

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



Síntesis de nuevos hidrogeles pH- y termo- sensitivos a base de N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida y macromonomero de 2-oxazolina

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA

AUTOR

Fátima Amanda Santillán Espinoza

ASESOR:

Juan Carlos Rueda Sánchez

San Miguel, 2019

RESUMEN

La presente tesis trata de la síntesis y caracterización de hidrogeles sensibles a la temperatura y al grado de acidez (pH) a partir de la polimerización radicalar, iniciada por el persulfato de potasio, de N,N-dimetilacrilamida (DMAA), N-isopropilacrilamida (NIPAAm) y un macromonómero de 2-oxazolina (MK-17). Se estudió también la aplicación de los materiales elaborados en la adsorción del colorante azul de metileno.

Estos hidrogeles se sintetizaron basándose en el fenómeno de autogelación que presenta el monómero N,N-dimetilacrilamida en presencia de iniciadores radicalarios tipo redox, como el persulfato de potasio. Con este método se obtuvieron materiales más rígidos que un hidrogel convencional como consecuencia de un entrecruzamiento más homogéneo del material.

La caracterización estructural de los hidrogeles fue realizada mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN-MAS}$) y espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR). Mediante estas técnicas fue posible corroborar la incorporación de los diferentes tipos de monómeros en la estructura del hidrogel.

La presencia de poliNIPAAm y del macromonómero MK-17 en el hidrogel, posibilitó la sensibilidad de los hidrogeles a la temperatura y al pH, respectivamente. La sensibilidad a estos parámetros fue expresada macroscópicamente como una contracción o expansión del volumen del hidrogel por cambios de temperatura y de pH. A mayor contenido de NIPAAm el hidrogel presentó mayor sensibilidad a la temperatura y a mayor contenido de macromonómero se incrementó también la sensibilidad al pH.

Los hidrogeles fueron estables térmicamente hasta los 350 °C aproximadamente, temperatura donde empieza a degradarse. Esta estabilidad térmica fue evaluada mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Los hidrogeles del tipo DMAA – MK-17 fueron utilizados como material adsorbente del azul de metileno en un medio acuoso. Se evaluó la influencia de factores, tales como, la concentración inicial de azul de metileno, la masa del hidrogel, el pH y el tiempo de contacto entre el hidrogel y el pigmento. Se obtuvo como resultado que la adsorción se regía bajo el modelo de Freundlich y con una cinética de pseudo-segundo orden.

Palabras Clave: hidrogel, macromonómero de 2-oxazolina, sensibilidad a la temperatura, adsorción, azul de metileno.

ABSTRACT

This thesis is about the synthesis and characterization of a new type of hydrogels sensitive to temperature and the degree of acidity (pH) from radical polymerization, initiated by potassium persulfate, of N,N-dimethylacrylamide (DMAA), N-isopropylacrylamide (NIPAAm) and 2-Oxazoline macromonomer (MK-17). It was also studied the application of synthesized materials in the adsorption of methylene blue dye.

These hydrogels were synthesized based on the phenomenon of self-crosslinking that presents the monomer N,N-dimethylacrylamide in presence of redox type radical initiators such as potassium persulfate. With this method, materials more rigid than conventional hydrogels were obtained as a consequence of a more homogeneous crosslinking of the material.

Structural characterization was performed by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR-MAS}$) and infrared spectroscopy (FTIR-ATR). With these techniques, it was possible to corroborate the incorporation of different type of monomers in hydrogel structure.

The presence of poliNIPAAm and macromonomer enabled the pH and temperature sensitivity of hydrogels, respectively. The sensitivity to those parameters was macroscopically expressed as a contraction or expansion of hydrogel volume due to the variation of temperature and pH. With a higher content of NIPAAm, the hydrogel showed greater sensitivity to temperature and with a higher content of macromonomer, the pH sensitivity of the hydrogel increased.

Hydrogels were thermally stable until to approximately 350 °C, temperature where it begins to degrade. This thermal stability was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA).

Hydrogels of DMAA – MK-17 were used as adsorbent materials for the adsorption of methylene blue in aqueous medium. The influence of factors such as initial concentration of dye, hydrogel mass, pH and contact time between hydrogel and dye were evaluated. It was obtained that the adsorption process fit with Freundlich model and with a pseudo-second order kinetic.

Keywords: Hydrogel, 2-oxazoline macromonomer, temperature sensitivity, adsorption.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Dios quien bendice mi caminar. Agradezco a mi abuela Amanda, quien desde pequeña me inculcó buenos valores y me ayudó a forjar mis conocimientos básicos, a mi mamá Amanda y a mi hermano Fernando, quienes me apoyan constantemente y son mi mayor fuente de motivación.

Agradezco al CONCYTEC por la subvención otorgada al convenio 231-2015-FONDECYT, que financió de forma integral mis estudios de maestría en la Pontificia Universidad Católica del Perú.

Agradezco a la Pontificia Universidad Católica del Perú por el financiamiento del proyecto DGI-CAP 2017-ID-504 que hizo posible la obtención de materiales utilizados en la realización de este trabajo.

Deseo agradecer profundamente al Dr. Juan Carlos Rueda Sánchez, mi asesor, cuyos conocimientos, disciplina, forma de trabajar y orientaciones han hecho posible la realización de esta investigación.

Un especial agradecimiento al Dr. Hartmut Komber por su apoyo en la caracterización de los hidrogeles sintetizados mediante la técnica de resonancia magnética nuclear. Al Dr. Mikhael Malanin por el apoyo en la obtención de espectros infrarrojo de los mismos y al Dr. Roland Vogel por su colaboración en el análisis mecánico dinámico de compresión. Todos ellos pertenecientes al Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros (IPF) de Dresden, Alemania.

Agradezco también al Laboratorio de Materiales de la Sección de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú por el apoyo en la caracterización de hidrogeles mediante análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía FTIR.

Finalmente agradezco a los profesores y compañeros de estudio de la maestría y amigos de mi entorno más íntimo que me motivan a seguir avanzando.

ÍNDICE

Resumen	2
Abstract	3
Agradecimientos	4
Índice	5
Índice de Esquemas	9
Índice de Tablas	10
Índice de Figuras	13
Índice de Anexos	16
Abreviaturas	17
1. INTRODUCCIÓN	18
2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	19
3. OBJETIVOS	20
3.1 Objetivo general.....	20
3.2 Objetivos específicos	20
4. HIPÓTESIS	21
5. MARCO TEÓRICO	21
5.1 Hidrogeles inteligentes.....	21
5.1.1 Hidrogeles sensibles a la temperatura	21
5.1.2 Hidrogeles sensibles al pH.....	22
5.2 N,N-dimetilacrilamida	23
5.2.1 Aspectos Generales.....	23
5.2.2 Autogelación de la N,N-dimetilacrilamida	23
5.2.3 Síntesis de hidrogeles	26
5.3 N-isopropilacrilamida	26
5.3.1 Aspectos Generales.....	26
5.3.2 Fenómeno de transición conformacional (LCST).....	27
5.3.3 Síntesis de poliN-isopropilacrilamida.....	28
5.3.3.1 Iniciación por radicales libres en soluciones orgánicas	29
5.3.3.2 Iniciación redox en medio acuoso	29
5.3.4 Síntesis de hidrogeles	30
5.4 Macromonómeros.....	31
5.4.1 Aspectos Generales.....	31

5.4.2 Métodos de síntesis	32
5.4.2.1 Polimerización aniónica	32
5.4.2.2 Polimerización catiónica.....	33
5.4.2.3 Polimerización radicalaria	35
5.5 Polímeros de 2-oxazolin s	36
5.5.1 Mecanismo covalente	38
5.5.2 Mecanismo iónico	38
5.6 Copolimerizaciones	39
5.6.1 Copolimerización N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida	39
5.6.2 Copolimerización N,N-dimetilacrilamida – Acrilato de sodio	40
5.6.3 Copolimerización N-isopropilacrilamida – Macromonómero de 2-oxazolina	41
5.7 Azul de metileno	41
5.7.1 Aspectos Generales.....	41
5.7.2 Remoción con hidrogeles.....	42
6. PARTE EXPERIMENTAL	45
6.1 Equipos	45
6.2 Reactivos	48
6.3 Procedimientos Experimentales	52
6.3.1 Síntesis y caracterización del macromonómero de 2-oxazolina	52
6.3.2 Purificación del monómero N-isopropilacrilamida	53
6.3.3 Síntesis de hidrogeles.....	53
6.3.3.1 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida – Macromonómero de 2-oxazolina	53
6.3.3.2 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida.....	54
6.3.3.3 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida – Acrilato de sodio	54
6.3.3.4 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – Macromonómero de 2-oxazolina	54
6.3.3.5 Hidrólisis de hidrogeles	54
6.3.4 Caracterización de hidrogeles	55
6.3.4.1 Rendimiento	55
6.3.4.2 Grado de absorción de agua.....	55
6.3.4.3 Sensibilidad al pH	56
6.3.4.4 Sensibilidad a la temperatura.....	56
6.3.4.5 Espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	57
6.3.4.6 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (¹ H-RMN y	

¹ H-RMN-MAS)	57
6.3.4.7 Análisis mecánico dinámico de compresión	58
6.3.4.8 Análisis termogravimétrico	58
6.3.4.9 Pruebas de cinética de absorción y desorción de agua.....	58
6.3.4.9.1 Velocidad de absorción de agua	58
6.3.4.9.2 Velocidad de desorción de agua	59
6.3.5 Pruebas de adsorción del colorante azul de metileno con los hidrogeles	60
6.3.5.1 Determinación del espectro visible del colorante azul de metileno	60
6.3.5.2 Curva de calibración del colorante azul de metileno.....	60
6.3.5.3 Pruebas de adsorción del colorante azul de metileno.....	60
6.3.5.3.1 Determinación de la adsorción del colorante azul de metileno usando el hidrogel hinchado en agua	60
6.3.5.3.2 Influencia del pH en el proceso de adsorción del colorante azul de metileno	61
6.3.5.4 Prueba de desorción	62
6.3.5.5 Cinética de adsorción.....	62
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
7.1 Síntesis y caracterización del macromonómero de 2-oxazolina	63
7.2 Síntesis de hidrogeles	68
7.2.1 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida – Acrilato de sodio....	68
7.2.2 Mecanismo de formación de hidrogeles	71
7.2.3 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida - N-isopropilacrilamida	74
7.2.4 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida – Macromonómero de 2-oxazolina	77
7.2.5 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – Macromonómero de 2-oxazolina	79
7.2.6 Hidrólisis de hidrogeles	82
7.3 Caracterización de hidrogeles	84
7.3.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (¹ H-RMN-MAS)	84
7.3.2 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR).....	95
7.3.3 Cinética de absorción y desorción de agua.....	102
7.3.3.1 Cinética de absorción de agua.....	102
7.3.3.2 Cinética de desorción de agua.....	104
7.3.4 Sensibilidad a la temperatura.....	107
7.3.5 Sensibilidad al pH	117
7.3.6 Análisis mecánico dinámico de compresión (AMC).....	124

7.3.7 Análisis termogravimétrico (TGA)	131
7.3.8 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).....	134
7.4 Adsorción del colorante azul de metileno.....	135
7.4.1 Determinación del espectro visible del colorante azul de metileno	136
7.4.2 Curva de calibración de colorante azul de metileno	137
7.4.3 Pruebas de adsorción de colorante azul de metileno	138
8. CONCLUSIONES.....	152
9. RECOMENDACIONES A FUTURO.....	154
10. BIBLIOGRAFÍA.....	155
11. ANEXOS	160



ÍNDICE DE ESQUEMAS

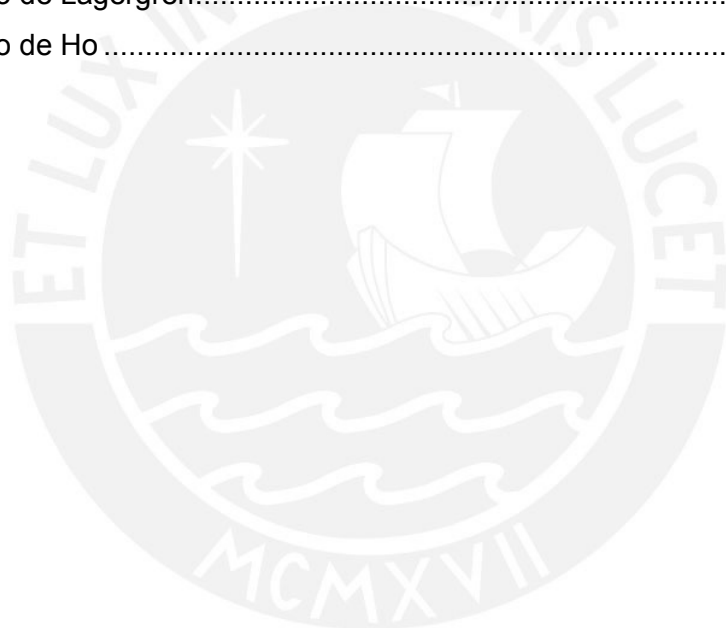
Esquema 1. Mecanismo del proceso de autogelación de la N,N-dimetilacrilamida.....	25
Esquema 2. Representación de los métodos del iniciador y del terminador	32
Esquema 3. Representación de los métodos de polimerización catiónica	33
Esquema 4. Mecanismos S_N1 y S_N2 de CROP	34
Esquema 5. Mecanismo CROP utilizando monómeros de 2-oxazolinas.....	35
Esquema 6. Polimerización de 2-oxazolinas	37
Esquema 7. Orden de nucleofilicidad de monómeros y contraiones involucrados en la polimerización de 2-oxazolinas	37
Esquema 8. Mecanismo covalente de la polimerización de 2-oxazolinas	38
Esquema 9. Mecanismo iónico de la polimerización de 2-oxazolinas	39
Esquema 10. Mecanismo de la síntesis del macromonómero de 2-oxazolina	64
Esquema 11. Síntesis de hidrogeles de DMAA – NIPAAm – NaAAc.....	69
Esquema 12. Reacción de iniciación en el mecanismo de formación de los hidrogeles .	72
Esquema 13. Propagación y formación de los hidrogeles	74
Esquema 14. Síntesis de hidrogeles de DMAA – NIPAAm.....	75
Esquema 15. Síntesis de hidrogeles de DMAA – NIPAAm – MK-17	77
Esquema 16. Síntesis de hidrogeles de DMAA – MK-17	79
Esquema 17. Hidrólisis de hidrogeles	83
Esquema 18. Formación de puentes de H en medio ácido	117
Esquema 19. Reacción en medio básico	117
Esquema 20. Representación de la interacción de los hidrogeles DMAA – MK-17 y el colorante azul de metileno	141
Esquema 21. Mecanismo de desorción del colorante azul de metileno	149

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Sistemas utilizados para obtener PNIPAAm en solución orgánica	29
Tabla 2. Sistemas utilizados para obtener PNIPAAm mediante polimerización redox.....	30
Tabla 3. Sistemas utilizados para obtener hidrogeles de poliN-isopropilacrilamida	30
Tabla 4. Iniciadores utilizados en el método del iniciador (polimerización aniónica).....	33
Tabla 5. Agentes de transferencia utilizados en la síntesis de macromonómeros.....	36
Tabla 6. Técnicas convencionales utilizadas en la remoción de colorantes	43
Tabla 7. Síntesis de los hidrogeles de DMAA-NIPAAm-NaAAc	70
Tabla 8. Síntesis de los hidrogeles de DMAA-NIPAAm	76
Tabla 9. Síntesis de los hidrogeles de DMAA- NIPAAm- MK-17	78
Tabla 10. Síntesis de los hidrogeles de DMAA- MK-17 (Parte I).....	81
Tabla 11. Síntesis de los hidrogeles de DMAA- MK-17 (Parte II).....	82
Tabla 12. Contenido de NIPAAm y DMAA en los hidrogeles HGF-8, -9, -10, -11 y -12.....	85
Tabla 13. Contenido de NIPAAm, DMAA y MK-17 en los hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32	87
Tabla 14. Contenido de NIPAAm, DMAA y MK-17 en los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H.....	88
Tabla 15. Contenido de DMAA y MK-17 en los hidrogeles HGF-49, -50, -51, -52 y -53	90
Tabla 16. Contenido de DMAA y MK-17 en los hidrogeles HGF-49H, -50H, -51H, -52H y -53H.....	93
Tabla 17. Porcentajes de masa residual obtenidos del análisis TGA de los hidrogeles ..	134
Tabla 18. Absorbancias de las soluciones de azul de metileno a $\lambda_{max}= 664 \text{ nm}$	137
Tabla 19. Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 50,60 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_{\text{agua}}= 5,74$).....	139
Tabla 20. Valores de K_f y n obtenidos de la linearización de isotermas bajo el modelo de Freundlich.....	147
Tabla 21. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias utilizadas en el presente trabajo de tesis	160
Tabla 22. Volúmenes de solución de NaOH 0,1 N empleados en la hidrólisis de los hidrogeles	174
Tabla 23. Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -11	176
Tabla 24. Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H	176
Tabla 25. Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-50H, -51H y -52H	177
Tabla 26. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-8, 9, 10 y 12	178

Tabla 27. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-12 y -13.....	178
Tabla 28. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32.....	179
Tabla 29. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H	179
Tabla 30. Análisis termogravimétrico de los hidrogeles HGF-10, -32H, -48 y -52H.....	194
Tabla 31. Cinética de absorción de agua de los hidrogeles HGF-8, -10, -12, -30H y -32H	195
Tabla 32. Cinética de absorción de agua de los hidrogeles HGF-8, -10, -12, -30H y -32H	197
Tabla 33. Absorbancias obtenidas en la prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 50,60$ mg/L).....	199
Tabla 34. Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 50,40$ mg/L).....	200
Tabla 35. Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 15,80$ mg/L).....	201
Tabla 36. Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 35,70$ mg/L).....	202
Tabla 37. Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 54,50$ mg/L).....	202
Tabla 38. Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 79,50$ mg/L).....	203
Tabla 39. Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 96,10$ mg/L).....	203
Tabla 40. Absorbancias obtenidas para la prueba de influencia de pH en la adsorción de azul de metileno ($C_i = 45,40$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL).....	204
Tabla 41. Absorbancias obtenidas para la prueba de cinética de adsorción de azul de metileno ($V_{sol} = 0,01$ L).....	204
Tabla 42. Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 50,40$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL, $pH_{agua} = 5,74$).....	206
Tabla 43. Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 15,80$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL, $pH_{agua} = 5,74$).....	207
Tabla 44. Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 35,70$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL, $pH_{agua} = 5,74$).....	207
Tabla 45. Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 54,50$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL,	

pH _{agua} = 5,74)	208
Tabla 46. Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 79,50$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL, pH _{agua} = 5,74)	208
Tabla 47. Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 96,10$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL, pH _{agua} = 5,74)	209
Tabla 48. Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 45,40$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL, pH _{agua} = 5,74)	209
Tabla 49. Prueba de cinética de adsorción de azul de metileno utilizando el hidrogel HGF-52H ($V_{sol} = 0,01$ L)	210
Tabla 50. Modelo de Langmuir	211
Tabla 51. Modelo de Freundlich	211
Tabla 52. Modelo de Lagergren	213
Tabla 53. Modelo de Ho	213

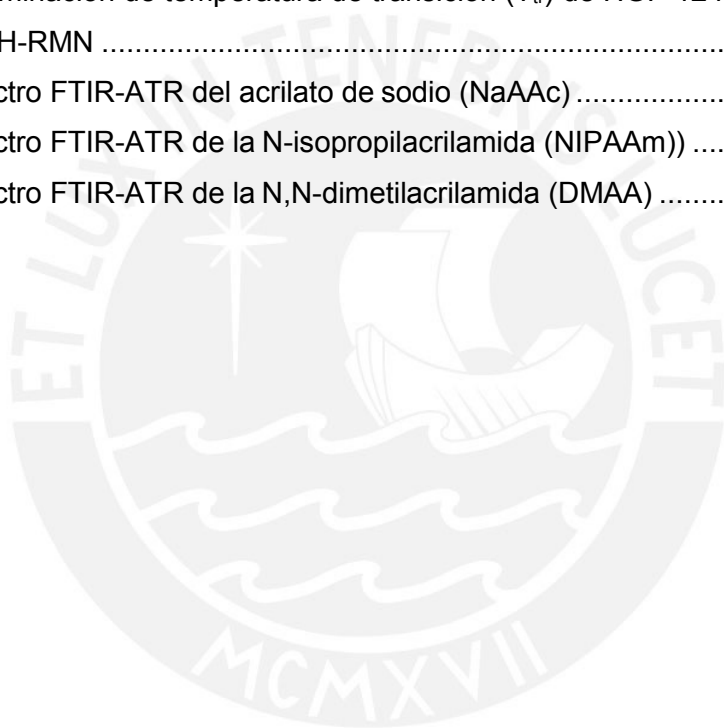


ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del monómero N,N-Dimetilacrilamida	23
Figura 2. Estructura del monómero N-isopropilacrilamida	27
Figura 3. Fenómeno LCST de la poliN-isopropilacrilamida	28
Figura 4. Fenómeno LCST de la poliN-isopropilacrilamida a nivel macroscópico	28
Figura 5. Estructuras de macromonómeros, donde P es el grupo polimerizable y F el grupo funcional con actividad específica	31
Figura 6. Copolímero de N,N-dimetilacrilamida - Acrilato de sodio	41
Figura 7. Estructura del azul de metileno	42
Figura 8. Azul de metileno en polvo	42
Figura 9. Espectro ¹ H-RMN-MAS del macromonómero de 2-oxazolina (MK-17)	67
Figura 10. Espectro ¹ H-RMN-MAS de los hidrogeles HGF-8, 9, 10, 11 y 12	85
Figura 11. Espectro ¹ H-RMN-MAS de los hidrogeles HGF-29, 30, 31 y 32	87
Figura 12. Espectro ¹ H-RMN-MAS de los hidrogeles HGF-29H, 30H, 31H y 32H	89
Figura 13. Espectro ¹ H-RMN-MAS del hidrogel HGF-48	91
Figura 14. Espectro ¹ H-RMN-MAS de los hidrogeles HGF-49, 50, 51, 52 y 53	92
Figura 15. Espectro ¹ H-RMN-MAS de los hidrogeles HGF-49H, 50H, 51H, 52H y 53H	94
Figura 16. Espectro ¹ H-RMN-MAS comparativo de los hidrogeles HGF-53 y -53H	95
Figura 17. Espectros FTIR-ATR del macromonómero de 2-oxazolina (MK-17)	96
Figura 18. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles HGF-10 y 12	97
Figura 19. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles HGF-32 y 32H	99
Figura 20. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles HGF-10 y 32H	100
Figura 21. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles HGF-48 y 52H	102
Figura 22. Cinética de absorción de agua para los hidrogeles HGF-8, 10 y 12	103
Figura 23. Cinética de absorción de agua para los hidrogeles HGF-30H y 32H	104
Figura 24. Cinética de desorción de agua de los hidrogeles HGF-8, 10 y 12	105
Figura 25. Cinética de desorción de agua de los hidrogeles HGF-30H y 32H	106
Figura 26. Cinética de desorción de agua de los hidrogeles HGF-10, 12 y 30H	107
Figura 27. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-8, 9, 10 y 12	110
Figura 28. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-12 y 13	112
Figura 29. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-29, 30, 31 y 32	114
Figura 30. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-29H, 30H, 31H y 32H	116

Figura 31. Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -11.....	119
Figura 32. Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H, -32H	121
Figura 33. Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-50H, -51H y -52H	123
Figura 34. Propiedades mecánicas de los hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -11	125
Figura 35. Propiedades mecánicas del hidrogel HGF-12	126
Figura 36. Propiedades mecánicas de los hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32	128
Figura 37. Propiedades mecánicas de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H	130
Figura 38. Análisis TGA de los diferentes hidrogeles sintetizados.....	132
Figura 39. Curva DTG correspondiente al hidrogel HGF-10.....	133
Figura 40. Micrográficas SEM de los hidrogeles HGF-12, 32H, 48 y 52H	135
Figura 41. Espectro UV/Vis de la solución de azul de metileno (2 mg de colorante en 50 mL de agua ultrapura).....	136
Figura 42. Ploteó de Absorbancia versus Concentración del colorante azul de metileno a $\lambda = 664$ nm (curva de calibración)	138
Figura 43. Hidrogel sin colorante e hidrogeles HGF-53 y HGF-53H con colorante azul de metileno	142
Figura 44. Adsorción de solución de colorante de azul de metileno de concentración 35,70 mg/L con serie de hidrogeles HGF-49H al -53H	143
Figura 45. Isotermas de sorción del colorante azul de metileno utilizando como materiales adsorbentes a los hidrogeles hidrolizados tipo DMAA – MK-17	144
Figura 46. Linearización de las isotermas de sorción del colorante azul de metileno según el modelo de Langmuir	145
Figura 47. Linearización de las isotermas bajo el modelo de Freundlich	146
Figura 48. Influencia del pH en la adsorción del colorante azul de metileno por el HGF-52H	148
Figura 49. Cinética de adsorción del colorante azul de metileno utilizando el hidrogel HGF-52 (trabajando en simultáneo con diferentes soluciones)	149
Figura 50. Linearización bajo el modelo de Lagergren de la prueba de cinética de adsorción	150
Figura 51. Linearización bajo el modelo de Ho de la prueba de cinética de adsorción ..	151
Figura 52. Espectro ^1H -RMN de la N-isopropilacrilamida (NIPAAm) en cloroformo deuterado a 25 °C.....	163
Figura 53. Espectro ^1H -RMN de la N,N-dimetilacrilamida (DMAA) en cloroformo deuterado a 25 °C.....	164

Figura 54. Espectro ^1H -RMN de la 2-Metil-2-oxazolina (MeOxa) en cloroformo deuterado a 25 °C.....	165
Figura 55. Espectro ^1H -RMN de la 2-éster-2-oxazolina (EsterOxa) en cloroformo deuterado a 25 °C.....	166
Figura 56. Espectro ^1H -RMN de poliN,N-dimetilacrilamida en agua deuterada a 25 °C	167
Figura 57. Espectro ^{13}C -RMN de poliN,N-dimetilacrilamida en agua deuterada a 25 °C	168
Figura 58. Espectros ^{13}C -RMN de HGF-53 comparado a poliN,N-dimetilacrilamida en agua deuterada a 25 °C	169
Figura 59. Espectros ^1H -RMN de HGF-12 a diferentes temperaturas (25-65 °C)	170
Figura 60. Determinación de temperatura de transición (T_{tr}) de HGF-12 mediante espectroscopía ^1H -RMN	171
Figura 61. Espectro FTIR-ATR del acrilato de sodio (NaAAc)	181
Figura 62. Espectro FTIR-ATR de la N-isopropilacrilamida (NIPAAm))	182
Figura 63. Espectro FTIR-ATR de la N,N-dimetilacrilamida (DMAA)	183



ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I. Reactivos utilizados.....	160
ANEXO II. Síntesis del macromonómero de 2-oxazolina	161
ANEXO III. Espectros ¹ H-RMN de los monómeros y polímeros utilizados y obtenidos en la presente tesis	163
ANEXO IV. Cálculo del grado de polimerización teórico y experimental del MK-17	172
ANEXO V. Hidrólisis de hidrogeles	174
ANEXO VI. Rendimiento y grado de absorción de agua de los hidrogeles sintetizados	175
ANEXO VII. Prueba de sensibilidad al pH.....	176
ANEXO VIII. Prueba de sensibilidad a la temperatura	178
ANEXO IX. Caracterización mediante espectroscopía infrarroja de los monómeros utilizados.....	181
ANEXO X. Integrales de los espectros ¹ H-RMN-MAS de los hidrogeles sintetizados.....	184
ANEXO XI. Análisis termogravimétrico de los hidrogeles sintetizados	194
ANEXO XII. Cinética de absorción y desorción de agua	195
ANEXO XIII. Preparación de solución patrón de colorante y diluciones utilizadas para la obtención de la curva de calibración del azul de metileno.....	198
ANEXO XIV. Cálculo de concentraciones de las soluciones de colorante en el proceso de adsorción de los hidrogeles	199
ANEXO XV. Modelos de Langmuir y Freundlich	211
ANEXO XVI. Modelos de Lagergren y Ho.....	213
ANEXO XVII. Fotografías de las diferentes etapas del desarrollo de la presente tesis ...	215

ABREVIATURAS

AIBN: 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) o azobisisobutironitrilo

AMC: Análisis mecánico dinámico de compresión

APS: Persulfato de amonio

BPO: Peróxido de benzoilo

CROP: Polimerización catiónica por apertura de anillo

DMAA: N,N-dimetilacrilamida

DMSO: Dimetilsulfóxido

FTIR-ATR: Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier con reflectancia total atenuada

¹H-RMN: Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón

KPS: Persulfato de potasio

LCST: Temperatura de transición conformacional

MeTsO: Tosilato de metilo

MK-17: Macromonómero de 2-oxazolina

NaAAc: Acrilato de sodio

NIPAAm: N-isopropilacrilamida

TEMED: Tetrametiletilendiamina

TGA: Análisis termogravimétrico

UV-Vis: Espectrometría Ultravioleta-visible

1. Introducción

Los hidrogeles son materiales capaces de absorber grandes cantidades de agua o fluidos polares en general, sin perder su forma. A pesar de que existe una amplia variedad de este tipo de polímeros, sobresale una clase de hidrogeles conocidos como hidrogeles inteligentes los cuales tienen una capacidad de respuesta a una variedad de estímulos externos tales como el pH y la temperatura (Ebara et al., 2014).

Los hidrogeles inteligentes pueden estar compuestos por uno o varios monómeros dependiendo de las propiedades que se les quiere atribuir. Los grupos funcionales de los monómeros y el grado de entrecruzamiento determinan las propiedades del hidrogel y por lo tanto su aplicabilidad. Por lo general, ocurre que con un solo monómero no se puede obtener dos propiedades en simultáneo como, por ejemplo, tener sensibilidad a algún parámetro y a la vez una consistencia mecánica adecuada por lo que es común emplear sistemas de copolimerización para obtener esto, como por ejemplo, hidrogeles de poliN-isopropilacrilamida (poliNIPAAm) copolimerizado con acrilamida, ácido acrílico (Kim & Healy, 2003), acrilato de sodio (Mohan et al., 2007) o N,N-dimetilacrilamida (Barker et al., 2003). Estos monómeros al ser hidrofílicos ocasionan mejoras en la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles de poliNIPAAm.

Durante los últimos años, los hidrogeles inteligentes vienen siendo estudiados para diversas aplicaciones biomédicas como liberación controlada de medicamentos, recubrimiento de heridas, elaboración de lentes de contacto, sustitución de tejidos blandos. Sin embargo, actualmente el estudio de este tipo de hidrogeles está siendo orientado también a su aplicación como agentes de remoción de contaminantes que no son fácilmente degradables como los metales pesados (mercurio, cadmio, plomo) y colorantes (catiónicos, aniónicos, azoicos, etc) (Panić et al., 2013).

2. Formulación del problema de investigación

El diseño de hidrogeles que involucre aprovechar el fenómeno de autoentrecruzamiento de la N,N-dimetilacrilamida y por lo tanto no utilizar agentes entrecruzantes convencionales, representaría el desarrollo de materiales más rentables a nivel económico.

Además, al utilizar uno de los monómeros implicados en la síntesis del hidrogel como agente entrecruzante se generarían redes poliméricas de un mayor grado de homogeneidad, con lo cual se tendría una evidente mejora en las propiedades mecánicas de los hidrogeles sin afectar otras propiedades como sensibilidad al pH (obtenida mediante copolimerización con MK-17), temperatura (obtenida mediante copolimerización con NIPAAm) o absorción de agua e incluso se podría llegar a tener materiales que muestren estas propiedades en simultáneo. Esto nos conduciría a la obtención de biomateriales con alto potencial de aplicación en medicina y medio ambiente.

En resumen, se plantea las siguientes preguntas de investigación:

¿Es factible la síntesis de hidrogeles en base a la copolimerización de N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida y macromonómero de 2-oxazolina sin el empleo de un agente entrecruzante convencional?

¿Cuál será el resultado de utilizar estos hidrogeles en el proceso de adsorción de azul de metileno?

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

- Sintetizar hidrogeles pH- y termo- sensitivos usando N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida y macromonómero de 2-oxazolina y aplicarlos en la adsorción de un pigmento catiónico como el azul de metileno.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar hidrogeles de DMAA y NIPAAm
- Sintetizar hidrogeles de DMAA, NIPAAm y Macromonómero
- Sintetizar hidrogeles de DMAA y Macromonómero
- Caracterizar estructuralmente los materiales de partida y los hidrogeles sintetizados mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN).
- Determinar el grado de absorción de agua y rendimiento de los hidrogeles sintetizados.
- Determinar la sensibilidad térmica y al pH de los hidrogeles sintetizados.
- Evaluar el uso de los hidrogeles en el proceso de adsorción del colorante azul de metileno a diferentes valores de pH, concentración de colorante y tiempos.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los hidrogeles sintetizados mediante análisis mecánico dinámico de compresión.
- Evaluar la estabilidad térmica de los hidrogeles mediante análisis termogravimétrico.

4. Hipótesis

- Es posible la obtención de hidrogeles con una reticulación homogénea y que presenten sensibilidad al pH y a la temperatura a partir de la polimerización radicalar de los monómeros N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida y el macromonómero de 2-oxazolina con el iniciador persulfato de potasio.
- Es posible la adsorción del pigmento azul de metileno, en medio acuoso, mediante los hidrogeles elaborados a partir de N,N-dimetilacrilamida y macromonómero de 2-oxazolina.

5. Marco Teórico

5.1 Hidrogeles inteligentes

Los hidrogeles son materiales tridimensionales que poseen una alta capacidad de absorción de agua pero mantienen su estabilidad dimensional por medio de entrecruzamientos químicos (uniones permanentes) o entrecruzamientos físicos (interacciones iónicas o hidrofóbicas) (Hennink & van Nostrum, 2012).

Por otra parte, se conoce como hidrogeles inteligentes a aquellos que tienen la capacidad de responder a estímulos produciendo cambios conformacionales reversibles en su estructura (Hoffman, 2012). Estos estímulos pueden ser físicos o químicos, los físicos son por ejemplo temperatura, campo eléctrico y/o magnético, presión, luz, sonido; mientras que los químicos son pH, composición del solvente y fuerza iónica. Debido a ello, este tipo de hidrogeles tienen un gran campo de aplicaciones, entre ellas: liberación controlada de medicamentos, desarrollo de actuadores (Asoh et al., 2008), inmovilización de enzimas, células (Dong & Hoffman, 1986) y sensores (Miyata et al., 2002), etc.

5.1.1 Hidrogeles sensibles a la temperatura

Estos materiales representan la clase de hidrogeles inteligentes más estudiados, ya que pueden tener aplicaciones en el campo de los biomateriales como, por

ejemplo, en la liberación controlada de fármacos.

Se caracterizan por mostrar un cambio conformacional con la variación de temperatura (Ebara et al., 2014), es decir pueden expandirse o contraerse de acuerdo a la variación de este parámetro.

Estos hidrogeles, llamados también termosensibles, se pueden clasificar como sistemas positivos cuando muestran la transición de fase a una temperatura crítica superior conocida como UCST (los hidrogeles se contraen cuando se enfrían por debajo de su UCST); y sistemas negativos, cuando muestran la transición de fase a una temperatura crítica inferior llamada LCST (los hidrogeles se contraen al calentarse por encima de su LCST).

Entre los ejemplos más destacados de este tipo de hidrogeles se encuentran los hidrogeles elaborados a base de poliN-isopropilacrilamida (Bae et al., 1991), los cuales cambian desde ser transparentes hasta una coloración opaca blanquecina a medida que se incrementa la temperatura.

5.1.2 Hidrogeles sensibles al pH

Los hidrogeles sensibles al pH están compuestos por cadenas principales poliméricas con grupos iónicos que pueden aceptar o donar protones en respuesta a un cambio de pH (Ebara et al., 2014), por ejemplo, ácidos acrílicos y aminas.

A medida que cambia el pH, el grado de ionización en este tipo de hidrogeles cambia drásticamente. Este cambio en la carga neta de los grupos ionizados provoca una abrupta transición de volumen. Por ejemplo, los grupos carboxilatos aceptan hidrógenos a un pH bajo, pero los intercambian por otros cationes a valores más altos de pH.

Existen dos tipos de hidrogeles sensibles al pH: aniónicos, como es el caso de los hidrogeles sintetizados con poli(ácidoacrílico) (PAAc) y catiónicos, como por ejemplo hidrogeles sintetizados con poli(N,N'-dietilaminoetilmetacrilato) (PDEAEM). Asimismo, el hinchamiento y respuesta al pH de algunos hidrogeles puede ser ajustado mediante el uso de comonómeros neutrales como el anhídrido maleico, metil metacrilato y 2-hidroxietil metacrilato, debido a que sus grupos proveen hidrofobicidad a las cadenas de polímero (hidrogel) y así generan una variación en

la sensibilidad al pH (Chilkoti et al., 2002).

Una de las primeras aplicaciones de los hidrogeles pH-sensitivos fue el diseño de sistemas de administración oral de fármacos debido a que la variación de pH es uno de los principales factores que caracteriza a las áreas del tracto gastrointestinal.

5.2 N,N-dimetilacrilamida

5.2.1 Aspectos Generales

La N,N-dimetilacrilamida, es uno de los derivados de la acrilamida más utilizados en la síntesis de hidrogeles (otro de ellos es la N-isopropilacrilamida). En su estructura (ver Figura 1), presenta un grupo amida y un grupo vinilo, es la presencia de este último grupo que la convierte en un monómero que frecuentemente participa en copolimerizaciones o síntesis de hidrogeles.

Este monómero es líquido, con un punto de ebullición de 171-172 °C y un punto de inflamación a 77 °C. Es soluble en agua, alcohol, acetona, benceno, tolueno e insoluble en n-hexano.

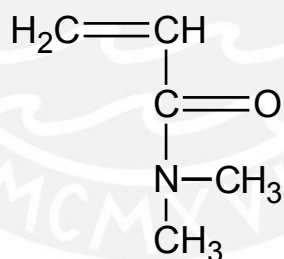


Figura 1. Estructura del monómero N,N-dimetilacrilamida

5.2.2 Autogelación de la N,N-dimetilacrilamida

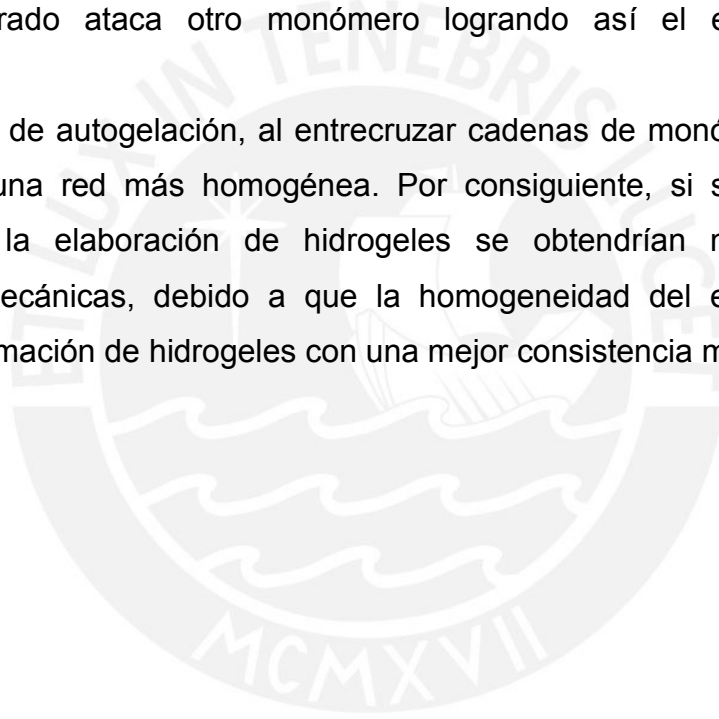
La propiedad de autogelación o llamada también *self-crosslinking* de la N,N-dimetilacrilamida es conocida desde 1965.

El estudio reportado por investigadores del Laboratorio de Investigación del Departamento de Agricultura en California (Needles & Whitfield, 1965) afirma que esta propiedad se manifiesta en presencia de iniciadores radicalarios del tipo redox. Como ejemplo, la investigación mostró que al utilizar iniciadores tipo

peroxodisulfato en el proceso de copolimerización de copolímeros que contenían N,N-dimetilacrilamida, ésta podía autogelarse mediante el mecanismo presentado en el Esquema 1.

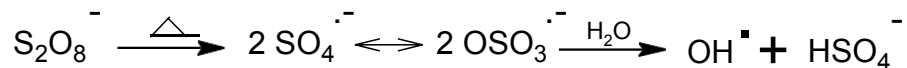
En el mecanismo, se tiene que al utilizar iniciadores del tipo peroxodisulfato en solución acuosa, éstos se descomponen liberando radicales hidroxilo ($-\text{OH}\cdot$) y/o radicales sulfato ($\text{SO}_4\cdot$) (Esquema 1a). Luego de ello, se produce el ataque de los radicales sulfato al doble enlace del monómero N,N-dimetilacrilamida (Esquema 1b) o el ataque de los radicales sulfato al sustituyente, en este caso un grupo metilo, generando un radical metileno (Esquema 1c). Finalmente el radical metileno generado ataca otro monómero logrando así el entrecruzamiento (Esquema 1d).

Esta propiedad de autogelación, al entrecruzar cadenas de monómero, genera la formación de una red más homogénea. Por consiguiente, si se aplicase esta propiedad en la elaboración de hidrogeles se obtendrían mejoras en sus propiedades mecánicas, debido a que la homogeneidad del entrecruzamiento permitiría la formación de hidrogeles con una mejor consistencia mecánica.

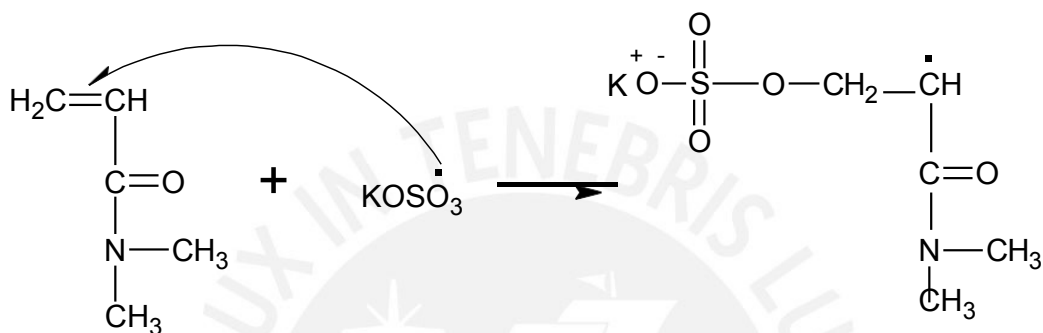


Esquema 1. Mecanismo del proceso de autogelación de la N,N-dimetilacrilamida

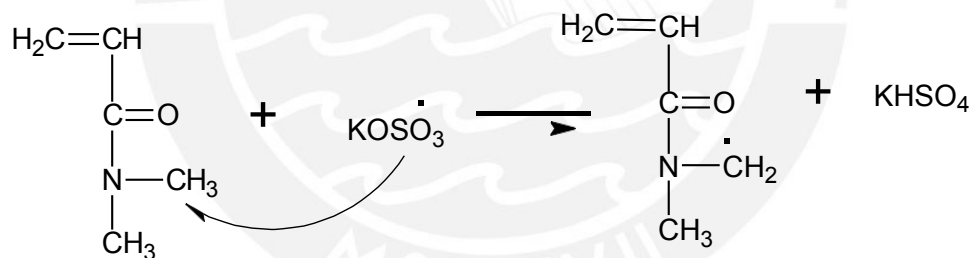
a. Descomposición del iniciador en solución acuosa



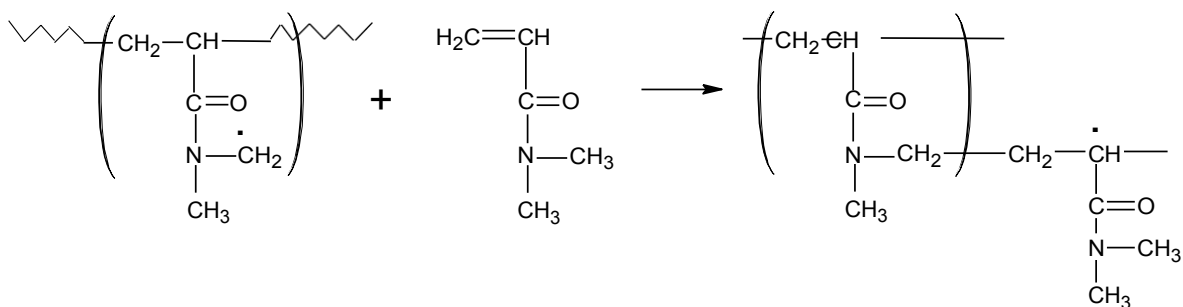
b. Ataque del radical persulfato al doble enlace del monómero



c. Ataque del radical persulfato al grupo metilo del monómero o del polímero



d. Ataque del radical metileno a otro monómero



5.2.3 Síntesis de hidrogeles

Como ya ha sido mencionado, la N,N-dimetilacrilamida es uno de los derivados de la acrilamida más utilizados en la síntesis de hidrogeles debido a que puede formar copolímeros con una amplia cantidad de monómeros y así ser utilizados en campos como medicina, medio ambiente, etc.

Por lo general, los hidrogeles a base de este monómero se sintetizan en presencia de agentes entrecruzantes convencionales con o el monómero N,N'-metilenbisacrilamida (BIS). Por ejemplo, los investigadores del Instituto de Química Macromolecular Petru Poni de Rumanía (Nita et al., 2013) obtuvieron hidrogeles bisensitivos a partir de dimetilacrilamida copolimerizada con 3,9-divinil-,2,4,8,10-tetraoxaspiroundecano entrecruzados con BIS. Otros tipos de entrecruzadores utilizados son arcillas o nanopartículas de sílica, como por ejemplo, el caso de investigadores del Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de París Diderot (Lin, et al., 2010) quienes sintetizaron hidrogeles de polidimetilacrilamida con nanopartículas de sílica e investigadores del Laboratorio de Química de Materiales del Instituto Kamawura de Japón (Haraguchi et al., 2003) donde obtuvieron hidrogeles de dimetilacrilamida con nanopartículas de hectorita (laponita).

Al evaluar las propiedades de los hidrogeles sintetizados utilizando como agente entrecruzante el monómero N,N'-metilenbisacrilamida, se obtienen altos grados de capacidad de absorción de agua al variar ciertos parámetros. Sin embargo, las propiedades mecánicas se ven afectadas ya que este tipo de hidrogeles no presentan una consistencia mecánica adecuada porque el entrecruzamiento no es homogéneo.

5.3 N-isopropilacrilamida

5.3.1 Aspectos Generales

La N-isopropilacrilamida es un monómero utilizado para la producción de poliN-isopropilacrilamida (PNIPAAm), el cual es uno de los polímeros más estudiados y con respuesta al cambio de temperatura. En su estructura (ver Figura 2), presenta un grupo amida, un grupo isopropilo y un grupo vinilo.

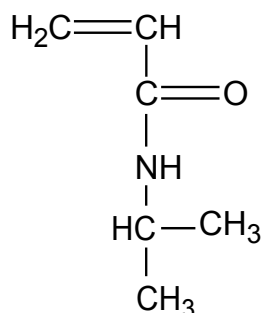


Figura 2. Estructura del monómero N-isopropilacrilamida

Este monómero es un sólido cristalino de color blanquecino, con un punto de fusión de 62 °C. Es parcialmente soluble en agua y altamente soluble en solventes orgánicos.

5.3.2 Fenómeno de transición conformacional (LCST)

Debido a un cambio de temperatura, la poliN-isopropilacrilamida experimenta una transición de fase reversible que afecta su morfología, es decir, a temperaturas bajas es un polímero soluble en agua en forma de cadena u ovillo. Sin embargo, a temperaturas altas se vuelve muy hidrofóbico y se presenta como un glóbulo compacto (Cole et al. 2008).

Este cambio no se produce de forma gradual, sino que ocurre de forma brusca al llegar a la temperatura de transición conformacional (LCST) que se encuentra aproximadamente en el rango de 32-33 °C (Fujishige et al., 1989), porque a temperaturas menores a este rango las cadenas de polímero hidratadas interactúan con las moléculas de agua que están a su alrededor de forma que los grupos amida del polímero forman enlaces puentes de hidrógeno con el agua circundante; por otro lado con un aumento de temperatura, la agitación molecular provoca una interrupción de dichas interacciones intermoleculares generando la ruptura de los puentes de hidrógeno, es decir pasa de una estructura extendida a una globular (Ishida & Biggs, 2007). Lo mencionado anteriormente está expuesto en la Figura 3 (Zhuang et al., 2013).

A nivel experimental este cambio conformacional se puede observar fácilmente, ya que a bajas temperaturas la solución de polímero es transparente y cuando se

llega a la temperatura LCST la solución se torna de color blanco (ver Figura 4).

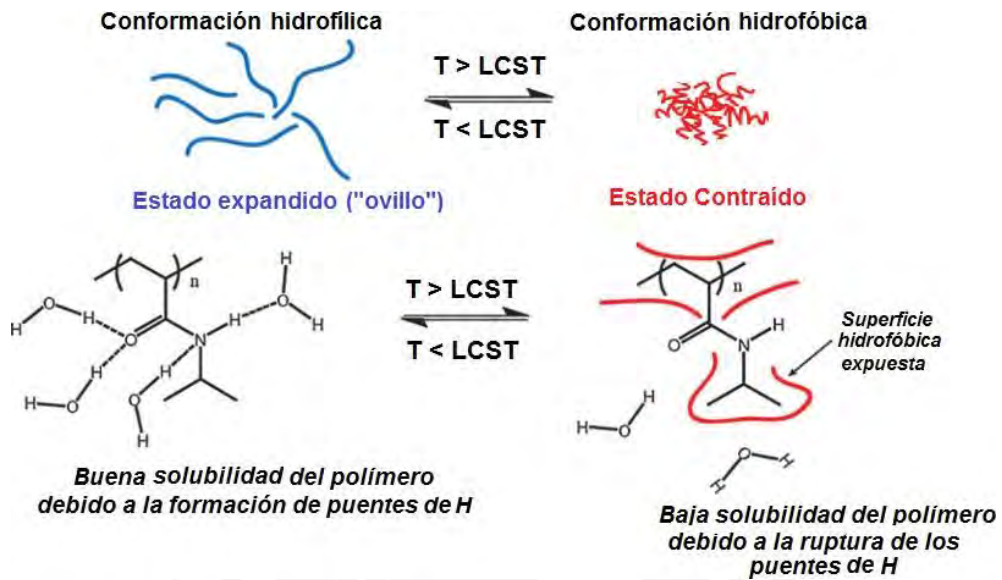


Figura 3. Fenómeno LCST de la poliN-isopropilacrilamida

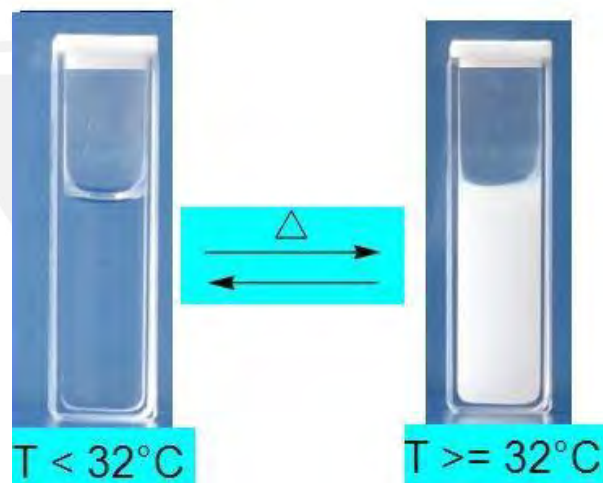


Figura 4. Fenómeno LCST de la poliN-isopropilacrilamida a nivel macroscópico

5.3.3 Síntesis de poliN-isopropilacrilamida

Este polímero ha sido sintetizado por una gran variedad de técnicas, entre las cuales dos han sido las más utilizadas: iniciación por radicales libres en soluciones orgánicas e iniciación redox en medio acuoso. Sin embargo, también se suelen emplear otros métodos que incluyen iniciadores iónicos.

5.3.3.1 Iniciación por radicales libres en soluciones orgánicas

La Tabla 1 muestra los diferentes iniciadores utilizados para obtener poliN-isopropilacrilamida en solución orgánica, bajo un rango de temperaturas de 50 a 75 °C (Schild, 1992).

Para el desarrollo de la síntesis de este polímero es necesario tener en cuenta las concentraciones de monómero e iniciador que serán utilizados ya que si esto no es controlado no será posible conocer la distribución de pesos moleculares.

Tabla 1.

Sistemas utilizados para obtener PNIPAAm en solución orgánica

Solvente	Iniciador
Metanol	AIBN*
Benceno	AIBN
Benceno/acetona	AIBN
Tetrahidrofurano	AIBN
Benceno/tetrahidrofurano	AIBN
t-Butanol	AIBN
Dioxano	AIBN
Benceno	Peróxido de benzoilo
Cloroformo	Peróxido de laurilo

*2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo)

5.3.3.2 Iniciación redox en medio acuoso

La Tabla 2 (Schild, 1992) muestra los sistemas utilizados para la obtención de este polímero mediante la polimerización redox de la N-isopropilacrilamida, en ella observamos el empleo de iniciadores como el persulfato de amonio (APS) y el persulfato de potasio (KPS), además se emplean aceleradores como metabisulfito de sodio y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TEMED). Por lo general, en este caso las soluciones son llevadas a un valor de pH fijo o se trabaja con buffers para evitar la obtención de un polímero con un alto grado de polidispersidad.

Tabla 2.

Sistemas utilizados para obtener PNIPAAm mediante polimerización redox

Iniciador	Acelerador
APS¹	Metabisulfito de sodio
APS	TEMED ³
KPS²	Metabisulfito de sodio
KPS	TEMED

¹Persulfato de amonio ³N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina
²Persulfato de potasio

5.3.4 Síntesis de hidrogeles

La poliN-isopropilacrilamida es un polímero de gran versatilidad ya que se presenta en forma libre, fijado a superficies o en forma de geles (Burmistrova et al., 2010), lo que permite su aplicación en ámbitos biomédicos e industriales, dispositivos microfluídicos, separación cromatográfica, superficies con auto-limpio y sensores químicos.

Para la elaboración de hidrogeles a base de este polímero, es común utilizar agentes entrecruzantes químicos para unir las redes de polímero.

En la Tabla 3 se observa que uno de los agentes entrecruzantes más utilizados es el monómero N,N'-metilenbisacrilamida (BIS) al igual que en el caso de la N,N-dimetilacrilamida debido a que presentan estructuras muy similares. También se observa que el método más utilizado es el que involucra una iniciación redox (Schild, 1992). Finalmente, estos hidrogeles se suelen obtener en moldes o en tubos de vidrio.

Tabla 3.

Sistemas utilizados para obtener hidrogeles de poliN-isopropilacrilamida

Sistema de iniciación	Solvente	Agente entrecruzante
APS/TEMED	Agua	BIS
BPO/N,N-dimetil-p-toluidino	DMSO*	BIS
AIBN	DMSO	BIS
KPS/TEMED	Agua	BIS
APS/Metabisulfito de sodio	Agua	BIS
TEMED, KPS	Agua	BIS

*Dimetilsulfóxido

5.4 Macromonómeros

5.4.1 Aspectos Generales

Son monómeros de gran tamaño que contienen unidades repetitivas y al menos un grupo funcional polimerizable (Neugebauer, 2016).

También pueden ser considerados como especies poliméricas lineales u oligoméricas que debido a la presencia de un grupo terminal reactivo tienen potencial de polimerizar consigo mismos o con otros monómeros (Meijs & Rizzardo, 1990). En su mayoría el grupo reactivo se trata de un grupo vinilo que puede participar en una polimerización por radicales libres.

Por lo general, estos compuestos se caracterizan por presentar una estructura lineal y que depende del carácter de sus grupos terminales, los cuales pueden ser monofuncionales como el caso de los monotelequéricos o polímeros en bloque (Figura 5a y 5b), difuncionales que se dividen en homofuncionales (Figura 5c) y heterofuncionales (Figura 5d); sin embargo, se han desarrollado una serie de macromonómeros con cadena ramificada, que son de doble y triple cola (Figuras 5e y 5f), estrella y tipo dendrímeros (Figuras 5g y 5h).

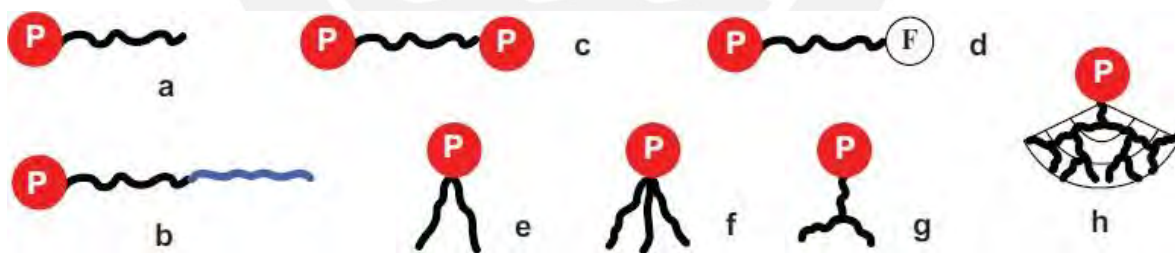


Figura 5. Estructuras de macromonómeros, donde P es el grupo polimerizable y F el grupo funcional con actividad específica (Neugebauer, 2016)

5.4.2 Métodos de síntesis

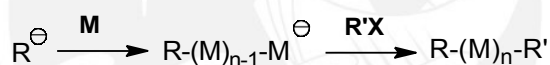
Existen diferentes métodos para la síntesis de los macromonómeros, entre ellos se destacan:

5.4.2.1 Polimerización aniónica

Este método puede ser usado para preparar macromonómeros monodispersos bien definidos bajo un sistema aniónico y por ello permite el diseño de compuestos con longitudes de cadena controladas ya que los grupos funcionales terminales pueden ser fácilmente introducidos (Jerome et al. 1991).

Entre los métodos de polimerización aniónica, podemos encontrar al del iniciador, al del terminador y a la polimerización por transferencia de grupos, donde en los dos primeros métodos el grupo funcional terminal puede ser introducido en forma directa o por medio de una transformación química. Esto se representa de forma general en el Esquema 2.

Esquema 2. Representación de los métodos del iniciador y del terminador

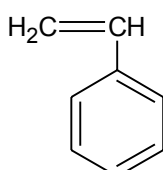
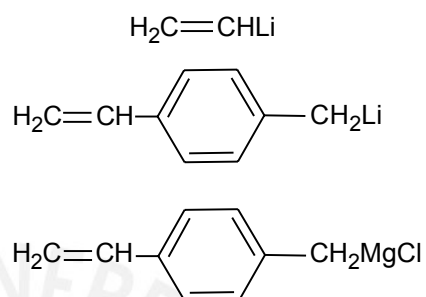
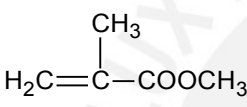
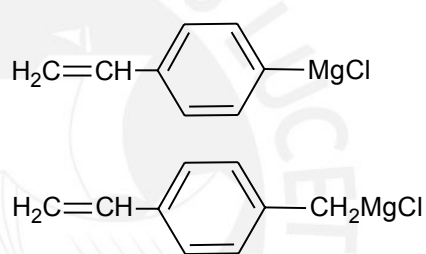


El método aniónico es uno de los más usados ya que de acuerdo a los monómeros que se empleen, se pueden elegir diferentes iniciadores, sin embargo en ciertos casos algunos grupos funcionales insaturados generan reacciones secundarias.

Por ejemplo, la Tabla 4 muestra algunos de los iniciadores más utilizados en la síntesis de macromonómeros bajo el método del iniciador en función de los monómeros utilizados.

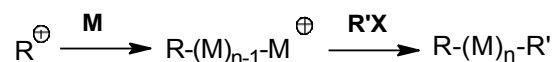
Tabla 4.

Iniciadores utilizados en el método del iniciador (polimerización aniónica)

Monómero	Iniciadores a utilizar
	
	

5.4.2.2 Polimerización catiónica

Este método consiste en la obtención de macromonómeros a partir de una polimerización en condiciones catiónicas. El Esquema 3 muestra una representación general de este método:

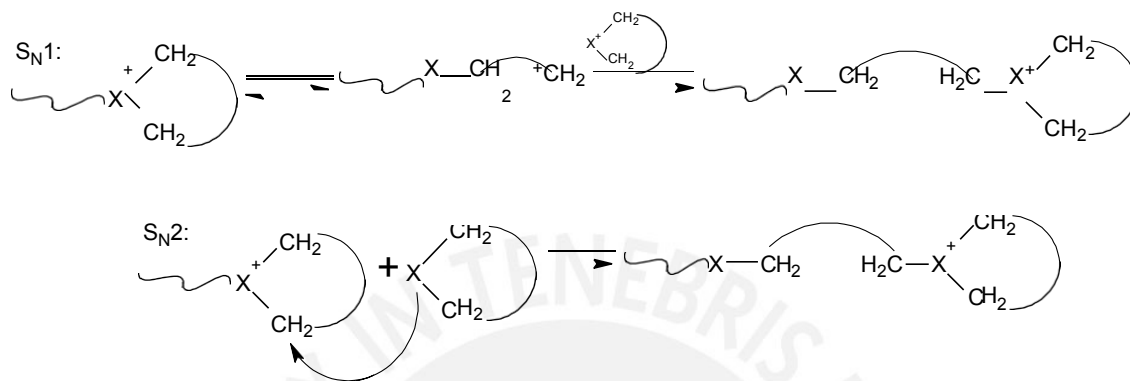
Esquema 3. Representación de los métodos de polimerización catiónica

Uno de los métodos más utilizados y el que además involucra al presente trabajo de tesis, es la polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP). Este tipo de polimerización involucra un intermediario cargado positivamente y es utilizado en la obtención de diversos polímeros industriales (Nuyken & Pask, 2013), como por ejemplo poliacetales, politetrahidrofuranos y polisiloxanos.

Por lo general, el mecanismo de este tipo de polimerización involucra un

crecimiento de cadena con un centro catiónico al final de cadena, que es añadido a una molécula de monómero mediante reacciones de sustitución nucleofílica S_N1 o S_N2 (Esquema 4).

Esquema 4. Mecanismos S_N1 y S_N2 de CROP

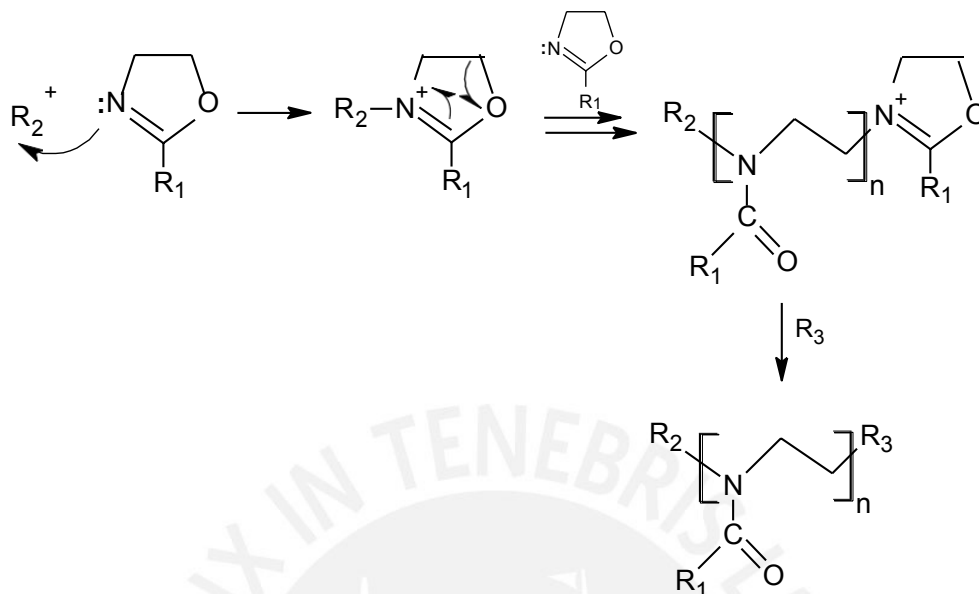


Los iniciadores comúnmente utilizados en este tipo de polimerización son:

- Ácidos de Bronsted: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico
- Iones carbenio
- Iniciadores covalentes: bromuro de benzilo
- Ácidos de Lewis: PF_5 , BF_3 que por lo general, requieren un activador (haluro de alquilo) para la polimerización de monómeros heterocíclicos.
- Fotoiniciadores: sales de sulfonio y iodonio

Al utilizar monómeros de 2-oxazolinas, como es nuestro caso, la polimerización se daría bajo el mecanismo expuesto en el Esquema 5.

Esquema 5. Mecanismo CROP utilizando monómeros de 2-oxazolinas



5.4.2.3 Polimerización radicalaria

Comparado a los dos métodos anteriores, este método genera polímeros con altos rangos de distribución de pesos moleculares. Sin embargo, pese a este tipo de inconvenientes este método es muy utilizado debido a su simplicidad a nivel experimental.

Este método consiste en la obtención de macromonómeros por medio de una polimerización por transferencia de cadena seguida de la transformación del grupo funcional terminal. Para ello es importante la elección del agente de transferencia adecuado para un monómero en particular. Algunos de los agentes de transferencia más utilizados son mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5.

Agentes de transferencia utilizados en la síntesis de macromonómeros

Monómero	Agente de Transferencia	Grupo funcional terminal
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	ICH ₂ COOH	-COOH
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOCH}_3 \end{array}$	HSCH ₂ COOH HSCH ₂ CH ₂ COOH HSCH ₂ CH ₂ NH ₃ Cl	-COOH -COOH -NH ₂

5.5 Polímeros de 2-oxazolinás

Como el enfoque de esta investigación está orientado a sintetizar y trabajar con un macromonómero de 2-oxazolina, es importante conocer características de los compuestos llamados 2-oxazolinás y sus métodos de polimerización (Aoi & Okada, 1996).

Las 2-oxazolinás son compuestos heterocíclicos (endoiminoéteres) que pueden ser sintetizados por una variedad de métodos (Rueda, 1999), entre los cuales se destacan: ciclización de hidroxiamidas, ciclización de isocianatos hidroxialquilados, reacción de nitrilos con aminoalcoholes o ácidos carboxílicos.

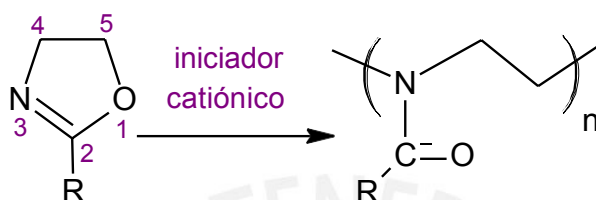
Estos compuestos se polimerizan mediante el mecanismo de polimerización catiónica por apertura de anillos (Seeliger et al., 1966), la cual es iniciada por grupos electrófilos tales como:

- Tricloruro de aluminio, trifluoruro de boro (ácidos de Lewis).
- Ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido trifluorometano-sulfónico (ácidos protónicos).

- Tosilato de metilo, triflato de metilo (ésteres).
- Ioduro de metilo, cloruro, bromuro y ioduro de bencilo (halogenuros de alquilo).

El Esquema 6 representa la polimerización de 2-oxazolinas en general:

Esquema 6. Polimerización de 2-oxazolinas

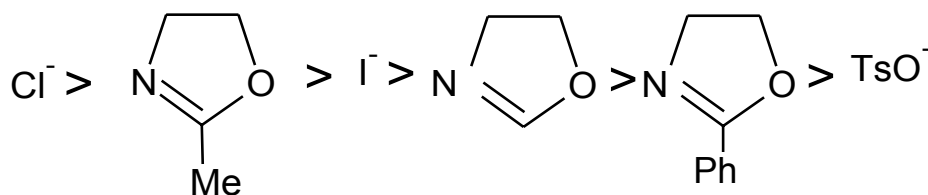


Los mecanismos de polimerización se dividen en covalente e iónico dependiendo del balance de nucleofilicidad entre iniciador (contraión) y monómero.

Antes de presentar los métodos en detalle, es importante tener en cuenta que la reactividad del monómero de 2-oxazolina depende del tipo de sustituyente en la posición 2, es decir, si éste es categorizado como separador de electrones entonces disminuye la reactividad del monómero y por lo tanto la velocidad de polimerización. Por el contrario, si el sustituyente es categorizado como donador de electrones, la reactividad del monómero aumenta y como consecuencia también la velocidad de polimerización.

En el Esquema 7, se muestra el orden de nucleofilicidad de las distintas especies involucradas en la polimerización de 2-oxazolinas.

Esquema 7. Orden de nucleofilicidad de monómeros y contraiones involucrados en la polimerización de 2-oxazolinas



A continuación, se describe cada método de polimerización:

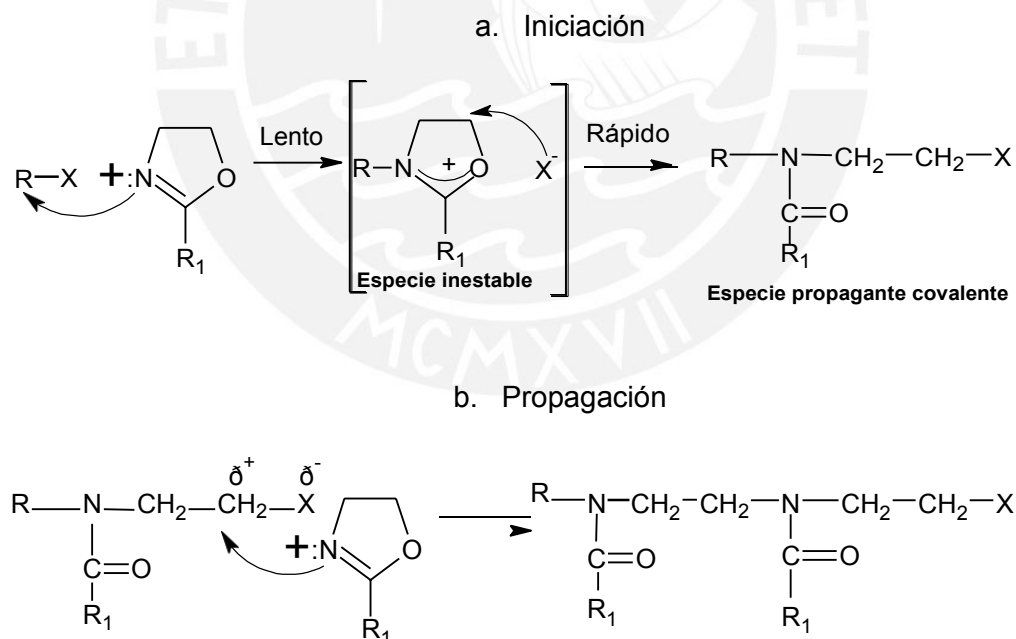
5.5.1 Mecanismo covalente

Este mecanismo ocurre cuando la nucleofilicidad del contraíón del iniciador supera a la del monómero. En este caso, la especie propagante es una molécula neutra (por ello el nombre de “covalente”).

Este mecanismo (Esquema 8) consiste en lo siguiente:

Cuando el iniciador de la forma RX genera aniones nucleofílicos fuertes X^- , ocurre la polimerización catiónica por apertura de anillo del monómero de 2-oxazolina. El anillo generado es atacado rápidamente por el contraíón (el cual tiene una mayor nucleofilicidad que el monómero) generando la especie propagante covalente. Esta especie propagante es atacada nuevamente por otra molécula de monómero. La polimerización de metil-oxazolina iniciada por cloruro de benzilo sería un ejemplo para este tipo de mecanismo.

Esquema 8. Mecanismo covalente de la polimerización de 2-oxazolinas



5.5.2 Mecanismo iónico

Este mecanismo ocurre cuando la nucleofilicidad del contraíón del iniciador es menor que la del monómero y la especie propagante es un ión (cati

oxazolínico).

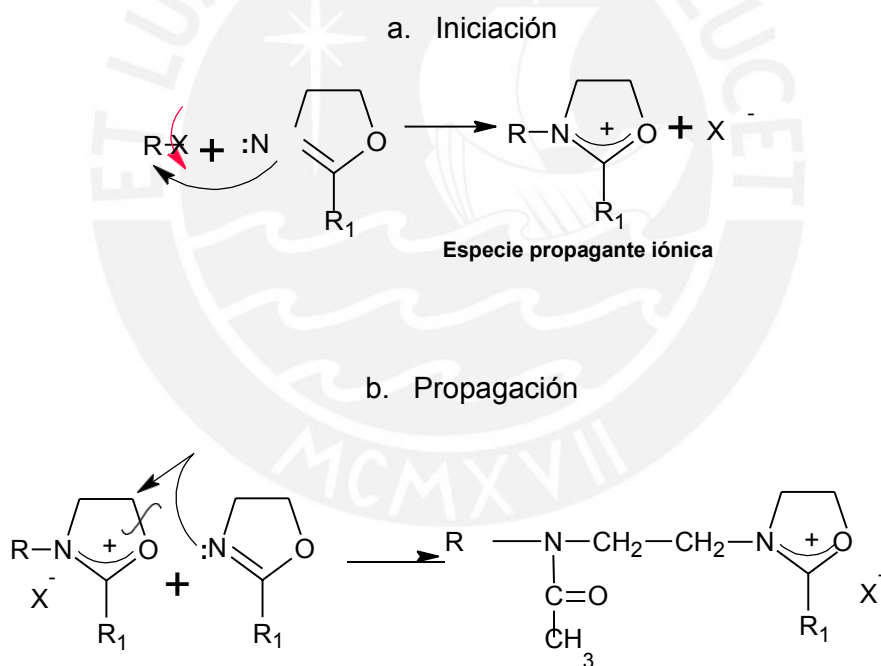
Este mecanismo (Esquema 9) consiste en lo siguiente:

El iniciador ataca al nitrógeno del monómero de 2-oxazolina formándose la especie propagante iónica, en la cual a diferencia del mecanismo covalente, no ocurre una apertura de anillo debido a que la nucleofilicidad del contraión es menor que la del monómero.

Otra molécula de monómero ataca a un carbono (C5) de la especie propagante resultando en un rompimiento del enlace O-C.

La polimerización de metil-oxazolina iniciada por tosilato de metilo (MeTsO) sería un ejemplo para este tipo de mecanismo.

Esquema 9. Mecanismo iónico de la polimerización de 2-oxazolinas



5.6 Copolimerizaciones

5.6.1 Copolimerización N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida

En la literatura se reporta que la copolimerización de la N-isopropilacrilamida con monómeros hidrófilos modifica la capacidad de absorber agua así como la temperatura de transición.

Un ejemplo de ello lo muestra el estudio realizado por el grupo de investigadores del Laboratorio de Físicoquímica de Materiales de la Universidad de Bruselas (Matzelle et al. 2003), quienes reportaron la síntesis de hidrogeles en base al sistema de poliN-isopropilacrilamida y poliacrilamida, en los que al variar la proporción de solvente en la mezcla inicial de reacción se modificó la flexibilidad de cadenas en la matriz polimérica tal que al ser aumentada generó un aumento de la porosidad de la red permitiendo así una mayor cantidad de agua no asociada dentro de la matriz polimérica, es decir se logró un aumento de la capacidad de absorción de agua del monómero N-isopropilacrilamida con un monómero hidrófilo como acrilamida.

Trabajos como el del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería de la Universidad de Guadalajara (Cortés, 2013) y del Centro de Biomateriales de la Universidad de La Habana (Escobar et al., 2003) reportan la copolimerización de los monómeros N-isopropilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida. Sin embargo, aquí los hidrogeles fueron sintetizados utilizando el agente entrecruzante convencional N,N'-metilenbisacrilamida (BIS); de los cuales se obtuvo que modulando la relación de agua/monómero en la mezcla inicial de reacción los hidrogeles podían liberar sustancias activas a diferentes velocidades.

5.6.2 Copolimerización N,N-dimetilacrilamida – Acrilato de sodio

Se ha reportado que la síntesis de hidrogeles en base a la copolimerización por radicales libres de estos monómeros ha brindado resultados favorables, para lo cual también se utiliza el agente entrecruzante N,N-metilenbisacrilamida (BIS) obteniéndose así altos valores de capacidades de absorción de agua.

Un ejemplo de este tipo de hidrogeles lo encontramos en su aplicación como agentes de remoción de contaminantes químicos como el azul de metileno, cristal violeta y de cationes metálicos como el ión crómico (Cr^{3+}) y el ión cobaltoso (Co^{2+}) donde investigadores del Departamento de Química de la Universidad de Patras (Bekiari et al., 2008) obtuvieron altos valores de capacidades de adsorción y así fueron capaces de demostrar que este tipo de hidrogeles tenían la habilidad de retener especies catiónicas en sistemas acuosos. La Figura 6 muestra la estructura de este sistema de copolimerización, donde es gracias a los grupos

carboxilos negativamente cargados (COO^-) que se logró la atracción selectiva de los iones cargados positivamente.

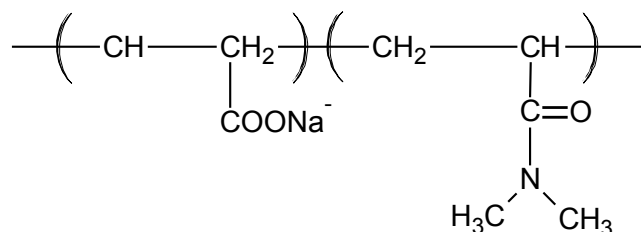


Figura 6. Copolímero de N,N-dimetilacrilamida - Acrilato de sodio

5.6.3 Copolimerización N-isopropilacrilamida – Macromonomero de 2-oxazolina

Se ha reportado la copolimerización de la N-isopropilacrilamida con macromonomeros de 2-oxazolina. Ejemplo de ello lo encontramos en el trabajo de tesis de María Malasquez (Malásquez, 2015), en cuya investigación fueron elaborados hidrogeles a base a este sistema de copolimerización y utilizando como agente entrecruzante a la Laponita XLS. Los resultados del trabajo citado mostraron hidrogeles con buena consistencia mecánica, transparencia y sensibilidad térmica y al pH.

Por otra parte, la investigación reportada por Jesús Gutarra (Gutarra, 2016) muestra el uso de este sistema de copolimerización, y además en este caso se realizó la incorporación de nanopartículas de oro (AuNPs) con el fin de obtener un nuevo compuesto de hidrogel – AuNPs donde se utilizó como agente entrecruzante la N,N'-metilenbisacrilamida (BIS).

5.7 Azul de metileno

5.7.1 Aspectos Generales

El azul de metileno es la sustancia que se utiliza con más frecuencia en la industria textil para teñir algodón, madera y seda (Ghosh & Bhattacharyya, 2002). La estructura de este pigmento, mostrada en la Figura 7, se caracteriza por un grupo de tres anillos aromáticos y dos grupos amino, uno de ellos cargado positivamente.

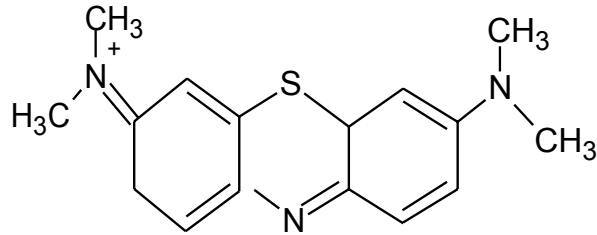


Figura 7. Estructura del azul de metileno

Esta sustancia es un sólido de coloración azul oscuro (Figura 8), inodoro y con un punto de fusión de 105 °C.



Figura 8. Azul de metileno en polvo

El azul de metileno es utilizado también en la ingeniería de tejidos, histología y microbiología, sin embargo puede causar daños a la salud tales como los que se presenta a continuación (Ghosh & Bhattacharyya, 2002):

- Puede causar quemaduras en los ojos que pueden generar lesiones permanentes, esto puede ocurrir en humanos y animales.
- Mediante inhalación, puede producir periodos cortos de respiración agitada o producir dificultad al respirar.
- La ingestión a través de la boca produce una sensación de ardor y puede causar náuseas, vómitos, sudoración profusa, confusión mental.

5.7.2 Remoción con hidrogeles

Para lograr la remoción de colorantes se emplean por lo general técnicas físicas, químicas y biológicas, las cuales se muestran en la Tabla 6. Si bien al utilizar alguna de estas técnicas se logran valores de capacidades de sorción altos, es común que se generen productos secundarios de mayor toxicidad al colorante u ocurra la liberación de aminas aromáticas que afectan a los cuerpos de agua en su proceso de fotosíntesis o en la supervivencia del ecosistema acuático.

Debido a lo mencionado, una de las técnicas más favorables a nivel económico y energético está asociada a los procesos de sorción, que pueden ser clasificados como químicos (siempre y cuando involucre una reacción química) o físicos (cuando por lo general están involucradas interacciones electrostáticas o hidrofóbicas).

Como los hidrogeles poseen diferentes grupos funcionales (Bhattacharyya & Ray, 2014), ya que contienen homopolímeros hidrofílicos o redes copoliméricas que pueden hincharse en sistemas acuosos, tienen un buen potencial para su aplicación como materiales adsorbentes de contaminantes químicos. Investigadores de la Universidad Al-Zhar (Galal Ibrahim, 2016) reportan la síntesis de hidrogeles a base del sistema de copolimerización de N,N-dimetilacrilamida, acrilamida y ácido acrílico que fueron aplicados en la adsorción del azul de metileno obteniéndose que el proceso de adsorción seguía un modelo de pseudo-segundo orden y una capacidad de adsorción máxima de 223 mg/g, además este parámetro (Q: capacidad de adsorción) se incrementaba a medida que aumentaba el contenido de N,N-dimetilacrilamida.

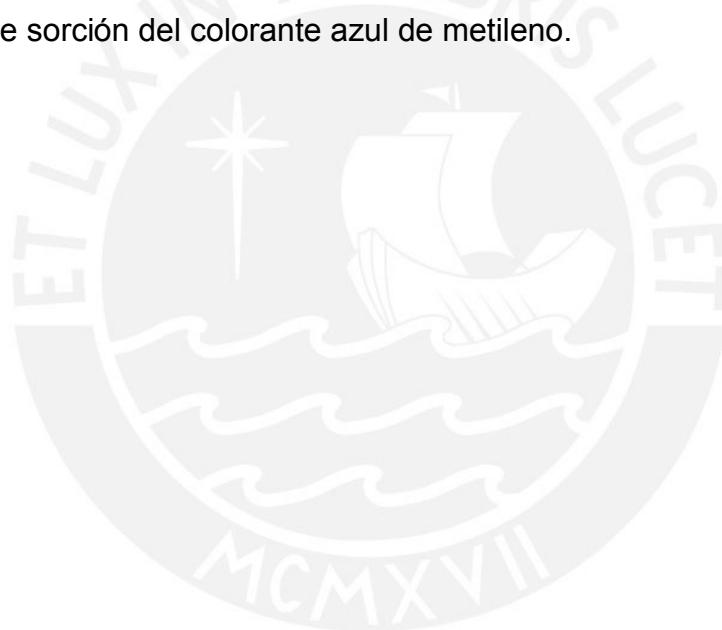
Tabla 6.

Técnicas convencionales utilizadas en la remoción de colorantes

Metodología	Descripción o generalidades	¿Existen desventajas?
Fenton	Utiliza la acción de la sorción o la unión para eliminar los tintes disueltos en aguas residuales.	Generación de lodos a través de la floculación del reactivo y las moléculas del colorante.
Fotoquímica	Degrada las moléculas de colorante a CO ₂ y H ₂ O por tratamiento UV en presencia de H ₂ O ₂ .	Si bien no produce lodos, ocurre la formación de productos secundarios radicalarios.
Destrucción Electroquímica	Se generan metabolitos de toxicidad reducida lo que permite la reutilización de las aguas tratadas bajo esta metodología.	Disminución directa de la eliminación de colorantes y está involucrado un gran costo energético.
Decoloración con bacterias	Se utilizan bacterias anaerobias de 24-30 h utilizando "free growing cells".	Es efectiva para pocos colorantes y se producen bajos porcentajes de remoción (50-70 %).
Filtración con membrana	Resistencia a altas temperaturas, ataque microbiano.	No reduce el contenido de sólidos disueltos por lo que impide la reutilización del agua.

Anteriormente, se mencionó el estudio reportado por investigadores del Departamento de Química de la Universidad de Patras (Bekiari et al., 2008) y es importante resaltar que se obtuvo un valor de capacidad de adsorción máxima de 160 mg/g (a pH 2) y de 783 mg/g (a pH 12) al utilizar hidrogeles en base al sistema de copolimerización de N,N-dimetilacrilamida – acrilato de sodio, donde se obtienen resultados interesantes debido al empleo de acrilato de sodio que es muy hidrofílico y que además al contener grupos COO^- logra la eliminación del colorante catiónico mediante un mecanismo de atracción electrostática.

Entonces, en base a lo mencionado y trabajos reportados se propone evaluar la aplicación de los hidrogeles que serán desarrollados en la presente investigación en el proceso de sorción del colorante azul de metileno.



6. Parte Experimental

6.1 Equipos

- Balanza de precisión

Marca: Sartorius

Modelo: BP310S

Capacidad: 310 g

Precisión: 0,001

- Balanza Analítica

Marca: Sartorius

Modelo: CP2245

Capacidad: 120 g

Precisión: $\pm 0,0001$

- Bomba de vacío

Marca: Vacuumbrand

Modelo: RZ5

Vacío máximo: 0,05 mmHg

- Equipo de Análisis Térmico Simultáneo (STA)

Marca: Netzch

Modelo: STA 449 F3 Jupiter

El equipo puede realizar los siguientes análisis en forma simultánea: análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Equipo del Laboratorio de Materiales de la Sección de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

- Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier y Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Marca: Bruker

Modelo: Vertex 80v

Detector: MCT

Rango de medición: 4000-600 cm^{-1}

Resolución: 4 cm^{-1} , 100 escaneos por medición

Equipo del Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden (IPF), Alemania.

- Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier y Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Marca: Bruker

Modelo: Tensor 27

Detector: MCT

Rango de medición: 4000-400 cm^{-1}

Resolución: 4 cm^{-1} , 32 escaneos por medición

Equipo del Laboratorio de Materiales de la Sección de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN)

Marca: Bruker

Modelo: Advance III – 500MHz

Frecuencia: 500,13 MHz

Equipo del Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden (IPF), Alemania.

- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN)

Marca: Bruker

Modelo: Ascend 500 MHz

Equipo de la Sección Química de la PUCP.

- Espectrómetro Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Marca: Thermo-Electron Corporation

Modelo: Helios Gamma

Equipo del Laboratorio de Polímeros de la Sección Física de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

- Estufa

Marca: Heraeus

Modelo: T-6060

- Evaporador rotatorio

Marca: Heidolph

Modelo: Laborota 4003

- pH-metro

Marca: Metler Toledo

Modelo: Seven Multi pH

- Planchas de calentamiento / agitador magnético

Marca: Heidolph

Modelos: MR 3002 y MR 3001K

- Sistema de Agua Ultrapura

Marca: Thermo Scientific

Modelo: NANOpure

Sistema de agua que funciona mediante ósmosis inversa y filtración con un filtro de fibra hueca con tamaño de poro 0,2 m.

Equipo de la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

6.2 Reactivos

- Acetonitrilo – CH_3CN

Marca: Aldrich. Pureza: 99 %

Se secó mediante destilación fraccionada sobre hidruro de calcio.

- Ácido clorhídrico – HCl

Solución de concentración 0,1N; la cual fue obtenida mediante dilución del ácido clorhídrico concentrado con agua destilada.

- Acrilato de sodio (NaAAc) – $\text{CH}_2=\text{CHCOONa}$

Marca: Aldrich. Pureza: 99%

Usado como recibido.

- Agua destilada – H_2O

pH: 6,17

Obtenida de la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

- Agua ultrapura – H_2O

pH: 5,74

Conductividad eléctrica: Menor a 0,5 S/cm

Obtenida del equipo Thermo Scientific NANOpure de la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

- Azul de Metileno – $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$

Marca: Aldrich.

Usado como recibido.

- Cloroformo – CHCl_3

Marca: Merck. Pureza: 99,9 %

Usado como recibido.

- Cloroformo deuterado – CDCl_3

Marca: Aldrich. Pureza: 99,9 %

Usado como recibido.

- Clorometilestireno – $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$

Marca: Aldrich. Pureza: 97 %

Mezcla de isómeros *meta* y *para* en la proporción molar de 70 y 30 %, respectivamente.

Se purificó por destilación antes de ser usado.

- Etanol– $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Marca: Aldrich. Pureza: 95 %

Usado como recibido.

- Éter dietílico – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

Marca: Aldrich.

Purificado mediante destilación fraccionada.

- Gas nitrógeno – N_2

Marca: Linde. Pureza: 99,999 % puro y seco.

Usado como recibido.

- Hidroquinona – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

Marca: Sigma Aldrich. Pureza: 99 %

Usado como recibido.

- Hidróxido de potasio – KOH

Marca: Merck. Pureza: 99 %

Usado como recibido.

- Hidróxido de sodio – NaOH

Marca: Merck. Pureza: 99 %

Usado como recibido.

- Hidruro de calcio – CaH₂

Marca: Aldrich. Pureza: 98 %

Usado como recibido.

- Ioduro de sodio – NaI

Marca: Aldrich. Pureza: 99,999 %.

Estado: Anhidro

Usado como recibido.

- Metanol deuterado – CD₃OD

Marca: Aldrich. Pureza: 99,9 %

Usado como recibido.

- Metil 3-(oxazol-2-il)-propionato (EsterOxa) – CH₃OCOCH₂CH₂C₃H₄ON

Se utilizó el monómero que ya había sido sintetizado anteriormente en el Laboratorio de Polímeros de la Sección Física de la PUCP.

Se secó con hidruro de calcio y se purificó mediante destilación fraccionada al vacío. Este monómero fue caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) utilizando cloroformo deuterado (CDCl₃) a 25 °C.

¹H-RMN (en CDCl₃) : 2,50 (CH₂CH₂CO); 2,65 (CH₂-CO); 3,67 (CH₃-OCO); 3,78 (CH₂-N=); 4,20 (CH₂-O).

- 2-Metil-2-Oxazolina (MeOxa) –CH₃C₃H₄ON

Se utilizó el monómero que ya había sido sintetizado anteriormente en el Laboratorio de Polímeros de la Sección Física de la PUCP.

Se purificó mediante varias destilaciones sobre hidruro de calcio.

Este monómero fue caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) utilizando cloroformo deuterado (CDCl₃) a 25 °C.

¹H-RMN (en CDCl₃) : 1,9 (CH₃); 3,7 (CH₂-N); 4,2 (CH₂-O).

- N-isopropilacrilamida (NIPAAm) – H₂C=CHCONHCH(CH₃)₂

Marca: Aldrich. Pureza: 97 %

Purificado mediante recristalización en etanol absoluto.

Este monómero fue caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) utilizando cloroformo deuterado (CDCl₃) a 25 °C.

¹H-RMN (en CDCl₃) : 1,1(2 CH₃); 4,1 (CH); 5,5 (=CH); 5,8 (NH); 6,0-6,2 (CH₂=)

- N,N-dimetilacrilamida (DMAA) - H₂C=CHCON(CH₃)₂

Marca: Aldrich. Pureza: 99%

Usado como recibido.

La N,N-dimetilacrilamida, utilizada en esta investigación, fue caracterizada mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) utilizando cloroformo deuterado (CDCl₃) como solvente deuterado y a 25 °C.

¹H-RMN (en CDCl₃) : 2,9 (CH₃); 3,0 (CH₃); 5,6 (=CH); 6,2 (=CH); 6,5 (CH=)

- N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED) – (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂

Marca: Aldrich. Pureza: 98 %

Destilado antes de ser usado.

- Persulfato de potasio – $K_2S_2O_8$

Marca: Aldrich. Pureza: 99 %

Usado como recibido.

6.3 Procedimientos Experimentales

6.3.1 Síntesis y caracterización del macromonomero de 2-oxazolina

La síntesis del macromonomero de 2-oxazolina (MK-17) se realizó tomando como base el método desarrollado por el Dr. Rueda y colaboradores (Rueda et al., 2013). Este método consistió en la copolimerización catiónica estadística por apertura de anillos de monómeros de 2-oxazolina iniciada por el clorometilestireno en acetonitrilo.

Procedimiento: En un balón, bajo atmósfera de nitrógeno seco, se colocó 22 mL de acetonitrilo anhidro y se añadió 1,62 g (10,78 mmol) de ioduro de sodio mezclándose hasta disolución total. A este sistema, se añadieron aproximadamente 6,86 mL (81,0 mmol) de MeOxa; 3,69 mL (27,0 mmol) de EsterOxa y 0,80 mL (5,4 mmol) de iniciador clorometilestireno. Luego de ello, el sistema fue cerrado y calentado a 78 °C durante un periodo de 7 horas. Pasado este tiempo, a la mezcla resultante se añadió una solución metanólica de hidróxido de potasio 0,30 g (5,4 mmol) para la terminación y el sistema fue dejado en reposo a 5 °C por un periodo de 24 horas.

Se eliminó el ioduro de potasio y cloruro de sodio mediante decantado por filtración, la solución producto se disolvió nuevamente en cloroformo y se hizo precipitar dos veces en un exceso de éter etílico. El polímero fue secado al vacío y denominado como “MK-17”.

El cálculo relacionado a las cantidades utilizadas en este procedimiento se muestra en el ANEXO II.

El macromonomero sintetizado fue caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (1H -RMN), utilizando metanol deuterado (CD_3OD) como solvente. A partir del espectro obtenido (Figura 9) fue posible calcular el grado de polimerización respectivo obteniéndose un valor de 24 unidades (MeOxa (m)=19, EsterOXA (n) =5) y los porcentajes % MeOxa = 78 y

% EsterOxa = 22 que corresponden a los monómeros utilizados, (ver cálculos en ANEXO IV).

$^1\text{H-RMN}$ (en CD_3OD) : 2,1 (CH_3); 2,4-2,8 ($\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$); 3,5 (NCH_2CH_2); 3,7 (COOCH_3); 5,2-5,3 y 5,7-5,9 ($\text{CH}_2=$); 6,7-6,8 ($=\text{CH}$); 7,1-7,5 ($\text{H}_{\text{aromáticos}}$).

6.3.2 Purificación del monómero N-isopropilacrilamida

La N-isopropilacrilamida fue purificada mediante recristalización.

Procedimiento: En un vaso de 50 mL, se disolvieron 40 g de monómero en etanol absoluto hasta saturación a 40 °C. Luego el recipiente fue colocado en el refrigerador a 0 °C por un periodo de 24 horas hasta su cristalización. Después, el monómero fue filtrado en frío y secado. Este proceso de purificación fue realizado 3 veces. Finalmente se almacenó en el refrigerador a una temperatura de 5 °C.

Para caracterizar la N-isopropilacrilamida purificada, se utilizó la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$) utilizando como solvente cloroformo deuterado (CDCl_3) y a 25 °C (ver ANEXO III).

$^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) δ : 1,1 (2 CH_3); 4,1 (CH); 5,5 ($=\text{CH}$); 5,8 (NH); 6,0-6,2 ($\text{CH}_2=$)

6.3.3 Síntesis de hidrogeles

La metodología utilizada se basa en el procedimiento reportado por investigadores del Departamento de Ingeniería y Ciencias de los Materiales de la Universidad de Maryland (Cipriano et al., 2014), donde se aprovechó la propiedad de autoentrecruzamiento que tiene la N,N-dimetilacrilamida (en presencia de un iniciador radicalario tipo redox como el persulfato de potasio (Needles & Whitfield, 1965) para elaborar hidrogeles.

6.3.3.1 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida – Macromonómero de 2-oxazolina

Procedimiento (Ejemplo Hidrogel HGF-29): En un frasco de 50 mL, se disolvieron 1,005 g (10,14 mmol) de N,N-dimetilacrilamida; 0,058 g (0,03 mmol) de macromonómero de 2-oxazolina y 1,752 g (15,48 mmol) de N-isopropilacrilamida en 3,6 mL de agua. Esta mezcla fue burbujeada con nitrógeno seco por un periodo de

45 minutos. Luego de ello, se agregó a esta mezcla 0,028 g (0,10 mmol) de iniciador persulfato de potasio y la nueva solución se colocó bajo atmósfera inerte de nitrógeno por un periodo de 15 minutos. Después fueron agregadas 4 gotas del acelerador TEMED e inmediatamente la mezcla final se vertió en un molde y tubo de vidrio, los cuales fueron colocados a una temperatura de 5 °C. La gelación ocurrió en 10 minutos.

La purificación de los hidrogeles se realizó colocando los hidrogeles en 500 mL de agua destilada y dejándolos por un periodo de 48 horas con el fin de eliminar restos de monómero e indicador que no hubiesen reaccionado. El agua fue cambiada 4 veces con el fin de realizar un proceso adecuado de purificación.

6.3.3.2 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida - N-isopropilacrilamida

Para la síntesis de este tipo de hidrogeles, el procedimiento utilizado fue similar al empleado para los hidrogeles del ítem 6.3.3.1, con la diferencia de que en la mezcla inicial solo se disolvieron N,N-dimetilacrilamida y N-isopropilacrilamida.

6.3.3.3 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida – Acrilato de sodio

Para obtener hidrogeles bajo este sistema de copolimerización, se utilizó un procedimiento similar al empleado en el ítem 6.3.3.1; sin embargo, la mezcla inicial contenía N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida y macromonómero de 2-oxazolina.

6.3.3.4 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – Macromonómero de 2-oxazolina

Este tipo de hidrogeles fueron sintetizados siguiendo el procedimiento empleado en la síntesis de hidrogeles del ítem 6.3.3.1, utilizando solamente N,N-dimetilacrilamida y macromonómero de 2-oxazolina en la mezcla inicial.

6.3.3.5 Hidrólisis de hidrogeles

Se realizó la hidrólisis de los grupos éster (provenientes del macromonómero) en los hidrogeles del tipo DMAA - NIPAAm - MK17 y DMAA - MK17.

Procedimiento (Ejemplo Hidrogel HGF-29H): En un vaso de 50 mL, se tomó aproximadamente 4 g de hidrogel hinchado en agua y se sumergió a 25 °C en 15 mL de solución de NaOH 0,1 N (volumen de NaOH 0,1 N mínimo para realizar la hidrólisis: 1,50 mL) por un periodo de 7 horas. Luego de ello, el hidrogel hidrolizado se purificó mediante sucesivos lavados con agua destilada hasta pH neutro.

En el ANEXO V se muestran los cálculos relacionados a la hidrólisis de los hidrogeles.

6.3.4 Caracterización de hidrogeles

Todos los tipos de hidrogeles sintetizados fueron caracterizados por medio de sus propiedades fisicoquímicas (absorción de agua, sensibilidad al pH y a la temperatura), a nivel estructural (espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones y espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada), comportamiento mecánico (análisis mecánico dinámico de compresión) y estabilidad térmica (análisis termogravimétrico).

6.3.4.1 Rendimiento

Para calcular el rendimiento del hidrogel, fue utilizada la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\quad}{\quad} \right)$$

Donde:

$m_{\text{experimental}}$: masa total obtenida de hidrogel seco

$m_{\text{teórica}}$: suma de las masas de los monómeros utilizados para la síntesis del hidrogel

6.3.4.2 Grado de absorción de agua

Procedimiento: En un vaso de 100 mL, se pesó una porción de hidrogel hinchado en agua y este peso se consideró como W_h (peso de hidrogel hinchado en agua). El hidrogel fue secado a 40 °C hasta que adquirió un peso constante, el cual se consideró como W_s (peso de hidrogel seco). Con estos datos fue posible calcular el grado de absorción de agua (Q) mediante la ecuación:

————— (—————)

Los cálculos se muestran en el ANEXO VI.

6.3.4.3 Sensibilidad al pH

Para esta prueba se tomó en cuenta la contracción o expansión del hidrogel.

Procedimiento: Se secó una porción de hidrogel a una temperatura de 40 °C y se pesó, esta cantidad de hidrogel seco se consideró como $W_{inicial}$. Esta porción se sumergió después en un buffer de pH=2 durante un periodo de 24 horas, pasado este periodo el hidrogel fue pesado, este nuevo peso se consideró como $W_{finalpH2}$. Seguidamente la misma porción de hidrogel fue sumergida en un buffer de pH 4 durante 24 horas, se extrajo y se pesó. Análogamente, se realizó el mismo procedimiento utilizando buffers de pH 7, pH 8 y pH 10. En cada caso fue calculado el grado de absorción de agua (Q) respecto al valor de peso inicial de la siguiente manera:

Ejemplo: pH=8

—————

Los cálculos se muestran en el ANEXO VII.

6.3.4.4 Sensibilidad a la temperatura

Para esta prueba se consideró que el peso del hidrogel era siempre proporcional al volumen y se tomó en cuenta la contracción del hidrogel.

Procedimiento: Se sumergió una porción de hidrogel en 80 mL de agua a temperatura ambiente por 24 horas, luego de ello el hidrogel se extrajo y se pesó. Este peso se consideró como $W_{inicial}$.

Seguidamente, la misma porción de hidrogel se sumergió nuevamente en agua y fue colocado en la estufa a una temperatura determinada durante 2 horas; luego, el hidrogel se extrajo del agua y se pesó. Este peso se consideró como W_{final} . Para determinar el peso remanente a una determinada temperatura fue utilizada la

siguiente ecuación:

Se trabajó en un rango de temperaturas de 19 a 70° C y se calculó el valor del peso remanente a diferentes temperaturas.

Los cálculos asociados a esta prueba se muestran en el ANEXO VIII.

6.3.4.5 Espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Los hidrogeles HGF-10, -12, -32 y -32H fueron analizados por el Dr. Mikhael Malanin en el Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden, Alemania (IPF). Los espectros se analizaron en un rango de 4000-600 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 escaneos por medición.

Los hidrogeles HGF-48, -52H y los monómeros fueron analizados por FTIR en colaboración con la MSc. Kelly Lucas en el Laboratorio de Materiales de la Sección Ingeniería Mecánica de la PUCP. Los espectros se analizaron en un rango de 4000-400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 escaneos por medición.

Todos los análisis se realizaron mediante la técnica de reflectancia total atenuada.

6.3.4.6 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN y ^1H -RMN-MAS)

Los hidrogeles y el macromonómero fueron analizados por RMN por el Dr. Hartmut Komber del Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden, Alemania (IPF). Se obtuvieron los espectros ^1H -RMN utilizando como solvente metanol deuterado (CD_3OD).

Para el caso de los hidrogeles, se utilizó el método de rotación del ángulo mágico (MAS). Estas muestras fueron hinchadas dentro de un rotor de 4 mm con agua deuterada a temperatura ambiente.

6.3.4.7 Análisis mecánico dinámico de compresión

Todas las muestras fueron analizadas por el Dr. Roland Vogel en el Instituto Leibniz de investigaciones en Polímeros de Dresden (IPF).

Para ello, los hidrogeles elaborados en una forma cilíndrica fueron cortados en forma transversal obteniéndose muestras en forma de disco, con un espesor de aproximadamente 1,0 mm y un diámetro de 4,3 mm. Cabe mencionar, que antes de realizar el análisis, los hidrogeles se mantuvieron sumergidos en agua destilada de pH 6,2 durante un periodo de 24 horas.

El análisis fue realizado a una temperatura de 22 °C con una fuerza axial de 0,3 N y un control de la deformación del 0,5% en un rango de frecuencia de 0,01 a 10 Hz. El tiempo de análisis fue de aproximadamente 10 minutos.

6.3.4.8 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las muestras fueron analizadas en colaboración con la MSc. Kelly Lucas en el Laboratorio de Materiales de la Sección Ingeniería Mecánica de la PUCP.

Procedimiento (Ejemplo Hidrogel HGF-10): Se colocó 10,0 mg de hidrogel en un crisol de aluminio, el cual fue colocado junto a un crisol de referencia en el portamuestras del equipo y se procedió al análisis. La medición se realizó en un rango de temperatura 30-600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera inerte de nitrógeno (50 mL/min).

Para las otras muestras se utilizaron valores de masa similares: 9,8 mg (HGF-32H); 9,8 mg (HGF-48) y 9,7 mg (HGF-52H).

6.3.4.9 Pruebas de cinética de absorción y desorción de agua

6.3.4.9.1 Velocidad de absorción de agua

Previo a la realización de la prueba se secó una porción de hidrogel a una temperatura de 32 °C durante tres días hasta tener un peso constante.

Procedimiento: En una luna de reloj, se pesó 50 mg de hidrogel seco y esto se tomó como el peso de hidrogel seco (W_s). Esta porción se sumergió en un vaso que contenía 60 mL de agua destilada a una temperatura de 25 °C.

Luego de un periodo de 30 minutos, se extrajo la porción de hidrogel y se pesó, esta cantidad fue considerada como W_{h30} . La porción del hidrogel fue sumergida

nuevamente en el agua destilada.

Se repitió el mismo proceso a diferentes periodos de tiempo: 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 y 540 minutos.

En cada tiempo, se realizó el cálculo de grado de absorción de agua mediante la ecuación:

Ejemplo: $t = 30$ minutos

$$\frac{W_{\text{abs}}}{W_{\text{total}}} = \left(\frac{W_{\text{total}} - W_{\text{res}}}{W_{\text{total}}} \right)$$

Finalmente se procedió a plotear los grados de absorción de agua versus el tiempo, con lo que fue posible determinar la velocidad de absorción de agua del hidrogel.

6.3.4.9.2 Velocidad de desorción de agua

Previo a la realización de la prueba se dejó hinchando una porción de hidrogel en agua destilada hasta llegar al equilibrio (24 horas).

Procedimiento (Ejemplo HGF-8): En una luna de reloj, se pesó 4,847 g de hidrogel hinchado en agua en el equilibrio y esto se tomó como el peso inicial (W_{inicial}). Esta porción de hidrogel se colocó en un vaso que contenía agua destilada a una temperatura de 60 °C. Pasado un periodo de 30 minutos, se extrajo la porción de hidrogel y se pesó. Este peso fue considerado como $W_{\text{final}30}$. Se trabajó en forma similar a diferentes periodos de tiempo: 60, 120, 180, 240, 300, 360 y 420 minutos. En cada tiempo, se realizó el cálculo de porcentaje de peso remanente mediante la siguiente ecuación:

Ejemplo: $t = 60$ minutos

$$\frac{W_{\text{res}}}{W_{\text{total}}} = \left(\frac{W_{\text{total}} - W_{\text{abs}}}{W_{\text{total}}} \right)$$

Finalmente, se procedió a plotear los porcentajes de peso remanente versus el tiempo, con lo que se determinó la velocidad de desorción de agua del hidrogel.

6.3.5 Pruebas de adsorción del colorante azul de metileno con los hidrogeles

6.3.5.1 Determinación del espectro visible del colorante azul de metileno

Procedimiento: En un vaso de 100 mL, se disolvió aproximadamente 2,0 mg de colorante azul de metileno en 50 mL de agua ultrapura obteniéndose una solución homogénea.

Con ayuda del equipo de UV-Vis, a la solución de colorante obtenida se le realizó un barrido espectral en un rango de longitud de onda (λ) de 400-800 nm. Finalmente, del espectro obtenido se determinó que la máxima absorción corresponde a un valor de longitud de onda (λ_{\max}) de 664 nm (ver Figura 41).

6.3.5.2 Curva de calibración de colorante azul de metileno

Se preparó una solución acuosa de colorante azul de metileno de concentración 125 mg/L. Mediante diluciones de esta solución se obtuvieron soluciones estándares de concentraciones: 2,5; 5,0; 7,5 y 10,0 mg/L (ver cálculos en ANEXO XIII).

Usando el espectrómetro UV-Vis, se obtuvieron las absorbancias de las diferentes soluciones preparadas a un valor λ_{\max} = 664 nm. Luego se procedió a plotear la absorbancia (y) versus la concentración (x) del estándar y así se obtuvo una recta de la forma $y = 0,1538 x + 0,1885$, que representa la curva de calibración que ayudará a la cuantificación en el proceso de adsorción del colorante.

6.3.5.3 Pruebas de adsorción de colorante azul de metileno

Se preparó una solución acuosa de colorante azul de metileno de concentración 2000 mg/L y mediante dilución se obtuvo una solución de concentración 50 mg/L.

6.3.5.3.1 Determinación de la adsorción de azul de metileno usando el hidrogel hinchado en agua

Procedimiento (Ejemplo Hidrogel HGF-53H): En un vial de 20 mL, se agregó 0,010 g de hidrogel seco y se dejó reposando en agua ultrapura, obtenida del equipo Thermo Scientific NANOpure, por un periodo de 24 horas. Luego de ello, se retiró el agua del vial y se añadió 10 mL de una solución de colorante azul de metileno

de concentración 50 mg/L y se dejó en reposo por un periodo de 24 horas. Pasado este tiempo, se midió en el espectrómetro UV-Vis, las absorbancias de las soluciones inicial y final y con ayuda de la curva de calibración se calculó las concentraciones inicial y final, respectivas.

Las concentraciones obtenidas se utilizaron para calcular la capacidad de adsorción mediante el uso de la siguiente fórmula:

$$\frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{V_{\text{solución}}} \times m_{\text{hidrogel}}$$

Donde:

C_{inicial} : Concentración inicial de la solución de colorante

C_{final} : Concentración final de la solución de colorante luego del proceso de adsorción con el hidrogel

$V_{\text{solución}}$: Volumen de solución de colorante utilizado

m_{hidrogel} : Masa de hidrogel utilizada

Se trabajó de forma similar con soluciones de colorante de concentraciones 15 mg/L, 50 mg/L, 35 mg/L, 80 mg/L y 100 mg/L.

6.3.5.3.2 Influencia del pH en el proceso de adsorción del colorante azul de metileno

Para esta prueba, se trabajó a diferentes valores de pH con el fin de evaluar la influencia de este factor en el proceso de adsorción del colorante azul de metileno utilizando como material adsorbente al hidrogel HGF-53H.

Procedimiento: Se preparó una solución de colorante azul de metileno de concentración 50 mg/L. A 5 viales de 20 mL, se le añadió 10 mL de esta solución de colorante. Se utilizaron soluciones de HCl 0,5 N y NaOH 0,01 N con el fin de obtener soluciones de colorante de valores de pH 2, 6, 7, 8 y 9.

A cada vial, se le añadió una porción de 20 mg de hidrogel seco y se dejó en reposo por un periodo de 24 horas. Pasado este tiempo, se midió la absorbancia en el espectrómetro UV-Vis y se cuantificaron todos los valores obtenidos para

evaluar la influencia de este parámetro.

6.3.5.4 Prueba de desorción

Procedimiento (Ejemplo Hidrogel HGF-53H): Con el uso de una espátula, se dividió el hidrogel (que contenía colorante) en 2 porciones equivalentes. En un vaso de 50 mL, se añadió una de estas porciones y se dejó en reposo en 20 mL de solución básica de NaOH 0,1 N durante un periodo de 24 horas; en otro vaso de 50 mL, se añadió la porción de hidrogel sobrante y se sumergió en 20 mL de solución ácida de HCl 0,1 N por el mismo periodo de tiempo. Luego de ello, se determinó cualitativamente la decoloración del hidrogel correspondiente a cada caso.

6.3.5.5 Cinética de adsorción

Se preparó una solución de 50,2 mg de azul de metileno en 1000 mL de agua ultrapura.

Previo a la realización de esta prueba, se dejaron en reposo siete porciones de hidrogel seco (de aproximadamente 10 mg) en 15 mL de agua ultrapura por un periodo de 24 horas.

Procedimiento (Ejemplo Hidrogel HGF-52H): En un vial de 20 mL, se agregaron 10 mL de la solución de azul de metileno preparada. Este vial se tomó como la muestra 1, de la cual se midió la absorbancia en el espectrómetro UV-Vis pasado un periodo de 30 minutos. Se realizó un procedimiento similar para un segundo vial (muestra 2), del cual se midió la absorbancia luego de un periodo de 60 minutos.

En forma análoga, se procedió con otros cinco viales, de los cuales sus absorbancias fueron medidas luego de periodos de 90, 120, 240, 360 y 480 minutos.

7. Resultados y Discusión

7.1 Síntesis y caracterización del macromonómero de 2-oxazolina

La síntesis del macromonómero fue realizada mediante la polimerización catiónica por apertura de anillo de MeOxa y EsterOxa, iniciada por el CMS y catalizada por el TEMED a una temperatura de 78 °C, por un periodo de 7 horas y con una baja concentración de iniciador ($[]_{\text{CMS}} = 0,17 \text{ M}$). Se realizó en estas condiciones experimentales para evitar una posible polimerización prematura del grupo vinilo del CMS (Rueda et al., 2013).

Se postula que la formación del MK-17 ocurrió a través del mecanismo propuesto a continuación (Esquema 10):

i. Iniciación

Ocurre la formación de iodometilestireno debido a la sustitución del cloruro (Cl^-) del iniciador por el ión yoduro (I^-) del NaI. Un exceso de yoduro de sodio fue utilizado para que la totalidad del iniciador reaccione con él.

El iodometilestireno inicia la polimerización catiónica por apertura de anillo de los monómeros MeOxa y EsterOxa. Esto ocurre mediante el ataque del par de electrones libre del nitrógeno de la MeOxa al grupo bencilo del iodometilestireno.

ii. Propagación

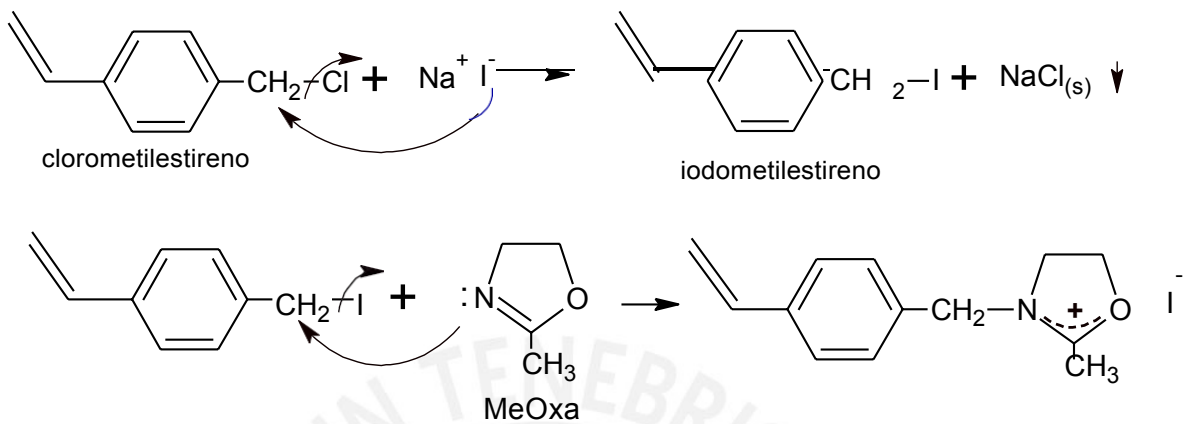
La nucleofilicidad del ión yoduro (I^-) es menor que la del monómero MeOxa, por lo que la propagación transcurre por un mecanismo iónico, donde la especie propagante es el catión oxazolínico. Además, como la reactividad de los monómeros MeOxa y EsterOxa es similar (Zarka et al., 2003), se genera un copolímero estadístico.

iii. Terminación

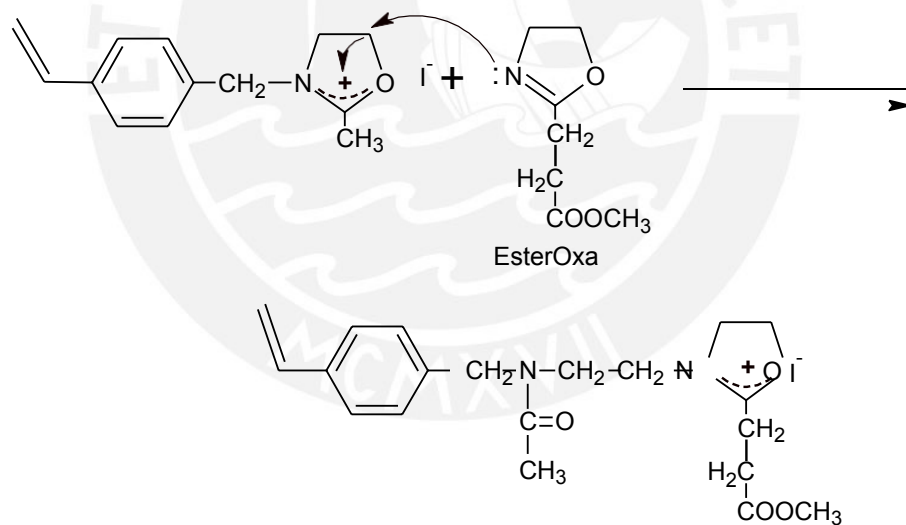
Se utilizó una solución de hidróxido de potasio en metanol para terminar la polimerización. Los grupos hidroxilo (del KOH) reaccionan con el catión oxazolínico y ocurre la formación de grupos hidroxilo al final de la cadena del macromonómero.

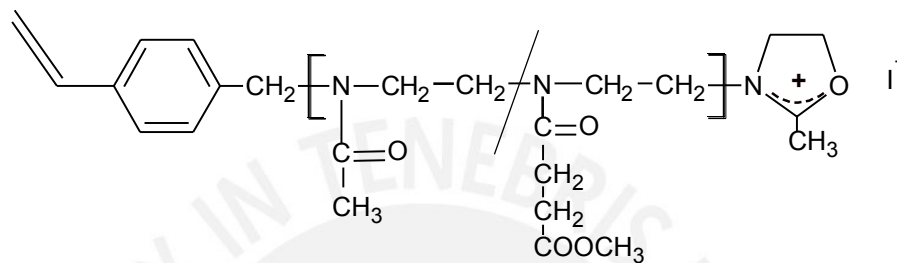
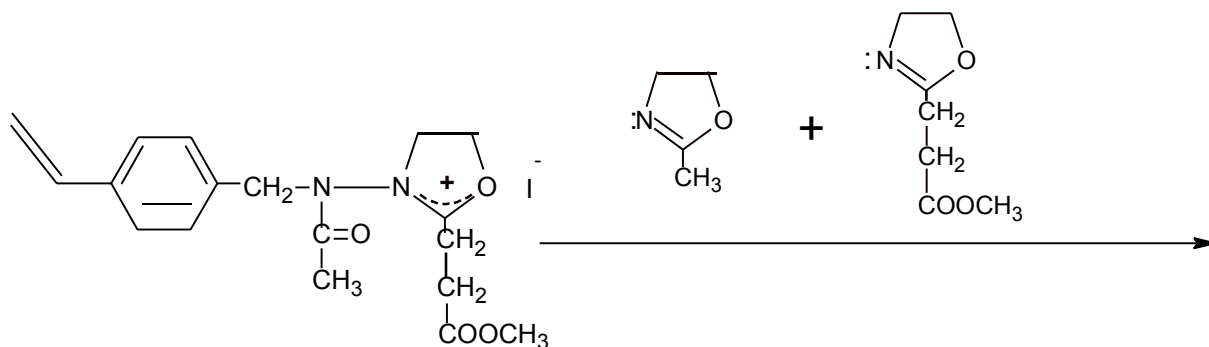
Esquema 10. Mecanismo de la síntesis del macromonómero de 2-oxazolina

a. Iniciación

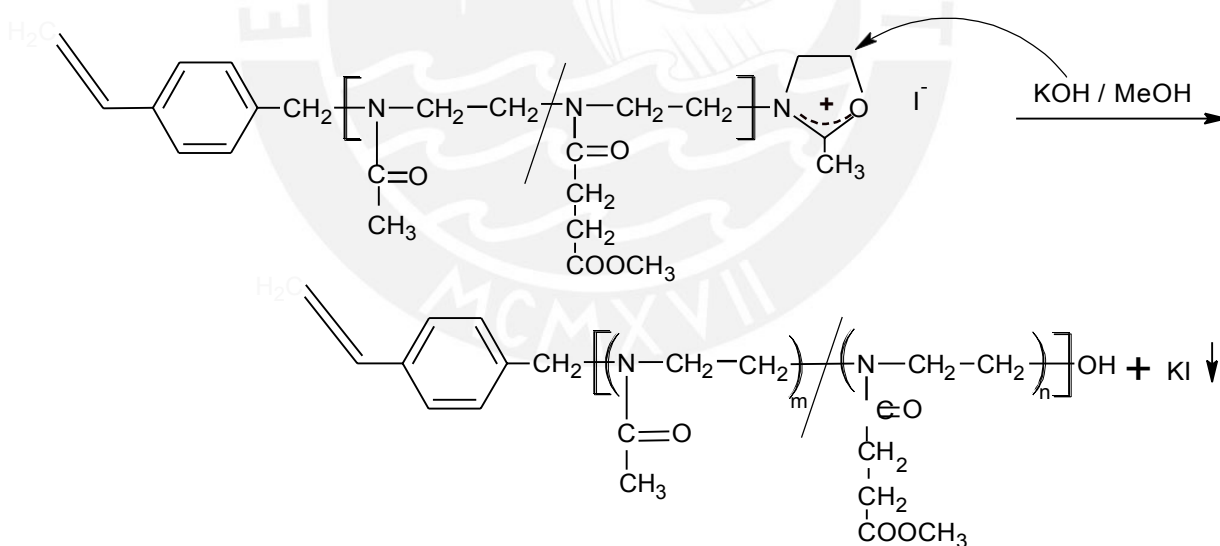


b. Propagación





c. Terminación



Se obtuvo 12,32 g del macromonómero, de aspecto sólido y color amarillento. Con esto se determinó que el rendimiento de esta síntesis fue del 91 % (ver cálculos en ANEXO II).

Este alto valor del rendimiento, nos indica que bajo las condiciones experimentales

utilizadas se logró la polimerización de los monómeros casi en su totalidad.

La Figura 9 muestra el espectro del macromonómero MK-17 obtenido mediante la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN}$). En él, se observa la presencia de las señales de los diferentes tipos de protones de la estructura teórica del MK-17, lo cual confirma que la síntesis aconteció de forma adecuada. Además este espectro demostró que el grupo vinilo sobrevivió al proceso de polimerización y no polimerizó prematuramente debido a que la temperatura de reacción fue relativamente baja ($78\text{ }^\circ\text{C}$).

Al realizar un análisis cuantitativo del espectro $^1\text{H-RMN}$ obtenido, se pudo determinar el grado de polimerización del macromonómero obteniéndose un valor de 24 (ver cálculos en ANEXO IV), el cual difiere ligeramente del valor teórico 20. También se pudo calcular los porcentajes molares de cada monómero, y se obtuvieron valores de 78 (MeOxa) y 22 (EsterOxa) que difieren ligeramente de los valores teóricos (75 y 25).



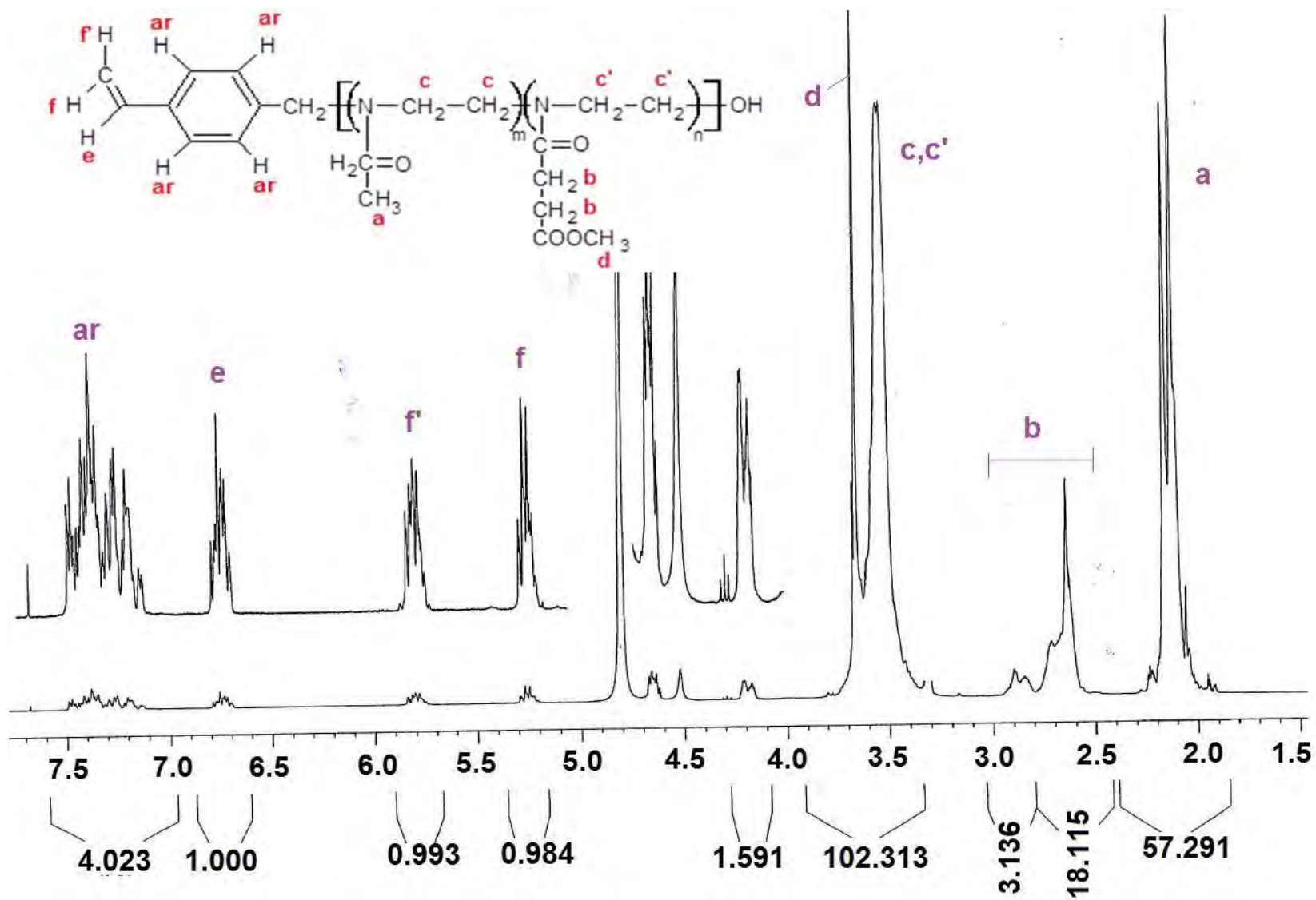


Figura 9. Espectro $^1\text{H-RMN}$ del macromonómero de 2-oxazolina (MK-17) en metanol deuterado a 25 °C

7.2 Síntesis de hidrogeles

La síntesis de los hidrogeles fue llevada a cabo mediante la polimerización por radicales libres en medio acuoso de la N, N - dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, acrilato de sodio y macromonómero de 2-oxazolina sin el empleo de agentes convencionales (por ejemplo la bisacrilamida), debido a que se aprovechó la propiedad de autogelación que presenta el monómero N,N-dimetilacrilamida cuando se polimeriza con iniciadores radicalarios como el persulfato de potasio. Los hidrogeles se elaboraron bajo diferentes sistemas de copolimerización con el fin de aprovechar las particularidades de los otros monómeros: la sensibilidad a la temperatura proveniente de la N-isopropilacrilamida y la sensibilidad al pH proveniente del macromonómero de 2-oxazolina.

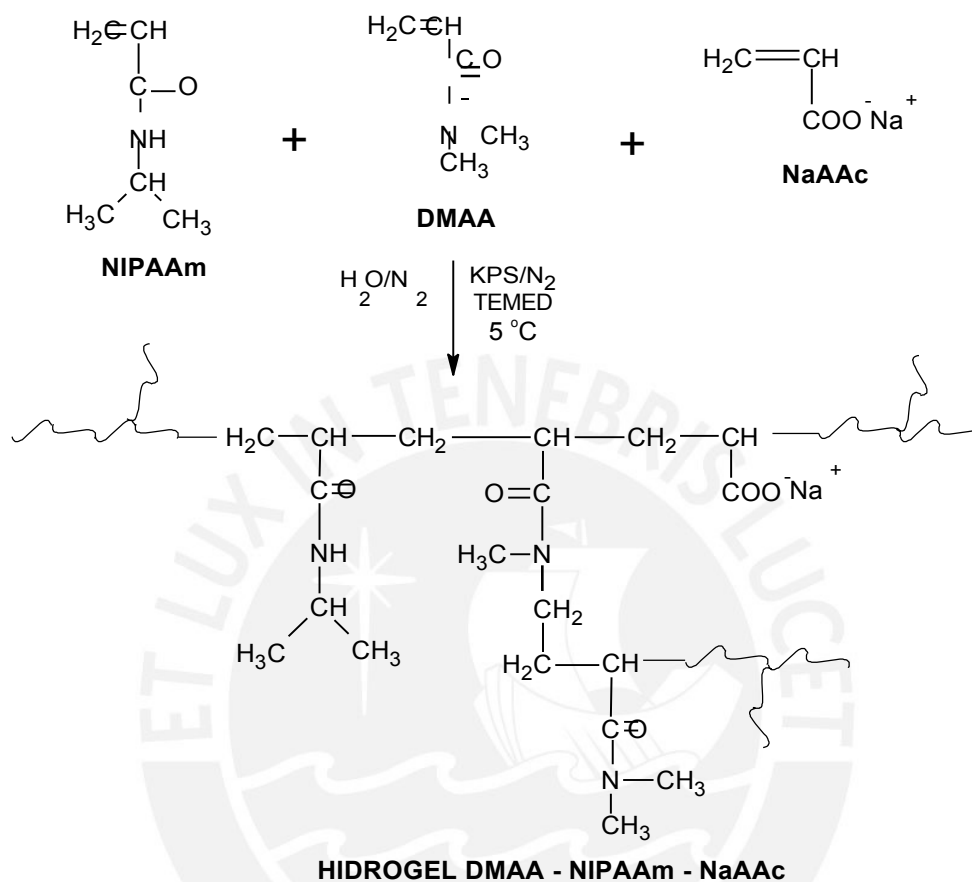
En general, se obtuvo que todos los hidrogeles obtenidos presentaban un alto grado de transparencia y tenían buenas propiedades mecánicas, aunque no se pudo medir esta propiedad para todos los hidrogeles por falta del equipo.

7.2.1 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida – Acrilato de sodio

Se sintetizó este primer grupo de hidrogeles bajo el sistema de copolimerización DMAA – NIPAAm – NaAAc con el fin de obtener materiales sensibles a la temperatura (debido a cadenas de poliNIPAAm) y al pH (debido a cadenas de poliNaAAc) en forma simultánea. La síntesis puede ser representada mediante el Esquema 11.

En la síntesis de los hidrogeles se usó 0,4 % molar de persulfato de potasio ya que Cipriano y colaboradores (Cipriano et al., 2014) habían conseguido hidrogeles con excelentes propiedades con este valor.

Esquema 11. Síntesis de hidrogeles de DMAA – NIPAAm – NaAAc



La Tabla 7 muestra las cantidades de reactivos utilizadas para la síntesis de este tipo de hidrogel, así como el rendimiento y absorción de agua de los mismos. Se obtuvieron altos valores de porcentajes de rendimiento, lo cual indica que se logró la polimerización de los monómeros DMAA, NIPAAm y NaAAc casi en su totalidad.

Tabla 7.

Síntesis de los hidrogeles de DMAA-NIPAAm-NaAAc

REACTIVO	HIDROGELES											
	HGF-8			HGF-9			HGF-10			HGF-11		
	masa	mmol	% mol	masa	mmol	% mol	masa	mmol	% mol	Masa	mmol	% mol
DMAA ¹	3,325	33,54	79,0	1,661	16,75	59,0	0,843	8,50	39,0	0,838	8,46	19,0
NaAAC ²	0,064	0,57	1,0	0,029	0,30	1,0	0,025	0,26	1,0	0,042	0,44	1,0
NIPAAm ³	0,755	6,67	20,0	1,229	10,86	40,0	1,458	12,88	60,0	4,000	35,35	80,0
KPS ⁴	0,044	0,1	0,4	0,031	0,12	0,4	0,023	0,09	0,4	0,047	0,17	0,4
H ₂ O	6 mL			4 mL			3 mL			6,3 mL		
TEMED ⁵	5 gotas			4 gotas			3 gotas			6 gotas		
Rendimiento ⁶	1,9 %			80,7 %			93,5 %			N.D. ⁷		
Q ⁸	31			47			83			147		

1. N,N'-Dimetilacrilamida

2. Acrilato de sodio

3. N-isopropilacrilamida

4. Persulfato de

5. potasio

6. $\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{masa de producto}}{\text{masa de reactivo}} \times 100$

7. Valor no determinado, debido a la baja consistencia mecánica del hidrogel

8. Grado de absorción de agua, $Q = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100$; W_h : masa hidrogel húmedo, W_s : masa hidrogel seco

De la Tabla 7 es notorio que el contenido de NaAAc en los diferentes hidrogeles es constante, el contenido de NIPAAm aumenta al pasar del HGF-8 al 11 y la suma del contenido de NIPAAm y DMAA es constante, además la hidrofiliicidad de estos monómeros es similar, entonces comparando los valores de absorción de agua obtenidos, se observa un incremento de este parámetro a medida que disminuye el contenido de N,N-dimetilacrilamida y esto se explicaría porque un menor contenido de este monómero generaría un menor grado de entrecruzamiento y por lo tanto el tamaño de poro aumentaría, permitiendo la absorción de una mayor cantidad de agua.

Los valores de absorción de agua son relativamente altos debido a la alta

polaridad de los monómeros DMAA, NIPAAm y NaAAc. Esta característica se repetirá en los demás hidrogeles.

7.2.2 Mecanismo de formación de hidrogeles

Se usará como ejemplo de mecanismo de polimerización la síntesis de hidrogeles a partir de N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida y acrilato de sodio.

En los Esquemas 12 y 13 se expone el mecanismo propuesto.

i. Iniciación

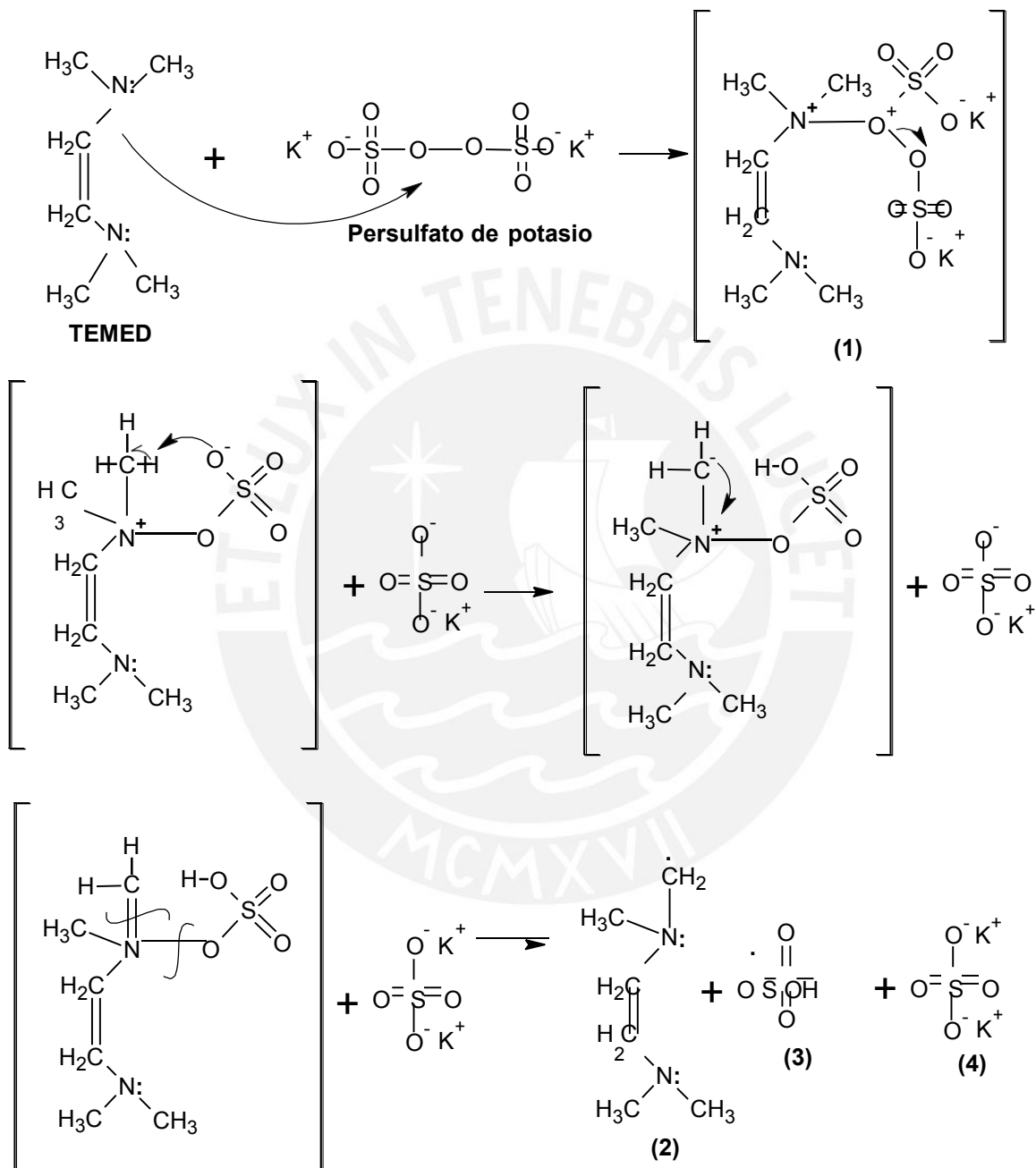
En este paso ocurre la reacción entre el KPS y el TEMED, donde se forma un complejo de transferencia de carga (1), del cual el hidrógeno enlazado al átomo de carbono alfa (C) de la sal de amonio cuaternario puede ser fácilmente atraído como un protón y con ello se obtienen radicales primarios libres como (2) y (3) (Feng et al., 1988).

Estos radicales primarios atacan al grupo vinilo de los monómeros NIPAAm y DMAA.

Para el caso de la DMAA, el ataque del radical (3) puede ocurrir de dos formas, la primera, en donde se ataca al doble enlace y esto permite polimerizarlo con la NIPAAm y el NaAAc y formar el copolímero DMAA – NIPAAm – NaAAc; y la segunda, donde ocurre el ataque al grupo metilo del monómero o del polímero resultando en un radical metileno.

Esquema 12.

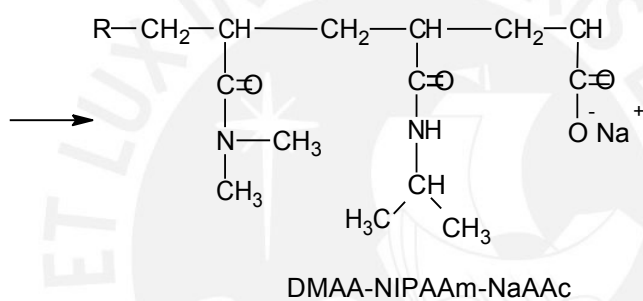
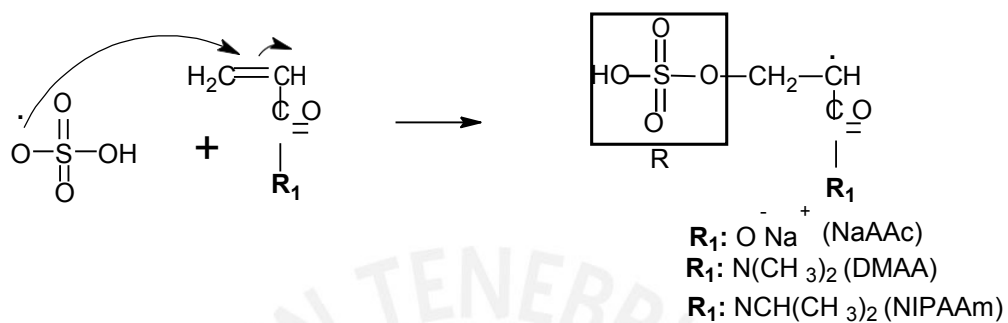
a. Reacción de iniciación en el mecanismo de formación de los hidrogeles



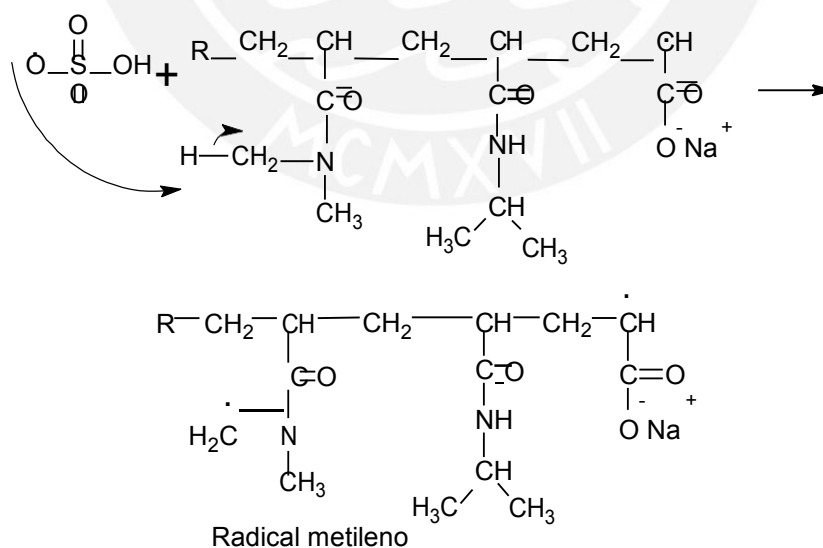
(continúa)

b. Reacción de iniciación en el mecanismo de formación de los hidrogeles
(continuación)

Primera forma: ataque del radical al grupo v inilo



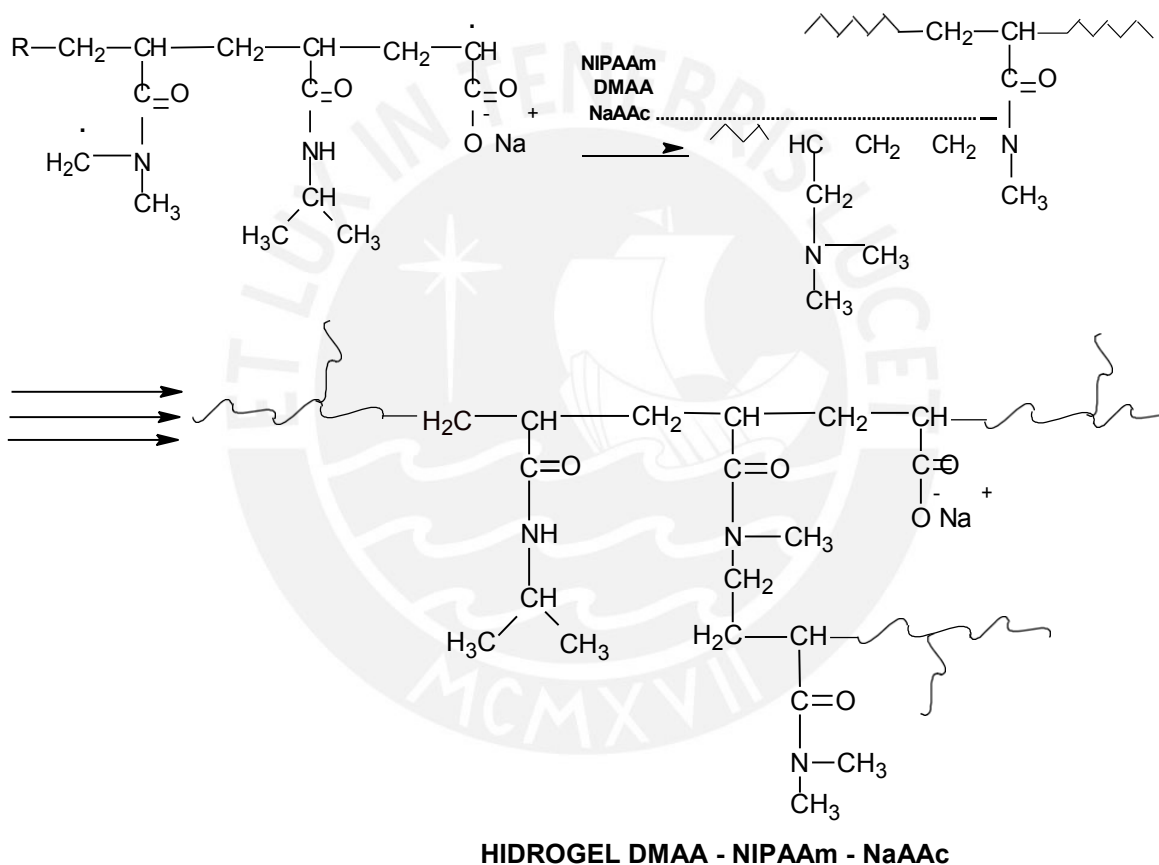
Segunda forma: ataque del radical al grupo metilo de la DMAA



ii. Propagación

Tanto los radicales metino como los radicales tipo metileno atacan a otras cadenas de DMAA, NIPAAm y NaAAc y se generan ramificaciones múltiples y finalmente el autoentrecruzamiento, lográndose así la formación del hidrogel.

Esquema 13. Propagación y formación de los hidrogeles



Este mecanismo de polimerización y gelación se repetirá en la síntesis de los otros tipos de hidrogeles.

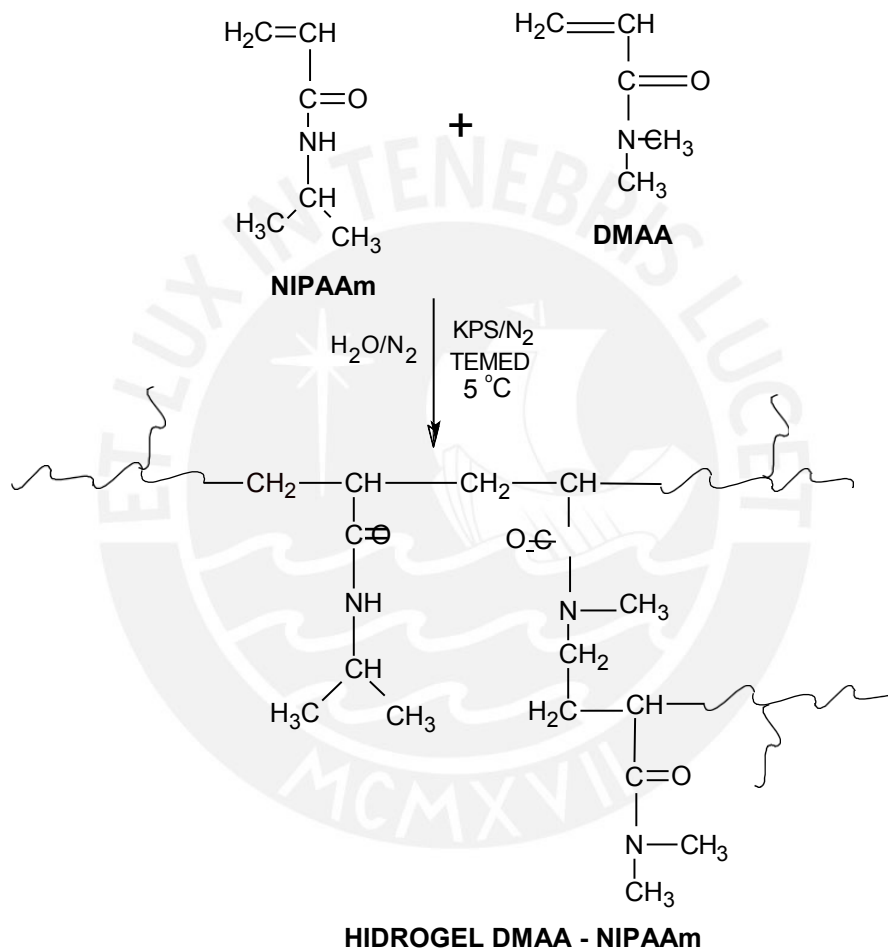
7.2.3 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida

Este segundo tipo de hidrogeles fue sintetizado bajo un sistema de copolimerización similar al presentado en 7.2.2, con la diferencia de que no se

empleó acrilato de sodio, ya que se deseaba la obtención de hidrogeles que solamente fuesen sensibles a la temperatura.

El Esquema 14 muestra una representación de la síntesis de estos hidrogeles.

Esquema 14. Síntesis de hidrogeles de DMAA – NIPAAm



En la Tabla 8 se muestran las cantidades de reactivos utilizadas en la síntesis de este tipo de hidrogel, así como también los valores obtenidos de rendimiento y absorción de agua.

Tabla 8.

Síntesis de los hidrogeles de DMAA-NIPAAm

REACTIVO	HGF-12			HGF-13			HGF-14			HGF-15		
	masa	mmol	% mol	masa	mmol	% mol	masa	mmol	% mol	Masa	mmol	% mol
DMAA ¹	0,862	8,70	40	0,435	4,39	20	0,225	2,27	10	0,439	4,43	20
NIPAAm ²	1,463	12,93	60	1,968	17,39	80	2,232	19,72	90	1,961	17,33	80
KPS ³	0,044	0,16	0,4	0,044	0,16	0,4	0,046	0,17	0,4	0,177	0,66	3,0
H ₂ O	3,0 mL			3,0 mL			3,0 mL (+1,0 mL etanol)			5,0 mL (+0,6 mL etanol)		
HQ ⁴	0,25 mL			0,25 mL			0,25 mL			0,25 mL		
TEMED ⁵	3 gotas			3 gotas			3 gotas			12 gotas		
Rendimiento ⁶	1,0 %			60,0 %			N.D. ⁷			42,0 %		
Q ⁸	28			46			N.D.			112		

1. N,N'-Dimetilacrilamida

2. N-isopropilacrilamida

3. Persulfato de potasio

4. Hidroquinona

5. N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina

6. % Rendimiento = $\frac{\text{experimental}}{\text{teórica}} \chi$

7. Valor no determinado, debido a la baja consistencia mecánica del hidrogel

8. Grado de absorción de agua, $Q = \frac{W_h - W_s}{W_s} \cdot \frac{20}{100}$ W_h : masa hidrogel húmedo,

W_s : masa hidrogel seco

Con respecto al rendimiento para este tipo de hidrogel, se tienen valores medios, ocurre la copolimerización de la DMAA y el NIPAAm para la formación del hidrogel.

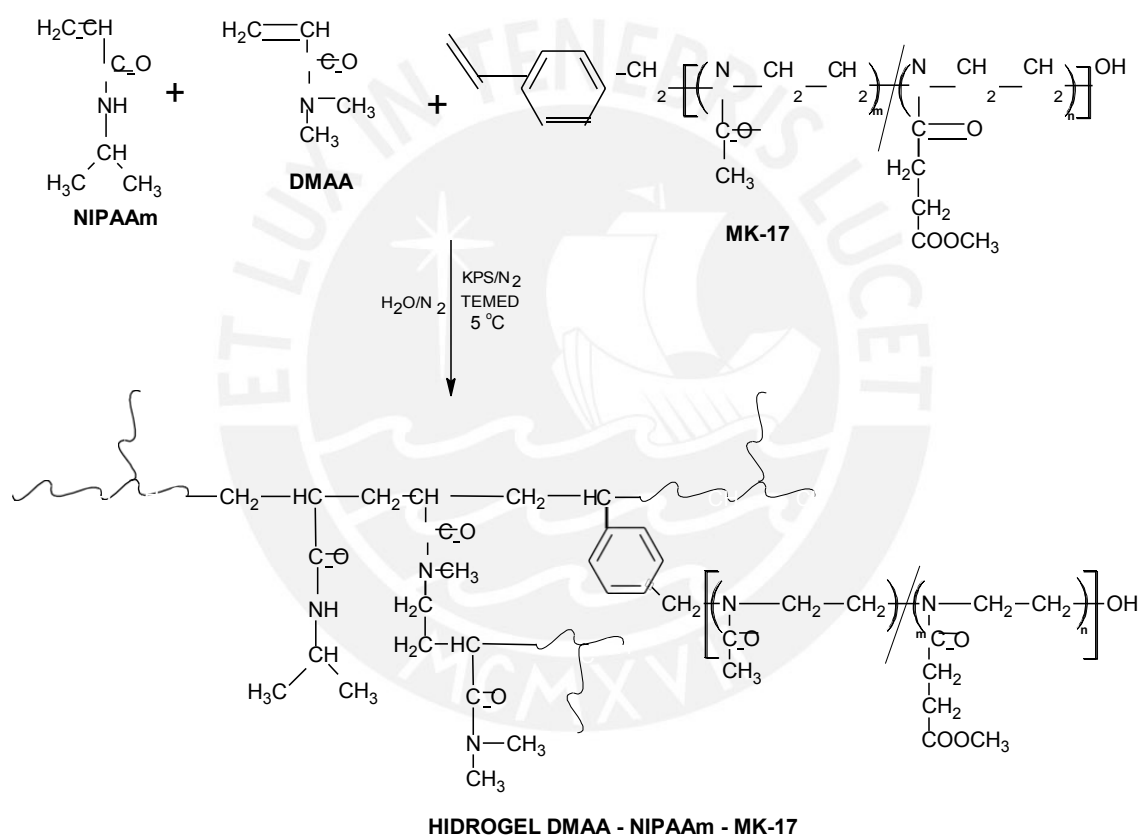
Además el contenido de NIPAAm en este tipo de hidrogel aumenta y el de DMAA disminuye al pasar del HGF-12 al 15. Este último factor afecta los valores de absorción de agua obtenidos ya que se observa que una disminución del contenido de DMAA ocasiona un aumento en la absorción de agua ya que los hidrogeles tendrían un menor grado de entrecruzamiento y por lo tanto un mayor tamaño de poro posibilitando el ingreso de una mayor cantidad de agua.

7.2.4 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – N-isopropilacrilamida – Macromonómero de 2-oxazolina

Se utilizó este sistema de copolimerización con el fin de obtener hidrogeles que sean sensibles al pH (debido a la presencia de macromonómero de 2-oxazolina) y también a la temperatura (debido a la presencia de poliNIPAAm).

La síntesis de este tipo de hidrogeles se representa en el Esquema 15.

Esquema 15. Síntesis de hidrogeles de DMAA – NIPAAm – MK-17



En la Tabla 9 se presentan las cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de este tipo de hidrogel, además de los parámetros rendimiento y absorción de agua.

Tabla 9.

Síntesis de los hidrogeles de DMAA- NIPAAm- MK-17

REACTIVO	HGF-29			HGF-30			HGF-31			HGF-32		
	masa	mmol	% mol	masa	mmol	% mol	masa	mmol	% mol	Masa	mmol	% mol
DMAA ¹	1,005	10,14	39,5	1,009	10,18	39,0	1,002	10,11	38,0	1,004	10,13	37,0
MK-17 ²	0,058	0,03	0,5	0,119	0,05	1,0	0,237	0,11	2,0	0,362	0,16	3,0
NIPAAm ³	1,752	15,48	60	1,759	15,54	60,0	1,811	16,00	60,0	1,862	16,46	60,0
KPS ⁴	0,028	0,10	0,4	0,028	0,10	0,4	0,028	0,10	0,4	0,029	0,11	0,4
H ₂ O	3,6 mL			3,6 mL			4,0 mL			4,0 mL		
HQ ⁵	0,3 mL			0,3 mL			0,3 mL			0,3 mL		
TEMED ⁶	4 gotas			4 gotas			4 gotas			4 gotas		
Rendimiento ⁷	1,1 %			87,9 %			85,0%			81,2 %		
Q ⁸	25			24						20		
QH ⁹	48			50						83		

1. N,N'-Dimetilacrilamida

2. Macromonómero de 2-oxazolina

3. N-isopropilacrilamida

4. Persulfato de

5. potasio

6. Hidroquinona

7. N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina

8. Grado de absorción de agua, $Q = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100$; W_h : masa hidrogel húmedo, W_s : masa hidrogel seco

9. Grado de absorción de agua del hidrogel hidrolizado, QH (mismo cálculo que 8)

De la Tabla 9, se tiene también altos porcentajes de rendimiento, lo cual es similar a los tipos de hidrogeles anteriores.

En este tipo de hidrogel, la suma del contenido de DMAA y NIPAAm se mantuvo aproximadamente constante, por lo tanto el contenido de MK-17 representó el factor variable. Al comparar los valores de absorción de agua obtenidos para los hidrogeles no hidrolizados, se observan valores similares entre ellos pese a tener diferentes cantidades de grupos ésteres COOCH₃ (por cada mol de macromonómero se tendrían 5 moles de grupos ésteres). Sin embargo, la interacción de estos con el agua no es tan fuerte como para generar un cambio distinguible en el valor de la absorción de agua.

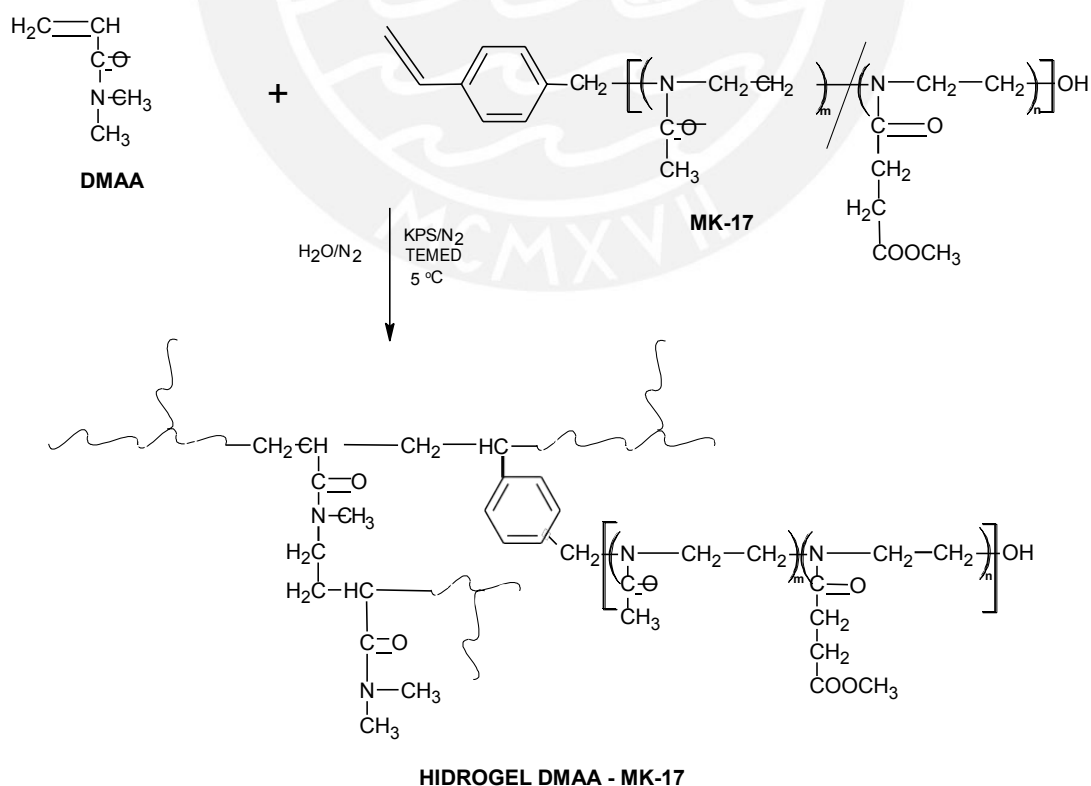
Por otro lado, al comparar los valores de absorción de agua obtenidos para los hidrogeles hidrolizados se observó un incremento de estos valores ya que al hidrolizarse los grupos ésteres del macromonómero ahora se tendrían grupos carboxilato de sodio polares con mucha mayor afinidad por el agua y además a medida que aumenta el porcentaje de macromonómero en el hidrogel se tiene un mayor contenido de los grupos carboxilato de sodio ocasionando el aumento de la absorción de agua en estos materiales.

7.2.5 Hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida – Macromonómero de 2-oxazolina

Para este último grupo de hidrogeles se utilizaron el monómero N,N-dimetilacrilamida y el macromonómero de 2-oxazolina para obtener hidrogeles que solamente sean sensibles al pH.

La síntesis de este tipo de hidrogeles puede ser representada mediante el Esquema 16.

Esquema 16. Síntesis de hidrogeles de DMAA – MK-17



Las cantidades de reactivos utilizadas en la síntesis de este tipo de hidrogeles son presentadas en las Tablas 10 y 11, donde además se tienen los parámetros de rendimiento y absorción de agua.

En estos hidrogeles, se tiene aproximadamente un contenido constante de DMAA y el contenido de MK-17 es variable. Con respecto al grado de absorción de agua para los hidrogeles no hidrolizados, es notoria una tendencia similar a la de los hidrogeles de la serie HGF-29 al 32, donde los valores de este parámetro presentan poca diferencia. Sin embargo, sí se observa un aumento de los valores de absorción de agua de los hidrogeles hidrolizados a medida que el contenido de MK-17 aumenta desde 0,5 % (HGF-49) hasta 2,0 % (HGF-51) que en realidad equivaldría a un porcentaje molar de grupos COOH desde 2,5 % (HGF-49H) hasta 10 % (HGF-51H) (debido a que la relación de), los cuales generan

mayor polaridad e hidrofiliidad ocasionando así un incremento en la absorción de agua. Por otra parte, los valores de absorción de agua disminuyen cuando se tiene 3,0 y 4,0 % de MK-17, lo cual podría asociarse a que un gran contenido de grupos COOH (15,0 % y 20,0 % respectivamente) posiblemente generaría muchos puentes hidrógeno entre los segmentos poliméricos produciendo una estructura rígida con menos porosidad ocasionando la disminución de la absorción de agua.

Tabla 10.

Síntesis de los hidrogeles de DMAA- MK-17 (Parte I)

REACTIVO	HGF-48			HGF-49			HGF-50			HGF-51		
	masa	mmol	% mol	masa	mmol	% mol	masa	mmol	% mol	Masa	mmol	% mol
DMAA ¹	3,351	33,80	100,0	3,349	33,79	99,5	3,307	33,36	99,0	3,307	33,36	98,0
MK-17 ²	-	-	-	0,375	0,17	0,5	1,479	0,67	1,0	1,479	0,67	2,0
KPS ³	0,036	0,13	0,4	0,036	0,13	0,4	0,037	0,14	0,4	0,037	0,14	0,4
H ₂ O	5,0 mL			5,0 mL			5,0 mL			5,0 mL		
HQ ⁴	1,0 mL			1,0 mL			1,0 mL			1,0 mL		
TEMED ⁵	4 gotas			4 gotas			4 gotas			4 gotas		
Rendimiento ⁶							63,5 %			60,2 %		
Q ⁷	20,2			22,3			22			21		
QH ⁸	-			49			56			78		

1. N,N'-Dimetilacrilamida
2. Macromonómero de 2-oxazolona
3. Persulfato de potasio
4. Hidroquinona
5. N,N,N',N'-tetrametiletildiamina
6. % Rendimiento = $\frac{\text{experimental}}{\text{teórica}} \times 100$
7. Grado de absorción de agua, Q = $\frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100$ W_h: masa hidrogel húmedo, W_s: masa hidrogel seco
8. Grado de absorción de agua del hidrogel hidrolizado, QH (mismo cálculo que 7)

Tabla 11.

Síntesis de los hidrogeles de DMAA- MK-17 (Parte II)

REACTIVO	HGF-52			HGF-53		
	masa	mmol	% mol	Masa	mmol	% mol
DMAA ¹	1,987	20,04	97,0	1,735	17,50	96,0
MK-17 ²	1,374	0,63	3,0	1,605	0,73	4,0
KPS ³	0,023	0,08	0,4	0,022	0,01	0,4
H ₂ O	3,1 mL			3,3 MI		
HQ ⁴	0,60 mL			0,53 MI		
TEMED ⁵	2 gotas			2 gotas		
Rendimiento ⁶	11,1 %			87,9 %		
Q ⁷						
QH ⁸	41			35		

1. N,N'-Dimetilacrilamida
2. Macromonómero de 2-oxazolona
3. Persulfato de potasio
4. Hidroquinona
5. N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina
6. % Rendimiento = $\frac{\text{experimental}}{\text{teórica}} \times 100$
7. Grado de absorción de agua, $Q = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 20$ W_h: masa hidrogel húmedo, W_s: masa hidrogel seco
8. Grado de absorción de agua del hidrogel hidrolizado, QH (mismo cálculo que 7)

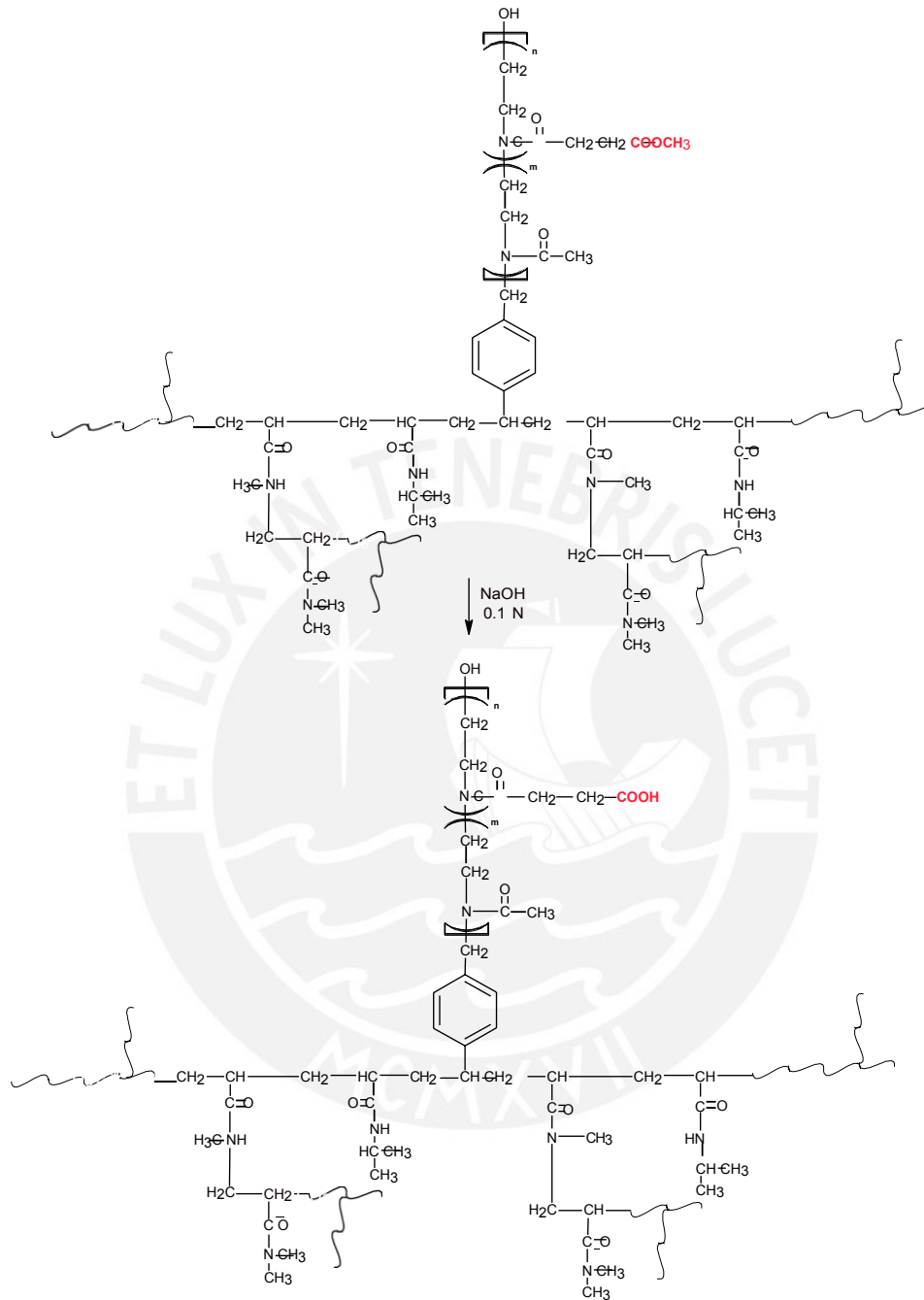
7.2.6 Hidrólisis de hidrogeles

Se realizó una hidrólisis básica de los grupos ésteres del macromonómero y se generaron grupos ácidos carboxílicos.

La hidrólisis de los hidrogeles fue realizada con NaOH 0,1 N y a la temperatura ambiente. Se utilizaron condiciones suaves (25 °C, 7 h) para hidrolizar solamente los grupos ésteres, ya que bajo condiciones más fuertes (NaOH 2 N, 100 °C, 2 días) se hidrolizarían también las amidas y se destruiría la estructura del hidrogel.

Este proceso se representa mediante el Esquema 17.

Esquema 17. Hidrólisis de hidrogeles



Los cálculos de las cantidades utilizadas para la hidrólisis de los hidrogeles se muestran en el ANEXO V.

7.3 Caracterización de hidrogeles

7.3.1 Caracterización de los hidrogeles por Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN-MAS}$)

- **Hidrogeles HGF-8, -9, -10, -11 y -12**

Los hidrogeles de NIPAAm, DMAA y NaAAc (HGF-8, -9, -10, -11) y de NIPAAm y DMAA (HGF-12) fueron caracterizados mediante espectroscopía $^1\text{H-RMN-MAS}$. En la Figura 10, podemos observar que los espectros obtenidos son similares de manera cualitativa, sin embargo los picos presentan diferente intensidad, lo cual indica que los hidrogeles sintetizados presentan las mismas unidades monoméricas en diferentes proporciones. Entre 0,90 a 1,25 ppm se encuentra una señal correspondiente a los grupos metilo (CH-CH_3)₂ del poliNIPAAm, entre 1,25 a 2,20 ppm se encuentran las señales correspondientes a los grupos metino CH y metileno CH_2 del poliNIPAAm que se superponen con las señales del grupo metileno CH_2 de la poliDMAA; entre 2,20 a 3,50 ppm se encuentran las señales correspondientes a los grupos metino CH y metilo N(CH_3)₂ de la poliDMAA. Finalmente a 3,97 ppm se observa la señal correspondiente a los grupos metinos (CH-CH_3)₂ del poliNIPAAm.

La Tabla 12 muestra los contenidos porcentuales de los monómeros N-isopropilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida obtenidos a partir de un análisis cuantitativo de los espectros $^1\text{H-RMN-MAS}$ (ver cálculos en ANEXO X). Comparando estos valores experimentales obtenidos con los respectivos valores teóricos, se observa que son similares. Esto se explica debido a que la DMAA y NIPAAm tienen similar reactividad y al ser monómeros pequeños tienen un alto grado de difusividad lo cual permite una polimerización casi completa para formar el hidrogel.

Tabla 12.

Contenido de NIPAAm y DMAA en los hidrogeles HGF-8, -9, -10, -11 y -12

Hidrogel	% NIPAAm Teórico ^a	% NIPAAm RMN ^b	% DMAA Teórico ^a	% DMAA RMN ^b
8	20	15,7	79	84,3
9	40	37,5	59	62,5
10	60	57,5	39	42,5
11	80	72,2	19	27,8
12	60	58,1	40	41,9

a: % molar alimentado al reactor, b: % molar obtenido mediante análisis cuantitativo del espectro

¹H-RMN-MAS

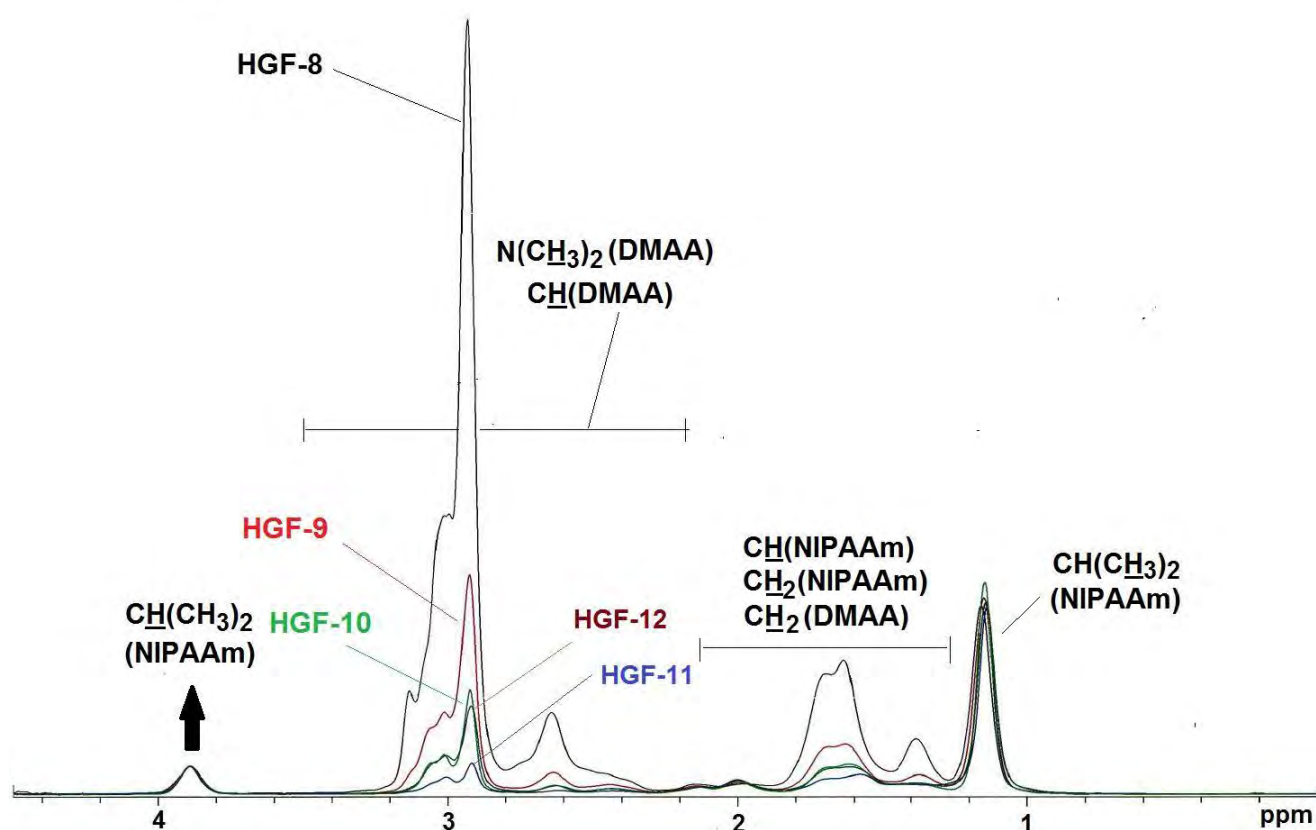


Figura 10. Espectros ¹H-RMN-MAS de los hidrogeles HGF-8, -9, -10, -11 y -12

- **Hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32**

Los hidrogeles de NIPAAm-DMAA-MK17 también fueron caracterizados mediante RMN. En la Figura 11, se observa la similitud de los espectros obtenidos.

Los picos presentan diferentes intensidades debido a que se utilizaron diferentes cantidades de monómeros.

Se observan señales similares a los hidrogeles anteriores, además de señales asociadas a la presencia del MK-17:

1,0 a 1,3 ppm grupos metilo ($\text{CH}-\text{CH}_3$)₂ del poliNIPAAm

1,3 a 1,9 ppm grupos metino CH y metileno CH_2 del poliNIPAAm

1,9 a 2,3 ppm grupos metilo NCOCH_3 (MeOxa) de MK-17

2,3 a 3,3 ppm grupos metino CH y metilo $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ de poliDMAA, grupos metileno $\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ de MK-17

3,4 a 3,6 ppm grupos metilenos (CH_2-CH_2) del MK-17

3,69 ppm grupo éster OCH_3 del MK-17

3,9 ppm grupos metino ($\text{CH}-\text{CH}_3$)₂ del poliNIPAAm

A partir de un análisis cuantitativo de los espectros $^1\text{H-RMN-MAS}$ (ver cálculos en ANEXO X) se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 13. Podemos ver que los contenidos de NIPAAm y DMAA experimentales guardan muy buena concordancia con los teóricos, sin embargo los contenidos de MK-17 determinados a nivel experimental son menores que los valores teóricos, esto se explicaría de la siguiente manera: Al ser el macromonómero (MK-17) un compuesto de mayor tamaño que un monómero común, presenta un menor grado de difusividad en el medio dificultando su encuentro con los radicales propagantes y por lo tanto no se llega a polimerizar a la misma velocidad como el DMAA y el NIPAAm.

Tabla 13.

Contenido de NIPAAm, DMAA y MK-17 en los hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32

Hidrogel	% NIPAAm Teórico ^a	% NIPAAm RMN ^b	% DMAA Teórico ^a	% DMAA RMN ^b	% MK-17 Teórico ^a	% MK-17 RMN ^b
29	60	60,0	39,5	39,9	0,5	0,1
30	60	61,1	39,0	38,8	1,0	0,1
31	60	60,2	38,0	39,5	2,0	0,3
32	60	62,2	37,0	37,4	3,0	0,4

a: % molar alimentado al reactor, b: % molar obtenido mediante análisis del espectro ¹H-RMN-MAS

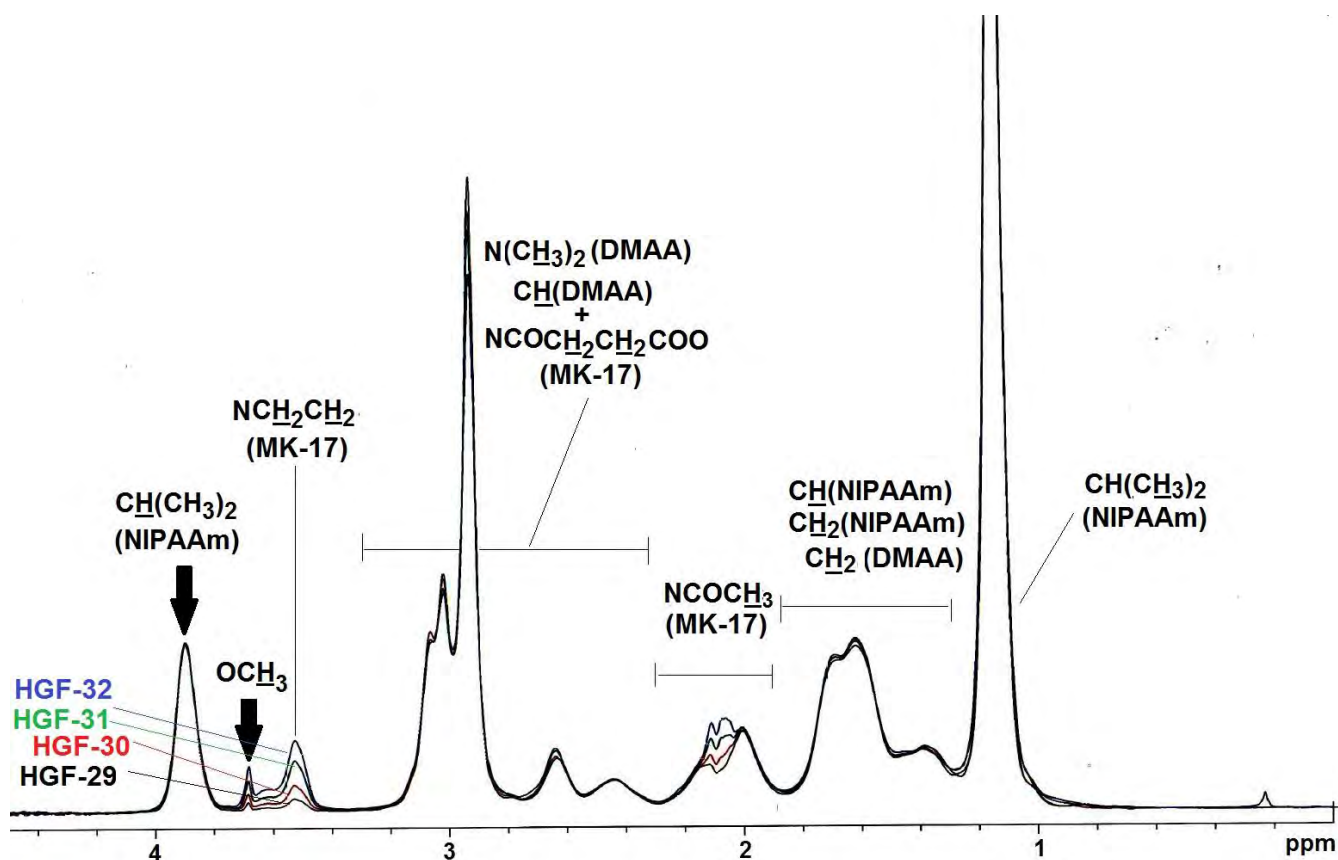


Figura 11. Espectros ¹H-RMN-MAS de los hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32

- **Hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H**

Se obtuvieron los espectros ¹H-RMN-MAS de los hidrogeles hidrolizados de la serie HGF-29H al 32H (Figura 12), los cuales son muy similares en términos cualitativos pero no cuantitativos.

Las señales obtenidas son similares a las de los hidrogeles no hidrolizados (HGF-29 al 32), con la única diferencia de que desaparece la señal del grupo éster OCH_3 a 3,69 ppm, lo cual es una evidencia de que los hidrogeles se encuentran hidrolizados.

La Tabla 14 muestra los contenidos porcentuales de NIPAAm, DMAA y MK-17 obtenidos mediante un análisis cuantitativo de los espectros (ver ANEXO X).

En forma análoga al caso de los hidrogeles no hidrolizados, se tiene contenidos de DMAA y MK-17 experimentales cercanos a sus respectivos valores teóricos, sin embargo para el caso del MK-17 su contenido es menor al teórico debido a su menor difusividad, como ya se ha discutido anteriormente.

Tabla 14.

Contenido de NIPAAm, DMAA y MK-17 en los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H

Hidrogel	% NIPAAm Teórico ^a	% NIPAAm RMN ^b	% DMAA Teórico ^a	% DMAA RMN ^b	% MK-17 Teórico ^a	% MK-17 RMN ^b
29H	60	61,5	39,5	38,4	0,5	0,1
30H	60	60,1	39,0	39,2	1,0	0,7
31H	60	62,0	38,0	37,7	2,0	0,3
32H	60	62,9	37,0	36,7	3,0	0,4

a: %molar alimentado al reactor, b: %molar obtenido mediante análisis del espectro ¹H-RMN-MAS

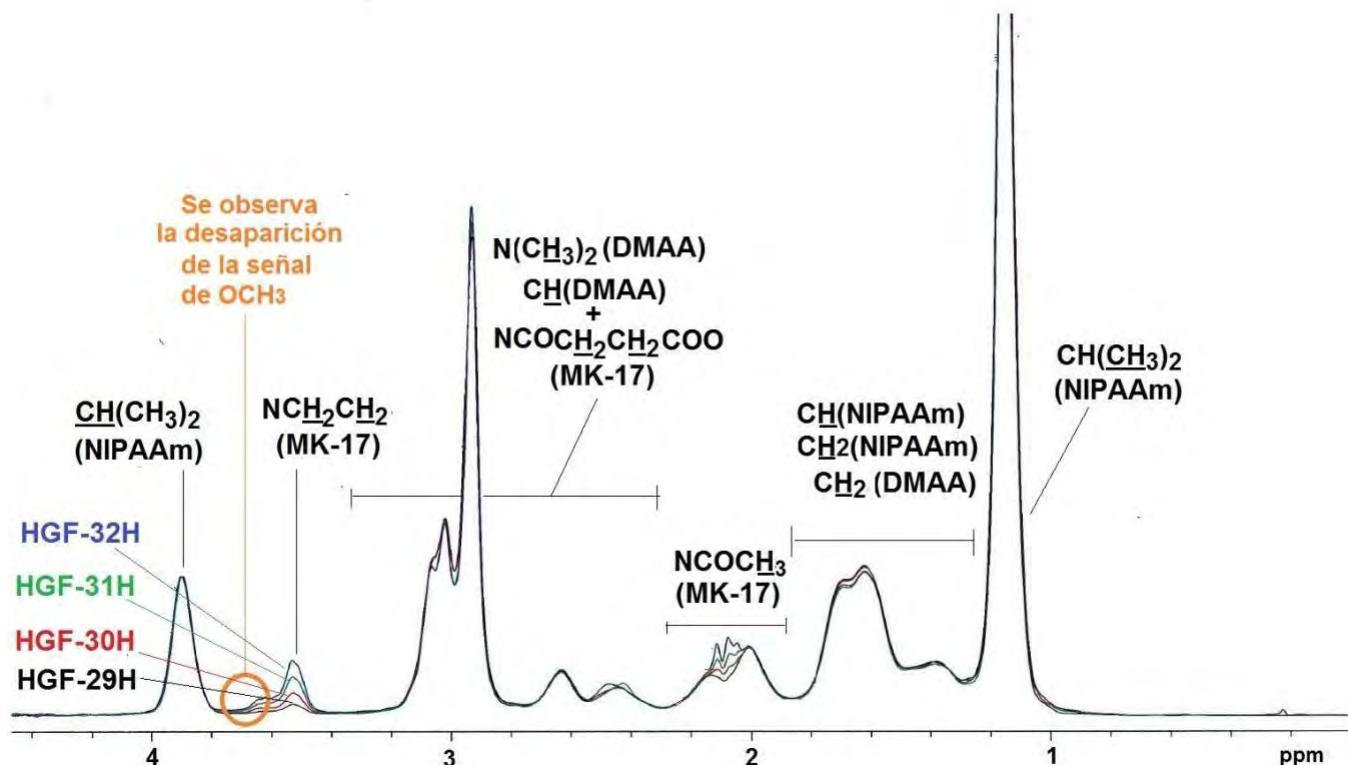


Figura 12. Espectros ¹H-RMN-MAS de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H

- **Hidrogeles HGF-48, -49, -50, -51, -52 y -53**

Los hidrogeles de DMAA – MK-17 también fueron caracterizados mediante espectroscopía ¹H-RMN-MAS. De manera similar a los casos anteriores, los espectros son similares a nivel cualitativo.

Para el hidrogel HGF-48 (Figura 13), que está compuesto solo de DMAA y por esto nos sirve de referencia, se obtuvieron las siguientes señales:

Entre 1,17 y 1,71 ppm se encuentran dos señales de baja y media intensidad correspondientes a los grupos metileno CH₂ del poliDMAA, entre 2,56 y 3,04 ppm se encuentran señales de media y alta intensidad correspondientes a los grupos metino CH y metilo N(CH₃)₂ de poliDMAA.

Para el resto de hidrogeles (Figura 14), se obtuvieron las siguientes señales:

1,20 a 1,90 ppm grupos metileno CH₂ de poliDMAA

1,90 a 2,30 ppm grupos metilos NCOCH₃ (MeOxa) del MK-17

2,30 a 3,35 ppm grupos metino CH y metilo N(CH₃)₂ de DMAA, grupos metileno NCOCH₂CH₂COO de MK-17

3,40 a 3,70 ppm grupos metileno NCH_2CH_2 y grupo éster OCH_3 (3,68) de MK-17. La determinación adecuada de las señales correspondientes a la DMAA en los hidrogeles, se pudo realizar mediante la comparación de los espectros ^1H -RMN-MAS de los hidrogeles frente al espectro de la poliN,N-dimetilacrilamida (ANEXO III) (sintetizada en el laboratorio por medio del sistema de iniciador AIBN, solvente isopropanol a $78\text{ }^\circ\text{C}$), lo cual permitió por diferencia determinar las señales correspondientes al MK-17. La Figura 58 muestra la comparación de los espectros ^{13}C -RMN del hidrogel HGF-53 frente al espectro de la poliN,N-dimetilacrilamida.

La Tabla 15 indica el contenido porcentual de DMAA y MK-17 obtenido a partir de un análisis cuantitativo de los espectros (ANEXO X), observándose una proximidad entre los valores experimental y teórico para la DMAA mientras que para el macromonomero MK-17 se tiene que los valores experimentales son menores a los teóricos ya que tienen mayor dificultad en polimerizar ya que presenta menor difusividad debido a su gran tamaño y por lo tanto, quedarían algunas cadenas de macromonomero sin polimerizar.

Tabla 15.

Contenido de DMAA y MK-17 en los hidrogeles HGF-49, -50, -51, -52 y -53

Hidrogel	% DMAA Teórico ^a	% DMAA RMN ^b	% MK-17 Teórico ^a	% MK-17 RMN ^b
49	99,5	99,7	0,5	0,3
50	99,0	99,5	1,0	0,5
51	98,0	98,8	2,0	1,2
52	97,0	98,2	3,0	1,8
53	96,0	97,4	4,0	2,6

a: % molar alimentado al reactor

b: % molar obtenido mediante análisis del espectro ^1H -RMN-MAS

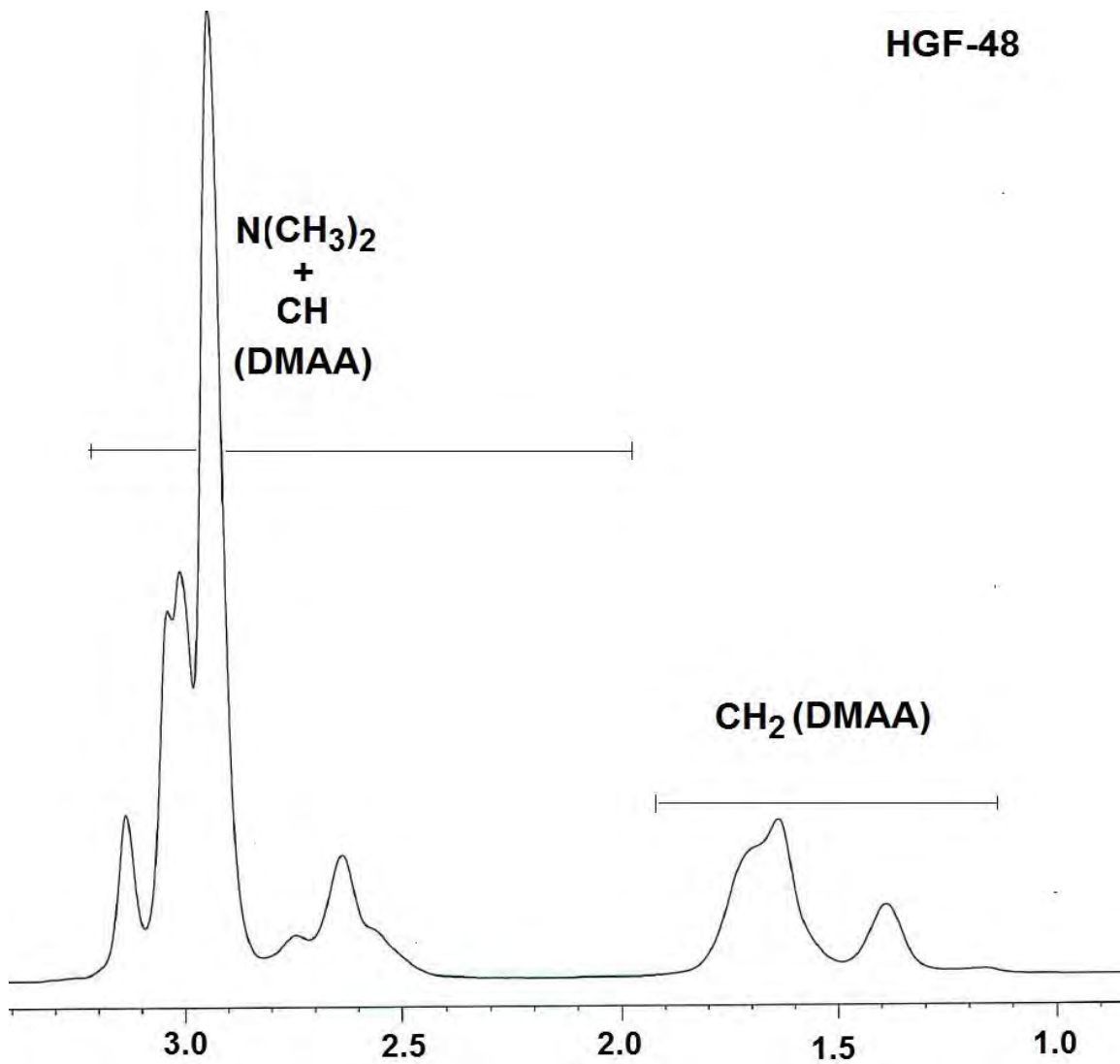


Figura 13. Espectro ¹H-RMN-MAS del hidrogel HGF-48

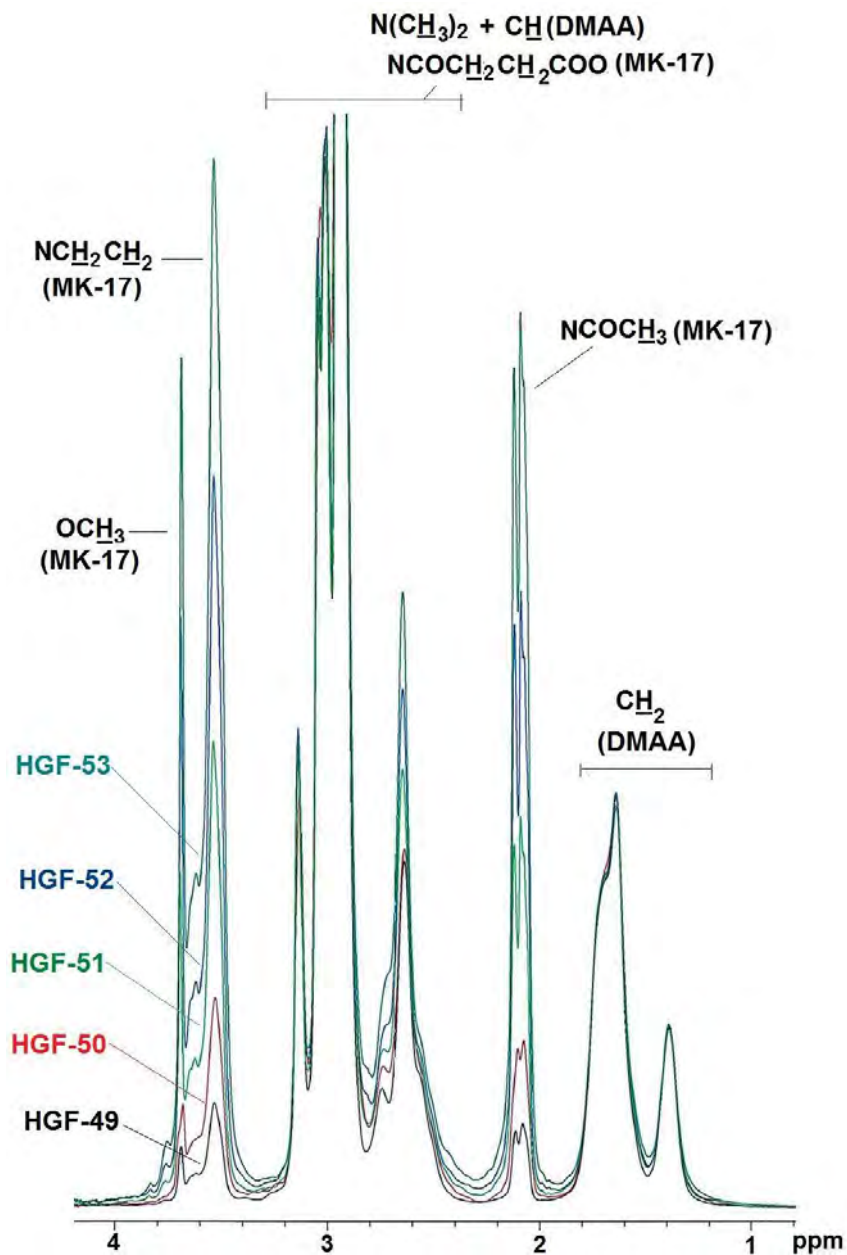


Figura 14. Espectro ^1H -RMN-MAS de los hidrogeles HGF-49, -50, -51, -52 y -53

- **Hidrogeles HGF-49H, -50H, -51H, -52H y -53H**

Los hidrogeles hidrolizados fueron caracterizados también mediante espectroscopía ^1H -RMN-MAS. En la Figura 15, se observan los espectros obtenidos para este grupo de hidrogeles. Las señales asociadas a los espectros son similares a las de los hidrogeles sin hidrolizar (HGF-49 al 53), destacándose la

desaparición de la señal a 3,68 ppm (metilo del grupo éster) que indica el 100 % de hidrólisis de los hidrogeles.

La Tabla 16 presenta los contenidos porcentuales de DMAA y MK-17 obtenidos a partir de un análisis cuantitativo (ANEXO X), observándose una tendencia similar a la de los hidrogeles HGF-49 al 53.

Tabla 16.

Contenido de DMAA y MK-17 en los hidrogeles HGF-49H, -50H, -51H, -52H y -53H

Hidrogel	% DMAA Teórico ^a	% DMAA RMN ^b	% MK-17 Teórico ^a	% MK-17 RMN ^b
49H	99,5	99,7	0,5	0,3
50H	99,0	99,4	1,0	0,6
51H	98,0	98,9	2,0	1,1
52H	97,0	97,9	3,0	2,1
53H	96,0	97,3	4,0	2,7

a: % molar alimentado al reactor

b: % molar obtenido mediante análisis del espectro ¹H-RMN-MAS

Observando la Figura 16 se puede comparar el espectro del hidrogel HGF-53 con el espectro de su respectivo hidrogel hidrolizado HGF-53H.

En esta figura, se puede observar en forma más clara la desaparición del pico asociado al éster.

Además en el rango de 2,8 a 2,4 ppm se tiene un solo pico para el hidrogel HGF-53, en cambio para el hidrogel hidrolizado HGF-53H se observan dos picos, lo cual puede asociarse a que al someter al hidrogel a un proceso de hidrólisis se generan hidrógenos metilénicos (-CO-CH₂CH₂COO⁻Na⁺) con diferente entorno químico y magnético y por consiguiente generan dos señales diferentes.

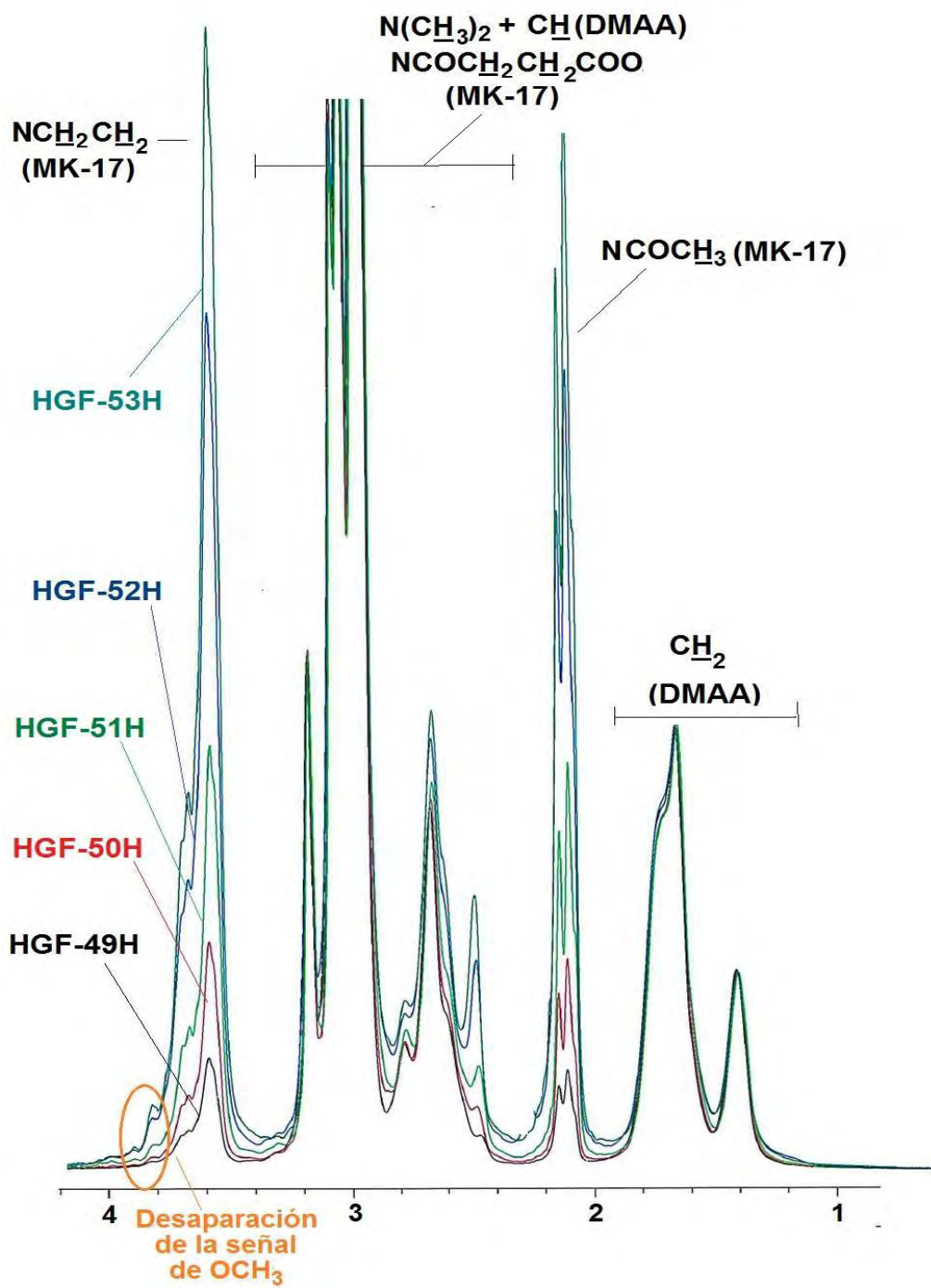


Figura 15. Espectro 1H -RMN-MAS de los hidrogeles HGF-49H, -50H, -51H, -52H y -53H

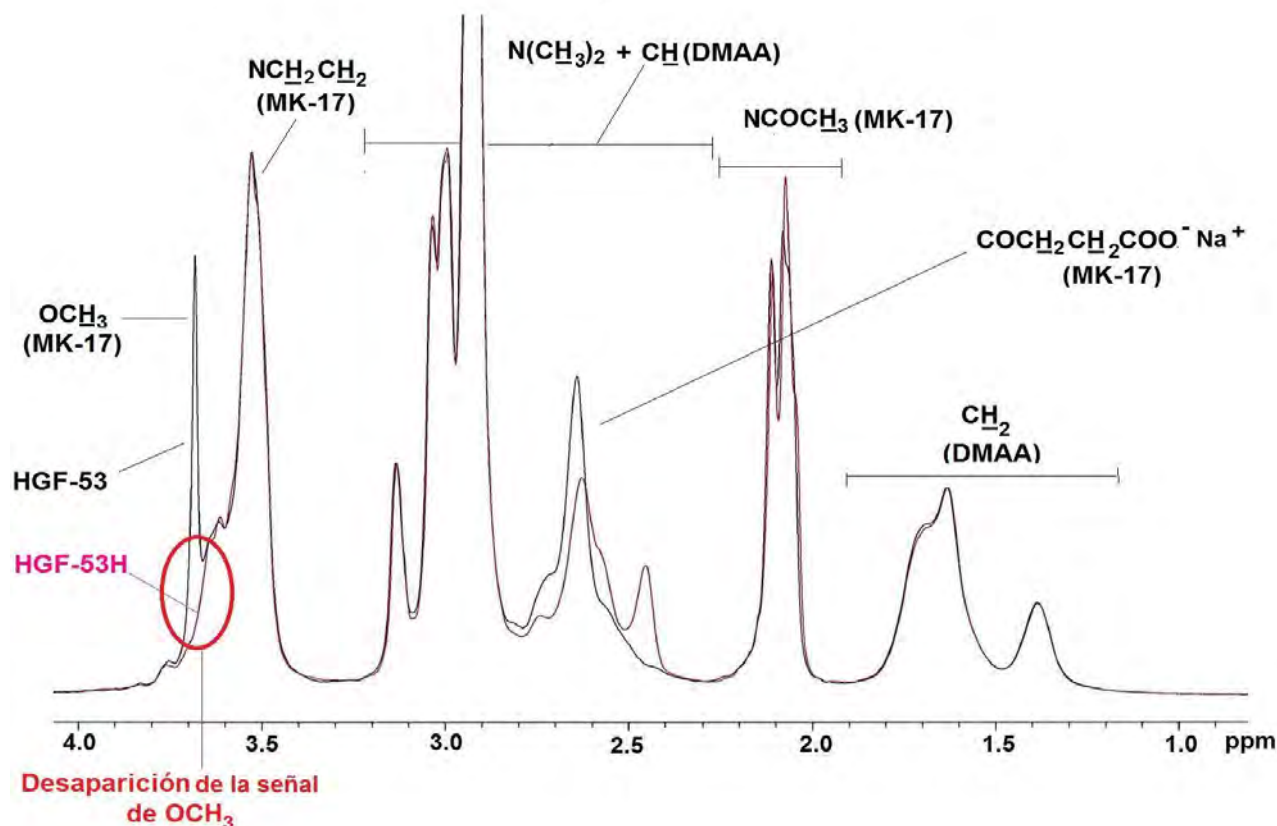


Figura 16. Espectro ^1H -RMN-MAS comparativo de los hidrogeles HGF-53 y HGF-53H

7.3.2 Caracterización de los hidrogeles mediante Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

Los materiales de partida aplicados en la síntesis de los diferentes tipos de hidrogeles (ANEXO IX) y los hidrogeles sintetizados fueron caracterizados mediante esta técnica.

Se obtuvo el espectro FTIR-ATR (Figura 17) del macromonómero de 2-oxazolina sintetizado, en el cual se observó lo siguiente: a 3435 cm^{-1} una banda ancha correspondiente al grupo hidroxilo $-\text{OH}$, a 2941 cm^{-1} un pico que representa la vibración de estiramiento de los grupos CH_2 de la cadena principal, a 1732 cm^{-1} un pico que representa el grupo $\text{C}=\text{O}$ del COOCH_3 , a 1625 cm^{-1} un pico de alta intensidad que representa la vibración de estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ (amida) y a 1417 cm^{-1} un pico que representa la vibración de deformación del $\text{CH}_2=$. Lo mencionado está en concordancia con los espectros FTIR reportados por Rivas y colaboradores

(Rivas et al., 2004) que caracterizaron un macromonómero de 2-oxazolina de estructura similar.

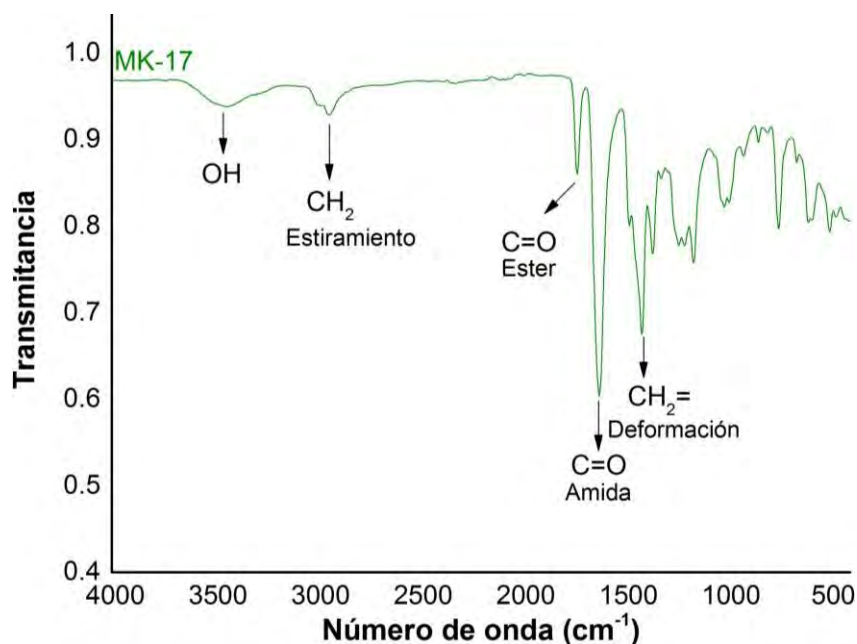


Figura 17. Espectro FTIR-ATR del macromonómero de 2-oxazolina (MK-17)

- **Hidrogeles HGF-10 y HGF-12**

Los hidrogeles HGF-10 (DMAA, NIPAAm y NaAAc) y HGF-12 (DMAA y NIPAAm) fueron caracterizados mediante esta técnica en el Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden por el Dr. Mikhael Malanin.

La Figura 18 muestra los espectros FTIR-ATR de los hidrogeles mencionados, en los cuales se observó lo siguiente:

- 3420 y 3285 cm^{-1} : estiramiento de N-H enlace y libre respectivamente de NIPAAm
- 3070 cm^{-1} : Amida B de NIPAAm
- 2969 cm^{-1} : Tensión asimétrica de CH_3 de NIPAAm
- 2935 cm^{-1} : Tensión asimétrica de CH_2 de NIPAAm que se traslapa con la vibración de estiramiento simétrico de $(\text{CH}_3)_2$ de DMAA
- 1721 cm^{-1} : vibración C-OH de NaAAc

- 1620 cm^{-1} : C=O de la amida
- 1540 cm^{-1} : Amida II de NIPAAm
- 1252 cm^{-1} : Estiramiento asimétrico de C-N de DMAA
- 1056 cm^{-1} : Balanceo de $(\text{CH}_3)_2$ de DMAA

De los picos identificados, se tienen los picos característicos de N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida y acrilato de sodio. Por lo tanto, por medio de esta técnica se pudo determinar la presencia de estos monómeros en las redes de hidrogel.

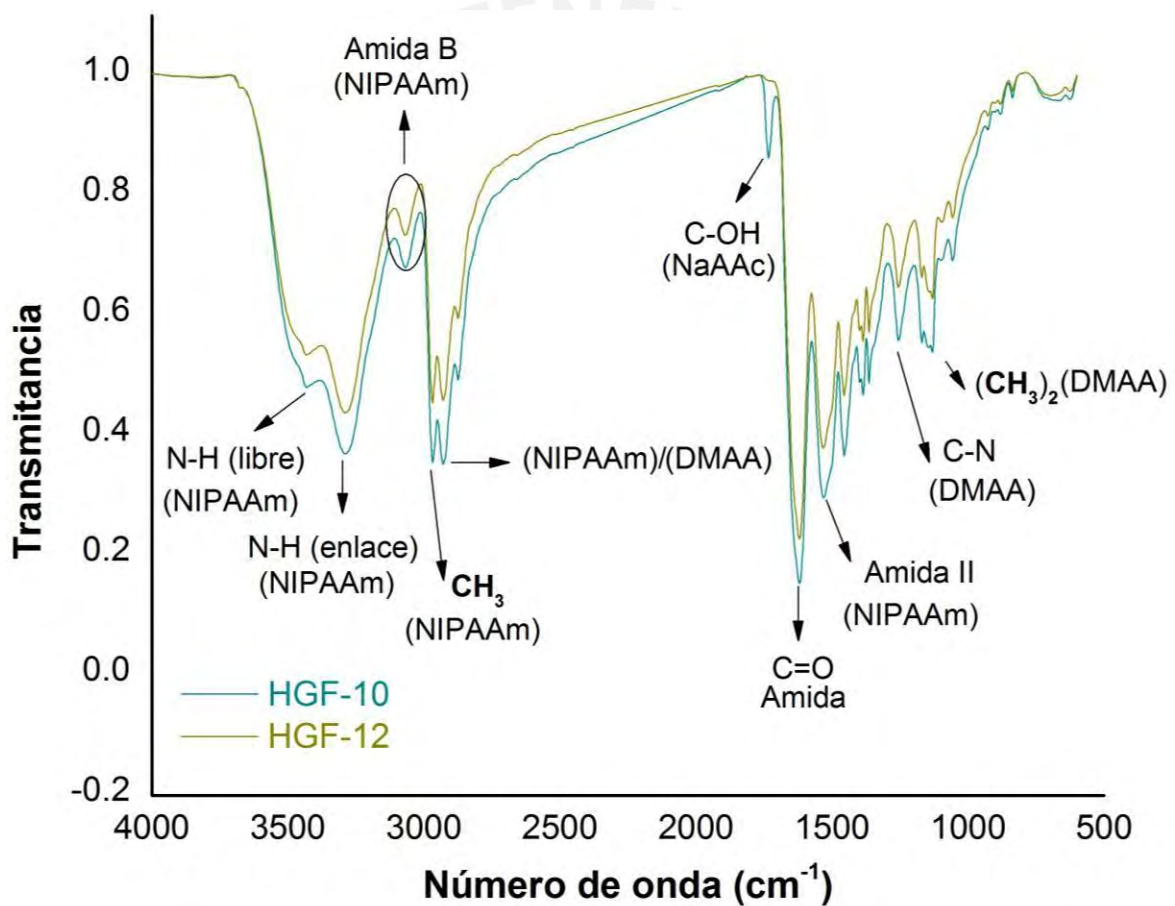


Figura 18. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles HGF-10 y -12

- **Hidrogel HGF-32 y HGF-32H**

Los hidrogel HGF-32 (DMAA y NIPAAm) y HGF-32H (hidrólisis de hidrogel HGF-32) también fueron caracterizados en el Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden por el Dr. Mikhael Malanin.

La Figura 19 muestra los espectros FTIR-ATR de los hidrogel mencionados, en los cuales se observó lo siguiente:

- 3423 y 3285 cm^{-1} : Estiramiento de N-H (cuando está enlazado y cuando está libre respectivamente) de NIPAAm que se traslapan con el grupo hidroxilo del MK-17
- 3064 cm^{-1} : Amida B de NIPAAm
- 2963 cm^{-1} : Tensión asimétrica de CH_3 de NIPAAm
- 2930 cm^{-1} : Tensión asimétrica de CH_2 de NIPAAm que se sobrelapa con la vibración de estiramiento simétrico de $(\text{CH}_3)_2$ de DMAA
- 1734 cm^{-1} : grupo C=O éster
- 1620 cm^{-1} : C=O de la amida
- 1536 cm^{-1} : Amida II de NIPAAm
- 1455 cm^{-1} : Deformación de $\text{CH}_2=$ de MK-17
- 1250 cm^{-1} : Estiramiento asimétrico de C-N de DMAA
- 1065 cm^{-1} : Balanceo de $(\text{CH}_3)_2$ de DMAA.

En el espectro FTIR del HGF-32H se observa la desaparición de la pequeña señal a 1734 cm^{-1} correspondiente al grupo éster.

Con el uso de esta técnica fue posible determinar la presencia de los principales grupos funcionales asociados a los monómeros DMAA, NIPAAm y MK-17 en la estructura del hidrogel.

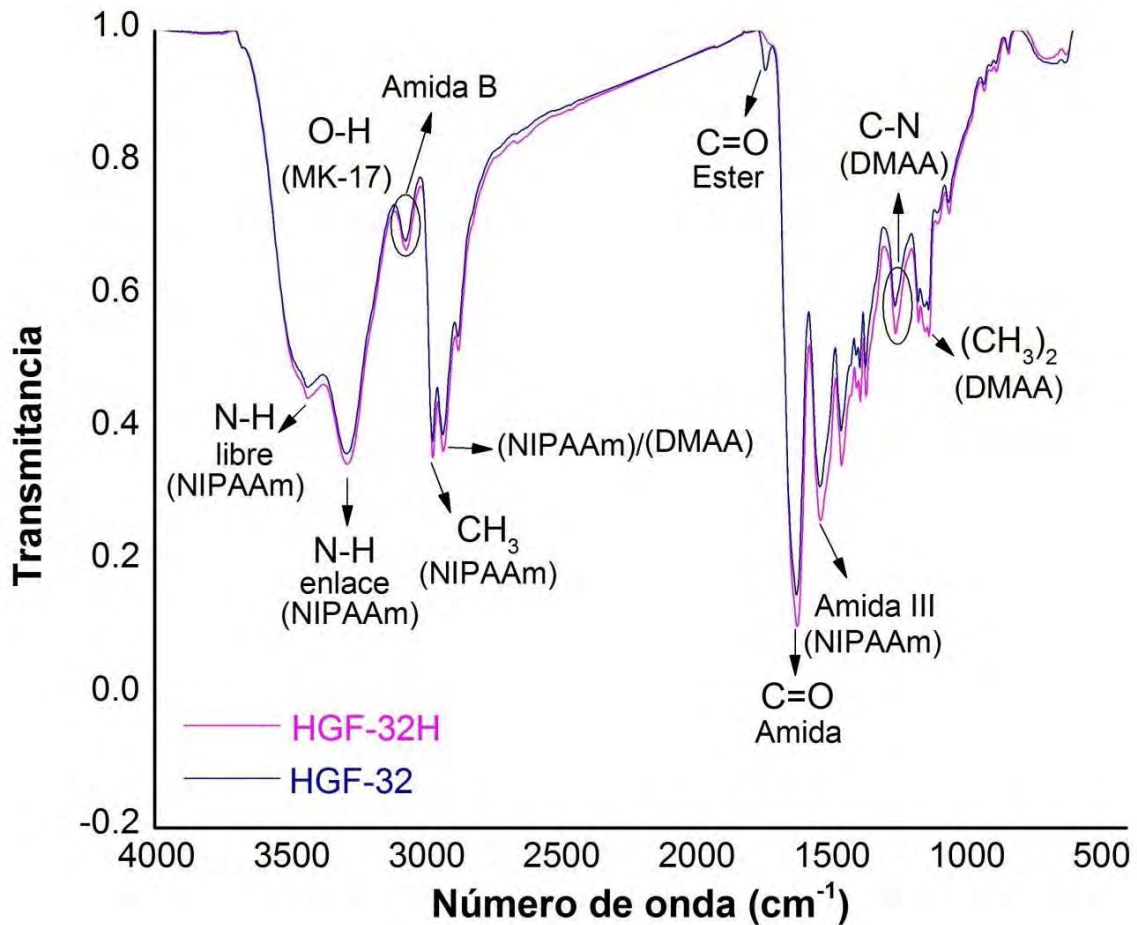


Figura 19. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles HGF-32 y -32H

- **Hidrogeles HGF-10 y HGF-32H**

Los hidrogeles HGF-10 (DMAA, NIPAAm y NaAAc) y HGF-32H (hidrólisis de hidrogel de DMAA, NIPAAm y MK-17) fueron caracterizados por FTIR en el Laboratorio de Materiales de la Sección Ingeniería Mecánica de la PUCP con el fin de identificar en forma cualitativa los grupos funcionales presentes.

En la Figura 20, se muestran los espectros FTIR-ATR de los hidrogeles mencionados, en los cuales se observaron las siguientes señales:

- 3428 y 3286 cm^{-1} : estiramiento de N-H enlace y libre respectivamente de NIPAAm, que se traslapan con el grupo hidroxilo del MK-17
- 3066 cm^{-1} : Amida B de NIPAAm
- 2967 cm^{-1} : Tensión asimétrica de CH_3 de NIPAAm

- 2938 cm^{-1} : Tensión asimétrica de CH_2 de NIPAAm que se traslapa con la vibración de estiramiento simétrico de $(\text{CH}_3)_2$ de DMAA
- 1620 cm^{-1} : C=O de la amida
- 1543 cm^{-1} : Amida II de NIPAAm
- 1450 cm^{-1} : Deformación de CH_2 de MK-17
- 1252 cm^{-1} : Estiramiento asimétrico de C-N de DMAA
- 1056 cm^{-1} : Balanceo $(\text{CH}_3)_2$ de DMAA

Estas señales permitieron corroborar la presencia de los diferentes monómeros empleados en la síntesis de cada tipo de hidrogel.

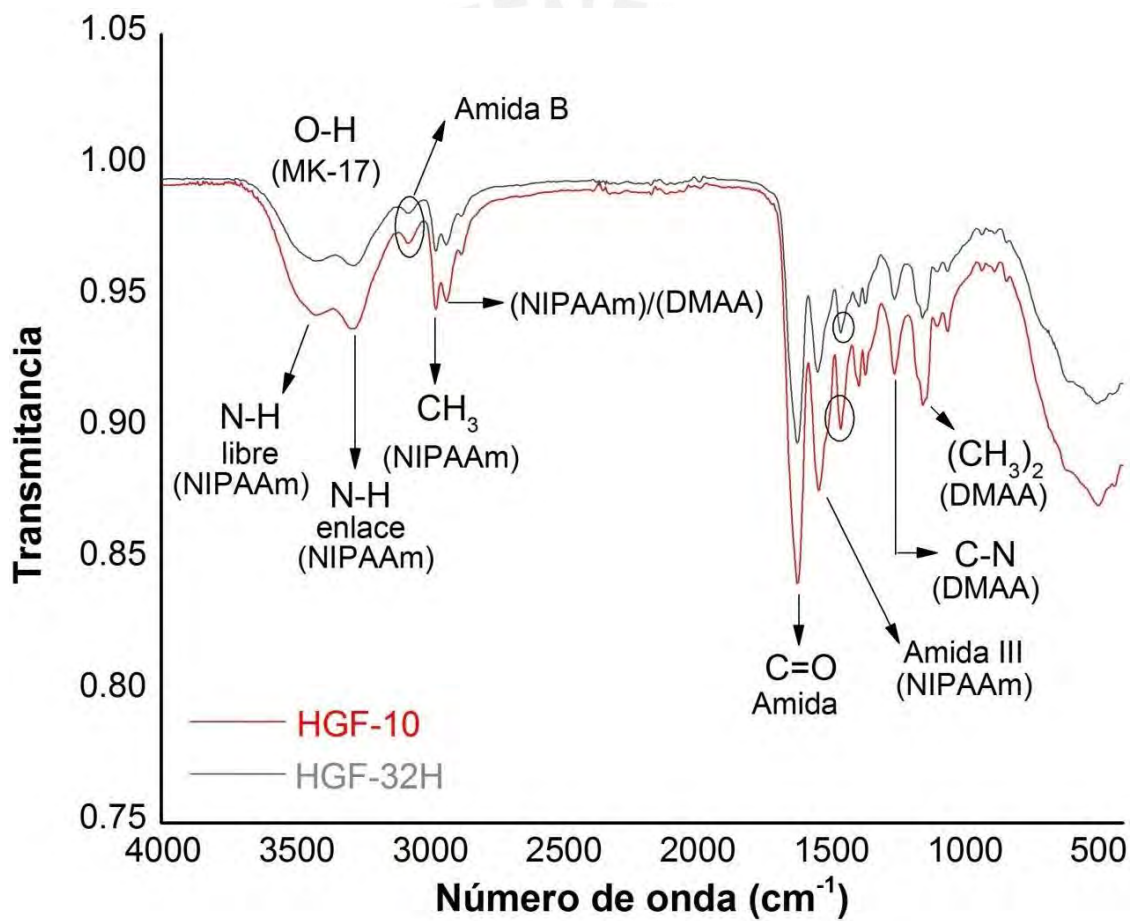


Figura 20. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles HGF-10 y -32H

- **Hidrogeles HGF-48 y HGF-52H**

Los hidrogeles HGF-48 (DMAA) y HGF-52H (DMAA y MK-17) también fueron caracterizados en el Laboratorio de Materiales de la Sección Ingeniería Mecánica de la PUCP mediante esta técnica. En la Figura 21, se muestran los espectros FTIR-ATR de los hidrogeles mencionados, en los cuales se observa:

- 3413 cm^{-1} : grupo hidroxilo de MK-17 o humedad del hidrogel
- 2932 cm^{-1} : Estiramiento simétrico de $(\text{CH}_3)_2$ de la DMAA que se traslapa con la deformación de los grupos CH_2 del MK-17
- 1621 cm^{-1} : Estiramiento del $\text{C}=\text{O}$ (amida de DMAA y MK-17)
- 1486 cm^{-1} : Estiramiento del $\text{C}-\text{N}$ (amida III) de DMAA
- 1415 cm^{-1} : Deformación asimétrica de CH_2 de DMAA
- 1394 cm^{-1} : Deformación asimétrica de $(\text{CH}_3)_2$ de DMAA
- 1259 cm^{-1} : Estiramiento asimétrico de $\text{C}-\text{N}$ de DMAA
- 1047 cm^{-1} : Balanceo de $(\text{CH}_3)_2$ de DMAA

Mediante esta técnica no es posible detectar todos los grupos funcionales del MK-17 primero, porque la concentración del macromonomero es muy baja y segundo, las señales se podrían estar superponiendo, por lo que es difícil distinguir entre ambos hidrogeles y por ello es útil usar también la técnica de ^1H -RMN para una mejor caracterización.

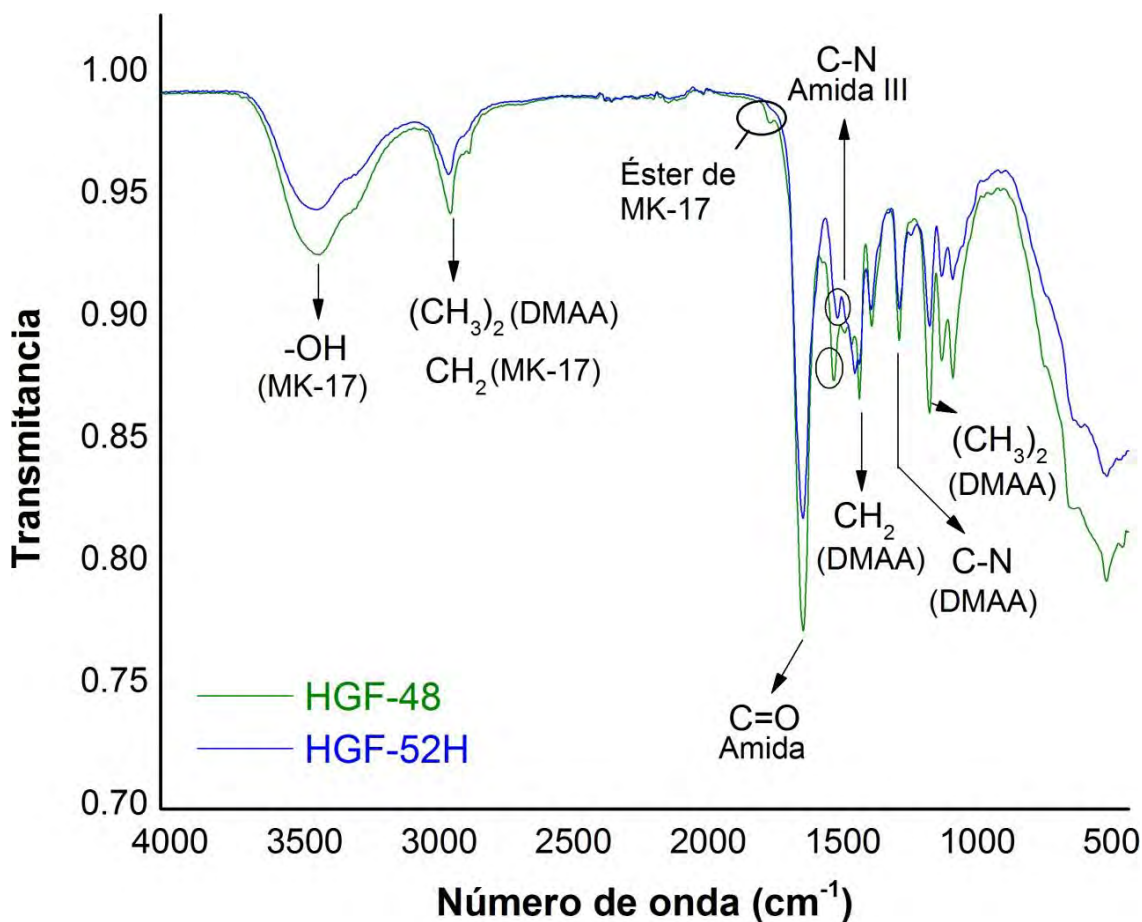


Figura 21. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles HGF-48 y -52H

7.3.3 Cinética de absorción y desorción de agua

Se evaluó la cinética de absorción de agua de los hidrogeles mediante la determinación del valor de este parámetro a diferentes valores de tiempo, mientras que la cinética de desorción de agua se expresó como la variación del peso remanente de los materiales frente a diferentes valores de tiempo. Estas pruebas fueron realizadas para los hidrogeles HGF-8, 12, 30H y 32H.

7.3.3.1 Cinética de absorción de agua

La Figura 22 muestra las gráficas de absorción de agua para los hidrogeles HGF-8, -10 y -12, de la cual se tiene que a partir de un tiempo de 420 minutos se obtuvieron valores constantes de la absorción de agua por lo que se concluiría que

a este tiempo se obtuvo la máxima absorción de agua por los hidrogeles mencionados. Asimismo se tendrían valores de velocidad de absorción de agua $\frac{20}{20}$ de 0,082; 0,050 y 0,027 para los hidrogeles HGF-8, -10 y -12 respectivamente (ver cálculo en ANEXO XII).

Además en la Figura 22, se observó que el hidrogel HGF-10 presentaba los mayores valores de absorción de agua, por ejemplo, comparado al hidrogel HGF-12. Pese a tener contenido de N,N-dimetilacrilamida similar, el hidrogel HGF-10 absorbe más agua ya que cuenta con la presencia del acrilato de sodio, el cual al ser un monómero polar e hidrofílico incrementaba la capacidad de absorción de agua del hidrogel.

El hidrogel HGF-10 presenta menor contenido de N,N-dimetilacrilamida que el hidrogel HGF-8 (sin embargo, ambos tienen el mismo contenido de acrilato de sodio) lo cual indica que estaría menos entrecruzado y por lo tanto los tamaños de poros son más grandes y por ello estaría absorbiendo mayor cantidad de agua que el HGF-8.

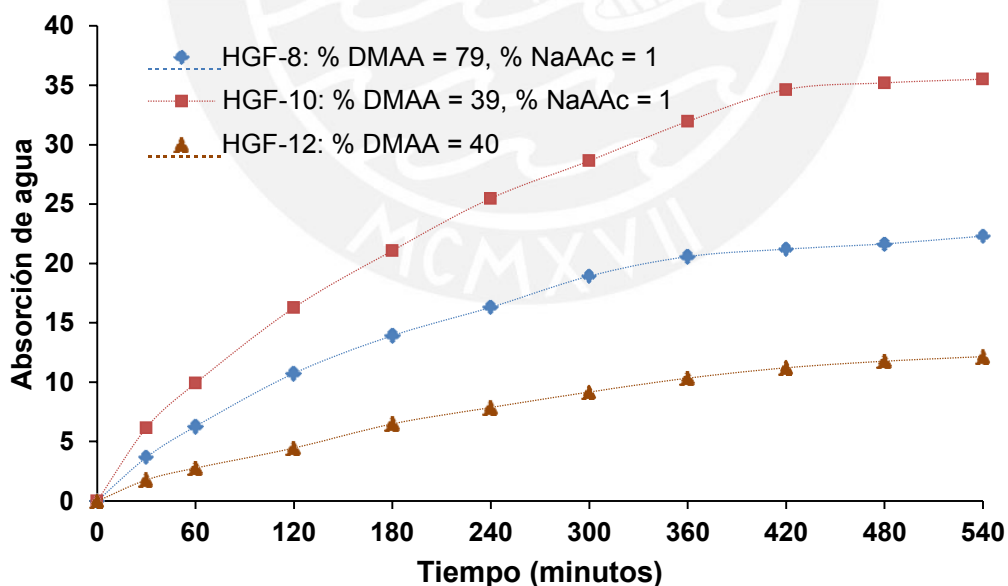


Figura 22. Cinética de absorción de agua para los hidrogeles HGF-8,-10 y -12

La Figura 23 muestra las gráficas de absorción de agua para los hidrogeles HGF-30H y -32H, de la cual se tiene a partir de un tiempo de 420 y 480 minutos respectivamente se obtenían valores constantes de la absorción de agua por lo que se concluiría que a estos tiempos se obtuvo la máxima absorción de agua por los hidrogeles mencionados.

Asimismo, se tendrían valores de velocidad de absorción de agua $\frac{20}{\text{min}}$ de 0,058 y 0,037 para los hidrogeles HGF-30H y -32H respectivamente.

Además, en la Figura 23, se observó que el hidrogel HGF-32H presentaba mayores valores de absorción de agua comparados al hidrogel HGF-30H pese a tener contenido similar de N,N-dimetilacrilamida, sin embargo el hidrogel HGF-32H presenta mayor contenido de macromonomero de 2-oxazolona que al estar en forma hidrolizada se encuentra en forma de grupos ácidos por lo que, al tener un mayor contenido de ellos, la absorción de agua es mayor.

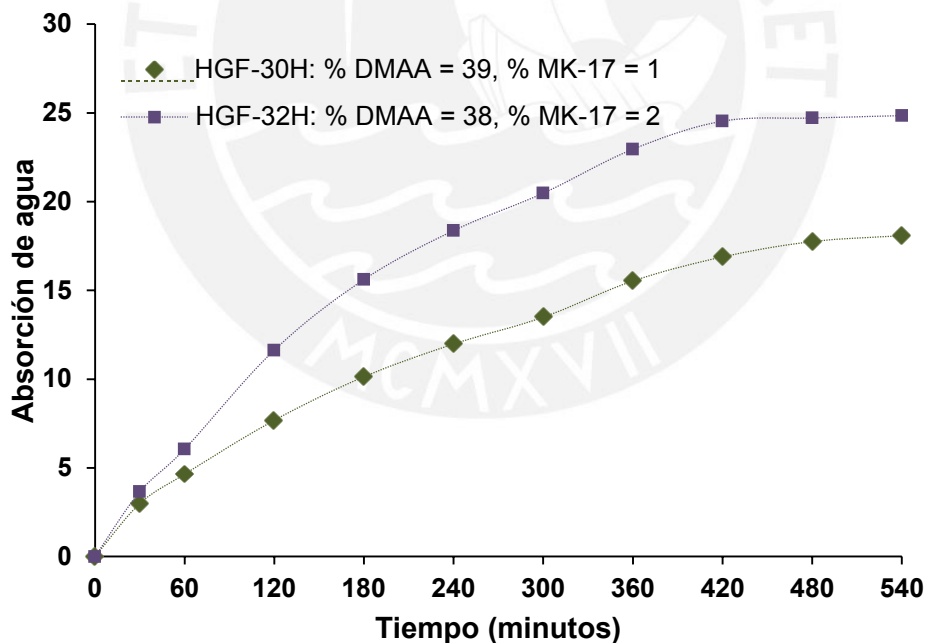


Figura 23. Cinética de absorción de agua para los hidrogeles HGF-30H y -32H

7.3.3.2 Cinética de desorción de agua

La desorción ocurre porque los hidrogeles al contener segmentos de poliNIPAAm en su estructura reaccionan a la variación de temperatura rompiéndose las

interacciones entre el hidrogel y agua (por lo general puentes de hidrógeno). Debido a ello, se determinaron los valores de desorción de agua a diferentes valores de tiempo en agua a una temperatura de 60 °C, temperatura en la que la poliNIPAAm presenta una fuerte respuesta a este parámetro.

La Figura 24 muestra las gráficas de desorción de agua para los hidrogeles HGF-8, -10 y -12. De esta gráfica, se tiene que a partir de 240 minutos para el hidrogel HGF-12 y 300 minutos para los hidrogeles HGF-8 y -10 se obtuvieron valores constantes de porcentaje de peso remanente por lo que se concluiría que a estos tiempos se obtuvo el máximo valor de este parámetro para los hidrogeles mencionados.

De la Figura 24, observamos además que el hidrogel HGF-8 es el que presenta menores valores de contracción debido a que contiene menos N-isopropilacrilamida (% molar de NIPAAm = 20) que los hidrogeles HGF-10 y -12 (% molar de NIPAAm = 60). Asimismo si se compara los valores obtenidos entre los hidrogeles HGF-10 y -12 se tiene que pese a tener el mismo contenido de N-isopropilacrilamida, el hidrogel HGF-10 se contrae menos comparado al hidrogel HGF-12 debido a la presencia del acrilato de sodio, el cual al estar en la cadena principal interfiere con la respuesta térmica del poliNIPAAm a este valor de temperatura (60 °C).

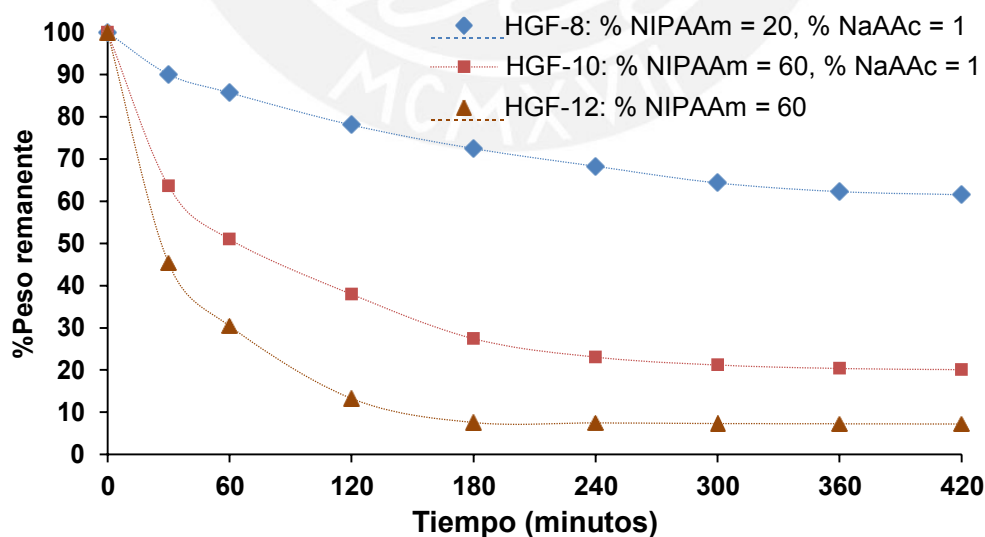


Figura 24. Cinética de desorción de agua de los hidrogeles HGF-8, -10 y -12

La Figura 25 muestra las gráficas de desorción de agua para los hidrogeles HGF-30H y -32H. De esta gráfica, se tiene que a partir de 300 minutos se obtuvieron valores constantes de porcentaje de peso remanente para ambos hidrogeles por lo que se concluiría que a estos tiempos se obtuvo el máximo valor de este parámetro para los hidrogeles mencionados.

De la Figura 35, además se observa que el hidrogel HGF-32H presenta menor contracción comparado al hidrogel HGF-30H.

Ambos tienen el mismo contenido de N-isopropilacrilamida entonces la influencia de este monómero no explicaría la tendencia, sin embargo se sabe que el hidrogel HGF-32H al tener una mayor cantidad de macromonómero de 2-oxazolona, el cual está hidrolizado, tendría entonces mayor contenido de grupos ácidos los cuales provocan que retenga mayor cantidad de agua, lo que dificulta la contracción de este hidrogel.

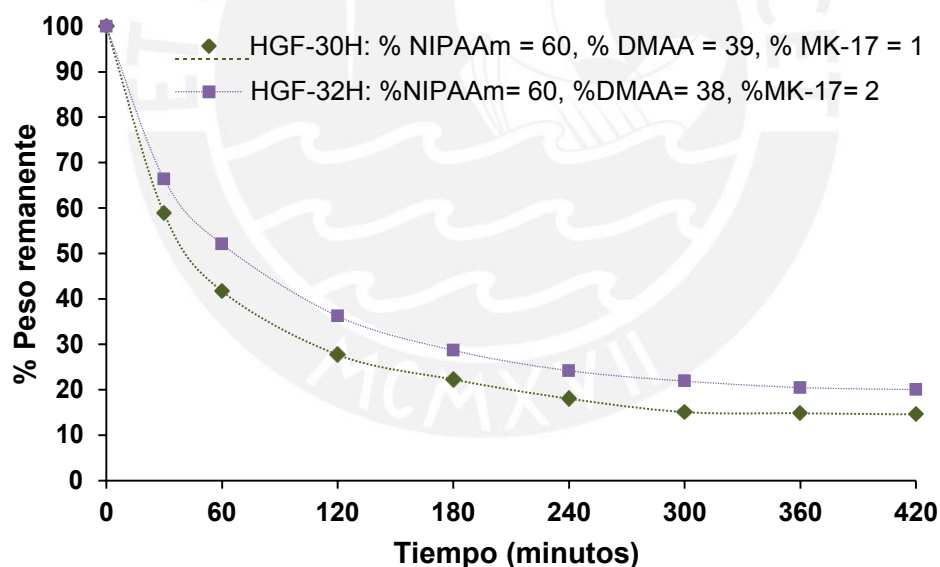


Figura 25. Cinética de desorción de agua de los hidrogeles HGF-30H y -32H

A manera de comparación se presenta en la Figura 26 las gráficas de desorción de agua para los hidrogeles HGF-10, -12 y -30H. Estos hidrogeles presentan el mismo contenido de N-isopropilacrilamida (% molar NIPAAm = 60), sin embargo la diferencia radica en la presencia de acrilato de sodio en el hidrogel HGF-10 y la

presencia del macromonómero de 2-oxazolina en HGF-30H; de esto se obtuvo menores contracciones para el hidrogel HGF-10, seguidos del HGF-30H y del HGF-12.

Con lo mencionado y considerando que la prueba se realizó bajo una temperatura de 60 °C, donde se manifiesta el fenómeno de termosensibilidad de la N-isopropilacrilamida se puede concluir que la interferencia del macromonómero de 2-oxazolina en la temperatura de transición de los segmentos de poliNIPAAm en el hidrogel es menor frente al acrilato de sodio ya que para el hidrogel HGF-30H el macromonómero se encuentra lejos de la cadena principal.

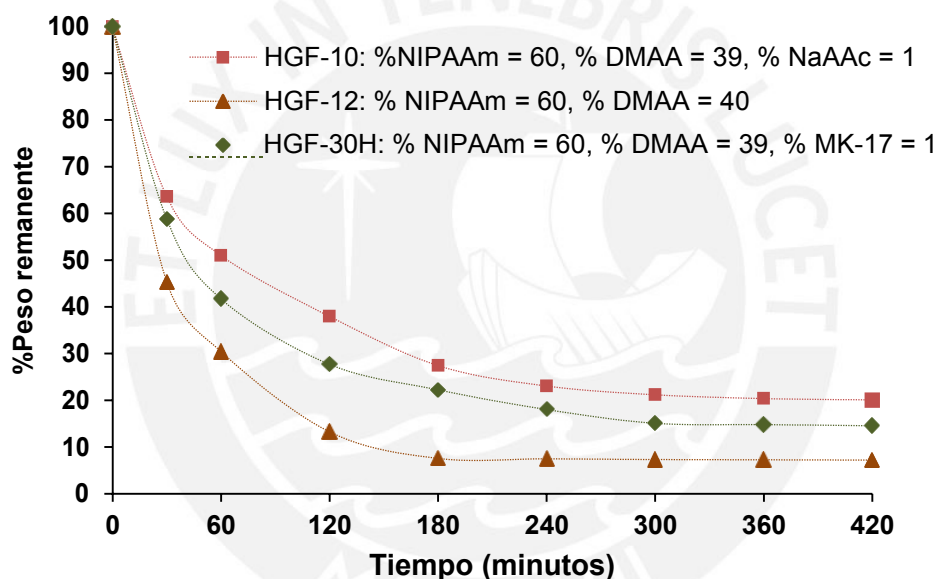


Figura 26. Cinética de desorción de agua de los hidrogeles HGF-10, -12 y -30H

7.3.4 Sensibilidad a la temperatura

Este parámetro fue evaluado para los hidrogeles que contenían NIPAAm. Fue considerado que el peso era proporcional al volumen del hidrogel, se procedió a calcular el porcentaje de peso remanente a cada valor de temperatura, y se ploteó estos valores versus las temperaturas empleadas.

Todos los cálculos se muestran en el ANEXO VIII.

- **Hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -12**

Los hidrogeles sintetizados a partir de NIPAAm, DMAA y NaAAc presentaron sensibilidad a la temperatura debido a su contenido de poliNIPAAm. La sensibilidad se expresó como la contracción del volumen de los hidrogeles saturados en agua al variar la temperatura desde 20 °C hasta 70 °C. Como no se pudo medir directamente el volumen, se midieron los pesos del hidrogel para cada temperatura.

Para el caso de hidrogeles HGF-8, -9 y -10 (Figura 27) se observó que a una mayor relación de ~~la~~ ~~contracción~~ es mayor al aumentar la temperatura.

Los HGF-8 y HGF-9 contienen poca cantidad de NIPAAm (20 y 40 % molar respectivamente) y por eso solo se contraen 30 y 40 %, respectivamente.

Por otra parte, el HGF-10 a una temperatura de 70 °C presenta una mayor contracción quedando un porcentaje de peso remanente del 15 %.

También se sintetizó un hidrogel con una relación de ~~similar a~~ de HGF-10,

pero sin el uso de NaAAc notándose que se contrae aún más pronunciadamente que el HGF-10. Esto se explicaría debido a que los hidrogeles conteniendo NaAAc presentan grupos COO⁻ en la cadena principal, y debido a su polaridad e hidrofiliidad producen una interferencia en el fenómeno LCST del poliNIPAAm, ocasionando que la contracción del hidrogel ocurra en forma más lenta.

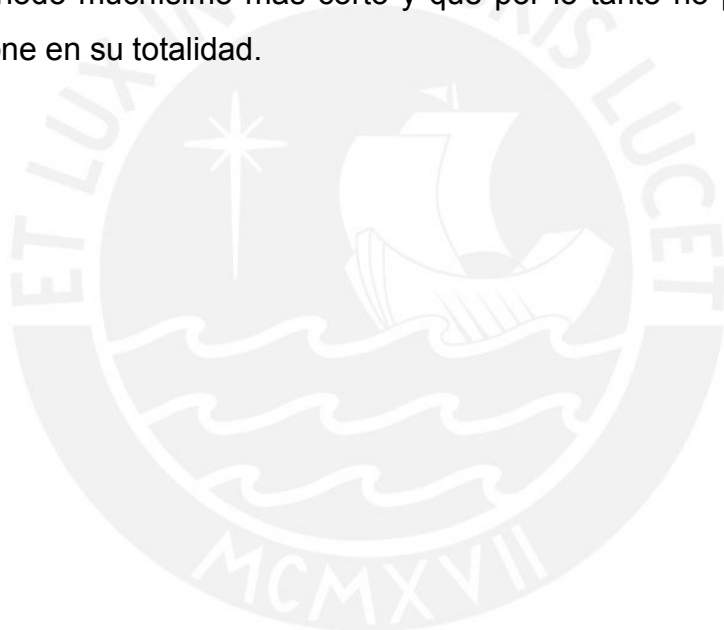
Esta prueba no fue realizada para el hidrogel HGF-11 debido a su baja consistencia mecánica.

Por otro lado, el fenómeno de transición térmica de los hidrogeles se ve afectado: el valor de temperatura de transición (T_{tr}) para los hidrogeles HGF-8 y -9 es aproximadamente el mismo (60 °C), para el hidrogel HGF-10 es 54 °C y para el HGF-12 es 45 °C.

Esta tendencia se explicaría en base al hecho de que para los hidrogeles HGF-8 y -9 se tiene un mayor contenido de DMAA que aumentaría la hidrofiliidad de los polímeros obtenidos desplazando a mayores temperaturas el valor de T_{tr} . Para el caso de HGF-10 el valor de T_{tr} está más desplazado, ya que éste contiene al NaAAc que al ser hidrofílico aumentaría también la hidrofiliidad del hidrogel,

desplazando la temperatura de transición a mayores valores.

La temperatura de transición de los hidrogeles (T_{tr}) también fue determinada obteniendo los espectros ^1H -RMN a diferentes valores de temperatura (25-65 °C). En el ANEXO III, se muestra la aplicación de esta técnica para el hidrogel HGF-12 (Figuras 59 y 60) con lo que se pudo determinar el valor de T_{tr} de 47 °C. Asimismo, fue posible determinar el valor de T_{tr} para el hidrogel HGF-10, obteniéndose el valor de 58 °C. Si comparamos, estos valores con los obtenidos mediante la prueba realizada en base a la comparación de los pesos remanentes frente a valores de temperatura, los valores obtenidos mediante H-RMN difieren y son mayores debido a que el tiempo de espera entre una y otra medida es de 5 minutos, un periodo muchísimo más corto y que por lo tanto no permitiría que el sistema reaccione en su totalidad.



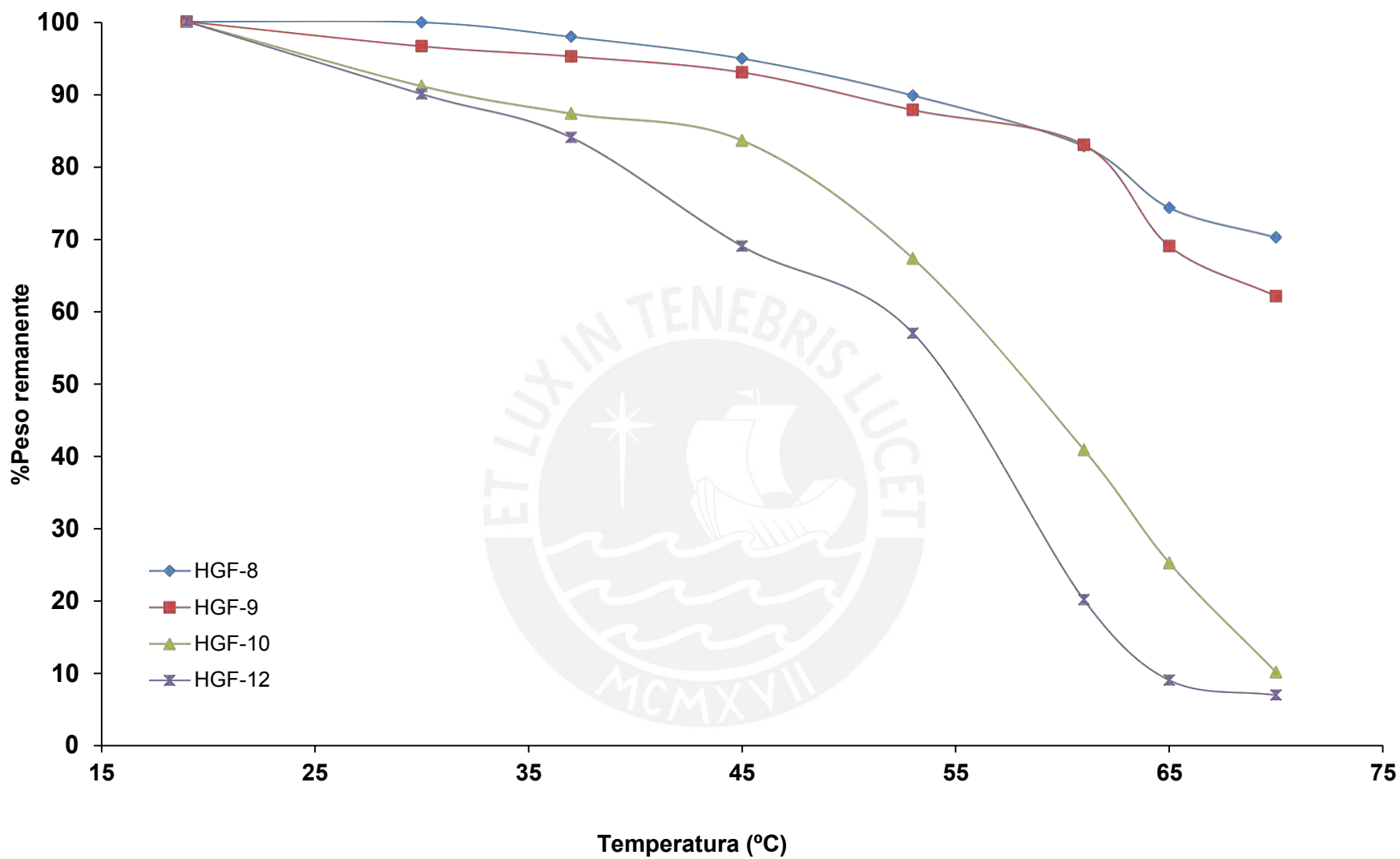


Figura 27. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -12 ($pH_{\text{agua}} = 6,17$)

- **Hidrogeles HGF-12 y -13**

Los hidrogeles de DMAA-NIPAAm presentaron sensibilidad a la temperatura. De forma análoga al procedimiento empleado para el caso anterior, se midieron los pesos remanentes de hidrogel para cada valor de temperatura.

El HGF-12 contiene 60 % molar de NIPAAm y el HGF-13, 80 %.

De la Figura 28, se puede deducir que a mayor contenido de NIPAAm ocurre una mayor contracción del hidrogel hasta un porcentaje de peso remanente del 2 % (a 70°C), al ser el poliNIPAAm sensible a la temperatura.

Un mayor contenido de poliNIPAAm genera una contracción más pronunciada del hidrogel.

Esta prueba no fue realizada para el hidrogel HGF-14 debido a su baja consistencia mecánica.

Los valores de temperatura de transición (T_{tr}) obtenidos para los hidrogeles HGF-12 y -13 fueron de 36 °C y 48 °C, con lo que se puede inferir que a un mayor contenido de NIPAAm (de 60 a 80 % molar) el fenómeno de transición térmica es más intenso.

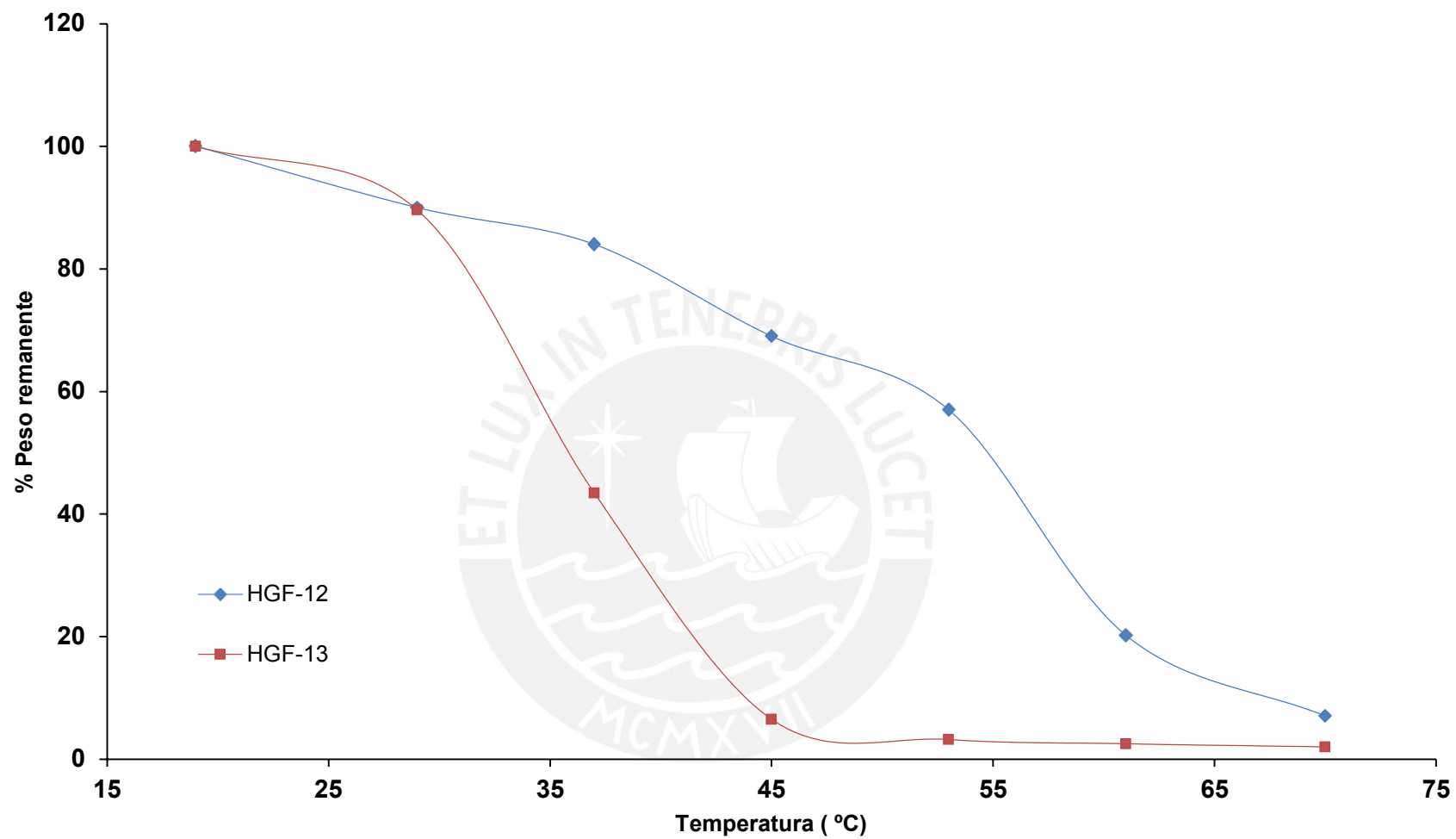


Figura 28. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-12 y -13 ($\text{pH}_{\text{agua}} = 6,17$)

- **Hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32**

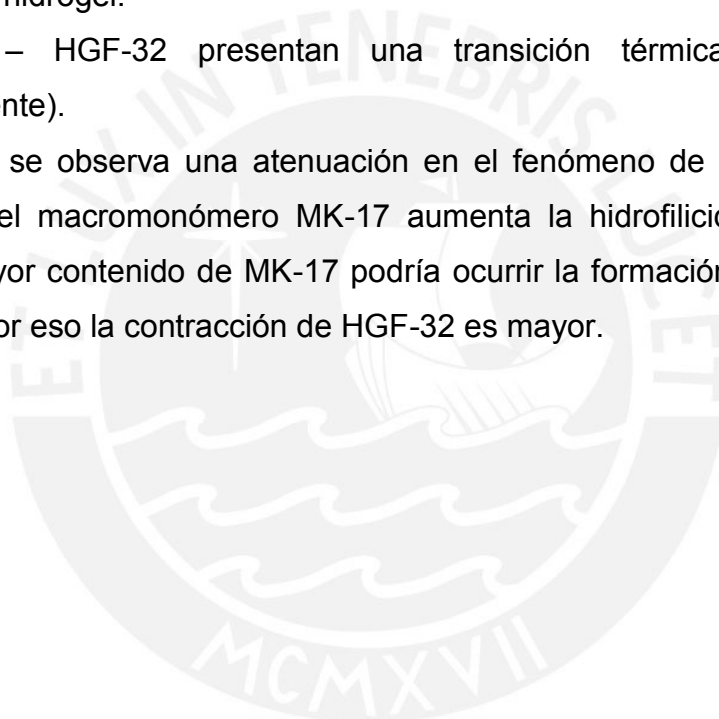
Los hidrogeles sintetizados a partir de NIPAAm, DMAA y MK-17 también presentaron sensibilidad a la temperatura (Figura 29). Se midieron los pesos remanentes de hidrogel para cada temperatura.

Cabe mencionar que estos hidrogeles presentan el mismo % NIPAAm y lo que varía es el % MK-17.

Se observó que con un mayor contenido de MK-17, en general, ocurre una mayor contracción del hidrogel.

Los HGF-29 – HGF-32 presentan una transición térmica a los 47 °C (aproximadamente).

Por otra parte, se observa una atenuación en el fenómeno de transición térmica debido a que el macromonómero MK-17 aumenta la hidrofiliidad del polímero. Además, a mayor contenido de MK-17 podría ocurrir la formación de más puentes de hidrógeno por eso la contracción de HGF-32 es mayor.



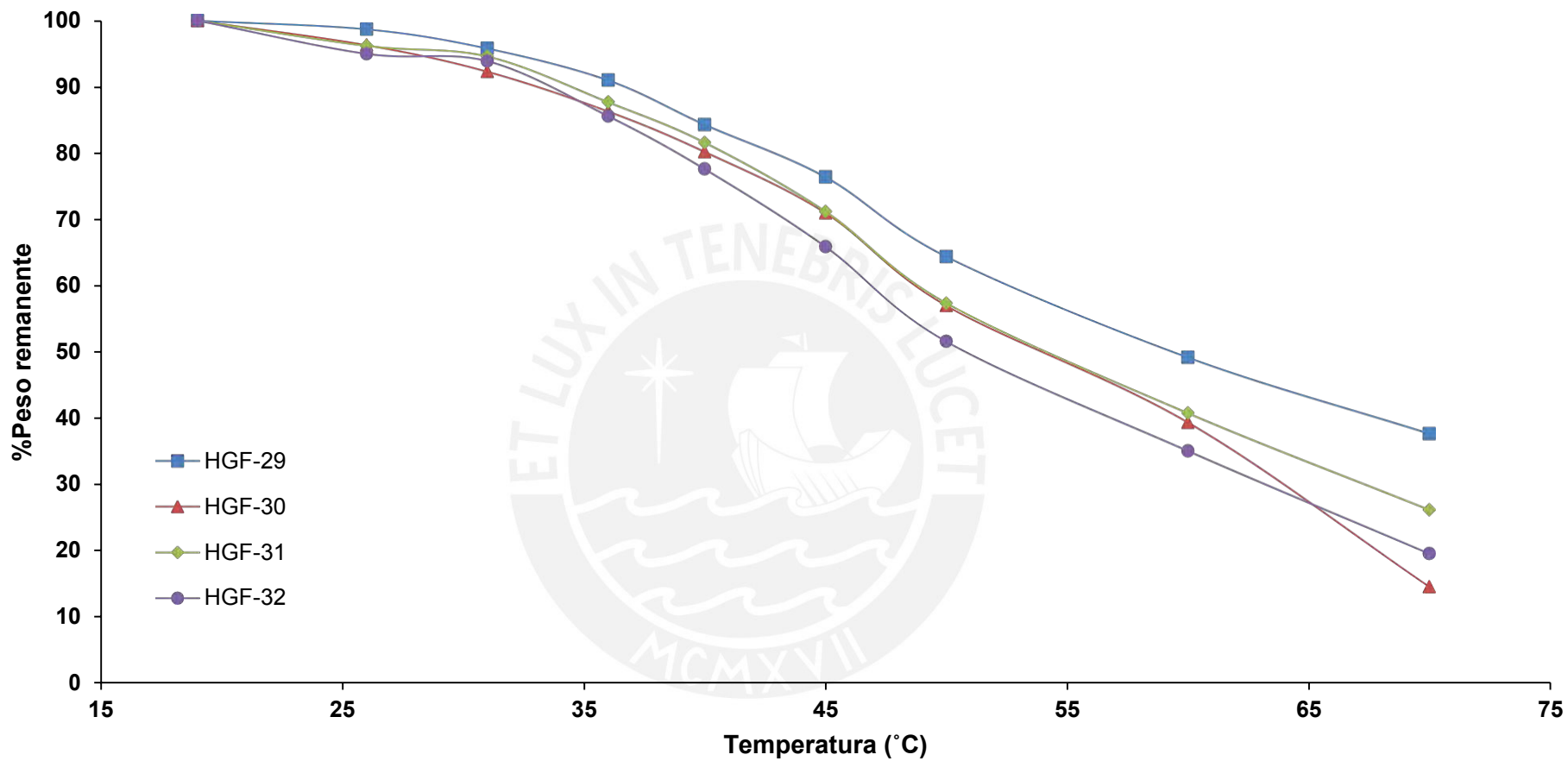


Figura 29. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32 ($pH_{\text{agua}} = 6,17$)

- **Hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H**

Los hidrogeles hidrolizados también presentaron sensibilidad a la temperatura (Figura 30) y se midieron los pesos de hidrogel para cada temperatura.

Se observó un comportamiento diferente a los hidrogeles no hidrolizados, notándose que el hidrogel HGF-29H era el que presentaba una mayor contracción a una temperatura de 70 °C comparado con los demás hidrogeles (se contrae hasta un porcentaje de peso remanente del 12,6 %).

En general, se espera que al comparar todos los hidrogeles HGF-29,-30,-31 y -32 con sus respectivos hidrogeles hidrolizados se presente una mayor contracción debido a que los hidrogeles hidrolizados presentan grupos polares e hidrofílicos ácido COOH y carboxilato de sodio COO⁻Na⁺ con mayor solvatación por el agua y por consiguiente mayor expansión del volumen de los mismos.

De forma análoga al caso de los hidrogeles de la serie HGF-29 al -32, se observa una atenuación en el fenómeno de transición térmica causada por el contenido de MK-17, que aumentaría la hidrofiliidad de los hidrogeles.

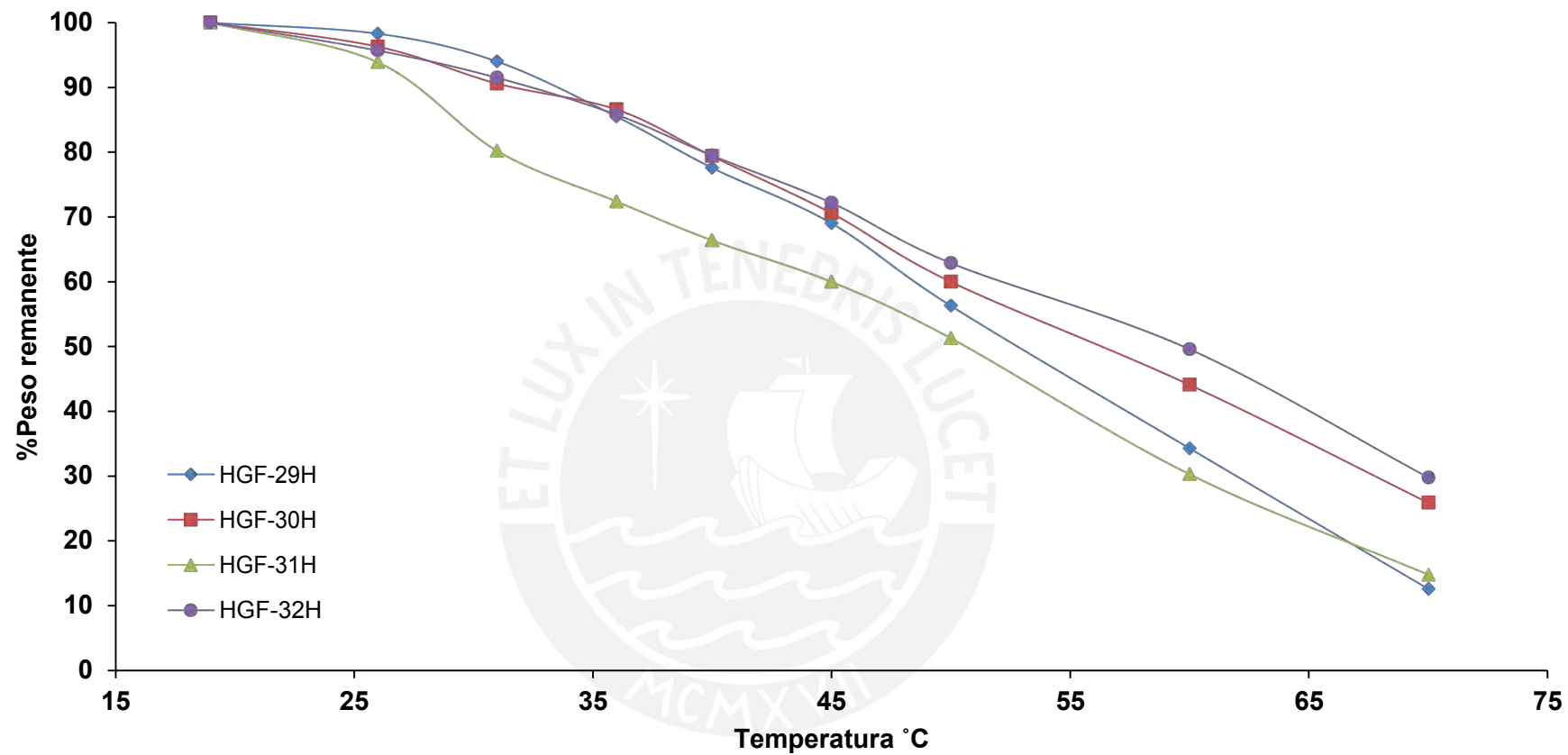


Figura 30. Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H ($\text{pH}_{\text{agua}} = 6,17$)

7.3.5 Sensibilidad al pH

Este parámetro fue evaluado en los hidrogeles que contenían acrilato de sodio y macromonomero hidrolizado MK-17.

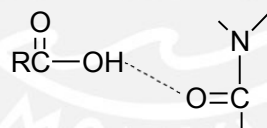
Se procedió a calcular el grado de absorción de agua para cada tipo de hidrogel a diferentes valores de pH: 2, 4, 7,8 y 10 (ver ANEXO VII). Luego de ello se ploteó este parámetro versus los diferentes valores de pH.

- **Hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -11**

De la Figura 31, observamos que este tipo de hidrogeles presentaron sensibilidad al pH en medio acuoso debido a la presencia de los grupos carboxílicos provenientes del acrilato de sodio.

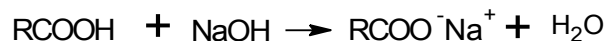
Básicamente lo que ocurre en medio ácido es que existen los grupos ácidos carboxílicos y los valores de absorción de agua de los hidrogeles son menores debido a la formación de puentes hidrógeno entre los grupos amida y los grupos ácido COOH. Lo anterior se representa mediante el Esquema 18:

Esquema 18. Formación de puentes de H en medio ácido



En medio básico ocurre la disociación de los grupos carboxílicos, liberando grupos polares carboxilato de sodio que ocasionan repulsiones internas en la estructura del hidrogel expandiendo el volumen del mismo y permitiendo el ingreso de una mayor cantidad de agua, por lo tanto los valores de absorción de agua son mayores. Lo anterior se representa mediante el Esquema 19.

Esquema 19. Reacción en medio básico



Se obtuvieron mayores valores de absorción de agua para los hidrogeles HGF-10 y -11 frente a los HGF-8 y -9 debido a que tienen un menor contenido de N,N-dimetilacrilamida en su estructura, lo que ocasionaría un menor grado de entrecruzamiento y un aumento en el tamaño de poro posibilitando la absorción de una mayor cantidad de agua.

Además, es notorio que a un valor de pH 8, se obtuvo el mayor valor de capacidad de absorción de agua y que más allá de este valor la respuesta al pH se mantiene constante. Esto se explicaría debido a que al tener mayores valores de pH que 8, se tendrían muchas cargas negativas que se repelerían y no producirían cambio alguno en la respuesta al pH del hidrogel.



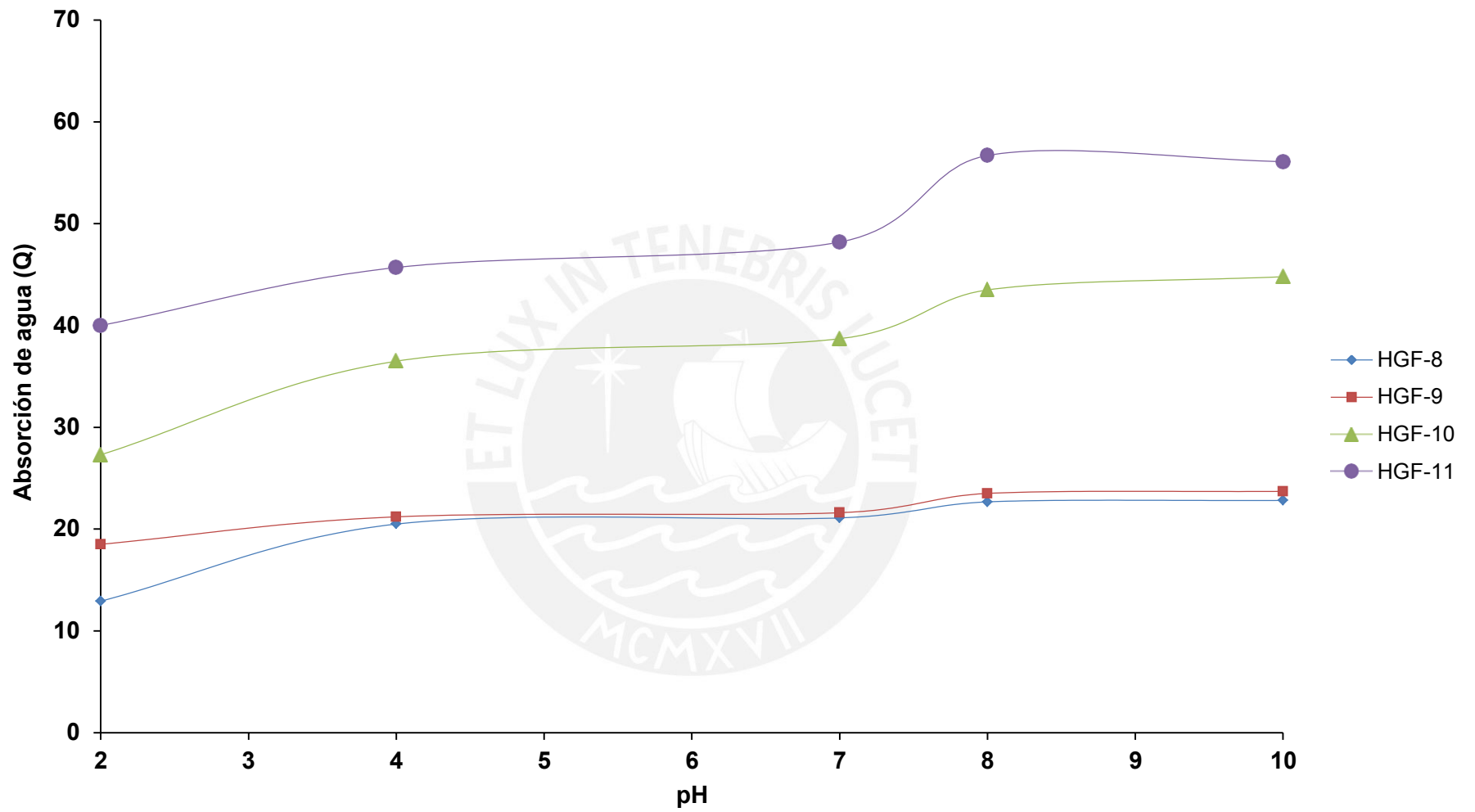


Figura 31. Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -11 ($pH_{\text{agua}} = 6,17$)

- **Hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H**

De la Figura 32, observamos que los hidrogeles hidrolizados de DMAA-NIPAAm-MK-17 presentaron sensibilidad al pH en medio acuoso.

Para este caso, se tiene que a mayor contenido de MK-17 hidrolizado, mayor cantidad de grupos COOH o COO⁻ y por lo tanto se generan mayores valores de absorción de agua a valores de pH más altos.

Para este caso, también se tiene que la máxima absorción de agua ocurre a un valor de pH 8.



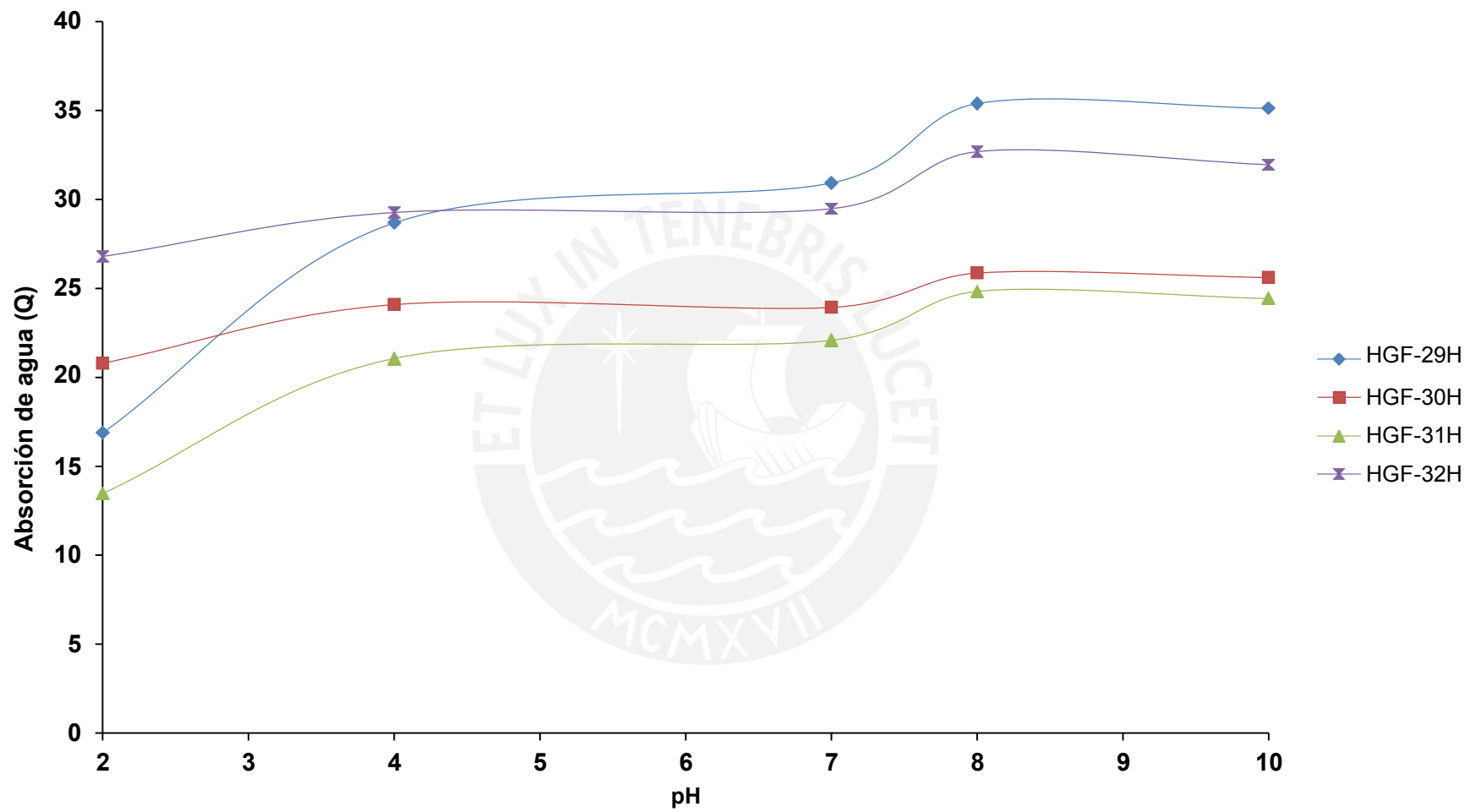


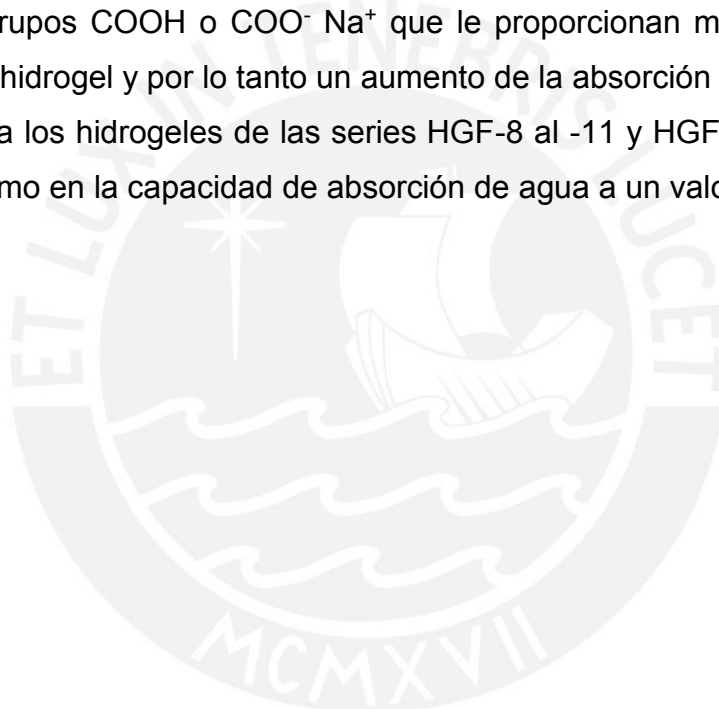
Figura 32. Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H, -32H ($pH_{\text{agua}} = 6,17$)

- **Hidrogeles HGF-50H, -51H y -52H**

De la Figura 33, observamos que los hidrogeles hidrolizados de DMAA - MK-17 presentaron sensibilidad al pH.

Se observa una tendencia similar a los casos anteriores, donde a valores de pH básicos se tienen altos valores de absorción de agua (repulsión de COO^-Na^+) y a valores de pH ácidos se tiene menor absorción de agua (debido a la formación de puentes de hidrógeno). Esta tendencia puede ser explicada de forma análoga al caso anterior, ya que un mayor contenido de MK-17 hidrolizado implica un mayor contenido de grupos COOH o COO^-Na^+ que le proporcionan mayor polaridad e hidrofiliidad al hidrogel y por lo tanto un aumento de la absorción de agua.

Análogamente a los hidrogeles de las series HGF-8 al -11 y HGF-29H al -32H, se obtuvo un máximo en la capacidad de absorción de agua a un valor de pH 8.



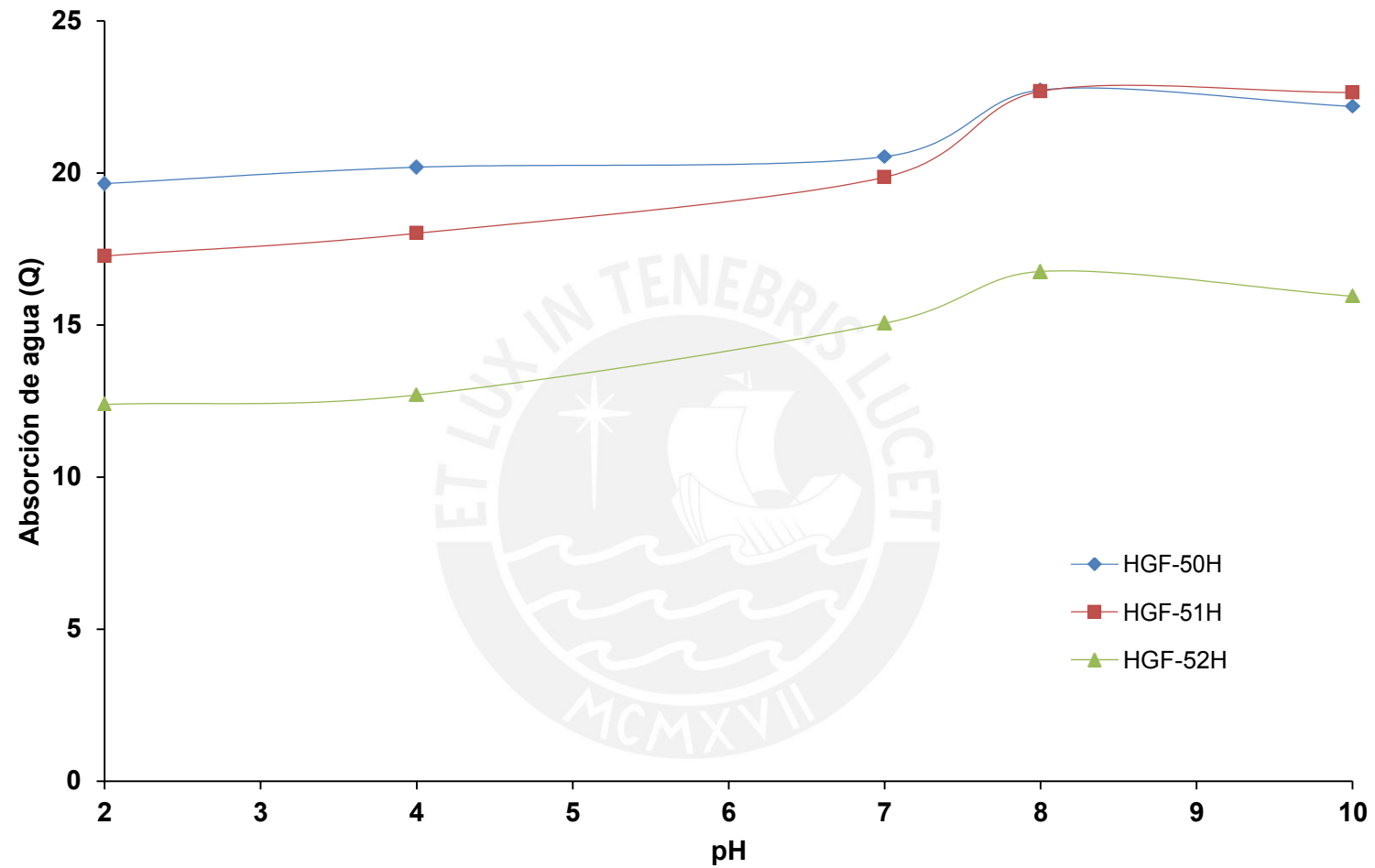


Figura 33. Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-50H, -51H y -52H ($pH_{agua} = 6, 17$)

7.3.6 Análisis mecánico dinámico de compresión (AMC)

- **Hidrogeles HGF-8, -9, -10, -11 y -12**

El comportamiento reológico de los hidrogeles fue determinado utilizando los módulos de almacenamiento G' (relacionado a la capacidad del material para almacenar energía) y módulo de pérdida G'' (relacionado a la capacidad del material para liberar energía) en función a la frecuencia angular. Se hicieron las mediciones a una temperatura aproximada de 22 °C.

Se muestran los valores de los módulos G' y G'' a diferentes valores de frecuencia angular para los hidrogeles sintetizados con NIPAAm-DMAA y NaAAc (HGF-8, -9, -10 y -11). Se observa en la Figura 34 que en este primer grupo de hidrogeles, los valores de los módulos G' y G'' presentaban una fuerte dependencia de los valores de frecuencia angular debido a que se incrementaban a medida que se incrementaba el valor de esta. Asimismo se puede observar que los valores de los módulos G' eran mayores que los valores de G'' a altas frecuencias. Sin embargo, a bajas frecuencias estos valores estaban más cercanos. Lo anterior indica un comportamiento viscoelástico de los hidrogeles con un predominio del comportamiento elástico a valores mayores de frecuencia angular.

Asimismo observando la gráfica correspondiente para el hidrogel HGF-12 (Figura 35), el cual fue sintetizado solo con NIPAAm y DMAA, también se observó la dependencia de los valores de los módulos G' y G'' de los valores de frecuencia angular debido al incremento de los módulos a medida que se incrementaba la misma. Por lo que se afirma que este hidrogel presenta también un comportamiento viscoelástico, debido a que a bajas frecuencias los valores de los módulos G' y G'' son ligeramente más cercanos que a altas frecuencias.

Comparando los gráficos de G' , G'' en función a los valores de frecuencia angular obtenidos para los hidrogeles HGF-8, 9, 10 y 11 es apreciable que a medida que aumentaba el porcentaje de NIPAAm los valores de G' disminuían. Si se comparan las gráficas mencionadas frente a la obtenida para el HGF-12, se observa que los valores del módulo G' eran mayores para este último hidrogel que no contiene NaAAc, por lo que se puede afirmar que la presencia de NaAAc disminuye el comportamiento elástico de los hidrogeles.

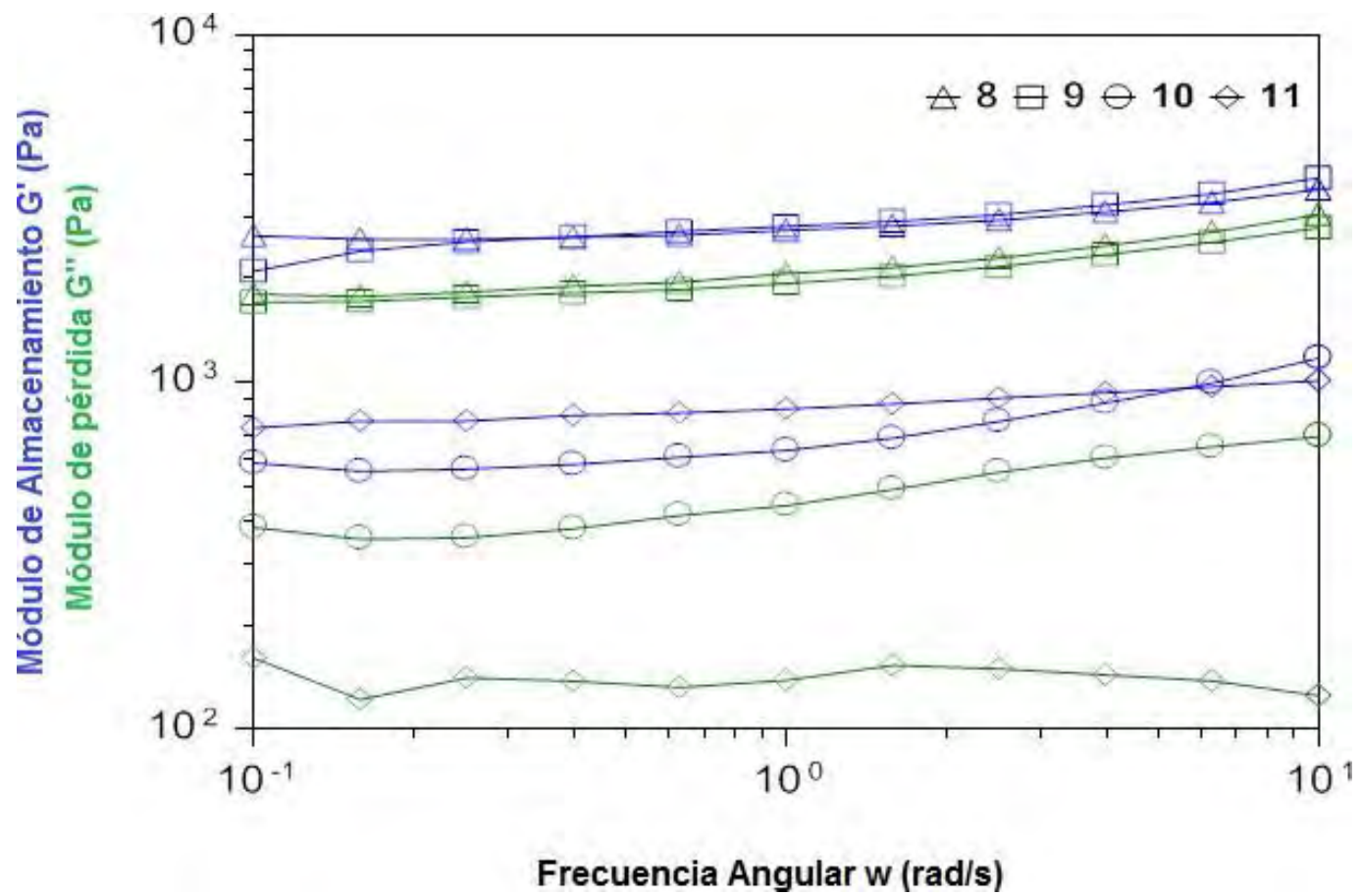


Figura 34. Propiedades mecánicas de los hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -11

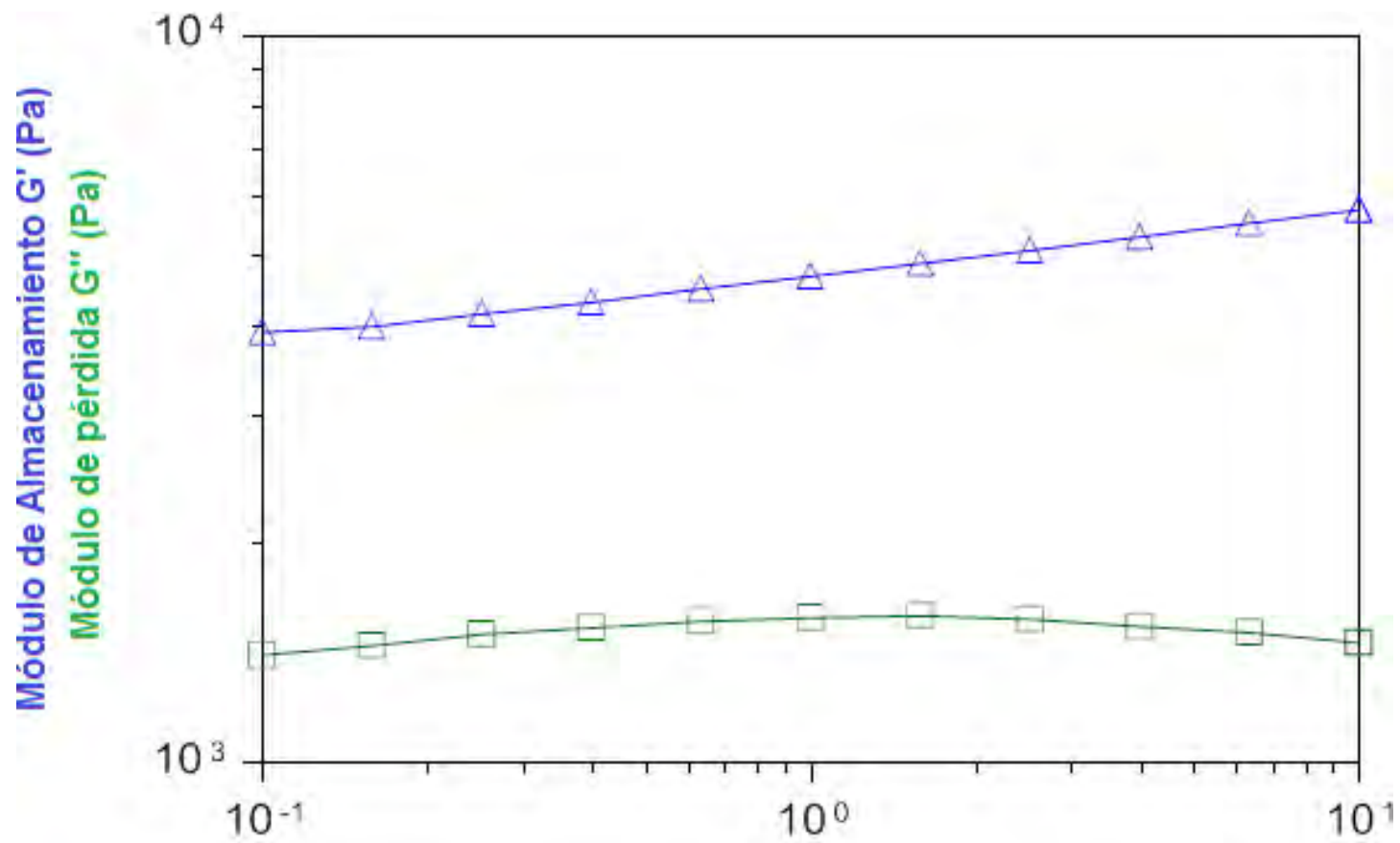


Figura 35. Propiedades mecánicas del hidrogel HGF-12

- **Hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32**

Para esta serie de hidrogeles, también se determinaron los valores de los módulos G' y G'' a diferentes valores de frecuencia angular.

De la Figura 36, se observó que los valores G' y G'' se incrementaban con un incremento en los valores de frecuencia angular. Asimismo se obtuvo mayores valores de G' que de G'' a altas frecuencias, sin embargo a bajas frecuencias estos valores estaban más próximos entre sí. Esta tendencia indica un comportamiento viscoelástico de los hidrogeles donde predominaba un comportamiento elástico a altas frecuencias angulares. Lo mencionado ocurre para los hidrogeles HGF-29 y 30, excepto para los hidrogeles HGF-31 y -32.

Para el HGF-31 también se observó que también presentaba un comportamiento viscoelástico, sin embargo, a altas frecuencias predominaba un comportamiento viscoso (valores de $G'' >$ valores de G').

Para el HGF-32 se obtuvo un comportamiento viscoelástico, sin embargo, en una primera zona de bajas frecuencias 0,1 a 0,2 rad/s predominaba un comportamiento viscoso, y a valores de frecuencias desde 0,2 rad/s hasta adelante ya predominaba un comportamiento elástico.

Además, comparando los gráficos de G' y G'' en función a los valores de frecuencia angular obtenidos para estos hidrogeles se observó que conforme aumentaba el porcentaje molar de MK-17 los valores de G' disminuían (aunque en el caso del HGF-32 estos valores son ligeramente mayores) por lo que se puede afirmar que el % MK-17 disminuía ligeramente la elasticidad del hidrogel.

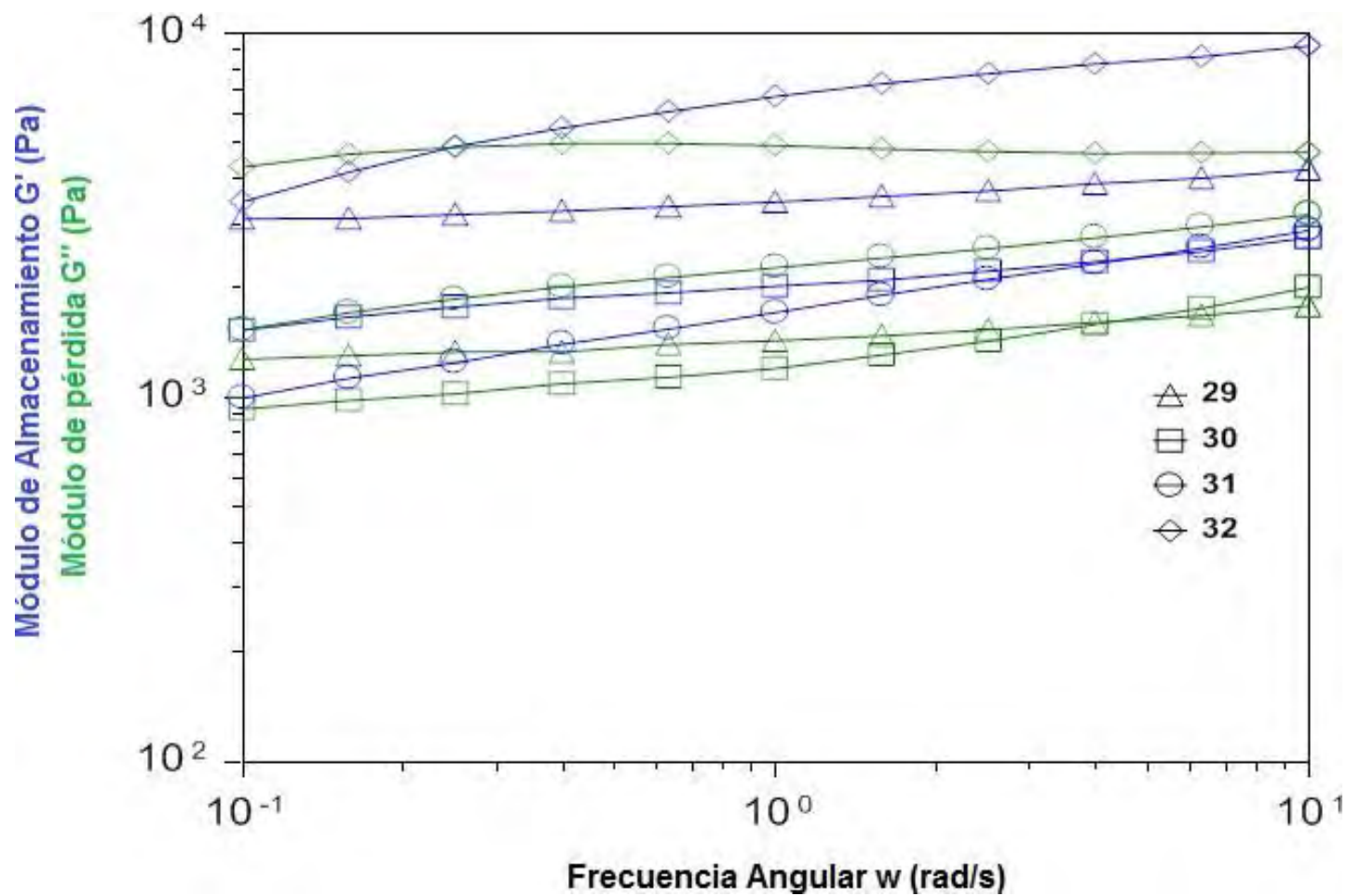


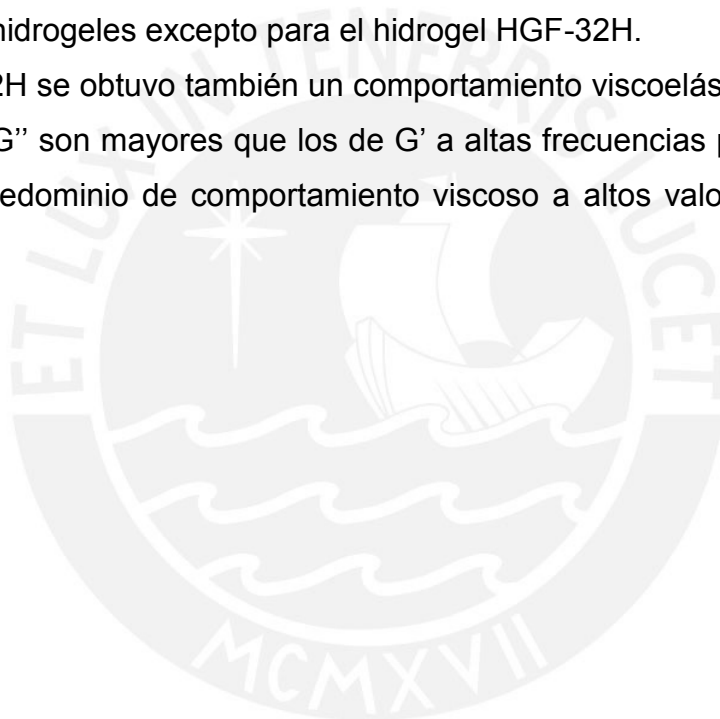
Figura 36. Propiedades mecánicas de los hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32

- **Hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H**

La serie de hidrogeles del HGF-29H al -32H también fueron evaluados mediante análisis mecánico dinámico de compresión, donde se obtuvieron los valores de G' y G'' a diferentes valores de frecuencia angular.

En la Figura 37, se observó que los valores de G' y G'' presentaban también un comportamiento viscoelástico con el predominio de un comportamiento elástico a altos valores de frecuencia angular, y que a valores bajos de este parámetro se tenía que los valores de G' y G'' estaban cercanos entre sí. Lo mencionado ocurre para todos los hidrogeles excepto para el hidrogel HGF-32H.

Para el HGF-32H se obtuvo también un comportamiento viscoelástico, sin embargo, los valores de G'' son mayores que los de G' a altas frecuencias por lo que se tuvo entonces un predominio de comportamiento viscoso a altos valores de frecuencia angular.



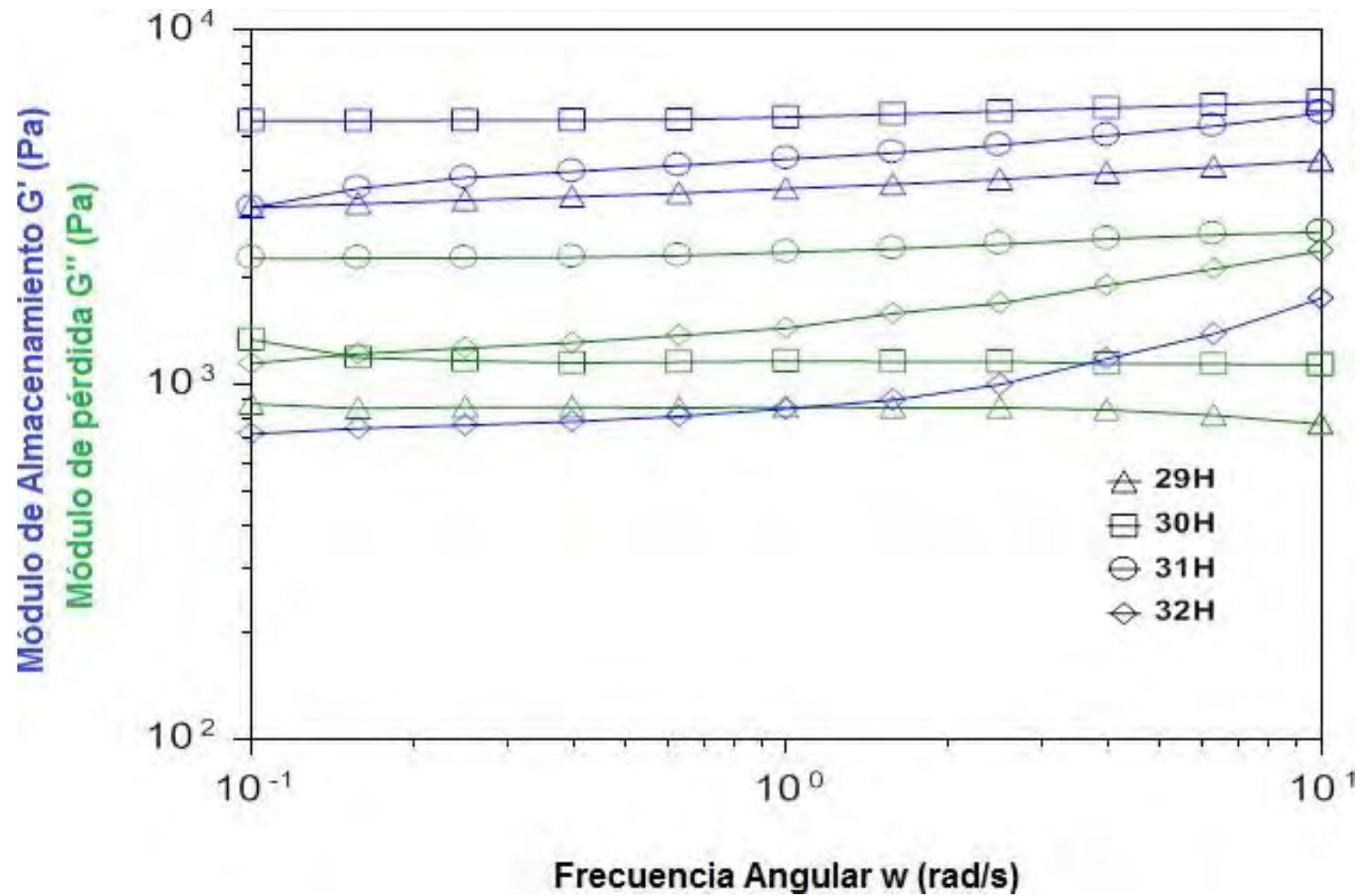


Figura 37. Propiedades mecánicas de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H

7.3.7 Análisis termogravimétrico (TGA)

Con el fin de evaluar la estabilidad térmica de los hidrogeles, se realizó el análisis termogravimétrico de cuatro de ellos (uno de cada tipo). En la Figura 38 se muestran los termogramas obtenidos para los hidrogeles HGF-10, -32H, -48 y -52H. En todos ellos se observa que presentan estabilidad térmica hasta una temperatura aproximada de 400 °C, lo cual es un indicio de que estos materiales podrían utilizarse en alguna aplicación que involucre al cuerpo humano (36 – 37 °C) o temperaturas medioambientales (10 – 40 °C).

De la Tabla 30 (ANEXO XI), se observa que hasta una temperatura de 200 °C las pérdidas de masa son similares y se acercan al valor reportado obtenido (10,0 %) en la bibliografía al trabajar con hidrogeles que involucran el empleo de DMAA (Pooley, Rivas, & Pizarro, 2013). Esta pérdida de masa se asocia a la eliminación de agua contenida en los hidrogeles.

En los rangos de 200 – 300 °C y de 300 – 400 °C la pérdida de masa tampoco se considera significativa.

Se observa que la mayor pérdida de masa ocurre en el rango de 400 – 500 °C, lo cual se atribuye a la degradación de los polímeros presentes en el hidrogel.

En la Figura 38 se observa que el HGF-48 (hecho solo de DMAA) presenta mayor estabilidad térmica que los demás hidrogeles (que contienen NIPAAm y macromonómero MK-17).

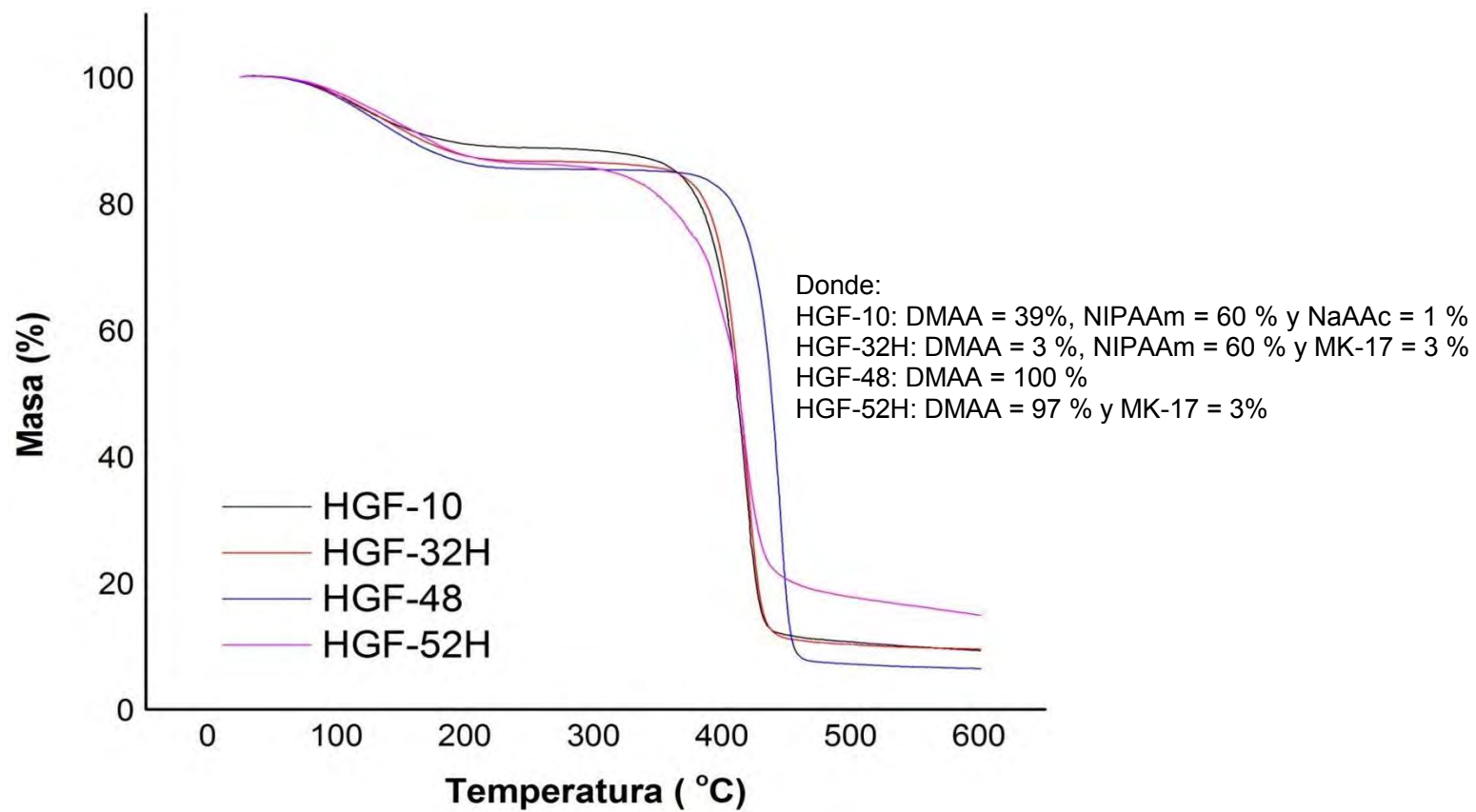


Figura 38. Análisis TGA de los diferentes hidrogeles sintetizados

Asimismo se puede observar que los valores de pérdida de masa en este rango de temperatura para los hidrogeles HGF-10 y HGF-32H son muy similares ya que tienen el mismo contenido de NIPAAm y DMAA, por ello mediante las derivadas de los termogramas (DTG) se puede obtener el pico máximo asociado a esta fuerte caída.

La Figura 39 muestra el termograma y su respectiva derivada para el hidrogel HGF-10:

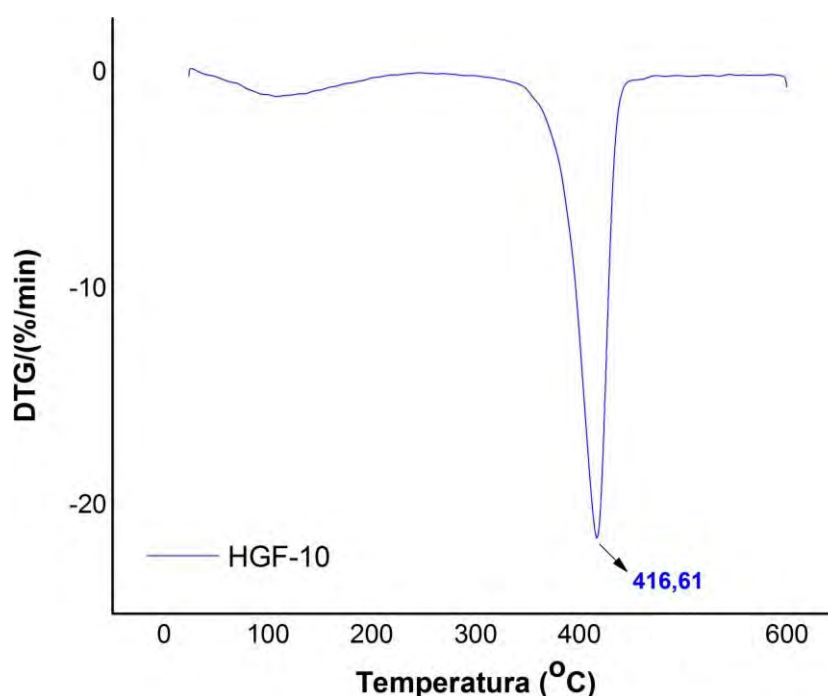


Figura 39. Curva DTG correspondiente al hidrogel HGF-10

De esta curva se obtiene que la temperatura a la que ocurre la mayor pérdida de masa para el hidrogel HGF-10 es 416 °C. Realizando un análisis similar para el hidrogel HGF-32H se obtuvo que este valor de temperatura era 418 °C. Estos valores son relativamente cercanos al valor de temperatura reportado (408 °C) al realizar el termograma del PNIPAAm (Lencina, 2013). Por otra parte, realizando el mismo análisis se obtuvo los valores de este parámetro para los hidrogeles HGF-48 y HGF-52H, los cuales eran 441 °C y 415 °C respectivamente.

Finalmente la Tabla 17 muestra las masas residuales obtenidas a partir de los termogramas de cada hidrogel.

Tabla 17.

Porcentajes de masa residual obtenidos del análisis TGA de los hidrogeles

Hidrogel	Masa residual (%)
HGF-10	9,27
HGF-32H	9,51
HGF-48	6,42
HGF-52H	14,88

De esta última tabla presentada, es notorio la similitud de comportamiento entre los hidrogeles HGF-10 y HGF-32H debido a que la única diferencia entre ellos es la inclusión de 1% NaAAc. Por otra parte podemos ver que el hidrogel HGF-48 presenta el menor porcentaje de masa residual comparado a los demás y debido a que los cuatro hidrogeles fueron sometidos a las mismas condiciones y al tener el hidrogel HGF-48 (100 % de porcentaje molar de DMAA), se podría inferir que la DMAA se descompondría ligeramente en mayor proporción.

7.3.8 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido

Los hidrogeles HGF-12, -32H, -48 y -52H fueron analizados por medio de esta técnica. La Figura 40 muestra un grupo de micrografías SEM obtenidas para estos hidrogeles, donde se pudo observar que el cambio en la superficie de los hidrogeles está determinado por la presencia de poliNIPAAm y macromonomero MK-17 en el hidrogel. Por ejemplo al comparar HGF-48 (100 % DMAA) con HGF-12 (DMAA y NIPAAm) observamos que la superficie lisa del hidrogel cambia por la presencia del poliNIPAAm obteniéndose una superficie algo rugosa, y al comparar los HGF-48 y HGF-52H (DMAA y MK-17) observamos que la superficie se mantiene lisa y con una distribución de partículas más homogénea. Finalmente, al observar la micrografía obtenida para HGF-32H podemos observar una mezcla de superficie lisa y rugosa lo cual se puede atribuir a la presencia de poliNIPAAm y MK-17 en simultáneo.

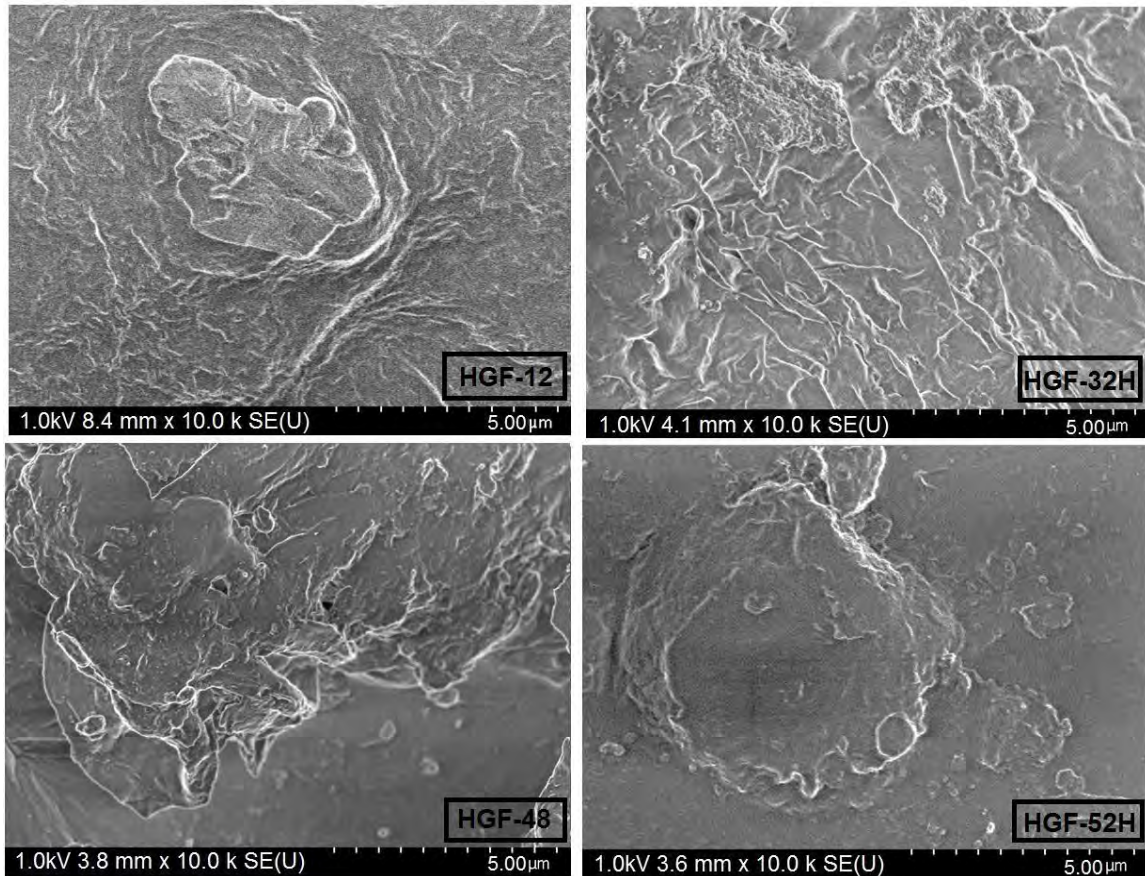


Figura 40. Micrografías SEM de los hidrogeles HGF-12, -32H, -48 y -52H

7.4 Adsorción del colorante azul de metileno

Con el fin de estudiar la aplicabilidad de los hidrogeles sintetizados, se optó por determinar la adsorción del colorante azul de metileno en un medio acuoso por parte de los hidrogeles. La presencia de azul de metileno en el agua está asociada a una problemática ambiental que está siendo tratada actualmente, la cual busca eliminar los contaminantes químicos de las aguas de una forma rentable y práctica.

7.4.1 Determinación del espectro visible del colorante azul de metileno

La Figura 41 muestra el espectro visible de la solución de azul de metileno preparada (2 mg colorante/50 mL agua ultrapura). Se observó la presencia de dos picos de alta intensidad, uno a $\lambda = 614$ nm y el otro a $\lambda = 664$ nm.

Se eligió al de mayor absorbancia como el valor de λ_{max} para este colorante.

Asimismo este valor determinado de $\lambda_{\text{max}} = 664$ nm se acerca a la λ_{max} reportada por la bibliografía (Bekiari et al., 2008) que fue de 663 nm.

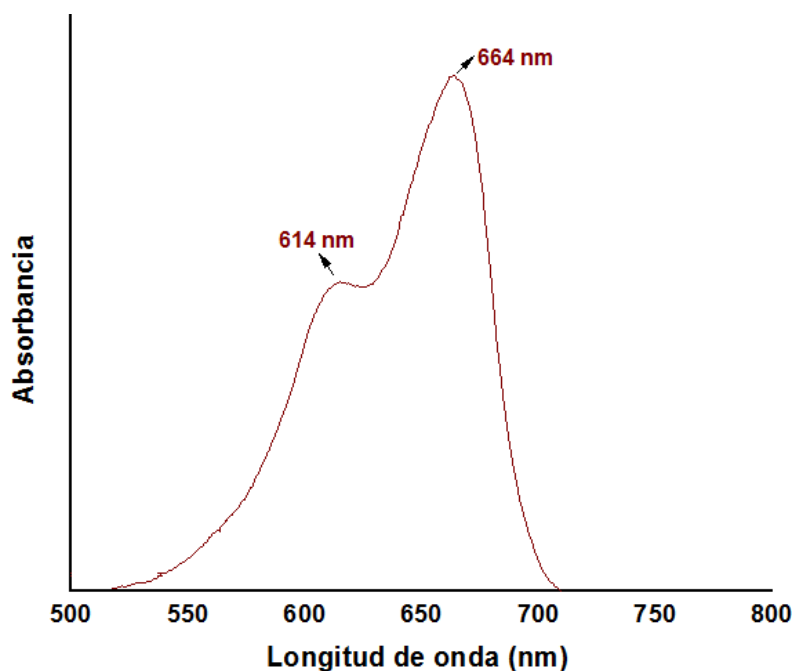


Figura 41. Espectro UV/Vis de una solución de azul de metileno (2 mg de colorante en 50 mL de agua ultrapura)

7.4.2 Curva de calibración de colorante azul de metileno

Una vez determinado el valor de $\lambda_{\max} = 664$ nm para el azul de metileno, se midieron las absorbancias a este valor de longitud de onda de soluciones de este colorante en concentraciones 2,5; 5,0; 7,5 y 10,0 mg/L.

La Tabla 18 muestra los valores de absorbancia obtenidos para cada solución:

Tabla 18.

Absorbancias de las soluciones de azul de metileno a $\lambda_{\max} = 664$ nm

Concentración de la solución de azul de metileno (mg/L)	Absorbancia a $\lambda_{\max} = 664$ nm
2,5	0,543
5,0	0,971
7,5	1,406
10,0	1,680

Utilizando los datos de la Tabla 18, se obtuvo la gráfica de absorbancia versus concentración y con ello se determinó la curva de calibración, mostrada en la Figura 42. Además, por un proceso de ajuste de mínimos cuadrados se obtuvo la ecuación de esta curva:

Abs = 0,1538 C + 0,1885 (Abs: absorbancia y C: concentración de la solución de colorante), que se utilizó para la cuantificación del proceso de adsorción de este colorante.

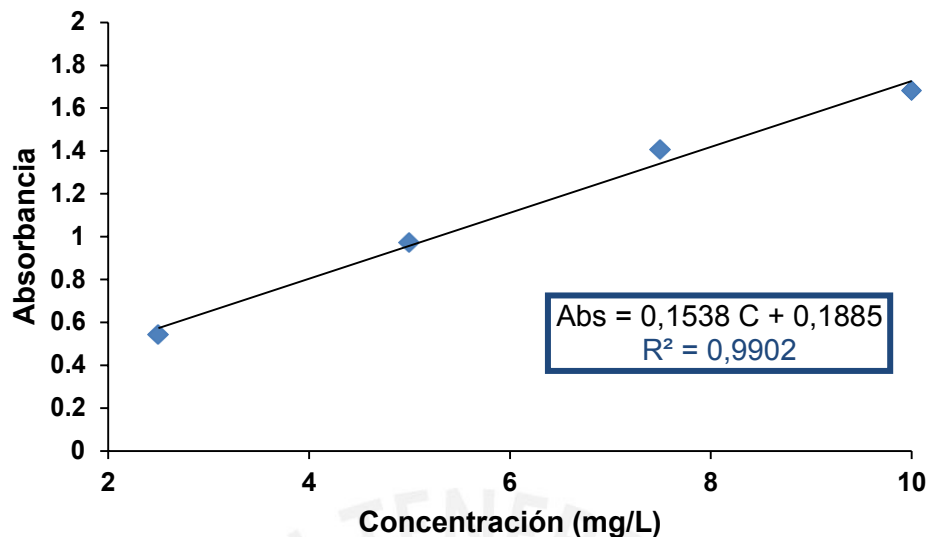


Figura 42. Ploteo de absorbancia versus concentración del colorante azul de metileno a $\lambda = 664$ nm (curva de calibración)

7.4.3 Pruebas de adsorción de colorante azul de metileno

Se realizaron pruebas de adsorción de soluciones de colorante azul de metileno de diferentes concentraciones con el fin de evaluar el comportamiento de los hidrogeles de DMAA – MK-17 como materiales adsorbentes de este pigmento.

También fueron evaluados otros parámetros como pH y tiempo de contacto.

Los hidrogeles hinchados en agua en el equilibrio se sumergieron en la solución de azul de metileno por 24 horas y luego de ello se cuantificó mediante la curva de calibración previamente obtenida.

- **Determinación de la adsorción de azul de metileno usando hidrogel hinchado en agua**

La Tabla 19 muestra los resultados de adsorción obtenidos para los diferentes hidrogeles de tipo DMAA-MK17:

Tabla 19.

Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 50,60$ mg/L, $pH_{\text{agua}} = 5,74$)

Hidrogel	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	m_{HG} (g)	Q (mg/g)
HGF-48	50,60 mg/L	43,0 mg/L	0,057 g	1,33 mg/g
HGF-49	50,60 mg/L	41,0 mg/L	0,063 g	1,52 mg/g
HGF-53	50,60 mg/L	31,6 mg/L	0,028 g	6,69 mg/g
HGF-49H	50,60 mg/L	20,8 mg/L	0,046 g	6,47 mg/g
HGF-53H	50,60 mg/L	9,29 mg/L	0,010 g	41,31 mg/g
HGF-53H	50,60 mg/L	0,19 mg/L	0,025 g	20,16 mg/g

Donde:

C_i : Concentración inicial de la solución de azul de metileno

C_f : Concentración final de la solución de azul de metileno (luego de 24 horas)

m_{HG} : Masa utilizada del hidrogel

Q: Capacidad de adsorción del hidrogel ($\text{mg}_{\text{colorante}}/\text{g}_{\text{hidrogel}}$)

HGF-48: 100 % DMAA

HGF-49: 99,5 % DMAA; 0,5 % MK-17

HGF-49H: Hidrólisis del hidrogel HGF-49

HGF-53: 96,0 % DMAA; 4,0 % MK-17

HGF-53H: Hidrólisis del hidrogel HGF-53

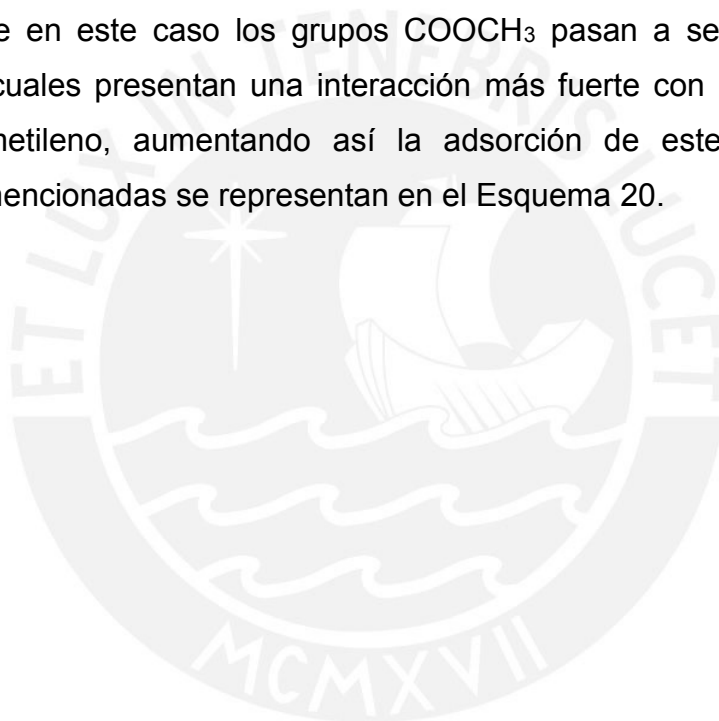
Los cálculos de las concentraciones y capacidad de adsorción (Q) se muestran en el ANEXO XIV.

De los datos obtenidos en la Tabla 19, podemos observar que para el caso del hidrogel HGF-53H, éste adsorbe una gran cantidad de colorante de tal manera que logra disminuir una concentración de azul de metileno 50,6 a 9,29 mg/L. También se observa que al aumentar la masa de hidrogel empleado (de 0,010 g a 0,025 g), aumenta aún más la adsorción del colorante.

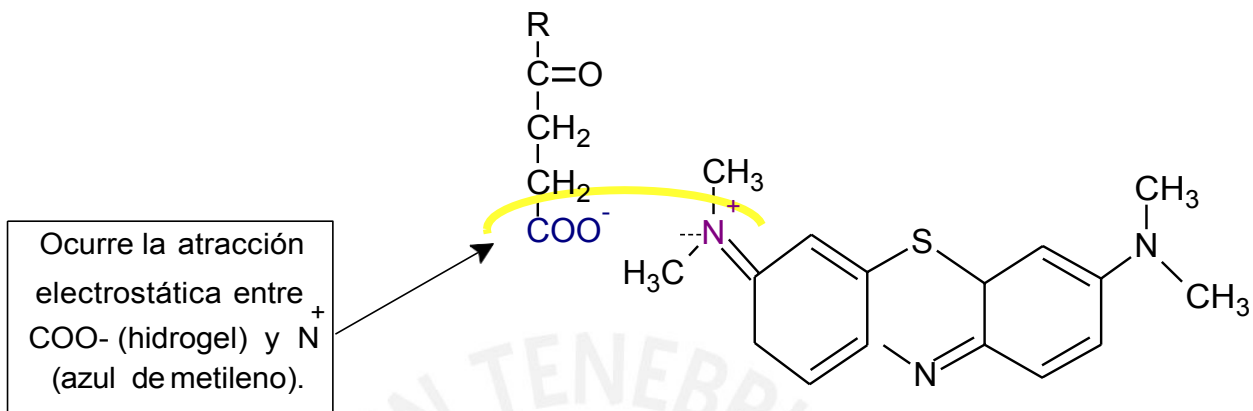
Este proceso de adsorción se podría explicar debido a que al estar el hidrogel en

su forma hidrolizada, hay una fuerte presencia de grupos carboxilato (COO^-) que interactúan con los N cuaternarios (N^+) del colorante mediante un proceso de atracción electrostática.

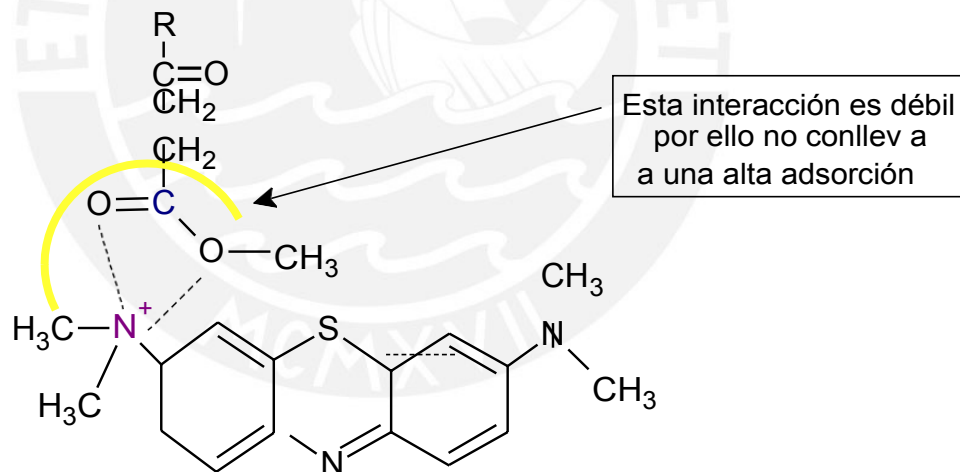
Por otra parte en la Tabla 19, también se puede observar para el resto de hidrogeles un aumento de la capacidad de adsorción debido a que a medida que se utilizan hidrogeles con un mayor contenido de MK-17 de 0,5 a 4 % molar (2,5 a 20 % de grupos COOH) ocasionando el incremento en los valores de Q. Sin embargo, es notorio que al utilizar el hidrogel en su forma hidrolizada se obtienen mejores resultados que en su forma no hidrolizada (comparar -49 y -49H, -53 y -53H) ya que en este caso los grupos COOCH_3 pasan a ser grupos iónicos $\text{COO}^- \text{Na}^+$, los cuales presentan una interacción más fuerte con la carga positiva del azul de metileno, aumentando así la adsorción de este colorante. Las interacciones mencionadas se representan en el Esquema 20.



Hidrogel Hidrolizado → Disociación de los grupos carboxílicos a pH= 5,74
(50% COOH y 50% COONa)
que conllevan a la liberación de grupos polares carboxilato (Interacción fuerte)



Hidrogel No Hidrolizado → Interacción débil



Esquema 20. Representación de la interacción de los hidrogeles DMAA – MK-17 y el colorante azul de metileno

La Figura 43 muestra a modo de ejemplo, el HGF-53 original y la adsorción del pigmento.

Se puede ver que el hidrogel hidrolizado tiene una coloración más intensa que el no hidrolizado debido a que adsorbe una mayor cantidad de azul de metileno.

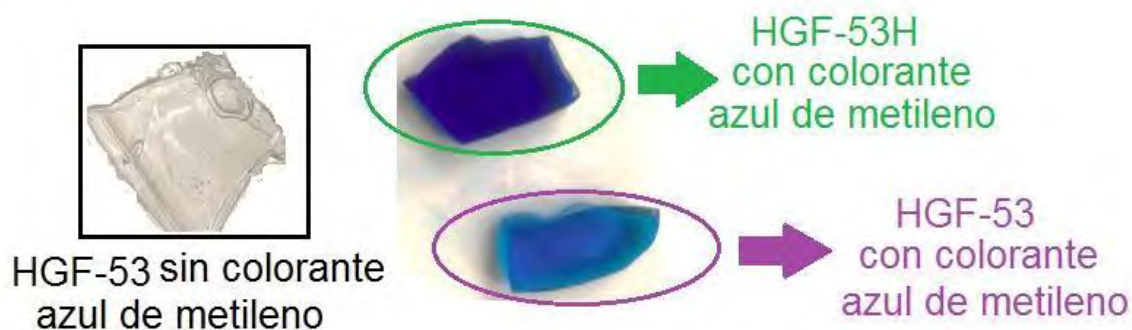


Figura 43. Hidrogel sin colorante e hidrogeles HGF-53 y HGF-53H con colorante azul de metileno

La tendencia de que los hidrogeles hidrolizados generan valores más altos de capacidades de adsorción que sus respectivos hidrogeles no hidrolizados se evidenció bajo diferentes concentraciones de solución de azul de metileno: 15,80 mg/L, 35,70 mg/L, 50,40 mg/L, 54,50 mg/L y 96,10 mg/L (ver valores calculados en ANEXO XIV). Esto se explicaría debido a que los hidrogeles al ser hidrolizados obtienen la presencia de los grupos COOH y COO^- , los cuales al estar en agua a pH 5,74 se cargan negativamente e interactúan de forma electrostática con la carga positiva del colorante (N^+) y a medida que se incrementa el contenido de estos grupos se incrementa la capacidad de adsorción del hidrogel, es por ello que se observa un aumento de este parámetro del HGF-49H al 53H (de 0,5 % a 4,0 % molar de MK-17) (Figura 44).

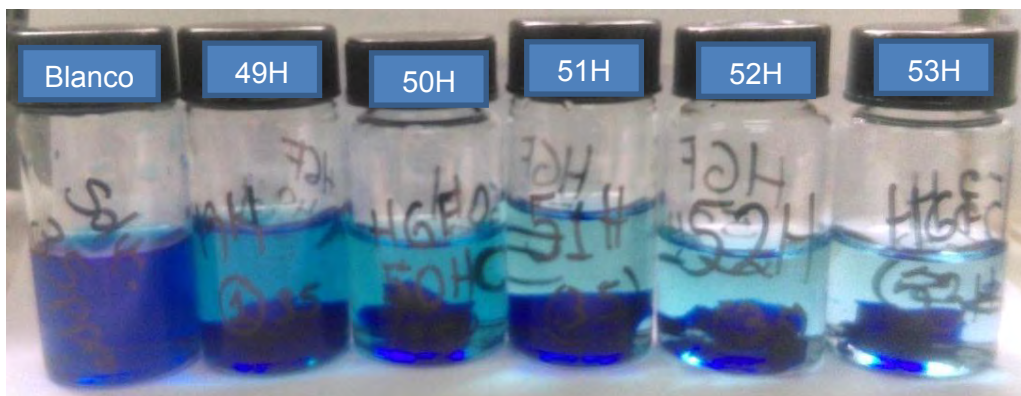


Figura 44. Adsorción de solución de colorante de azul de metileno de concentración 35,70 mg/L con serie de hidrogeles HGF-49H al -53H

Dado que los hidrogeles no hidrolizados no adsorbían una gran cantidad de azul de metileno, se optó por solo enfocarnos en la aplicación de los hidrogeles hidrolizados en el resto de pruebas.

La Figura 45 muestra la gráficas de las isotermas obtenidas para las soluciones de colorante de concentraciones 15,80; 35,70; 54,50 y 79,50.

En esta figura, se observó que el valor de Q (capacidad de adsorción) se incrementaba a medida que se incrementaba la concentración del azul de metileno, es decir existe una fuerza mayor para el transporte, captura o adsorción de azul de metileno dentro del hidrogel. También se observa que para el caso del HGF-48 se tienen valores bajos de Q, ya que éste solo contiene DMAA y la interacción entre los grupos C=O (amida) de este monómero con el N⁺ del colorante es débil y produce bajos valores de Q.

Además, es notorio que a un mayor contenido de MK-17 en el hidrogel se originan mayores valores de capacidad de adsorción, ya que se tendría mayor cantidad de grupos carboxilato ($pH_{\text{agua}} = 5,74$) generando una mayor interacción entre hidrogel y colorante y por lo tanto, un mayor valor del parámetro mencionado. Sin embargo, es importante destacar que para el caso del HGF-49H el valor de Q a una concentración de 96,1 mg/L es cercano al valor obtenido por el HGF-48, ya que el HGF-49H tiene un muy bajo contenido de MK-17.

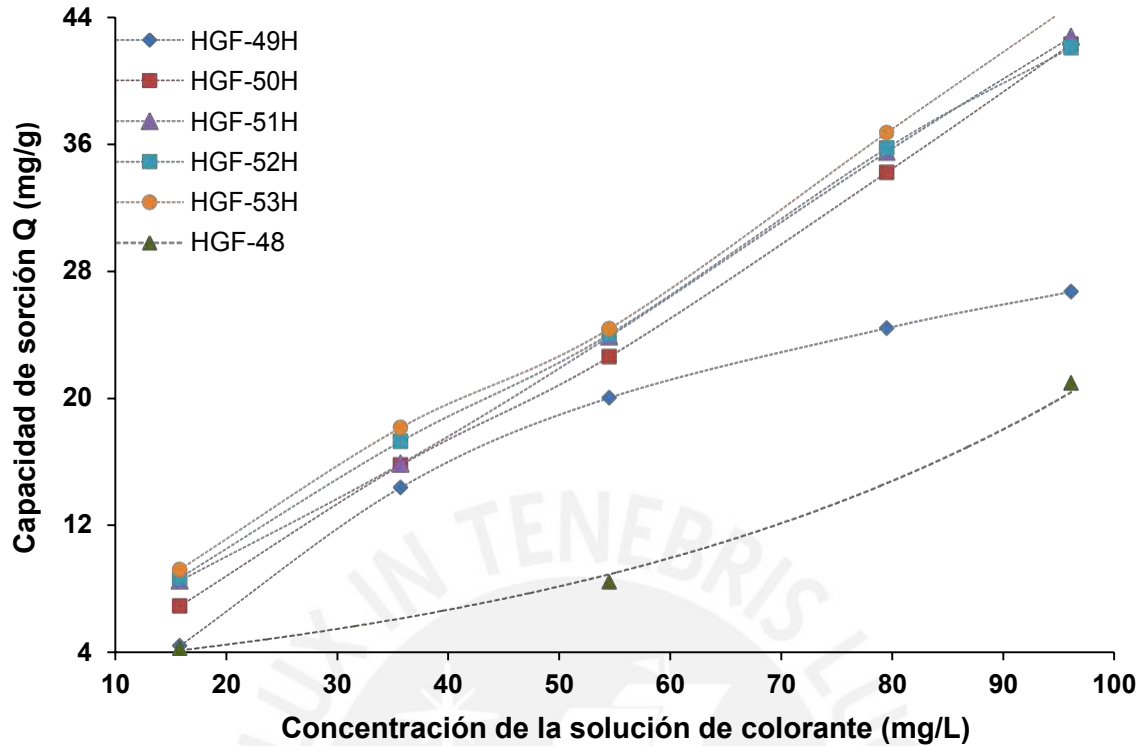


Figura 45. Isotermas de adsorción del colorante azul de metileno, utilizando como materiales adsorbentes a los hidrogeles hidrolizados tipo DMAA – MK-17

- **Isotermas de Langmuir y Freundlich**

Por otra parte, se evaluó las isotermas para determinar qué modelo se ajustaba mejor al proceso de adsorción del colorante azul de metileno utilizando como materiales adsorbentes los hidrogeles hidrolizados tipo DMAA- MK-17.

Para esto, primero se sometieron los datos de cada hidrogel al modelo de Langmuir, el cual se basa en que el adsorbato posee una superficie idealmente limpia y homogénea donde todos los sitios activos son equivalentes y se restringe a una monocapa (Doménech & Peral, 2006). La ecuación que se presenta a continuación es la que representa a este modelo:

Donde:

Q: Concentración de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g)

b: Constante de Langmuir

Q_m : Capacidad máxima de adsorción de soluto por unidad de masa de adsorbente en la monocapa (mg/g)

C_{eq} : Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L)

Por lo que para lograr la linearización de este modelo se grafica C/Q vs Q y se obtiene una recta. Entonces aplicando este modelo a los hidrogeles (ver ANEXO XV) se obtuvo la Figura 46:

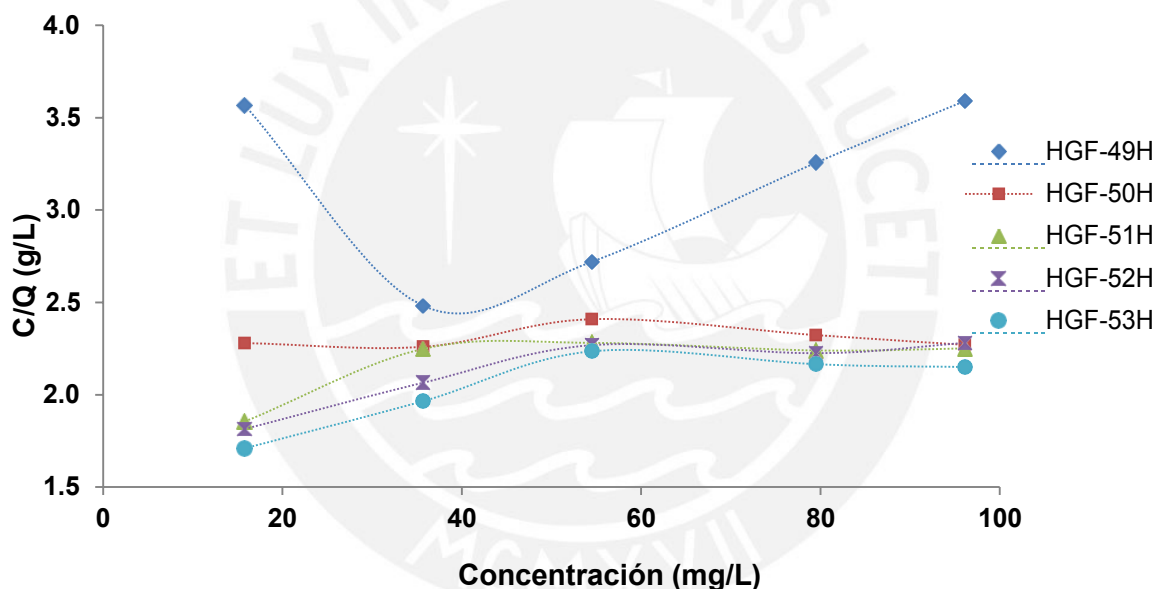


Figura 46. Linearización de las isotermas de adsorción del colorante azul de metileno según el modelo de Langmuir

De esta figura, se observa que los datos se presentan de forma aleatoria y no forman una recta, por lo que se concluyó que el proceso de adsorción de colorante azul de metileno por los hidrogeles no se regía por este modelo. Entonces, se procedió a aplicar el modelo de Freundlich, el cual a diferencia del modelo de Langmuir sí considera la heterogeneidad de la superficie y se representa mediante la siguiente ecuación:

Donde:

Q: Concentración de soluto adsorbido (mg/g)

C_{eq} : Concentración del soluto en solución (mg/L)

K_f y n : Constante de Freundlich y de intensidad

Para la linearización con este modelo se grafica $\log C$ vs $\log Q$. Entonces aplicando esto a los hidrogeles (ver ANEXO XV) se obtuvo líneas rectas (Figura 47).

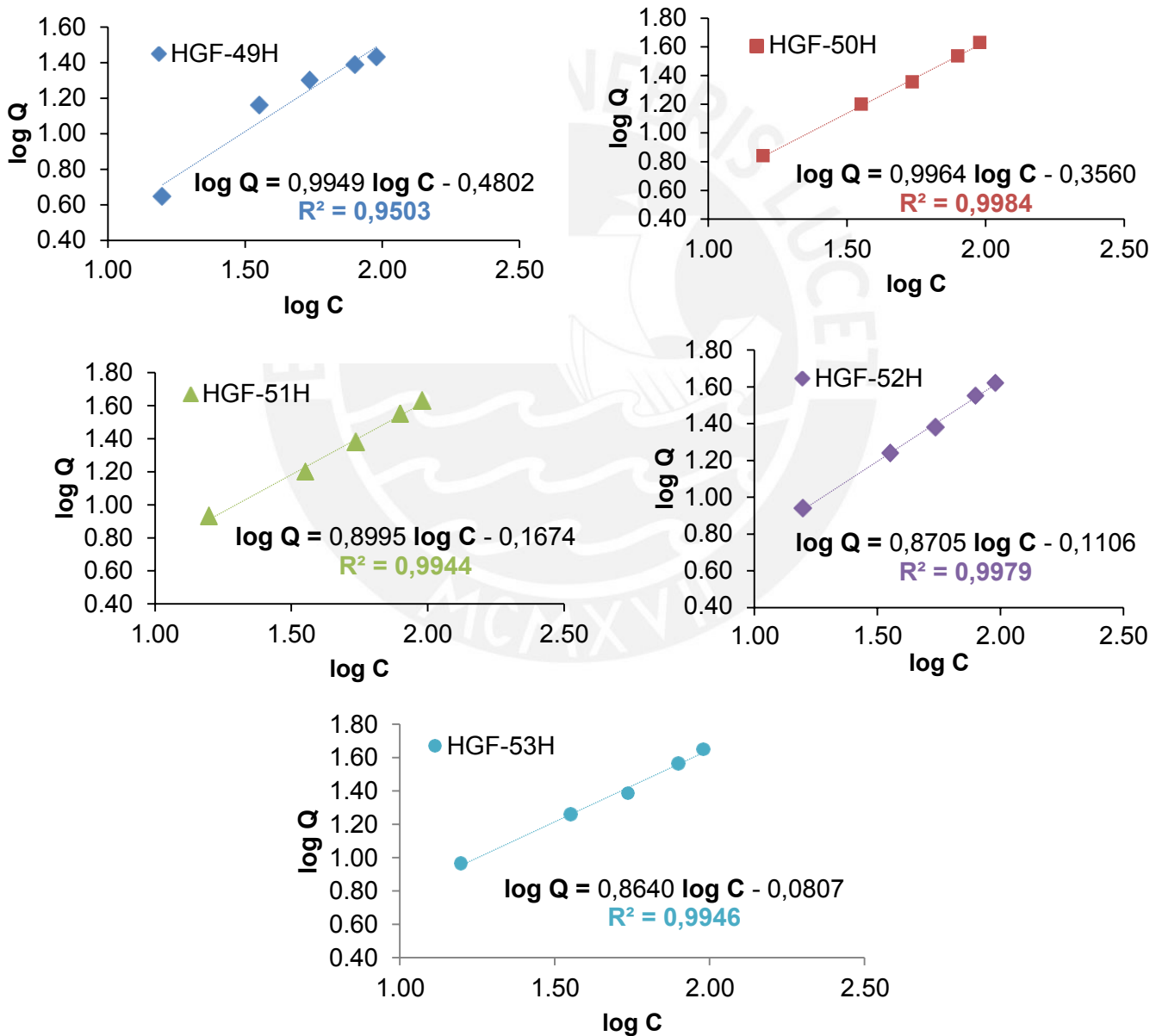


Figura 47. Linearización de las isothermas bajo el modelo de Freundlich

De la Figura 46, se observa que los datos se ajustan a una recta y que los coeficientes de correlación obtenidos eran mayores a 0,9 por lo que se concluyó que el proceso de adsorción de colorante azul de metileno por los hidrogeles se regía bajo este modelo.

A partir de las ecuaciones de la forma $\text{Log } Q = \text{Log } K_f + \text{Log } C$, fue posible calcular los valores de los parámetros K_f y n (ver ANEXO XIV). La Tabla 20 muestra los valores obtenidos para el proceso de adsorción de azul de metileno correspondiente a cada hidrogel hidrolizado:

Tabla 20.

Valores de K_f y n obtenidos de la linearización de isothermas bajo el modelo de Freundlich

HIDROGEL	K_f	N
HGF-49H	0,331	1,005
HGF-50H	0,441	1,003
HGF-51H	0,680	1,112
HGF-52H	0,775	1,149
HGF-53H	0,830	1,157

De la Tabla 20, observamos que los valores de las constantes K_f son bajos y que además los valores del parámetro n son cercanos a 1, por lo que se concluye en base a la bibliografía reportada por investigadores del Laboratorio de Físicoquímica Orgánica y Ambiental de la Universidad de Concepción (Rivas et al., 2014) que ocurre un proceso de fisisorción, lo cual indicaría que el proceso de adsorción del colorante azul de metileno utilizando a los hidrogeles hidrolizados tipo DMAA – MK-17 como materiales adsorbentes ocurriría mediante atracción electrostática de los grupos COO^- de los hidrogeles y el N^+ del colorante.

- **Influencia del pH en el proceso de adsorción del colorante azul de metileno**

Se utilizó soluciones acuosas de colorante de azul de metileno de diferentes valores de pH: 2, 6, 7, 8 y 9 con el fin de evaluar la influencia de este parámetro en el proceso de adsorción del colorante azul de metileno por los hidrogeles. Como ejemplo se utilizó como material adsorbente al hidrogel HGF-52H.

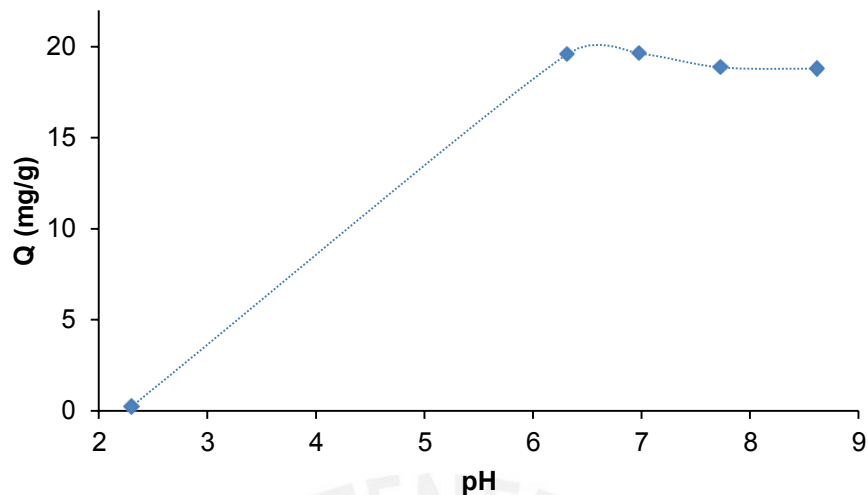


Figura 48. Influencia del pH en la adsorción del colorante azul de metileno por el HGF-52H

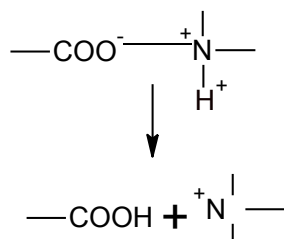
Analizando la Figura 48, se deduce que a valores de pH ácido la adsorción del colorante azul de metileno es mínima, pero sí ocurre a valores de pH más altos. Esto podría deberse a que, a valores de pH ácidos, podría estar ocurriendo una competencia de cargas positivas H^+ (medio ácido) y N^+ (colorante) por los sitios activos del hidrogel, lo que favorece un proceso de desorción de azul de metileno. Es importante destacar que, aproximadamente a un valor de pH 7, se obtuvo el valor más alto de capacidad de adsorción. Esto podría ser debido a que en ese valor se tendría la cantidad de carga negativa necesaria (grupos carboxilatos de sodio) para lograr un adecuado proceso de adsorción de azul de metileno.

A valores de pH muy altos podría ocurrir que los grupos $COO^- Na^+$ del hidrogel se saturasen con la presencia de una gran cantidad de iones que causarían interferencia en la adsorción y el proceso de adsorción perdería efectividad.

- **Prueba de desorción**

Se realizó una pequeña prueba de desorción a valores de pH ácido y básico (soluciones de HCl y NaOH 0,1 N), notándose que el hidrogel desorbía el colorante fácilmente y de forma instantánea a pH ácido. Esto era de esperarse ya que el hidrogel hidrolizado a valores de pH bajos captura cargas positivas y libera

fácilmente el colorante (Esquema 21).



Esquema 21. Mecanismo de desorción del colorante azul de metileno

Por otro lado, a pH básico se notó que el hidrogel quedaba teñido con un tono de azul más fuerte y no desorbía el colorante.

- **Cinética de adsorción**

En la adsorción de azul de metileno por los hidrogeles se realizaron medidas de la variación de la concentración del azul de metileno en función del tiempo.

A partir de esta prueba, fue posible obtener la Figura 49, que muestra las diferentes concentraciones obtenidas versus tiempo de contacto entre la solución de azul de metileno y el hidrogel:

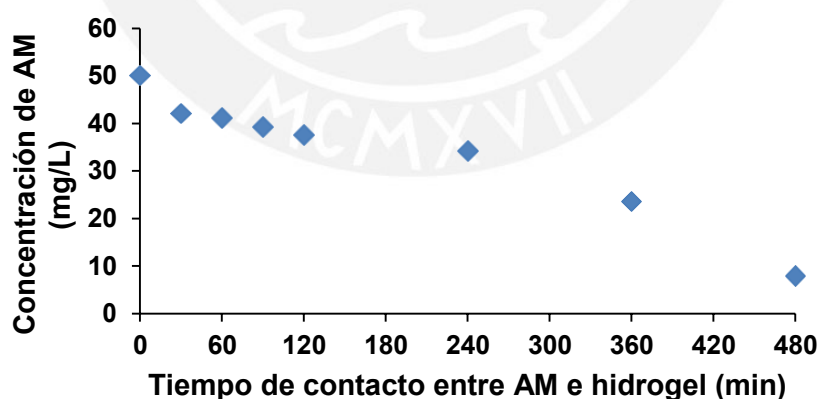


Figura 49. Cinética de adsorción del azul de metileno utilizando el hidrogel HGF-52H

De la Figura 49, se observa que a medida que se incrementa el tiempo de contacto disminuye aproximadamente de forma constante la concentración de la solución de azul de metileno (ver cálculos en ANEXO XIV).

A partir de esto, fue importante evaluar bajo qué modelo se regía la cinética del proceso de adsorción del colorante azul de metileno utilizando como material adsorbente el hidrogel HGF-52H. Para ello se sometieron los datos obtenidos al modelo de Lagergren (Chen & Wang, 2009), el cual consiste en una ecuación de pseudo-primer orden basada en una reacción superficial. Este modelo se representa mediante la ecuación:

$$\ln(Q_e - Q_t) = -K_1 t + \ln(Q_e)$$

Donde:

Q_t : Capacidad de adsorción en el tiempo t

Q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio

K_1 : constante de cinética de adsorción de primer orden (min^{-1})

Entonces, para obtener la linearización bajo este modelo, se graficó $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ versus t (Figura 50):

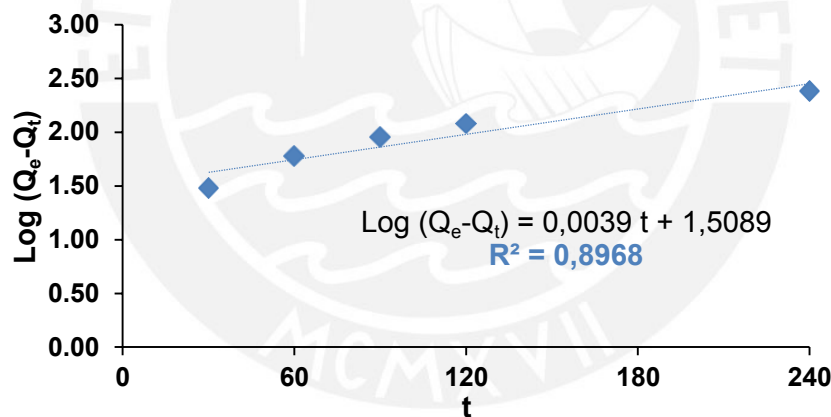


Figura 50. Linearización bajo el modelo de Lagergren de la prueba de cinética de adsorción

Por otra parte, se sometieron los datos obtenidos al modelo de Ho o pseudo-segundo orden (Chen & Wang, 2009), el cual está asociado a los procesos de quimisorción y que está representado por la ecuación:

Donde:

Q_t : Capacidad de adsorción en el tiempo t

Q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio

K_2 : constante de cinética de adsorción de segundo orden (min^{-1})

Entonces, para obtener la linearización bajo este modelo, se graficó t/Q_t versus t y se obtuvo:

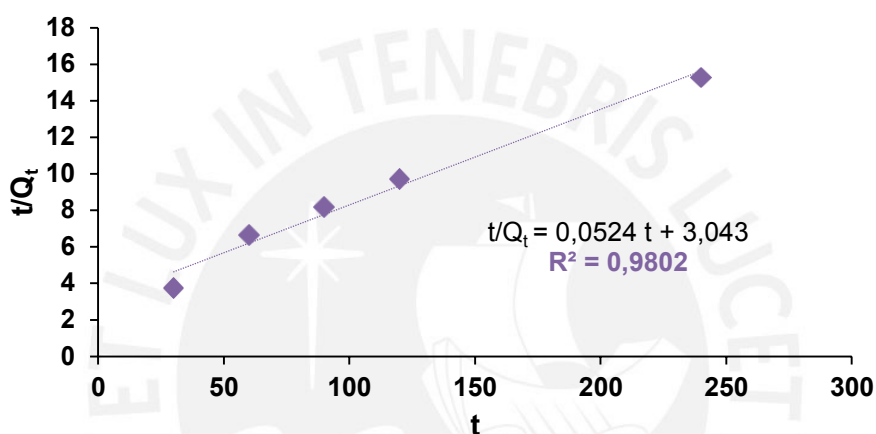


Figura 51. Linearización bajo el modelo de Ho de la prueba de cinética de adsorción

Comparando las Figuras 50 y 51 se tendría que la cinética de adsorción del colorante azul de metileno utilizando como material adsorbente al hidrogel HGF-52H se regiría bajo el modelo de Ho, ya que la curva obtenida a partir de este modelo presentaba un mayor coeficiente de correlación.

Por lo tanto, el proceso de adsorción del colorante es de pseudo-segundo orden y también estaría involucrado un proceso de quimisorción.

Finalmente a partir de la curva obtenida: $t/Q_t = 0,0524 t + 3,043$ se pudo calcular el valor de la constante de cinética de segundo orden $K_2 = 58,07 \text{ min}^{-1}$ (ver cálculos en ANEXO XVI).

8. Conclusiones

- Se sintetizó un macromonómero de 2-oxazolina (MK-17), a partir de la polimerización catiónica por apertura de anillo de la 2-metil-2-oxazolina y 2-éster-2-oxazolina iniciada por el clorometilestireno. El macromonómero MK-17 fue caracterizado estructuralmente mediante espectroscopía ^1H -RMN y FTIR-ATR. El rendimiento de esta síntesis fue de 97,0% y el macromonómero tuvo un grado de polimerización de 24 unidades y un contenido de 22% molar de éster-oxazolina.
- Fue posible la síntesis de hidrogeles, conteniendo diversas estructuras moleculares, a partir de la polimerización radicalar, en medio acuoso, de N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, acrilato de sodio y macromonómero de 2-oxazolina, siendo iniciada la polimerización por el persulfato de potasio. No fue necesario el empleo de un agente entrecruzante convencional para obtener los polímeros entrecruzados (hidrogeles) ya que se aprovechó la propiedad de autogelación que tiene la N,N-dimetilacrilamida con este sistema de iniciación.
- Los hidrogeles obtenidos presentaron un alto grado de transparencia y muy buena consistencia mecánica debido a la distribución homogénea de los puntos de entrecruzamiento en la estructura de los mismos.
- Los hidrogeles sintetizados se caracterizaron estructuralmente mediante espectroscopía ^1H -RMN-MAS y espectroscopía FTIR-ATR, demostrándose la presencia de los monómeros utilizados dentro de los hidrogeles.
- Se evaluó la capacidad de absorber agua de los hidrogeles y se obtuvo que este parámetro aumenta a medida que aumenta el contenido de macromonómero (por la mayor polaridad otorgada por el macromonómero al hidrogel). También la capacidad de absorber agua del hidrogel aumentó por la disminución de la dimetilacrilamida, ya que disminuye el grado de entrecruzamiento del mismo.
- Se determinó la sensibilidad al pH de los hidrogeles que se expresó

macroscópicamente como una contracción o expansión de su volumen. Se obtuvo como resultado que los hidrogeles se expandían a valores de pH relativamente altos como pH 8, debido a la presencia de los grupos polares carboxilatos de sodio (COO^-Na^+) que se repelían mutuamente. Mientras que a pHs bajos, tal como pH 2, el hidrogel se contraía debido probablemente a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos ácidos y las amidas.

- Fue determinada la sensibilidad térmica de los hidrogeles, que se expresaba macroscópicamente como una contracción de su volumen al aumentar la temperatura o expansión al disminuir la misma. Se obtuvo que a un mayor contenido de NIPAAm en el hidrogel aumentaba la contracción de los mismos.
- Se utilizaron los hidrogeles tipo DMAA – MK-17 para la adsorción del pigmento azul de metileno obteniéndose que los hidrogeles hidrolizados presentaban mayores valores de capacidad de adsorción frente a los no hidrolizados. Además se determinó que el proceso de adsorción se regía bajo el modelo de Freundlich, a partir del cual se pudo determinar que está involucrado un proceso de fisisorción y que correspondía a una cinética de pseudo-segundo orden.
- Se determinó que todos los hidrogeles eran estables hasta una temperatura de 400 °C mediante análisis termogravimétrico.
- Se evaluó el comportamiento mecánico de los hidrogeles encontrándose principalmente que predominaba en ellos un comportamiento elástico.

9. Recomendaciones a futuro

En el presente trabajo de investigación, se propuso el diseño de nuevos sistemas de copolimerización de hidrogeles de N,N-dimetilacrilamida, N-isopropilacrilamida, macromonómero de 2-oxazolina y acrilato de sodio con el fin de obtener materiales que presenten sensibilidad simultánea a pH y a temperatura, además de evaluar la influencia de la composición de algunos monómeros en el grado de absorción de agua y sobre todo se destaca que los materiales poliméricos fueron sintetizados sin el uso de un agente entrecruzante convencional.

Además, se evaluó a los hidrogeles de DMAA – MK-17 como agentes de remoción del contaminante químico azul de metileno, por lo que fueron mostradas pruebas de pH, isotermas y cinética. Se utilizó al azul de metileno, por ser un colorante catiónico y por lo tanto se manifestaría una especie de interacción electrostática entre éste y los grupos carboxílicos del hidrogel.

Sin embargo, si se desease realizar una aplicación industrial del material, se debe tener conocimiento que las aguas residuales de la industria textil (industria en la que encontramos al azul de metileno) presentan una mezcla de contaminantes que constituyen no solo a colorantes, sino también, a una serie de metales pesados. Por ello, se presentan las siguientes recomendaciones:

- Llevar a cabo pruebas de sorción con otros colorantes catiónicos como el cristal violeta.
- Realizar pruebas de sorción de iones metálicos Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}
- Trabajar con mezclas de colorantes en diferentes proporciones, mezclas de iones metálicos y finalmente mezclas que contengan colorantes e iones metálicos.

10. Bibliografia

- Aoi, K., & Okada, M.** (1996). Polymerization of oxazolines. *Progress in Polymer Science*, 21(1), 151–208.
- Asoh, T. A., Matsusaki, M., Kaneko, T., & Akashi, M.** (2008). Fabrication of temperature-responsive bending hydrogels with a nanostructured gradient. *Advanced Materials*, 20(11), 2080–2083.
- Bae, Y. H., Okano, T., & Kim, S. W.** (1991). “On–Off” Thermocontrol of solute transport. I. Temperature dependence of swelling of n-isopropylacrylamide networks modified with hydrophobic components in water. *Pharmaceutical research: An official journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, 8(4), 531–537.
- Barker, I. C., Cowie, J. M. G., Huckerby, T. N., Shaw, D. A., Soutar, I., & Swanson, L.** (2003). Studies of the “Smart” thermoresponsive behavior of copolymers of N-isopropylacrylamide and N,N-dimethylacrylamide in dilute aqueous solution. *Macromolecules*, 36(20), 7765–7770.
- Bekiari, V., Sotiropoulou, M., Bokias, G., & Lianos, P.** (2008). Use of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogel to extract cationic dyes and metals from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2–3), 214–218.
- Bhattacharyya, R., & Ray, S. K.** (2014). Enhanced adsorption of synthetic dyes from aqueous solution by a semi-interpenetrating network hydrogel based on starch. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3714–3725.
- Burmistrova, A., Steitz, R., & Von Klitzing, R.** (2010). Temperature response of PNIPAM derivatives at planar surfaces: Comparison between polyelectrolyte multilayers and adsorbed microgels. *Chemphyschem*, 11(17), 357–3579.
- Chen, H., & Wang, A.** (2009). Adsorption characteristics of Cu (II) from aqueous solution onto poly (acrylamide)/attapulgitite composite. *J. Hazard. Mater.*, 31, 223.
- Chilkoti, A., Dreher, M. R., Meyer, D. E., & Raucher, D.** (2002). Targeted drug delivery by thermally responsive polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 5(13), 613–630.

- Cipriano, B. H., Banik, S. J., Sharma, R., Rumore, D., Hwang, W., Briber, R. M., & Raghavan, S. R.** (2014). Superabsorbent hydrogels that are robust and highly stretchable. *Macromolecules*, 47(13), 4445–4452.
- Cole, M., Voelcker, N., Thissen, H., & Griesser, H.** (2008). Stimuli-responsive interfaces and systems for the control of protein-surface and cell-surface interactions. *Biomaterials*, 30(9), 1827–1850.
- Cortés, J.** (2013). Synthesis of Thermosensitive Hydrogels of poly(N-isopropylacrylamide)-co-poly(N,N-dimethylacrylamide). *Polímeros*, 23(2), 189–195.
- Doménech, X., & Peral, J.** (2006). *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. 1^a Ed., pp.46-48. Barcelona: Reverté.
- Dong, L. C., & Hoffman, A. S.** (1986). Thermally reversible hydrogels: III. Immobilization of enzymes for feedback reaction control. *Journal of Controlled Release*, 4(3), 223–227.
- Ebara, M., Kotsuchibashi, Y., Narain, R., Idota, N., Kim, Y.-J., Hoffman, J. M., Aoyagi, T.** (2014). Smart hydrogels. In *Smart Biomaterials* (pp. 9–65).
- Escobar, J. L., García, D. M., Valerino, A., Zaldivar, D., Hernández, E., & Katime, I.** (2003). Influencia de la temperatura y la composición de los copolímeros sobre el proceso de hinchamiento en hidrogeles de poli-(N-isopropilacrilamida-co-N,N-dimetilacrilamida). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(4).
- Feng, X., Qiu, X., & Guo, X.** (1988). Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate/N,N,N',N'- tetramethylethylenediamine. *Die Makromolekulare Chemie*, 189, 77–83.
- Fujishige, S., Kubota, K., & Ando, I.** (1989). Phase transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylmethacrylamide). *Journal of Physical Chemistry*, 93(8), 3311–3313.
- Galal Ibrahim, A.** (2016). Synthesis, characterization, swelling studies and dye removal of chemically crosslinked acrylic acid/acrylamide/N,N-dimethylacrylamide hydrogels. *American Journal of Applied Chemistry*, 4(6), 221.
- Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G.** (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295–300.
- Grabowska, B., & Holtzer, M.** (2009). Structural examination of the cross-linking

reaction mechanism of polyacrylate binding agents. *Archives of Metallurgy and Materials*, 54(2), 427–437.

Gutarra, J. T. (2016). *Elaboración de nanopartículas de oro en hidrogeles termosensitivos* (Tesis de Maestría). Pontificia Universidad Católica del Perú.

Haraguchi, K., Farnworth, R., Ohbayashi, A., & Takehisa, T. (2003). Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N,N-dimethylacrylamide) and clay. *Macromolecules*, 36(15), 5732–5741.

Hennink, W. E., & van Nostrum, C. F. (2012). Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*.

Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18-23.

Ishida, N., & Biggs, S. (2007). Direct observation of the phase transition for a poly(N-isopropylacrylamide) layer grafted onto a solid surface by AFM and QCM-D. *Langmuir*, 23(22), 11083–11088.

Jerome, R., Henriouille-Granville, M., Boutevin, B., Robin, J. J., & Robin, J. W. (1991). Telechelic polymers: Synthesis, characterization and applications. *Progress in Polymer Science*.

Kim, S., & Healy, K. E. (2003). Synthesis and characterization of injectable poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels with proteolytically degradable cross-links. *Biomacromolecules*, 4(5), 1214–1223.

Lencina, M. S. (2013). *Síntesis y Caracterización de Hidrogeles de alginato y N-isopropilacrilamida Para Aplicaciones biomédicas*. Universidad Nacional del Sur. Retrieved from <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/Tesis Lencina.pdf>

Lin, W. C., Fan, W., Marcellan, A., Hourdet, D., & Creton, C. (2010). Large strain and fracture properties of poly(Dimethylacrylamide)/silica hybrid hydrogels. *Macromolecules*, 43, 2554–2563.

Malásquez, M. del C. (2015). *Síntesis de nuevos hidrogeles a partir de N-isopropilacrilamida, macromonómeros de 2-oxazolona y laponita* (Tesis de maestría). Pontificia Universidad Católica del Perú.

Matzelle, T. R., Geuskens, G., & Kruse, N. (2003). Elastic properties of poly(N-

isopropylacrylamide) and poly(acrylamide) hydrogels studied by scanning force microscopy. *Macromolecules*, 36(8), 2926–2931.

Meijs, G. F., & Rizzardo, E. (1990). Reactivity of macromonomers in free radical polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 30(3–4), 305–377.

Miyata, T., Uragami, T., & Nakamae, K. (2002). Biomolecule-sensitive hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*.

Mohan, Y. M., Premkumar, T., Joseph, D. K., & Geckeler, K. E. (2007). Stimuli-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels: A swelling study in surfactant and polymer solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 67(9), 844–858.

Needles, H. L., & Whitfield, R. E. (1965). Crosslinking of copolymers containing N,N-dimethylacrylamide. *Journal of Polymer Science: Part A*, 3, 3543–3548.

Neugebauer, D. (2016). Macromonomers. In W. & Sons (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*.

Nita, L. E., Chiriac, A. P., Nistor, M. T., & Neamtu, I. (2013). Hydrogel based on poly(N, N-dimethylacrylamide-co-3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro (5.5) undecane) with dual sensitive behavior. Synthesis and characterization. *Revue Roumaine de Chimie*, 58(2–3), 137–143.

Nuyken, O., & Pask, S. D. (2013). Ring-opening polymerization-An introductory review. *Polymers*, 5(2), 361–403.

Panić, V. V., Šešlija, S. I., Nešić, A. R., & Veličković, S. J. (2013). Adsorption of azo dyes on polymer materials. *Hemijaska Industrija*, 67(6), 881–900.

Pooley, A., Rivas, B., & Pizarro, G. (2013). Hydrogels based on (dimethylamino)ethylacrylate (DMAEA) and N,N'-dimethylacrylamide (NNDMAA): synthesis, characterization, and swelling behavior. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(1), 1597–1602.

Rivas, B. L., Pooley, S. A., & Fuentes, G. (2004). Synthesis and characterization of macromonomers from 2-alkyl-2-oxazolines. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 49(2), 133–136.

Rivas, C., Núñez, O., Longoria, F., & Gonzalez, L. (2014). Langmuir and Freundlich isotherms as model for the adsorption of nucleic acid components in

WO3. *Saber*, 26(1), 43–49.

Rueda, J. C. (1999). Polimerización de 2-oxazolininas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 2(8), 35–49.

Rueda, J. C., Campos, E., Komber, H., Zschoche, S., Haussler, L., & Voit, B. (2013). Synthesis and characterization of new pH- and thermoresponsive hydrogels based on N-isopropylacrylamide and 2-oxazolines. *Designed Monomers and Polymers*, 17(3), 208–216.

Schild, H. G. (1992). Poly(N-Isopropylacrylamide): Experiment, theory and application. *Progress in Polymer Science*, 17, 163–249.

Seeliger, W., Aufderhaar, E., Diepers, W., Feinauer, R., Nehring, R., Thier, W., & Hellmann, H. (1966). Recent syntheses and reactions of cyclic imidic esters. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5(10), 875–888.

Sun, B., Lin, Y., & Wu, P. (2007). Structure analysis of poly(N-isopropylacrylamide) using near-infrared spectroscopy and generalized two-dimensional correlation infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 61(7), 765–771.

Zarka, M. T., Nuyken, O., & Weberskirch, R. (2003). Amphiphilic polymer supports for the asymmetric hydrogenation of amino acid precursors in water. *Chemistry - A European Journal*, 9(14), 3228–3234.

Zhuang, J., Gordon, M. R., Ventura, J., Li, L., & Thayumanavan, S. (2013). Multi-stimuli responsive macromolecules and their assemblies. *Chemical Society Reviews*, 42(17), 7421–7435.

ANEXO I

Reactivos utilizados

Tabla 21.

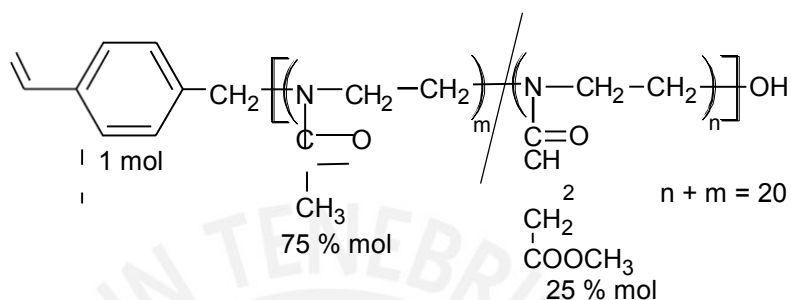
Propiedades fisicoquímicas de las sustancias utilizadas en el presente trabajo de tesis

SUSTANCIA	PESO MOLECULAR (g/mol)	DENSIDAD (g/mL)
Acetonitrilo (CH ₃ CN)	41,05	0,79
Ácido clorhídrico (HCl)	36,46	1,12
Acrilato de sodio (NaAAc)	94,00	1,22
Azul de metileno	319,85	1,76
Cloroformo (CHCl ₃)	119,38	1,49
Clorometilestireno (CMS)	152,62	1,07
2-carboxietil-2-oxazolina (EsterOxa)	157,00	1,15
Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	46,07	0,79
Gas Nitrógeno (N ₂)	28,01	-
Hidróxido de potasio (KOH)	56,11	2,04
Hidróxido de sodio (NaOH)	39,99	2,13
Hidruro de calcio (CaH ₂)	42,09	1,70
Ioduro de sodio (NaI)	149,89	3,67
2-Metil-2-oxazolina (MeOxa)	85,11	1,005
N-isopropilacrilamida (NIPAAm)	113,16	-
N,N-dimetilacrilamida (DMAA)	99,13	0,96
N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TEMED)	116,24	0,77

ANEXO II

Síntesis del macromonómero de 2-oxazolina

Se determinó de manera estequiométrica las cantidades a utilizar para la síntesis del macromonómero:



Se consideró el grado de polimerización como 20 y se tenían los porcentajes molares de 75 % y 25 % para los monómeros MeOxa y EsterOxa. Se consideró la relación molar entre ioduro de sodio e iniciador .— -

Entonces el número de moles a usar de iniciador será considerado como “x”:

CMS: x, y tomando en cuenta lo mencionado anteriormente, se tiene el número de moles para cada monómero: MeOxa: $0,75(20x) = 15x$ y EsterOxa: $0,25(20x) = 5x$.

Con ello, como se quiso obtener 12 g de macromonómero:



Por lo tanto se debe utilizar:

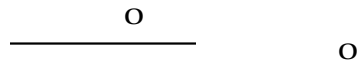
i. CMS

ii. MeOxa

_____ O

o o o

iii. EsterOxa



o o o

iv. Nal



Por otro lado, se obtuvo 12,32 g de macromonómero. A partir de ello, fue posible realizar el cálculo del rendimiento mediante la siguiente ecuación:



Donde:

$m_{\text{experimental}}$: masa total de macromonómero

$m_{\text{teórica}}$: suma de masas de monómeros e iniciador utilizadas en el experimento

Donde:

CMS: clorometilestireno

Nal: ioduro de sodio

MeOxa: monómero metil-oxazolina

EsterOxa: monómero ester-oxazolina



ANEXO III

Espectros ^1H -RMN de los monómeros y polímeros utilizados y obtenidos en la presente tesis

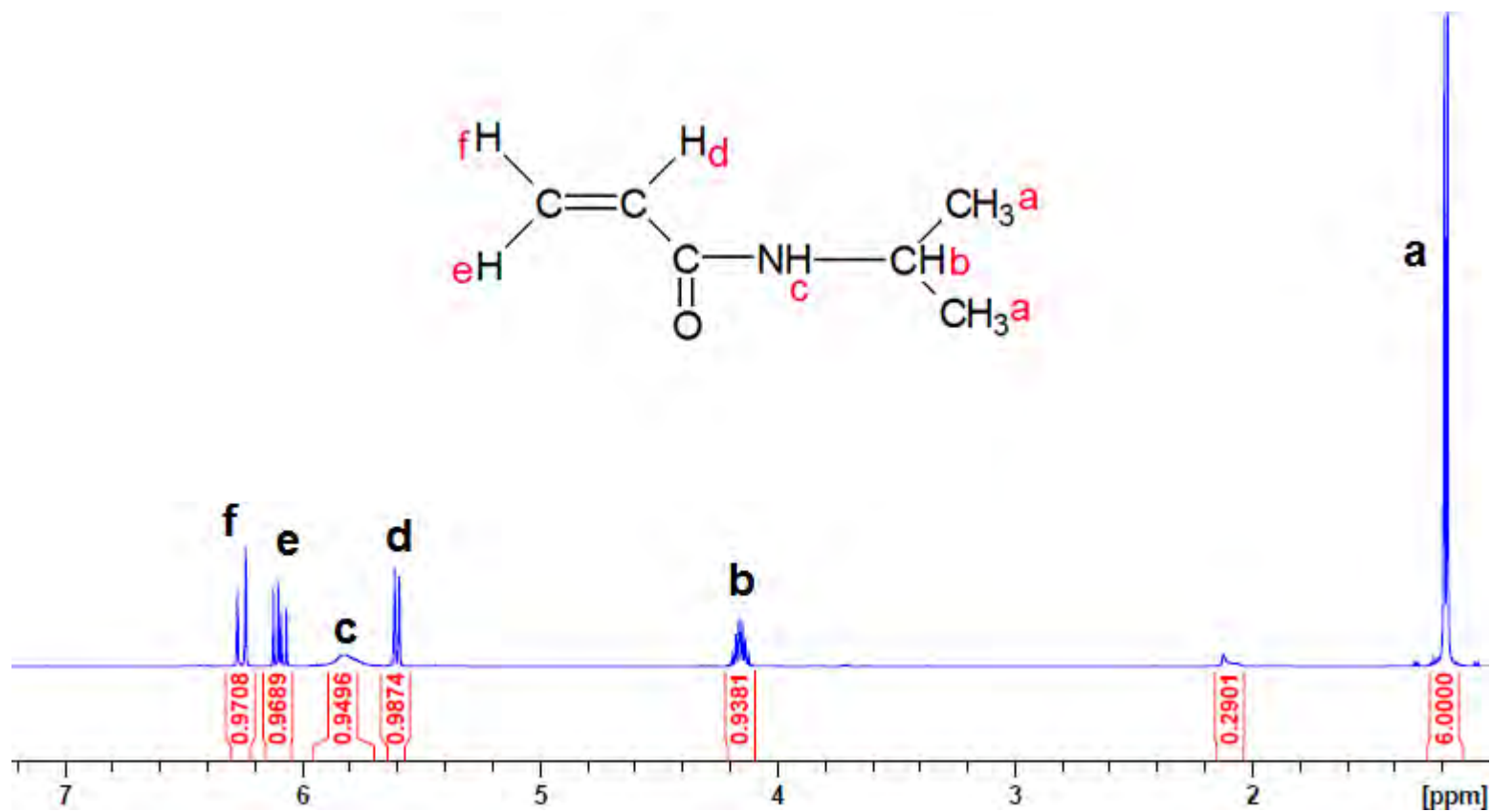


Figura 52. Espectro ^1H -RMN de la N-isopropilacrilamida (NIPAAm) en cloroformo deuterado a 25 °C

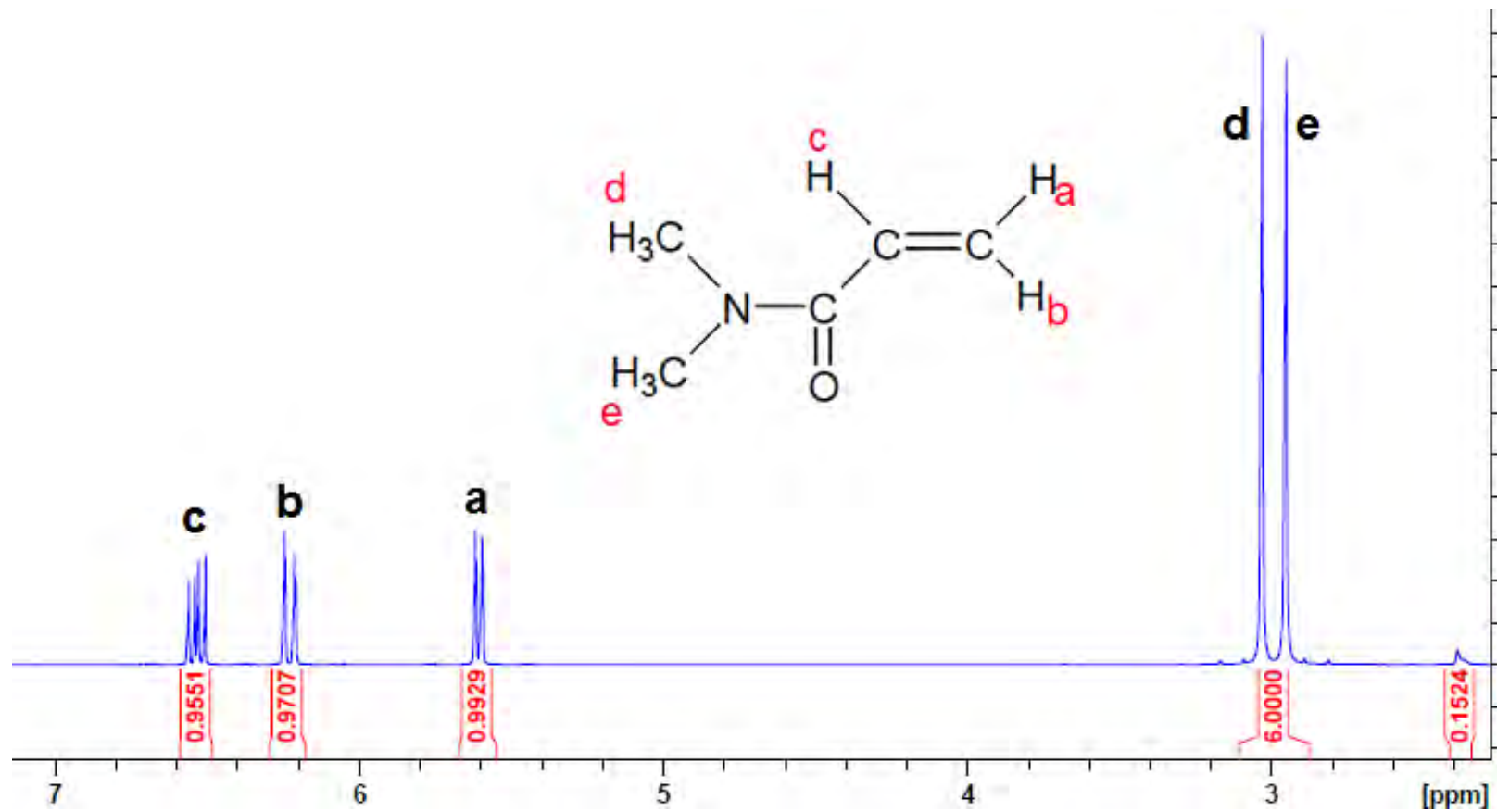


Figura 53. Espectro ¹H-RMN de la N,N-dimetilacrilamida (DMAA) en cloroformo deuterado a 25 °C

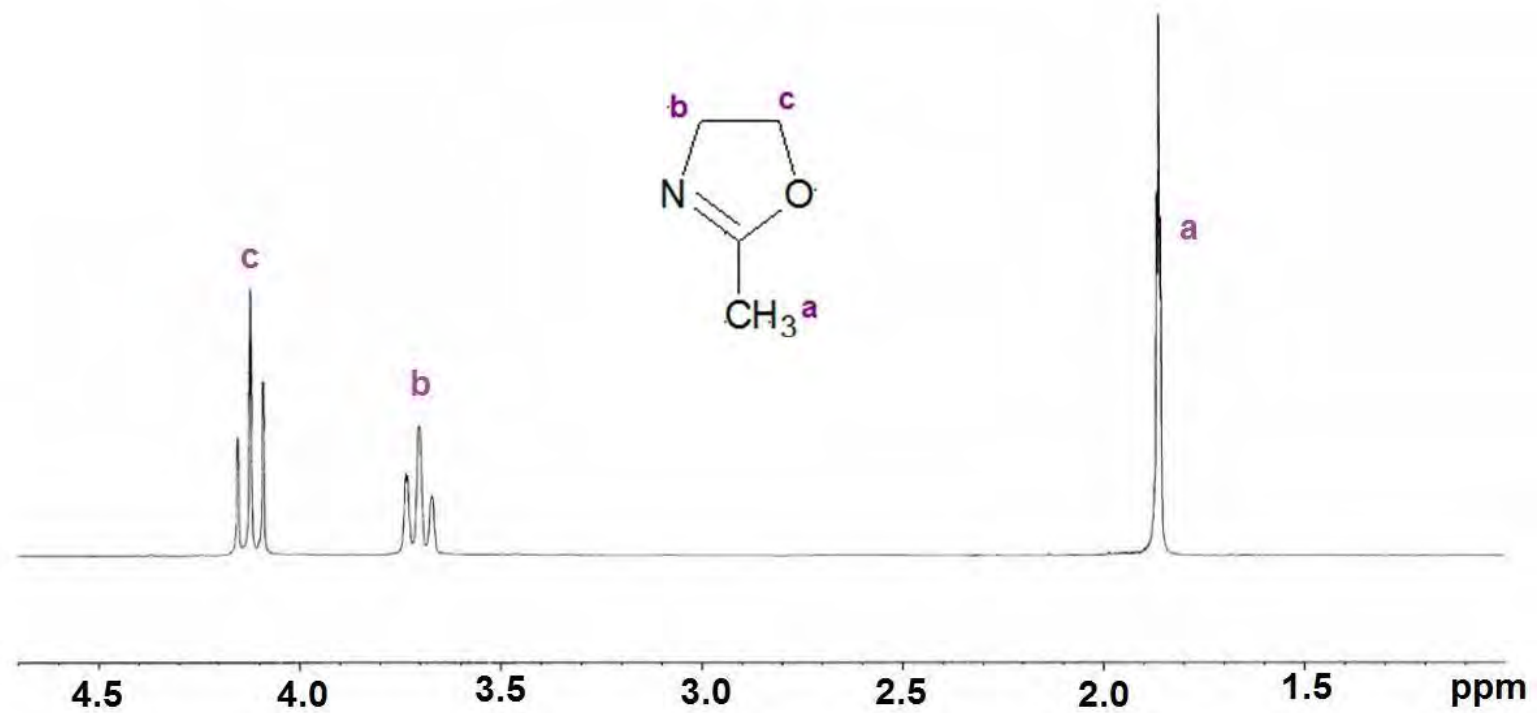


Figura 54. Espectro ¹H-RMN de la 2-Metil-2-oxazolina (MeOxa) en cloroformo deuterado a 25 °C

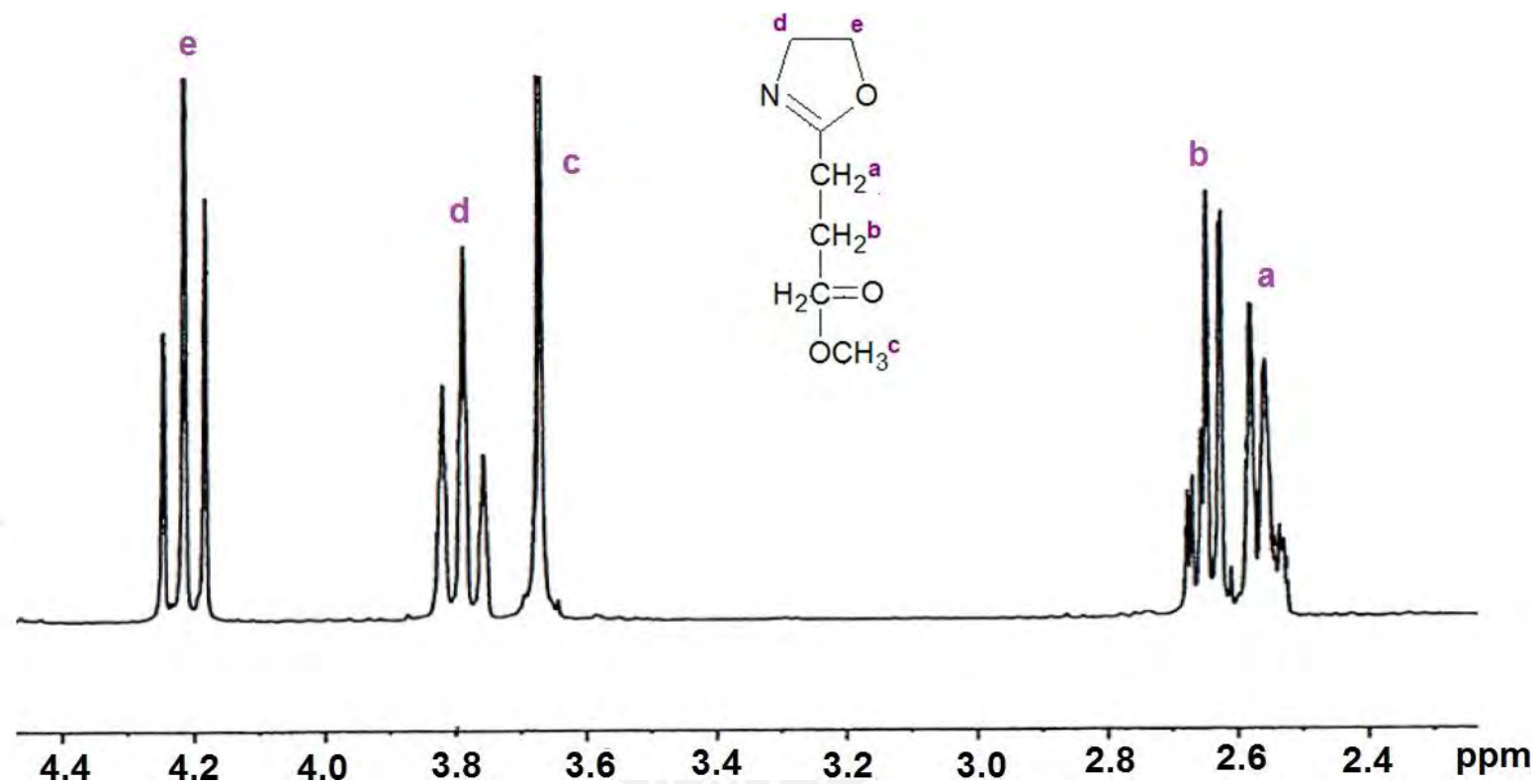


Figura 55. Espectro ¹H-RMN de la 2-Éster-2-oxazolina (EsterOxa) en cloroformo deuterado a 25 °C

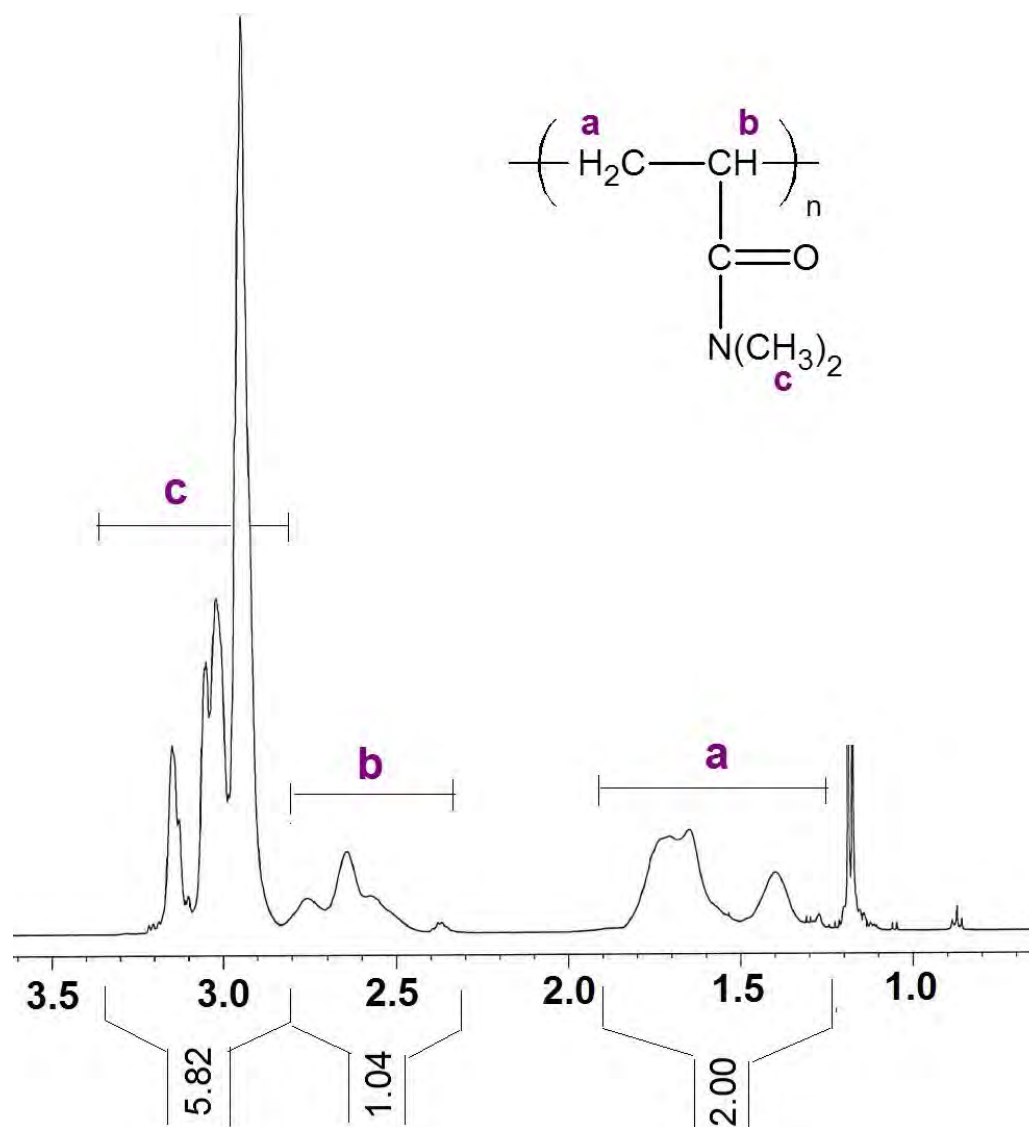


Figura 56. Espectro ^1H -RMN de poliN,N-dimetilacrilamida en agua deuterada a 25 °C

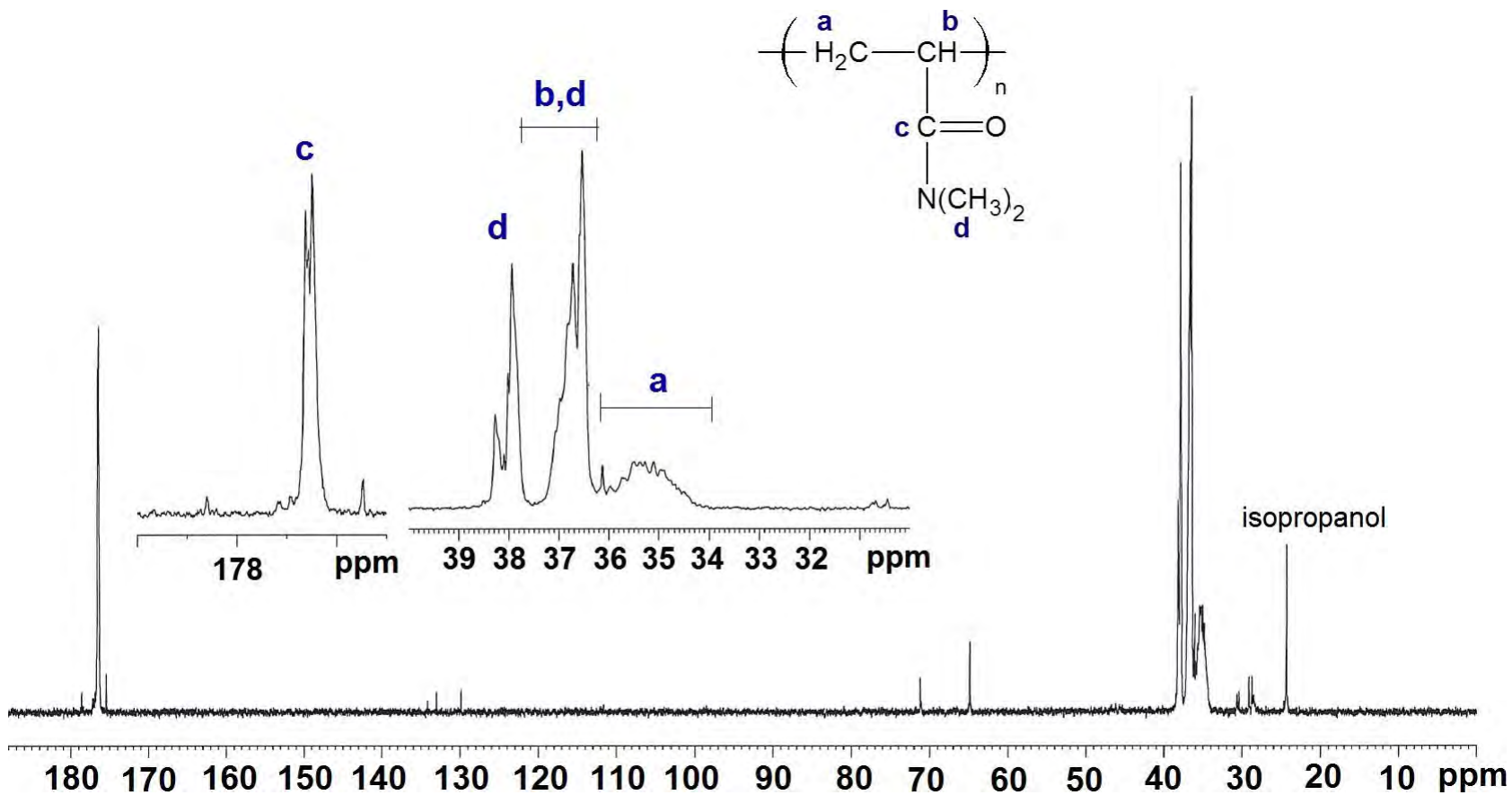


Figura 57. Espectro ^{13}C -RMN de poliN,N-dimetilacrilamida en agua deuterada a 25 °C

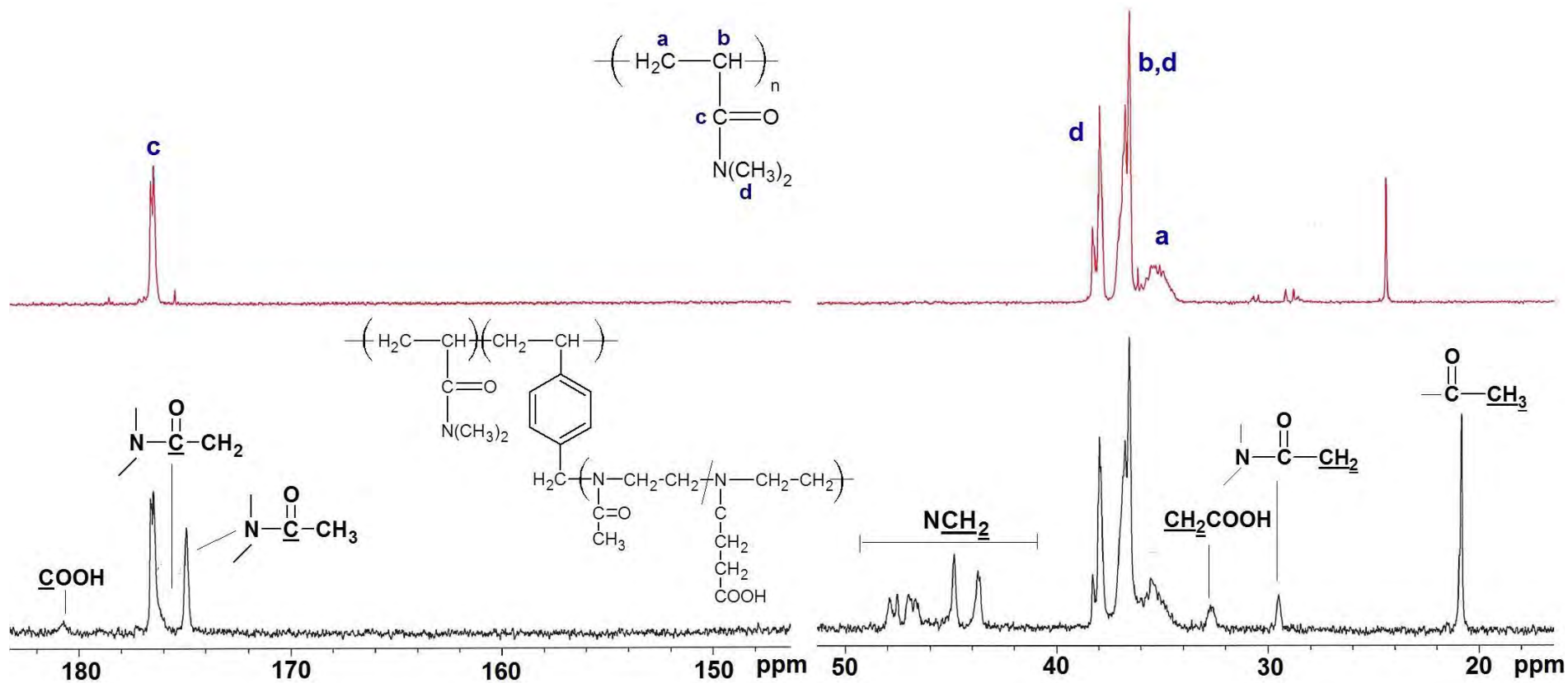


Figura 58. Espectros ^{13}C -RMN de HGF-53 comparado a poliN,N-dimetilacrilamida en agua deuterada a 25 °C

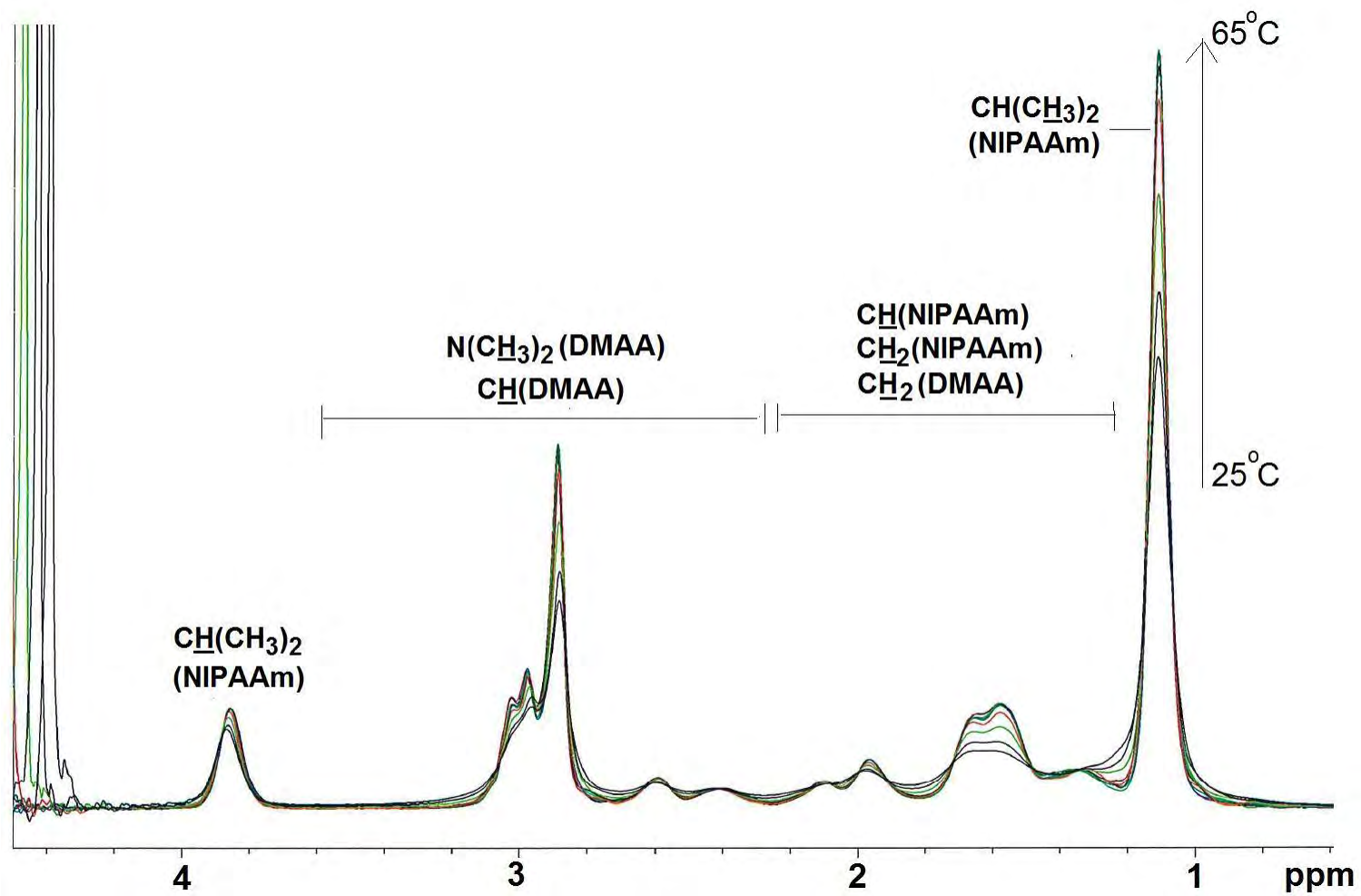


Figura 59. Espectros ^1H -RMN de HGF-12 a diferentes temperaturas (25-65 °C)

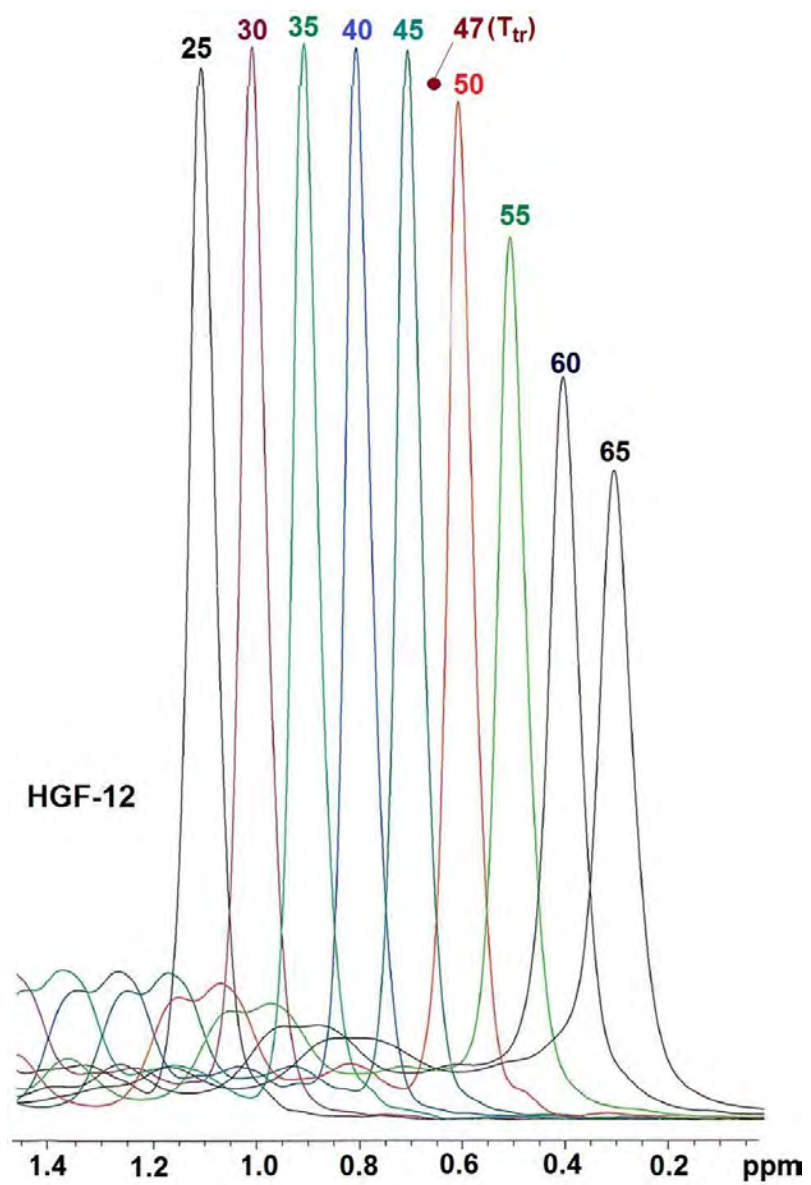


Figura 60. Determinación de temperatura de transición (T_{tr}) de HGF-12 mediante espectroscopía ^1H -RMN

ANEXO IV

Cálculo del grado de polimerización teórico y experimental del macromonomero MK-17

Grado de polimerización teórico:

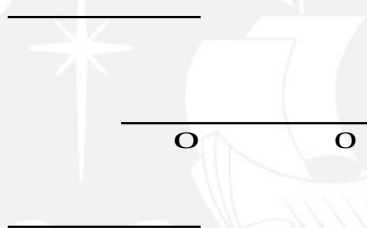
Con los datos presentados en el Anexo II, se pudo determinar el porcentaje molar teórico de cada monómero:

$$\frac{\text{O}}{\text{O O}}$$

Donde:

n_{MeOxa} : número de moles de MeOxa

n_{EsterOxa} : número de moles de EsterOxa



Asimismo puede ser calculado el grado de polimerización teórico del macromonomero:

$$\frac{\text{O O}}{\text{O O}}$$

Donde:

n_{MeOxa} : número de moles de MeOxa

n_{EsterOxa} : número de moles de EsterOxa

n_{EsterOxa} : número de moles de CMS

Grado de polimerización experimental:

Para calcular el grado de polimerización se calcula primero las unidades relativas (U) de MeOxa (metil-oxazolina), EsterOxa (ester-oxazolina) y CMS (clorometilestireno) utilizando el espectro ¹H-RMN del macromonomero:

o _____

o _____

Con lo cual se tiene:

o _____
o _____

Luego se hallan las relaciones molares de MeOxa y EsterOxa respecto a CMS:

o $\frac{e_xa}{CMS}$, o $\frac{ster_xa}{CMS}$

A partir de ello se obtiene:

o , o

Y el grado de polimerización se obtiene de suma de los resultados anteriores, por lo tanto el grado de polimerización es 24.

Asimismo se puede calcular el % molar correspondiente a cada monómero:

$\frac{o}{o\ o}$ _____

$\frac{o}{o\ o}$ _____

ANEXO V

Hidrólisis de hidrogeles

Se tomará como ejemplo el hidrogel HGF-29, donde se tiene que el número de moles de macromonomero es $n_{MK-17} = 0,03$ mmol y se sabe que por cada mol de macromonomero existen 5 moles de grupos éster, por lo tanto: $n_{éster} = 0,15$ mmol. Para el proceso de hidrólisis se trabaja con la siguiente ecuación:

y para este caso se tiene:

Se trabajó con un exceso para así lograr la hidrólisis de todos los grupos éster: $1,5 \text{ mL} \times 10 = 15,0 \text{ mL}$ este es el volumen de solución NaOH 0,1 N que se empleó para la hidrólisis del hidrogel mencionado.

Realizando un cálculo similar para los demás hidrogeles, se obtienen las cantidades mostradas en la Tabla 22:

Tabla 22.

Volúmenes de solución de NaOH 0,1 N empleados en la hidrólisis de los hidrogeles

HIDROGEL	V _{NaOH} (mL)
HGF-30	25,0
HGF-31	55,0
HGF-32	80,0
HGF-49	85,0
HGF-50	170,0
HGF-51	335,0
HGF-52	315,0
HGF-53	365,0

ANEXO VI

Rendimiento y grado de absorción de agua de los hidrogeles sintetizados

Cálculo del rendimiento

Se tomará como ejemplo el hidrogel HGF-8: $m_{\text{experimental}} = 1,91 \text{ g}$, $m_{\text{teórica}} = 2,37$

$$\text{---} \quad (\quad)$$

Donde:

$m_{\text{experimental}}$: masa total de hidrogel

$m_{\text{teórica}}$: suma de masas utilizadas para la síntesis del hidrogel

De forma análoga se trabajó para los demás hidrogeles y se obtuvo los resultados que son mostrados en las Tablas 7, 8, 9 y 10.

Cálculo del grado de absorción de agua

Se tomará como ejemplo el HGF-12: $W_h = 4,245 \text{ g}$, $W_s = 0,149 \text{ g}$

Donde:

W_h : Masa de hidrogel hinchado en agua

W_s : Masa de hidrogel seco (a 40 °C)

$$\text{---} \quad (\text{---})$$
$$(\text{---})$$

Se trabajó de forma análoga para el resto de hidrogeles y los resultados son mostrados en las Tablas 7, 8, 9 y 10.

ANEXO VII

Prueba de sensibilidad al pH

Cálculo del grado de absorción de agua

Las tablas presentadas muestran los pesos obtenidos mediante esta prueba para los diferentes tipos de hidrogeles.

Tabla 23.

Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -11

pH	Masa de hidrogel			
	HGF-8	HGF-9	HGF-10	HGF-11
2	1,726	1,404	1,472	1,886
4	2,666	1,598	1,950	2,148
7	2,740	1,627	2,064	2,263
8	2,936	1,764	2,314	2,654
10	2,954	1,778	2,382	2,627
masa inicial	0,124	0,072	0,052	0,046

Tabla 24.

Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H

pH	Masa de hidrogel			
	HGF-29H	HGF-30H	HGF-31H	HGF-32H
2	0,733	0,959	0,752	0,528
4	1,217	1,104	1,147	0,575
7	1,309	1,097	1,200	0,579
8	1,492	1,182	1,343	0,640
10	1,481	1,171	1,322	0,626
masa inicial	0,041	0,044	0,052	0,019

Tabla 25.

Sensibilidad al pH de los hidrogeles HGF-50H, -51H y -52H

pH	Masa de hidrogel		
	HGF-50H	HGF-51H	HGF-52H
2	0,537	0,466	1,086
4	0,551	0,485	1,111
7	0,560	0,532	1,303
8	0,617	0,604	1,441
10	0,603	0,603	1,373
masa inicial	0,026	0,0255	0,081

Se tomará como ejemplo el hidrogel HGF-8:

Para este caso, se calculó la capacidad de absorción de agua a pH 2 utilizando la fórmula presentada:

Donde:

$W_{inicial}$: Masa de porción de hidrogel seca (a 40 °C)

$W_{finalpH2}$: Masa de porción de hidrogel extraída luego de haber sido sumergida en un buffer de pH 2.

A partir de ello, se procedió de forma análoga para los demás valores de pH y resto de hidrogeles.

ANEXO VIII

Prueba de sensibilidad a la temperatura

La sensibilidad a la temperatura se expresó como una contracción del volumen de los hidrogeles al aumentar la temperatura. En todo momento, se consideró que el peso era proporcional al volumen y por ello se calculó el peso remanente a diferentes temperaturas.

Cálculo del porcentaje de peso remanente:

Tabla 26.

Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-8, -9, -10 y -12

Temperatura (°C)	W final (g)			
	HGF-8	HGF-9	HGF-10	HGF-12
19	3,980 (W_{inicio})	5,855 (W_{inicio})	4,804 (W_{inicio})	2,479 (W_{inicio})
30	3,976	5,656	4,376	2,231
37	3,896	5,574	4,195	2,082
45	3,777	5,445	4,014	1,711
53	3,574	5,141	3,234	1,413
61	3,295	4,860	1,966	0,501
65	2,957	4,040	1,215	0,226
70	2,794	3,636	0,490	0,175

Tabla 27.

Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-12 y -13

Temperatura (°C)	W final (g)	
	HGF-12	HGF-13
19	2,479 (W_{inicio})	3,091 (W_{inicio})
29	2,231	2,770
37	2,082	1,341
45	1,711	0,200
53	1,413	0,099
61	0,501	0,078
70	0,175	0,063

Tabla 28.

Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-29, -30, -31 y -32

Temperatura (°C)	W final (g)			
	HGF-29	HGF-30	HGF-31	HGF-32
19	2,419 (W_{inicio})	2,073 (W_{inicio})	1,245 (W_{inicio})	2,645 (W_{inicio})
26	2,389	1,996	1,203	2,512
31	2,318	1,915	1,184	2,483
36	2,198	1,789	1,098	2,265
40	2,040	1,662	1,022	2,053
45	1,850	1,472	0,891	1,744
50	1,559	1,182	0,719	1,367
60	1,189	0,816	0,511	0,931
70	0,913	0,303	0,328	0,518

Tabla 29.

Sensibilidad a la temperatura de los hidrogeles HGF-29H, -30H, -31H y -32H

Temperatura (°C)	W final (g)			
	HGF-29H	HGF-30H	HGF-31H	HGF-32H
19	3,502 (W_{inicio})	2,892 (W_{inicio})	2,794 (W_{inicio})	4,475 (W_{inicio})
26	3,441	2,784	2,624	4,282
31	3,293	2,621	2,240	4,096
36	2,996	2,507	2,024	3,841
40	2,718	2,299	1,855	3,561
45	2,418	2,044	1,676	3,231
50	1,972	1,736	1,433	2,819
60	1,201	1,278	0,847	2,223
70	0,441	0,748	0,413	1,337

Se tomará como ejemplo el hidrogel HGF-29H:

Para este caso, se calculó el %peso remanente a $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante la siguiente fórmula:

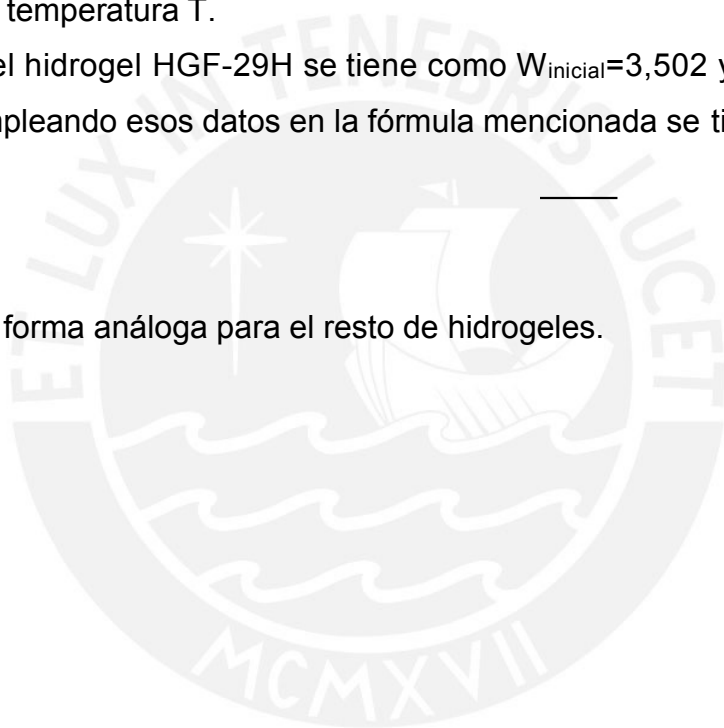
Donde:

W_{inicial} : Masa de la porción de hidrogel sumergida en 80 mL de agua a temperatura ambiente

W_{final} : Masa de la misma porción de hidrogel, pero extraída luego de estar sometida a una temperatura T .

Para el caso del hidrogel HGF-29H se tiene como $W_{\text{inicial}}=3,502$ y $W_{\text{final}}=3,441$ a $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$, empleando esos datos en la fórmula mencionada se tiene:

Se procedió de forma análoga para el resto de hidrogeles.



ANEXO IX

Caracterización mediante espectroscopía infrarroja de los monómeros utilizados

La Figura 61 muestra el espectro FTIR-ATR para el acrilato de sodio, del cual se observa lo siguiente: una banda en el rango de 3500-3100 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo $-\text{OH}$, un pico a 1721 cm^{-1} que representa la deformación del C-OH y las bandas a 1556 y 1351 cm^{-1} que son usuales en las sales de ácido carboxílico ya que representan las vibraciones de estiramiento asimétrico de los aniones COO^- . Todos estos picos y bandas determinados están en concordancia con lo reportado por los investigadores de la Universidad AGH de Ciencia y Tecnología de Polonia quienes caracterizaron el poliacrilato de sodio con el fin de determinar mecanismos de reacción de entrecruzamiento de muestras de agentes de unión tipo poliacrílicos (Grabowska & Holtzer, 2009).

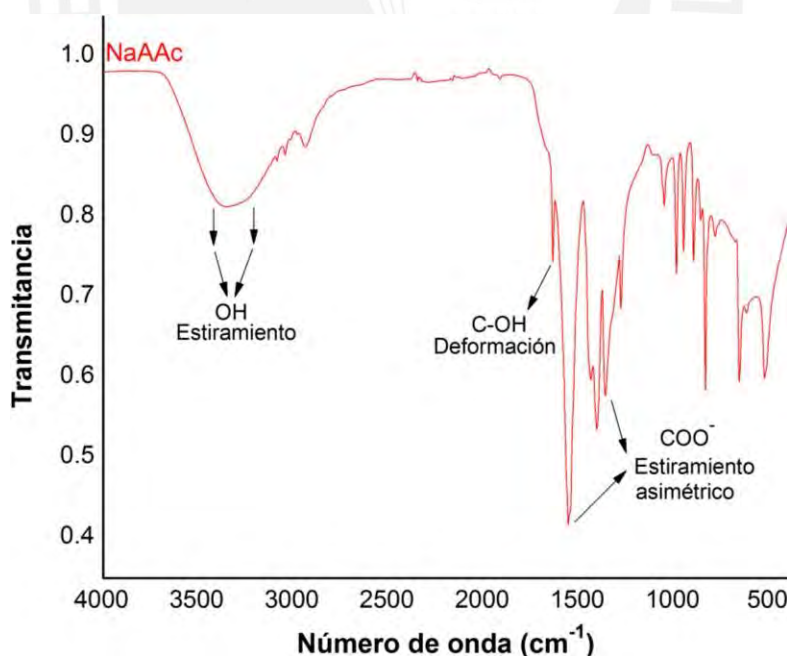


Figura 61. Espectro FTIR-ATR del acrilato de sódio (NaAAc)

La Figura 62 muestra el espectro FTIR-ATR obtenido para la N-isopropilacrilamida purificada mediante recristalización, en él se observó lo siguiente: a 3286 cm^{-1} un pico de alta intensidad que corresponde al estiramiento del N-H (enlace), a 3066 cm^{-1} un pico de baja intensidad que representa a la vibración de estiramiento de la amida B, a 2698 y 2875 cm^{-1} dos picos que representan la vibración de tensión asimétrica y simétrica del CH_3 respectivamente, a 2932 cm^{-1} un pico que representa la vibración de tensión asimétrica del CH_2 , a 1641 y 1543 cm^{-1} dos picos de alta intensidad que indican la presencia de grupos amida: amida I y amida II respectivamente, a 1458 y 1368 cm^{-1} dos picos de intensidad media que representan la vibración de deformación asimétrica y simétrica del CH_2 respectivamente, finalmente a 1168 y 1125 cm^{-1} dos picos que representan la vibración de $\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Los picos mencionados están en concordancia con lo reportado por investigadores del Laboratorio de Ingeniería Molecular de Polímeros de la Universidad de Fudan, quienes realizaron el estudio de caracterización de poliN-isopropilacrilamida mediante espectroscopía infrarroja bidimensional (Sun, Lin, & Wu, 2007).

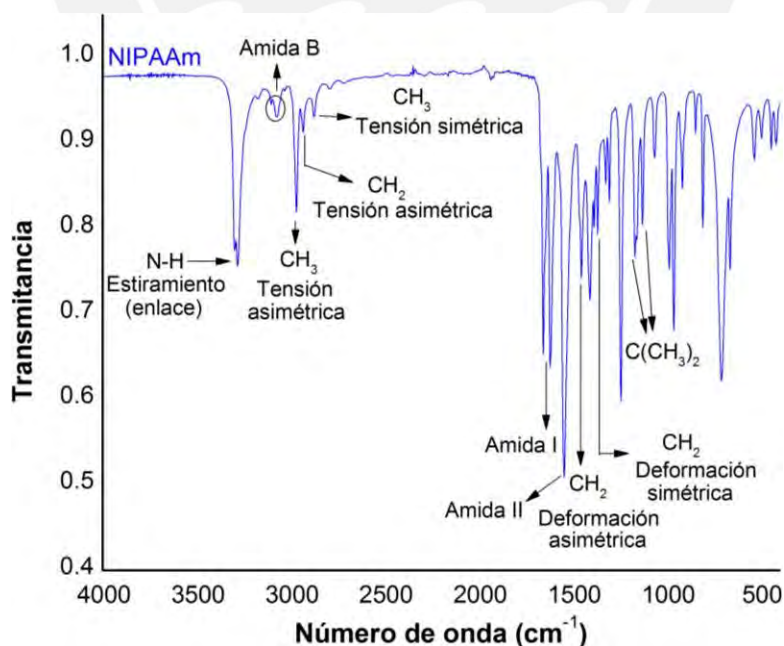


Figura 62. Espectro FTIR-ATR de la N-isopropilacrilamida (NIPAAm)

La Figura 63 muestra el espectro FTIR-ATR de la N,N-dimetilacrilamida, en él se observó lo siguiente: a 3003 y 2932 cm^{-1} dos picos que representan la vibración de estiramiento asimétrico y simétrico de $(\text{CH}_3)_2$ respectivamente, a 1650 cm^{-1} un pico de alta intensidad que representa la vibración de estiramiento del C=O (amida), a 1493 cm^{-1} un pico de intensidad media representa la vibración de estiramiento del C-N (amida III), a 1423 cm^{-1} un pico de alta intensidad que representa la deformación asimétrica de CH_2 , a 1394 cm^{-1} un pico de alta intensidad que representa la deformación asimétrica de $(\text{CH}_3)_2$, a 1266 cm^{-1} un pico que representa la vibración de estiramiento asimétrico de C-N, a 1050 la vibración de balanceo de $(\text{CH}_3)_2$ y finalmente a 983 cm^{-1} un pico que representa la vibración de estiramiento asimétrico de C-C.

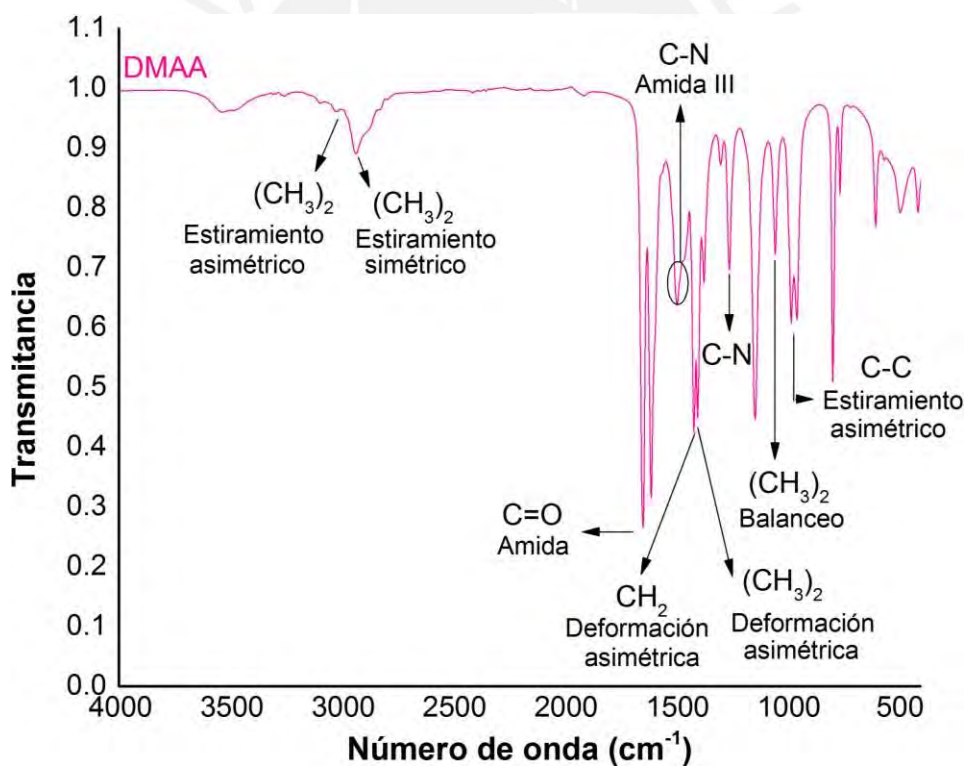
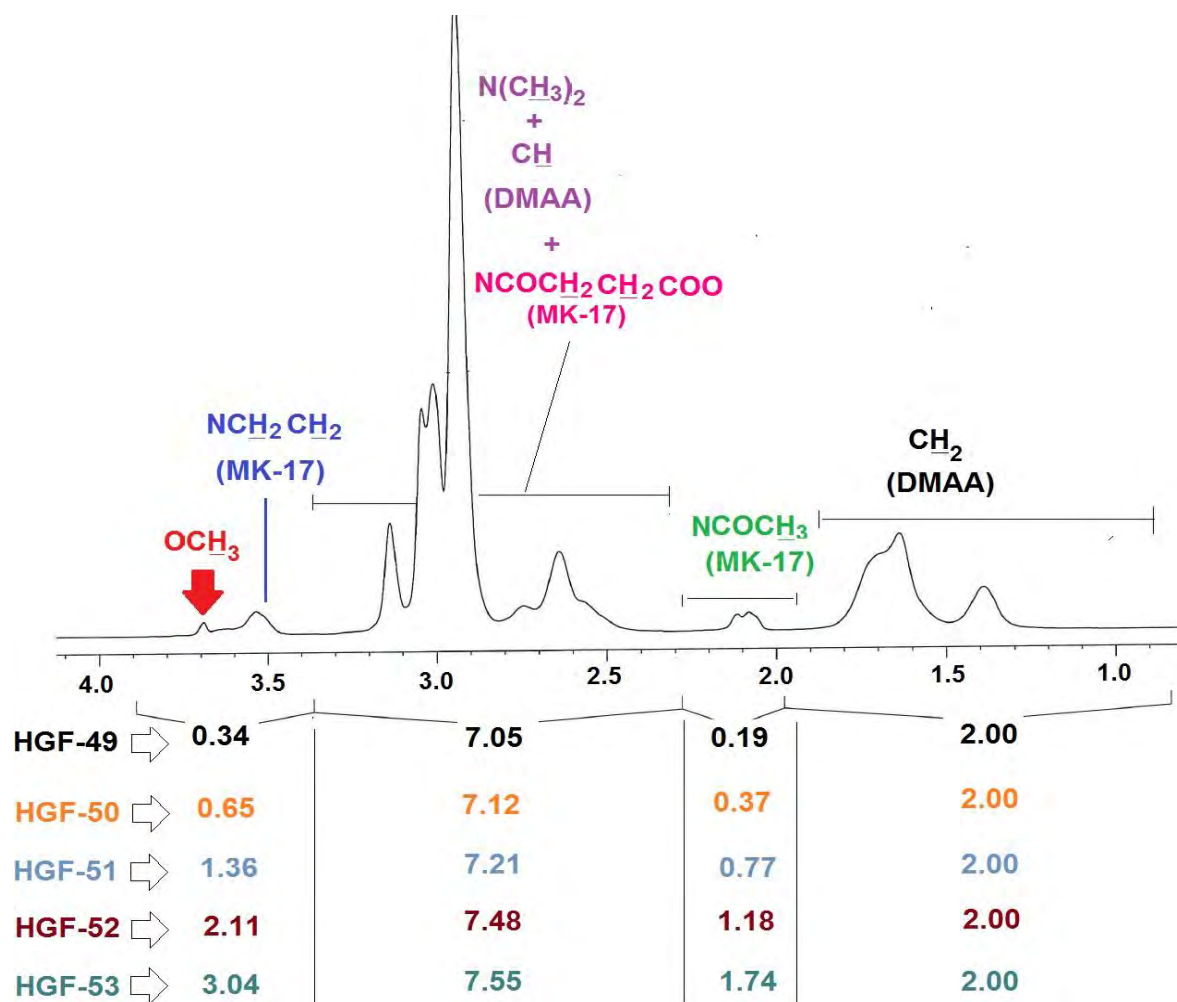


Figura 63. Espectro FTIR-ATR de la N,N-dimetilacrilamida (DMAA)

ANEXO X

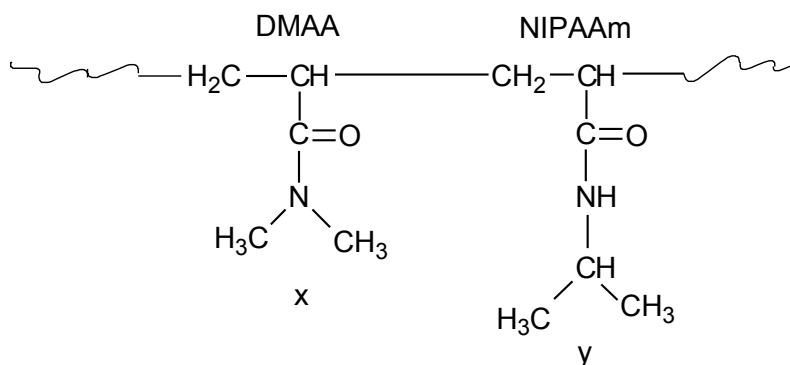
Integrales de los espectros ^1H -RMN-MAS de los hidrogeles sintetizados

Integrales de los espectros ^1H -RMN-MAS de los hidrogeles tipo DMAA – NIPAAm - NaAAc



Análisis cuantitativo de espectro $^1\text{H-RMN-MAS}$ del hidrogel DMAA-NIPAAm-NaAAc

Con el fin de realizar este análisis se consideró lo siguiente:



Donde x: Unidades de DMAA, y: Unidades de NIPAAm

Como ejemplo, se muestra el cálculo realizado para el hidrogel HGF-8, para el cual se plantearon las siguientes ecuaciones:

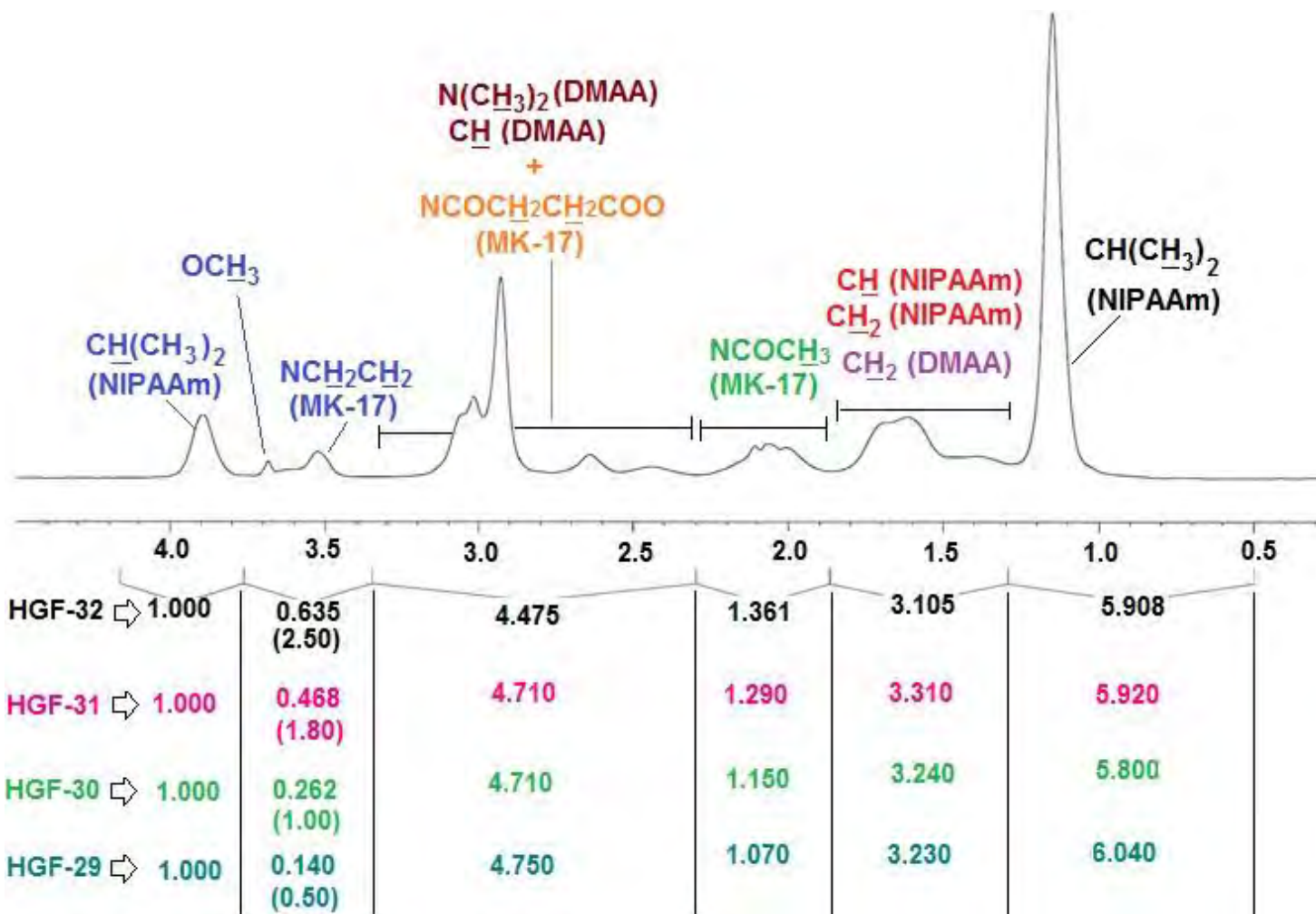
1. $y = 1,000$ (El pico del metino $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ está aislado)
2. $7x + 3y + 2x + 6y = 31,094 + 5,918 + 11,073 + 2,613 + 6,466$
 $9x + 9y = 57,164$ $y = 5,3515$

Entonces, para calcular el contenido de DMAA y NIPAAm, se utilizan las siguientes fórmulas:

Para este caso $x + y = 6,3515$, con lo cual se obtuvo:

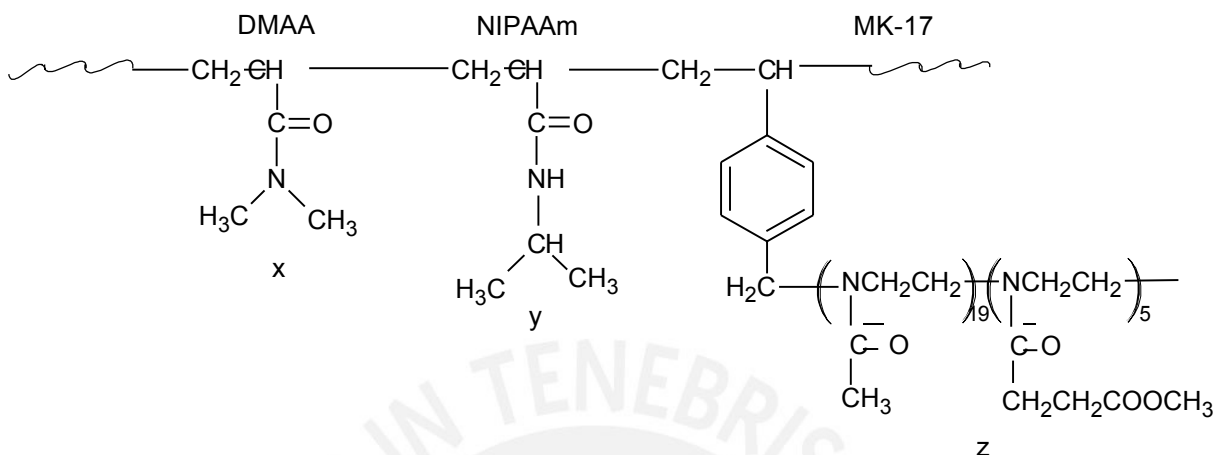
Se procedió de forma análoga para los hidrogeles HGF-9 al 12 (Tabla 12). Por otra parte, se despreció el contenido de NaAAc debido a su baja concentración (1 % molar).

Integrales del espectro ^1H -RMN-MAS de los hidrogeles tipo DMAA – NIPAAm – MK-17



Análisis cuantitativo de espectro $^1\text{H-RMN-MAS}$ del hidrogel DMAA-NIPAAm

En este segundo caso, se consideró lo siguiente:



Donde x: Unidades de DMAA, y: Unidades de NIPAAm, z: Unidades de MK-17

Como ejemplo, se muestra el cálculo realizado para el hidrogel HGF-32, para el cual se plantearon las siguientes ecuaciones:

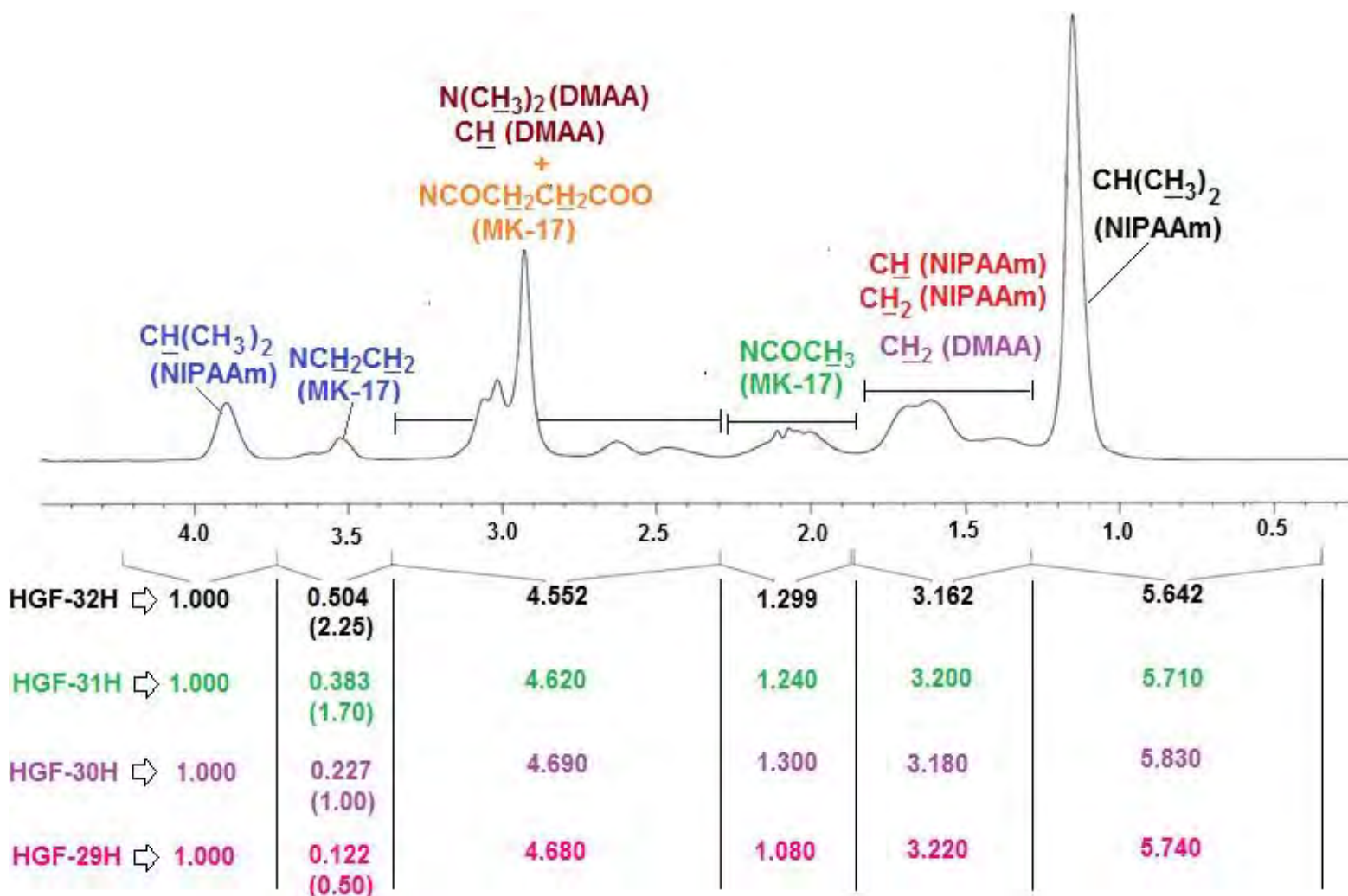
1. $y = 1,000$ (El pico del metino $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ está aislado)
2. $5(3z) + 24(4z) = 0,635 z = 0,0057$
3. $7x + 5(4z) + 19(3z) + 3y + 2x + 6y = 4,475 + 1,361 + 3,105 + 5,908$
 $9x + 9y + 77z = 14,849 \quad x = 0,6011$

Entonces, para calcular el contenido de DMAA, NIPAAm y MK-17, se utilizan las siguientes fórmulas:

Para este caso $x + y + z = 1,6068$, con lo cual se obtuvo:

Se procedió de forma similar para el resto de hidrogeles de este tipo (HGF-29 al -31). Los resultados se muestran en la Tabla 13.

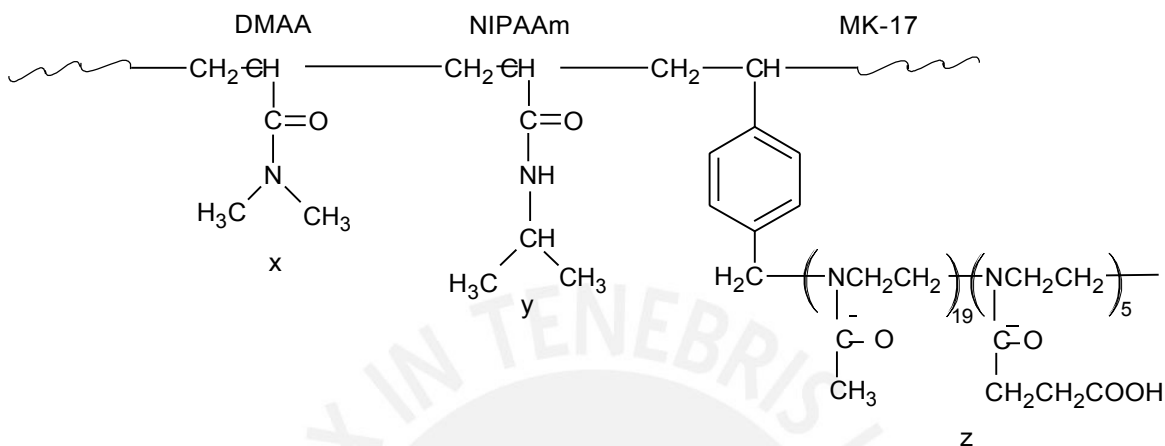
Integrales del espectro ^1H -RMN de los hidrogeles hidrolizados tipo DMAA – NIPAAm – MK-17



Análisis cuantitativo de espectro ^1H -RMN del hidrogel hidrolizado

DMAA-NIPAAm-MK-17

Para realizar este análisis, se consideró lo siguiente:



Donde x: Unidades de DMAA, y: Unidades de NIPAAm, z: Unidades de MK-17

Como ejemplo, se muestra el cálculo realizado para el hidrogel HGF-32H, para el cual se plantearon las siguientes ecuaciones:

1. $y = 1,000$ (El pico del metino $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ está aislado)
2. $24 (4z) = 0,504$ $z = 0,0053$
3. $7x + 5 (4z) + 19(3z) + 3y + 2x + 6y = 4,552 + 1,299 + 3,162 + 5,642$
 $9x + 9y + 77z = 14,655$ $x = 0,5829$

Entonces, para calcular el contenido de DMAA, NIPAAm y MK-17, se utilizan las siguientes fórmulas:

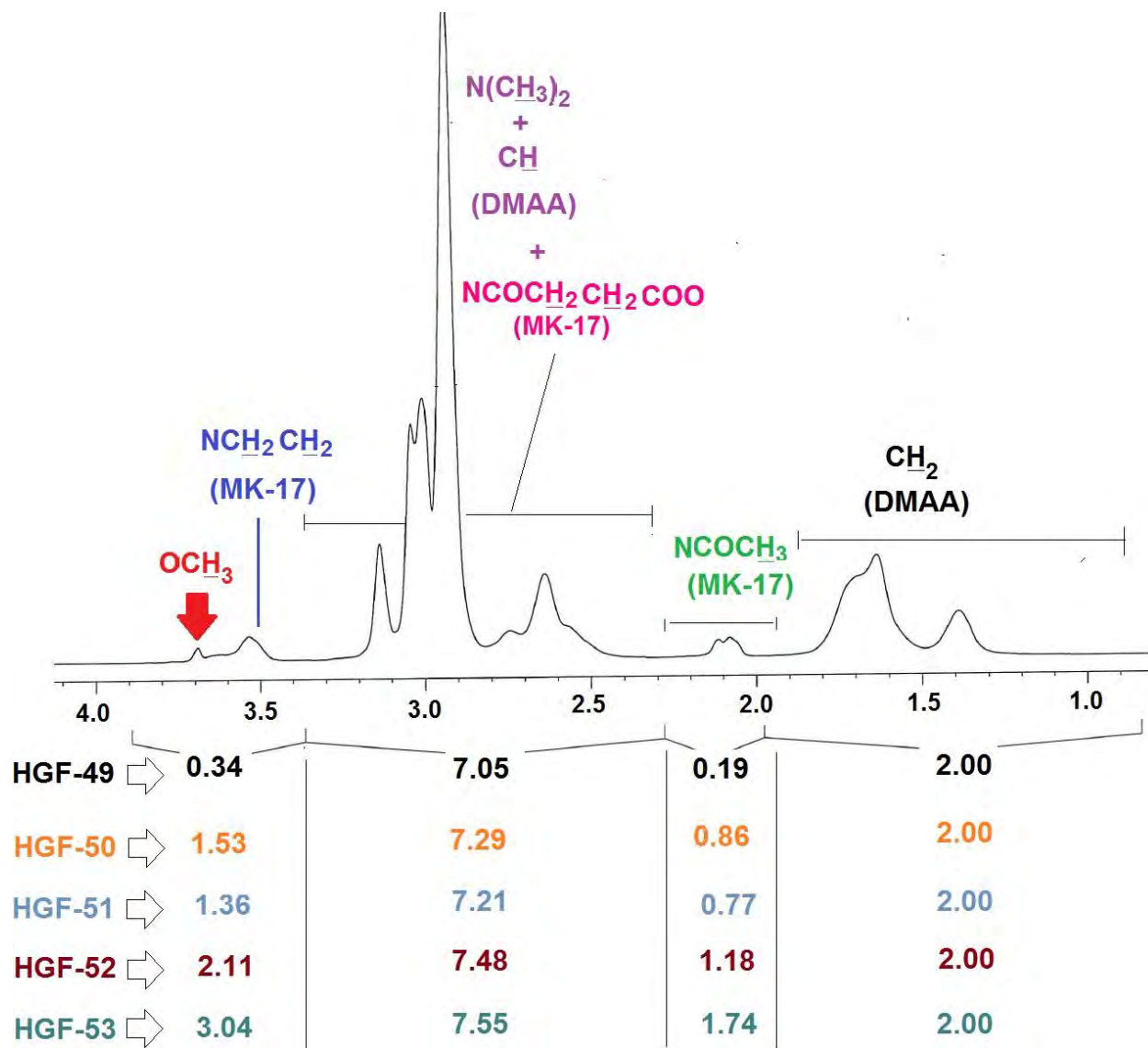


Para este caso $x + y + z = 1,5882$, con lo cual se obtuvo:

Se procedió de forma similar para el resto de hidrogeles de este tipo (HGF-29H al -31H).

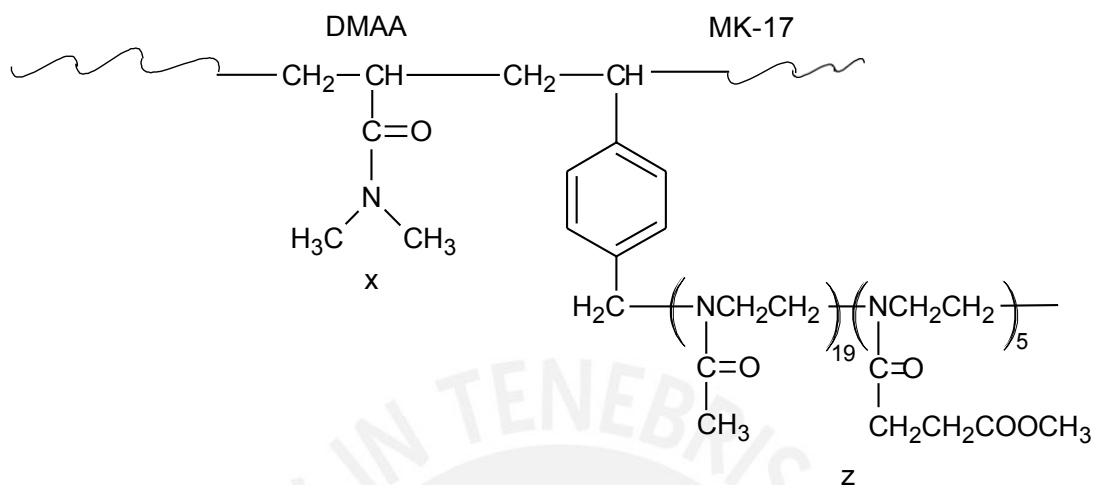
Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Integrales del espectro ^1H -RMN de los hidrogeles tipo DMAA – MK-17



Análisis cuantitativo de espectro $^1\text{H-RMN-MAS}$ del hidrogel DMAA-MK-17

Se consideró lo siguiente:



Donde x : Unidades de DMAA, z : Unidades de MK-17

Como ejemplo, se muestra el cálculo realizado para el hidrogel HGF-49, para el cual se plantearon las siguientes ecuaciones:

$$1. 5(3z) + 24(4z) = 0,34 \quad z = 0,0031$$

$$2. 7x + 5(4z) + 19(3z) + 2x = 7,05 + 0,19 + 2,00$$

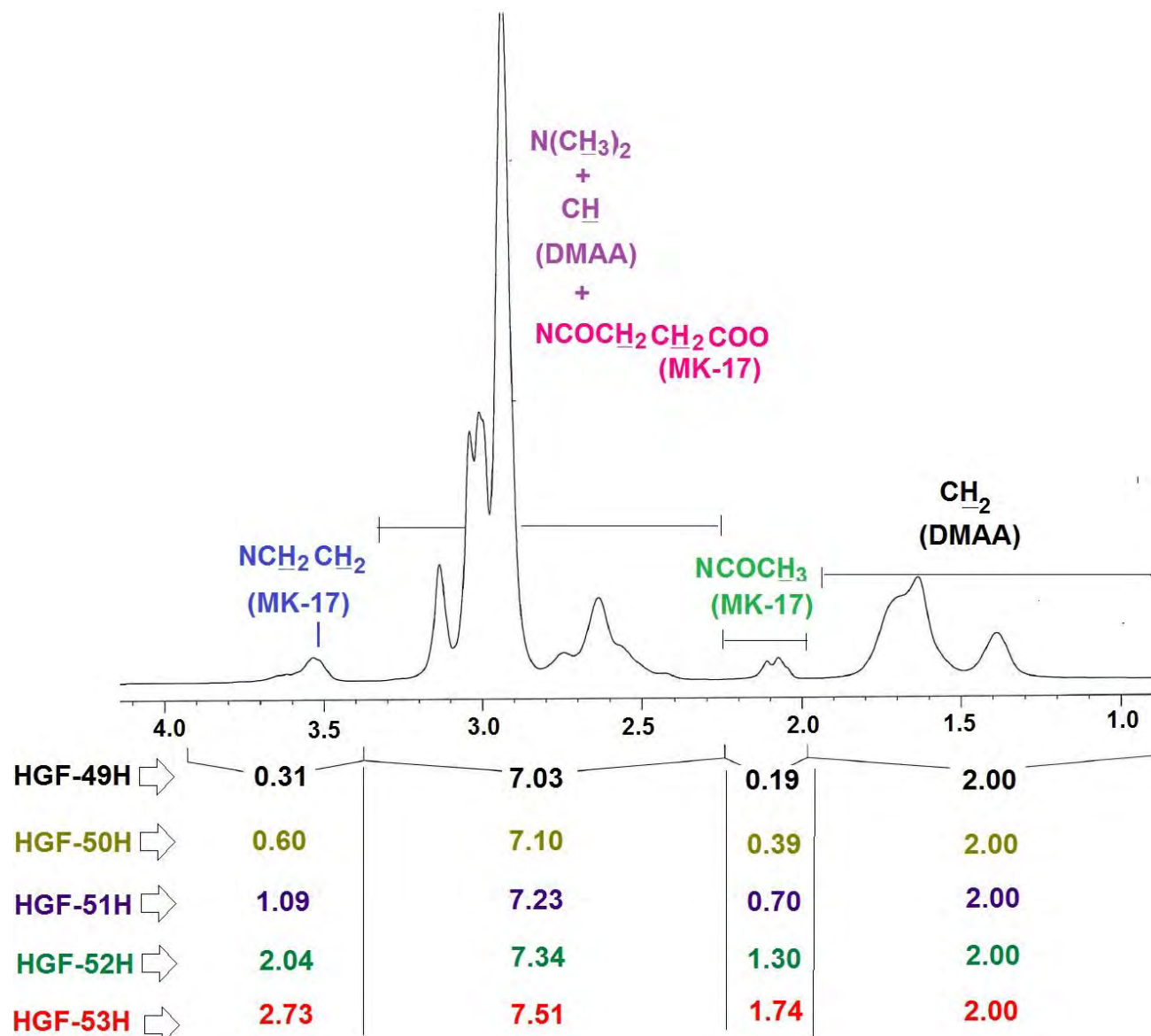
$$9x + 77z = 9,24 \quad x = 1,000$$

Entonces, para calcular el contenido de DMAA y MK-17, se utilizan las siguientes fórmulas:

Para este caso $x + z = 1,0031$, con lo cual se obtuvo:

Se procedió de manera similar para los hidrogeles HGF-50 al 53. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 15.

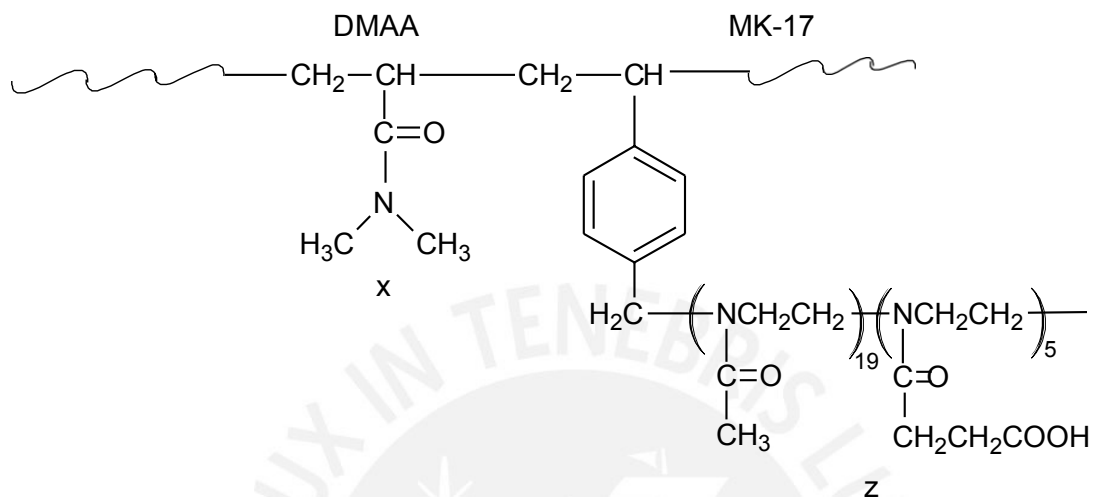
Integrales del espectro ^1H -RMN-MAS de los hidrogeles hidrolizados tipo DMAA – MK-17



Análisis cuantitativo de espectro $^1\text{H-RMN-MAS}$ del hidrogel hidrolizado

DMAA-MK-17

Para este caso, se consideró lo siguiente:



Donde x: Unidades de DMAA, z: Unidades de MK-17

Como ejemplo, se muestra el cálculo realizado para el hidrogel HGF-49H, para el cual se plantearon las siguientes ecuaciones:

$$1. 24(4z) = 0,31 \quad z = 0,0032$$

$$2. 7x + 5(4z) + 19(3z) + 2x = 7,03 + 0,19 + 2,00$$

$$9x + 77z = 9,22 \quad x = 0,9970$$

Entonces, para calcular el contenido de DMAA y MK-17, se utilizan las siguientes fórmulas:

Para este caso $x + z = 1,0002$, con lo cual se obtuvo:

Se procedió de manera similar para el resto de hidrogeles hidrolizados HGF-50H al 53H. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 16.

ANEXO XI

Análisis termogravimétrico de los hidrogeles sintetizados

A partir del análisis cuantitativo de los diferentes termogramas obtenidos, se pudo determinar el porcentaje de masa residual en los diferentes rangos de temperatura trabajados correspondientes a cada hidrogel. La Tabla 30 muestra estos valores obtenidos:

Tabla 30.

Análisis termogravimétrico de los hidrogeles HGF-10, -32H, -48 y -52H

Rango de temperaturas (°C)	Pérdida de masa (%)			
	HGF-10	HGF-32H	HGF-48	HGF-52H
30 – 200	10,76	12,64	13,75	12,59
200 – 300	1,01	1,01	1,01	2,02
300 – 400	22,68	17,11	3,66	23,96
400 – 500	55,05	59,14	74,58	43,86
500 – 600	1,38	0,73	0,72	2,84

ANEXO XII

Cinética de absorción y desorción de agua

Absorción de agua

La Tabla 31 muestra los pesos obtenidos en la realización de esta prueba, a partir de los cuales se pudo realizar la gráfica de Grado de absorción de agua versus Tiempo.

Tabla 31.

Cinética de absorción de agua de los hidrogeles HGF-8, -10, -12, -30H y -32H

Tiempo (minutos)	Masa de HGF-8 (g)	Masa de HGF-10 (g)	Masa de HGF-12 (g)	Masa de HGF-30H (g)	Masa de HGF-32H (g)
0	0,071	0,025	0,134	0,053	0,046
30	0,331	0,179	0,373	0,211	0,214
60	0,517	0,273	0,507	0,299	0,324
120	0,834	0,432	0,733	0,46	0,581
180	1,059	0,552	1,005	0,59	0,764
240	1,229	0,662	1,19	0,688	0,891
300	1,415	0,741	1,364	0,768	0,988
360	1,532	0,824	1,521	0,876	1,102
420	1,576	0,891	1,638	0,948	1,175
480	1,608	0,905	1,712	0,994	1,183
540	1,654	0,913	1,764	1,012	1,189

Para el cálculo de absorción de agua a un tiempo determinado, se tomará como ejemplo el hidrogel HGF-8, del cual a un tiempo de 30 minutos se tiene $W_{h30} = 0,331$ g, además $W_s = 0,071$ g. Utilizando la fórmula:

$$\text{---} \text{---} (\text{---})$$

Donde:

W_{hi} : masa de hidrogel a un tiempo determinado

W_s : masa de hidrogel seco

Entonces para el hidrogel HGF-8 se tendría:

$$\frac{\text{—————}}{\text{(—————)}} \\ \text{(—————)}$$

- Cálculo de velocidad de absorción de agua

Ejemplo hidrogel HGF-10: Como se determinó que para este hidrogel a partir de un tiempo de 420 minutos el parámetro de absorción de agua se mantenía constante, entonces a ese tiempo se calculó la velocidad de absorción de agua (V_{abs}) de la siguiente forma (Absorción de agua= $34,64 \frac{g}{g}$):

$$\frac{\text{—————}}{\text{—————}}$$

Se trabajó en forma similar para el resto de hidrogeles.

Desorción de agua

La Tabla 32 muestra los pesos obtenidos en la realización de esta prueba, a partir de los cuales se pudo realizar la gráfica de % Peso remanente versus Tiempo.

Tabla 32.

Cinética de absorción de agua de los hidrogeles HGF-8,-10, -12, -30H y -32H

Tiempo (minutos)	Masa de HGF-8 (g)	Masa de HGF-10 (g)	Masa de HGF-12 (g)	Masa de HGF-30H (g)	Masa de HGF-32H (g)
0	4,847	3,685	3,274	2,512	2,451
30	4,366	2,344	1,484	1,478	1,627
60	4,155	1,879	0,997	1,048	1,276
120	3,784	1,399	0,434	0,696	0,888
180	3,513	1,011	0,248	0,559	0,703
240	3,31	0,970	0,245	0,453	0,593
300	3,118	0,781	0,24	0,379	0,537
360	3,019	0,751	0,238	0,372	0,502
420	2,983	0,740	0,236	0,366	0,491

Se tomará como ejemplo el hidrogel HGF-12 y mediante el uso de la siguiente fórmula se procederá al cálculo del porcentaje de peso remanente a un $t = 30$ minutos, teniendo $W_{inicial} = 3,274$ g (masa de hidrogel seco) y $W_{final30} = 1,484$ (masa de la misma porción de hidrogel extraída luego de 30 minutos sometida a un baño de agua a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Se trabajó de forma similar para el resto de hidrogeles.

ANEXO XIII

Preparación de solución patrón de colorante y diluciones utilizadas para la obtención de la curva de calibración de azul de metileno

- **Preparación de la solución patrón de colorante azul de metileno:**

Se deseaba preparar 1 litro de solución de colorante azul de metileno de 125 mg/L:

—

Entonces se disolvieron 125 mg de azul de metileno en 50 mL de agua ultrapura y luego se enrasó a 1 litro.

- **Preparación de las soluciones de colorante azul de metileno de concentraciones 2,5; 5,0; 7,5 y 10,0 mg/L:**

Mediante el uso de la siguiente fórmula se pueden preparar las otras soluciones de colorante azul de metileno, a partir de la solución patrón de 125 mg/L:

Tomando como ejemplo la primera solución de colorante de 2,5 mg/L y sabiendo que se deseaba preparar 50 mL de solución, entonces:

— —

Mediante este cálculo, se determinó que se necesitaba 1 mL de solución patrón de colorante 125 mg/L para obtener una solución de colorante de 2,5 mg/L. Trabajando de forma análoga, se determinó que para las soluciones de 5,0; 7,5 y 10,0 mg/L se necesitaban 2, 3 y 4 mL de solución patrón de colorante 125 mg/L.

ANEXO XIV

Cálculo de concentraciones y capacidades de adsorción de las soluciones de colorante en el proceso de adsorción con los hidrogeles

Las tablas presentadas a continuación muestran los valores de absorbancia obtenidas de las diferentes soluciones de colorante, a partir de las cuales se pudo realizar el cálculo de sus concentraciones.

Tabla 33.

Absorbancias obtenidas en la prueba de adsorción de azul de metileno

($C_i = 50,60$ mg/L)

Hidrogel	Absorbancia a $\lambda_{\max} = 664$ nm	Dilución
Solución inicial (sin hidrogel)	0,967	1:10
HGF-48	0,718	8:100
HGF-49	0,693	8:100
HGF-53	0,480	5:100
HGF-49H	0,445	8:100
HGF-53H (con 0,010 g)	1,618	-

Ejemplo Solución inicial:

Con la ecuación que describe a la curva de calibración: $Abs = 0,1885 + 0,1538 C$, se calculará la concentración para la solución inicial:

$0,967 = 0,1885 + 0,1538 C$ $C = 5,06$ pero como es 1:10 entonces $C = 50,6$ mg/L.

Se trabajó de forma análoga para el resto de casos.

Tabla 34.

Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno
($C_i = 50,40$ mg/L)

Hidrogel	Absorbancia a $\lambda_{\max} = 664$ nm	Dilución
Solución inicial	0,965	1:10
HGF-50	0,958	1:10
HGF-51	0,954	1:10
HGF-52	0,955	1:10
HGF-53	0,957	1:10
HGF-49H	1,770	-
HGF-50H	1,010	-
HGF-51H	0,492	-
HGF-52H	0,909	-
HGF-53H	0,533	-

Tabla 35.

Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno
($C_i = 15,80 \text{ mg/L}$)

Hidrogel	Absorbancia a $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$	Dilución
Solución inicial (sin hidrogel)	0,310	2,5:50
HGF-48	0,241	2,5:50
HGF-50	0,210	2,5:50
HGF-51	0,253	2,5:50
HGF-52	0,243	2,5:50
HGF-53	0,262	2,5:50
HGF-49H	1,597	-
HGF-50H	0,488	-
HGF-51H	0,261	-
HGF-52H	0,208	-
HGF-53H	0,202	-

Tabla 36.

Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno
($C_i = 35,70$ mg/L)

Hidrogel	Absorbancia a $\lambda_{\max} = 664$ nm	Dilución
Solución inicial (sin hidrogel)	0,737	1:10
HGF-49H	1,294	-
HGF-50H	0,673	-
HGF-51H	0,356	-
HGF-52H	0,305	-
HGF-53H	0,232	-

Tabla 37.

Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno
($C_i = 54,50$ mg/L)

Hidrogel	Absorbancia a $\lambda_{\max} = 664$ nm	Dilución
Solución inicial (sin hidrogel)	1,026	1:10
HGF-49H	1,823	-
HGF-50H	1,160	-
HGF-51H	0,519	-
HGF-52H	0,327	-
HGF-53H	0,398	-

Tabla 38.

Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno
($C_i = 79,50$ mg/L)

Hidrogel	Absorbancia a $\lambda_{\max} = 664$ nm	Dilución
Solución inicial (sin hidrogel)	1,411	1:10
HGF-49H	0,645	1:10
HGF-50H	1,733	-
HGF-51H	0,840	-
HGF-52H	0,818	-
HGF-53H	0,616	-

Tabla 39.

Absorbancias obtenidas de la prueba de adsorción de azul de metileno
($C_i = 96,10$ mg/L)

Hidrogel	Absorbancia a $\lambda_{\max} = 664$ nm	Dilución
Solución inicial (sin hidrogel)	1,666	1:10
HGF-49H	0,775	1:10
HGF-50H	0,439	1:5
HGF-51H	0,840	-
HGF-52H	0,818	-
HGF-53H	0,616	-

Tabla 40.

Absorbancias obtenidas para la prueba de influencia de pH en la adsorción de azul de metileno ($C_i = 45,40 \text{ mg/L}$, $V_{\text{sol}} = 10 \text{ mL}$)

pH	Absorbancia	Dilución
Solución inicial	0,887	1:10
2	0,880	1:10
6	0,696	-
7	0,679	-
8	0,843	-
9	0,843	-

Tabla 41.

Absorbancias obtenidas para la prueba de cinética de adsorción de azul de metileno ($V_{\text{sol}} = 0,01 \text{ L}$)

Tiempo (min)	Absorbancia	Dilución
0	0,958	1:10
30	0,835	1:10
60	0,822	1:10
90	0,792	1:10
120	0,766	1:10
240	0,714	1:10
360	0,550	1:10
480	0,309	1:10

Teniendo entonces, los valores de las concentraciones de las soluciones respectivas, se puede realizar el cálculo de las capacidades de adsorción.

Ejemplo Hidrogel HGF-50:

Donde:

C_i : Concentración inicial de la solución de colorante

C_f : Concentración final de la solución de colorante

m_{HG} : Masa utilizada del hidrogel

Q : Capacidad de adsorción del hidrogel ($mg_{colorante}/g_{hidrogel}$)



Tabla 42.

Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 50,40$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL, $pH_{agua} = 5,74$)

Hidrogel	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	m_{HG} (g)	Q (mg/g)
HGF-50	50,40 mg/L	50,03 mg/L	0,0232 g	0,16 mg/g
HGF-51	50,40 mg/L	49,77 mg/L	0,0215 g	0,29 mg/g
HGF-52	50,40 mg/L	49,83 mg/L	0,0190 g	0,30 mg/g
HGF-53	50,40 mg/L	49,96 mg/L	0,0231 g	0,19 mg/g
HGF-49H	50,40 mg/L	10,28 mg/L	0,0204 g	19,67 mg/g
HGF-50H	50,40 mg/L	5,34 mg/L	0,0224 g	20,12 mg/g
HGF-51H	50,40 mg/L	1,39 mg/L	0,0227 g	21,59 mg/g
HGF-52H	50,40 mg/L	4,68 mg/L	0,0226 g	20,23 mg/g
HGF-53H	50,40 mg/L	2,24 mg/L	0,0201 g	23,96 mg/g

Donde:

C_i : Concentración inicial de la solución de colorante

C_f : Concentración final de la solución de colorante

m_{HG} : Masa utilizada del hidrogel

Q : Capacidad de adsorción del hidrogel

HGF-50: 99,0 % DMAA; 1,0 % MK-17

HGF-51: 98,0 % DMAA, 2,0 % MK-17

HGF-52: 97,0 % DMAA, 3,0 % MK-17

HGF-53: 96,0 % DMAA, 4,0 % MK-17

HGF-49H: Hidrólisis del hidrogel HGF-49

HGF-50H: Hidrólisis del hidrogel HGF-50

HGF-51H: Hidrólisis del hidrogel HGF-51

HGF-52H: Hidrólisis del hidrogel HGF-52

HGF-53H: Hidrólisis del hidrogel HGF-53

Tabla 43.

Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 15,80$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL, $pH_{agua} = 5,74$)

Hidrogel	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	m_{HG} (g)	Q (mg/g)
HGF-48	15,80 mg/L	6,83 mg/L	0,017 g	5,28 mg/g
HGF-50	15,80 mg/L	4,09 mg/L	0,019 g	6,16 mg/g
HGF-51	15,80 mg/L	8,39 mg/L	0,018 g	4,11 mg/g
HGF-52	15,80 mg/L	7,09 mg/L	0,015 g	5,81 mg/g
HGF-53	15,80 mg/L	9,56 mg/L	0,015 g	4,16 mg/g
HGF-49H	15,80 mg/L	9,15 mg/L	0,015 g	4,43 mg/g
HGF-50H	15,80 mg/L	1,95 mg/L	0,020 g	6,93 mg/g
HGF-51H	15,80 mg/L	0,47 mg/L	0,018 g	8,52 mg/g
HGF-52H	15,80 mg/L	0,13 mg/L	0,018 g	8,71 mg/g
HGF-53H	15,80 mg/L	0,09 mg/L	0,017 g	9,24 mg/g

Tabla 44.

Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 35,70$ mg/L, $V_{sol} = 10$ mL, $pH_{agua} = 5,74$)

Hidrogel	C_i(mg/L)	C_f(mg/L)	m_{HG} (g)	Q (mg/g)
HGF-49H	35,70 mg/L	7,19 mg/L	0,0198 g	14,39 mg/g
HGF-50H	35,70 mg/L	3,15 mg/L	0,0206 g	15,80 mg/g
HGF-51H	35,70 mg/L	1,09 mg/L	0,0218 g	15,88 mg/g
HGF-52H	35,70 mg/L	0,76 mg/L	0,0202 g	17,29 mg/g
HGF-53H	35,70 mg/L	0,28 mg/L	0,0195 g	18,16 mg/g

Tabla 45.

Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 54,50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{sol}} = 10 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{agua}} = 5,74$)

Hidrogel	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	m_{HG} (g)	Q(mg/g)
HGF-49H	54,50 mg/L	10,62 mg/L	0,0219 g	20,04 mg/g
HGF-50H	54,50 mg/L	6,32 mg/L	0,0213 g	22,62 mg/g
HGF-51H	54,50 mg/L	2,15 mg/L	0,0219g	23,90 mg/g
HGF-52H	54,50 mg/L	0,90 mg/L	0,0223 g	24,03 mg/g
HGF-53H	54,50 mg/L	1,36 mg/L	0,0218 g	24,38 mg/g

Tabla 46.

Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 79,50 \text{ mg/L}$, $V_{\text{sol}} = 10 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{agua}} = 5,74$)

Hidrogel	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	m_{HG} (g)	Q(mg/g)
HGF-49H	79,50 mg/L	29,68 mg/L	0,0204 g	24,42 mg/g
HGF-50H	79,50 mg/L	10,04 mg/L	0,0203 g	34,22 mg/g
HGF-51H	79,50 mg/L	4,24 mg/L	0,0212 g	35,50 mg/g
HGF-52H	79,50 mg/L	4,09 mg/L	0,0211 g	35,74 mg/g
HGF-53H	79,50 mg/L	2,78 mg/L	0,0209 g	36,71 mg/g

Tabla 47.

Prueba de adsorción de azul de metileno ($C_i = 96,10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{sol}} = 10 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{agua}} = 5,74$)

Hidrogel	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	m_{HG} (g)	Estado de hidrogel	Q (mg/g)
HGF-49H	96,10 mg/L	38,13 mg/L	0,0225 g	Hinchado en agua	26,71 mg/g
HGF-50H	96,10 mg/L	8,14 mg/L	0,0217 g	Hinchado en agua	42,28 mg/g
HGF-51H	96,10 mg/L	5,94 mg/L	0,0208 g	Hinchado en agua	42,73 mg/g
HGF-52H	96,10 mg/L	5,25 mg/L	0,0211 g	Hinchado en agua	42,06 mg/g
HGF-53H	96,10 mg/L	2,14 mg/L	0,0210 g	Hinchado en agua	44,74 mg/g

Tabla 48.

Prueba de influencia de pH en la adsorción de azul de metileno

($C_i = 45,40 \text{ mg/L}$, $V_{\text{sol}} = 0,01 \text{ L}$, $\text{pH}_{\text{agua}} = 5,74$)

pH	C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	m_{HG} (g)	Estado de hidrogel	Q (mg/g)
2	45,40 mg/L	44,90 mg/L	0,0215 g	Seco	0,23 mg/g
6	45,40 mg/L	3,28 mg/L	0,0215 g	Seco	19,59 mg/g
7	45,40 mg/L	3,19 mg/L	0,0215 g	Seco	19,63 mg/g
8	45,40 mg/L	5,25 mg/L	0,0218 g	Seco	18,87 mg/g
9	45,40 mg/L	2,14 mg/L	0,0218 g	Seco	18,79 mg/g

Tabla 49.

Prueba de cinética de adsorción de azul de metileno utilizando el hidrogel HGF-52H

($V_{\text{sol}} = 0,01 \text{ L}$)

Tiempo (min)	C_t (mg/L)	m_{HG} (mg)	Q (mg/g)
0	50,03 mg/L	9,9 mg	-
30	42,03 mg/L	9,9 mg	8,08
60	41,18 mg/L	9,8 mg	9,03
90	39,24 mg/L	9,8 mg	11,01
120	37,55 mg/L	10,1 mg	12,36
240	34,16 mg/L	10,1 mg	15,71
360	23,50 mg/L	9,9 mg	26,80
480	7,83 mg/L	9,9 mg	42,63

Donde:

C_t : Concentración de la solución de colorante a tiempo t

m_{HG} : Masa utilizada del hidrogel

Q: Capacidad de adsorción del hidrogel ($\text{mg}_{\text{colorante}}/\text{g}_{\text{hidrogel}}$)

ANEXO XV

Modelos de Langmuir y Freundlich

Modelo de Langmuir

La Tabla 50 presenta los datos obtenidos para la gráfica de linearización bajo el modelo de Langmuir:

Tabla 50.

Modelo de Langmuir ($\frac{m}{e} = \frac{C}{Q}$)

Concentración (mg/L)	HIDROGELES				
	HGF-49H C ¹ /Q ²	HGF-50H C/Q	HGF-51H C/Q	HGF-52H C/Q	HGF-53H C/Q
15,8	3,57	2,28	1,85	1,81	1,71
35,7	2,48	2,26	2,25	2,06	1,97
54,5	2,72	2,41	2,28	2,27	2,24
79,5	3,26	2,32	2,24	2,22	2,17
96,1	3,59	2,27	2,25	2,28	2,15

1: Concentración de la solución de colorante, 2: Capacidad de adsorción (mg_{colorante}/g_{hidrogel})

Modelo de Freundlich

La Tabla 51 presenta los datos obtenidos para la gráfica de linearización bajo el modelo de Freundlich:

Tabla 51.

Modelo de Freundlich (Log Q = Log K + Log C)

Log C ¹	HIDROGELES				
	HGF-49H Log Q ²	HGF-50H Log Q	HGF-51H Log Q	HGF-52H Log Q	HGF-53H Log Q
1,20	0,65	0,84	0,93	0,94	0,97
1,55	1,16	1,20	1,20	1,24	1,26
1,74	1,30	1,35	1,38	1,38	1,39
1,90	1,39	1,53	1,55	1,55	1,56
1,98	1,43	1,63	1,63	1,62	1,65

1: Logaritmo de la concentración, 2: Logaritmo de la capacidad de adsorción

Para la linearización bajo este modelo se tiene la gráfica Log Q versus Log C, la recta obtenida se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Log } Q = \text{Log } K_f + n \text{Log } C$$

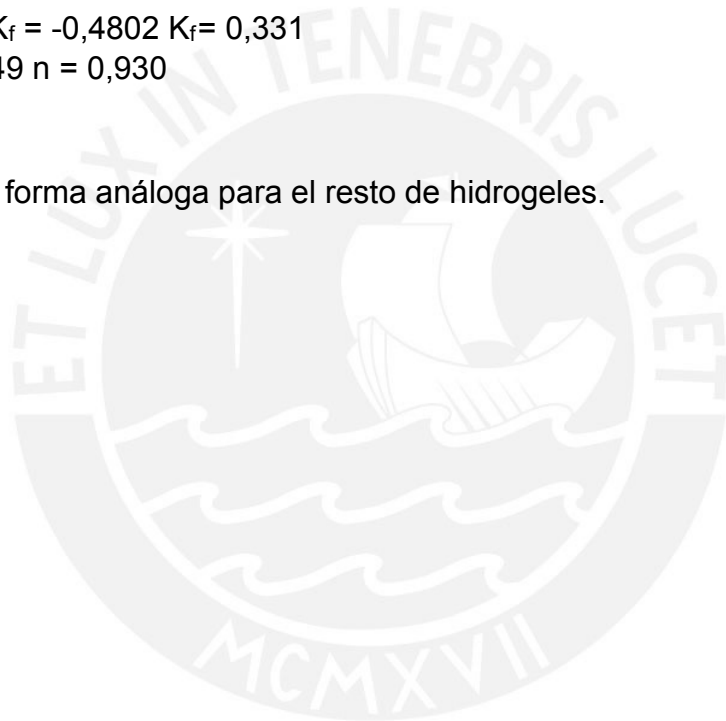
Entonces, tomando como ejemplo el hidrogel HGF-49H, se tiene que:

$$\text{Log } Q = 0,9949 \text{ Log } C - 0,4802$$

Comparando esta ecuación obtenida con la ecuación general, se tiene lo siguiente:

- $\text{Log } K_f = -0,4802$ $K_f = 0,331$
- $n = 0,9949$ $n = 0,930$

Se procedió de forma análoga para el resto de hidrogeles.



ANEXO XVI

Modelos de Lagergren y Ho

Modelo de Lagergren

La Tabla 52 presenta los datos obtenidos para la gráfica de linearización bajo el modelo de Lagergren:

Tabla 52.

Modelo de Lagergren

t	Q_t^1	Q_e^2	$Q_e - Q_t$	$\text{Log}(Q_e - Q_t)$
0	-	-	-	-
30	8,08	20,23	12,15	1,08
60	9,03	20,23	11,20	1,05
90	11,01	20,23	9,22	0,96
120	12,36	20,23	7,87	0,90
240	15,71	20,23	4,52	0,66
360	26,80	20,23	-6,57	N.D. ³
480	42,63	20,23	-22,40	N.D. ³

- 1: Capacidad de adsorción en el tiempo t
2: Capacidad de adsorción en el equilibrio
3: No determinado

Modelo de Ho

La Tabla 53 presenta los datos obtenidos para la gráfica de linearización bajo el modelo de Lagergren:

Tabla 53.

Modelo de Ho

t	t/Q_t
0	0
30	3,72
60	6,64
90	8,17
120	9,71
240*	15,28
360	13,43
480	11,26

* Para hacer comparable el análisis solo se hará la gráfica hasta este valor de t

- Cálculo de la constante K_2

Tomando en cuenta que se obtuvo la curva $t/Q_t = 0,0524 t + 3,043$ asociada a la linearización de la cinética de adsorción de azul de metileno bajo este modelo y comparándola con la fórmula general:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{K_2 Q_e^2}$$

Donde:

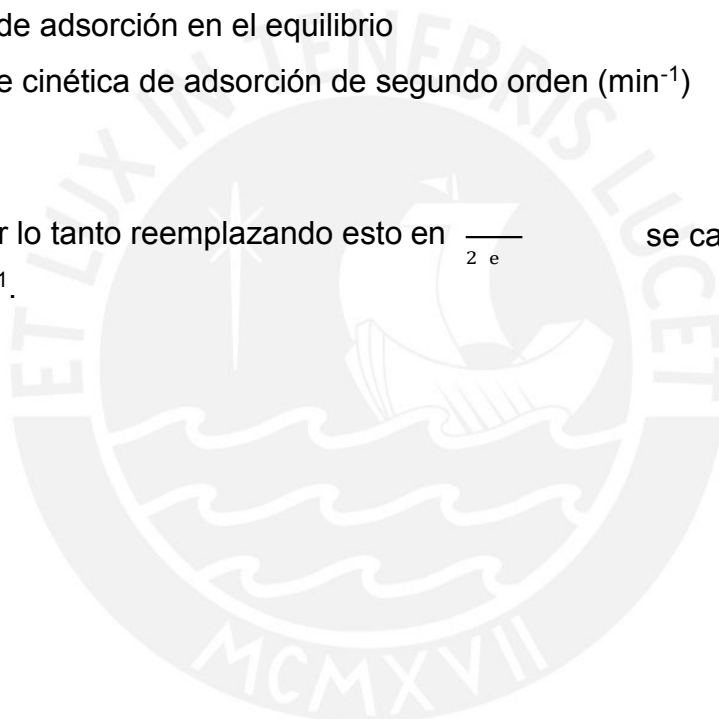
Q_t : Capacidad de adsorción en el tiempo t

Q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio

K_2 : constante de cinética de adsorción de segundo orden (min^{-1})

Se tiene que:

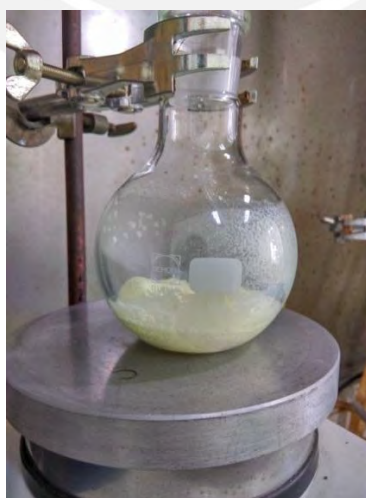
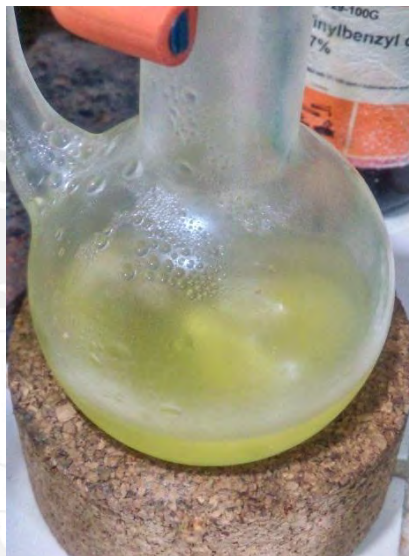
$\frac{1}{Q_e}$, por lo tanto reemplazando esto en $\frac{1}{2 Q_e}$ se calculó el valor de $58,07 \text{ min}^{-1}$.



ANEXO XVII

Fotografías de las diferentes etapas del desarrollo de la presente tesis

Síntesis y purificación del macromonómero de 2-oxazolina



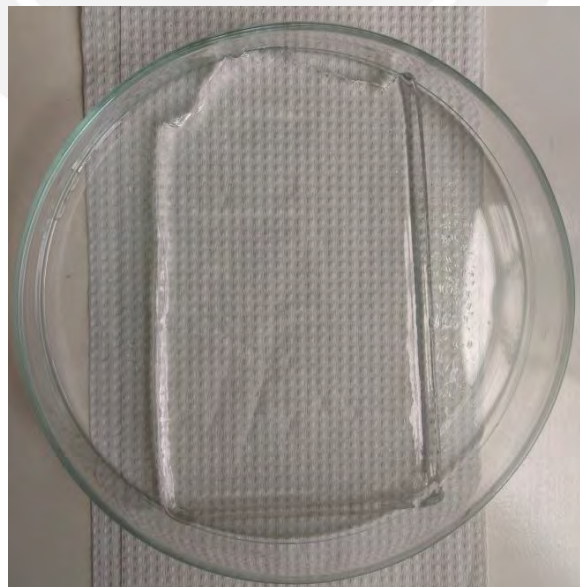
Fotografías de los diferentes tipos de hidrogeles obtenidos



Hidrogeles de DMAA



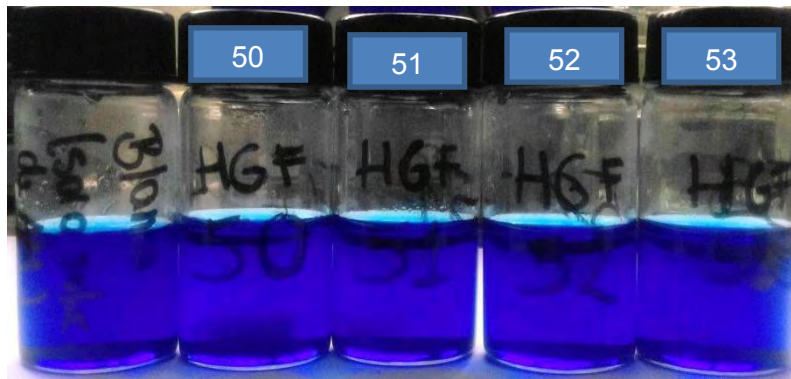
Hidrogel de DMAA-MK17



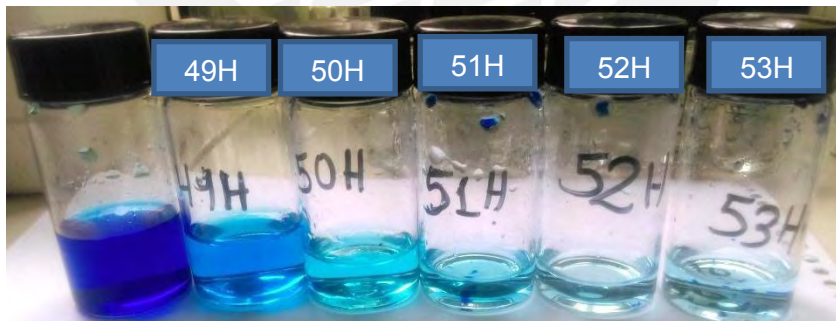
Hidrogel de DMAA-NIPAAm-MK17

Pruebas de adsorción de azul de metileno utilizando hidrogeles hidrolizados de DMAA-MK 17

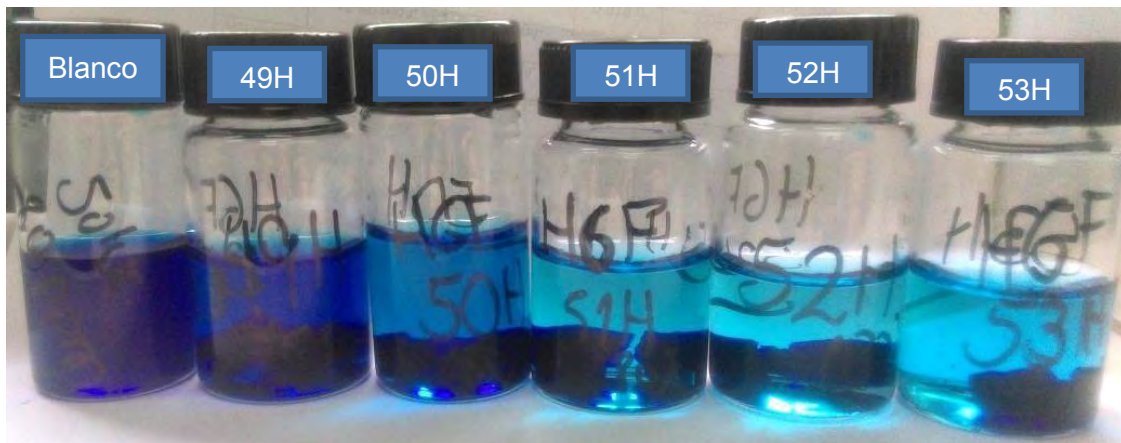
Las fotografías presentadas corresponden a las pruebas de sorción de colorante azul de metileno a 25 °C.



Prueba de adsorción con solución de colorante de concentración 50,40 mg/L (con hidrogeles no hidrolizados)



Prueba de adsorción con solución de colorante de concentración 50,40 mg/L con hidrogeles hidrolizados

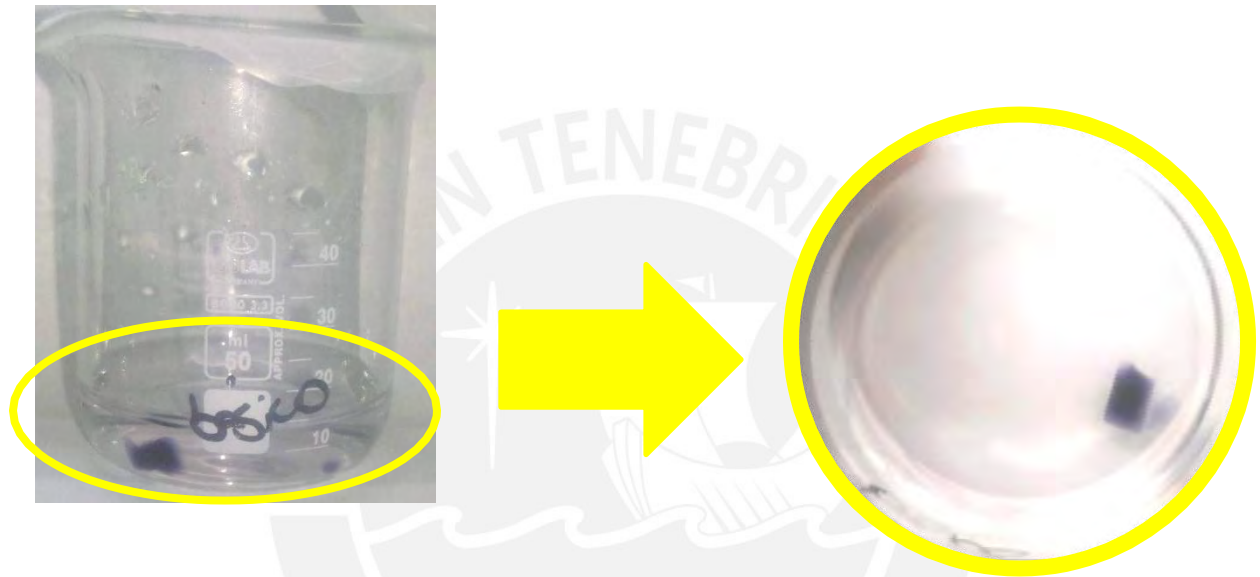


Prueba de adsorción con solución de colorante de
concentración 79,50 mg/L

Prueba de desorción

Las fotografías presentadas corresponden a las pruebas de desorción de colorante azul de metileno a 25 °C.

Desorción a pH básico:



Desorción a pH ácido:

