceo a= asimétrica, s= simétrica.

b) FTIR del span 80

En la figura 4.18 se muestra el espectro de infrarrojo de absorción realizado al span 80. Este espectro muestra la banda de absorción a 3403 cm^{-1} característica de los grupos hidroxilo, esta banda se ve altamente definida y recorrida a valores menores de 3500 cm^{-1} , esto por la alta concentración y la polaridad del enlace O-H respectivamente. Este grupo funcional tiene la particularidad de participar en la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares y por lo tanto este tipo de interacción es muy relevante para dilucidar la composición molecular del span 80. La banda de absorción ubicada a 2922 cm^{-1} se debe a la vibración asimétrica C-H del CH₂ incorporado a la cadena del agente tensioactivo. También se observa la señal del grupo carbonilo C=O localizada a 1739 cm^{-1} . El estiramiento del enlace C=C a 1654 cm^{-1} da lugar a una banda relativamente débil en el espectro IR debido a que este grupo funcional carece de un momento dipolar significativo. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción.

En la tabla 4.7 se establecen las frecuencias que caracterizan al span 80, ahí es posible ver la proximidad entre las frecuencias indicadas en la literatura y las obtenidas de manera experimental.

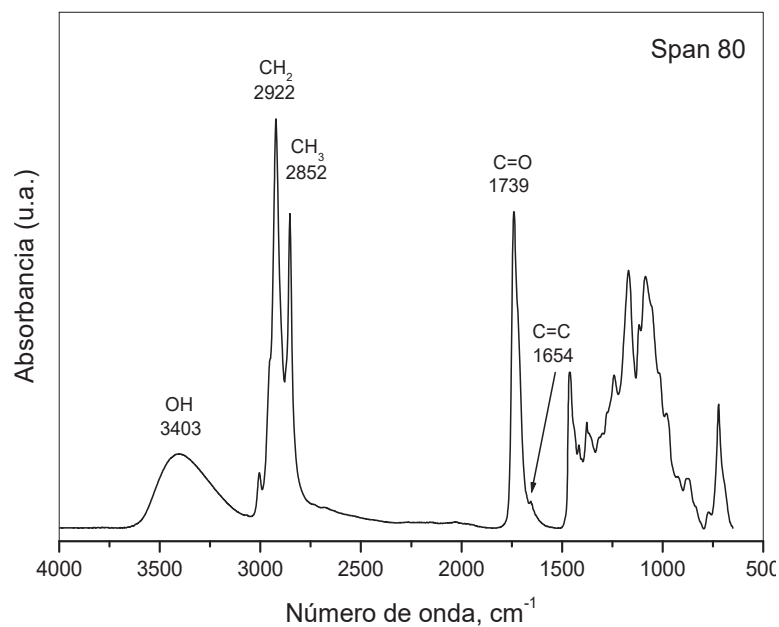


Figura 4.18. Espectro de absorción infrarrojo para el span 80

En la tabla siguiente (Tabla 4.7) se establecen las frecuencias que caracterizan al Span 80.

Tabla 4.7. Frecuencias características del Span 80

Grupo	Vibración	Posición aproximada	Frecuencias exp., cm^{-1}
O-H	ν	3370 ± 50	3403
CH_2	ν_a	3000 ± 50	2922
CH_3	ν_s	2870-2840	2852
C=O	ν	1715-1785	1742
C=C	ν_a	1680-1620	1654

ν = tensión, δ_s = deformación simétrica, ω = vibración de balanceo a= asimétrica, s= simétrica.

c) FTIR del span 85

Dado que tanto el span 80 y 85 tienen varios enlaces hidrocarbonatos, las absorciones del infrarrojo por la presencia de estos enlaces no son muy útiles para interpretar la estructura del compuesto final. En cambio la absorción del grupo O-H constituye un elemento de diagnóstico característico el cual aparece a 3463 cm^{-1} y tiene baja intensidad propiciada por

una menor concentración del grupo funcional hidroxilo con respecto al span 80. También aparece una banda de absorción intensa a 1742 cm^{-1} debida a la presencia del grupo carbonilo C=O. La absorción del enlace C=C con estiramiento simétrico domina en la región del número de ondas con menor elevación en el espectro de infrarrojo y se ubica a 1654 cm^{-1} . La banda de absorción ubicada a 2922 cm^{-1} se debe a la vibración asimétrica C-H del CH_2 incorporado a la cadena del surfactante. Particularmente, los grupos CH_2 y CH_3 aparecen con mayor intensidad en relación al span 80 por una mayor concentración de ambos grupos. De esta forma, la información obtenida del espectro es utilizada como dato de referencia para correlacionar la inclusión de las diferentes señales presentes en el span 85. En la tabla 4.8 se establecen las frecuencias que caracterizan al span 85.

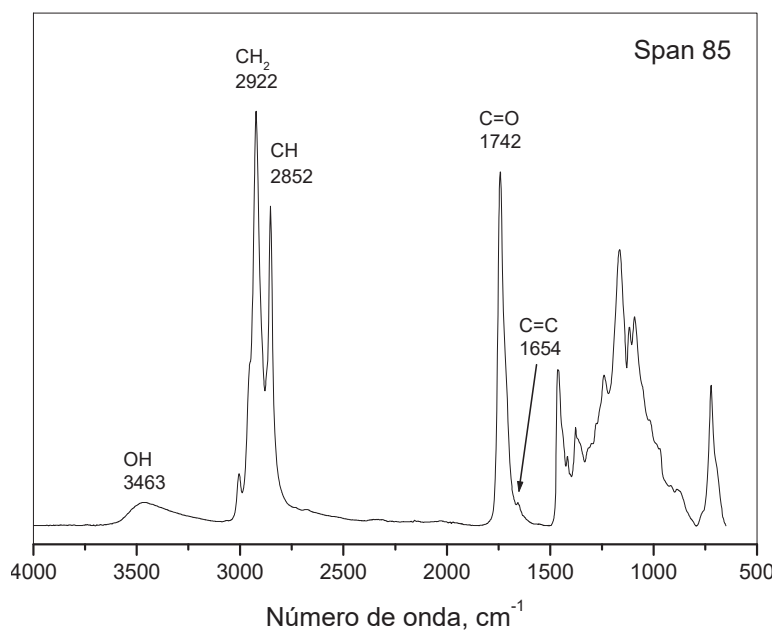


Figura 4.19. Espectro de absorción infrarrojo para el span 85

En la tabla siguiente (Tabla 4.8) se establecen las frecuencias que caracterizan al span 85.

Tabla 4.8. Frecuencias características del Span 85

Grupo	Vibración	Posición aproximada	Frecuencias exp., cm^{-1}
O-H	ν	3590-3400	3463
-CH ₂	ν_a	3000±50	2922
CH ₃	ν_s	2870-2840	2852
C=O	ν	1715-1785	1739
C=C	ν_a	1680-1620	1654

ν = tensión, δ_s = deformación simétrica, ω = vibración de balanceo a= asimétrica, s= simétrica.

4.2.8.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR) de los productos

a) FTIR del poli(HEMA)

En la figura 4.20 se muestra el diagnóstico estructural para el Poli(HEMA). El espectro confirma la existencia de una banda de fuerte intensidad ubicada a 3570.85 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del grupo hidroxilo. El pico ubicado a 1727 cm^{-1} es el grupo característico que corresponde a la vibración de tensión del doble enlace carbono-oxígeno, C=O, mientras que la absorción ubicada a 1451 cm^{-1} corresponde a las interacciones típicas de tensión asimétrica del grupo CH₂. También se muestra la existencia de una vibración de tensión asimétrica correspondiente al enlace carbono-oxígeno quien demuestra la inserción del grupo éster, C-O-C a 1160 cm^{-1} .

Además es posible advertir la desaparición del doble enlace C=C ubicada en la región de $1680-1620 \text{ cm}^{-1}$, lo cual es indicativo de que la polimerización se llevó cabo. La posible aparición de este grupo pudo haberse atribuido a doble enlace C=C proveniente de los monómero de HEMA y EGDMA residuales, sin embargo este hecho no ocurrió.

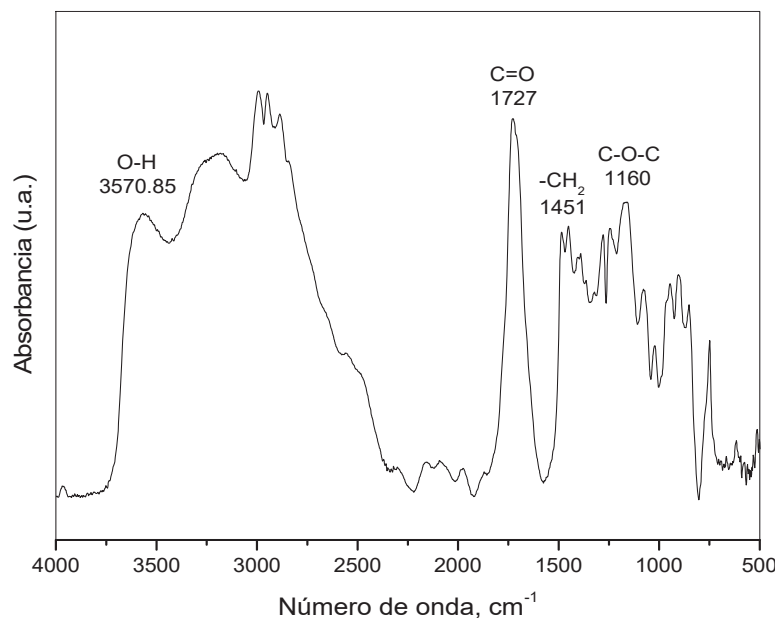


Figura 4.20. Espectro de absorción infrarrojo para el poli(HEMA)

En la tabla siguiente (Tabla 4.9) se establecen las frecuencias que caracterizan al poli(HEMA).

Tabla 4.9. Frecuencias características del poli(HEMA)

Grupo	Vibración	Posición aproximada	Frecuencias exp., cm^{-1}
C=O	ν	1755 ± 65	1727
O-H	ν	3590-3400	3571
-CH ₂ /-CH ₃	ν	1480-1440	1451
C-O-C	ν_a	1160-1050	1160

ν = tensión, δ_s = deformación simétrica, ω = vibración de balanceo a= asimétrica, s= simétrica.

b) FTIR del copolímero de poli(HEMA) c/e y s/e.

Los grupos de FT-IR característicos del PHEMA entrecruzado (c/e) y libre de entrecruzamiento (s/e) se muestran en la figura 4.21 donde podemos observar las coincidencias de los picos característicos y la desaparición del pico característico a $1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión del doble enlace carbono-carbono C=C,

indicativo de que la reacción de polimerización se ha llevado a cabo [41].

El gráfico (Figura 4.21) también evidencia la diferencia de absorciones de los grupos polares correspondientes al grupos carbonilo (C=O) y al éster (C(O)OC). En el caso del poli(HEMA) c/e presenta una menor absorbancia de estos grupos, lo que posiblemente pueda ser atribuido a la baja movilidad (vibración) que se presenta por un incremento en la densidad de entrecruzamiento, lo cual estaría impidiendo una mayor libertad de movimiento entre los átomos. Así, las señales anteriores, nos permiten confirmar la presencia en la muestra de los polímeros de HEMA con agente de entrecruzamiento y libre del entrecruzante. Una relación de las señales características más importantes encontradas se indica en la tabla 4.10.

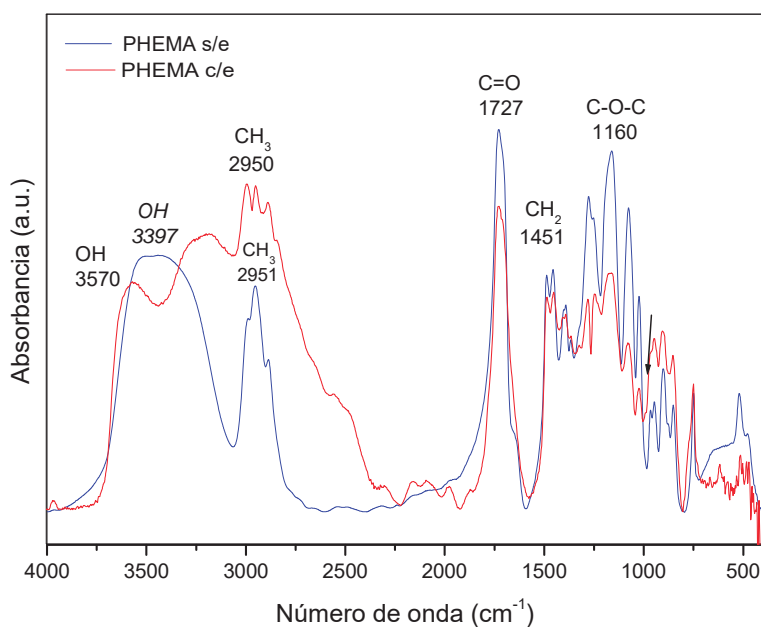


Figura 4.21. Espectro de infrarrojo comparativo para poli(HEMA) con entrecruzamiento y libre del agente de entrecruzamiento.

En la tabla siguiente (Tabla 4.10) se establecen las frecuencias que caracterizan al poli(HEMA) c/e y s/e.

Tabla 4.10. Frecuencias características del poli(HEMA) c/e y s/e.

Grupo	Vibración	Posición aproximada	Frecuencias exp., cm^{-1}
O-H	ν	3550-3230	3397
-CH ₃	ν_s	2975-2950	2950
C=O	ν	1715-1785	1727
-CH ₂	ν	1480-1440	1451
C-O-C	ν_a	1160-1050	1160

ν = tensión, δ_s = deformación simétrica, ω = vibración de balanceo a= asimétrica, s= simétrica.

c) FTIR de la poli(AAm)

Los resultados del análisis de absorción infrarrojo para la poli(AAm) (Figura 4.22) muestra los picos correspondientes a los grupos funcionales incorporados a las unidades monoméricas. La frecuencia de vibración observada a 1703 cm^{-1} corresponde a la banda de absorción característica de tensión simétrica del doble enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo, C=O, además una frecuencia de 1565 cm^{-1} confirma la inclusión del grupo amino N-H con vibración de tensión asimétrica. También, una banda ubicada en la región de 3031 cm^{-1} indica la absorción típica del grupo alcano C-H, así mismo se aprecia la banda de absorción a 773 cm^{-1} correspondiente a interacciones de vibración asimétrica características del grupo -CH₂. La ausencia del doble enlace carbono-carbono entre 1680 y 1620 cm^{-1} es indicativo de que la reacción de polimerización se ha llevado a cabo.

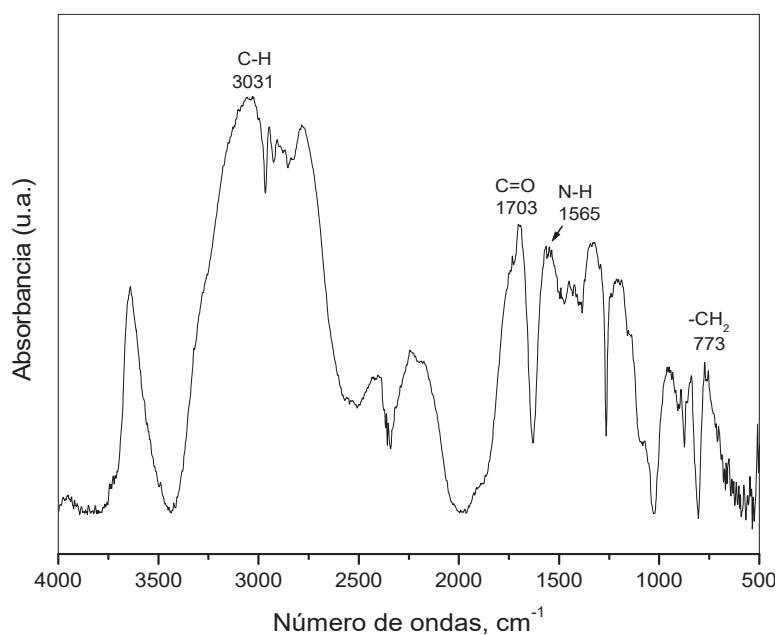


Figura 4.22. Espectro de absorción infrarrojo para la Poli(AAm)

En la tabla siguiente (Tabla 4.11) se establecen las frecuencias que caracterizan a la poli(Amm).

Tabla 4.11. Frecuencias características de poli(AAm)

Grupo	Vibración	Posición aproximada	Frecuencias exp., cm^{-1}
C=O	ν	1725-1700	1703
N-H	ν_a	1580-1490	1565
C-H	ν	3100-2800	3031
-CH ₂	ν_ω	785-770	773

ν = tensión, δ_s = deformación simétrica, ω = vibración de balanceo a= asimétrica, s= simétrica.

d) FTIR del copolímero de poli(AAm-*t*-HEMA)

El espectro infrarrojo del hidrogel de poli(AAm-HEMA), arrojó bandas características de la amida y del grupo hidroxilo (Figura 4.23), de lo cual se deduce que estos son los grupos hidrófilos principales del hidrogel comercial, ya sea provenientes de la cadena principal de

poli(AAm), poli(HEMA) o del agente entrecruzante (TEMED). En el espectro se encuentra un pico con longitud de onda de 3424 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión del grupo hidroxilo ν OH, en éste se aprecia que la banda es muy angosta debido a la baja concentración de HEMA en relación a la de AAm. A 1451 cm^{-1} se ubica la vibración de tensión asimétrica del grupo amino. El pico a 1660 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo C=O, la banda ubicada a 1078 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión asimétrica del enlace carbono-oxígeno-carbono, el pico que se encuentra a 2927 cm^{-1} corresponde a la vibración asimétrica del grupo metilo $-\text{CH}_2$. Así mismo, es posible advertir que el pico correspondiente al grupo hidroxilo $-\text{OH}$ para poli(HEMA) (Figura 4.20) como para el poli(AAm- ι -HEMA) es muy angosto, situación que se presenta solo en condiciones de alto entrecruzamiento, ya que de manera “normal” la señal del $-\text{OH}$ da una banda ancha característica cercana a los 3500 cm^{-1} .

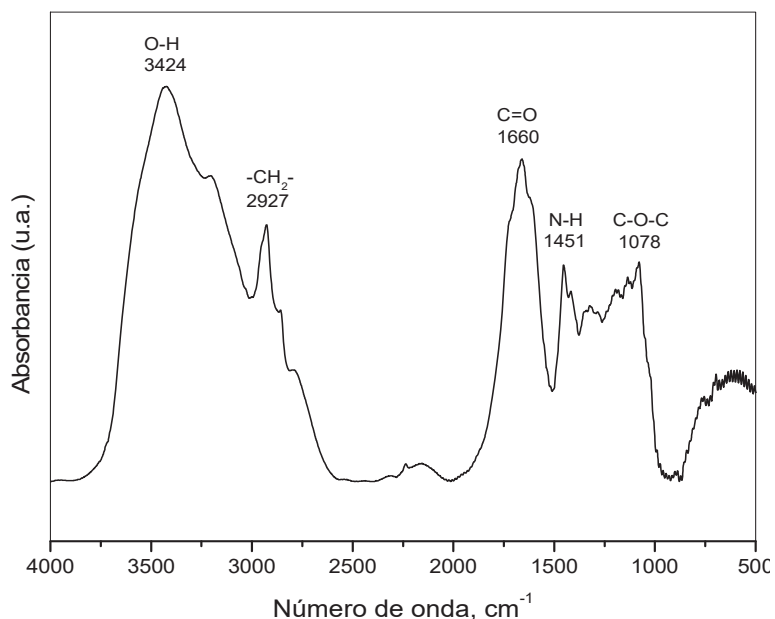


Figura 4.23. Espectro de absorción infrarrojo para poli(AAm- ι -HEMA) entrecruzado

Además, la ausencia del doble enlace carbono carbono C=C ubicada de forma típica entre 1680 y 1620 cm^{-1} , proveniente posiblemente de Span 80 y 85, así como del los monómeros de HEMA y EGDMA permite confirmar que la reacción de copolimerización se

ha efectuado satisfactoriamente.

En la tabla siguiente (Tabla 4.12) se establecen las frecuencias que caracterizan al poli(AAm-t-HEMA) entrecruzado.

Tabla 4.12. Frecuencias características para poli(AAm-t-HEMA) entrecruzado

Grupo	Vibración	Posición aproximada	Frecuencias exp., cm^{-1}
O-H	ν	3550-3230	3424
-CH ₂	ν_a	2940-2915	2927
N-H	ν_a	1480-1440	1451
C=O	ν	1850-1550	1660
C-O-C	ν_a	1160-1050	1078

ν = tensión, δ_s = deformación simétrica, ω = vibración de balanceo a= asimétrica, s= simétrica.

4.2.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Una vez sintetizados y caracterizados los polímeros por técnicas espectroscópicas se evaluaron sus propiedades térmicas. La evaluación de las propiedades térmicas es imprescindible para definir los polímeros orgánicos como materiales. Enfatizando el hecho de que la mayor parte de polímeros funden (T_m) por debajo de 250 °C y que muchos de ellos se descomponen a una temperatura inferior de esta T_m . Por ello, la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) junto con la temperatura de descomposición permitirá conocer el comportamiento térmico y las condiciones en las que el material podrá ser procesado y empleado, así como los valores máximos de temperatura de servicio.

a) DCS del poli(AAm)

En la figura 4.24 se muestran los resultados de las transiciones térmicas de la poli(AAm). En esta figura se puede apreciar la primera transición la cual corresponde a un cambio de pendiente debida a un mayor flujo de calor y corresponde a la T_g de 79.529 °C. Esta temperatura permite observar que existe una moderada movilidad intermolecular. Continuando el calentamiento en forma gradual se observa una muy pronunciada depresión a 172.121 °C debido a la temperatura requerida para la fusión o T_m de la parte cristalina del

polímero. En esta transición los cristales poliméricos comienzan a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente, desplazándose unas sobre otras. Por otro lado, la estrechez de la curva nos permite establecer el hecho de que existe una zona cristalina altamente definida.

En esta curva de DSC no se encuentra un pico de oxidación, debido a que el experimento se llevó a cabo en una atmósfera de gas inerte. Sin embargo, posterior a este suceso existe el desprendimiento de calor indicado como un proceso exotérmico (figura 4.24) lo cual es común cuando el material se comienza a acercar a la temperatura de degradación. La importancia de realizar esta prueba al poli(AAm) como material de referencia permite no solo valorar la pureza del material sino sirve como base para conocer el comportamiento térmico de materiales similares, tal como el poli(HEMA).

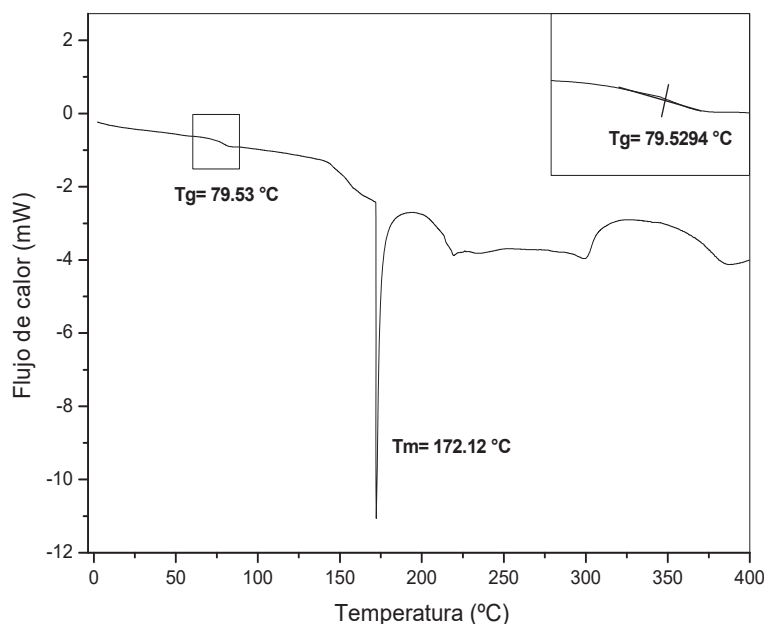


Figura 4.24. Análisis térmico mediante DSC correspondiente a poli(AAm)

b) DCS del poli(HEMA)

Las transiciones térmicas para el poli(HEMA) se muestran en la figura 4.25.

Inicialmente se observa una caída de temperatura debido a un menor flujo de calor, por lo tanto se obtiene una disminución en la capacidad calorífica del material polimérico y en consecuencia sufre una transición vítrea o T_g a $76.0032\text{ }^{\circ}\text{C}$ ubicada en el punto medio de la región inclinada. En este punto comienzan a producirse movimientos moleculares a gran escala en la cadena polimérica pasando el polímero del estado vítreo al líquido. Cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero, o T_m a $172.1081\text{ }^{\circ}\text{C}$, los cristales presentes en el polímero comienzan a separarse. Puesto que en esta fase se requirió de suministrar calor para la fusión del polímero se considera como una transición endotérmica.

La estructura de los polímeros estudiados hace que su estudio calorimétrico presente características especiales. El proceso previo de entrecruzamiento que tuvo lugar en la reacción constituye una red tal que no se permite el movimiento localizado de segmentos de cadena del material. Por otra parte, se observan picos de fusión de las muestras estudiadas, también puede evidenciarse que en los polímeros sintetizados, las T_g son bajas como corresponde a este tipo de polímeros. Además, el conocimiento de las temperaturas de transición y la energía desprendida en el proceso permite la determinación de las condiciones óptimas para el procesamiento del material y el estudio comparativo entre sus diferentes propiedades.

Debido a lo anterior, es preciso indicar que la calidad del polímero depende directamente de los procesos de degradación que manifestó durante el proceso de calentamiento (DSC) y en su caso se pueden ver afectadas las condiciones del polímero ya sea por falta de medios óptimos de almacenamiento, variaciones de temperatura o en su caso factores vinculados a los posibles procedimientos industriales para efectos de escalamiento del proceso.

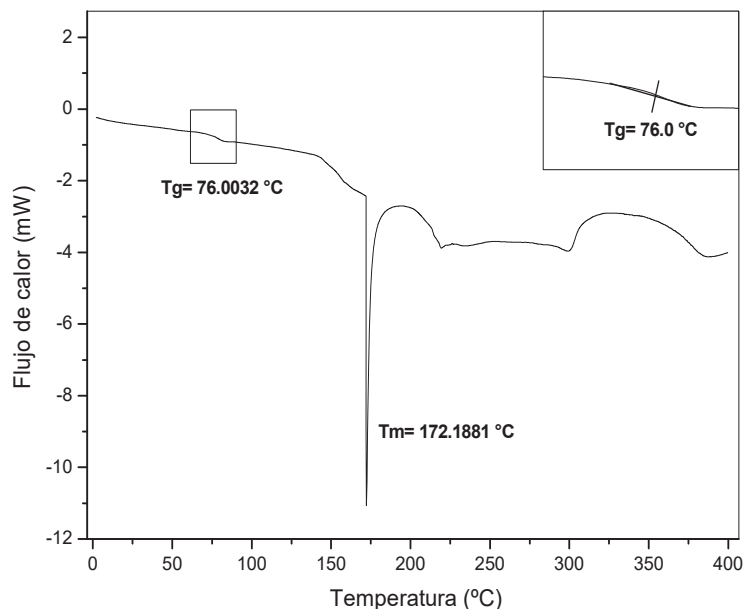


Figura 4.25. Análisis térmico mediante DSC correspondiente a poli(HEMA)

4.2.10 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las velocidades de degradación de cada uno de los polímeros, obtenidas a partir de las respectivas curvas termogravimétricas, en función de la temperatura se presentan a continuación.

a) TGA del poli(HEMA)

El termograma para el poli(HEMA) (figura 4.26) muestra la pérdida en peso de poli(HEMA) de 24 a 450 °C donde se registran distintas fases de degradación. Inicialmente se observa una caída en peso desde 25 °C hasta 105 °C y con una pérdida máxima a 63 °C, esta caída puede atribuirse a la pérdida de solvente y monómero residual en la muestra siendo de 3.4 % en peso del total de la muestra. Posteriormente, entre 106 °C y 263 °C se registra una zona térmica de alta estabilidad en peso, presentando la máxima pérdida a 216 °C y es atribuida a la depolimerización o descomposición inicial del material producida mediante la ruptura de los enlaces que constituyen la cadena, en esta caída la pérdida de peso fue de 13.1 % en peso del total de la muestra. Finalmente entre 264 a 450 °C, se encuentra la tercera zona,

en donde se observa la pérdida máxima a 341 °C debido a la depolimerización total del material, dando un valor de pérdida de peso de 81.1 % en peso. El 2.4 % en peso del material restante después de 450 °C se atribuye a material carbonizado. Las regiones horizontales perfectamente definidas corresponden a los intervalos de temperatura en los que los el poli(HEMA) son estables. Esta figura ilustra una de las aplicaciones más importantes de la termogravimetría, que es la dilucidación de las condiciones térmicas necesarias para obtener la forma pura adecuada para el análisis de una especie y además se obtienen suficientes datos para calcular el peso de cada uno de los elementos presentes en la muestra.

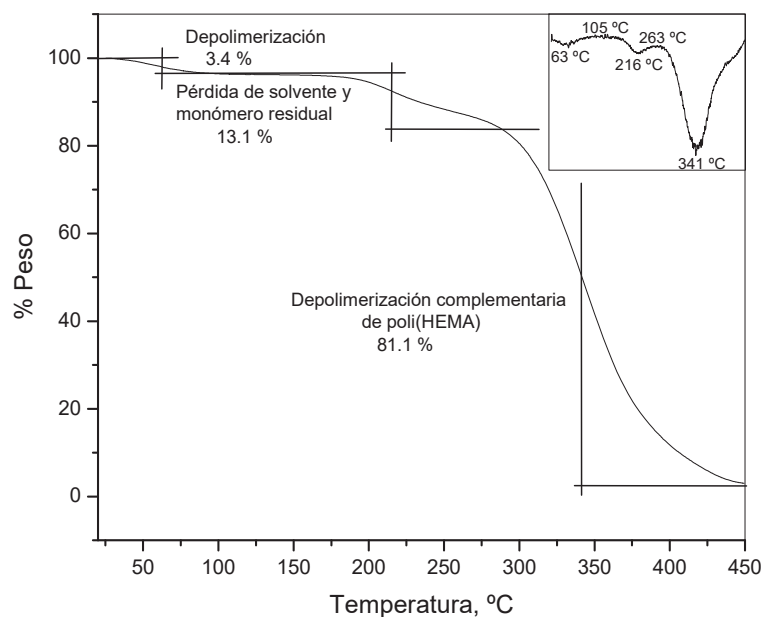


Figura 4.26. Análisis termogravimétrico de poli(HEMA)

b) TGA del poli(AAm- τ -HEMA)

Los resultados del análisis termogravimétrico correspondiente a poli(AAm- τ -HEMA) están representados en la figura 4.27. Se observa que la pérdida de masa inicia a partir de 25 a 158 °C, haciéndose más evidente a los 66 °C y atribuido a la pérdida de de restos de solvente, monómero residual y agua absorbida por los grupos amino, hidroxilo y carbonilo presentes en el copolímero de poli(AAm- τ -HEMA), representando el 11.62 % en peso del total de la

muestra analizada. Este es un comportamiento habitual de los polímeros con cadena hidrofílica. Enseguida, se presenta una segunda caída entre 159 y 328 °C, ocurriendo la pérdida máxima a los 280 °C, atribuido a la pérdida de monómero residual y a la depolimerización parcial de poli(HEMA) y poli(AAm) con una pérdida de 18.24 % en peso. En la tercera etapa, ubicada entre 329 y 450 °C se llega a una pérdida máxima a los 402 °C, en la cual se depolimerizan 49.6 % del material analizado. Después de 450 °C El total del material corresponde al 20.54 % en peso atribuido a la depolimerización total y a material carbonizado. La curva derivada proporciona información que no es detectable en el termograma en forma ordinaria. Por lo tanto, los tres picos a 66, 280 y 402 °C sugieren la pérdida humedad o la depolimerización del material obtenido a diferentes temperaturas. De esta manera, los termogramas anteriores proporcionaron información sobre los mecanismos de descomposición de la preparación polimérica, lo cual confirma que es un patrón de descomposición característico a poli(AAm- τ -HEMA) de acuerdo a lo reportado por diversos autores [52,61].

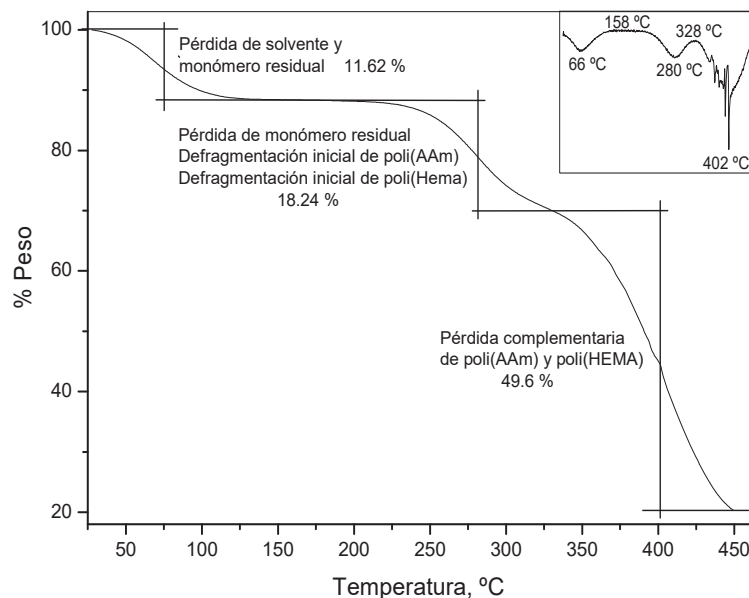


Figura 4.27. Análisis termogravimétrico de poli(AAm- τ -HEMA)

CONCLUSIONES

A partir de la investigación presentada en este trabajo, se muestran las conclusiones con el propósito de establecer los elementos principales que permitieron el desarrollo del trabajo. En base a cada una de las etapas de síntesis planteadas se presentan las siguientes conclusiones:

1. Respecto al proceso de reacción y producto obtenido:

1.1. *Respecto a la operación*, se logró un control adecuado de las condiciones de reacción: como valores constantes de temperatura viscosidad y presión, esto por la adecuada difusión del calor.

1.2 *El tipo de producto*, obtenido es homogéneo y con un tamaño de nivel micrométrico inferior a 20 μm , por aglomeración de partículas se alcanzan tamaños de entre 10 y 15 μm . Esto da la posibilidad de tener una máximo absorción en relación a su área superficial. Por lo tanto la obtención de un producto con dimensiones mínimas que no requieren un pulverizado posterior.

1.3. *Las condiciones de reacción* planteadas para la síntesis del copolímero poli(AAM-EMA) son viables y estables. Además, los reactivos propios del proceso son económicos.

2. En relación a la estabilidad de los sistemas microemulsionados:

2.1. Para obtener microemulsiones estables de copolímeros de AAM y EMA el sistema surfactante debe estar constituido por una mezcla de span 85 y span 80 en relación 1:1.

2.2. Se debe trabajar con concentraciones iguales o mayores al 2 wt% de surfactante donde la estabilidad de la emulsión es favorecida, por el menor tamaño de las partículas emulsionadas.

2.3. Es importante indicar que la concentración de los surfactantes empleados es muy baja respecto a las utilizadas por diferentes autores [3,11].

3. En relación a la absorción del hidrogel:

3.1. Una vez hidratados, los hidrogeles mantienen su forma y presentan buena textura, es decir, su superficie no es pegajosa, como si lo es un copolímero húmedo sin entrecruzamiento, lo que sugiere que no hay presencia de cadenas de polímero libres.

3.2. Los hidrogeles sintetizados mediante polimerización en emulsión inversa presentan capacidades de hidratación mucho mayores alcanzándose una capacidad de absorción máxima de 1562 %, que las presentadas en los sintetizados mediante polimerización en masa (1200 %) [63]. Esto puede explicarse por su menor tamaño de partícula que ofrece una mayor área de transferencia por unidad de volumen.

4. A cerca de la caracterización, se determinó que:

4.1 El análisis estructural mediante el empleo del (FT-IR) permitió caracterizar funcionalmente las moléculas que integran al copolímero. De esta forma se determinaron las señales características de absorción del poli(AAM-HEMA); del -NH a 1451 cm^{-1} , del -OH a 3424 cm^{-1} , del C-O-C a 1078 cm^{-1} y la banda de absorción con gran intensidad del C=O en la posición de 1660 cm^{-1} .

4.2. El copolímero de poli(AAM-HEMA) analizado por SEM permitió confirmar la presencia de estructuras amorfas, constituidas en su mayoría por partículas en forma esférica cuyos tamaños se encuentran principalmente entre 16 y 18 μm de diámetro.

4.3. El análisis térmico (DSC y TGA) permitió estimar el punto de fusión característico, además se detectaron las Tg's, lo cual indicaba la presencia y situación como copolímeros de los constituyentes en la red orgánica. Además se determinaron los

valores de degradación del poli(AAM-HEMA), con el fin de obtener información sobre los mecanismos de descomposición o degradación de la preparación polimérica.

RECOMENDACIONES

El presente trabajo de investigación sobre hidrogeles en emulsión inversa plantea diversas posibilidades para trabajos posteriores en esta área, las cuales por quedar al margen de los objetivos propuestos no fueron abordadas con la profundidad requerida. Entre estas se encuentran:

1. Para obtener mayor homogeneidad en el tamaño de partícula y eficientar el mezclado global, puede mejorarse mediante la ubicación excéntrica del agitador, o por la colocación de deflectores o dispositivos obstructores de flujo que inhiben el movimiento rotacional de la masa líquida en el reactor
2. Existe la posibilidad de variar las aplicaciones del material al modificar las características físicas y de comportamiento del hidrogel: grado de hidratación, porosidad, densidad de entrecruzamiento, resistencia mecánica, etc.
3. Determinación del potencial Z, para medir la fuerza eléctrica que existe entre las partículas de copolímero, esto con la finalidad de eficientar y tener un control adecuado de la estabilidad de los sistemas microemulsionados y de esta manera evitar posible aglomeración, sedimentación o coalescencia de partículas.
4. Caracterización mediante RMN, para complementar la información obtenida por FT-IR, entre ella, arreglo de los monómeros en la cadena, número de puntos de ramificación, grupos terminales y enlaces químicos.
5. Determinar la cinética de reacción, para conocer los valores que nos permitan escalar el proceso a nivel industrial.

REFERENCIAS

1. **Patrick F.**, Valérie A., Jens R. and Angelika K., Nano-emulsion Formation by Emulsion Phase Inversion, *Col. and Surf.*, 2004, 251, 53-58.
2. **Tyrode E.**, Allouche J., Choplin L and Salager J. L., Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. 4. Following the Emulsion Viscosity during Three Inversion Protocols and Extending the Critical Dispersed-Phase Concept, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 67-74.
3. **Izquierdo P.**, Esquena J. And Solans C., Phase Behavior and Nano-emulsion Formation by the Phase Inversion Temperature Method, *Langmuir*, 2004, 20, 6594-6598.
4. **Bernard P.**, John P., Inversion of Silica-Stabilized Emulsions Induced by Particle Concentration, *Langmuir* 2005, 21, 3296-3302.
5. **Mohana R.** y Padmanabha M., Synthesis and Swelling Properties of Superabsorbent Copolymers, *Adv. Polym. Sci.*, 2001, 20, 146-154.
6. **Michael B.**, Katherine S., Release of Protein from Highly Cross-linked Hydrogels of Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate Fabricated by UV Polimerization, *Biom.*, 2001, 22, 929-941.
7. **Sheng L.**, Ronald L., Newell R. and Ferenc H., Structure Property Relationships of Photopolymerizable Poly(ethylene glycol) Dimetacrylate Hydrogels, *Macromol.*, 2005, 38, 2897-2902.
8. **Billmeyer**, Fred W., Textbook of Polymer Science, : Wiley-Interscience, 2nd Edition New York, 1962.

9. **Stanley R. Sandler**, Wolf Karo, *Polymer Syntheses*, Academic press, 2nd Edition, 1996, pg (65-71).

10. **Soppimath K. S.**, Aminabhavi T. M., and Rudzinski W. E., Stimulus-Responsive “Smart” Hydrogels as Novel Drug Delivery Systems, *Drug Dev. and Ind. Phar.*, 2002, 28, 957-974.

11. **Durmaz S.** And O. Okay, Phase Separation During the Formation of Poly(Acrylamide) Hydrogels, *Polymer*, 2000, 41, 5729-5735.

12. **Ohgun S.** y Dukjoon K., Teorical and Experimental Investigation og the Swelling Behavior of Sodium Polyacrylate Superabsorbent Particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 87, 252-257.

13. **Sudipto K.**, Aluru N. R., Equilibrium Swelling and Kinetics of pH-Responsive Hydrogels: Models, Experiments, and Simulations, *J. Microelectromech. Syst.*, 2002, 11(5), 544-555.

14. **Leo-Wang Ch.**, Bin-Zw Y. y Mei-Lin W., Synthesis and Kinetics of Microgel in Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide, *Prog. Org. Coat* , 1997, 31, 393-399.

15. **Peppas N. A.**, Huang Y., Torres Lugo M., Physicochemical Foundations and Structural Desing of Hydrogels in Medicine and Biology, *Anu. Rev. Biomed. Eng.*, 2000, 2, 9-29.

16. **Kytai T.**, and Jennifer L. West, Photopolymerizable Hydrogels for Tissue Engineering Applications, *Biom.*, 2002, 23, 4307–4314.

17. **Jongseong Kim**, Michael J Serpe and L. Andrew Lyon, Hydrogel Microparticles as Dynamically Tunable Microlenses, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004 , 126, 9512-9513.

18. **Dong** H. C., Sang J. O., Si Young B. And Kwang Y. O., Effect of Photopolymerization on the Rate of Photocrosslink in Chalcone-based Oligomeric Compounds, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2001, 22, 1207-1212.
19. **Meral** A., Nergis A., Yusuf Y., Steffen J. and Nicholas J., Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone Thioacetic Acid as One-Component Type II Photoinitiator, *Macromol.*, 2005, 38, 4133-4138.
20. **Jang**, Bor Z., *Advanced Polymer Composites*, Materials Park: ASM International, 2nd Edition U.S.A, 1994.
21. **Feast** W.J., Munro H.S. and Richards R.W., *Polymer Surfaces and Interfaces*, John Wiley & Sons, 1993.
22. **Bidyut** K. Paul and Satya P. Moulik, Uses and Applications of Microemulsions, *Curent Sci.*, 2001, 8, 990-1001.
23. **Hanan** M. El-Laithy, Preparation and Physicochemical Characterization of Dioctyl Sodium Sulfocinate Microemulsion for Oral Drug Delivery, *AAPS Pharm. Sc.i Tech.*, 2003, 4, 1-10.
24. **Jeffrey** M. Sharp and Richard B. Dickinson, Direct Evaluation of DLVO Theory for Predicting Long-Range Forces between a Yeast Cell and a Surface Sharp, J. M.; Dickinson, R. B. *Langmuir*, 2005; 21(18); 8198-8203.
25. **Ching-Ju** Chin, Sotira Yiacoumi, and Costas Tsouris, Probing DLVO Forces Using Interparticle Magnetic Forces: Transition from Secondary-Minimum to Primary-Minimum Aggregation, *Langmuir*, 2001, 17 (20), 6065 -6071.

-
-
26. **Vivek** Jain and Avery H. Demond, Conductivity Reduction Due to Emulsification during Surfactant Enhanced-Aquifer Remediation. 2. Formation of Emulsion in Situ, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (24), 5434 -5440.
 27. **Ambrosone** L. and Ceglie A., Emulsions: A Time-Saving Evaluation of the Droplets' Polydispersity and of the Dispersed Phase Self-Diffusion Coefficient, *Langmuir*, 1999, 15 (20), 6775 -6780.
 28. **Goubault** C., Pays K., Olea D., Gorria P., Shear Rupturing of Complex Fluids: Application to the Preparation of Quasi-Monodisperse Water-in-Oil-in-Water Double Emulsions, *Langmuir*, 2001, 17 (17), 5184 -5188.
 29. **Noushine** S., Daniel B., and Jacques M. Dynamics of Spontaneous Emulsification for Fabrication of Oil in Water Emulsions, *Langmuir*; 2000; 16(25); 9703-9708.
 30. **Randy** P. Washington and Oliver Steinbock, Frontal Polymerization Synthesis of Temperature-Sensitive Hydrogels, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123 (32), 7933 -7934.
 31. **Bajpai** A. K., Shrivastava, Swelling Kinetics of a Hydrogel of Poly(ethylene glycol) and Poly(acrylamide-co-styrene), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 85, 1419-1428.
 32. **Anna** Zanina and Tatiana Budtova, Hydrogel under Shear: A Rheo-optical Study of the Particle Deformation and Solvent Release, *Macromol.*, 2002, 35 (5), 1973 -1975.
 33. **Seda** K., Pérez-Luna V., and Fouad Teymour, Photopolymerization of Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate on Eosin-Functionalized Surfaces, *Langmuir* 2004, 20, 8652-8658.
 34. **Ghosh** Pk1, Umrethia MI, Majithiya Rj and Murthy Rsr, Preparation and Physicochemical Characterisation of Caprylocapryl Macrogol -8- Glycerides Microemulsion for Oral Drug Delivery, *Ars Pharm* 2004; 45 (3): 353-372.

-
-
35. **Tatsuya** Y. and Masao D., The Stress Diffusion Coupling in the Swelling Dynamics of Cylindrical Gels, *J. Chem. Phys.*, 2005, 122, 084703-1 - 084703-6.

 36. **Sibel** Duran., Dilek Solpan and Olgun Guven, Synthesis and Characterization of Acrylamide-Acrylic Acid Hydrogels and Adsorption of some Textile Dyes, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res.*, 1999, 151, 196-199.

 37. **Umendra** Dayal , Sanjay K. Mehta, Manjeet S. Choudhary and Ramesh C. Jain, Synthesis of Acrylic Superabsorbent, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 3, 507-525.

 38. **Cussler** E. L., Difusion Mass Transfer in Fluid Systems, 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1997.

 39. **Luv** Armanet and David Hunkeler, Manifestation of Polyacrylamide Inverse-Emulsion Inestabilities Through Oscillatory Shear, *Langmuir*, 2003, 19, 7164-7172.

 40. **Mads** Kreilgaard, Influence of Microemulsions on Cutaneous Drug Delivery, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 2002, 1 S77-S98.

 41. **Shuping** Jin, Mingzhu Liu, Fen Zhang, Shilan Chen and Aizhen Niu, Synthesis and Characterization of pH-Sensitivity semi-IPN Hydrogel based on Hydrogen bond Between Poly(*N*-vinylpyrrolidone) and Poly(acrylic acid), *Polym.*, 2006, 47(5), 1526-1532.

 42. **Melina** K. Krušić and Jovanka F., Copolymer Hydrogels based on *N*-Isopropylacrylamide and Itaconic Acid, *Polym.*, 1(47), 2006, 148-155.

 43. **Belma** Isik, Swelling Behavior of Acrylamide-2-Hydroxyethyl Methacrylate Hydrogels, *Turk J Chem*, 2000, 24, 147-156.

-
-
44. **Zhenbin** Chen, Mingzhu Liu and Songmei M., Synthesis and Modification of Salt-Resistant Superabsorbent Polymers, *Reac. and Func. Pol.*, 2005, 1(62), 85-92.
45. **Caihua** Ni and Xiao-Xia Zhu, Synthesis and Swelling Behavior of Thermosensitive Hydrogels Based on *N*-substituted Acrylamides and Sodium Acrylate, *Eur. Polym. J.*, 2004, 6(40) 2004, 1075-1080.
46. **Omidian** H., Hashemi S. A., Sammes P. G. and Meldrum I. G., Modified Acrylic-based Superabsorbent Polymers. Effect of Temperature and Initiator Concentration, *Polym.*, 1998, 39(15), 3459-3466.
47. **Tuncer** Caykara, Simin Kiper and Gökhan Demirel, Thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels: Synthesis, Swelling and Interaction with Ionic Surfactants, *Eur. Polym. J.*, 2006, 2(42), 348-355.
48. **Melissa** J. Mahoney and Kristi S. Anseth, Three-dimensional Growth and Function of neural Tissue in Degradable Polyethylene Glycol Hydrogels, *Biomat.*, 2006, 10(27), 2265-2274.
49. **Megan** S. Lord, Martina H. Stenzel, Anne Simmons and Bruce K. Milthorpe The Effect of Charged Groups on Protein Interactions with Poly(HEMA) Hydrogels *Biomat.*, 2006 27(4), 567-575.
50. **Fogler** H. Scott, Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd ed. Upper Saddle river, N. J.: Prentice Hall, 1999, Chap 7.
51. **Yu-Yang** Liu, Xiao-Dong Fan, Bo-Rong Wei and Le Sun, pH-Responsive Amphiphilic Hydrogel Networks with IPN Structure: A Strategy for Controlled Drug Release, *Int. J. of Pharm.*, 2006, 1-2(308), 205-209.

-
-
52. **Marcos R.** Guilherme, Adriano V. Reis, and Edvani C. Muniz, Synthesis of a Novel Superabsorbent Hydrogel by Copolymerization of Acrylamide and Cashew Gum Modified with Glycidyl Methacrylate, *Carbohydrate Polymers*, 2005, 4(61), 464-471.
53. **Dimitri R.** Kioussis and Peter Kofinas, Characterization of Anion Diffusion in Polymer Hydrogels Used for Wastewater Remediation, 2005, *Polym.*, 22(46), 9342-9347.
54. **Jack T.** Trevors and Gerald H. Pollack, Hypothesis: the Origin of Life in a Hydrogel Environment, *Prog. in Bioph. and Mol. Biol.*, 2005, 1(89), 1-8.
55. **Wang X. L.**, Du F. G., Meng Y. Z. and Li R., Novel in Situ Crosslinking Reaction of Ethylene-Vinyl alcohol Copolymers by Propylene Carbonate, *Materials Letters*, 2006, 4(60), 509-513.
56. **Sean** Brahim, Dyer Narinesingh and Anthony Guiseppi-Elie, Bio-smart Hydrogels: Co-joined Molecular Recognition and Signal Transduction in Biosensor Fabrication and Drug Delivery, *Biosensors and Bioelectronics*, 2002, 11(17), 973-981.
57. **Bird R. B.**, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, Transport Phenomena. New York: Wiley, 1960 Chaps. 16 and 17.
58. **Arup** Nandi, D. V. Khakhar and Anurag Mehra, Coalescence in Surfactant-Stabilized Emulsions Subjected to Shear Flow, *Langmuir*, 2001, 17, 2647-2655.
59. **Salager J.L.**, Moreno N., Anton R. E., Marfisi S., Apparent Equilibration Time Required for a Surfactant-Oil-Water System to Emulsify into the Morphology Imposed by the Physico-Chemical Formulation, *Langmuir*, 2002, 18 (3) 607-611.
60. **Lui Z. B.**, A Study of Inverse Dispersion Polymerization of Acrylic Acid Using Water Soluble Redox Initiators, *J Appl Polym Sci.*, 1997, 66, 2191-2202.

61. **Doo-Woon** Lim, Kyong-Geun, Kee-Jong Yoon, Synthesis of Acrylic Acid-Based Superabsorbent Interpenetrated with Sodium PVA Sulfate Using Inverse-Emulsion Polymerization, *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, 579, 586.
62. **Hossein** Omidian, Jose G. Rocca and Kinam Park, Advances in Superporous Hydrogels, *J. of Contr. Relea.*, 2005, 1(102), 3-12.
63. R. **Sánchez-Orozco**, S. R. Vásquez-García, N. Flores-Ramírez, Nano y Micropartículas de Hidrogel Superabsorbentes a Base de AAm, AS y MC: Síntesis, Estudio de Comportamiento y Caracterización, *Memorias XVII Encuentro Nacional de La Sociedad Mexicana de Polímeros*, Noviembre 2004, Chihuahua.

Referencias electrónicas:

www.sepiensa.org.mx

www.hidrogel.com.mx

www.appliedhydrogel.com

<http://www.phcmexico.com.mx/pdfs/agentes/terrasorb.pdf>

www.gardeners.com

www2.sag.gob.cl/Recursos-Naturales

pymes.economista.com.mx/

APENDICE

La presente investigación originó diversos artículos y la divulgación en foros nacionales e internacionales, entre los cuales destacan los siguientes:

- *2º Lugar obtenido en el 1er Festival Juvenil de Ciencia y Tecnología 20006 en la categoría de Ciencia y Tecnologías del medio Ambiente.*
- VI Taller Nacional de Física y Ciencia de Materiales para Estudiantes de Posgrado, 2003, Puebla, Pue.
- XXV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química AMIDIQ, 2004, Acapulco Gro.
- XVII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, 2004, Chihuahua.
- 1^{er} Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales, 2004, Morelia Mich.
- V Coloquio Nacional de Investigación en Ingeniería Química, 2004, Orizaba Ver.
- V Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química, 2004, La Habana, Cuba.
- XXVII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química AMIDIQ, 2006, Ixtapa Gro.
- XXVII Congreso Latinoamericano de Química VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química, 2006, La Habana, Cuba (Aceptado).
- 2º Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales, 2005, Morelia Mich.

- XXVIII Congreso Latinoamericano de Química VII Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química, 2006, La Habana, Cuba.