

## EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL GRADO DE HINCHAMIENTO DE GELES CON DIFERENTES DERIVADOS DE CELULOSA

N. L. Martínez Vázquez, M. I Rosales Loera, E. Ortiz Lucio, R.C. Antonio Cruz, M. Martínez Martínez, A. M. Mendoza Martínez, A. B. Morales Cepeda\*

\* División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero. J Rosas y J. Ureta s/n Col. Los mangos. Cd. Madero, Tamaulipas, 89440, México. [acepeda71@yahoo.com](mailto:acepeda71@yahoo.com)

### Introducción

Las aplicaciones de este tipo de materiales dependen de su máximo grado de hinchamiento y de las propiedades mecánicas que presentan. Dentro de las propiedades que hacen útiles a los hidrogeles se encuentran su capacidad de absorción, cinética de hinchamiento, su permeabilidad para disolver solutos, propiedades superficiales por ejemplo, adhesividad, características mecánicas y propiedades ópticas. La propiedad más importante de los hidrogeles es el grado de hinchamiento que éstos presentan ya que las otras propiedades están directamente influenciadas por ésta. Para determinar la naturaleza de difusión del agua hacia el interior del gel se utilizó la siguiente ecuación:

$$\ln(W_t / W_{\max}) = \ln k + n \ln t \quad \text{Ec. 2}$$

En esta ecuación  $W_t$  y  $W_{\max}$  representan las cantidades de agua absorbida por el gel en el tiempo  $t$  y en el equilibrio,  $k$  es una constante característica del sistema y  $n$ , es el exponente difusional, que tiene en cuenta el modo de transporte del agua. Un valor de  $n = 0.50$  indica un mecanismo de difusión fickiana, mientras que si se cumple que  $0.50 < n < 1$  indica que la difusión es de tipo no fickiana o anómala. En el caso especial en que  $n = 1$ , el mecanismo de transporte es conocido con el nombre de tipo II. Esta ecuación se aplica a los estados iniciales del hinchamiento (cuando el espesor del dispositivo no varía) observándose linealidad cuando se relaciona el  $\ln(W_t/W_{\max})$  en función de  $\ln t$  hasta valores de la fracción de hinchamiento menores de 0.60 (S. Woerly y col., 1996.)

Para el segundo orden cinético, el recíproco del average de hinchamiento ( $t/W$ ) está relacionado con el tiempo de tratamiento según la siguiente ecuación lineal (H. Schott, 1992):

$$\frac{t}{W_t} = A + Bt \quad \text{Ec.3}$$

En esta ecuación, A y B son dos coeficientes con sentido físico, quienes se interpretan de la siguiente manera:

Para tiempos grandes de tratamiento  $Bt \gg A$  y la pendiente B será el recíproco del hinchamiento en el equilibrio ( $B = 1/W_{\max}$ ).

Por el contrario a tiempos muy cortos de tratamientos  $A \gg Bt$  se puede despreciar  $Bt$  y en este caso A se iguala al inverso de la velocidad inicial de hinchamiento:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{dW}{dt} \right) = \frac{1}{A} \quad \text{Ec. 4}$$

Por lo tanto, la ordenada en el origen (A) representa el inverso del hinchamiento inicial. Uno de los parámetros que afecta el grado de hinchamiento es la temperatura, por lo cual el objetivo del proyecto es evaluar el grado de hinchamiento del gel constituido de metilcelulosa (derivado celulósico) y poliácridamida. Las temperaturas elegidas para la evaluación son 20, 30 y 40 °C.

## Sección Experimental

**Reactivos:** acrilamida ( $C_3H_6NO$ ) marca Aldrich 97 %, metilcelulosa ( $C_{14}O_{10}H_{30}$ ) marca Aldrich,  $M_w = 40000$ , glutaraldehído ( $C_5H_8O_2$ ) marca Merck-Schuchardt al 25 % wt en agua, N, N'-metilenbisacrilamida ( $H_2C=CHCONH_2)_2CH_2$  marca Aldrich en polvo, Acetato de celulosa marca Sigma Aldrich  $M_n = 50000$  (AC), alcohol polivinílico marca J.T. Baker, 99% hidrolizado (PVA), ácido clorhídrico (HCl) marca Productos Químicos de Monterrey, persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) en forma de cristales blancos marca Fischer-Chemical y agua bidestilada ( $H_2O$ ).

**Síntesis de Acetato de Celulosa y Alcohol Polivinílico:** La síntesis se desarrolló de acuerdo a Morales, E. (2004), en un reactor de vidrio tipo batch de 250 mL se colocó el poli (alcohol vinílico) y el derivado celulósico de acuerdo a las relaciones utilizadas en la Posteriormente se agregó el agua para una mezcla al 5% peso. La mezcla se agita durante 1 hora a temperatura constante de 80°C. Transcurrido este tiempo, se inyecta la solución de entrecruzante y catalizador a las relaciones correspondientes (Tabla 1). La mezcla se deja reaccionar durante 30 minutos. Después de este tiempo se coloca la mezcla en un molde. Se solidifica a temperatura constante de 40°C por 48 horas (tiempo de curado).

**Síntesis del gel Metilcelulosa y poliacrilamida :** Las películas de PAAm/MC fueron elaboradas utilizando el procedimiento de Thiel y Maurer (2000), Park y col. (2000), Escobar y col. (2003); realizando algunas modificaciones que se consideraron adecuadas. Los geles se sintetizaron en una solución polimérica al 5% en peso de AAm y MC, a la temperatura de 80° C con agitación constante. Se variaron las relaciones en peso de AAm y MC (20/80 y 10/90). Empleando como iniciador persulfato de potasio, y entrecruzantes glutaraldehído (GA) en medio ácido  $2.5 \times 10^{-6}$  mol/ml y NNMB.

Tabla 2. Composición de los geles de sintetizados. DC = derivado de celulosa

Id.	% de DC	% de polímero	iniciador	entrecruzante
AC/PVA1	10	90	$7.3 \times 10^{-3}$ M	$6.3 \times 10^{-3}$ M
AC/PVA2	12.5	87.5	$7.3 \times 10^{-3}$ M	$6.3 \times 10^{-3}$ M
MC/PAAm 1	80	20	0.5 wt%	1.0 wt%
MC/PAAm2	90	10	1.0 wt%	0.5 wt%
MC/PAAm3	80	20	1.0 wt%	1.0 wt%

**Caracterización:** Los geles de derivados celulósicos fueron analizados por Espectrofotometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) se realizaron utilizando un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum One empleando la técnica de pastilla con KBr y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) el cual se realizó en un equipo TA Instruments modelo 2010 y cuyo rango de calentamiento fue de 0 a 200 °C con una rampa de 5 °C/min.

**Estudio de hinchamiento:** Las pruebas de hinchamiento se realizaron a tres temperaturas controladas: 20, 30 y 40°C y a tres diferentes pH. El peso del gel fue pesado ( $W_D$ ) y con una área constante de  $1.3 \text{ cm}^2$ . La temperatura adecuada sobre el máximo grado de hinchamiento se establece de acuerdo a la retención máxima de agua (Park y col. 2000) y la determinación del agua absorbida por el gel ( $W_C$ ) se llevará a cabo de la siguiente manera:

$$W_C = \frac{W_S - W_D}{W_D} \quad \text{Ec. 1}$$

$W_C$  es el gramo de agua absorbida en película

$W_S$  es el peso de la película después del hinchamiento

$W_D$  es el peso de la película seca

## Resultados y Discusión:

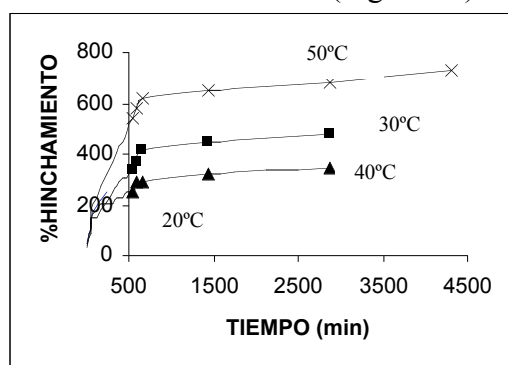
Síntesis de gel Acetato de Celulosa y alcohol polivinílico. Esta se realizó como lo propuesto por Morales, E. (2004), debido a la baja solubilidad del acetato de celulosa en agua, esta se realizó en

mezcla de de solventes acetona/agua dependiendo del gel a sintetizar es la relación utilizada de esta. La película del gel sintetizado utilizando la mezcla de solventes fue homogénea y flexible.

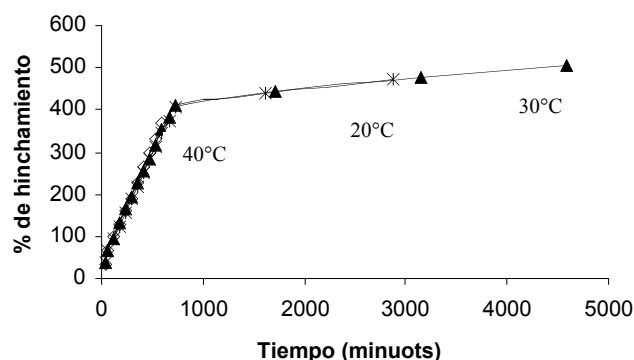
*Estudio de hinchamiento de los geles:* La cinética de hinchamiento para los geles del derivado de celulosa se determinó a las temperaturas de 20, 30, 40 y 50°C a tres pH, ácido, básico y neutro.

La figura 1a muestran el % de hinchamiento para los geles de AC/PVA1 con el tiempo a diferentes temperaturas con un pH ácido. Estos geles presentan mayor hinchamiento a temperaturas mayores de 30°C y con un pH ácido hasta 730 %peso a un tiempo de 4320 minutos.

En los geles de metilcelulosa/poliacrilamida la absorción del agua se presenta en las primeras 24 horas, y posteriormente el incremento es más lento, presenta un comportamiento similar al reportado por Guzmán y col. 2004, Alonso y col. 2004, Chan y col. 2000. El porcentaje de hinchamiento se incrementa al disminuir la temperatura de 40°C a 30°C en un medio neutro favorece el hinchamiento (Figura 1b) en un orden de 140 % peso.



a



b

Figura 1 Efecto del hinchamiento con respecto a la temperatura y diferente medio de solución: a) AC/PVA1 y b) MC/PAAm3\_neutro.

*Estudio cinético de hinchamiento:* De acuerdo a bibliografía, existen dos modelos cinéticos para el hinchamiento en geles.

En la Tabla 2 se resumen los valores de  $n$  y  $K$  para los modelos cinéticos de primer y segundo orden para los geles de AC/PVA con relación 10/90 en medio ácido a diferentes temperaturas. El modelo de Schott (segundo orden) se ajusta a los datos de hinchamiento para estos geles, se tiene un coeficiente de correlación de 0.98 y es lineal.

**Tabla 2.** Valores de  $n$  y  $K$  para los diferentes modelos cinéticos de Fick y Schott para los geles de AC/PVA1 medio ácido.

Temperatura °C	MODELO DE FICK			MODELO DE SCHOTT		
	$n$	$k$	Coefficiente de correlación	$n$	$k$	Coefficiente de correlación
20	0.3420	0.1569	0.9737	0.003076	0.263819	0.982482
30	0.1445	0.2247	0.8467	0.002233	1.088484	0.978731
40	0.1358	0.2837	0.8173	0.003471	1.347432	0.978444
50	0.3161	0.0817	0.9334	0.001315	0.394556	0.995854

Para el modelo de Fick (Tabla 3), a diferentes composiciones y temperaturas, se observa un comportamiento anómalo la mayoría de los geles y un mecanismo de transporte tipo II. Mientras que el modelo cinético de orden II (Schott) a partir de 40°C este modelo no se ajusta.

**Tabla 3.** Valores de  $n$  y  $K$  para los diferentes modelos cinéticos de Fick y Schott para los geles de MC/PAAm medio neutro

Temperatura °C	muestra	MODELO DE FICK			MODELO DE SCHOTT		
		$n$	$k$	Coefficiente de correlación	$n$	$k$	Coefficiente de correlación
20	MC/PAAM1	0.8980	0.0143	0.9414	0.0028	0.4364	0.9997
	MC/PAAM2	0.9720	0.0101	0.9490	0.0022	0.4028	0.9995
	MC/PAAM3	0.8182	0.0209	0.9363	0.0020	0.3783	0.9997
30	MC/PAAM1	0.9975	0.0090	0.9307	0.0026	0.6633	0.9989
	MC/PAAM2	1.0266	0.0078	0.9381	0.0027	0.7268	0.9989
	MC/PAAM3	1.0801	0.0061	0.9281	0.0019	0.4959	0.9991
40	MC/PAAM1	0.7863	0.0250	0.9734	-	-	-
	MC/PAAM2	0.7925	0.0241	0.9766	-	-	-
	MC/PAAM3	0.7578	0.0273	0.9956	-	-	-

**Espectroscopia por Infrarrojo:** En los análisis de caracterización FTIR los geles de AC/PVA se identifican los grupos funcionales característicos de los polímeros, en los  $3200\text{ cm}^{-1}$  se identifican los grupos OH, en los  $2900\text{ cm}^{-1}$  los  $\text{CH}_2$ , el grupo carbonilo en  $1650\text{ cm}^{-1}$ , en los  $1300\text{ cm}^{-1}$  el grupo  $\text{CH}_3$  y en los  $1080\text{ cm}^{-1}$  el enlace C-O-C, por lo cual se confirma que en el gel están presentes ambos polímeros. Después del hinchamiento las bandas características del IR gel de AC/PVA disminuyen en cuanto a su intensidad pero siguen estando presentes en el gel (Figura 3a y b).

En la figura 3 se presenta el gel de MC/PAAm después del hinchamiento a  $30^\circ\text{C}$  en pH neutro, se observa la vibración del estiramiento del grupo N-H en  $3404$ , se encuentra el estiramiento del CH de los grupos metilo en  $2919$ . En  $2833$  se tiene el grupo COH, A  $1660$  se observa la absorción del estiramiento del grupo carbonilo C=O. En  $1451$  se observa el estiramiento del grupo metilo, también se aprecia la flexión del OH en  $1417$ , se observa en  $1372$  la flexión del CH de los grupos metilos, en  $1317$  se tiene el estiramiento del CN. Los estiramientos del COC se aprecian en  $1195$  y  $1054$  se encuentra este pico más definido. En  $944$  se tiene un estiramiento del CN, en  $809$  y  $784$  se aprecian las oscilaciones del NH.

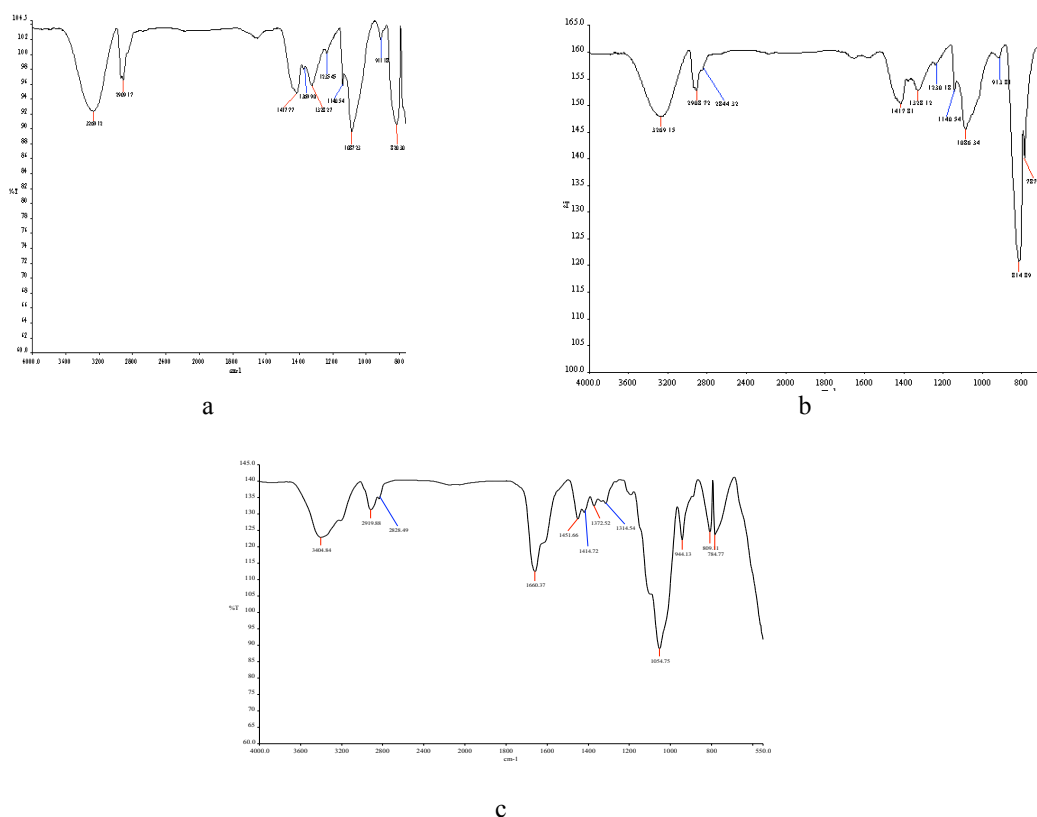


Figura 2. Espectro de infrarrojo del gel AC/PVA 10/90: a) antes del hinchamiento y b) después del hinchamiento con un medio ácido ( $\text{pH}=4$ ) y c) gel de MC/PAAm 20/80 con una relación de 1/1 % entrecruzante/iniciador a  $30^\circ\text{C}$  en un medio neutro ( $\text{pH}=7$ ).

### Conclusiones:

Al realizar la evaluación del hinchamiento a las diferentes temperaturas 20, 30, 40 y 50°C, la muestra que presentó mayor porcentaje de hinchamiento fue la AC/PVA con una relación de 10/90 a una temperatura de 50°C a todos los pH (ácido, básico y neutro) en un orden de 700 % peso.

En los análisis de caracterización FTIR se comprueba la presencia de los grupos funcionales OH, C=O, CH<sub>2</sub> y COC de los polímeros utilizados AC/PVA, con lo cual se confirma que en el gel se encuentran los dos polímeros. También se puede concluir que las muestras se comportan de acuerdo al Modelo de Schott, el cual es una cinética de difusión de segundo orden, ya que cumple con las especificaciones, líneas rectas y coeficientes de correlación altos a tiempos superiores.

Para los geles de MC/PAAm con relación 80/20 para ambos valores de entrecruzante e iniciador presentan un comportamiento similar, estos tienen una afinidad al medio neutro y a una temperatura de 30°C. Esto se comprueba con los modelos cinéticos de hinchamiento, donde el modelo que se ajusta a estos datos es el de primer orden (Schoot), teniendo un coeficiente de correlación de 0.99, con un comportamiento lineal.

### Agradecimientos:

A la Dirección General de Institutos Tecnológicos (DGIT) por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo con la clave UR612 y a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por todas las facilidades concedidas durante la elaboración de este trabajo. Así como a Cosnet por el apoyo otorgado a través de las becas de estudios 402004319MP y 102004088 PJ.

### Referencias:

1. H. Schott, J. Macromol. Sci., 1992, 81, 467.
2. J. L. Escobar, D. M. García, D. Zaldivar, E. Hernáez, I. Katime, Revista Iberoamericana de Polímeros, 2003, Vol. 4 (4), 1.
3. J. S. Park, J. W. Park, E. Ruckenstein; J. Appl Polym Sci. , 2000, Vol. 42, 4272.
4. J. Thiel, G. Maurer, Fluid Phase Equilibria. , 2000, 165, 225-260.
5. M. A. Guzmán González, M. Martínez Martínez, A. M. Mendoza Martínez, Y. Chávez Cinco, R. Antonio Cruz, J. Cruz Gómez en SPM , Chihuahua, México, 2004, CD.
6. M. L. Zurita Cisneros, J. L. Rivera Armenta en III encuentro de Investigadores, Tam. México, 2004, CD.
7. M. R. Chan Durán, G. Alonso Jiménez, J. L. Rivera Armenta, R. Antonio Cruz, A. M. Mendoza Martínez, M. Martínez Martínez, Y. Chávez Cinco en SPM, Chihuahua, México, 2004, CD.
8. S. Woerly, G. Plant, y col., Neurosci. Lett., 1996, 205, 197.
9. E. Morales Cepeda Tesis de Maestría DEPI. Instituto. Tecnológico de Cd. Madero, 2004