



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE UN HIDROGEL HÍBRIDO
IMPURIFICADO CON PARTÍCULAS DE CARBONO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

INGENIERO MECÁNICO

PRESENTA

HÉCTOR OMAR ESTRELLA MONROY

DIRECTOR DE TESIS: DR. FRANCISCO MANUEL SÁNCHEZ ARÉVALO



México D.F.

Junio 2015

Dedicatoria

Quiero dedicar esta tesis a las personas más importantes en mi vida, por ser mi ejemplo a seguir, por su apoyo incondicional y sin los cuales nada de esto hubiese podido pasar: a mi mamá Victoria Monroy García y a mi papá Héctor Estrella Rojo. Gracias por confiar en mí y por impulsarme a ser lo que actualmente soy; gracias también por su dedicación y sus sacrificios; este no es un logro para mí, es un triunfo para ustedes. Los quiero mucho.

A mis hermanas Brenda y Andrea por cuidar de mí y estar siempre conmigo cuando se necesitaba; por tantos momentos en los que reímos, lloramos y crecimos juntos. A Diego por mantener vivo al niño que hay dentro de mí, con todos tus juegos, risas y ocurrencias.

A mi pequeñín: te convertiste en el motor que necesitaba para madurar y me has ayudado a ser un hombre responsable y una mejor persona. Te quiero mucho.

Reconocimientos

Un agradecimiento especial al Dr. Francisco Manuel Sánchez Arévalo por ser el guía de este trabajo, por su confianza, apoyo y paciencia. Gracias por transmitirme sus conocimientos y por darme la oportunidad de desarrollar este proyecto.

A mis sinodales, Dr. Álvaro Ruíz Ayala, Ing. Raúl Escalante Rosas, M.I. Nelly Medina Molotla y M.C. Osvaldo Ruíz Cervantes por los comentarios y sugerencias a este trabajo.

Agradecimientos

A mi Patria, por haberme concedido el privilegio de ser mexicano.

A la Universidad Nacional Autónoma de México. Por brindarme la oportunidad de tener una educación de excelencia. Es un privilegio muy grande pertenecer a la UNAM.

A la Facultad de Ingeniería, UNAM. Por la formación otorgada y por hacer de mi una mejor persona, por el orgullo de pertenecer a ella.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales. Por brindarme el espacio y las herramientas para desarrollar este proyecto.

Al Dr. Francisco Sánchez Arévalo por sus consejos, por estar al pendiente del desarrollo de esta tesis, por abrirme las puertas de su laboratorio e impulsarme a lograr este objetivo. Muchas gracias.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por su valiosa ayuda al asesorarme e instruirme en el uso del espectrofotómetro UV-VIS para realizar las pruebas de adsorción, que le dieron un gran peso a este trabajo.

A mis sinodales. Por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

A la DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado a través del proyecto PAPIIT-IT00215 con el cual se financió la síntesis de los materiales estudiados en la presente tesis.

A los técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) que participaron con la operación de equipo para el análisis y caracterización de las muestras: a la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino por los estudios de análisis térmico, a la M. en C. Adriana Tejada Cruz por los estudios de rayos X, al Ing. Carlos Flores Morales por el análisis de los materiales mediante la microscopía de fuerza atómica y finalmente al Quím. Miguel Ángel Canseco por los estudios de FTIR.

A mi familia. Por todo el apoyo a lo largo de estos veinte años.

A mis hermanos: Billy, Joseph y Quique por siempre hacer más amena la vida.

A la M. en C. Marisol Garnica Palafox por todo su apoyo, su amistad, sus consejos, su tiempo, por los buenos momentos, las atenciones y por la asesoría brindada. ¡Muchas gracias!

A todos mis amigos y compañeros de la facultad. Gracias por todos los momentos que compartimos. Especialmente a Adrián, Barreto, Carlos, Fer, John, Omar y a todas y cada una de las *reses*.

A mis amigos del IIM: Alex, Fer y Josué.

A mi. Por hacer que todo esto hubiese valido la pena.

Resumen

En este trabajo de tesis se describe la síntesis y la caracterización de cuatro grupos de hidrogeles híbridos en forma de membrana delgada, hechos a base de quitosano (Q) y polialcohol vinílico (PVA). Dos grupos de hidrogeles fueron entrecruzados químicamente con genipin (GEN) y a dos se les incorporaron nanopartículas de carbono multicapa (MWNT), de modo que los materiales estudiados tienen las siguientes denominaciones: Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT. Los hidrogeles desarrollados presentan una alternativa para la captura de colorantes en aguas residuales.

En esta tesis se demostró que los hidrogeles híbridos entrecruzados e impurificados con nanotubos de carbono son capaces de atrapar colorantes orgánicos disueltos en agua. Se logró establecer la correlación entre la estructura de los hidrogeles, comportamiento mecánico y capacidad de adsorción mediante técnicas de caracterización como FTIR, DRX, TGA, DSC, AFM, pruebas de tracción uniaxial y de adsorción (UV-VIS). Los hidrogeles presentaron un módulo elástico de 0.25 ± 0.17 MPa, 0.67 ± 0.15 MPa, 2.18 ± 0.35 MPa y 1.6 ± 0.41 MPa para las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT respectivamente.

Los resultados de adsorción demostraron que la membrana que mejor funciona para esta aplicación es la mezcla Q/PVA/GEN/MWNT donde se registró un porcentaje máximo de adsorción de 92.71 % para el colorante anaranjado de metilo y de 87.89 % el colorante azul ácido 113.

Finalmente, después de los experimentos de adsorción mediante, se realizaron mediciones de espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en donde se encontraron cambios químicos en el hidrogel asociados a la captura de los colorantes; principalmente, se observó un incremento en la absorbancia entre 1200 y 1800 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los anillos de benceno y naftaleno de los colorantes atrapados en las membranas de hidrogel.

Introducción

El uso del agua como receptor de desechos acarrea una disminución de la disponibilidad del recurso en términos de calidad y amenaza otros posibles usos del agua debido a la contaminación. La industria textil es una de las más importantes de nuestro país. Sin embargo, es una de las industrias con mayor consumo de agua y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Entre estos contaminantes se destacan los colorantes. Estos compuestos se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales [1].

En estos términos, el vertido de colorantes a las aguas residuales es uno de los grandes problemas de contaminación ya que muchos de los colorantes usados actualmente son sintéticos, tóxicos y no biodegradables, además dotan de color a las aguas. Por este motivo, el tratamiento de aguas contaminadas por colorantes provenientes de la industria representa un doble reto: por un lado la destrucción del colorante (en la mayoría de los casos es considerado un contaminante tóxico y cancerígeno) y por el otro la eliminación de la coloración que aporta el colorante a las aguas e impide el desarrollo normal de la vida en las mismas.

Es importante mencionar que las industrias generadoras de estas descargas, en la mayoría de los casos no les proporcionan tratamiento alguno debido a los altos costos en el uso de productos químicos en los sistemas de depuración convencionales, o por que no cuentan con sistemas adecuados de reducción de colorantes [2].

Existen métodos que se utilizan en el tratamiento de aguas residuales con colorantes que pueden aplicarse de manera eficiente y se encuentran disponibles comercialmente. Algunas tecnologías son altamente específicas y con costos elevados, por lo que no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven totalmente el problema de la decoloración [3, 4]. Algunos de los métodos efectivos que se han usado para remover colorantes son la adsorción, transformación química, incineración, ozonación y fotocatalisis, aunque éstas tecnologías resultan ser costosas [5].

Para atacar el problema de la contaminación del agua, en el campo de la ingeniería y los materiales se ha propuesto el uso del método de filtración con membranas poliméricas, principalmente de polisacáridos, que son materias primas muy abundantes y de origen natural, además de ser hidrófilos y modificables. También tienen propiedades biológicas y químicas, tales como las capacidades de no toxicidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad, polifuncionalidad, alta reactividad química y de adsorción [6].

Recientemente, un nuevo grupo de materiales poliméricos llamados hidrogeles han sido estudiados como membranas para retirar algunos contaminantes presentes en las aguas residuales como los metales pesados o los colorantes industriales [7]. Los hidrogeles son redes de cadenas de polímero que están covalentemente o físicamente conectados en red cuya disposición forma una malla utilizando un agente de reticulación [8]. Los hidrogeles son materiales cuya característica principal es el poder albergar agua dentro de la red polimérica que los conforma.

Una desventaja que presentan los hidrogeles sintetizados con materiales naturales es que poseen bajas propiedades mecánicas, por lo que se busca reforzar la estructura de los mismos, mediante el entrecruzamiento con materiales sintéticos o con la adición de nanopartículas que mejoren sus propiedades. En los últimos años, los nanotubos de carbono se han considerado como un agente de refuerzo ideal para matrices poliméricas debido a su estructura única y notables propiedades [9]. El quitosano (Q) y el poli(alcohol vinílico) (PVA) son dos polímeros ampliamente estudiados que se han usado por separado o como una mezcla polimérica en diversas aplicaciones biomédicas [10], sin embargo aunque el Q proporciona excelente biocompatibilidad, es biodegradable y tiene propiedades antimicrobianas es un material frágil. Para mejorar las propiedades mecánicas del Q, se ha buscado mezclarlo con otros polímeros entre los cuales destaca el PVA.

A pesar de que muchos autores han estudiado la mezcla Q/PVA, pocos trabajos se han realizado en donde se aplique este material en el tratamiento de las aguas residuales con colorantes. En este trabajo se pretende buscar una solución al problema de la contaminación del agua al sintetizar y utilizar un hidrogel híbrido a base de quitosano (Q) y poli(alcohol vinílico) (PVA) para la adsorción de colorantes.

A fin de encontrar el hidrogel de Q/PVA con las mejores propiedades mecánicas y los mejores resultados de adsorción, se estudiaron cuatro mezclas de este hidrogel: la mezcla Q/PVA sin ninguna modificación, una mezcla reforzada con nanotubos de carbono de pared multicapa (MWNT por sus siglas en inglés) Q/PVA/MWNT, una mezcla entrecruzada químicamente con Genipin (Gen) Q/PVA/GEN y una mezcla entrecruzada y reforzada con nanotubos de carbono Q/PVA/GEN/MWNT.

En el capítulo uno de esta tesis, se incluyen algunos métodos que se utilizan para tratar las aguas residuales, además se describen los materiales con los que se sintetizaron los hidrogeles; en el capítulo dos se encuentra la metodología empleada para sintetizar, caracterizar (química, térmica y mecánicamente) y probar la eficiencia en la adsorción de los hidrogeles antes mencionados. En el capítulo tres se encuentran los resultados obtenidos de la caracterización del material y de las pruebas de adsorción; finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo.

Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de tesis consistió en realizar la caracterización mecánica y estructural de hidrogeles híbridos hechos a base de quitosano (Q) y poli(alcohol vinílico) (PVA), entrecruzados químicamente con genipin (GEN) e impurificados con nanopartículas de carbono (MWNT). Además de estudiar el efecto del entrecruzante y las nanopartículas de carbono sobre la estabilidad mecánica y la capacidad de adsorción de las matrices poliméricas de Q/PVA.

Objetivos particulares

- Obtener hidrogeles híbridos en forma de membrana delgada basados en: Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT a través del método de evaporación de los disolventes.
- Caracterizar las membranas sintetizadas por métodos espectroscópicos (DRX y FTIR), térmicos (DSC y TGA) y mecánicos (pruebas de tracción uniaxial).
- Evaluar la cinética de absorción de las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT mediante pruebas de hinchamiento.
- Evaluar la efectividad en el atrapamiento de colorantes de las aguas residuales mediante la técnica UV-VIS.

Índice general

1. Antecedentes	1
1.1. Contaminación del agua	1
1.2. Indicadores principales de la calidad del agua	3
1.3. Principales agentes contaminantes del agua	4
1.4. Contaminación del agua por colorantes industriales	5
1.5. Métodos de decoloración de efluentes industriales	6
1.5.1. Métodos físicos	7
1.5.2. Métodos químicos	7
1.6. Hidrogeles	9
1.7. Estructura del hidrogel	10
1.8. Agua en el hidrogel	12
1.9. Clasificación de los hidrogeles	13
1.9.1. Clasificación basada en la fuente	13
1.9.2. Clasificación según la composición polimérica	13
1.9.3. Clasificación basada en el tipo de entrecruzamiento	14
1.10. Características de un hidrogel	14
1.11. Quitosano (Q)	15
1.12. Polialcohol vinílico (PVA)	16
1.13. Genipin (GEN)	17
1.14. Nanotubos de carbono	18
1.14.1. Clasificación de los nanotubos de carbono	19
1.15. Hidrogeles PVA y quitosano	21
1.16. Aplicaciones recientes de los hidrogeles	22
1.16.1. Ingeniería del Agua	22

1.16.2. Captura de metales de las aguas residuales	23
1.16.3. Decoloración de efluentes de las plantas textiles	25
1.17. Estado del arte	26
1.17.1. Membranas de hidrogel para la adsorción de colorantes	26
1.18. Objetivo general	28
1.18.1. Objetivos particulares	28
2. Metodología y técnicas experimentales	29
2.1. Síntesis de los hidrogeles	29
2.1.1. Disolución de quitosano (2.5 % p/v)	30
2.1.2. Disolución de PVA (10 % p/v)	30
2.1.3. Mezcla Q/PVA/MWNT y entrecruzamiento químico	30
2.2. Pruebas de hinchamiento	31
2.3. Caracterización fisicoquímica	32
2.3.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	32
2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	34
2.4. Caracterización térmica	35
2.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
2.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	36
2.5. Caracterización mecánica	36
2.5.1. Preparación de las muestras para el ensayo de tracción uniaxial	39
2.5.2. Pruebas de tensión uniaxial	40
2.6. Ángulo de contacto	40
2.7. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	44
2.8. Experimentos de adsorción	46
2.8.1. Colorantes	46
2.8.2. Espectroscopía UV-VIS	46
2.8.3. Preparación de las muestras	47
2.8.4. Pruebas de adsorción	49
3. Resultados y discusión	51
3.1. Síntesis de los hidrogeles y entrecruzamiento	51
3.2. Pruebas de hinchamiento	52

3.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	55
3.4. Difracción de rayos X (DRX)	57
3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	59
3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	60
3.7. Caracterización mecánica	64
3.8. Ángulo de contacto	67
3.9. Análisis AFM	69
3.10. Mediciones de adsorción	69
3.10.1. Q/PVA	74
3.10.2. Q/PVA/MWNT	75
3.10.3. Q/PVA/GEN	80
3.10.4. Q/PVA/GEN/MWNT	84
4. Conclusiones	91

Índice de figuras

1.1. Aguas Industriales. Río Santiago, Jal. México. [11].	6
1.2. Estructura del hidrogel [10].	11
1.3. Estructura química de la unidad repetida de A) la quitina y B) el quitosano[12].	15
1.4. Fórmula estructural del PVA: A) parcialmente hidrolizado y B) totalmente hidrolizado [13].	16
1.5. Estructura del genipin [14].	18
1.6. Nanotubos de carbono [15].	20
2.1. Pruebas de hinchamiento.	33
2.2. Equipo DSC Q100 de TA Instruments [16].	36
2.3. Equipo Q5000 IR de TA Instruments [16].	37
2.4. Estas curvas representan la respuesta de esfuerzo-deformación en un ensayo tracción uniaxial. (a) representa la respuesta de un material isótropo Hookeano lineal, (b) muestra un comportamiento típico de los elastómeros, en la que se hace hincapié en que no se puede describir como una función lineal.	38
2.5. Preparación de las muestras para el ensayo de tracción uniaxial. A la izquierda se observa el suaje utilizado para cortar las muestras y a la derecha hay un esquema de la probeta con sus dimensiones.	39
2.6. Montaje de las probetas de hidrogel.	41
2.7. Ángulos de contacto formados por gotas sésiles, en una superficie sólida[17].	42
2.8. Medición del ángulo de contacto.	43
2.9. Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica [18].	45
2.10. Microscopio de Fuerza Atómica.	46
2.11. Estructura de un espectrofotómetro. λ_i es la longitud incidente y λ_T es la longitud transmitida [19].	47
2.12. Espectrofotómetro Shimadzu UV-1800.	48

2.13. Suaje utilizado para cortar las probetas de hidrogel.	48
2.14. Membranas de hidrogel inmersas en los tintes Azul ácido 113 (izquierda) y Anaranjado de metilo (derecha) durante las pruebas de adsorción.	50
3.1. Membranas de hidrogel físicamente reticuladas.	52
3.2. Membranas de hidrogel químicamente reticuladas.	53
3.3. Comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles de Q/PVA (negro), Q/PVA/MWNT (rojo), Q/PVA/GEN (verde) y Q/PVA/GEN/MWNT (azul).	53
3.4. Detalle de la cinética de absorción de las muestras de hidrogel durante las primeras dos horas de hinchamiento.	54
3.5. Espectros de FTIR de las mezclas poliméricas: Q/PVA (negro), Q/PVA/MWNT (rojo), Q/PVA/GEN (verde) y Q/PVA/GEN/MWNT (azul).	56
3.6. Difractogramas de las membranas Q/PVA (negro), Q/PVA/MWNT (rojo), Q/PVA/GEN (verde) y Q/PVA/GEN/MWNT (azul).	57
3.7. Análisis DSC de las membranas de hidrogel. En negro se encuentra el termograma de Q/PVA, en verde el de Q/PVA/GEN, en rojo el de Q/PVA/MWNT y en azul se encuentra el Q/PVA/GEN/MWNT.	61
3.8. Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a la temperatura de las membranas de hidrogel. De color negro se encuentra la curva del Q/PVA, en rojo la de Q/PVA/MWNT, en verde la de Q/PVA/GEN y en azul se encuentra el Q/PVA/GEN/MWNT.	63
3.9. Curvas de esfuerzo como función de la razón de elongación de los hidrogeles de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA,GEN y Q/PVA/GEN/MWNT. Todas las muestras presentan un comportamiento no lineal, en distintos grados.	65
3.10. Ángulos de contacto de los materiales estudiados.	68
3.11. Morfología de los hidrogeles en AFM donde: A) Q/PVA, B) Q/PVA/MWNT, C) Q/PVA/GEN y D) Q/PVA/GEN/MWNT.	70
3.12. Morfología de los hidrogeles en 3D AFM donde: A) Q/PVA, B) Q/PVA/MWNT, C) Q/PVA/GEN y D) Q/PVA/GEN/MWNT.	71
3.13. Espectro visible de los colorantes: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido. Ambos disueltos en agua con una concentración 10^{-5} M.	71
3.14. Muestras control: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	72
3.15. FTIR y moléculas de los colorantes en polvo: (A) Azul ácido 113 y (B) Anaranjado de metilo.	73
3.16. Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA hidratadas en agua, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	74

3.17. Membranas de Q/PVA hidratadas en agua inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.	75
3.18. Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA hidratadas en PBS, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	76
3.19. Membranas de Q/PVA hidratadas en PBS inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.	76
3.20. FTIR de las probetas de Q/PVA. En color negro están los espectros de la mezcla polimérica control y en color se encuentran los espectros de las probetas usadas en las pruebas de adsorción, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	77
3.21. Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/MWNT hidratadas en agua, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	78
3.22. Membranas de Q/PVA/MWNT (hidratadas en agua) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.	78
3.23. Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/MWNT hidratadas en PBS, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	79
3.24. Membranas de Q/PVA/MWNT (hidratadas en PBS) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.	80
3.25. FTIR de las probetas de Q/PVA/MWNT. En color negro están los espectros de la mezcla polimérica original y en color se encuentran los espectros de las probetas usadas en las pruebas de adsorción, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	81
3.26. Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/GEN hidratadas en agua, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	81
3.27. Membranas de Q/PVA/GEN (hidratadas en agua) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.	82
3.28. Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/GEN hidratadas en PBS, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	83
3.29. Membranas de Q/PVA/GEN (hidratadas en PBS) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.	83
3.30. FTIR de las probetas de Q/PVA/GEN. En color negro están los espectros de la mezcla polimérica original y en color se encuentran los espectros de las probetas usadas en las pruebas de adsorción, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	84
3.31. Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/GEN/MWNT hidratadas en agua, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.	85
3.32. Membranas de Q/PVA/GEN/MWNT (hidratadas en agua) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.	86

- 3.33. Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/GEN/MWNT hidratadas en PBS, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113. . . . 87
- 3.34. Membranas de Q/PVA/GEN/MWNT (hidratadas en PBS) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción. 87
- 3.35. FTIR de las probetas de Q/PVA/GEN/MWNT. En color negro están los espectros de la mezcla polimérica original y en color se encuentran los espectros de las probetas usadas en las pruebas de adsorción, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113. 88
- 3.36. Porcentajes de atrapamiento de los hidrogeles hidratados en agua en función del tiempo, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113. De color negro se encuentra la curva del Q/PVA, en rojo la de Q/PVA/MWNT, en verde la de Q/PVA/GEN y en azul se encuentra el Q/PVA/GEN/MWNT. 90
- 3.37. Porcentajes de atrapamiento de los hidrogeles hidratados en PBS en función del tiempo, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113. De color negro se encuentra la curva del Q/PVA, en rojo la de Q/PVA/MWNT, en verde la de Q/PVA/GEN y en azul se encuentra el Q/PVA/GEN/MWNT. 90

Índice de tablas

2.1. Hidrogeles estudiados.	30
2.2. Parámetros de las probetas de hidrogel en las pruebas de adsorción.	50
3.1. Resumen de los resultados obtenidos del análisis de DRX para las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT .	59
3.2. Resumen de los resultados obtenidos del análisis de DSC para las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT .	61
3.3. Propiedades mecánicas de las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT. Donde <i>Ogden</i> es el modelo utilizado para materiales no lineales, G es el módulo de corte y E es el módulo elástico.	66
3.4. Ángulo de contacto de las membranas de hidrogel: Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT	67
3.5. Longitudes de onda para los diferentes colorantes utilizados.	69
3.6. Porcentaje de atrapamiento de los hidrogeles estudiados.	89

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Contaminación del agua

Más de 1000 millones de personas en el mundo sufrirán en el futuro la escasez de agua a causa de la contaminación, la superpoblación y el cambio climático, que afectan a las fuentes de este recurso esencial [20].

La contaminación hídrica se entiende como la acción de introducir algún material en el agua alterando su calidad y su composición química. Según la Organización Mundial de la Salud, el agua está contaminada “cuando su composición se haya modificado de modo que no reúna las condiciones necesarias para el uso que se le hubiera destinado en su estado natural”. El agua que procede de ríos, lagos y quebradas es objeto de una severa contaminación, muchas veces producto de las actividades del hombre [21].

El agua es un elemento esencial de la naturaleza que contribuye al bienestar general del hombre, de los animales y de las plantas. Es uno de los pocos elementos sin los cuales no podría mantenerse la vida en el planeta. Los ríos y los mares poseen una elevada capacidad de reciclarse a sí mismos. Las bacterias que habitan el agua descomponen los desechos orgánicos, que alimentan a peces y plantas. Gracias a su actividad estos seres vivos hacen que el oxígeno y el carbono retornen a la biosfera [20].

Existen varias fuentes de contaminación hídrica a causa de actividades domésticas, industriales o agrícolas. Ríos y canales son contaminados por los desechos del alcantarillado, residuos industriales, detergentes y pesticidas que se escurren en tierras agrícolas. A medida que crecen las poblaciones, se complican los ciclos ecológicos de las aguas. Los habitantes de zonas urbanas descargan sus residuos en ríos que en muchas ocasiones no son depurados y las industrias liberan sin control, sustancias que las bacterias son incapaces de eliminar.

Otro gran problema del agua es el mal uso que se le ha dado. Se utiliza agua potable para regar sembrados, para disfrute y recreación y para diversos usos domésticos e industriales. Se olvida muchas veces que este es un recurso no renovable y vital para el hombre y los seres vivos [20].

En nuestro país diariamente se producen miles de toneladas de desechos industriales; de los cuales un gran porcentaje tiene grave impacto en el medio ambiente. Algunos residuos contaminantes que desechan las industrias y que son muy peligrosos son aquellos que contienen: mercurio, plomo, arsénico, fenol, plata, cromo y plaguicidas; por mencionar algunos.

También es altamente contaminante la materia orgánica como restos de alimentos y animales, detergentes, pinturas, aceites, etc. Estos propician el desarrollo de algas, las cuales generan la proliferación de bacterias que van consumiendo el oxígeno que hay en el agua, matando toda forma de vida que pueda existir [22].

Ciento diez millones de mexicanos, a pesar de tener la infraestructura para recibir agua potable, necesitan potabilizar su agua a través de sistemas de purificación doméstica o comprarla a muy altos costos a empresas privadas; ya que las plantas purificadoras y las redes de conducción dispuestas por el gobierno o las cisternas y tinacos de almacenamiento individuales no funcionan adecuadamente y contaminan el vital líquido antes de llegar al consumidor final. Esta situación ha desencadenado que el derecho al agua se convierta en un negocio lucrativo.

A pesar de la situación crítica de disponibilidad del agua y millones de pesos invertidos por el gobierno para la promoción de una cultura de conservación, las redes de distribución de las ciudades carecen de una modernización y mantenimiento adecuados. Debido a lo anterior en algunas ciudades se presentan pérdidas de hasta 35 % del vital líquido a través de estos sistemas.

México se clasifica como un país predominantemente semiárido, acentuando la escasez del agua disponible para la mayoría de la población por la distribución de las fuentes naturales y las lluvias. El promedio anual de precipitación es menor a 500 mm en 52 % del territorio; mientras que es mayor a 2,000 mm anuales en el 7 % del territorio y sobrepasa los 3,200 mm al año sólo en estados como Veracruz, Tabasco y Chiapas [23].

El sistema que se utiliza para abastecer de agua al Valle de México genera más de dos mil millones de toneladas de bióxido de carbono al año, lo que aporta significativamente a acelerar el calentamiento global. Este gasto energético que se requiere se debe a que el vital líquido tiene que recorrer 170 kilómetros por el sistema Cutzamala en una elevación de 1,100 metros desde la Presa Colorines [23].

Al igual que en el Valle de México, los sistemas de distribución de agua de todo el país requieren ser constantemente monitoreados para detectar fugas y reparar las redes obsoletas. Aunado a estas acciones, se debe fomentar una cultura de ahorro del agua y crear infraestructura para aprovechar la lluvia.

El problema de abastecimiento del agua en la Ciudad de México ha incitado la explotación clandestina de pozos. Extraer agua del subsuelo ha ocasionado que la ciudad se esté hundiendo, hasta 30 centímetros al año [23].

En general, el problema de la contaminación del agua se podría atacar de tres formas:

- Disminuyendo la cantidad de agua residual y la concentración de contaminantes que contiene.

- Reduciendo los contaminantes que llevan las aguas antes de ser vertidas a los ríos, lagos y mares a través de un tratamiento que los retenga o elimine.
- Cuidando que los ríos, lagos y mares se mantengan libres de contaminantes para que puedan, de manera natural, procesar una buena parte de los desechos que son vertidos en ellos.

1.2. Indicadores principales de la calidad del agua

La calidad del agua radica principalmente en los materiales y sustancias que lleva disueltos o en suspensión y los organismos que ahí se encuentran. Esto significa que para determinar la calidad del agua necesitamos conocer algunas características que afectan su posible uso como, por ejemplo, el oxígeno que tiene disuelto, la cantidad de partículas suspendidas, la cantidad y tipo de sales disueltas, la presencia y concentración de compuestos tóxicos, las bacterias y otros tipos de microorganismos [24].

La manera de estimar la calidad del agua consiste en la definición de índices o de las medidas de ciertos parámetros físicos, químicos o biológicos en la situación real y en otra situación que se considere admisible o deseable y que viene definida por ciertos estándares o criterios [21].

Los parámetros físicos son: la transparencia, turbidez, color, olor, sabor, temperatura, conductividad eléctrica y pH.

- **Turbidez:** Es el “nublamiento” ocasionado por la presencia de material suspendido. Algunos materiales que dan al agua esta apariencia son: barro, arena, material orgánico finamente dividido, plancton y otros materiales inorgánicos [25].
- **Color:** Lo causa el material orgánico disuelto de vegetación en descomposición y cierta materia inorgánica en el agua [25].
- **Olor y Sabor:** Los compuestos químicos presentes en el agua pueden darle olores y sabores muy fuertes aunque estén en pequeñas concentraciones, algunos de estos compuestos son: fenoles, diversos hidrocarburos, cloro, materias orgánicas en descomposición o esencias liberadas por diferentes algas u hongos. Las sales o los minerales dan sabores salados o metálicos, en ocasiones sin ningún olor.
- **Temperatura:** El aumento de temperatura disminuye la solubilidad de gases (como el oxígeno) y aumenta, en general, la de las sales. También acelera la putrefacción [21].
- **Conductividad:** El agua pura tiene una conductividad eléctrica muy baja. El agua natural tiene iones en disolución y su conductividad es mayor y proporcional a la cantidad y características de esos electrólitos. Por esto se usan los valores de conductividad como índice aproximado de concentración de solutos.

Los parámetros químicos son los más importantes para definir la calidad del agua, existe una extensa lista de ellos siendo posible agruparles en:

- Sustancias presentes naturalmente y sustancias vertidas artificialmente. Como no hay un límite bien marcado entre unas y otras, ya que muchas pueden proceder de ambas fuentes (nitrógeno, fenoles, etc.), las estimaciones deben hacerse en función de diferencias de concentración y no de los valores absolutos.
- Sustancias y caracteres estables e inestables. Esta agrupación se usa cuando hay que decidir los análisis u observaciones a realizar en un laboratorio móvil o en laboratorio permanente.
- Sustancias presentes habitualmente en cantidades grandes y sustancias presentes en cantidades pequeñas. Las primeras deben ser analizadas con frecuencia y corresponden a los iones más importantes, el oxígeno disuelto, algunos contaminantes, como detergentes y los derivados del petróleo. Las segundas deben ser analizadas sólo en la investigación preliminar o en observaciones muy detalladas.

Los parámetros biológicos incluyen diversas especies microbiológicas patógenas al hombre así como virus y diversos invertebrados. Últimamente se utilizan los llamados “índices bióticos”, que se construyen en función de la presencia de ciertas especies (generalmente taxones¹) y se comportan como indicadores de los niveles de contaminación, así como de las variaciones de la estructura de la comunidad biótica ocasionadas por la alteración del medio acuático [21].

La selección de los parámetros se puede determinar en función de los usos del agua, siendo los más comunes el uso doméstico, industrial, riego, recreo y vida acuática, variando el número y tipo de parámetros ya que las exigencias de calidad son diferentes.

En México las especificaciones de contaminantes y de calidad se señalan en los “Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CCA-001-89” y la NOM-127-SSA1-1994 “Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”, los cuales presentan gran similitud con los principales lineamientos que en esta materia existen en diversos países tanto de América como de Europa.

1.3. Principales agentes contaminantes del agua

- Los agentes patógenos: algunas bacterias, virus y parásitos, provenientes de desechos orgánicos que entran en contacto con el agua.
- Los desechos que requieren oxígeno: algunos desperdicios como materia orgánica procedente de alimentos y aguas negras domésticas pueden ser descompuestos por bacterias que usan oxígeno para biodegradarlos. Cuando existen grandes poblaciones de estas bacterias pueden llegar a agotar el oxígeno del agua, matando toda la vida acuática.

¹Un taxón es un grupo de organismos emparentados, que en una clasificación dada han sido agrupados, asignándole al grupo un nombre en latín. Un taxón de una especie es un espécimen o ejemplar concreto.

- Las sustancias químicas inorgánicas como los ácidos y los compuestos de metales tóxicos envenenan el agua.
- Las sustancias químicas orgánicas como el petróleo, el plástico, los plaguicidas y los detergentes amenazan la vida en el agua.
- Los nutrientes vegetales pueden ocasionar el crecimiento excesivo de plantas acuáticas. Estas mueren y se descomponen agotando el oxígeno del agua y provocando la muerte de especies marinas.
- La mayor fuente de contaminación proviene de los sedimentos o materia suspendida que enturbian el agua. Ejemplos de estos son arena, arcilla o limos.
- El aumento de la temperatura disminuye la cantidad de oxígeno en el agua, vulnerando la supervivencia de los organismos acuáticos.

1.4. Contaminación del agua por colorantes industriales

Tintes químicos sintéticos se utilizan ampliamente para la industria textil, la impresión en papel, fotografía en color, cosmética, farmacéutica y la industria del cuero. Los tintes son de interés ambiental debido a que inducen potencialmente la formación de aminas aromáticas tóxicas. Más de 10,000 colorantes y pigmentos diferentes se utilizan industrialmente con una producción de 7×10^5 toneladas de estos colorantes en el mundo por año. Se estima que del 2% al 50% de estos colorantes se perdió en las aguas residuales, dependiendo de la clase de colorante usado. Dado que la mayoría de estos colorantes son contaminantes ambientales persistentes, no se eliminan de los efluentes industriales con los tratamientos de aguas residuales convencionales que las industrias tienden a utilizar [26]. Los colorantes pueden ser tóxicos y mutagénicos; si se descargan directamente al medio ambiente, no sólo lo contaminan sino que también recorren toda la cadena alimenticia, lo que lleva a la biomagnificación. A través de la legislación ambiental, se están aplicando controles más estrictos en cuanto a la necesidad de eliminar los tintes de efluentes industriales [3].

La contaminación ambiental con colorantes es un problema presente en México, desde épocas remotas. En 1835 en el estado de Puebla inició actividades la industria textil de “La Constancia Mexicana” que fue el pivote de la industrialización de la región y la primera en América Latina. Actualmente son pocas las industrias que se dedican a la elaboración de colorantes en nuestro país; sin embargo, hay gran número de empresas que los usan dentro de sus procesos industriales.

Considerando la estructura química o grupo cromóforo se pueden diferenciar entre 20 y 30 grupos de colorantes diferentes. Los colorantes azo, antraquinonas, ftalocianinas y triarilmetanos son cuantitativamente los grupos más importantes. El vasto conjunto de colorantes es clasificado en términos de su color, estructura y método de aplicación en el Índice de Color (o C.I. Colour Index por sus siglas en inglés), en el cual en su tercera edición lista cerca de 28,000 nombres comerciales, que representan aproximadamente 10,500 colorantes diferentes, 4,500 de los cuales son recientemente producidos [27].

En un proceso ineficiente de teñido grandes cantidades de colorante se pierden en las aguas residuales Fig. 1.1; esto afecta directamente al ambiente. La cantidad perdida depende de la clase de colorante y de su aplicación, esto puede variar entre 2% para colorantes básicos y 50% para colorantes azo reactivos. Los colorantes azo, son creados usando el proceso de diazotación; en este proceso, una amina aromática se disuelve en un ácido cerca de su punto de congelación y luego se mezcla con una solución de nitrito de sodio. Este método se caracteriza porque los productos tienen siempre un par de átomos de nitrógeno unidos por un enlace doble covalente (azo). De la totalidad de los pigmentos orgánicos sintéticos fabricados, el 60% pertenecen a la familia azo. Los colorantes azo son usados por un sinnúmero de industrias dentro de las que se encuentran la textil, la de alimentos, la farmacéutica, la papelera, la curtiduría, de cosméticos, la fotográfica, etc. [28]



Figura 1.1: Aguas Industriales. Río Santiago, Jal. México. [11].

Hoy en día las normas ambientales piden a estas industrias que traten sus aguas residuales antes de canalizarlas al drenaje. Para dichos tratamientos existen varios métodos que se mencionan en la siguiente sección.

1.5. Métodos de decoloración de efluentes industriales

Los métodos físicos y químicos, tales como la floculación, la electroquímica, la ozonización, blanqueo, filtración de membrana, la irradiación y la adsorción con carbón activado se utilizan comúnmente para el tratamiento de efluentes industriales. La mayoría de estos métodos son muy específicos, poco rentables y en ocasiones poco eficaces [3].

1.5.1. Métodos físicos

La adsorción es uno de los métodos físicos más comunes que se utilizan para la eliminación de tinte, es económicamente factible, pero está influenciado por un número de factores tales como el área de la superficie del sorbente, el tamaño de partícula, el pH y la temperatura.

El carbón activado es generalmente muy eficaz para colorantes catiónicos y colorantes ácidos y menos eficaz para colorantes dispersos, directos y reactivos. Sin embargo, el proceso de adsorción con carbón activado depende del tipo de carbón utilizado, la capacidad de regeneración y las características de las aguas residuales. El gel de sílice es otro adsorbente eficaz para eliminar colorantes, pero el uso comercial no es adecuado debido a reacciones secundarias tales como la unión con el aire y la contaminación con materia particulada [3].

Parte del material de origen natural como la turba, astillas de madera y los residuos agrícolas (pajas, virutas de madera, etc.) son adsorbentes económicos de gran potencial. La eliminación de color de hasta 90% se ha logrado mediante el uso de paja de trigo pretratada químicamente. La amplia disponibilidad de residuos agrícolas ofrece una alternativa económica al carbón activado para la eliminación de tinte de los efluentes industriales. A diferencia del carbón activado, no se requiere regeneración, cuando se utilizan residuos agrícolas y existe un mayor potencial para la fermentación de residuos de tinte adsorbido en productos útiles [29].

Con el método de filtración por membrana se puede concentrar y separar la mayoría de los tintes de forma continua desde el efluente. Este enfoque es típicamente adecuado para bajas concentraciones de colorante y de reciclaje de agua dentro de una planta. Aunque el sistema es generalmente resistente a la temperatura y al ataque microbiano, el alto costo, la eliminación de colorante concentrado y la posibilidad de obstrucción son serias desventajas de la tecnología de membrana [3].

Las membranas de hidrogel (que se describirán en la sección 1.6) pueden usarse para la remoción de colorantes debido a que se pueden sintetizar con materiales naturales y por lo tanto ser biodegradables; otro aspecto importante es que pueden ajustarse sus características a ciertas necesidades como una resistencia mecánica específica o ser el sustrato de materiales adsorbentes como los nanotubos de carbón que tienen afinidad por algunos contaminantes presentes en las aguas residuales como los metales; otra ventaja significativa de las membranas de hidrogel para la purificación de agua es su bajo costo de producción, lo que los convierte en buenos materiales para elaborar membranas y eliminar colorantes de las aguas residuales.

1.5.2. Métodos químicos

Debido a la simplicidad del proceso, la oxidación química es el método más comúnmente utilizado para la decoloración del tinte. La oxidación química implica la eliminación de colorante mediante la escisión del anillo aromático de la molécula de colorante. El reactivo de Fenton es una solución de peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro que se utiliza

para oxidar los contaminantes de aguas residuales. El reactivo de Fenton se puede utilizar para el tratamiento de colorantes solubles e insolubles; sin embargo, la floculación de los reactivos y el tinte residual propician la generación de lodo; el lodo contiene impurezas concentradas que aún requieren su eliminación. El rendimiento de este proceso depende también de la formación final de flóculos y su calidad de sedimentación [3].

El hipoclorito de sodio (NaOCl) es eficaz en la escisión del enlace azo². Sin embargo, no es adecuado para los colorantes dispersos. El aumento del uso de métodos químicos puede tener un impacto negativo en los cursos de agua, debido a la presencia de iones cloruro y la liberación de aminas aromáticas que son tanto tóxicas como cancerígenas. Un polímero cíclico de glicolurilo y formaldehído, cucurbituril muestra una buena capacidad de adsorción de varios tipos de colorantes textiles, pero el uso de este producto químico tiene un costo prohibitivo [30].

La coagulación con sulfato ferroso y cloruro férrico puede ser otro método factible para la eliminación de colorantes directos de las aguas residuales; sin embargo, los resultados no son alentadores cuando se trata de colorantes ácidos; además de su alto costo de eliminación, la producción de grandes volúmenes de lodos hacen poco efectivo este método [30].

Los métodos fotoquímicos se pueden utilizar para degradar moléculas orgánicas en CO₂ y H₂O en un sistema por lotes o continuo. La estructura del colorante, la intensidad de la radiación UV y el pH afectan la velocidad de eliminación de tinte. Las ventajas de este método incluyen la reducción de malos olores y que no se generan lodos en el proceso; sin embargo, dependiendo del sustrato inicial y el alcance del tratamiento, los subproductos tales como haluros, metales, ácidos inorgánicos y orgánicos y aldehídos se pueden producir durante el proceso fotoquímico [3].

La eliminación electroquímica de colorantes de las aguas residuales es un proceso relativamente nuevo. Este método exhibe una eliminación eficiente del color al degradar de manera efectiva y económica los tintes, sin utilizar productos químicos o la generación de subproductos tóxicos y la acumulación de lodo.

A pesar de la existencia de una gran variedad de métodos físicos y químicos para el tratamiento del agua residual con colorantes, no se ha resuelto el problema por completo. La mayoría de los métodos disponibles o son muy caros o no se adaptan a la amplia gama de colorantes a degradar; por lo tanto, no resuelven el problema de la decoloración de efluentes industriales. Esto ha dado lugar a la búsqueda de nuevos métodos alternativos que cubran las necesidades anteriormente expuestas. Una alternativa es la que ofrecen métodos como la adsorción microbiana-enzimática que es una combinación de métodos biológicos y físico-químicos.

Recientemente los polímeros adsorbentes han sido evaluados para enfrentar el problema de las aguas residuales; estos materiales también llamados hidrogeles generalmente se sintetizan de fuentes naturales y sostenibles. Esto los convierte en una buena alternativa amigable con el medio ambiente y son económicamente viables [7].

²Un enlace azo se compone de un par de átomos de nitrógeno unidos por un enlace covalente doble.

1.6. Hidrogeles

Los hidrogeles constituyen un grupo de materiales poliméricos, que son capaces de absorber agua, soluciones acuosas o fluidos fisiológicos. Estos materiales permanecen insolubles debido a su estructura de red, compuesta principalmente de macromoléculas hidrófilas reticuladas [31]. Estos materiales tienen propiedades hidrofílicas y normalmente no se disuelven debido a los entrecruzamientos que se pueden presentar como enlaces químicos, enredos temporales, o interacciones químicas débiles [32].

En la naturaleza los hidrogeles se hacen presentes en forma de redes poliméricas naturales; un ejemplo de ello es el colágeno. En nuestros días los hidrogeles también se pueden preparar sintéticamente [33]. Su capacidad de contener agua y sus propiedades químicas ajustables permiten que los hidrogeles se asemejen al tejido natural mas que cualquier otro tipo de biomaterial sintético.

Los investigadores, a través de los años, han definido a los hidrogeles de muchas maneras diferentes; como sistemas de dos componentes, donde uno de los componentes es un polímero hidrófilo e insoluble en agua (debido a la red tridimensional), y el segundo componente es el agua. Estos sistemas pueden hincharse con el agua hasta un estado de equilibrio y conservar su forma original [34].

Recientemente, los hidrogeles se han definido como una red tridimensional de dos o más cadenas de polímero y de agua. Esta última llena el espacio entre macromoléculas. Dependiendo de las propiedades del polímero (polímeros) utilizados, así como de la naturaleza y la densidad de las articulaciones de la red, dichas estructuras pueden contener diversas cantidades de agua; típicamente en el estado hinchado, la fracción de masa de agua en un hidrogel es mucho mayor que la fracción de masa del polímero [35]. Las propiedades físicas, incluyendo la inflamación, la permeabilidad, la resistencia mecánica, y características de la superficie, se pueden modular mediante la modificación estructural [33]. Los hidrogeles han despertado la atención de distintas áreas de la ciencia en los últimos 50 años; esto se debe a que los hidrogeles tienen un gran potencial en una amplia gama de aplicaciones [36].

En un sentido más conciso, un hidrogel es simplemente una red polimérica hidrófila reticulada de alguna manera para producir una estructura elástica. Por lo tanto, cualquier técnica que se puede utilizar para crear un polímero reticulado se puede utilizar para producir un hidrogel [37].

La capacidad de los hidrogeles de absorber agua surge de grupos funcionales hidrófilos unidos a una cadena principal polimérica, mientras que su resistencia a la disolución surge de enlaces cruzados entre cadenas de la red [37].

Durante los últimos años los hidrogeles naturales fueron reemplazados gradualmente por hidrogeles sintéticos. Estos últimos tienen una larga vida útil, alta capacidad de absorción de agua y una buena resistencia mecánica. Afortunadamente, los polímeros sintéticos tienen estructuras bien definidas que se pueden modificar para producir materiales con características especiales. Los hidrogeles se pueden sintetizar a partir de componentes puramente sintéticos lo que los distingue por su estabilidad en condiciones extremas; prin-

principalmente, altas temperaturas y fluctuaciones bruscas.

En términos generales, los hidrogeles de origen natural tienen una excelente biocompatibilidad y a menudo se les pueden incorporar macromoléculas que ya se encuentran en los sistemas fisiológicos; mientras que los hidrogeles sintéticos son más fácilmente manipulados para poseer propiedades deseables y son más fáciles de producir a gran escala [38].

Los geles biohíbridos se componen de ambos tipos de gel y por lo tanto incorporan ventajas a partir de hidrogeles tanto naturales como sintéticos [39]. El uso de diferentes tipos de monómeros permite un ajuste fino de las propiedades químicas y físicas dentro del gel. Esto puede ser de gran utilidad para la liberación controlada de fármacos, compatibilidad fisiológica, estabilidad química, comportamiento difusivo, la respuesta del medio ambiente y la integridad mecánica.

1.7. Estructura del hidrogel

Los hidrogeles son redes de cadenas de polímero que están covalentemente o físicamente conectados en red cuya disposición forma una malla utilizando un agente de reticulación. Los enlaces cruzados pueden ser enlaces químicos fuertes, enredos temporales, o interacciones químicas débiles [8]. Los hidrogeles pueden unirse químicamente por sitios reactivos en grupos colgantes; estos forman puentes en el gel entre macromoléculas vecinas. Las interacciones entre los grupos secundarios pueden incluir asociaciones iónicas, o fuerzas químicas débiles, tales como puentes de hidrógeno, interacciones de dipolo y fuerzas de van der Waals.

Las interacciones moleculares débiles pueden existir de forma temporal o en respuesta a las condiciones del disolvente tales como el pH de la solución y la temperatura. Las cadenas de polímero individuales que comprenden el hidrogel tienen que ser al menos algo hidrófilas con el fin de poder ser clasificado como un hidrogel, las redes que se forman son generalmente insolubles debido a su estructura reticulada. En última instancia, los límites elásticos en la red impedirán la completa disolución de los hidrogeles en condiciones normales [40].

Las propiedades del hidrogel determinan en gran medida la utilidad del mismo para una aplicación dada. Entre las características que son cuantificables tenemos la fracción polimérica de volumen en el estado hinchado, el peso molecular promedio, el número de las cadenas de polímero entre los enlaces cruzados y el tamaño de malla de la red. La fracción de volumen de polímero es una descripción cuantitativa de la cantidad relativa de fluido embebido en el gel basado en el volumen. El peso molecular entre enlaces cruzados describe el peso medio macromolecular entre cualesquiera dos puntos de cruce adyacentes de enlace (ya sea químico o físico), dentro de la estructura tridimensional de la red del hidrogel. Esto es esencialmente una descripción del grado de reticulación del hidrogel. El tamaño de malla es una medida de la distancia física entre las cadenas de red disponibles para el movimiento difusivo de moléculas de soluto. La obtención de estos parámetros para un hidrogel inmediatamente indica lo siguiente [39]:

- Compatibilidad con el disolvente deseado.
- Cambio de volumen del hidrogel.
- Eficacia de la técnica de reticulación.
- Idea general sobre su resistencia mecánica.

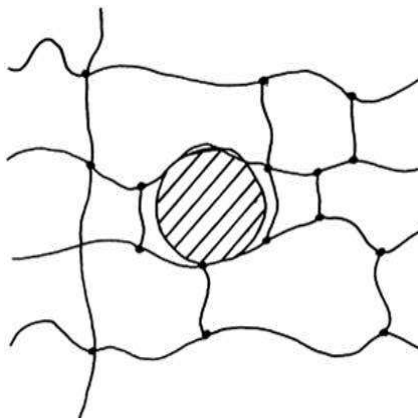


Figura 1.2: Estructura del hidrogel [10].

La red de un hidrogel está representada en la Fig. 1.2. El círculo en la figura representa el espacio disponible para albergar fluidos. En estado hinchado, este espacio contiene agua o las moléculas de disolvente. La dimensión de esta región y el tamaño de malla depende del grado de reticulación de las cadenas de polímero o la densidad de puntos de unión. La cantidad de absorción de agua también depende del grado de reticulación de las cadenas de polímero. Cuanto mayor sea el grado de reticulación, menor es la cantidad de disolvente o agua absorbida en este espacio [41].

En general, los polímeros sintéticos son de naturaleza hidrófoba y poseen estructuras químicas más fuertes; esto se traduce en buena resistencia mecánica y velocidades de degradación lentas; por lo tanto se tienen polímeros duraderos y estables. Los parámetros de resistencia mecánica deben equilibrarse de acuerdo al tipo de aplicación a la cual se orienta el polímero sintético; es decir lograr un diseño óptimo del mismo [42]. Estos mismos criterios también se pueden aplicar a la preparación de hidrogeles basados en polímeros naturales; siempre y cuando, éstos tengan los grupos funcionales adecuados [43]. Actualmente se ha reportado que los hidrogeles convencionales son frágiles; es decir, con propiedades mecánicas pobres. Este hecho limita fuertemente sus aplicaciones; por lo tanto, se requiere investigación orientada a optimizar las propiedades mecánicas de dichos materiales con el propósito de expandir su aplicación en distintas áreas [44].

En la literatura se ha reportado que el grado de hinchamiento y el módulo elástico de los hidrogeles dependen del método utilizado para sintetizarlos, de la densidad de la red, así como la concentración del polímero una vez que ha sido reticulado. Los hidrogeles

experimentan elasticidad recuperable si la tensión aplicada es menor al 20% de su modulo elástico.

1.8. Agua en el hidrogel

El término hidrogel se utiliza para denominar a los geles que se caracterizan específicamente por su extraordinaria capacidad para absorber agua; de ahí que en la literatura también se les clasifique dentro de los polímeros de redes expandibles. La capacidad de absorber agua de un hidrogel puede determinar la permeación de nutrientes y productos celulares del gel. Los hidrogeles se obtienen a partir de copolímeros que poseen una gran elasticidad al entrar en contacto con el agua; otra característica de estos es su alta capacidad de hidratarse (lo que se evidencia por el hinchamiento que se genera en el polímero al tener contacto con el líquido). Cuando un hidrogel seco comienza a absorber agua, las primeras moléculas de agua que entran en la matriz hidratan los grupos hidrófilos y después la red absorbe agua adicional. El mecanismo por el cual los polímeros son capaces de absorber tanto volumen de soluciones acuosas no es solamente físico, sino que depende de la naturaleza química del polímero. Las fuerzas que contribuyen al hinchamiento de los hidrogeles son la energía libre de mezcla y la respuesta elástica del entrecruzamiento. No obstante, esta elasticidad altera sus propiedades mecánicas; por lo tanto, suelen ser más frágiles a altos grados de hinchamiento [45].

En última instancia, los límites elásticos de la red impedirán la completa disolución de los hidrogeles en condiciones normales. Los hidrogeles no inertes se pueden dilatar o retraer dentro de un entorno acuoso y embeber o rechazar fluidos en respuesta a una condición crítica. La respuesta de hinchamiento del hidrogel puede presentar una transición de un estado más sólido a un estado más líquido. Esta transición puede incrementar la fragilidad dentro del gel o resultar en un daño irreversible a la estructura del gel, incluyendo la ruptura [45].

Las características de los monómeros que lo forman y el grado de entrecruzamiento, determinan las propiedades de hinchamiento del hidrogel seco y por tanto su campo de aplicación. La respuesta al hinchamiento es una característica muy importante de los hidrogeles que permite la interacción directa entre geles y su entorno; permitiendo que la red absorba o rechace el disolvente circundante de una manera predeterminada para lograr una funcionalidad novedosa.

Aparte de las características estructurales del gel, tales como la compatibilidad química con el disolvente, otros factores que desempeñan un papel en el equilibrio y la cinética del hinchamiento son: la presencia de grupos colgantes ionizables en la red, los pesos moleculares de las cadenas de polímero, el grado de reticulación y el tipo de agente de reticulación. Parámetros externos con respecto del disolvente y el medio ambiente también influyen en el comportamiento de la hinchazón. Dentro de estos tenemos el tipo de disolvente, el pH y la fuerza iónica acuosa de disolventes, la temperatura y presión del medio ambiente, las especies químicas disueltas y la aplicación de radiación electromagnética, incluyendo campos eléctricos y magnéticos [39].

1.9. Clasificación de los hidrogeles

Los hidrogeles se pueden clasificar con base en diferentes propiedades, tales como el método de preparación, su estructura física, cargas iónicas, biodegradabilidad, tipo de entrecruzamiento, naturaleza de los polímeros que lo conforman, entre otras. Para este trabajo son de mayor relevancia las dos últimas, el tipo de entrecruzamiento presente en la red polimérica y el origen de los polímeros que forman el hidrogel.

1.9.1. Clasificación basada en la fuente

De acuerdo con el origen de los polímeros que conforman el hidrogel, estos se pueden clasificar en hidrogeles naturales, sintéticos o híbridos.

Los hidrogeles sintéticos son atractivos debido a que sus propiedades mecánicas, estructurales y fisicoquímicas pueden ser fácilmente controladas y reproducidas en el laboratorio. Entre los materiales sintéticos más usados para la formación de hidrogeles se encuentran: el polietilenglicol, poli(óxido de etileno), polifosfaceno, poli(fumarato de propileno) y el poli(alcohol vinílico) [10].

Las principales ventajas de los polímeros de origen natural son su amplia disponibilidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad y bajo costo. La principal desventaja de los polímeros naturales es que tienen malas propiedades mecánicas. Algunos de los polímeros naturales más utilizados incluyen proteínas como la colágena y la gretina; glicosaminoglicanos como el ácido hialurónico y el sulfato de condroitina; o polisacáridos como la celulosa, el alginato, la agarosa y el quitosano [37].

La mezcla de polímeros naturales y sintéticos pueden formar una nueva clase de materiales denominados híbridos, los cuales son biocompatibles y presentan mejores propiedades fisicoquímicas y mecánicas comparadas con las de sus componentes individuales [10].

1.9.2. Clasificación según la composición polimérica

1. Hidrogeles homopoliméricos: se hace referencia a la red de polímero derivado de una sola especie de monómero, que es una unidad estructural básica que comprende cualquier red de polímero. Los homopolímeros pueden tener estructura esquelética reticulada dependiendo de la naturaleza del monómero y técnica de polimerización [37].
2. Hidrogeles copoliméricos: se componen de dos o más especies de monómeros diferentes con al menos un componente hidrófilo, dispuestos en una configuración aleatoria, alterna o de bloque a lo largo de la cadena de la red del polímero [46].
3. Multipolímero, está hecho de dos polímeros sintéticos independientes reticulados y/o componentes de polímeros naturales, contenida en una forma de red [46].

1.9.3. Clasificación basada en el tipo de entrecruzamiento

Los hidrogeles se pueden dividir en dos categorías en función de la naturaleza química o física de las uniones reticulares. Las redes reticuladas químicamente tienen uniones permanentes, mientras que las redes físicas tienen uniones transitorias que surgen de cualquiera de los enredos de la cadena de polímero o interacciones físicas tales como interacciones iónicas, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrófobas, etc. [10]

1.10. Características de un hidrogel

Las características deseables que tiene que tener un hidrogel se pueden enumerar de la siguiente manera [39]:

1. Alta capacidad de absorción (máximo hinchamiento).
2. La tasa deseada de absorción (tamaño de partícula preferido y porosidad) en función de la exigencia de aplicación.
3. La absorbencia más alta bajo carga.
4. Bajo costo de producción.
5. Alta durabilidad y excelente estabilidad durante su funcionamiento y durante el almacenamiento del hidrogel.
6. pH neutro después de hincharse en agua.
7. Incoloro, ausencia de olor, y absolutamente no tóxico.
8. Capacidad de rehumectación (si es necesario). El hidrogel tiene que ser capaz de devolver la solución embebida o retenerla; dependiendo del requisito de aplicación.

El uso de polímeros naturales como biopolímeros no es nuevo. Por ejemplo, en la naturaleza, la celulosa proporciona la estructura de las plantas, la quitina funciona como el exoesqueleto del cangrejo y los camarones, el colágeno da soporte mecánico a los tejidos conectivos, y la seda se usa en telas de araña. En la sección 1.9. se mencionó que los hidrogeles se pueden sintetizar a partir de polímeros naturales como de polímeros sintéticos. Ejemplos de polímeros naturales son colágeno, gelatina, fibrina, seda, ácido hialurónico, quitosano y alginato. Sin embargo estos polímeros necesitan modificaciones estructurales debido a su fragilidad. Los hidrogeles a base de polímeros sintéticos tales como poli(etilenglicol) (PEG), poli(ácido láctico) (PLA), poli(metacrilamida 2-hidroxipropil) (pHPMAm), poli(alcohol vinílico) (PVA) y poli(hidroxietil metacrilato) (pHEMA) ofrecen un gran versatilidad en el control de la estructura química del polímero y la resistencia mecánica. Mediante la elección cuidadosa de los polímeros, se pueden diseñar y adaptar a los materiales para satisfacer aplicaciones específicas. En las siguientes secciones se hablará de un hidrogel híbrido sintetizado con un polímero natural (quitosano) y un polímero sintético (PVA).

1.11. Quitosano (Q)

La quitina es un mucopolisacárido natural abundante, se obtiene fácilmente a partir de cangrejos, camarones, conchas y hongos micelio, es un polisacárido nitrogenado, blanco, duro e inelástico. El quitosano es un tipo de poliaminosacarido natural, sintetizado a partir de la desacetilación de la quitina Fig. 1.3, que es el segundo polímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa [40]. Es una base débil, soluble en soluciones ácidas (pH menor al 6,5) e insoluble en agua y disolventes orgánicos.

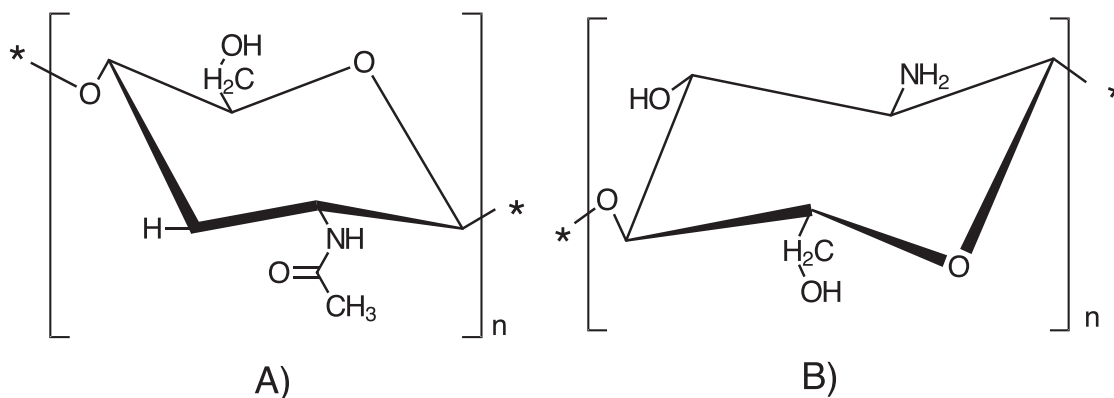


Figura 1.3: Estructura química de la unidad repetida de A) la quitina y B) el quitosano[12].

La quitina y el quitosano tienen estructuras únicas, propiedades multidimensionales, funciones altamente sofisticadas y de amplio alcance de aplicaciones en áreas industriales, biomédicas entre otras [47]. Son considerados como materiales de gran potencial futurista con inmensas posibilidades de modificaciones estructurales para brindar propiedades y funciones deseadas, poseen una excelente biocompatibilidad y biodegradabilidad además de una baja toxicidad; con actividades biológicas versátiles como la actividad antimicrobiana y baja inmunogenicidad han proporcionado amplias oportunidades para un mayor desarrollo de estos materiales [48].

A pesar de su enorme producción anual y la fácil disponibilidad, la quitina sigue siendo un recurso subutilizado principalmente por su intratable estructura molecular [49] y la falta de solubilidad en casi todos los disolventes comunes; esto ha sido un obstáculo en su utilización.

La quitina y el quitosano tienen una amplia gama de aplicaciones en muchas áreas, en fotografía debido a su resistencia a la abrasión, a sus características ópticas y la capacidad de formación de película; en productos cosméticos el quitosano es el único goma catiónico natural que se vuelve viscoso al ser neutralizado con ácido y se utiliza en cremas, lociones y lacas de uñas; el quitosano se ha utilizado como piel artificial en aplicaciones biomédicas, también se ha utilizado en los alimentos y la nutrición, entre otras [50].

El quitosano, es un biopolímero con un alto contenido de amina y altas propiedades hidrófilas, tiene grupo amino primario y dos grupos hidroxilo libres para cada unidad de

glucosa, ha atraído una gran atención para la preparación de membranas debido a la alta capacidad de unión, amplia disponibilidad y excelentes propiedades de formación de película [48]. El quitosano posee muchas propiedades útiles tales como biocompatibilidad, biodegradabilidad, actividad antimicrobiana, capacidad de cicatrización de heridas, efecto antitumoral, etc. [51] A pesar de sus ventajas, el uso del quitosano presenta algunos problemas: es soluble en medios ácidos y por lo tanto no se puede utilizar como absorbentes, hasta después de algunas modificaciones físicas y químicas; también, debido a su cristalinidad, los hidrogeles de Q son frágiles; por lo que unir el Q a polímeros sintéticos, entre los que destaca el PVA, ha sido una forma interesante de mejorar sus propiedades mecánicas y extender su uso a otras aplicaciones [6].

1.12. Polialcohol vinílico (PVA)

Alcoholes de polivinilo (PVA) son polímeros sintéticos utilizados desde principios de los años 1930 en una amplia gama de aplicaciones industriales, comerciales, médicas y de alimentos incluyendo resinas, lacas, hilos quirúrgicos y aplicaciones de contacto con alimentos.

El polialcohol vinílico tiene una estructura química relativamente simple con un grupo hidroxilo colgante. El PVA es producido por la polimerización de acetato de vinilo a acetato de polivinilo (PVAC), seguido por hidrólisis de PVAC a PVA. En esencia, el PVA es siempre un copolímero de PVA y de PVAC, en el que el grado de hidrólisis o el contenido de grupos acetato en el polímero, tiene un efecto general sobre sus propiedades químicas, solubilidad y la capacidad de cristalización del PVA [52].

Las características físicas del PVA son dependientes de su método de preparación a partir de la hidrólisis, o una hidrólisis parcial, de acetato de polivinilo. El PVA se clasifica generalmente en dos grupos, como se indica en la Fig. 1.4 parcialmente hidrolizado (A) y totalmente hidrolizado (B).

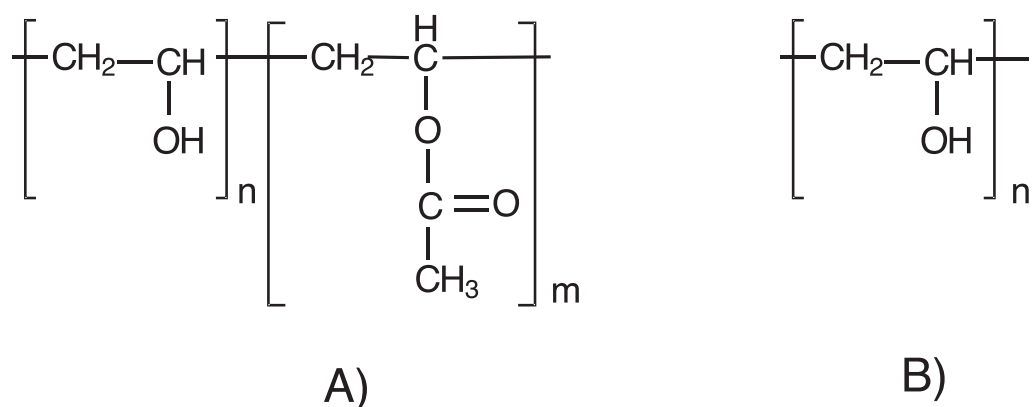


Figura 1.4: Fórmula estructural del PVA: A) parcialmente hidrolizado y B) totalmente hidrolizado [13].

La variación de la longitud inicial del polímero de acetato de vinilo y el grado de hidrólisis en condiciones alcalinas o ácidas genera productos de PVA de diferentes pesos moleculares, solubilidad, flexibilidad, resistencia a la tracción y adhesividad. Diversas propiedades se miden para caracterizar el PVA tales como el pH, la viscosidad, punto de fusión e índice de refracción. Estas propiedades varían según el peso y el porcentaje de hidrólisis molecular para el grado de PVA [13].

El PVA es un polímero soluble en agua con una alta hidrofiliidad, biocompatibilidad y ausencia de toxicidad, tiene además una fuerte capacidad de formación de película con muy alta resistencia dieléctrica, buena capacidad de almacenamiento de carga y alta resistencia a la tracción mecánica, es un material de gran interés debido a sus muchas características deseables específicamente para diversas aplicaciones farmacéuticas y biomédicas. La naturaleza cristalina del PVA ha sido de interés específico en particular para los hidrogeles físicamente reticulados [53]. Sin embargo debido a que el PVA es altamente soluble en agua, puede filtrarse fácilmente al suelo o al agua subterránea, por lo que puede causar serios problemas ambientales, ya que tiene la capacidad de movilizar los metales pesados de los sedimentos en cursos de agua y lagos. En una manera similar a otros polímeros solubles en agua, los sistemas biológicos convencionales (por ejemplo, lodos activados) no son adecuadas para descomponer las cadenas de polímero de PVA por lo que se utilizan técnicas de tratamiento alternativos con el fin de eliminar el PVA de sistemas de aguas residuales. Varios microorganismos ubicuos a ambientes artificiales y naturales como los sistemas sépticos, vertederos y el suelo, se han identificado como capaces de degradar el PVA mediante procesos enzimáticos. Una combinación de actividades de la enzima oxidasa e hidrolasa degrada el PVA en ácido acético, pero tanto el porcentaje de hidrólisis y su solubilidad afecta a la tasa de biodegradación del PVA [13].

La capacidad del PVA para la formación de hidrogeles en la presencia de agentes de reticulación aumenta sus aplicaciones. El PVA se utiliza como agente de revestimiento de papel, adhesivos, un portador en la administración de fármacos y un componente de material biomédico y envasado. El interés por la mezcla de PVA con otros polímeros o materiales está creciendo rápidamente. Uno de los modificadores populares es el carbono, que se puede utilizar en diversas formas polimórficas, por ejemplo, nanotubos o grafito. En las siguientes secciones abordaremos el tema de los agentes entrecruzantes y de las nanopartículas de refuerzo como los nanotubos de carbono para mejorar las propiedades del hidrogel que se estudió en este trabajo.

1.13. Genipin (GEN)

El genipin (GEN) es un derivado de aglicona geniposide, un glucósido iridoide que se encuentra en el fruto de la gardenia jasminoides Ellis. Los componentes de este fruto han sido utilizados en la medicina tradicional china y como un colorante azul por las industrias de alimentos en Asia Oriental [54]. La estructura del genipin se puede observar en la Fig. 1.5.

Debido a que el genipin es un material de origen natural, es biodegradable y posee

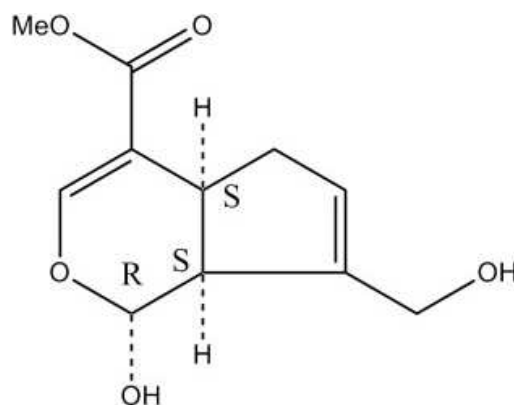


Figura 1.5: Estructura del genipin [14].

una baja citotoxicidad; además de ser soluble en agua también tiene propiedades farmacológicas que incluyen efectos anti-inflamatorios y de tipo antidepresivo. El genipin ha sido investigado como un material de reticulación para muchas aplicaciones biológicas. Estudios recientes en el uso del genipin con gelatina en aplicaciones como bioadhesivos, vendaje de heridas y como sustitutos de hueso, han demostrado que tiene potencial como un nuevo y seguro agente de reticulación. El agente de reticulación más común ha sido el glutaraldehído, pero debido a su toxicidad, nuevos métodos se están probando como el genipin [14] que posee la ventaja de ser estable y biocompatible y que los productos reticulados con genipin son de mejor calidad y su manipulación es más fácil.

El genipin reacciona rápidamente con quitosano (y con proteínas o aminas en general) produciendo de este modo hidrogeles de color azul. El mecanismo de reacción entre el quitosano y el genipin se entiende bien para una variedad de condiciones experimentales. Los complejos reticulados resultantes no han resultado citotóxicos para las células animales y humanas. Las aplicaciones más importantes del genipin en conjunto con el quitosano son la preparación de geles elásticos y resistentes, tales como los sustitutos de cartílago, la fabricación de vehículos de fármacos para la liberación controlada, la encapsulación de productos biológicos y las células vivas, la medicación de heridas en animales y los seres humanos [55].

A pesar de sus ventajas, el uso del genipin debe ser valorado en el campo de la alimentación y la medicina ya que algunos estudios han demostrado que la mortalidad en ratas con una ingesta oral de 200 mg/kg de genipin es de aproximadamente 77,8% [56].

1.14. Nanotubos de carbono

Un nanotubo de carbono (CNT) es un material en forma de tubo, hecho de carbono, que tiene un diámetro que se mide en la escala nanométrica. Recientemente, han atraído considerable atención debido a sus propiedades estructurales, tales como la resistencia

excelente a la tracción, módulo de elasticidad alto, buena conductividad eléctrica y térmica, junto con una baja densidad [57].

Los nanotubos de carbono pueden ser la base para la formación de nuevos materiales; y pueden hacerlo de dos formas: o bien agrupándose para formar fibras con diámetro nanoscópico o bien mezclándose con otros materiales para formar compuestos (también se pueden llamar “nanocompuestos” por formar parte de su composición al menos un material con alguna dimensión nanométrica). Así, pueden desarrollarse compuestos que tengan excelentes propiedades mecánicas: alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad, además de ser muy ligeros [58].

Los nanotubos de carbono son hidrófobos, es decir, repelen el agua. Esta característica puede dar lugar al desarrollo de compuestos con la misma característica. Permiten el acoplamiento de estructuras químicas tanto en sus paredes como en los extremos, lo que provoca un cambio en sus propiedades. En el caso de acoplar estructuras químicas en ambos extremos de un nanotubo metálico éste facilitaría el transporte de electrones entre ellas, lo cual abre un abanico de posibilidades para nuevas aplicaciones tecnológicas. El hecho de poder modificar de esta forma los nanotubos de carbono permite, entre otras cosas, conseguir que sean solubles en determinados tipos de solventes lo que facilita su dispersión en una matriz para formar compuestos [58].

1.14.1. Clasificación de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar por su estructura de la siguiente manera:

- Nanotubos de pared única (SWNT, por sus siglas en inglés)

Los nanotubos de una sola pared son tubos de grafito que normalmente tienen un límite en los extremos. Tienen una sola pared cilíndrica. La estructura de un SWNT se puede visualizar como una capa de grafito, de un solo átomo de espesor, llamada grafeno, que se enrolla en un cilindro transparente. La mayoría de SWNT típicamente tiene un diámetro de cerca de 1 nm. La longitud del tubo, sin embargo, puede ser miles de veces más largo. Los SWNT tienen propiedades electrónicas y mecánicas únicas que se pueden utilizar en numerosas aplicaciones, tales materiales nanocompuestos, nanosensores y elementos lógicos. Estos materiales están en la vanguardia de la fabricación de electrónica y se espera que desempeñen un papel importante en la próxima generación de la electrónica miniaturizada [15]. En la Fig. 1.6(a) puede visualizarse un SWNT.

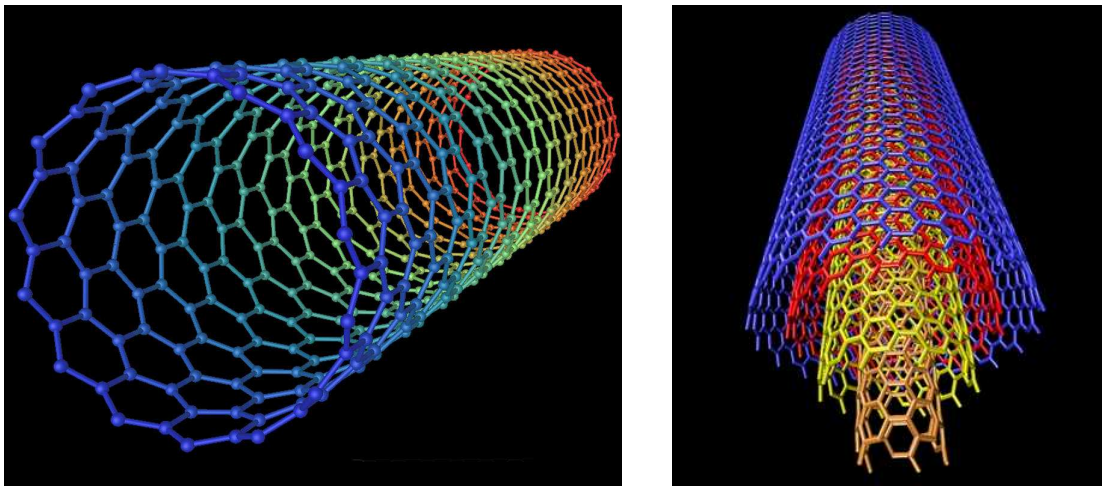
- Nanotubos de pared múltiple (MWNT, por sus siglas en inglés)

Los nanotubos de paredes múltiples pueden aparecer ya sea en la forma de un conjunto coaxial de SWNT similar a un cable coaxial, o como una sola hoja de grafito enrollada en la forma de un rollo. Los diámetros de MWNT son típicamente en el intervalo de 5 nm a 50 nm. La distancia entre capas en MWNT está cerca de la distancia entre las capas de grafeno en grafito. Los MWNT son más fáciles de producir en comparación con los SWNT. Sin embargo, la estructura de los MWNT es menos

conocida debido a su mayor complejidad y variedad. Poseen regiones de imperfección estructural que pueden disminuir sus propiedades materiales deseables [15]. En la Fig. 1.6(b) se encuentra un MWNT.

- Nanotubos de pared doble (DWNT, por sus siglas en inglés)

Los nanotubos de pared doble son una importante subsegmento de MWNT. Estos materiales poseen una morfología similar y otras propiedades de SWNT, además de un mejoramiento significativo a su resistencia a los productos químicos. Esta propiedad es especialmente importante cuando se requiere la funcionalidad de añadir nuevas propiedades al nanotubo. Los nanotubos de pared doble son una mezcla sintética tanto de nanotubos de pared única y de pared múltiple, que presenten la estabilidad eléctrica y térmica de estos últimos y la flexibilidad de los primeros [15].



(a) Nanotubos de pared única

(b) Nanotubos pared múltiple

Figura 1.6: Nanotubos de carbono [15].

Los nanotubos de carbono se utilizan para una amplia gama de aplicaciones como son: plásticos conductores, materiales compuestos estructurales, almacenamiento de gas, micro y nanoelectrónica, las baterías con un mejor tiempo de vida, fibras extra fuertes, etc. [57]

No hay estudios concretos sobre la toxicidad de los nanotubos de carbono, sin embargo se sabe que hay efectos adversos más severos en personas que están expuestas a los nanotubos cuando se encuentran en forma de polvo, a cuando están embebidas en una matriz polimérica. Sin embargo, el riesgo ambiental de un compuesto a base de nanotubos de carbono puede ser alto basado en el ciclo de vida de los materiales y la posible bioacumulación de éstas nanopartículas en el medio ambiente [57].

1.15. Hidrogeles PVA y quitosano

La modificación de polímeros mediante la mezcla de dos o más polímeros diferentes para obtener propiedades deseadas es ahora una práctica común. Algunas de las mezclas de polímeros exhiben propiedades superiores e inesperadas a partir de homopolímeros. Es bien sabido que métodos físicos y químicos pueden aplicarse para preparar mezclas de polímeros. Recientemente, las mezclas entre polímeros naturales y sintéticos son investigados extensivamente debido a que pueden ser utilizados como materiales biomédicos y biodegradables [59].

Con el fin de mejorar o modificar las propiedades de los hidrogeles de PVA, el quitosano se utiliza para combinarse con el PVA y formar hidrogeles a través de varios métodos. Sin embargo, las mezclas no son fáciles de formar con una estructura homogénea regular debido a la mala hidrofiliadad de quitosano. El quitosano, tiene buena hidrofiliadad a temperatura ambiente y presenta una buena miscibilidad con el PVA en medios acuosos. Es bien sabido que la miscibilidad de los componentes de la mezcla desempeña un papel importante en las propiedades de los polímeros resultantes [60]. Hidrogeles de PVA/quitosano ha recibido cada vez más atención debido a su buena estabilidad mecánica, alta hidrofiliadad y buena biocompatibilidad. La mezcla PVA/Q se han utilizado para la eliminación de iones de metales pesados del agua [59].

Los hidrogeles a base de quitosano presentan una cinética de degradación relacionada con el grado de cristalinidad que es controlada principalmente por el grado de desacetilación de la quitina. El PVA con diferentes grados de hidrólisis, cuando se mezcla con quitosano puede producir hidrogeles híbridos con un aspecto más flexible y menos frágiles; además de ser biodegradables. Por lo tanto, mediante la combinación de polímeros hidrófilos de diferentes orígenes, uno sintético (PVA) y el otro natural (Q) se puede producir una red con propiedades no presentes en cualquiera de los dos por separado [9].

En los últimos años, los nanotubos de carbono (CNT) se han considerado como un agente de refuerzo ideal para matrices poliméricas debido a su estructura única y notables propiedades. Los compuestos CNT-polímero han atraído la atención del campo biomédico para la aplicación de estos materiales en ingeniería de tejidos, administración de fármacos, diagnóstico, etc. A pesar de las propiedades ventajosas, los CNT no se consideran como biomateriales favorables debido a la naturaleza tóxica de las impurezas de la síntesis y el carácter hidrófobo debido a la aglomeración de las partículas y por lo tanto presentan una mala dispersión en medios biológicos [9].

El compuesto PVA/Q puede ser utilizado como matriz para albergar a los nanotubos de carbono debido principalmente a sus propiedades fisicoquímicas únicas. Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono permiten que sean utilizados como material de refuerzo, que mejoran la resistencia a la tracción y elasticidad sin comprometer la morfología del gel. La aplicación de nanotubos de carbono de pared múltiple en la preparación de membranas adsorbentes se está expandiendo debido a la excelente afinidad con los metales pesados[51].

1.16. Aplicaciones recientes de los hidrogeles

El campo de aplicación de los hidrogeles es enorme y en constante expansión. Se pueden aplicar a los productos de higiene, la agricultura, los sistemas de administración de fármacos, el sellado, como super absorbentes, la deshidratación de carbón, la nieve artificial, los aditivos alimentarios [61], los productos farmacéuticos [62], las aplicaciones biomédicas [63] e ingeniería de tejidos y regenerativas [64], medicamentos, la separación de biomoléculas o células [65] y de materiales de barrera para regular las adhesiones biológicas y biosensores [66]. Una de las aplicaciones que se espera de este tipo de materiales es el tratamiento de aguas residuales; es por ello que en la siguiente sección hablaremos de la ingeniería del agua.

1.16.1. Ingeniería del Agua

La protección del medio ambiente se está convirtiendo en un asunto de carácter global ya que involucra tanto a los gobiernos como a las industrias, por lo que actualmente se legisla a favor del ambiente o se desarrolla tecnología amigable con el medio. Uno de los problemas más importantes y que está llamando la atención de muchas áreas de la ciencia es la contaminación del agua.

El agua limpia es un requisito para la salud humana. Esto quiere decir, que debe asegurarse que el agua este libre de materiales tóxicos y agentes patógenos antes de beberla. La creciente población humana combinada con la explotación del agua ha dado lugar a una escasez de suministro de este líquido en muchas regiones del mundo. Debido al elevado número de contaminantes que se depositan en el agua debido a la actividad humana [67] la contaminación y la escasez de agua se ha convertido en uno de los problemas más graves de nuestro tiempo, ya que afecta en la salud y la vida de los seres humanos, los alimentos, la calidad de nuestro medio ambiente, así como de las economías de países en desarrollo y los países industrializados [68].

Iones de metales pesados, compuestos aromáticos (incluyendo derivados fenólicos y compuestos aromáticos policíclicos) y colorantes se encuentran a menudo en el medio ambiente como resultado de sus usos industriales, todos estos son contaminantes comunes que terminan en las aguas residuales y muchos de ellos son conocidos por ser tóxicos o cancerígenos para los seres humanos, animales y plantas. Tan sólo en México, más de 70 % de los cuerpos de agua presentan algún grado de contaminación lo que ocasiona graves problemas de disponibilidad y acceso a este líquido vital. La disponibilidad anual de agua por habitante en el país ha tenido una dramática reducción en los últimos 55 años, al pasar de 11,500 m³ en 1955 a 4,263 m³ en 2011 [11].

Para resolver el problema de la contaminación tóxica del agua es necesario enfocar los esfuerzos en las fuentes de contaminación. Según la Organización de las Naciones Unidas, la prevención de la contaminación es el enfoque más eficiente, barato y sencillo para garantizar la calidad del agua. La mejor manera de tener ríos limpios es no contaminarlos. Para ello no se deben de usar y descargar sustancias tóxicas y se debe prohibir el uso de aquellas que no fueron suficientemente estudiadas, siguiendo el principio precautorio.

Diversas soluciones se han probado para descontaminar el agua. El filtrado elimina los materiales no deseados de los efluentes de aguas residuales. Los filtros de partículas grandes se hacen a partir de polímeros diseñados para atrapar la materia. Los microfiltros eliminan pequeñas partículas a través de la acción molecular. Estos filtros son la última línea de defensa para bloquear los microbios y otros materiales vegetales y animales que aparecen en el agua. Esto es crítico cuando los desechos humanos están presentes debido a que no se detiene la transferencia de enfermedades de persona a persona. Los microfiltros son también llamados filtros biológicos, ya que descartan a los microbios. El carbón y otros filtros químicos se utilizan para eliminar los contaminantes químicos en el agua. Estos contaminantes incluyen detergentes, aceite, gasolina, pintura y fármacos que acaban en nuestras aguas residuales. La adición de cloro como un microcida elimina las bacterias dañinas del agua antes de que se libere de nuevo en el medio ambiente. La cloración también produce agua potable segura. La cloración es opcional para los efluentes de aguas residuales, pero es esencial para las plantas de tratamiento de agua que producen el agua potable para los hogares. La cloración no es recomendable para los efluentes tratados y liberados de nuevo en zonas donde el cloro puede dañar el medio ambiente [11].

En el campo de la ingeniería y los materiales también se han buscado algunas soluciones a este problema. La filtración con membranas poliméricas han tenido gran interés. Los polisacáridos, polímeros estereorregulares de monosacáridos (azúcares), son materias primas únicas que son muy abundantes polímeros naturales (que se conocen como los biopolímeros), de bajo costo, ampliamente disponibles, de recursos renovables, hidrófilos y modificables. También tienen propiedades biológicas y químicas, tales como las capacidades de no toxicidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad, polifuncionalidad, alta reactividad química y de adsorción. De acuerdo a Crini et al. el excelente comportamiento de adsorción de polisacáridos se atribuye principalmente a las siguientes características [6]:

- Alta hidrofiliidad del polímero debido a los grupos hidroxilo de unidades de glucosa.
- Presencia de un gran número de grupos funcionales (acetamido, amino primarios y / o grupos hidroxilo).
- Alta reactividad química de estos grupos.
- Estructura flexible de la cadena de polímero.

Este conjunto de características hace atractivos a este tipo de materiales para combatir el problema de la contaminación del agua, a través del método de filtración por membrana.

1.16.2. Captura de metales de las aguas residuales

La contaminación por metales pesados y compuestos orgánicos se está convirtiendo en una seria amenaza para los ecosistemas y la salud humana a través de la contaminación del agua en algunas partes del mundo. Los metales pesados presentes en las aguas residuales incluyen el plomo (Pb), mercurio (Hg) y cadmio (Cd) que se considera que tienen impactos ambientales peligrosos de acuerdo a sus criterios toxicológicos [69]. El cromo (Cr), arsénico

(As) o selenio (Se) también son tóxicos. De hecho, plomo (Pb), mercurio (Hg), cadmio (Cd), cromo (Cr) y arsénico (As) se consideran comúnmente como los metales pesados prioritarios, por su alta toxicidad debido a su existencia y la persistencia en el medio ambiente. Los metales comunes, zinc (Zn) y el cobre (Cu), son elementos esenciales para la vida pero también son tóxicos cuando se encuentran en alta concentración. Otro grupo de metales que también se intenta recuperar de las aguas residuales son los metales preciosos como el oro (Au), plata (Ag), el paladio (Pd) y platino (Pt). Estos metales aunque no representan una amenaza ambiental, representan una oportunidad económica interesante al recuperarlos de soluciones donde se encuentran diluidos [70].

Los metales pesados como contaminantes comunes de las aguas residuales industriales, deben eliminarse antes de la descarga de aguas residuales debido a la toxicidad. Además, los metales no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos, causando diversas enfermedades y trastornos. Por lo tanto, su presencia en el medio ambiente, en particular el agua, debe ser controlada. Algunos de los considerados metales pesados también son considerados como metales preciosos (por ejemplo: oro o plata), que se pueden reciclar y volver a utilizar para una amplia gama de aplicaciones.

La adsorción es uno de los métodos más populares para eliminar estos iones de metales pesados. Sin embargo, la eficiencia de adsorción, selectividad, tiempo de equilibrio, la regeneración y la estabilidad dependen generalmente de las características de los materiales adsorbentes [71]. Recientemente, el tratamiento de efluentes que contienen bajas concentraciones de metales pesados es de gran preocupación [59]. El método de separación por membrana, se ha utilizado para eliminar los iones de metales pesados de diversos efluentes industriales. Aunque las membranas pueden ser eficaces en la eliminación de iones de metales pesados, el proceso tiene un muy pequeño flujo de agua y también consume una cantidad significativa de energía, que se atribuye al pequeño tamaño de poro de las membranas (10^{-4} a 10^{-3} m) y la alta presión aplicada para conducir el flujo de agua. Las membranas con poros más grandes, tales como la microfiltración (MF, 10^{-1} a 10^1 m) y ultrafiltración (UF, 10^{-2} a 10^{-1} m), pueden proporcionar mayores flujos de agua, pero por lo general no tienen la capacidad de retener los iones metálicos (10^{-4} m) debido a que los tamaños de poro de estas membranas son demasiado grandes y las superficies de las membranas son inertes [72].

Los nanotubos de carbono de pared múltiple han sido introducidos recientemente en hidrogeles para aplicaciones de purificación de agua como un adsorbente eficiente para la eliminación de los diferentes iones de metales pesados como el plomo (Pb (II)), cadmio (Cd (II)), arsénico (As (III)) , Zinc (Zn (II)), fluoruro, etc. [73] El principal problema en el uso de MWNT's es que tienden a aglomerarse como paquetes debido a las fuerzas electrostáticas y por lo tanto son difíciles de dispersar. Por lo tanto los MWNT's deben dispersarse de manera uniforme en la matriz polimérica de los hidrogeles.

Los sistemas basados en hidrogeles tienen el potencial para la eliminación de metales pesados porque poseen estructuras porosas bien definidas y grupos funcionales químicamente sensibles. Los grupos funcionales en los geles pueden formar complejos con iones metálicos tóxicos y mejorar la eficiencia de adsorción. Sin embargo, los hidrogeles generalmente carecen de selectividad, ya que pueden unirse varios tipos de iones metálicos; esta

propiedad se traduce en una ventaja ya que dicha selectividad puede ajustarse para iones metálicos específicos [74].

La mezcla de quitosano con polímeros compatibles tales como acetato de celulosa, acrilonitrilo butadieno estireno y polivinil alcohol dieron lugar a membranas de afinidad al metal altamente eficaces. La mezcla de PVA con Q resultó en membranas homogéneamente densas debido a la fuerte afinidad entre las cadenas poliméricas. La aplicación de nanotubos de carbono de pared múltiple en la preparación de membranas adsorbentes se está expandiendo debido a la excelente afinidad que tienen por los metales pesados.

1.16.3. Decoloración de efluentes de las plantas textiles

La adsorción de colorantes

En esta era moderna, los colorantes se utilizan ampliamente para teñir papel, como colorante temporal del cabello y en las industrias textiles. Sin embargo, la existencia de colorantes en el medio ambiente contamina el agua residual y provoca graves problemas medioambientales. Un nuevo tipo de materiales llamados hidrogeles superabsorbentes (SAHS) se están estudiando para quitar y separar los iones y los tintes de metales pesados tóxicos del agua a través de la adsorción.

A fin de evitar estos peligros potenciales, es extremadamente necesario tratar de manera eficaz las aguas residuales cargadas de colorante antes de descargarlos en el medio ambiente. Actualmente, numerosas técnicas se han adoptado para eliminar tintes de las aguas residuales, incluyendo la adsorción, coagulación, tratamiento biológico de flotación, oxidación química y el tratamiento electroquímico. Entre estos métodos, se verificó que la adsorción es superior a otras técnicas para la eliminación de tinte no fácilmente biodegradable de las aguas en términos de bajos costos y facilidad de operación.

En los últimos años los hidrogeles se convirtieron en uno de los materiales de adsorción más versátiles en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de tinte. A fin de mejorar la capacidad de adsorción de estos materiales, se han elaborado hidrogeles híbridos o compuestos, mediante la adición de algunos componentes tales como sílice, arcilla, poli (2- ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico), metilcelulosa y el quitosano [75].

Debido a su estructura molecular única, el quitosano tiene una afinidad extremadamente alta para muchas clases de colorantes, incluyendo: ácidos, azufre y tintes de naftol. La velocidad de difusión de los tintes en el quitosano es similar a la de la celulosa. Sólo para colorantes básicos el quitosano tiene una baja afinidad. El pH de las aguas residuales puede ser un factor importante en la absorción de ciertos colorantes en quitosano porque, a pH bajo, los grupos amino libres de quitosano son protonados, atrayendo los colorantes aniónicos [50].

Los hidrogeles nanocompuestos están considerados como materiales adsorbentes de mayor potencial para la eliminación de colorantes tóxicos de solución acuosa. Esto se debe al fuerte efecto sinérgico entre las nanocargas y la matriz del polímero, que imparte excelentes propiedades mecánicas y térmicas, así como mayor área superficial y radio hidrodinámico para los hidrogeles de nanocompuestos en comparación con hidrogeles de

polímeros puros [75].

En la actualidad los investigadores se están centrando en la explotación del uso de nanomateriales como adsorbentes para la limpieza del agua [76]. El pequeño tamaño de los nanomateriales crea un gran desafío, estas partículas finas o tubos no pueden simplemente ser agregados al agua potable; más bien, deben ser incorporados en un sustrato que permite que los elementos contaminantes entren fácilmente en contacto con los medios activos [77].

Un nanomaterial que se usa como refuerzo de las matrices poliméricas son los nanotubos de carbono. Debido a sus propiedades electrónicas y mecánicas notables, los nanotubos de carbono se han incorporado en hidrogeles para modificar sus propiedades físicas y mecánicas para una variedad de aplicaciones. Los nanotubos de carbono de pared múltiple son excelentes aditivos en la modificación de las membranas poliméricas que pueden mejorar la capacidad de adsorción, de resistencia, las propiedades mecánicas y antiincrustantes de la membrana [78].

Las membranas de adsorción deben tolerar las condiciones de funcionamiento (por ejemplo, agitación y presión transmembrana) cuando se aplica en los modos de adsorción estática o dinámica. Un inconveniente que a menudo se presenta en las membranas está relacionado con su estabilidad mecánica; a mayor porosidad se mejora el proceso de filtración transporte-membrana; sin embargo, la estabilidad mecánica se ve comprometida. Para lidiar con este problema, se requiere reforzar la estructura polimérica mediante el uso de antipartículas. Por consiguiente, si se desea preparar membranas adsorbentes de quitosano optimizando la estabilidad mecánica, la capacidad de filtración y adsorción, se deben utilizar nanopartículas de otros materiales para resaltar dichas propiedades [59].

1.17. Estado del arte

1.17.1. Membranas de hidrogel para la adsorción de colorantes

Hasta el momento, algunos materiales tanto sintéticos como naturales han sido elaborados y estudiados como adsorbentes tanto de metales como de tintes de las aguas residuales; con la búsqueda de nuevos y mejores materiales se hace frente a la contaminación del agua. Los estudios recientes sobre adsorción de colorantes coloca a los hidrogeles como buenos materiales para lograr ese fin [7].

Los primeros reportes de hidrogeles utilizados para el tratamiento de aguas residuales datan de 2011 con Li et al. quien elaboró hidrogeles con poli(ácido acrílico-acrilamida) (PAA) que fueron usados para la eliminación de los colorantes catiónicos magenta básico (BM) y violeta cristal (CV) de una solución acuosa. Él introdujo los hidrogeles durante 3 días en los colorantes y concluyó que el cambio de color que experimentaron las membranas se debía a que los hidrogeles habían adsorbido los colorantes mediante la hinchazón y la penetración del tinte en la red del polímero. Estos hidrogeles mostraron una adsorción cerca del 50% [79].

En 2013 Bhattacharyya et al. preparó hidrogeles de acrilamida (AM) y metacrilato de etilo hidroxilo (HEMA) para la eliminación de rodamina B y violeta de metilo de

aguas residuales a baja (0.5-3 mg / L) y alta concentración (50-500 mg / L). A estos materiales se les incorporaron cantidades variadas de aluminosilicato de sodio. A fin de evaluar la influencia del aluminosilicato de sodio en la red del hidrogel, se hicieron pruebas de adsorción con hidrogeles reforzados con aluminosilicato de sodio como hidrogeles que no fueron reforzados. Los hidrogeles compuestos mostraron mucho mayor adsorción del colorante que los hidrogeles sin relleno [80].

Panic et al. investigó en 2013 si los hidrogeles de poli(ácido metacrílico) (PMAA) podrían ser utilizados para tratar los contaminantes de las aguas residuales y para la eliminación del colorante catiónico Amarillo Básico 28 (BY28). Para su estudio hizo una variación de parámetros tales como el pH de la solución, la masa del adsorbente, la concentración inicial del colorante y la temperatura. El hidrogel mostró una alta sensibilidad de adsorción a bajas concentraciones de BY28 en agua destilada y a una temperatura de 40 °C donde, el material retiró 90 % de colorante [81].

Los hidrogeles interpenetrados (IPN, por sus siglas en inglés) están constituidos por al menos dos subredes de polímeros diferentes, donde una de ellas se forma en la presencia de la otra. Dentro de esta familia se encuentran los hidrogeles de redes semi-IPN, con una red polimérica tridimensional que se forma junto a un polímero ya constituido, de manera que este último queda atrapado en su interior [82].

Sharma et al. en 2014 sintetizó membranas de hidrogel de poli(ácido acrílico-anilina) para la eliminación de verde malaquita (MG), azul de metileno (MB), sodio fluorescente (FS), estilbeno y rodamina (Rh) de las aguas residuales. Los hidrogeles sintetizados fueron interpenetrados y semi-IPN de goma Gattli bajo la irradiación de microondas. Se comprobó que la eficiencia de adsorción de los hidrogeles es mayor en los que fueron semi-IPN comparada con los hidrogeles IPN [7].

Ese mismo año Vinod et al. estudió la tasa de eliminación y grado de adsorción de los colorantes malaquita verde (MG) y rojo congo (CR) de soluciones acuosas mediante el desarrollo de hidrogeles adsorbentes de hidroxietilo (HEMA), hidroxietilmetacrilato de etilo de ácido metacrílico-metacrilato de etoxi (HEMA- EEMA-MA) y PVA. Se observó que la tasa de absorción de MG y CR es del 50 % en 90 min. y que un pH de 9 es el óptimo para la adsorción de colorantes por todos los adsorbentes. El efecto de la velocidad de agitación se investigó en un rango de 0 rpm a 150 rpm y se demostró que la adsorción de MG y CR es baja con poca velocidad y aumenta con mayor velocidad de agitación [83].

Zhou et al. demostró la capacidad de adsorción de Azul de metileno (MB) de un hidrogel nanocompuesto de poliacrilamida parcialmente hidroizada (HPAM) y de nanocristales de celulosa (CNCs). La adsorción de MB fue rápida y se obtuvo una eficiencia de adsorción de más de 90 % después de los primeros 60 minutos. Zhou propuso que existe un mecanismo químico de adsorción basándose en el modelo de Elovich que describe el mecanismo de adsorción químico, ya que se basa en reacciones químicas de segundo orden general para los procesos de adsorción heterogéneos [75].

Gholam et al. preparó hidrogeles compuestos de PVA y nanopartículas de Fe magnético y los usó para la adsorción del colorante catiónico violeta cristal (CV). En ese estudio se fueron dopando los hidrogeles con nanopartículas de magnetita y se observó que existía

una disminución en la adsorción del colorante en los hidrogeles a medida que aumentaba la cantidad de magnetita y concluyó que la adsorción del tinte es solo un fenómeno físico [84].

En 2015 Peng et al. preparó perlas de hidrogel compuesto de quitosano y nanotubos de halloysita (HNTs) como absorbentes para la eliminación de azul de metileno (MB) y verde de malaquita (MG) de soluciones acuosas. Sus pruebas le permitieron observar una rápida absorción del colorante (80 %) en los primeros 20 minutos [85].

1.18. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de tesis consistió en realizar la caracterización mecánica y estructural de hidrogeles híbridos basados en quitosano (Q) y alcohol polivinílico (PVA), entrecruzados químicamente con genipin (GEN) e impurificados con nanopartículas de carbono (MWNT). Además de estudiar el efecto del entrecruzante y las nanopartículas de carbono sobre la estabilidad mecánica y la capacidad de adsorción de las matrices poliméricas de Q/PVA.

1.18.1. Objetivos particulares

- Obtener hidrogeles híbridos en forma de membrana delgada basados en: Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT a través del método de evaporación de los disolventes.
- Caracterizar las membranas sintetizadas por métodos espectroscópicos (DRX y FTIR), térmicos (DSC y TGA) y mecánicos (pruebas de tracción uniaxial).
- Evaluar la cinética de absorción de las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT mediante pruebas de hinchamiento.
- Evaluar la efectividad en el atrapamiento de colorantes de las aguas residuales mediante la técnica UV-VIS.

Capítulo 2

Metodología y técnicas experimentales

En esta sección se presentan los detalles particulares sobre la preparación de las membranas de hidrogel, asimismo se describe la metodología y técnicas de caracterización utilizadas para evaluar la estructura y comportamiento mecánico de los hidrogeles híbridos. Todas las técnicas experimentales fueron realizadas en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM.

2.1. Síntesis de los hidrogeles

En este trabajo se estudió un hidrogel formado a base de un polímero natural, quitosano (Q) y un polímero sintético, polialcohol vinílico (PVA). Se utilizó Q con un peso molecular promedio de 350,000 Da¹ y una desacetilación² = 75 % (Sigma-Aldrich, San Luis, EUA) y PVA con un peso molecular promedio de 89,000 Da y 99 % de hidrólisis (Fluka; Buch, Suiza). Los hidrogeles fueron sintetizados en forma de membranas delgadas, mediante la técnica evaporación de solventes[10]. Dicha técnica es conocida en inglés como *casting solve*.

Dado que las membranas de adsorción deben tolerar las condiciones de funcionamiento como son: agitación y presión, se desea que estas tengan propiedades específicas. A fin de mejorar las propiedades de los hidrogeles, se prepararon membranas impurificadas con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) y también se sintetizaron membranas entrecruzadas químicamente con genipin (GEN). Los nanotubos de carbono utilizados tienen el código 724769 ALDRICH (Sigma-Aldrich, San Luis, EUA), poseen un porcentaje mayor al 95 % de carbono, un diámetro de entre 6 y 9 nm y una longitud de 5 micras.

En la Tabla 2.1 se encuentran los componentes de cada una de las membranas utilizadas en este estudio. En las siguientes secciones se explica como afectan los nanotubos de

¹Da es la abreviatura de la unidad de masa atómica Dalton.

²Cualquier reacción que elimina uno o más grupos acetilo de una molécula.

Tabla 2.1: Hidrogeles estudiados.

Membrana	Composición	Nombre
M1	Quitosano Polialcohol vinílico	Q/PVA
M2	Quitosano Polialcohol vinílico Nanotubos de carbono	Q/PVA/MWNT
M3	Quitosano Polialcohol vinílico Genipin	Q/PVA/GEN
M4	Quitosano Polialcohol vinílico Genipin Nanotubos de carbono	Q/PVA/GEN/MWNT

carbono y el genipin al comportamiento y las propiedades de nuestro hidrogel híbrido.

2.1.1. Disolución de quitosano (2.5 % p/v)

Para preparar la disolución de quitosano (2.5 % p/v) se utilizó un matraz Erlenmeyer; en él se prepararon 225 mL de ácido acético al 1 % v/v, para lo cual se mezclaron 167.31 mL de agua desionizada y 1.69 mL de ácido acético glacial. Posteriormente, en la balanza analítica (Adventurer Pro, OHAUS, EUA) se pesaron 4.225 g de Q, los cuales se añadieron lentamente al ácido acético al 1 % v/v; obteniendo así una concentración de Q en la disolución de 2.5 % p/v. La disolución se mantuvo bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 24 horas. Después, se agitó mecánicamente a 1500 rpm durante 30 minutos para disolver completamente el Q y obtener una suspensión homogénea ligeramente amarilla.

2.1.2. Disolución de PVA (10 % p/v)

La disolución de PVA al 10 % p/v se preparó disolviendo 5.625 g de PVA (previamente pesados en la balanza analítica) en 56 mL de agua desionizada. La disolución de PVA se mantuvo a 80 °C bajo agitación magnética durante 2 horas para obtener una disolución homogénea e incolora.

2.1.3. Mezcla Q/PVA/MWNT y entrecruzamiento químico

Para preparar la mezcla Q/PVA/MWNT primero se pesaron por separado las soluciones de Q (170.564 g) y PVA (61.933 g) y se sumaron los pesos de ambas (232.497 g), los nanotubos de carbono se agregaron en una proporción de 0.01 % p/p.

A la solución de quitosano se agregaron 23.24 mg de nanotubos de carbono y se sonicó³, la mezcla por 3 minutos; posteriormente se agitó por 24 horas a temperatura ambiente. El PVA se añadió lentamente al quitosano con los nanotubos de carbono y se sonicó por 3 minutos; después se agitó por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió el agente entrecruzante a la mezcla de Q/PVA/MWNT de la siguiente manera: por cada 10 mL de solución de Q (2.5% p/p) se agregó 1.4 mL de genipin al 0.5% p/p, por lo que se agregaron 23.66 mL de genipin a la mezcla de Q/PVA/MWNT y se agitó por 30 minutos.

En cajas petri de polietileno (90x15 mm) se colocaron 15 g de la disolución entrecruzada y se dejaron secar a 37 °C para evaporar el disolvente y formar así las membranas. Tras 72 horas de secado, las membranas se retiraron de las cajas petri y se lavaron varias veces con NaOH 0.1 M y agua destilada para neutralizarlas y eliminar las trazas de reactivos que no alcanzaron a reaccionar.

El espesor de las membranas M1, M2, M3 y M4 se midió con ayuda de un micrómetro digital (Mitutoyo, Japón) y posteriormente se almacenaron en un desecador (Bel-Art Products, EUA) hasta su uso.

2.2. Pruebas de hinchamiento

Un hidrogel es un material compuesto por un sólido (polímero) y un líquido (agua o fluidos biológicos) de tal forma que sus propiedades finales, tanto mecánicas como biológicas, estarán definidas por la cantidad de líquido que sea capaz de retener su red polimérica [86].

La capacidad de retención de agua de un hidrogel es de gran importancia porque está ligada con la estabilidad del mismo, con sus propiedades funcionales, textura y por último, pero no menos importante, el costo de producción [87]; la absorción de líquido depende de ciertos factores, como la naturaleza de la disolución en la que se encuentran inmersos, la estructura de la red polimérica, la presencia o ausencia de poros en el hidrogel y su densidad de entrecruzamiento [10].

Así, las pruebas de hinchamiento son útiles para conocer la cinética de absorción de los hidrogeles; es decir, la cantidad de líquido que pueden almacenar en su red polimérica en función del tiempo. Además, de manera paralela, brindan un primer acercamiento para intuir la densidad de entrecruzamiento de la red [10].

El índice de hinchamiento de los hidrogeles híbridos sintetizados, se determinó utilizando una disolución buffer fosfato salina (PBS, por sus siglas en inglés) a 37 °C. Las membranas se cortaron en cuadros de 10 mm por lado Fig. 2.1(a) y se pesaron en la balanza analítica (Pioneer, OHAUS, EUA) antes de ser inmersas en la disolución de PBS Fig. 2.1(b). Un total de 5 muestras de cada membrana fueron estudiadas.

Posteriormente, todas las muestras fueron inmersas en PBS y puestas dentro de un

³La sonicación es el proceso de convertir una señal eléctrica en una vibración física que al ser dirigida hacia una sustancia, ayuda a mezclar sus componentes.

baño de agua para mantener una temperatura constante de 37 °C Fig. 2.1(c). A predefinidos intervalos de tiempo, las muestras se retiraron del PBS y el líquido sobre su superficie fue cuidadosamente limpiado con papel filtro (Whatman, EUA) Fig. 2.1(d). De esta manera, únicamente se considera el líquido atrapado en el interior de la red polimérica y no el líquido libre superficial que en realidad no aporta un hinchamiento a la red [86].

Las muestras nuevamente se pesaron en la balanza analítica y después se regresaron al contenedor con PBS del que fueron retiradas. Puesto que el peso, el volumen y las dimensiones del hidrogel cambian durante el proceso de hinchamiento, cualquiera de estos parámetros puede ser utilizado para caracterizar el comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles. En este trabajo, el hinchamiento de las muestras se determinó mediante su cambio de peso, razón por la cual, se utilizó la ecuación 2.1 [88]:

$$H(\%) = \frac{W_f - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2.1)$$

donde H es el porcentaje de líquido atrapado en la red, W_f es el peso del polímero húmedo y W_0 el peso del polímero seco, antes de ser sumergido en el PBS.

2.3. Caracterización fisicoquímica

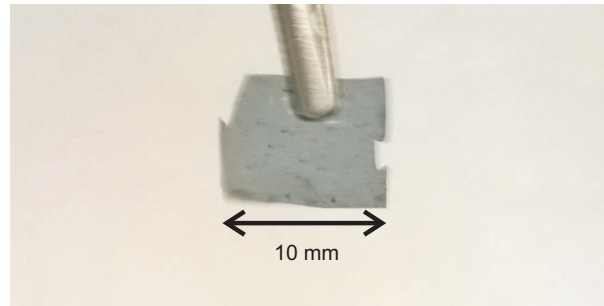
La caracterización fisicoquímica se llevó a cabo utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX); en las siguientes subsecciones se abordan los detalles de cada una de las técnicas de caracterización empleadas.

2.3.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

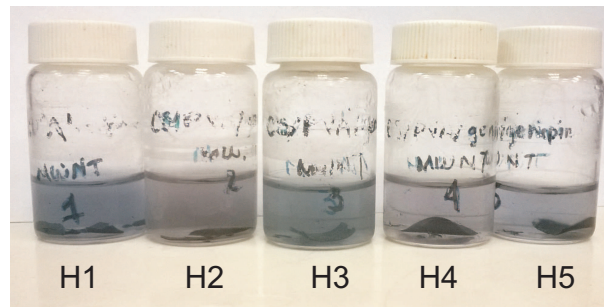
La espectroscopía infrarroja (IR) se ha utilizado para determinar la estructura molecular de un material y para identificar compuestos desconocidos. Los datos de IR se han utilizado para obtener información sobre la composición química, la configuración y cristalinidad de materiales poliméricos, en gran parte debido al rápido desarrollo de la transformada infrarroja de Fourier (FTIR), que es sensible a la estructura detallada de una molécula.

Esta técnica mide las frecuencias de radiación infrarroja absorbidas por las moléculas durante la vibración de una sustancia expuesta a este tipo de radiación. Para que sea posible la absorción de la energía infrarroja por parte de una sustancia, es necesario que la energía que incide sobre ella sea del mismo valor que la energía necesaria para que se de una transición vibracional de sus moléculas. Así, únicamente aparecerá una banda de absorción en el espectrograma de infrarrojo, cuando la frecuencia de la radiación incidente sobre la muestra sea la misma que la frecuencia de vibración de sus moléculas [89].

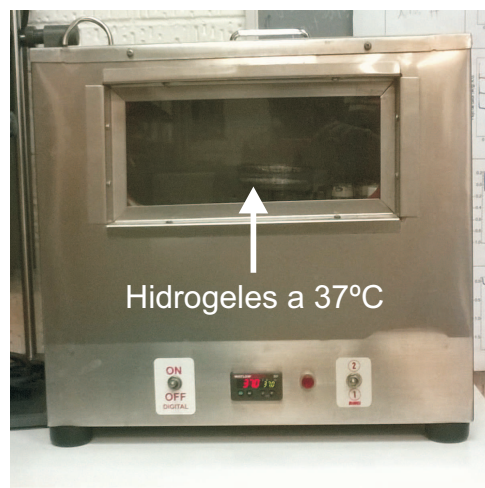
Es posible distinguir dos categorías básicas de vibración para describir el comportamiento de los polímeros: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos, mientras que



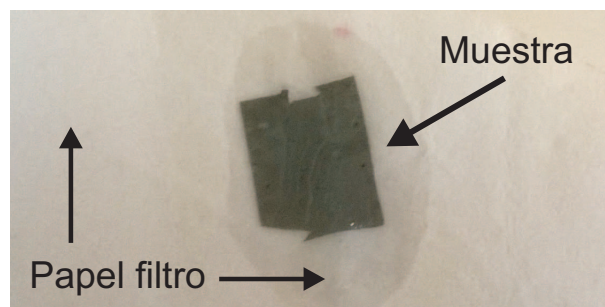
(a) Muestras de hidrogel de 10 mm².



(b) Muestras de hidrogel inmersas en PBS.



(c) Almacenamiento de las muestras en un baño de agua a 37 °C.



(d) A determinados intervalos de tiempo las muestras se retiran del frasco con PBS y el líquido superficial se limpia con papel filtro.

Figura 2.1: Pruebas de hinchamiento.

las vibraciones de flexión son originadas debido a cambios en el ángulo que forman dos enlaces [10].

En este trabajo, los hidrogeles fueron caracterizados mediante FTIR para identificar los grupos químicos del polímero y determinar la interacción entre los componentes de la mezcla Q/PVA con los MWNT's y el entrecruzante (genipin).

La espectroscopía infrarroja se realizó en un espectrómetro FTIR (modelo Spectrum GX, Perkin-Elmer, EUA), equipado con un sistema de muestreo por reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante. Las pruebas se llevaron a cabo utilizando muestras de 100 μm de espesor. La espectroscopía de FTIR se realizó en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} , llevándose a cabo 32 barridos. Los espectros obtenidos fueron normalizados y las bandas de mayor vibración se identificaron y asociaron con los grupos químicos correspondientes.

2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que nos permite determinar la existencia de regiones cristalinas en los hidrogeles, brindándonos resultados cuantitativos acerca de la proporción amorfa y cristalina presente.

El análisis de la fracción cristalina en los polímeros a menudo tiene una considerable importancia práctica, ya que un porcentaje de cristalinidad alto tiene el efecto de mejorar propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tensión y la rigidez e incrementar su estabilidad a largo plazo retardando así su disolución [10].

La difracción de rayos X consiste en enviar rayos X, con una longitud de onda conocida ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, cuando se emplea un cátodo de Cu) hacia un material. Los rayos X emitidos golpean el material y sólo aquellos que cumplen con la ley de Bragg son difractados hacia el detector. Matemáticamente la ley de Bragg se expresa conforme a la ecuación 2.2:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

donde n es un número entero llamado orden de difracción y corresponde al número de longitudes de onda entre los rayos difundidos por los planos atómicos adyacentes; λ se refiere a la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos del cristal y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X [10].

Para nuestro estudio de DRX se utilizó un difractómetro marca Bruker AXS modelo D8 Advance equipado con un monocromador de grafito, radiación $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ y un filtro de níquel. Las pruebas se realizaron a 35 kV en un intervalo $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$, un paso de 0.02° y una velocidad de $0.4^\circ \text{ seg}^{-1}$. Esta técnica se utilizó para determinar el porcentaje de cristalinidad de las membranas de Q/PVA y de las mezclas con MWNT y genipin.

El porcentaje de cristalinidad (C_r) de las membranas se calculó a partir de los difractogramas obtenidos usando la ecuación 2.3:

$$C_r(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (2.3)$$

donde A_a y A_c corresponden al área bajo la curva de los picos cristalinos y las zonas amorfas, respectivamente. Dichas áreas fueron determinadas y medidas con el software Evaluation 11.0 del paquete Diffrac Plus 2005 de Bruker.

2.4. Caracterización térmica

Las propiedades físicas de los materiales dependen de la temperatura. El aumento de la movilidad molecular con el incremento de la temperatura induce cambios en las propiedades tales como densidad, propiedades eléctricas, conductividad térmica, propiedades ópticas y propiedades mecánicas.

El análisis térmico de los hidrogeles se hizo utilizando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA); la primera técnica la podemos asociar con la entalpía del material, mientras que la segunda técnica se asocia con la masa de la muestra y su grado de descomposición en función de la temperatura. Ambas técnicas permiten estudiar la evolución de las propiedades térmicas del hidrogel cuando es sometido a un calentamiento a altas temperaturas. En las siguientes secciones se detallan cada una de las técnicas empleadas para la caracterización térmica del hidrogel.

2.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica que permite la caracterización térmica de los materiales incluyendo la determinación de la temperatura de fusión, temperaturas de transición vítrea, grados de cristalinidad, reacción cinética o estabilidad de la oxidación [90]. En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros.

En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g o la temperatura de fusión T_m ; también se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

Para estudiar las transiciones térmicas del hidrogel se utilizó el equipo DSC Q100 de TA Instruments (Fig. 2.2); los experimentos se llevaron a una velocidad de calentamiento lineal de 10 °C/min con el rango de temperatura de -20 a 300 °C. Los experimentos se realizaron con 3 muestras de cada hidrogel y los resultados fueron graficados.



Figura 2.2: Equipo DSC Q100 de TA Instruments [16].

2.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 1200 °C en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre la estabilidad de la muestra; es decir si se descompone o reacciona con otros componentes.

Para este estudio se midió el cambio de masa con la temperatura de los hidrogeles utilizando una balanza termogravimétrica modelo Q5000 IR de TA Instruments (Fig. 2.3). La temperatura del horno y el peso fueron calibrados de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Las masas de las muestras al inicio de la prueba fueron de aproximadamente 4.5 mg. Los experimentos se llevaron a una velocidad de calentamiento lineal de 10 °C/min con el rango de temperatura de 20 a 600 °C, medidos con un termopar de platino en un flujo de nitrógeno constante de 25 ml/min. Los experimentos termogravimétricos se realizaron tres veces, y los resultados obtenidos se graficaron para su análisis.

2.5. Caracterización mecánica

La prueba de tracción uniaxial es una prueba mecánica que sirve para determinar parámetros mecánicos importantes de los materiales. Dentro de estos parámetros se encuentra el módulo elástico, la deformación, el esfuerzo último a la ruptura, entre otros.

La prueba de tracción uniaxial, consiste en colocar una muestra de material con geometría y dimensiones bien definidas, entre dos mordazas y jalar el material por un extremo mientras que el otro se encuentra fijo. Los datos de la fuerza y el desplazamiento que sufre el material son adquiridos por una computadora. Con estos datos y la geometría de la muestra se puede trazar un gráfico de esfuerzo vs. deformación (σ vs. ϵ) a través del cual,



Figura 2.3: Equipo Q5000 IR de TA Instruments [16].

se determinan las propiedades mecánicas antes mencionadas.

El esfuerzo (σ) es calculado utilizando la ecuación 2.4:

$$\sigma = \frac{f}{A_t} \quad (2.4)$$

donde f es la fuerza de tensión que se aplica a la probeta para deformarla y A_t corresponde al área transversal de la misma, es decir, el área de la probeta que se ubica de forma perpendicular a la dirección de deformación o de aplicación de la fuerza.

La deformación longitudinal de la muestra (ε), se calcula con la ecuación 2.5:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{u}{l_0} \quad (2.5)$$

donde l_0 es la distancia inicial de la zona calibrada de la probeta de tracción uniaxial y l es el cambio en la distancia a distintos niveles de carga, o bien puede sustituirse $l - l_0$ por u que representa el desplazamiento.

Generalmente el entorno donde son empleados los hidrogeles son ambientes húmedos y su comportamiento mecánico dependerá en gran medida de dichas condiciones. En estado hidratado la mayoría de los hidrogeles se comportan como elastómeros [91]. Los elastómeros son polímeros sólidos, amorfos e isotropos, los cuales son capaces de presentar un alto grado de deformación ante pequeños esfuerzos. Su comportamiento esfuerzo-deformación es no lineal y por tanto no es posible aplicar la ley de Hooke para determinar su módulo elástico. La gráfica clásica esfuerzo-deformación de un material elástico y uno hiperelástico puede observarse en la Fig. 2.4.

La hiperelasticidad es la capacidad de un material para experimentar gran deformación elástica debido a fuerzas pequeñas, sin perder sus propiedades originales. Un material hiperelástico tiene un comportamiento no lineal, lo que significa que su deformación no es

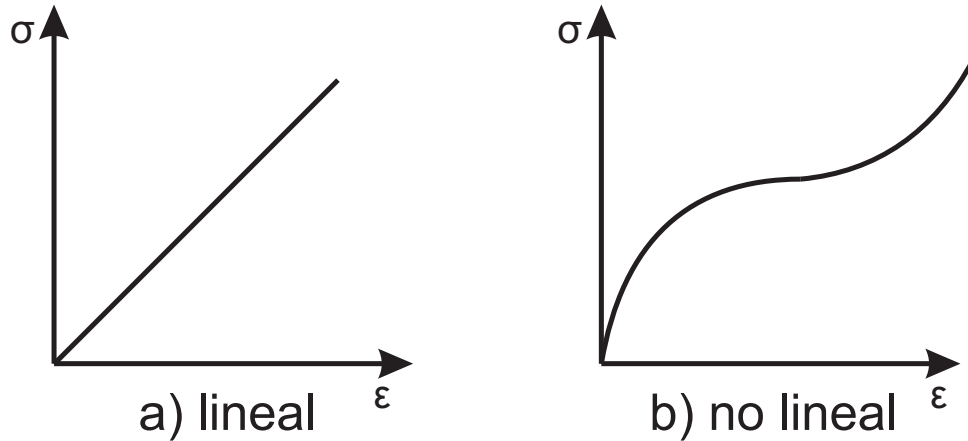


Figura 2.4: Estas curvas representan la respuesta de esfuerzo-deformación en un ensayo tracción uniaxial. (a) representa la respuesta de un material isótropo Hookeano lineal, (b) muestra un comportamiento típico de los elastómeros, en la que se hace hincapié en que no se puede describir como una función lineal.

directamente proporcional a la carga aplicada. Para conocer las propiedades mecánicas de los hidrogeles estudiados se utilizó el modelo de Ogden [92, 93, 94, 95], que es utilizado para predecir el comportamiento de materiales hiperelásticos como el caucho o los polímeros; para utilizar este modelo se necesita conocer la relación de estiramiento (λ) que se define con la ecuación 2.6:

$$\lambda = \frac{l}{l_0} = \frac{l_0 + u}{l_0} \quad (2.6)$$

en donde l_0 , l y u se han definido en la ecuación 2.5.

En este modelo la densidad de energía de deformación está en función de las relaciones de estiramiento $W = f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ y esta dado por la ecuación 2.7 [93]:

$$W = \sum_{n=1}^N \frac{\mu_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3) \quad (2.7)$$

donde α_n y μ_n se determinan del ajuste del modelo matemático a la curva esfuerzo vs deformación experimental.

Según resultados obtenidos por Ogden, el modelo es aplicable para cualquier tipo de dureza y es el que proporciona ajustes con un menor error en comportamientos de elastómeros sometidos a grandes grados de deformación. Este modelo con $n = 2$ proporciona una buena correspondencia para los casos de tensiones uniaxiales y equibiaxiales [92, 93].

De las pruebas de tensión uniaxial, se obtiene el valor del módulo de corte G , al graficar σ vs. λ , siendo G la pendiente de la porción lineal de la curva resultante. Cabe resaltar que λ es equivalente con la ecuación 2.8:

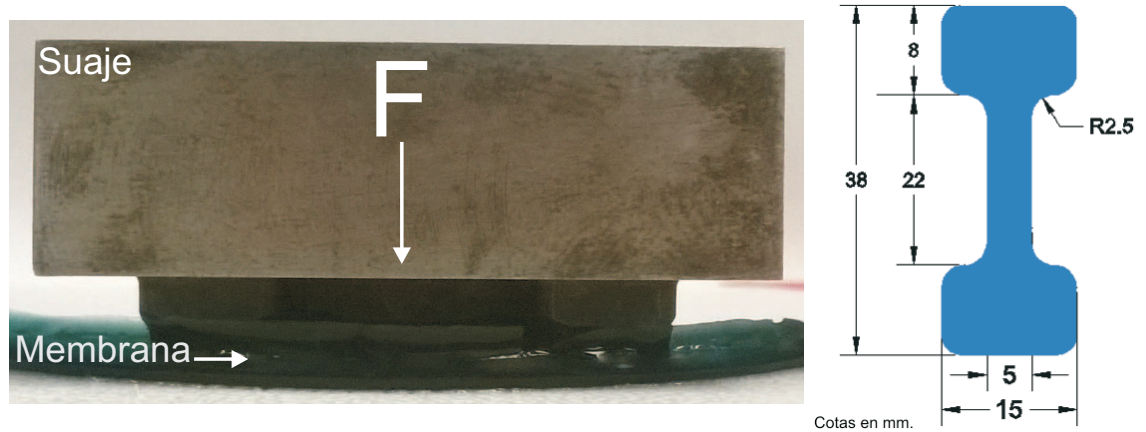


Figura 2.5: Preparación de las muestras para el ensayo de tracción uniaxial. A la izquierda se observa el suaje utilizado para cortar las muestras y a la derecha hay un esquema de la probeta con sus dimensiones.

$$\lambda = \varepsilon + 1 \quad (2.8)$$

donde ε es la deformación longitudinal de la muestra; típicamente calculada como se describió en la ecuación 2.5, donde l_0 es la distancia inicial de la zona calibrada de una probeta de tensión uniaxial y l es el cambio en la distancia a distintos niveles de carga.

Una vez obtenido G y dado que los hidrogeles son considerados materiales isotrópicos e incompresibles, el módulo elástico, E , se puede conocer gracias a la relación entre las constantes elásticas G y E de acuerdo a la ecuación 2.9:

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (2.9)$$

donde ν es el coeficiente de Poisson y tiene un valor ~ 0.5 para elastómeros, hidrogeles y materiales incompresibles. De esta forma llegamos a la ecuación 2.10:

$$E = 3G \quad (2.10)$$

2.5.1. Preparación de las muestras para el ensayo de tracción uniaxial

Para realizar las pruebas mecánicas de tracción uniaxial (T.U.) se seleccionaron membranas de cada uno de los hidrogeles (M1, M2, M3 y M4). Las muestras se lavaron con PBS a 37 °C durante 10 minutos y se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas; una vez concluido este período se rehidrataron los discos con PBS a 37 °C hasta que alcanzaron su equilibrio de hinchamiento aproximadamente a las 3 horas. Este procedimiento se realizó para mejorar la estabilidad del hidrogel y aumentar el espesor del mismo.

Posteriormente se cortaron las probetas para el ensayo de tracción con un suaje⁴, de acuerdo a la norma ASTM D1708 Fig. 2.5 y su espesor se midió en 3 diferentes puntos con un calibrador vernier digital (Mitutoyo, Japón) para obtener un promedio del espesor de las muestras.

Durante el ensayo de tensión uniaxial, se probaron cinco probetas de cada uno de los hidrogeles mencionados (n=20) con las dimensiones que aparecen en la Fig. 2.5 y se analizaron gráficamente los resultados de cada grupo.

2.5.2. Pruebas de tensión uniaxial

Las pruebas de tensión uniaxial se llevaron a cabo en un dispositivo de carga axial siguiendo los estándares de la American Society for Testing and Materials (ASTM 8M). Las mordazas empleadas fueron diseñadas especialmente y fabricadas en acero inoxidable para sujetar firmemente muestras suaves y se muestran en la Fig. 2.6.

Se utilizó el motor MTS50/M-Z8 (Thorlabs) y el controlador T-Cube (TDC001, Thorlabs) para computarizar el eje del motor. Finalmente, se programó en LabVIEW un instrumento virtual para sincronizar y grabar los datos de fuerza y desplazamiento con la computadora. Se utilizó una celda de carga de 110 N para medir la fuerza aplicada durante la prueba de tensión uniaxial.

Las pruebas de tensión uniaxial se realizaron a 24 °C a una velocidad de deformación de 0.16 mm s⁻¹ y una distancia entre mordazas de 22 mm. Con los datos adquiridos de fuerza y desplazamiento se obtuvieron curvas de esfuerzo como función de la razón de deformación, σ vs. λ . El módulo de corte (G) se calculó en la región lineal de estas curvas mediante una regresión lineal y tomando en cuenta que los hidrogeles pueden ser considerados materiales incompresibles, fue posible conocer su módulo elástico o módulo de Young (E) al emplear la ecuación 2.10 [10, 91].

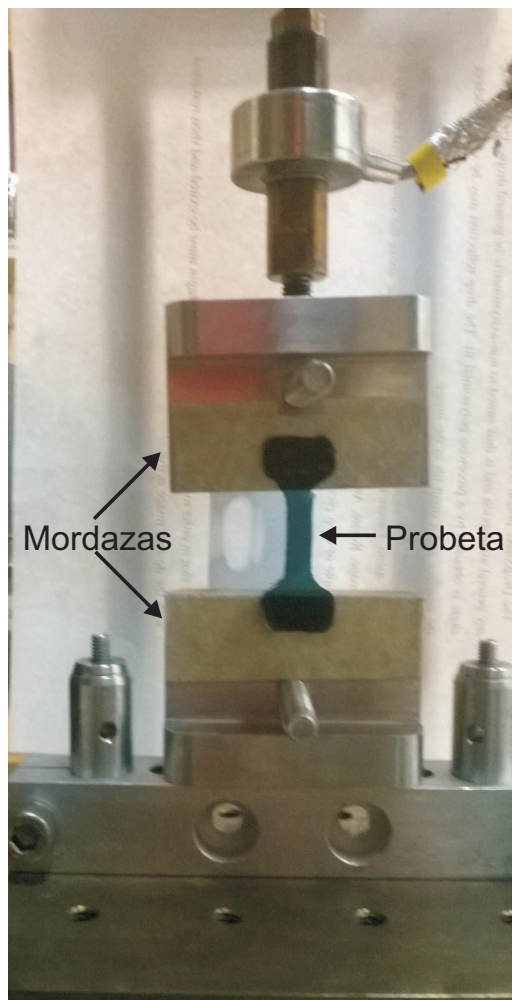
Al momento de realizar las pruebas mecánicas se mantuvieron las probetas hidratadas simulando las condiciones de funcionamiento normal de los hidrogeles que es en un estado de equilibrio en el hinchamiento.

2.6. Ángulo de contacto

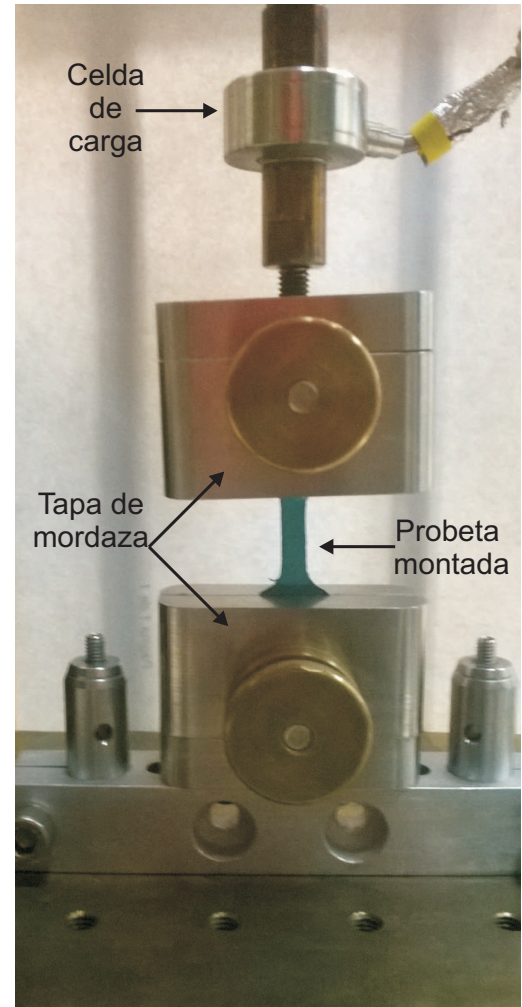
La humectabilidad de una superficie es una propiedad importante, porque es crucial en muchas aplicaciones prácticas tales como la recuperación de aceite, lubricación, recubrimiento líquido, entre otras [17]. La expresión directa de la humectabilidad de una superficie es el ángulo de contacto θ (CA) [96].

El ángulo de contacto es el ángulo formado entre una gota de líquido encima de una superficie sólida y esta superficie. El tamaño del ángulo entre las sustancias líquida y sólida depende de la interacción química de los materiales en la superficie. En la Fig. 2.7. Las tensiones interfaciales son representadas vectorialmente tangentes a su interfaz,

⁴El suaje es una herramienta para cortar, doblar o marcar materiales blandos.



(a) Probeta parcialmente montada.



(b) Probeta completamente montada.

Figura 2.6: Montaje de las probetas de hidrogel.

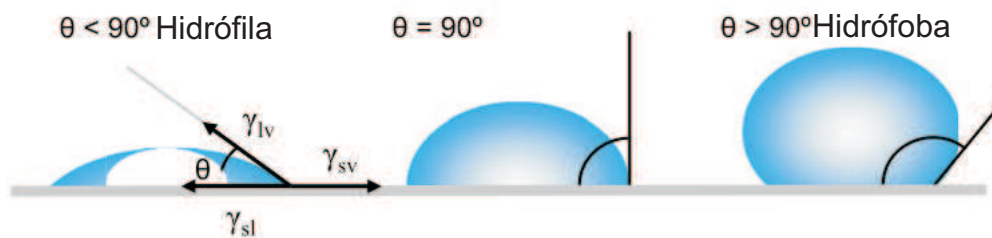


Figura 2.7: Ángulos de contacto formados por gotas sésiles, en una superficie sólida [17].

adicionalmente se observa un ángulo de contacto pequeño cuando el líquido se extiende sobre la superficie, mientras que se observa un ángulo de contacto grande cuando el líquido se compacta sobre la superficie [17].

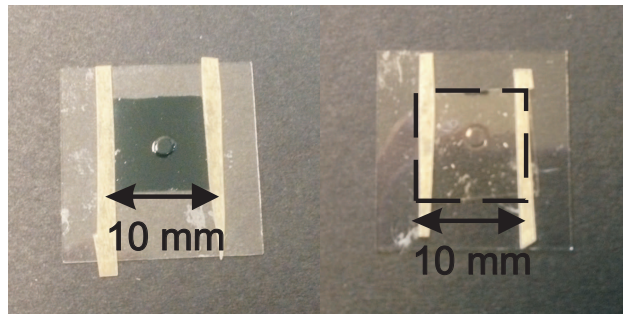
El ángulo de contacto es un parámetro fundamental para caracterizar las propiedades de hidrofiliidad y humectación en los materiales. Más específicamente, un ángulo de contacto de menos de 90° indica que la humectación de la superficie es favorable y el fluido se extiende sobre una gran área de la superficie; mientras que el ángulo de contacto mayor de 90° generalmente significa que la humectación de la superficie es desfavorable por lo que el fluido minimiza el contacto con la superficie. La expresión que liga el ángulo de contacto de un líquido sobre un sólido es la ecuación 2.11 también llamada ecuación de Young:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.11)$$

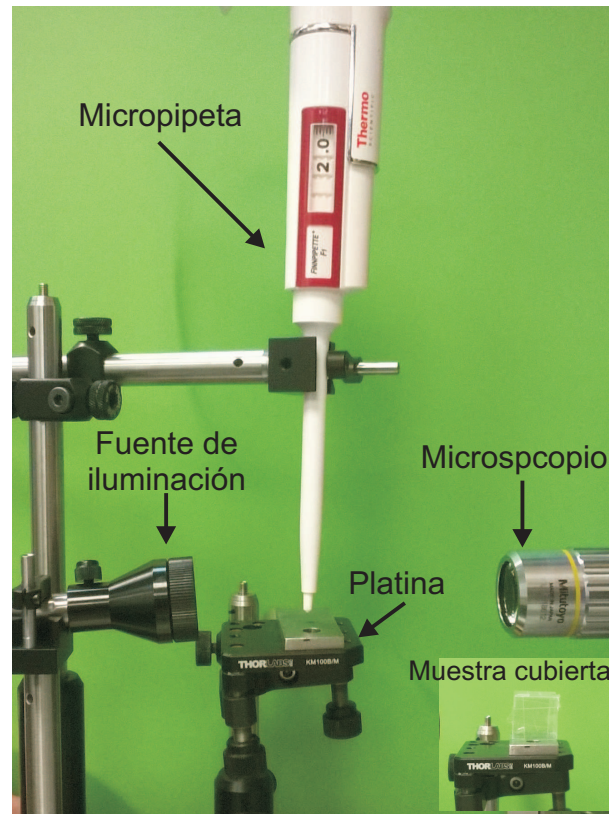
donde γ_{SV} , γ_{SL} y γ_{LV} se refieren a las tensiones superficiales interfaciales con S, L y V como sólido, líquido y gas, respectivamente. El ángulo de Young es un resultado de equilibrio termodinámico de la energía libre en la interfase líquido-sólido-vapor.

Para la medida del ángulo de contacto existen básicamente dos grupos de métodos. Uno consiste en la medida del CA por la técnica de la gota en aire (o gota sésil), mientras que el otro realiza la medida del CA por la técnica de la burbuja cautiva. El primero es más general y fácil de usar, siendo más apropiado para materiales con bajo o nulo contenido en agua, mientras que el segundo requiere de un montaje más elaborado y se aplica para materiales con un importante contenido en agua, ya que mantiene las condiciones de hidratación. Por otro lado, la técnica de la gota en aire es más apropiada para la medida del ángulo de contacto de avance, o sobre superficie seca, mientras que la técnica de la burbuja cautiva es más apropiada para la medida del ángulo de retroceso, o sobre una superficie humectada [96].

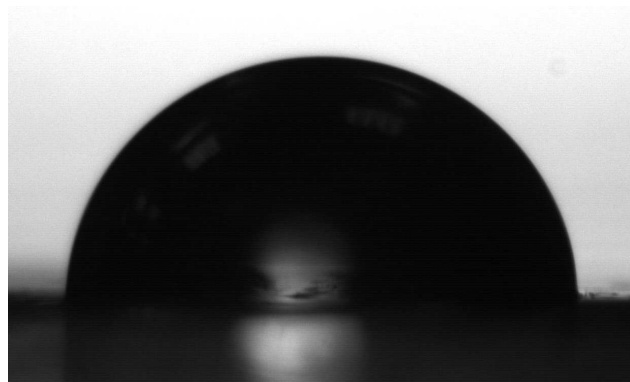
El método de gota sésil consiste en colocar una gota pequeña de líquido en una superficie sólida y observar cómo se comporta el líquido al mojar al sólido. Dependiendo del valor del ángulo de contacto, las propiedades de la superficie se determinan como hidrófoba ($CA > 90^\circ$) o hidrófila ($CA < 90^\circ$) [97, 98] (Fig. 2.7). En la práctica, se utilizan dos tipos de valores de CA: estáticos y dinámicos.



(a) Muestras de hidrogel sujetas a un cubreobjetos.



(b) Equipo utilizado para medir el ángulo de contacto.



(c) Perfil de gota sésil sobre la superficie del hidrogel.

Figura 2.8: Medición del ángulo de contacto.

Para este estudio se cortaron cuadrados de 10 mm por lado de los discos de hidrogel de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT para medir el ángulo de contacto. Las muestras de hidrogel se colocaron sobre un cubre objetos y se sujetaron con cinta adhesiva Fig. 2.8(a). Con la ayuda de una micro-pipeta se depositó una gota de 0.5 μL de agua desionizada sobre la superficie del hidrogel; la muestra se cubrió para evitar la evaporación del agua Fig. 2.8(b) y se fotografió el perfil de la gota sobre el hidrogel Fig. 2.8(c) usando una cámara Duncan Tech RH1100 de 1392 x 1040 pixeles. Todas las pruebas realizadas se hicieron a una temperatura de 25 °C y 25 % de humedad.

El análisis de ángulo de contacto de los hidrogeles se realizó mediante la técnica ADSA-P (Axisymmetric Drop Shape Analysis-Profile) que consiste en la obtención del perfil lateral de la gota o burbuja a partir de una imagen digital de la misma. El algoritmo programado en Matlab ajustó dicho perfil al perfil teórico más idóneo y permitió conocer el ángulo sin ayuda de un goniómetro que es el aparato que se usa de forma común para medir el ángulo de contacto.

2.7. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

La MFA se ha establecido como una técnica para determinar la topografía de superficies con una alta resolución. Esta técnica también se utiliza para estudiar materiales cuya microestructura es del orden de nanómetros [99]. Debido a esto, el Microscopio de Fuerza Atómica es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

En la MFA se emplea una viga flexible en voladizo (cantilever) que tiene, en su extremo libre, una punta del orden de nanómetros. La viga tiene una constante de resorte del orden de 1 N/m y cuando la punta se acerca lo suficiente a la superficie de un material comienza una interacción entre la punta y la superficie debida a las fuerzas de atracción y repulsión [99]. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione. Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico. Varias son las fuerzas que contribuyen a la flexión del cantilever siendo la más común la fuerza de van der Waals.

En un MFA, se distinguen tres modos de operación básicos que son el modo de contacto, contacto intermitente o *tapping* y no contacto [18].

MFA de contacto: En este modo de aplicación de la técnica MFA la punta mantiene un contacto físico suave con la muestra; conforme la punta barre la superficie, la fuerza de contacto origina la flexión del cantilever de modo que éste se adapta a la superficie topográfica de la muestra. Como resultado, la fuerza de van der Waals se equilibra con cualquier otra fuerza que intente mantener juntos a los átomos; por lo tanto, cuando el cantilever empuja a la punta contra la muestra, éste se flexiona forzando a los átomos de la punta y muestra a permanecer juntos.

MFA de no contacto: En esta técnica se excita un arreglo en cantilever cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una

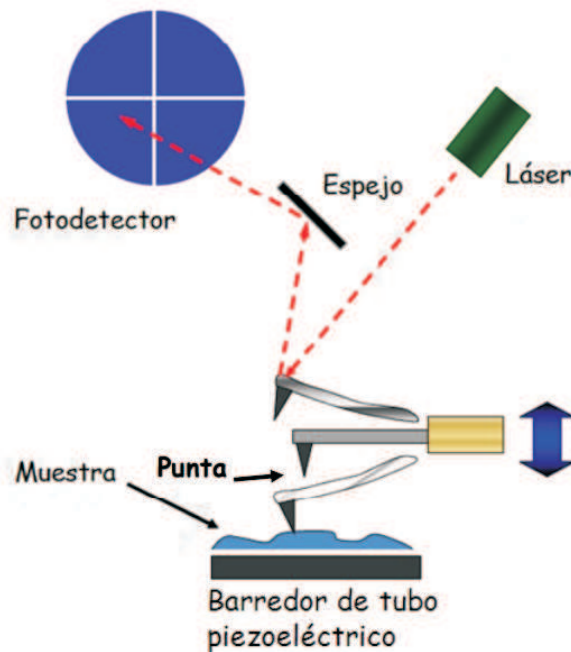


Figura 2.9: Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica [18].

distancia comprendida entre 10 y 100 Å. La técnica de no contacto se utiliza cuando no se quiere deteriorar la superficie a medir. La fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy baja, 10-12 nN.

MFA de contacto intermitente (Tapping Mode): Uno de los problemas que presenta la técnica MFA es el deterioro que ocasiona en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra; para solventar este problema se utiliza una variante de la técnica MFA, en esta aplicación, la punta está en contacto intermitente con la superficie a la vez que la barre.

El microscopio usado en este estudio utiliza el método de deflexión de haz. Este método consiste en hacer incidir un haz láser sobre la cara superior de la viga. El haz es reflejado y captado por un fotodiodo. Con lo anterior el desplazamiento de la viga es medido al detectar la deflexión del haz. Las señales obtenidas son amplificadas y comparadas con un valor de referencia. La diferencia de señales es nuevamente amplificada y procesada por un circuito para obtener la imagen. Para obtener una mayor resolución, el sistema debe estar aislado de las vibraciones de sus alrededores por lo que el microscopio cuenta con una mesa antivibración [99]. En la Fig. 2.9 se muestra un esquema del MFA. Se utilizó un microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM-4210 y se muestra en la Fig. 2.10.

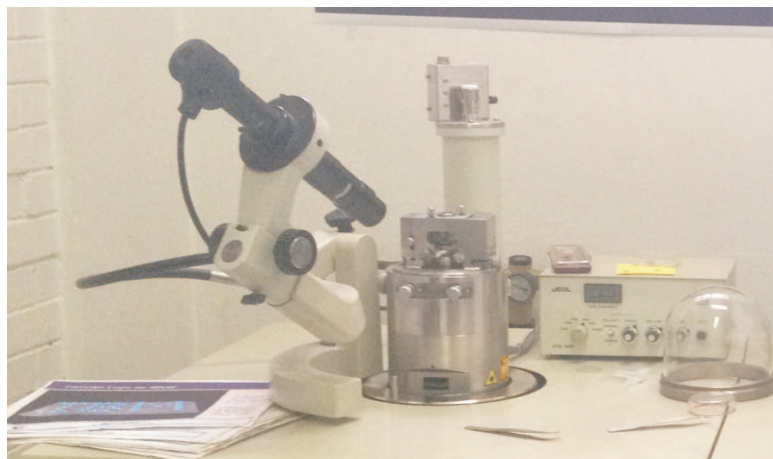


Figura 2.10: Microscopio de Fuerza Atómica.

2.8. Experimentos de adsorción

Los hidrogeles sintetizados se probaron como membranas de adsorción de colorantes industriales. En esta sección se presentan las técnicas empleadas para evaluar la adsorción de los hidrogeles, así como también se encuentran los detalles sobre la preparación de las muestras y las consideraciones que se llevaron a cabo.

2.8.1. Colorantes

Un colorante es una sustancia capaz de absorber determinadas longitudes de onda de espectro visible. Los colorantes son sustancias que se fijan en otras sustancias y las dotan de color de manera estable ante factores físicos y/o químicos como por ejemplo: luz, lavados, agentes oxidantes, etc. Los colorantes son sustancias de origen natural como la Curcumina E-100 y la Clorofila E-141 o pueden tener un origen sintético, como azul de metileno o rojo allura AC que son empleados para teñir las fibras vegetales y animales [100].

Para este estudio se probaron los hidrogeles para la adsorción de dos colorantes utilizados comúnmente en la industria textil: Anaranjado de metilo (AM) y Azul ácido 113. Una forma de medir la capacidad que tiene una sustancia de absorber o reflejar ciertas longitudes de onda es utilizando la espectroscopía como se detalla en la siguiente sección.

2.8.2. Espectroscopía UV-VIS

La espectroscopía UV-VIS es la medida de la cantidad de energía radiante absorbida por las moléculas de una muestra en función de las longitudes de onda específicas de una referencia. Los métodos espectroscópicos se basan en la capacidad de las sustancias



Figura 2.11: Estructura de un espectrofotómetro. λ_i es la longitud incidente y λ_T es la longitud transmitida [19].

de absorber o emitir radiación electromagnética y tales métodos se pueden usar para determinar la concentración de un reactivo o producto durante una reacción.

La cantidad de energía absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de la muestra analizada, por lo cual nos proporciona un análisis cuantitativo. Es por eso que esta técnica es usada para seguir la degradación de los colorantes por el método de fotocatalisis, que es una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato; el sustrato es un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción [101].

El instrumento utilizado en la espectroscopía UV-VIS se llama espectrofotómetro y mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I) y la compara con la intensidad de luz que se transmite a través de una solución de referencia (I_0). La relación I/I_0 se llama transmitancia y se expresa habitualmente como un porcentaje. La absorbancia (A) se basa en la transmisión y se expresa mediante la ecuación 2.12 de Beer-Lambert [19]:

$$\text{Absorbancia}(A) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.12)$$

Los elementos indispensables de un espectrofotómetro consisten, como se muestra en la Fig. 2.11, de una fuente de luz, un espectrómetro o monocromador, un compartimento para la muestra, y un detector de luz.

En la Fig. 2.12 se muestra el espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 con el cual se realizaron los análisis de las muestras.

2.8.3. Preparación de las muestras

Las pruebas de adsorción requieren que las membranas estén hidratadas, esta condición garantiza que el hidrogel no absorberá más fluido del que puede albergar dentro de su red, al hacer esto, logramos mantener constante la cantidad de colorante en cada muestra analizada. El hinchamiento de los hidrogeles siguió dos variables experimentales: hinchamiento con agua desionizada e hinchamiento con PBS.

Para este estudio se tomaron dos membranas de cada hidrogel (M1, M2, M3 y M4); de éstas, una membrana se hidrató en PBS y la otra en agua desionizada; los discos que se

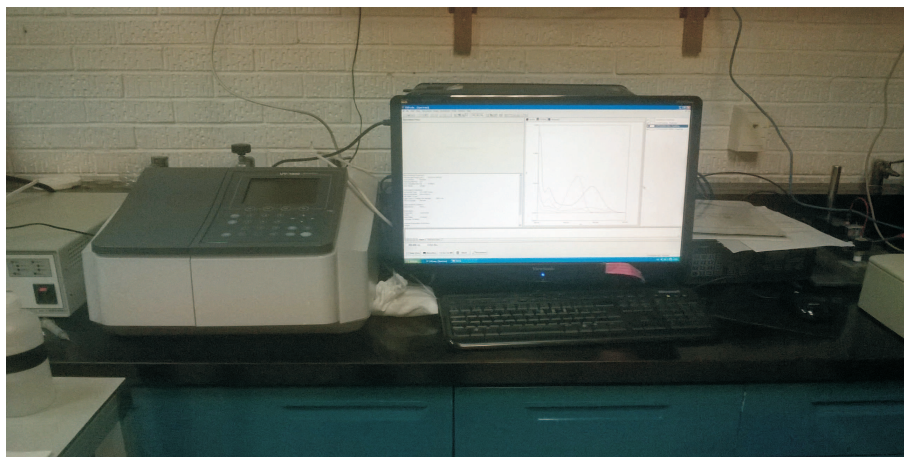


Figura 2.12: Espectrofotómetro Shimadzu UV-1800.

hidrataron en la disolución buffer fosfato salina se colocaron en aproximadamente 40 mL de PBS durante 72 horas. Los discos que se hidrataron en agua desionizada se colocaron en 40 mL pero solo durante 3 horas, a fin de evitar que las membranas se llegasen a degradar en el agua desionizada (Las membranas de hidrogel no entrecruzados químicamente se degradan en agua: Q/PVA y Q/PVA/MWNT). Concluido el período de hinchamiento, se cortaron 2 muestras de cada disco con el mismo suaje especial utilizado para cortar las probetas que se usaron en las pruebas mecánicas (Fig. 2.13). Las muestras se cortaron con el suaje a fin de mantener la misma área en todas las membranas que es de 3.85 cm^2 .



Figura 2.13: Suaje utilizado para cortar las probetas de hidrogel.

2.8.4. Pruebas de adsorción

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido. Un parámetro fundamental en este caso será la superficie específica del hidrogel, dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del mismo. La sustancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida, mientras que aquella a la que se adhiere es el adsorbente [102].

Las pruebas de absorbancia de los colorantes mediante las membranas de hidrogel fueron realizadas en reactores a escala, empleando los colorantes anaranjado de metilo (AM) y azul ácido 113 en una concentración de 10^{-5} M en ambos casos. Inicialmente se calibró el espectrofotómetro utilizando una pequeña muestra de las soluciones coloreadas para obtener los espectros de los colorantes y así conocer la longitud de onda de los mismos, esto se hace para medir si existen cambios en el espectro del colorante a medida que avanza la prueba, lo que indicaría que hay degradación, absorción o adsorción del mismo en el material estudiado que para nuestro caso son probetas de hidrogel.

Se utilizaron viales de borosilicato como reactores para realizar las pruebas. En cada prueba se usó una probeta de hidrogel. El volumen de solución coloreada fue de 10 mL por cada reactor. El pH de cada colorante fue medido: anaranjado de metilo 6.5 pH y azul ácido 7.5 pH. Adicionalmente se midieron las masas de cada una de las probetas con la balanza analítica (Pioneer, OHAUS, EUA).

De cada membrana hidratada se obtuvieron dos probetas, una se introdujo en la solución de Anaranjado de metilo y la otra en la solución de Azul ácido 113 y se agitaron las muestras a velocidad constante de 800 rpm sobre una parrilla de laboratorio como se observa en la Fig. 2.14. Todos los experimentos de adsorción se realizaron a temperatura ambiente (24 °C). El proceso de adsorción era interrumpido cada 30 minutos, para medir la absorbancia de cada muestra con el espectrofotómetro hasta cubrir un ciclo de 120 minutos.

Para calcular la adsorción de colorante por los hidrogeles se uso la ecuación 2.13:

$$\%Adsorción = \left(1 - \frac{a_t}{a_0}\right) \times 100 \quad (2.13)$$

Donde a_t es la concentración de colorante en función del tiempo y a_0 es la referencia o concentración inicial de los colorantes.

Concluidas las pruebas, todas las probetas fueron secadas a temperatura ambiente y analizadas en FTIR para determinar el tipo de interacción entre los hidrogeles y el colorante u observar cambios en la estructura del hidrogel.

En la Tabla 2.2 se encuentran los parámetros iniciales de cada probeta de hidrogel y el colorante en el que fue sumergida en la realización de estas pruebas.

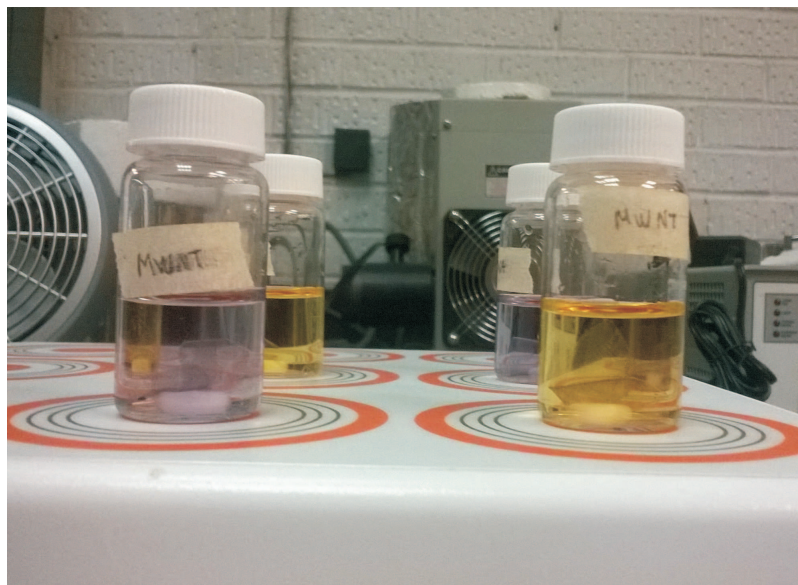


Figura 2.14: Membranas de hidrogel inmersas en los tintes Azul ácido 113 (izquierda) y Anaranjado de metilo (derecha) durante las pruebas de adsorción.

Tabla 2.2: Parámetros de las probetas de hidrogel en las pruebas de adsorción.

Hinchamiento en PBS			
Composición de la probeta	Muestra	Masa (mg)	Colorante
Q/PVA	1	127	Azul ácido 113
	2	105	Anaranjado de metilo
Q/PVA/MWNT	1	122	Azul ácido 113
	2	111	Anaranjado de metilo
Q/PVA/GEN	1	130	Azul ácido 113
	2	100	Anaranjado de metilo
Q/PVA/GEN/MWNT	1	128	Azul ácido 113
	2	138	Anaranjado de metilo
Hinchamiento en Agua desionizada			
Q/PVA	1	154	Azul ácido 113
	2	197	Anaranjado de metilo
Q/PVA/MWNT	1	186	Azul ácido 113
	2	119	Anaranjado de metilo
Q/PVA/GEN	1	144	Azul ácido 113
	2	157	Anaranjado de metilo
Q/PVA/GEN/MWNT	1	122	Azul ácido 113
	2	154	Anaranjado de metilo

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1. Síntesis de los hidrogeles y entrecruzamiento

En esta sección se presenta la reacción de entrecruzamiento que se llevó a cabo entre la mezcla polimérica de Q/PVA y el genipin durante la síntesis de los hidrogeles. Aunque el objetivo de este trabajo no consiste en profundizar en la cinética de esta reacción, es importante conocer la forma en que el genipin reacciona con las cadenas poliméricas de Q y PVA.

En ciertas aplicaciones tales como andamios celulares o como membranas de filtración, los hidrogeles no sólo necesitan ser estables en ambientes húmedos, sino que deben ser resistentes a una combinación de esfuerzos químicos y mecánicos, por lo que es necesario estabilizarlos mediante el entrecruzamiento de su red polimérica [103]. Los entrecruzantes, son moléculas bifuncionales de bajo peso molecular que estabilizan a los hidrogeles a través de enlaces covalentes entre los grupos funcionales presentes en las cadenas [10].

La mezcla Q/PVA (Fig. 3.1(a)) y Q/PVA/MWNT (Fig. 3.1(b)) tenía un aspecto de gel traslucido como se observa en la Fig. 3.1, estas membranas están reticuladas físicamente porque existen interacciones físicas entre las diferentes cadenas de polímero que les impiden la disolución [104]. La reticulación física exige principalmente dos condiciones: las interacciones entre cadenas en la red molecular deben ser lo suficientemente fuertes como para formar puntos de unión semipermanentes y la red debe permitir la máxima penetración de las moléculas de agua dentro de la red del polímero [105]. La reticulación de los hidrogeles de Q/PVA se realizó por las interacciones que tienen lugar al hacer la disolución entre cadenas en la red molecular del PVA y las cadenas de quitosano.

En los hidrogeles reticulados químicamente, la reticulación puede ser producida por enlaces covalentes entre diferentes cadenas de polímero; cuando se hizo el reticulado con genipin, las mezclas Q/PVA y Q/PVA/MWNT cambiaron a un color azulado oscuro como se puede observar en la Fig. 3.2. Este cambio de coloración es resultado de la reacción entre el genipin y los grupos de amina primaria en el quitosano. Delmar et al. concluye que el color azul en los hidrogeles reticulados con genipin es resultado de la formación de radi-

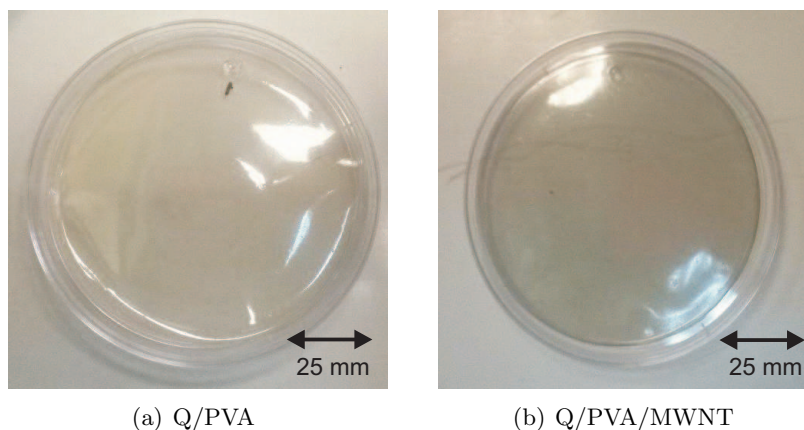


Figura 3.1: Membranas de hidrogel físicamente reticuladas.

cales libres de oxígeno durante el proceso de polimerización en la reacción de reticulación [106]. Mina et al. registraron el grado de entrecruzamiento entre el genipin y el quitosano mediante el uso de la microscopía UV-VIS; variando la concentración de genipin en membranas de quitosano, observó que el color se hace más profundo a medida que aumenta la cantidad de genipin [107]. Muzzarelli et al. [55] estudió la reacción de entrecruzamiento de soluciones de quitosano con PVA y observó que la presencia del PVA únicamente retrasa la reacción de reticulación entre el quitosano y el genipin. La coloración azulada se considera como una prueba de reticulación en los hidrogeles a base de quitosano [108]. La coloración azul que adquirieron las membranas de hidrogel al mezclarlas con genipin es la forma en la que determinamos que el entrecruzamiento de la matriz polimérica Q/PVA con el genipin es exitosa.

3.2. Pruebas de hinchamiento

La característica principal de los hidrogeles es su comportamiento hidrófilo, siendo ésta una característica importante ya que la cantidad de líquido que son capaces de absorber se encuentra directamente relacionada con su comportamiento mecánico.

La curva de absorción de líquido en función del tiempo, describe la velocidad de absorción de fluido por el hidrogel. En la Fig. 3.3 se muestra el porcentaje de absorción de los hidrogeles de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT en función del tiempo.

En la Fig. 3.4 se pueden observar cambios drásticos que ocurren durante la primera hora para todos los materiales. Las membranas de Q/PVA representadas en color negro, alcanzaron la máxima absorción a los 3 minutos con un porcentaje de hinchamiento de 1040 %. La mezcla Q/PVA/MWNT representada en rojo alcanzó su máximo hinchamiento a los 5 minutos y fue de 685 %. Por otra parte, se puede observar que las membranas que

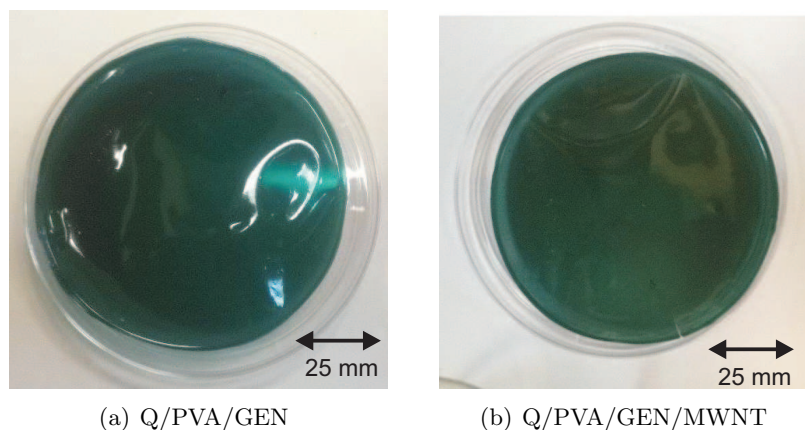


Figura 3.2: Membranas de hidrogel químicamente reticuladas.

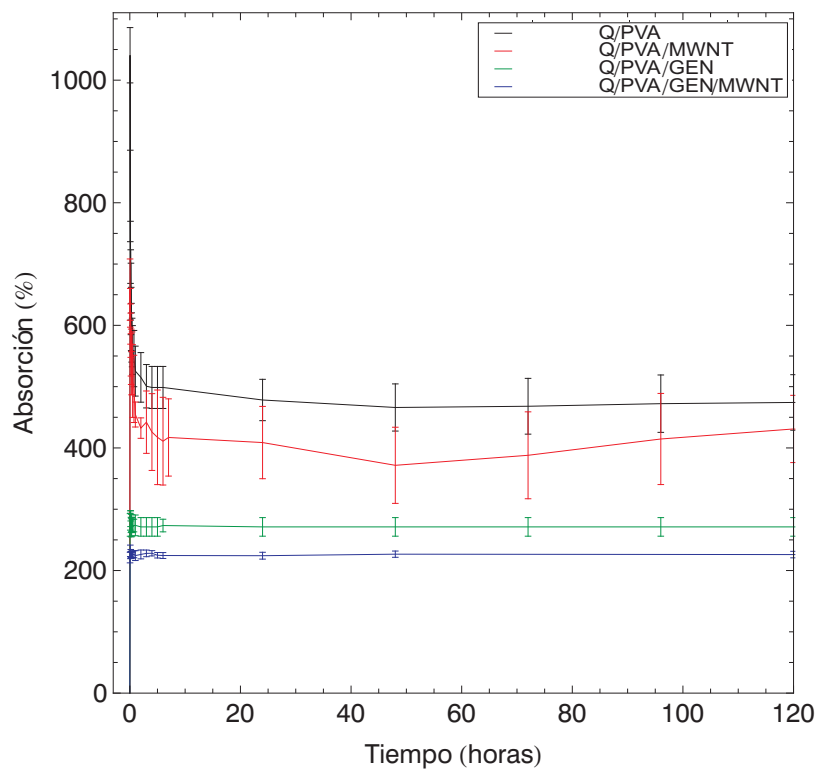


Figura 3.3: Comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles de Q/PVA (negro), Q/PVA/MWNT (rojo), Q/PVA/GEN (verde) y Q/PVA/GEN/MWNT (azul).

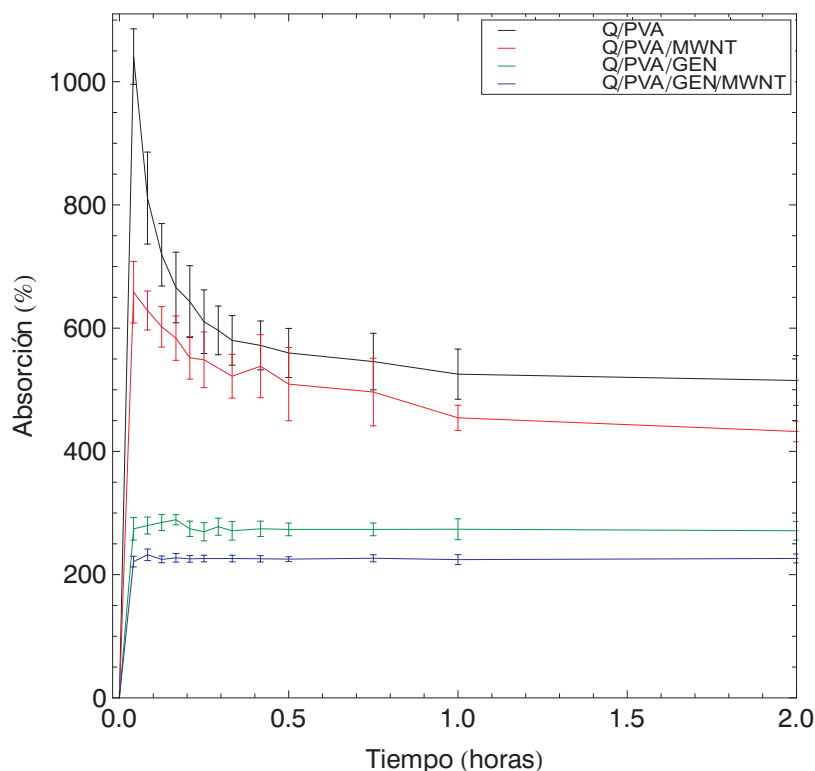


Figura 3.4: Detalle de la cinética de absorción de las muestras de hidrogel durante las primeras dos horas de hinchamiento.

fueron entrecruzadas con genipin (Q/PVA/GEN) que en la gráfica se aprecian de color verde; alcanzaron su máxima absorción a los 10 minutos, pero ésta fue de 289%; finalmente, los hidrogeles entrecruzados con genipin e impurificados con nanotubos de carbono (Q/PVA/GEN/MWNT) de color azul tuvieron el máximo hinchamiento de 232% a los 5 minutos. Tras este período crítico, la absorción de todos los polímeros disminuyó hasta alcanzar el equilibrio que es alrededor de 475% para el Q/PVA, 425% para el Q/PVA/MWNT, 375% para el Q/PVA/GEN y 220% para el Q/PVA/GEN/MWNT.

Otro fenómeno interesante que presentaron los hidrogeles estudiados, fue el efecto de sobre-respuesta, conocido en inglés como *overshooting*. Este efecto, se caracteriza por un comportamiento super absorbente durante los primeros minutos de hinchamiento, siendo en este punto donde se presenta la máxima absorción de líquido; posteriormente se observa un deshinchamiento gradual del hidrogel hasta alcanzar el equilibrio.

La diferencia en el hinchamiento entre los hidrogeles, puede deberse a dos cosas: a la presencia de los nanotubos de carbono que son de naturaleza hidrófoba por lo que no tienen afinidad por el agua, lo que evidencia la disminución de absorción de líquido entre los hidrogeles Q/PVA y Q/PVA/MWNT. La otra diferencia en la capacidad de absorción entre estos materiales puede deberse al entrecruzamiento de la red polimérica con genipin; que al dar lugar a nuevos puntos de entrecruzamiento, forma una red más rígida y con poros

más pequeños que obstaculizan la entrada de fluido a la red. La diferencia fundamental entre polímeros entrecruzados y no entrecruzados radica en que, en los primeros, la entrada de líquido no puede separar las cadenas por estar covalentemente unidas mientras que en los segundos, la entrada de líquido puede desenmarañar las cadenas, separándolas debido a que las fuerzas que las mantienen unidas son de origen físico. La estructura entrecruzada es insoluble mientras que la no entrecruzada puede disolverse. La entrada de líquido en el interior de una malla polimérica alcanza un límite o grado máximo de hinchamiento, ya que la estructura covalente no puede deformarse indefinidamente. Por el contrario, el hinchamiento de un polímero no entrecruzado carece de límite, puesto que la incorporación progresiva de líquido puede conducir a la disolución del polímero.

La apariencia externa que tiene un gel depende de su proporción líquido/sólido. En el caso de los polímeros entrecruzados, los geles mantienen su aspecto de sólidos elásticos. Pero en el caso de polímeros no entrecruzados, a medida que aumenta la proporción de líquido se va pasando desde dicho aspecto de sólido elástico al de líquido viscoso.

De esta manera, se concluye que el contenido de agua en el equilibrio de un hidrogel se ve afectado, fundamentalmente, por la naturaleza del monómero o monómeros hidrófilos que lo conforman, por el tipo y densidad de entrecruzamiento y por otros factores como son: la presencia de nanopartículas, la temperatura, la fuerza iónica y el pH del medio de hidratación.

3.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

En la Fig. 3.5 se muestran los espectros de FTIR de las mezclas poliméricas; en ella las bandas principales de los espectrogramas se asociaron con su grupo químico correspondiente de acuerdo con lo reportado en la literatura.

La presencia del PVA en los hidrogeles se puede identificar en la Fig. 3.5 porque en los espectros existe una banda de transmitancia fuerte y amplia a $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ asociada a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares y a la vibración de los grupos -OH. La banda a 2940 cm^{-1} pertenece a tensión C-H de los grupos alquilo, mientras que los picos a 1680 cm^{-1} y 1535 cm^{-1} son debidos a la tensión C=O y C-O de los grupos acetato remanentes en el PVA [10, 109]. Las bandas a 1480 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} están asociadas a los enlaces de los grupos CH-CH₂, CH-OH y C-O, respectivamente [109, 110, 111].

El Q lo identificamos por la presencia de la banda en la región $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración simétrica del enlace N-H de las aminas primarias [111, 112]. La banda a $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ se asocia a la tensión C-H de los alquilos presentes en la estructura del quitosano. Los picos fuertes a 1155 y 1073 cm^{-1} son picos característicos de la estructura del quitosano [113].

En la mezcla Q/PVA (Fig. 3.5, negro) la banda a $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ se asocia a los grupos OH y puentes de hidrógeno. De acuerdo con Abdelaal et. al. la interacción entre el Q y el PVA da lugar a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares

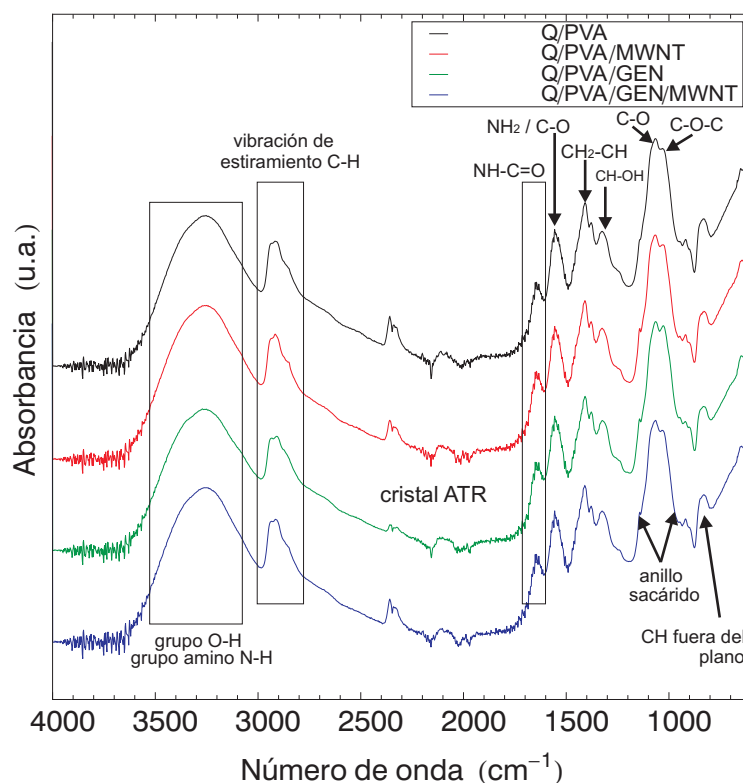


Figura 3.5: Espectros de FTIR de las mezclas poliméricas: Q/PVA (negro), Q/PVA/MWNT (rojo), Q/PVA/GEN (verde) y Q/PVA/GEN/MWNT (azul).

[109, 10] mientras que la frecuencia de estiramiento en $1150\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ indica la formación de un anillo de acetal por reticulación, la región comprendida entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento de los grupos $-\text{CH}$ en alcanos, los picos entre 1735 y 1750 cm^{-1} son debidos al estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{O}$ de los grupos de acetato remanentes del PVA.

Conforme al análisis de FTIR, el espectrograma de la membrana Q/PVA/GEN (Fig. 3.5, verde) muestra algunos cambios químicos respecto a la mezcla Q/PVA. Estos cambios, pueden ser explicados tomando en consideración la reacción de entrecruzamiento de las membranas. Hay un decremento en la intensidad de la banda a $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ que se debe a la formación de puentes de hidrógeno y nuevos grupos hidroxilo durante el entrecruzamiento del Q y/o PVA con el genipin. La banda asociada a la tensión del enlace $\text{C}-\text{O}$ también sufrió un decremento indicando que no hubo formación de nuevos enlaces $\text{C}-\text{O}$, por el contrario la intensidad de los picos a 1155 y 1073 cm^{-1} aumentaron debido a la densidad de reticulación de los hidrogeles.

El espectrograma de la membrana Q/PVA/MWNT y Q/PVA/GEN/MWNT muestra un aumento en la intensidad de los picos de $\text{O}-\text{H}$ y $\text{N}-\text{H}$, lo cual indica que hay interacción entre los nanotubos de carbono y los grupos amino e hidroxilo de los polímeros Q y PVA respectivamente [114].

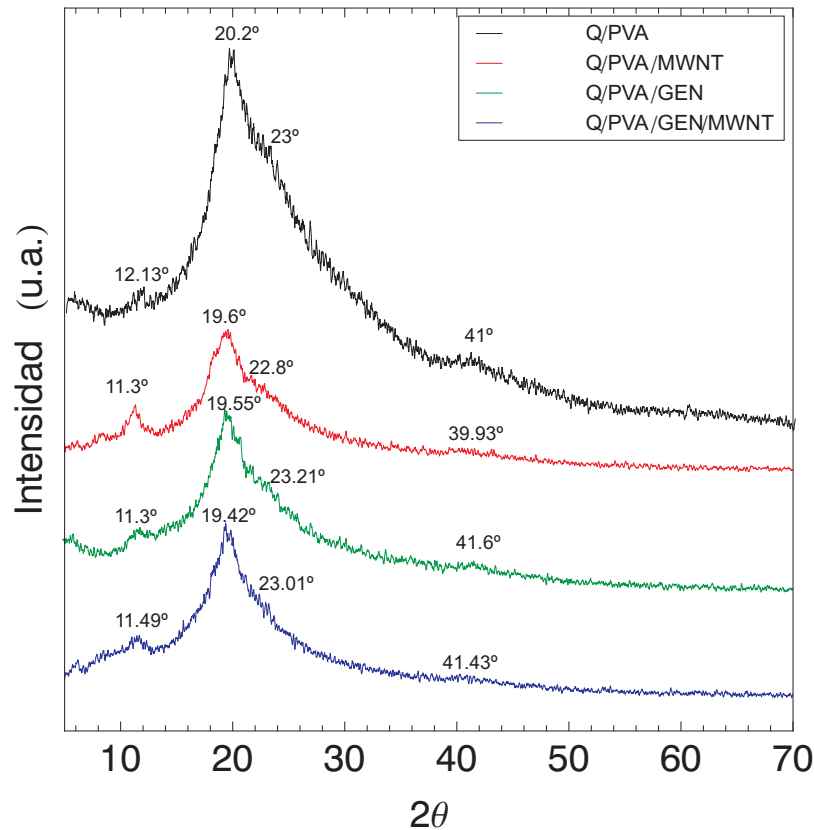


Figura 3.6: Difractogramas de las membranas Q/PVA (negro), Q/PVA/MWNT (rojo), Q/PVA/GEN (verde) y Q/PVA/GEN/MWNT (azul).

3.4. Difracción de rayos X (DRX)

En los polímeros, las zonas cristalinas son las responsables de la resistencia mecánica, mientras que las amorfas están asociadas a la flexibilidad y elasticidad del material [115]. Debido a ello, se estudió el porcentaje de cristalinidad de los hidrogeles de Q/PVA, Q/PVA/MWNT y Q/PVA/GEN/MWNT. En la Fig. 3.6 se muestran los difractogramas obtenidos para cada uno de estos materiales.

El análisis de DRX de igual manera es útil para estudiar la interacción entre los componentes de la mezcla polimérica. Si los componentes no tienen interacción, cada uno conservará su región cristalina y en el difractograma de la mezcla deberán aparecer los picos cristalinos de cada componente [10].

De acuerdo con los estudios realizados por Li et al. [116], el PVA tiene 4 picos relacionados con la fase cristalina; uno de alta intensidad a 20.06° , otro a 41.02° de intensidad media y finalmente dos de baja intensidad a 12° y 23.38° ; siendo este último, el pico característico del PVA atáctico. Los picos de difracción corresponden a los planos (101), (111),

(100) y (200), respectivamente. La estructura cristalina del PVA corresponde a una celda monoclinica con dimensiones: $a= 0.781$ nm, $b= 0.252$ nm (dirección del eje de la cadena), $c= 0.551$ nm y un ángulo $\beta= 92.2^\circ$ [116, 117]. Por su parte el quitosano, presenta cuatro picos de cristalinidad: 9.98° , 20° , 21.69° y 40.5° (dichos picos están reportados en la ficha JCPDS no. 39-1894) y de acuerdo a Natalia Davidenko et al. [118] estos picos del quitosano están asociados a los planos de difracción (020), (200), (201) y (143) respectivamente. El porcentaje de cristalinidad reportado de los hidrogeles de Q fue de 16.3% [10, 119].

En el difractograma correspondiente al Q/PVA (Fig. 3.6, negro) se observan 4 picos relacionados con la fase cristalina, uno de alta intensidad a 20.02° , otro a 41° de intensidad media y finalmente dos de baja intensidad a 12.13° y 23° ; cada pico de difracción puede ser indexado con el plano del componente individual correspondiente (Q o PVA). El pico a 20.02 se relaciona con la compatibilidad entre el Q/PVA. Dicha interacción puede ser atribuida a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amino del Q y los grupos hidroxilo del PVA, los cuales, limitarían hasta cierto punto la movilidad de las cadenas, evitando su plegamiento para formar sus respectivas regiones cristalinas [10]. La cristalinidad de estas membranas es de 21.57%.

El difractograma de las membranas de Q/PVA/MWNT (Fig. 3.6, rojo) de igual manera presenta cuatro picos de difracción, dos de intensidad media a $\sim 11.30^\circ$ y $\sim 19.60^\circ$ y dos de baja intensidad a $\sim 22.80^\circ$ y $\sim 39.93^\circ$; al igual que en las membranas de Q/PVA dos de estos picos se asocian al Q (19.60° y 22.80°); el pico a 11.30° se asocia al PVA. Los picos de difracción par esta muestra son de mayor intensidad, lo que indica que la cristalinidad aumenta debido a que los nanotubos son posibles centros de nucleación donde se logran acomodar las cadenas de los polímero formando una red cristalina [10]. El índice de cristalinidad calculado a partir de su difractograma fue de 24.93%.

Cuando se adiciona el agente entrecruzante (genipin) a la mezcla Q/PVA, el porcentaje de cristalinidad de los hidrogeles aumenta casi 5%. Su difractograma (Fig. 3.6, verde) conserva dos picos de difracción atribuidos al Q ($\sim 19.64^\circ$, $\sim 21.28^\circ$) y un pico a $\sim 11.30^\circ$ que se relaciona con el PVA. Es interesante observar que la intensidad de los picos de difracción aumentó al reticular la red; cuando lo que se ha reportado en la literatura es que hay una disminución en la cristalinidad cuando el proceso de entrecruzamiento es exitoso [10, 108, 120]. Sin embargo esta mejora en la cristalinidad podría atribuirse a que algunas cadenas de Q o PVA no fueron entrecruzadas y al no tener grupos sustituyentes en su cadena principal cuentan con la flexibilidad suficiente para plegarse y acomodarse de forma periódica, o también a que algunas cadenas de genipin se reticulan entre sí durante el proceso de polimerización para formar una estructura de red.

El difractograma de las membranas de Q/PVA/GEN/MWNT (Fig. 3.6, verde) es muy similar a los de las membranas descritas anteriormente, presenta cuatro picos de difracción, dos de mediana intensidad a 11.49° y 19.42° y dos de baja intensidad a 23.01° y 41.43° . Al igual que con el hidrogel Q/PVA/GEN hay dos picos de difracción atribuidos al Q ($\sim 19.42^\circ$, $\sim 23.01^\circ$) y un pico a $\sim 11.49^\circ$ que se relaciona con el PVA; para estas membranas se obtuvo el porcentaje de cristalinidad mas bajo, siendo de 19.37%. La disminución de cristalinidad puede atribuirse a que en estas membranas, la interacción entre las moléculas de Q y PVA se torna más fuerte por los enlaces covalentes que el genipin

Tabla 3.1: Resumen de los resultados obtenidos del análisis de DRX para las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT

Hidrogel	Ángulo de difracción $2\theta(^{\circ})$	% cristalinidad
Q/PVA	12.13	21.57
	20.20	
	23.00	
	40.00	
Q/PVA/MWNT	11.30	24.93
	19.60	
	22.80	
	39.93	
Q/PVA/GEN	11.30	26.53
	19.55	
	23.21	
	41.60	
Q/PVA/GEN/MWNT	11.49	19.37
	19.42	
	23.01	
	41.43	

forma entre las cadenas poliméricas de ambos componentes, lo que implica que el plegamiento de las cadenas sea más difícil tras la reacción de entrecruzamiento. De este modo, el entrecruzamiento inhibe el empaquetamiento de las cadenas al reducir su grado de libertad en una configuración tridimensional, limitando o incluso previniendo la formación de regiones cristalinas [121].

En la Tabla 3.1 se concentran los valores del ángulo de difracción 2θ y el porcentaje de cristalinidad obtenido para cada una de las membranas analizadas por difracción de rayos X.

3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Fig. 3.7 obtenida del análisis DSC, se puede observar dentro del rectángulo que existe una banda que se localiza entre los 70 °C a los 110 °C, presente en todas las muestras de hidrogel; que representa la transición vítrea de los polímeros. Esto se debe a que a temperaturas bajas, los movimientos moleculares son prácticamente nulos y al variar la temperatura de forma lineal, comienzan a moverse algunos segmentos de las cadenas del polímero, haciendo que el material sea más blando.

En la Fig. 3.7, de color verde se observaron dos procesos endotérmicos para la mezcla de Q/PVA/GEN; el primer proceso inició a los 155 °C mientras que el segundo, que está asociado a la descomposición final del polímero, inició a los 171 °C y finalizó los 230

°C. Las membranas de hidrogel de Q/PVA (representadas en color negro en la Fig. 3.7) muestran también dos procesos endotérmicos, uno no muy bien definido a los 152 °C y otro que va de los 200 °C a los 230 °C. Adicionalmente se observa la descomposición del hidrogel después de los 230 °C.

Estas curvas concuerdan con lo reportado por Xiaomin y Park al observar dos procesos endotérmicos que indican la degradación por etapas de todas las muestras. La primera etapa está relacionada con la descomposición del quitosano y la segunda etapa se debe a la descomposición de PVA. Además de que comprobó que la temperatura de degradación de las mezclas Q/PVA disminuye gradualmente al aumentar el contenido de Q, hecho que es debido a que el quitosano interrumpe el ordenamiento de las moléculas de PVA, es decir los cambios cristalinos afectan las propiedades térmicas de los hidrogeles [122, 123].

Si se comparan las curvas de los hidrogeles de Q/PVA vs Q/PVA/GEN, se puede observar que el entrecruzamiento químico tiene efecto en las propiedades térmicas del hidrogel; la temperatura de degradación de un polímero está asociada a las fuerzas intermoleculares o energía cohesiva, esta determina la rigidez o la flexibilidad de las cadenas por lo que al reticular el hidrogel se restringe la capacidad de movimiento de las cadenas, disminuyendo el volumen libre y aumentando la temperatura de transición vítrea (T_g), gráficamente se observa que el hidrogel entrecruzado se descompone antes que el no entrecruzado [124, 125].

Las curvas de los hidrogeles impurificados con nanotubos de carbono en su red, presentan cambios significativos respecto a las membranas que no los tienen, la curva del hidrogel Q/PVA/MWNT (representada en color rojo en la Fig. 3.7) presenta dos procesos endotérmicos a 160 °C y 173 °C, este último que acaba aproximadamente a los 260 °C se asocia con la descomposición del polímero. Finalmente para el hidrogel Q/PVA/GEN/MWNT (color azul de la Fig. 3.7) se obtuvieron dos procesos endotérmicos ubicados a 157 °C y 175 °C. Los nanotubos de carbono le dan al hidrogel una temperatura más baja de fusión a los hidrogeles. De acuerdo a la Fig. 3.7 la membrana Q/PVA/GEN/MWNT tiene temperatura de fusión más baja que la membrana Q/PVA/MWNT.

Para todos los materiales estudiados no existe ningún proceso exotérmico o de cristalización, solo se presentan dos procesos endotérmicos, el primero es un pico muy pequeño entre los 150 y 160 °C en todos los materiales, dicho pico podría atribuirse a que la descomposición del quitosano y del alcohol polivinílico se lleva por separado. El segundo proceso endotérmico esta asociado con la fusión del material, valor que oscila entre entre los 209 y 218 °C. Del estudio DSC se observa que prácticamente son homogéneas las propiedades térmicas de los hidrogeles.

En la Tabla 3.2 se concentran los valores obtenidos del termograma de cada una de las membranas de hidrogel analizadas en DSC.

3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los resultados del análisis termogravimétrico se encuentran en la Fig. 3.8, en ella se observa el curso de los procesos de degradación de los materiales, y la pérdida de peso en

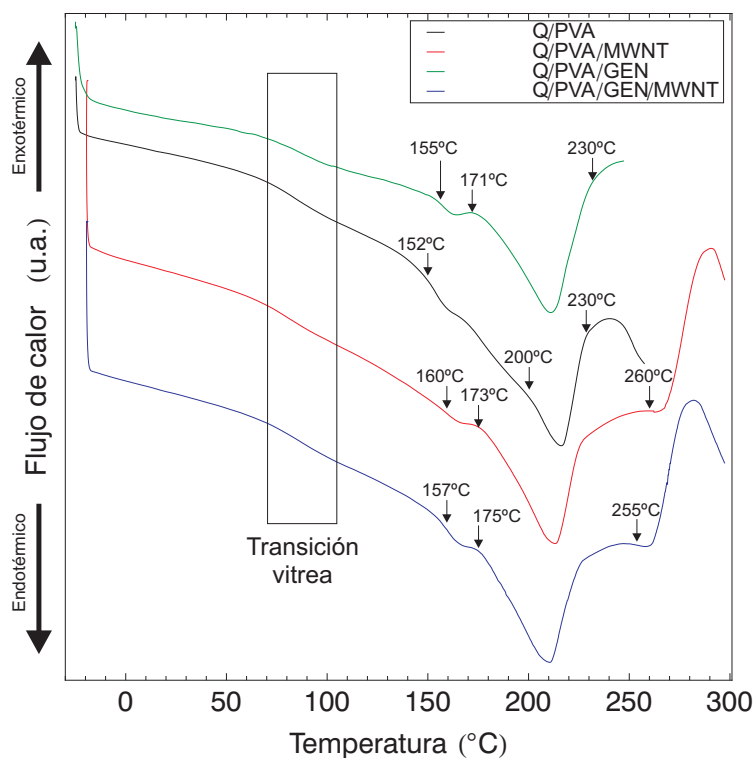


Figura 3.7: Análisis DSC de las membranas de hidrogel. En negro se encuentra el termograma de Q/PVA, en verde el de Q/PVA/GEN, en rojo el de Q/PVA/MWNT y en azul se encuentra el Q/PVA/GEN/MWNT.

Tabla 3.2: Resumen de los resultados obtenidos del análisis de DSC para las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT

Hidrogel	Temperatura de transición vítrea T_g	Temperatura de fusión T_m
Q/PVA	86 °C	218 °C
Q/PVA/MWNT	83 °C	215 °C
Q/PVA/GEN	83 °C	209 °C
Q/PVA/GEN/MWNT	82 °C	210 °C

todas las muestras de hidrogel estudiadas. Los resultados muestran un comportamiento similar entre si, al estar las curvas dentro de los mismos rango y que no se presentó aumento de masa para ninguna de las membranas; para discutir los resultados se ha dividido la Fig. 3.8 en las zonas 1, 2 y 3.

La zona 1 corresponde a una descomposición multietapa donde no se observan intermedios estables, lo que dificulta obtener información detallada sobre este proceso de pérdida de masa [126], en algunas estudios se ha reportado que esta primera etapa esta ligada con la pérdida de humedad del Q o del PVA de forma individual o como conjunto [127, 126, 124], también puede deberse a la pérdida de trazas producto del entrecruzamiento con genipin o vapor del disolvente empleado para la síntesis de los materiales [128]. Esta zona, que abarca de los 30 °C a los 250 °C presenta una pérdida de masa de aproximadamente 17.5 % para todas las muestras.

La región número 2 es la zona donde se observa una mayor pérdida de peso en las membranas de hidrogel, esta pérdida que comprende un 45 % del peso se produce en el intervalo comprendido entre los 250 °C y los 390 °C aproximadamente. Se puede asociar que esta pérdida es causada predominantemente por la descomposición térmica del polímero y a la volatilización de los componentes orgánicos del polímero [124, 129]. La presencia de un pico cerca de los 380 °C indica que la mezcla no es totalmente homogénea [130], dando lugar a que en ese punto los materiales degraden por separado o se rompa la reticulación de los hidrogeles. La membrana de Q/PVA representada en color negro es la membrana que presenta una velocidad mas lenta de degradación debido a la interacción entre los dos componentes de la mezcla, específicamente la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos funcionales de -OH y -NH para el quitosano y los grupos OH en el PVA, son los responsables de este comportamiento del material. La reticulación de los hidrogeles con genipin (curva verde) afecta la estabilidad térmica de los hidrogeles, al igual que los nanotubos de carbono (curva roja) sin que existan cambios significativos entre Q/PVA/GEN y Q/PVA/MWNT. Esto puede deberse a que genipin y el grupo carboxilo en la superficie de los MWCNTs forman redes de enlaces de hidrógeno aumentando la velocidad de degradación [131], para estos materiales, la formación de estos enlaces parece ser en la misma proporción. El hidrogel Q/PVA/GEN/MWNT es el que tiene las propiedades térmicas más débiles y también una velocidad de degradación más alta que el resto de los hidrogeles, esto puede deberse a la suma de las características individuales de cada material actuando en conjunto en esta membrana.

La zona 3 esta definida como la zona de degradación de los hidrogeles, en dicha zona no se observan cambios significativos en la evolución de este parámetro, aunque el Q y el PVA se descomponen completamente cuando se calientan por encima de los 300 °C, no sucede cuando se mezclan, por lo que se encontró que no se descomponen por completo al dejar una cantidad aproximada de masa residual de 10 % al finalizar la prueba.

La diferencia de cristalinidad de las mezclas también se refleja en la estabilidad térmica, puesto que un compuesto al poseer una mayor cristalinidad su estructura molecular será más rígida y por consiguiente es necesario aplicar mayor energía para que se lleve a cabo la descomposición del compuesto.

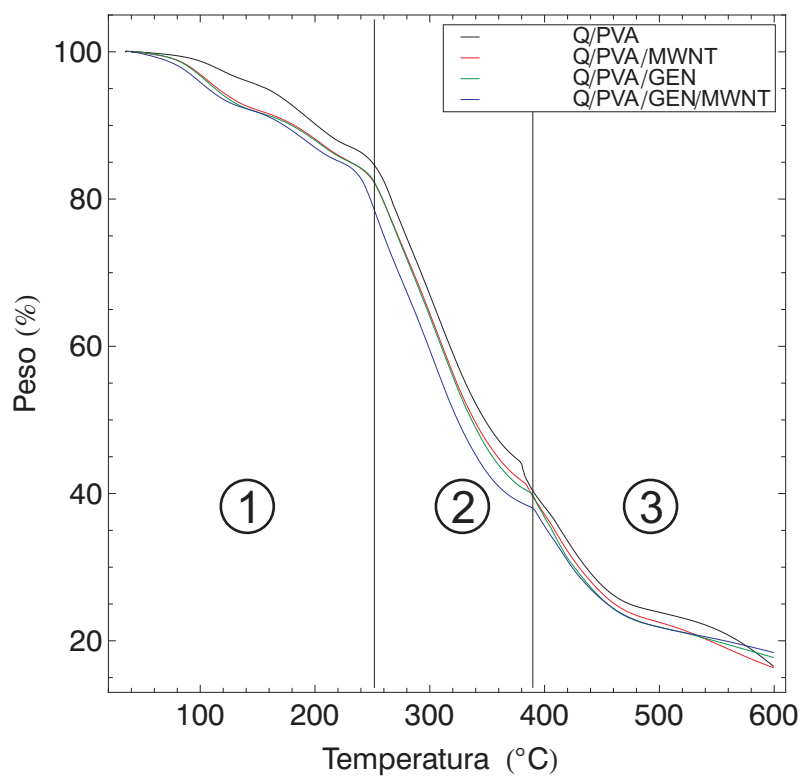


Figura 3.8: Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a la temperatura de las membranas de hidrogel. De color negro se encuentra la curva del Q/PVA, en rojo la de Q/PVA/MWNT, en verde la de Q/PVA/GEN y en azul se encuentra el Q/PVA/GEN/MWNT.

3.7. Caracterización mecánica

Todas las membranas ensayadas se hidrataron previamente, con la finalidad de caracterizarlas bajo condiciones similares a las que estarán sometidas durante la adsorción de colorantes. Como se discutió anteriormente, el hinchamiento está íntimamente relacionado con las propiedades mecánicas y estructurales de los hidrogeles; por lo tanto, su comportamiento elástico es altamente dependiente de la cantidad de líquido que pueden absorber [10, 132, 133]. En estado hidratado, la mayoría de los hidrogeles se comportan como elastómeros; lo cual significa que su comportamiento mecánico es no lineal y depende altamente de la arquitectura de su red polimérica [132, 133].

En la Fig. 3.9, se muestra la respuesta mecánica bajo tensión uniaxial de las muestras más representativas de cada grupo de hidrogeles ensayado (Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA,GEN y Q/PVA/GEN/MWNT). Los resultados fueron graficados como curvas de esfuerzo en función de la razón de elongación (σ vs. λ).

Las curvas obtenidas revelan que el comportamiento mecánico de los hidrogeles no es exactamente el mismo, incluso para muestras pertenecientes al mismo grupo. Lo cual, puede ser debido a: variaciones durante la síntesis de los lotes que conforman un mismo grupo de hidrogeles (añadir más/menos disolución de Q o PVA a un lote, cambios en la temperatura durante la preparación de las disoluciones, tiempo de reacción, pH de las disoluciones, etc.); alteraciones en el mecanismo de la reacción de entrecruzamiento con genipin.

La pendiente de la curva de cada material es considerada como un módulo de corte (G). A partir de G , el módulo elástico (E) de los hidrogeles puede ser conocido mediante la expresión 3.1, siempre y cuando el material se comporte como elastómero.

$$E = 3G \quad (3.1)$$

En la Tabla 3.3 se concentran los valores obtenidos de los ensayos de tracción uniaxial de cada una de las membranas de hidrogel estudiadas.

Como se puede apreciar en la Fig. 3.9, algunos de los materiales presentan un comportamiento mecánico no lineal y en otros predomina el caso lineal. Para el caso no lineal se utilizó el modelo de Ogden para obtener el módulo de corte (G) mediante un ajuste de datos por mínimos cuadrados no lineales. Una vez determinado el módulo de corte, se utilizó la ecuación 3.1 para calcular el módulo de Young.

La diferencia del módulo elástico entre los grupos de hidrogeles es atribuida a diversas razones: la membrana Q/PVA al estar reticulada físicamente, tiene una mayor elasticidad, lo que se observa en el porcentaje de deformación, mayor al de todos los demás hidrogeles. Otra diferencia se debe al entrecruzamiento químico de las membranas de Q/PVA/GEN que forman una red polimérica que ofrece mayor resistencia a ser deformada. Los nanotubos de carbono tienen un efecto similar al del entrecruzante en el comportamiento mecánico de los hidrogeles; en las membranas de Q/PVA/MWNT se observó una disminución en la deformación, comparada con la mezcla Q/PVA sin nanotubos. La presencia de éstos

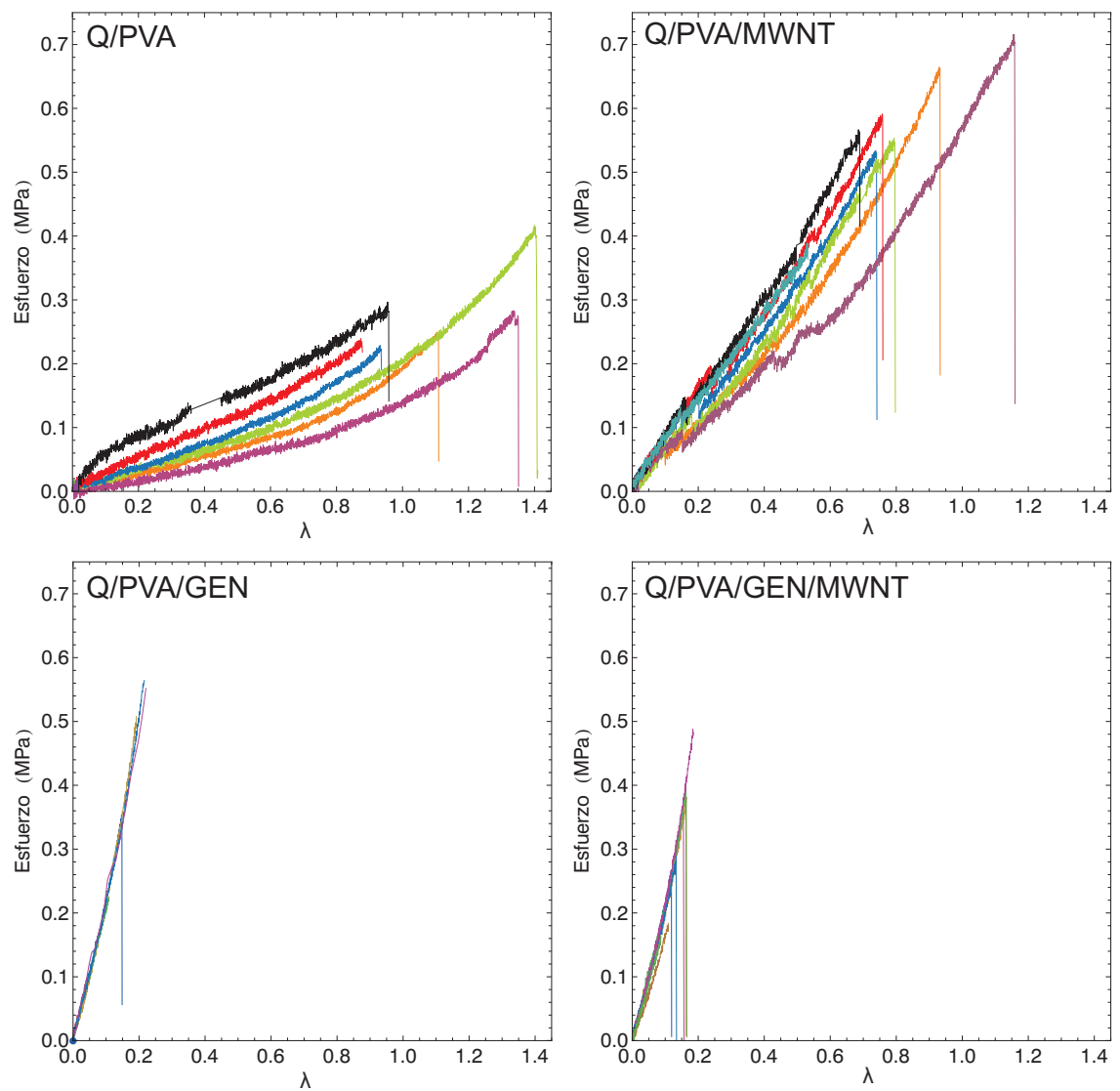


Figura 3.9: Curvas de esfuerzo como función de la razón de elongación de los hidrogeles de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA,GEN y Q/PVA/GEN/MWNT. Todas las muestras presentan un comportamiento no lineal, en distintos grados.

Tabla 3.3: Propiedades mecánicas de las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT. Donde *Ogden* es el modelo utilizado para materiales no lineales, G es el módulo de corte y E es el módulo elástico.

Hidrogel	σ max. (MPa)	Def. Máxima (%)	Ogden		Hooke
			G(MPa)	E (MPa)	E (MPa)
Q/PVA	0.27	106.95	0.05	0.15	0.20
Q/PVA/MWNT	0.54	77.36	0.21	0.70	0.70
Q/PVA/GEN	0.38	15.54	0.73	2.18	2.06
Q/PVA/GEN/MWNT	0.32	14.01	0.60	1.80	1.87

le da mayor rigidez a la red del hidrogel; por lo tanto, la presencia de los nanotubos mejora considerablemente las propiedades al aumentar en un 350 % el módulo elástico. La mezcla Q/PVA/GEN/MWNT presentó propiedades más bajas respecto al hidrogel de Q/PVA/GEN. Para este hidrogel se esperaba un mejor comportamiento mecánico debido al entrecruzante y a los nanotubos; ya que estos últimos se añadieron esperando que actuaran como refuerzo en la matriz polimérica; sin embargo, el efecto que se observó fue el contrario. Al añadir los MWNT a la mezcla Q/PVA/GEN se observó una disminución en sus propiedades mecánicas. Concretamente disminuyó el módulo de elasticidad de 2.08 MPa a 1.85 MPa, lo que representa una disminución de 11.05 %, respecto a las membranas de Q/PVA/GEN. Hasta este momento dicha disminución la podríamos atribuir a que los nanotubos están actuando como concentradores de esfuerzos en la red del polímero.

La principal desventaja de los polímeros naturales es que generalmente presentan variaciones significativas en sus propiedades mecánicas, siendo éstas la mayoría de las veces, menores a las propiedades presentadas por los polímeros sintéticos [33, 38]. De acuerdo a lo reportado en la literatura los hidrogeles de Q y PVA, tienen un módulo elástico de (E) 6.15 ± 4.9 MPa y 49.5 ± 3.2 MPa, respectivamente [38].

De acuerdo con los resultados de Bahrami et al. [134] y Costa Junior et al. [121], los hidrogeles de Q/PVA presentan un módulo elástico de aproximadamente 17 MPa, el cual, es mayor al reportado para hidrogeles de Q puro. De esta forma, al mezclarlo con un polímero sintético (PVA) se contribuye a incrementar su E . Anteriormente, se ha dejado claro que el entrecruzamiento de la red polimérica es usado para obtener un polímero más estable en presencia de un disolvente; esto es, cuando las membranas requieren estar hidratadas debido a su aplicación (membranas de filtración, andamios celulares, limpieza de aguas residuales, entre otros). Así, además de mejorar las propiedades mecánicas con un agente entrecruzante, los hidrogeles con genipin no se disolverán como lo hace la mezcla Q/PVA. El compuesto PVA/Q al ser utilizado como matriz para albergar nanotubos de carbono mejora su resistencia a la tracción y su elasticidad sin comprometer la morfología del gel [51].

El entrecruzamiento, puede interferir en la formación de puentes de hidrógeno y reducir la cristalinidad del hidrogel. Como resultado de esto; Mi et al. [135] observó una disminución en la resistencia última a la tracción. En los hidrogeles de Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT, también se observó una disminución en la resistencia última a la

Tabla 3.4: Ángulo de contacto de las membranas de hidrogel: Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT

Hidrogel	Ángulo de contacto (°)	Porcentaje de hinchamiento (%)
Q/PVA	63.05	475
Q/PVA/MWNT	67.30	425
Q/PVA/GEN	73.20	375
Q/PVA/GEN/MWNT	70.70	220

tracción, respecto a los hidrogeles de Q/PVA. Esto se atribuye a la pérdida de cristalinidad a causa del entrecruzamiento con genipin, tal como quedó evidenciado en los resultados de difracción de rayos X.

Debido a que la respuesta mecánica de los hidrogeles está fuertemente relacionada con su hinchamiento, un incremento en el grado de entrecruzamiento implica un decremento en su índice de hinchamiento. De este modo, la red polimérica no es capaz de absorber el mismo volumen de líquido si la movilidad de sus cadenas se ha visto reducida y como resultado de ello, los hidrogeles se vuelven menos flexibles e incrementan sus propiedades mecánicas. La tendencia de estos resultados concuerda con el comportamiento presentado por otros hidrogeles [121, 10, 133].

3.8. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es el ángulo que se forma entre una gota de líquido depositada sobre una superficie sólida y esta superficie. El tamaño del ángulo entre las sustancias líquida y sólida depende de la interacción química de los materiales en contacto. Cuanto más grande es el ángulo de contacto es más difícil humedecer el sólido. Pese a que los hidrogeles son materiales que tienen como característica principal el poder albergar fluidos dentro de su red polimérica, conocer el ángulo de contacto permite saber que tan útil puede ser un hidrogel cuando las membranas requieren estar hidratadas debido a su aplicación (membranas de filtración, andamios celulares, limpieza de aguas residuales, liberación controlada de fármacos, entre otros). De igual forma permite evaluar el entrecruzamiento de la red polimérica, ya que en la presencia de algún disolvente específico el polímero podría perder su estabilidad al grado de degradarse.

En la Fig. 3.10 se encuentran las imágenes obtenidas mediante la técnica ADSA-P (Axisymmetric Drop Shape Analysis-Profile) y procesadas en el algoritmo programado en Matlab, el perfil obtenido es un ajuste del perfil teórico más idóneo que nos permite conocer cual es el ángulo de contacto y en la Tabla 3.4 se resumen los resultados de cada material comparándolos con su porcentaje de hinchamiento al equilibrio.

De acuerdo a lo descrito en la sección 2.5, un cuerpo sólido puede definirse como hidrófilo si el ángulo de contacto es menor a 90° , de este modo, todas las membranas de hidrogel estudiadas son hidrófilas, siendo la mezcla Q/PVA la que mayor afinidad tiene

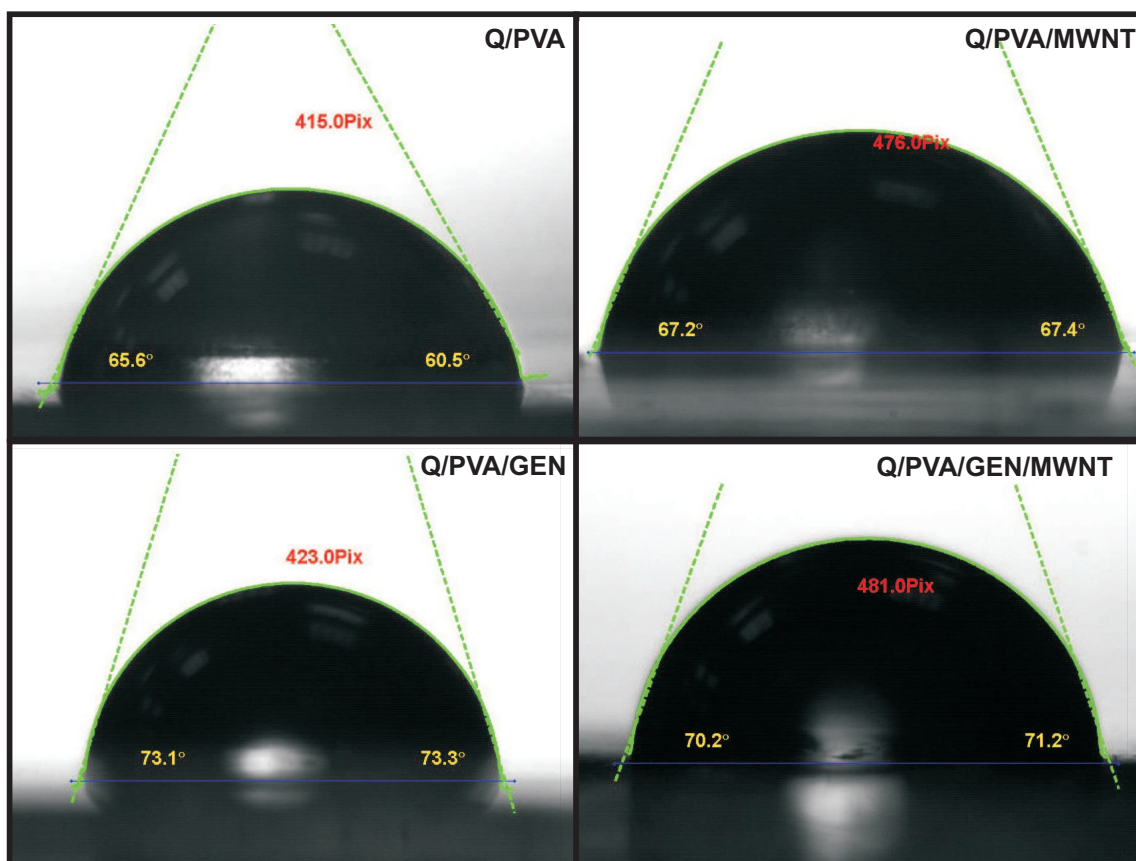


Figura 3.10: Ángulos de contacto de los materiales estudiados.

Tabla 3.5: Longitudes de onda para los diferentes colorantes utilizados.

Colorante	Longitud de onda (nm)
Anaranjado de Metilo	460
Azul Ácido	566

por el agua. Como puede apreciarse de los resultados obtenidos, a medida que el ángulo de contacto aumenta, decrece la cantidad de agua que son capaces de retener los hidrogeles dentro de su red, sin embargo por su carácter hidrofílico, las membranas sintetizadas son buenos materiales para albergar disolventes o partículas pequeñas dentro de su red polimérica.

3.9. Análisis AFM

Las muestras utilizadas en la microscopía de fuerza atómica fueron muestras de hidrogel seco y la técnica que se utilizó en el microscopio AFM fue la técnica de no contacto y las imágenes obtenidas del software del microscopio se encuentran en la Fig. 3.11. El objetivo de hacer un análisis AFM era tratar de observar la forma en que se encontraban los nanotubos en la red polimérica, pero debido al tamaño de los mismos (6-9 nm x 5 μ m) y que posiblemente están embebidos dentro del polímero y sin ningún tipo de orden, solo pudo observarse la superficie del polímero. Posiblemente existen cúmulos de nanotubos sobre la superficie del hidrogel pero no es fácil identificarlos en las imágenes del microscopio.

En la Fig. 3.12 donde se aprecia la morfología de los hidrogeles en 3D, se puede observar que la mezcla Q/PVA es más desordenada e incluso posee un relieve bastante alto comparado con las otras muestras de hidrogel, lo que sugiere que el entrecruzamiento químico le da una estructura más homogénea y ordenada, como se demostró con el análisis DRX.

3.10. Mediciones de adsorción

En la Fig. 3.13 se encuentran los espectros visibles de los colorantes utilizados en las pruebas de adsorción; dichos espectros se obtuvieron con el espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 y representan la cantidad de luz que cada tinte es capaz de absorber. Estos espectros son las referencias que se utilizaron para medir la eficiencia de las membranas de hidrogel en la purificación de agua. Asimismo en la Fig. 3.14 se muestran los viales utilizados como reactores a escala para las pruebas, en ellos puede verse el aspecto y la concentración inicial de los colorantes anaranjado de metilo y azul ácido 113.

Los datos obtenidos de los espectros de cada colorante se encuentran en la Tabla 3.5, donde se pueden leer los valores característicos de absorbancia de cada colorante; para el tinte anaranjado, la máxima absorbancia se encuentra en 566 nm, mientras que para el color azul la máxima absorbancia se encuentra a los 460 nm.

En la Fig. 3.15 se encuentran los espectros FTIR de los colorantes en polvo, que

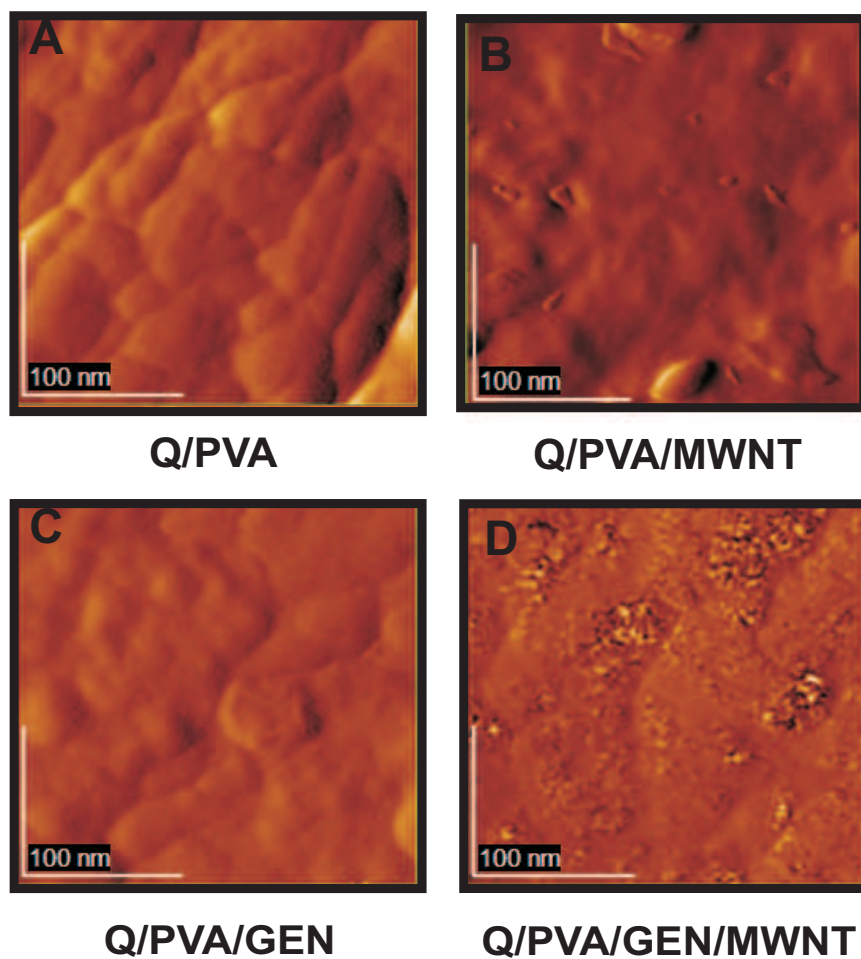


Figura 3.11: Morfología de los hidrogeles en AFM donde: A) Q/PVA, B) Q/PVA/MWNT, C) Q/PVA/GEN y D) Q/PVA/GEN/MWNT.

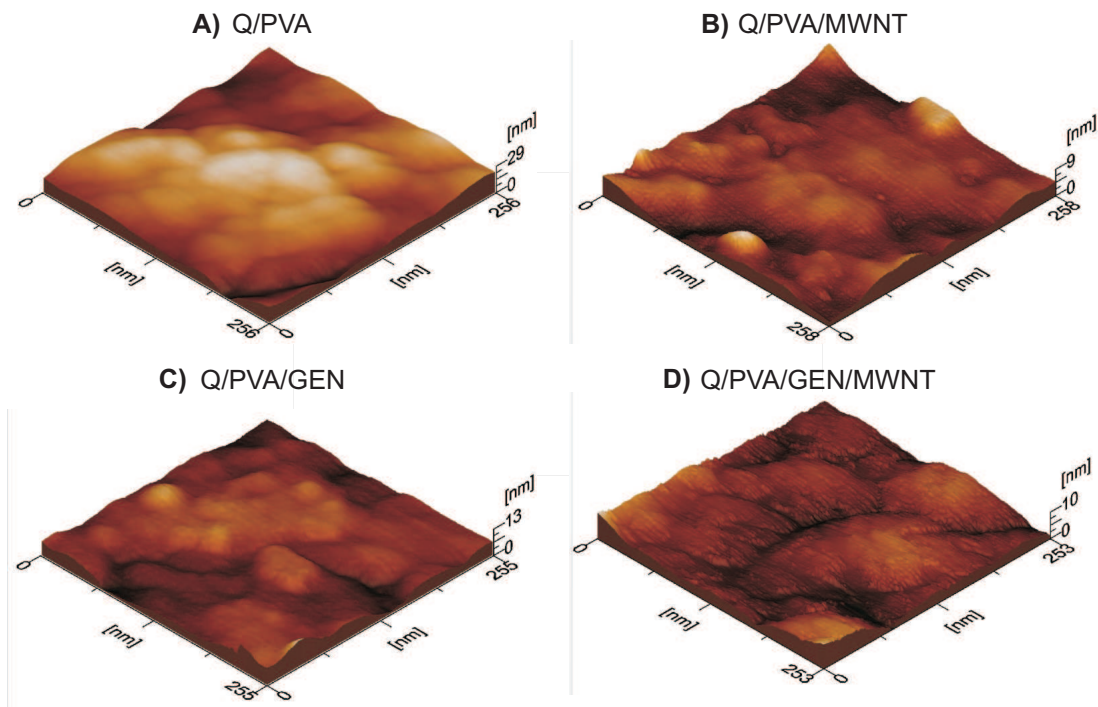


Figura 3.12: Morfología de los hidrogeles en 3D AFM donde: A) Q/PVA, B) Q/PVA/MWNT, C) Q/PVA/GEN y D) Q/PVA/GEN/MWNT.

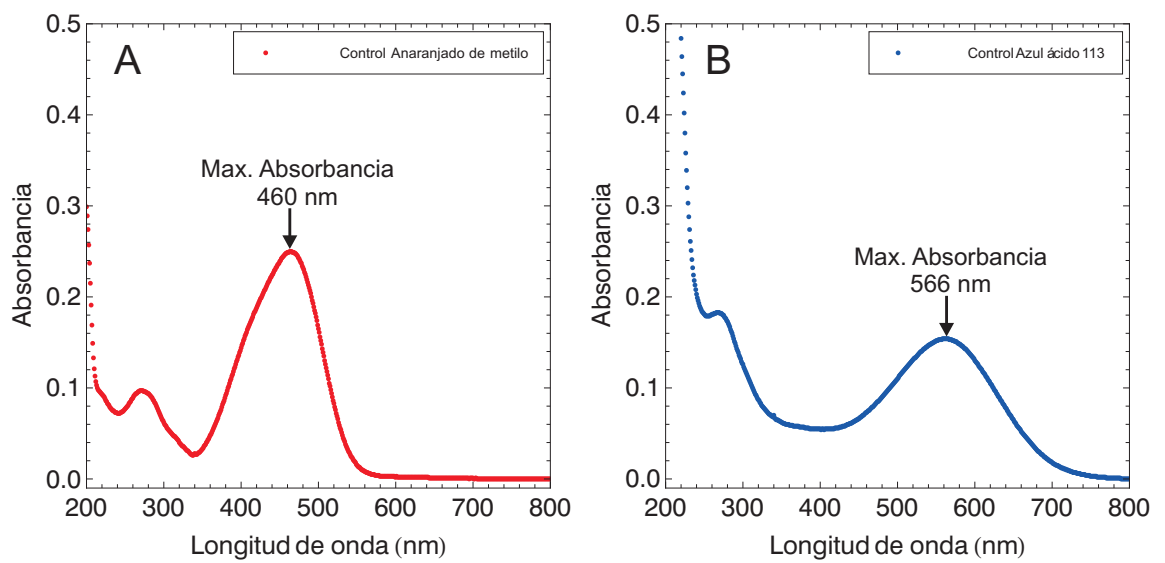


Figura 3.13: Espectro visible de los colorantes: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido. Ambos disueltos en agua con una concentración 10^{-5} M.

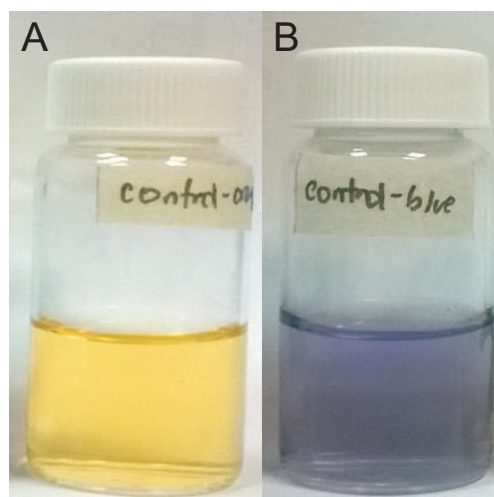
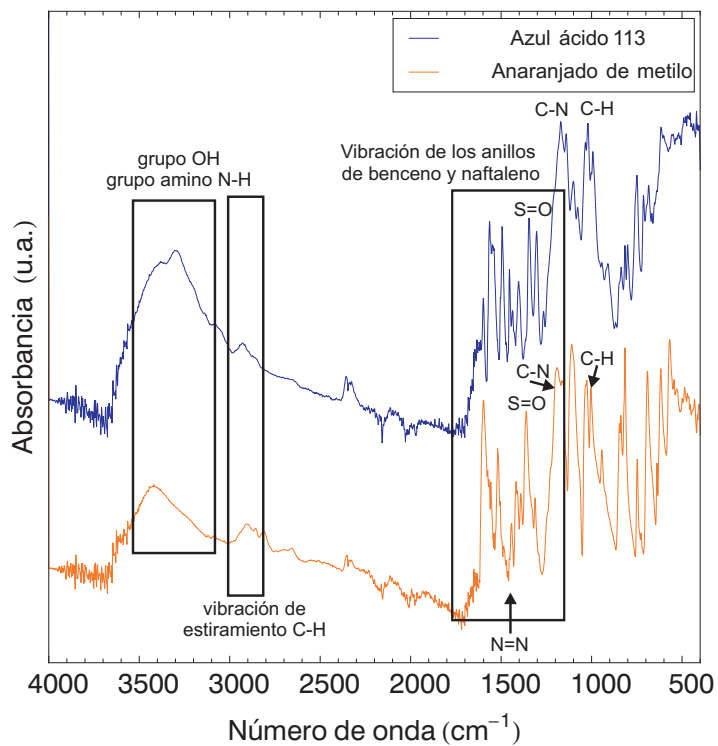


Figura 3.14: Muestras control: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

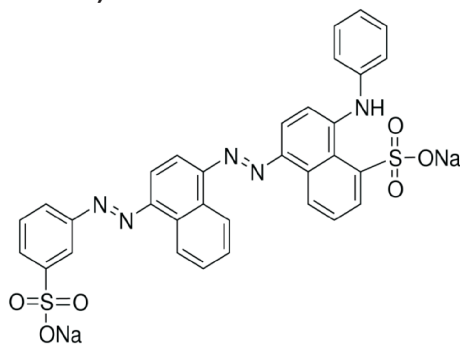
ayudarán a determinar el tipo de interacción que pueda existir entre los hidrogeles y los tintes anaranjado de metilo y azul ácido 113. En color azul dentro de la Fig. 3.15 se encuentra el espectro del colorante azul ácido 113, según lo reportado en la literatura, los picos a $1598\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$ pueden atribuirse a la flexión del enlace $\text{C}=\text{C}$. El estiramiento $\text{N}=\text{N}$ debido al enlace azo se observó en los picos a 1495 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} [136]. En la región de los $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, el espectro de absorción del azul 113 contiene bandas atribuidas tentativamente como sigue: modos de vibración de los anillos de benceno y naftaleno en 1598 , 1566 , 1538 y 1405 cm^{-1} ; Flexión de C-H en 994 cm^{-1} ; enlaces N-N corriendo de 1494 a 1454 cm^{-1} ; CN corriendo en 1263 cm^{-1} ; S-O asimétrico que estira en 1344 y 1302 cm^{-1} y S-O simétrico en 1171 y 1141 cm^{-1} [137].

El espectro FTIR del naranja de metilo muestra picos en 3474 , 2912 , 1567 y 1424 cm^{-1} , para el estiramiento y vibración del OH , vibración de tensión del -CH aromático, estiramiento del $\text{-C}=\text{C-}$ y estiramiento $\text{-N}=\text{N-}$, respectivamente [138].

Al hidratar con agua o con PBS, el comportamiento de los hidrogeles puede variar significativamente, es decir, se ven afectadas las propiedades mecánicas o la integridad del hidrogel; ejemplo de esto es que las membranas Q/PVA y Q/PVA/MWNT hidratadas en agua pueden disolverse en ésta. En las siguientes secciones aparecen las gráficas obtenidas con el espectrofotómetro de los hidrogeles hidratados tanto en agua como en PBS. En dichas gráficas el eje de las abscisas corresponde a la longitud de onda, que es una característica de cada colorante como ya se detalló en la Tabla 3.5 y en el eje de las ordenadas se encuentra la absorbancia, que se define como la cantidad de luz que el colorante puede absorber; a medida que disminuyó esta señal, se evaluó la efectividad que tiene el hidrogel para retirar el colorante disuelto en el agua.



A) Molécula azul ácido 113



B) Molécula anaranjado de metilo

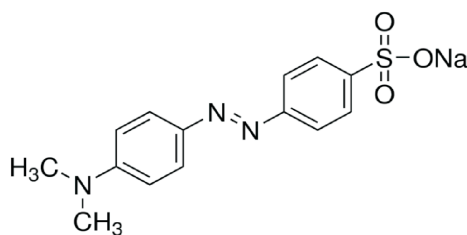


Figura 3.15: FTIR y moléculas de los colorantes en polvo: (A) Azul ácido 113 y (B) Anaranjado de metilo.

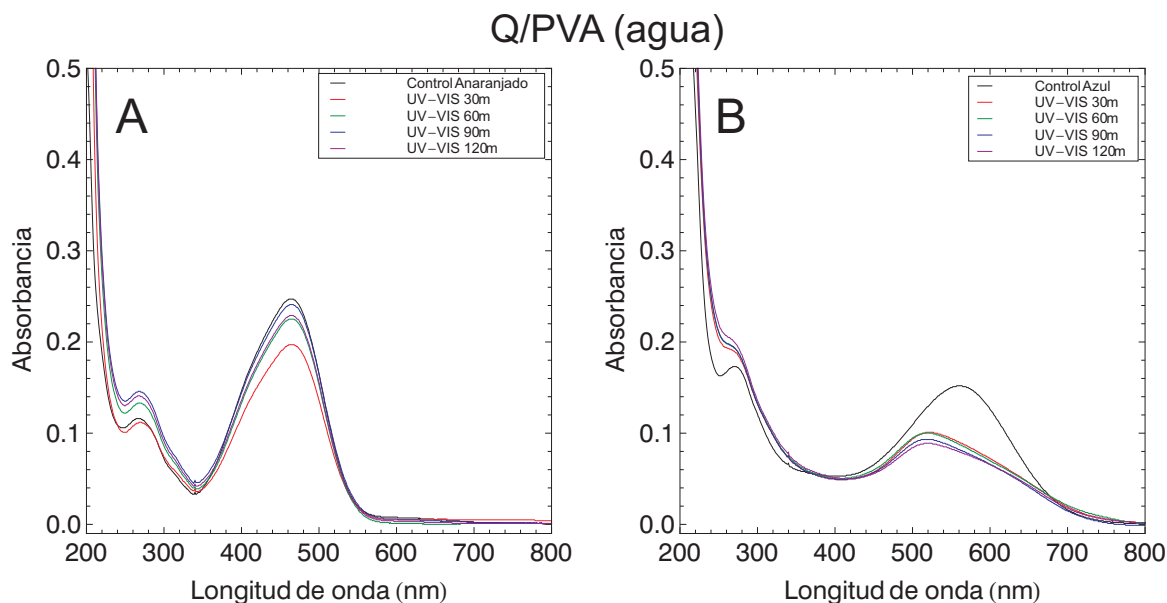


Figura 3.16: Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA hidratadas en agua, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

3.10.1. Q/PVA

El espectro UV-VIS de las membranas de Q/PVA hidratadas en agua puede observarse en la Fig. 3.16, la figura (A) corresponde a la membrana inmersa en el colorante anaranjado de metilo, mientras que la figura (B) corresponde a la membrana en el colorante azul ácido 113.

Estas membranas permanecieron estables durante los primeros 30 minutos, llegando a retirar un máximo de 20.29 % para el colorante anaranjado y un máximo de 47.47 % para el azul ácido, sin embargo, la naturaleza del hidrogel Q/PVA y el proceso de agitación al cual se sometieron las membranas durante la prueba, fueron degradando la membrana en la solución de los tintes, inhibiendo el efecto del material sobre los colorantes, tal como se observa en la Fig. 3.16 con cada nueva medición era menor el porcentaje de adsorción. Al final de la prueba, a los 120 minutos, la membrana había sido degradada completamente. Hidratar la membrana con agua comprometió la integridad del hidrogel, por lo tanto, para esta aplicación el material no funciona. En la Fig. 3.17 se encuentran los viales con los hidrogeles y los colorantes al final de la prueba.

Los espectros visibles del hidrogel Q/PVA hidratado en PBS se encuentran en la Fig. 3.18, en esta se observa que la adsorción de anaranjado de metilo no varía mucho después de la primera medición que se realizó a los 30 minutos, de hecho en ese lapso de tiempo se registro la mayor tasa de adsorción llegando únicamente al 8.85 %, después de ese primer lapso de tiempo, la adsorción disminuye, esto se debe probablemente a que la membrana se empieza a degradar. La máxima adsorción de colorante azul fue de 54.66 % y se realizó al

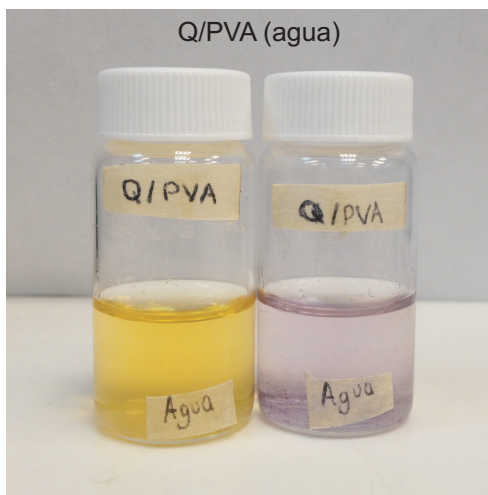


Figura 3.17: Membranas de Q/PVA hidratadas en agua inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.

final de la prueba, que es a los 120 minutos. Estas membranas a comparación de las membranas hidratadas con agua no se disolvieron en los colorantes, en la Fig. 3.19 se aprecian las membranas en los viales al final de la prueba.

Si se compara la capacidad de adsorción de colorante entre las membranas de Q/PVA hidratadas en agua vs. hidratadas en PBS se observan cambios significativos en cuanto al porcentaje de adsorción de cada colorante; para el anaranjado, la capacidad de atrapar el colorante disminuye, caso contrario con el colorante azul que aumenta su capacidad de atrapar dicho colorante, esto se puede atribuir a la interacción de las sales disueltas en el PBS, que al entrar en la red del hidrogel modifica su capacidad de absorción, lo que se evidencia claramente en los cambios del porcentaje de adsorción y la estabilidad del hidrogel entre un tipo de hidratación y otra.

En la Fig. 3.20 se encuentran los espectros FTIR de las membranas de hidrogel Q/PVA antes y después de las pruebas de adsorción, en ella se observa que los cambios mas significativos entre estos espectros, tienen lugar en una banda comprendida de los 1800 a los 1200 cm^{-1} en ambos colorantes, esta región esta ligada con la vibración de los anillos de benceno y naftaleno de las moléculas de los colorantes. Después de las pruebas de adsorción, disminuye la intensidad de los picos C-O/NH₂, NH-C=O, CH₂-CH del hidrogel control y aparece un pico C-N en 1263 cm^{-1} . Las bandas de los grupos OH y del grupo amino N-H, así como la vibración de estiramiento del C-H cambian de intensidad. Los espectros FTIR demuestran que el colorante queda en la superficie del hidrogel.

3.10.2. Q/PVA/MWNT

El espectro UV-VIS de las membranas de Q/PVA/MWNT que fueron hidratadas en agua puede observarse en la Fig. 3.21, la figura (A) corresponde a la membrana inmersa en

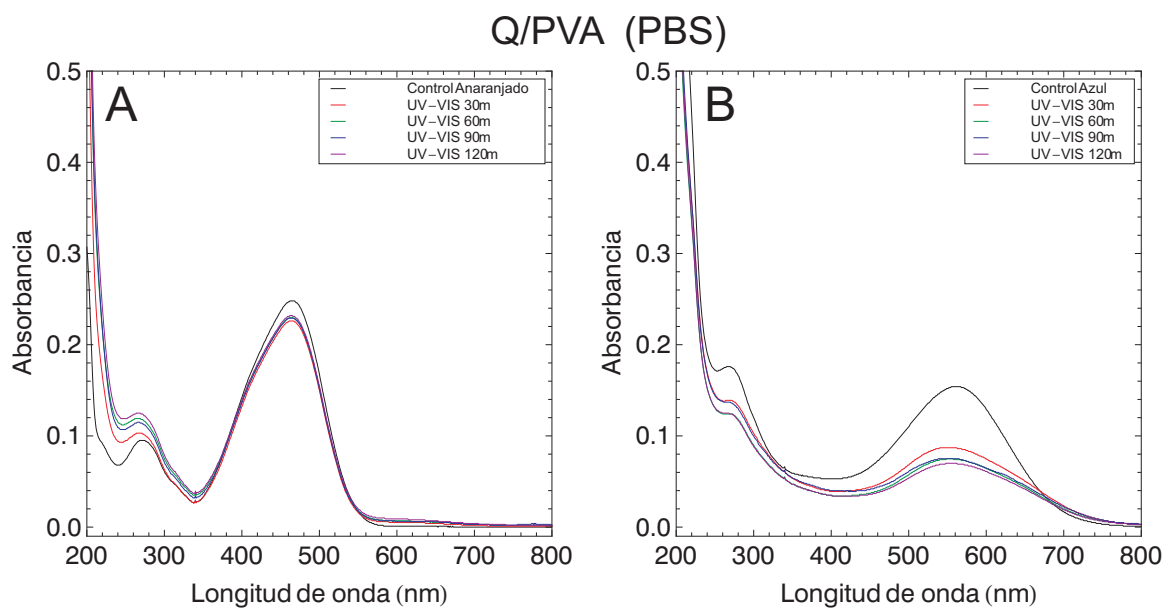


Figura 3.18: Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA hidratadas en PBS, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

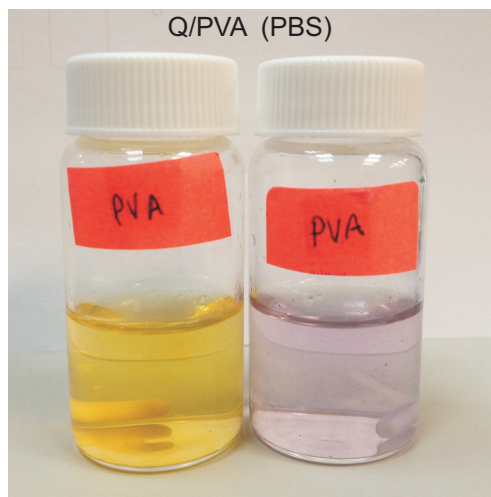


Figura 3.19: Membranas de Q/PVA hidratadas en PBS inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.

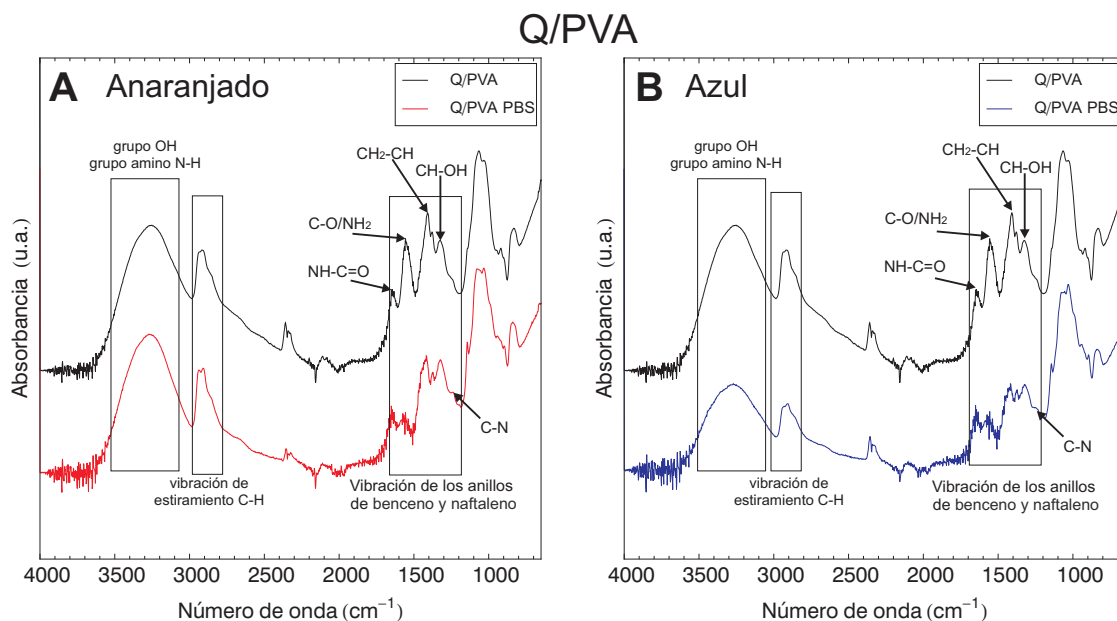


Figura 3.20: FTIR de las probetas de Q/PVA. En color negro están los espectros de la mezcla polimérica control y en color se encuentran los espectros de las probetas usadas en las pruebas de adsorción, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

el colorante anaranjado de metilo, mientras que la figura (B) corresponde a la membrana en el colorante azul ácido 113.

La membrana de Q/PVA/MWNT inmersa en el colorante anaranjado de metilo, tuvo un comportamiento similar a la membrana de Q/PVA, donde la máxima adsorción se dio durante los primeros 30 minutos (45.44 %), después de ese lapso, la membrana perdió capacidad de adsorción, debido a que se empezó a degradar, la única diferencia entre las membranas de Q/PVA y Q/PVA/MWNT (hidratadas con agua) es que la membrana con los nanotubos tuvo un mayor porcentaje de adsorción. El mecanismo de adsorción para colorantes catiónicos de los MWNT puede derivarse de dos razones: una razón son las interacciones de van der Waals que se producen entre los átomos de carbono dispuestos en forma hexagonal en la hoja de grafito y las columnas vertebrales de los colorantes aromáticos; la otra razón podría ser la atracción electrostática entre los colorantes catiónicos (cargados positivamente) que se pegan a la superficie de los nanotubos de carbono (cargados negativamente) [139]. Para el caso del colorante azul la adsorción permaneció sin variaciones bruscas durante toda la prueba llegando a tener una eficiencia de 41.65 %, sin embargo este porcentaje es menor al obtenido con la membrana Q/PVA (ambas hidratadas con agua). La disminución en la efectividad se debe principalmente al cambio de pH del colorante (7.5), comparado con el pH del anaranjado de metilo (6.5) [83, 139] En la Fig. 3.22 se encuentran los viales con los hidrogeles y los colorantes al final de la prueba.

Los espectros UV-VIS de las membranas Q/PVA/MWNT que fueron hidratadas en

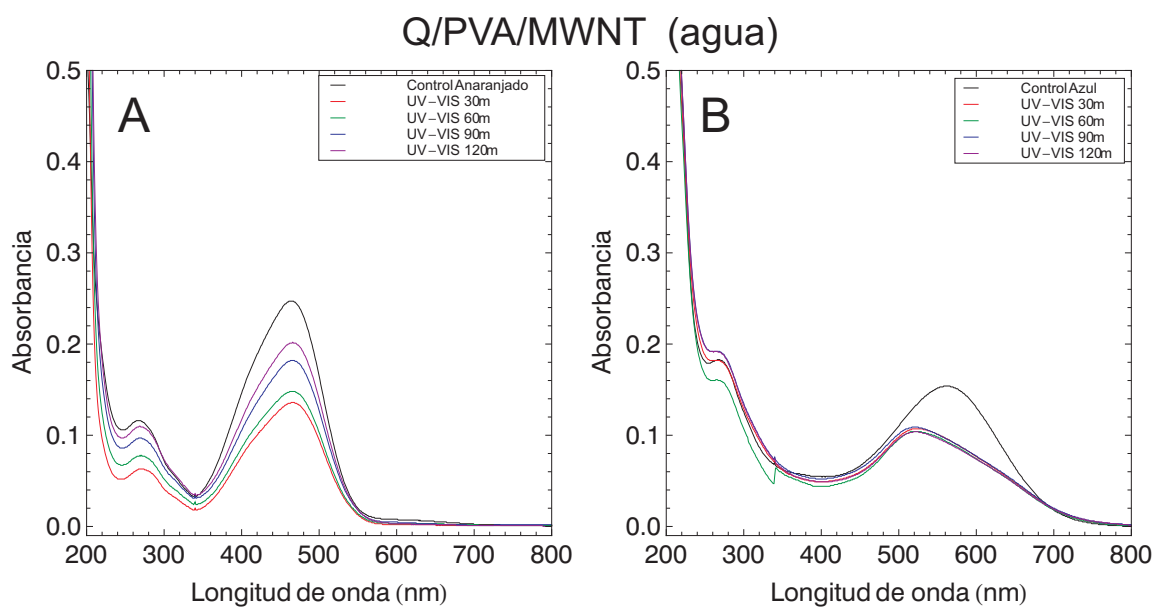


Figura 3.21: Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/MWNT hidratadas en agua, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

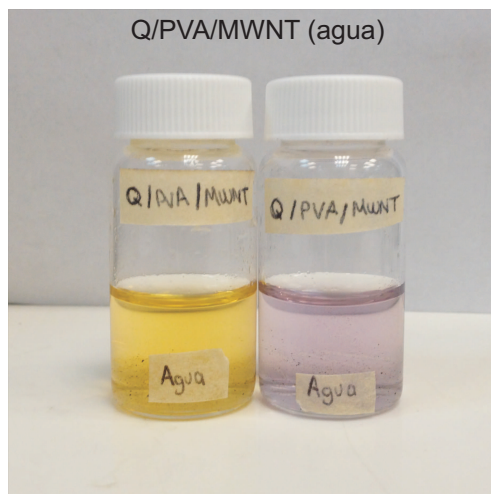


Figura 3.22: Membranas de Q/PVA/MWNT (hidratadas en agua) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.

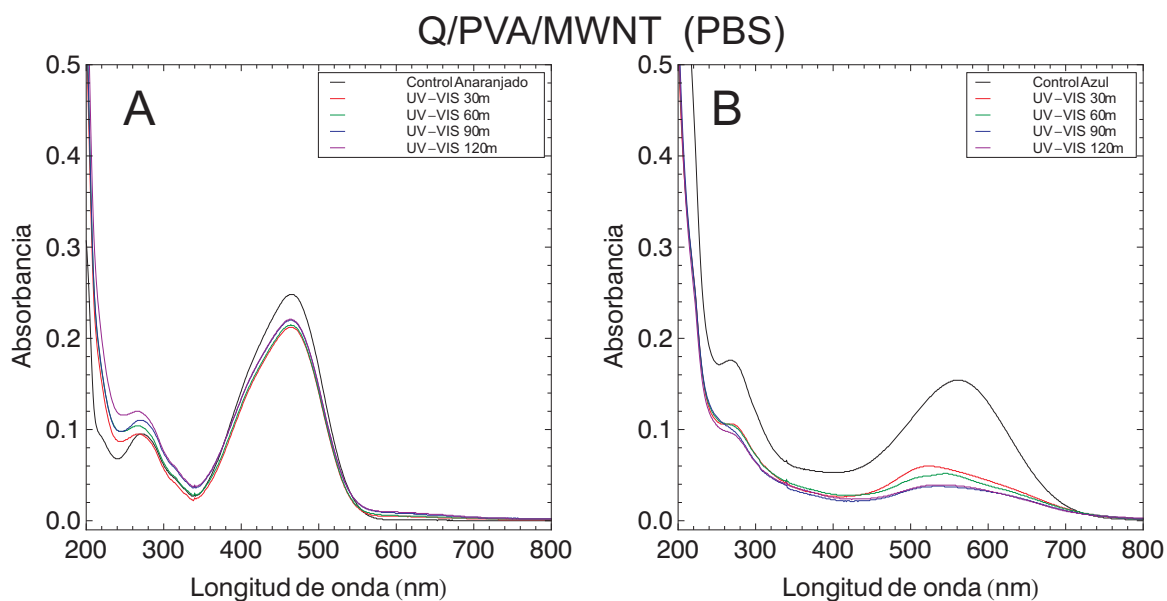


Figura 3.23: Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/MWNT hidratadas en PBS, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

PBS se encuentran en la Fig. 3.23, dichos espectros demostraron que este hidrogel es mejor para la adsorción del colorante azul al retirar un 76.43% del mismo, comparado con la membrana del mismo material pero hidratada con agua. Como contraparte el PBS tiene un efecto adverso en la adsorción del colorante anaranjado de metilo, pues hubo una reducción importante respecto al mismo material pero hidratado con agua, de un porcentaje de 45.44% conseguido con una membrana de Q/PVA/MWNT hidratada con agua, al hidratarla con PBS el porcentaje se redujo a 14.55%. En este caso, el PBS afectó la capacidad de adsorción de las membranas, la sal absorbida por el hidrogel disminuye el espacio en la red para albergar al colorante. Las membranas y los colorantes al final de las pruebas se encuentran en la Fig. 3.24.

El espectro FTIR de las membranas Q/PVA/MWNT se encuentra en la Fig. 3.25, en color negro se localiza el hidrogel original antes de sumergirlo en los colorantes y en color rojo o azul se encuentran los espectros de las membranas que se sumergieron en los colorantes anaranjado o azul respectivamente. Nuevamente se aprecia que los cambios más significativos entre estos espectros, tienen lugar en una banda comprendida de los 1800 a los 1200 cm^{-1} en ambos colorantes, esta región está ligada con la vibración de los anillos de benceno y naftaleno de las moléculas de los colorantes. Después de las pruebas de adsorción, disminuye la intensidad de los picos C-O/NH₂, NH-C=O, CH₂-CH del hidrogel control y aparece un pico C-N en 1263 cm^{-1} . Las bandas de los grupos OH y del grupo amino N-H, así como la vibración de estiramiento del C-H cambian de intensidad. En ambos colorantes se aprecia el aumento del enlace C-O-C a los 950 cm^{-1} , siendo más evidente el cambio intensidad en el espectro de la membrana que estuvo en el colorante azul, también puede

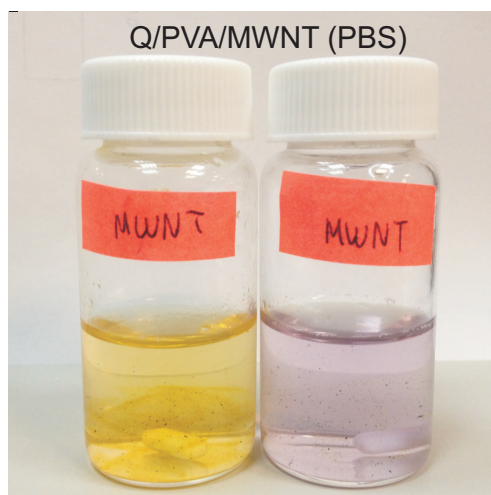


Figura 3.24: Membranas de Q/PVA/MWNT (hidratadas en PBS) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.

observarse la disminución del enlace C-O en el espectro de las membranas utilizadas en la adsorción de los colorantes. Aunque se usaron dos colorantes diferentes, los espectros FTIR demuestran que el comportamiento del hidrogel en presencia de estos colorantes es similar; químicamente, las nanopartículas de carbono no tienen gran impacto en la estructura del hidrogel, por lo que los espectros entre las membranas de Q/PVA y Q/PVA/MWNT es similar después de estar en contacto con los colorantes.

3.10.3. Q/PVA/GEN

El espectro UV-VIS de las membranas entrecruzadas con genipin (Q/PVA/GEN) que fueron hidratadas en agua puede observarse en la Fig. 3.26, la figura (A) corresponde a la membrana inmersa en el colorante anaranjado de metilo, mientras que la figura (B) corresponde a la membrana en el colorante azul ácido 113. Cabe resaltar que estas membranas no se disolvieron en el tinte debido al entrecruzamiento químico con genipin.

La membrana de Q/PVA/GEN inmersa en el colorante anaranjado de metilo, tuvo un mayor porcentaje de adsorción, de hecho fue la membrana que mejor funcionó para este colorante, de acuerdo a los datos obtenidos con el espectrofotómetro este material logró atrapar un 95.29% del anaranjado de metilo al final de la prueba (120 minutos). Esto está relacionado únicamente con la presencia del genipin en la red del hidrogel, por un lado le da estabilidad al hidrogel evitando que las membranas se degraden durante la prueba, tal y como sucedió con las membranas de Q/PVA y Q/PVAMWNT y por otro lado, la reacción que se lleva a cabo entre el quitosano y el genipin cuando se reticular los hidrogeles parece beneficiar el atrapamiento del colorante. El genipin también tuvo un efecto positivo en la adsorción del colorante azul, comparado con las membranas sin reticular químicamente, llegando a adsorber un 61.82%. El aspecto de los colorantes y las

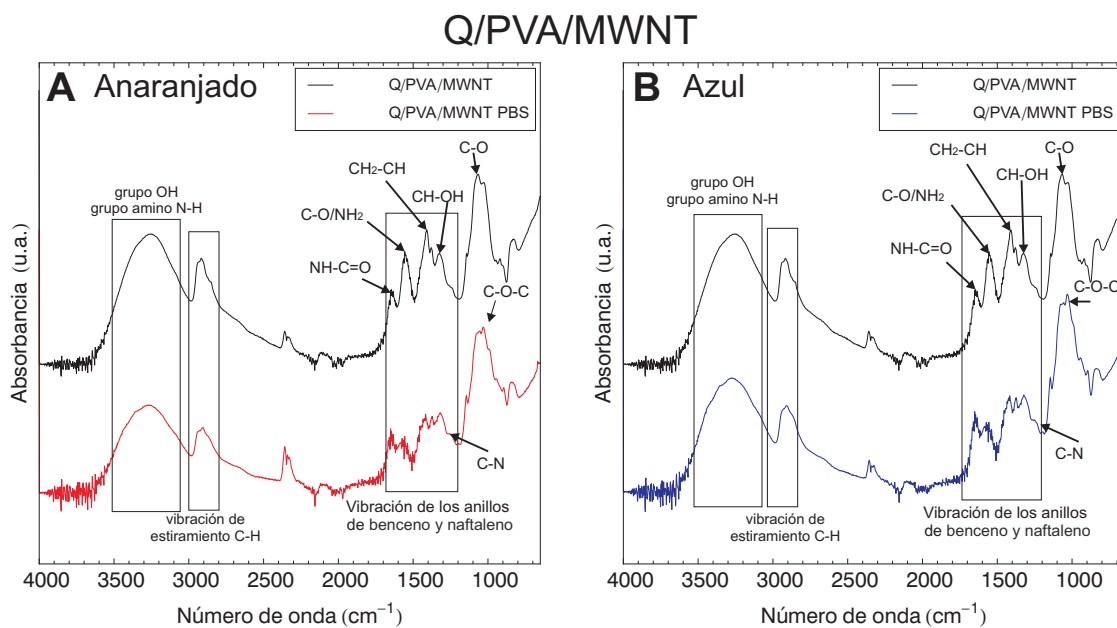


Figura 3.25: FTIR de las probetas de Q/PVA/MWNT. En color negro están los espectros de la mezcla polimérica original y en color se encuentran los espectros de las probetas usadas en las pruebas de adsorción, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

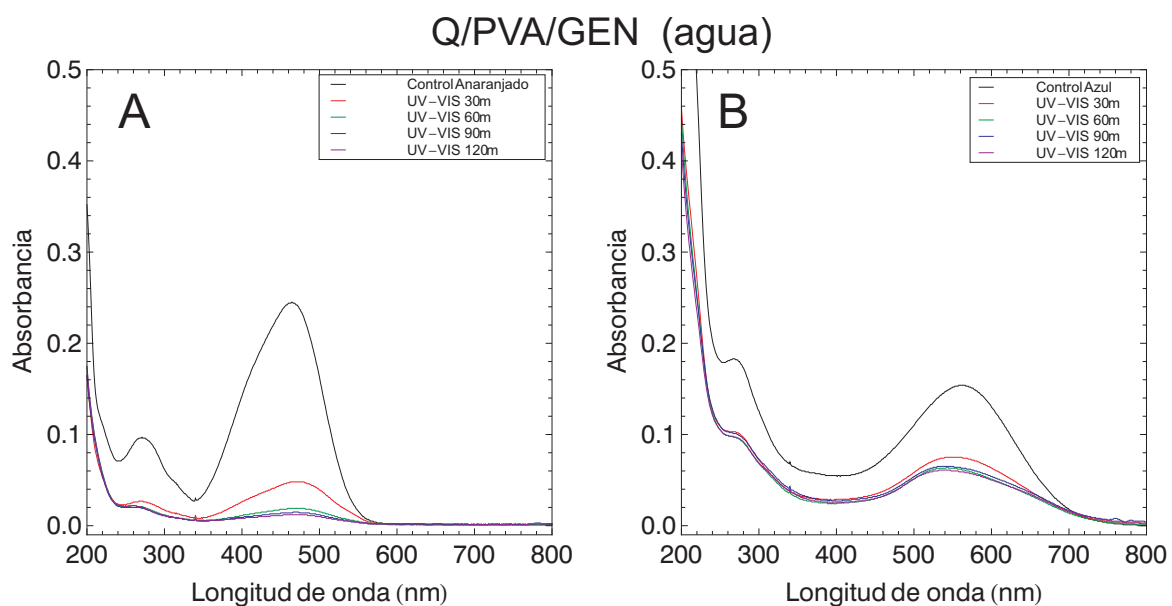


Figura 3.26: Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/GEN hidratadas en agua, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

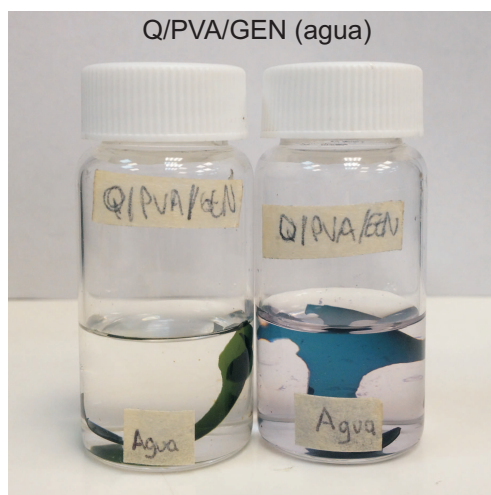


Figura 3.27: Membranas de Q/PVA/GEN (hidratadas en agua) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.

membranas Q/PVA/GEN hidratadas en agua al final de la prueba se encuentran en la Fig. 3.27.

Al hidratar con PBS las membranas de Q/PVA/GEN tuvieron un comportamiento similar al que demostraron las membranas de Q/PVA Y Q/PVA/MWNT, donde hubo un aumento en el porcentaje de adsorción para el colorante azul (71.24 %) y una disminución para el colorante anaranjado (55.22 %), si se comparan con los valores obtenidos al hidratar la membrana con agua. Los espectros UV-VIS de las membranas Q/PVA/GEN hidratadas en PBS se encuentran en la Fig. 3.28, donde (A) corresponde a la membrana inmersa en el colorante anaranjado de metilo, mientras que (B) corresponde a la membrana en el colorante azul ácido 113. Estas membranas no sufrieron degradación, sin embargo su período de acción parece que se lleva a cabo durante los primeros 30 minutos y no varía significativamente durante el resto de la prueba. Si se comparan los resultados de adsorción de esta membrana con otros resultados reportados en la literatura donde se utilizan otras mezclas poliméricas de hidrogel para retirar colorantes de las aguas residuales (90 minutos para retirar 50 % de rojo congo [83], 90 % de eliminación de azul de metileno en 60 minutos [75]), la velocidad de adsorción del Q/PVA/GEN es mayor, presentando una ventaja importante respecto a otros materiales estudiados con el mismo fin. Al final de la prueba el aspecto de los colorantes se observa en la Fig. 3.29

El espectro FTIR de las membranas Q/PVA/GEN se encuentra en la Fig. 3.30, en color negro se localiza el hidrogel control (antes de sumergirlo en los colorantes), en la figura del lado izquierdo el color rojo corresponde a la membrana hidratada en PBS y el color marrón corresponde a la membrana hidratada en agua, del mismo modo, en la figura del lado derecho en color azul se encuentra el espectro de la membrana hidratada en PBS y el color cian corresponde al espectro de la membrana hidratada en agua. Estos espectros no son muy diferentes a las membranas sin entrecruzar, los cambios significativos

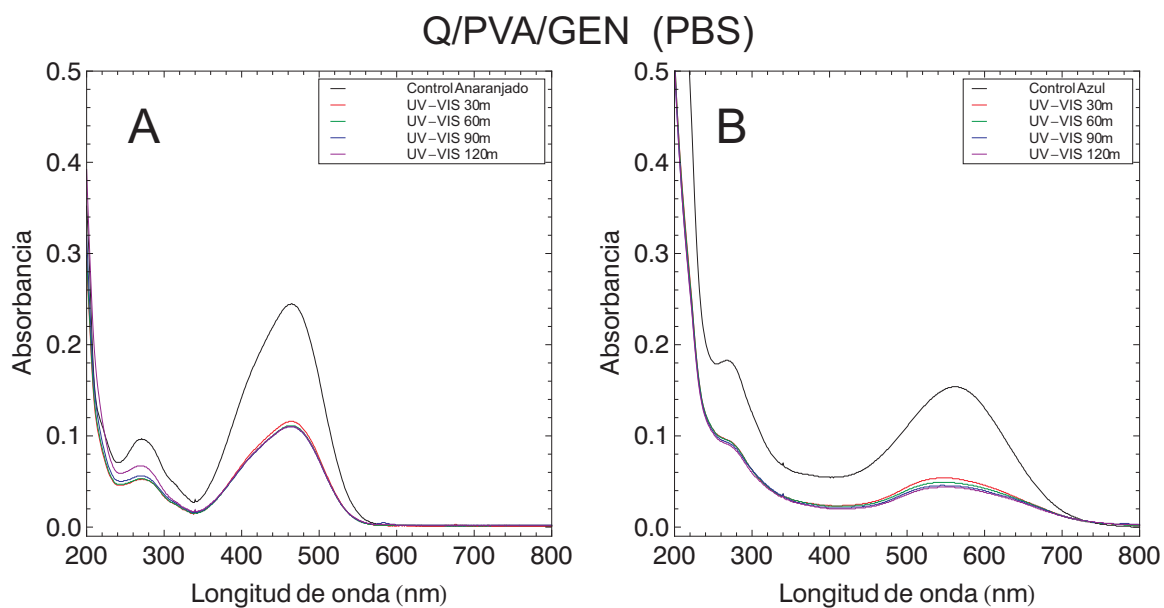


Figura 3.28: Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/GEN hidratadas en PBS, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

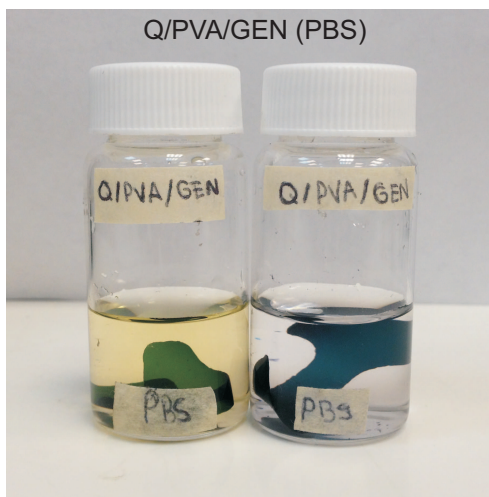


Figura 3.29: Membranas de Q/PVA/GEN (hidratadas en PBS) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.

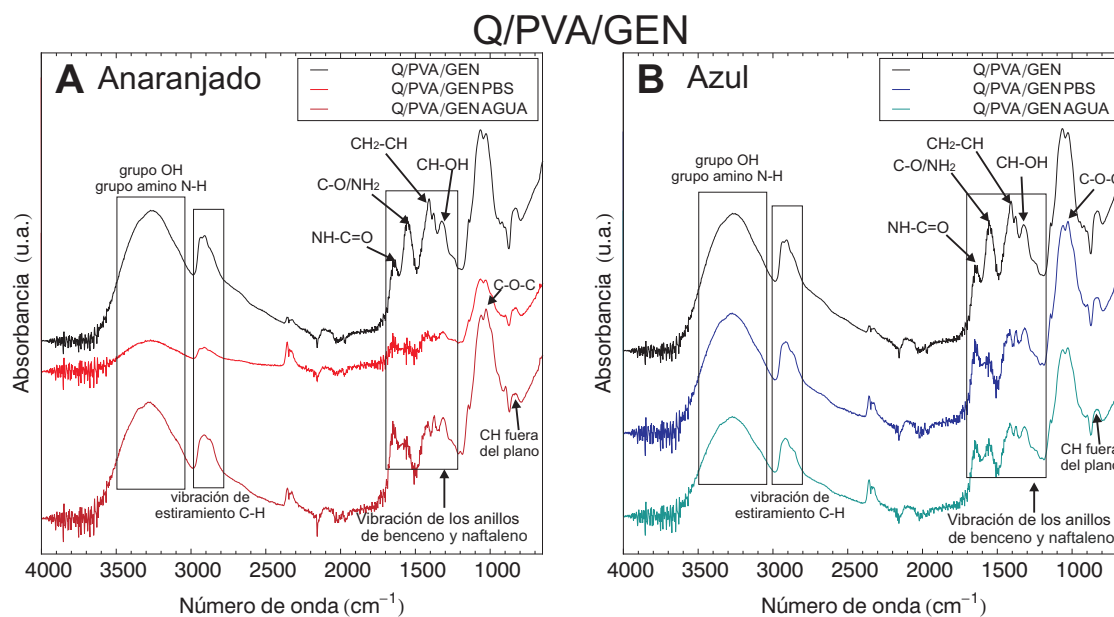


Figura 3.30: FTIR de las probetas de Q/PVA/GEN. En color negro están los espectros de la mezcla polimérica original y en color se encuentran los espectros de las probetas usadas en las pruebas de adsorción, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

vuelven a ocurrir en la banda asociada a la vibración de los anillos de benceno y naftaleno de las moléculas de los colorantes. Existe una disminución en la intensidad de los picos C-O/NH₂, NH-C=O, CH₂-CH y CH-OH del hidrogel después de que han interactuado con los colorantes, en este caso no aparece el pico C-N en 1263 cm⁻¹ que había aparecido en las membranas sin entrecruzar. Las bandas de los grupos OH y del grupo amino N-H disminuyen su intensidad; al igual que la banda asociada a la vibración del estiramiento del C-H. El efecto del medio de hidratación de los hidrogeles se ve evidenciado en el pico a 1550 cm⁻¹ aproximadamente que representa el enlace C-O/NH₂, que tiene una mayor intensidad en las membranas hidratadas con agua respecto a las que están hidratadas en PBS. En ambos colorantes se aprecia el aumento del enlace C-O-C a los 950 cm⁻¹. El enlace C-O parece no verse afectado como sucedió con las membranas no entrecruzadas. Aunque los espectros de las membranas que se sumergieron en el tinte anaranjado parecen ser muy diferentes, se pueden apreciar los picos característicos del hidrogel y los cambios en los espectros asociados con el colorante.

3.10.4. Q/PVA/GEN/MWNT

El espectro UV-VIS de las membranas entrecruzadas químicamente con genipin e impurificadas con nanotubos de carbono (Q/PVA/GEN/MWNT) que fueron hidratadas en agua puede observarse en la Fig. 3.31, la figura (A) corresponde a la membrana inmersa en el colorante anaranjado de metilo, mientras que la figura (B) corresponde a la mem-

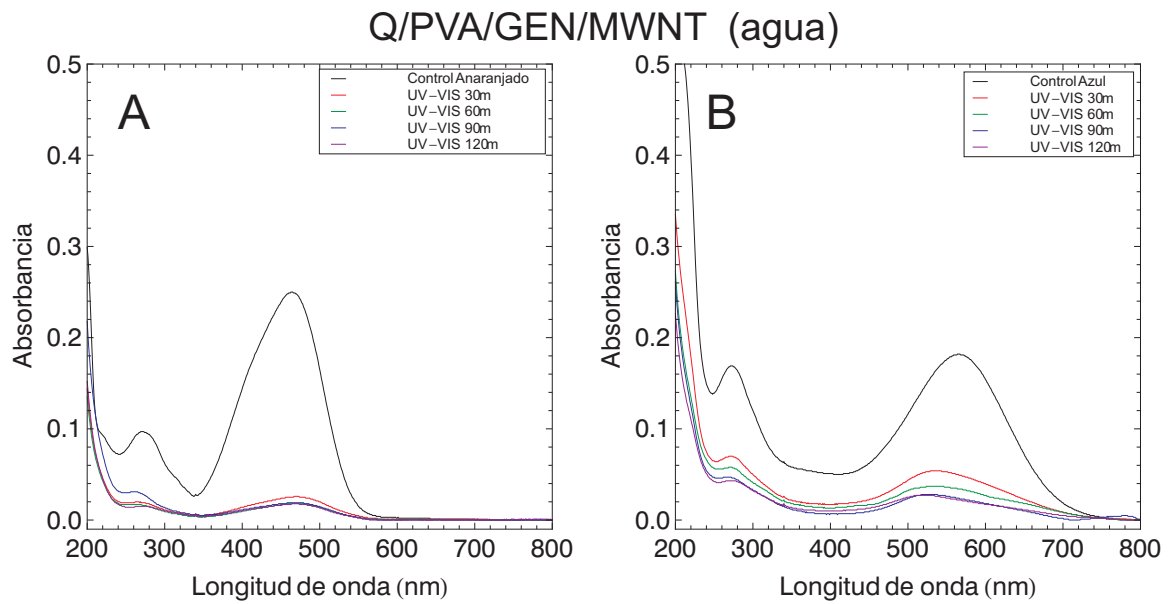


Figura 3.31: Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/GEN/MWNT hidratadas en agua, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

brana en el colorante azul ácido 113. Cabe resaltar que estas membranas al igual que las membranas Q/PVA/GEN no se disolvieron en el tinte debido al entrecruzamiento químico con el genipin.

Estas membranas combinan las ventajas del entrecruzamiento químico y de las nanopartículas, dichas ventajas se observaron en los porcentajes de absorción obtenidos del espectro UV-VIS. El hidrogel Q/PVA/GEN/MWNT (hidratado en agua) es el material que mejor funcionó para la adsorción del colorante azul ácido, comparado con todas las membranas estudiadas, al atrapar en un 87.89% dicho colorante, sin embargo estas membranas no son las más eficaces para el colorante anaranjado de metilo, pues solo adsorben un 92.71% del colorante, mientras que la membrana Q/PVA/GEN lo hace en un 95.29%, es decir son menos eficaces en un 2.58%, cifra que no es tan relevante. Sin embargo, también poseen una gran velocidad de adsorción, al mostrar una máxima adsorción cerca de los 30 minutos en ambos colorantes, sin cambios bruscos durante toda la prueba. Al final de la prueba los colorantes se veían como se aprecia en la Fig. 3.32

En las membranas de Q/PVA, Q/PVA/MWNT y Q/PVA/GEN el PBS había contribuido a que se aumentara el porcentaje de adsorción del colorante azul y se disminuyera para el colorante anaranjado, sin embargo para las membranas Q/PVA/GEN/MWNT el PBS representó una disminución en la capacidad de adsorber ambos colorantes, llegando a ser de 82.15% en el colorante azul ácido y de 57.47% en el colorante anaranjado de metilo. Si bien, existe una disminución en la adsorción del colorante azul, ésta tampoco fue muy grande, siendo únicamente de 5.74% menor que la mostrada al hidratar el hidrogel con agua. En la Fig. 3.34 se observan los colorantes al final de la prueba, junto con las

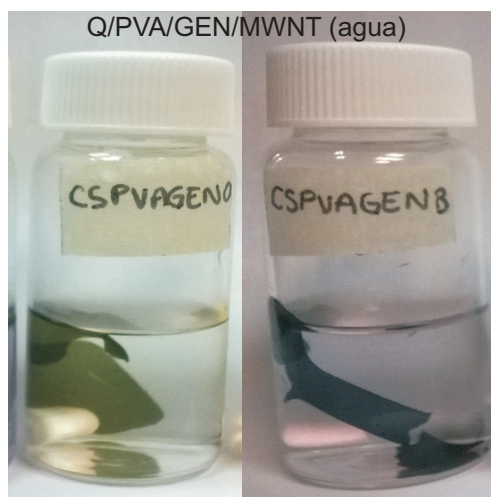


Figura 3.32: Membranas de Q/PVA/GEN/MWNT (hidratadas en agua) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.

membranas de hidrogel Q/PVA/GEN/MWNT, algo a resaltar es el cambio de color de la membrana en cada hidrogel, respecto a la membrana control.

El espectro FTIR de las membranas Q/PVA/GEN/MWNT se encuentra en la Fig. 3.25, en color negro se localiza el hidrogel antes de realizar las pruebas, en la figura del lado izquierdo el color rojo corresponde a la membrana hidratada en PBS y el color marrón corresponde a la membrana hidratada en agua, del mismo modo, en la figura del lado derecho en color azul se encuentra el espectro de la membrana hidratada en PBS y el color cian se encuentra el espectro de la membrana que fue hidratada en agua. La mezcla Q/PVA/GEN/MWNT tiene un espectro es muy similar a la membrana de Q/PVA/GEN, para los dos colorantes y para los dos medios de hidratación; nuevamente se aprecian cambios principalmente en la banda comprendida de los 1800 a los 1200 cm^{-1} , dicha banda relacionada con la vibración de los anillos de benceno y naftaleno presentes en las moléculas de los colorantes. Después de las pruebas de adsorción, se aprecia una disminución de intensidad de los picos C-O/NH₂, NH-C=O, CH₂-CH del hidrogel control respecto a las membranas que trabajaron en los colorantes. Las bandas de los grupos OH y del grupo amino N-H disminuyen su intensidad; al igual que la banda asociada a la vibración del estiramiento del C-H. El efecto del medio de hidratación de los hidrogeles se ve evidenciado en el pico a 1550 cm^{-1} aproximadamente que representa el enlace C-O/NH₂, este pico tiene una mayor intensidad en las membranas hidratadas con agua respecto a las que están hidratadas en PBS, efecto que puede atribuirse a las sales disueltas en el PBS. En ambos colorantes se aprecia el aumento del enlace C-O-C a los 950 cm^{-1} . El enlace NH-C=O parece no verse afectado como sucedió con las membranas no entrecruzadas. El colorante queda dentro de la red del polímero.

Los porcentajes de atrapamiento de los hidrogeles hidratados en agua se encuentran en la Fig. 3.36, del mismo modo los porcentajes de atrapamiento de las membranas que

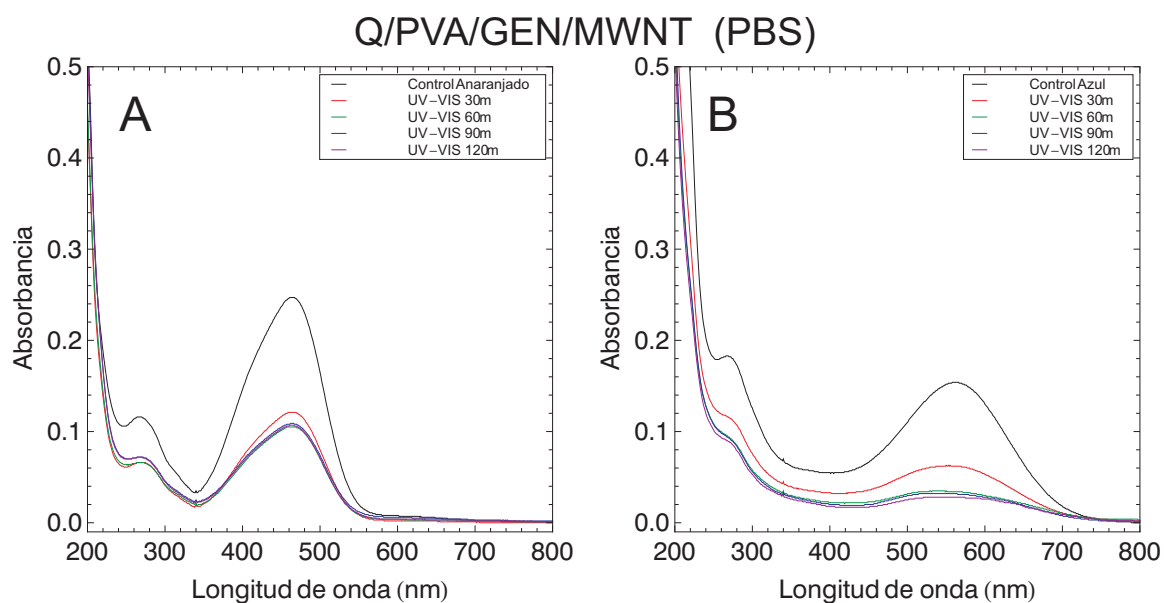


Figura 3.33: Adsorción de colorantes con membranas de Q/PVA/GEN/MWNT hidratadas en PBS, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

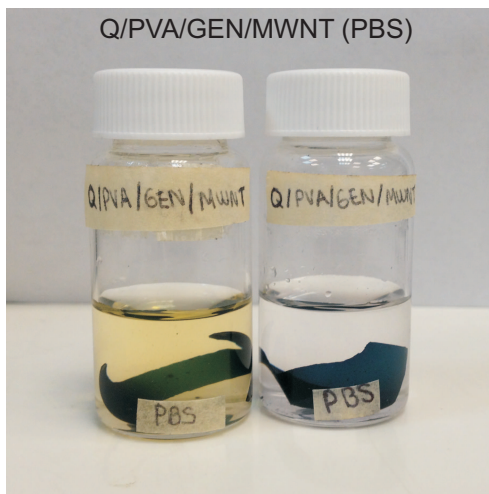


Figura 3.34: Membranas de Q/PVA/GEN/MWNT (hidratadas en PBS) inmersas en los colorantes al final de la prueba de adsorción.

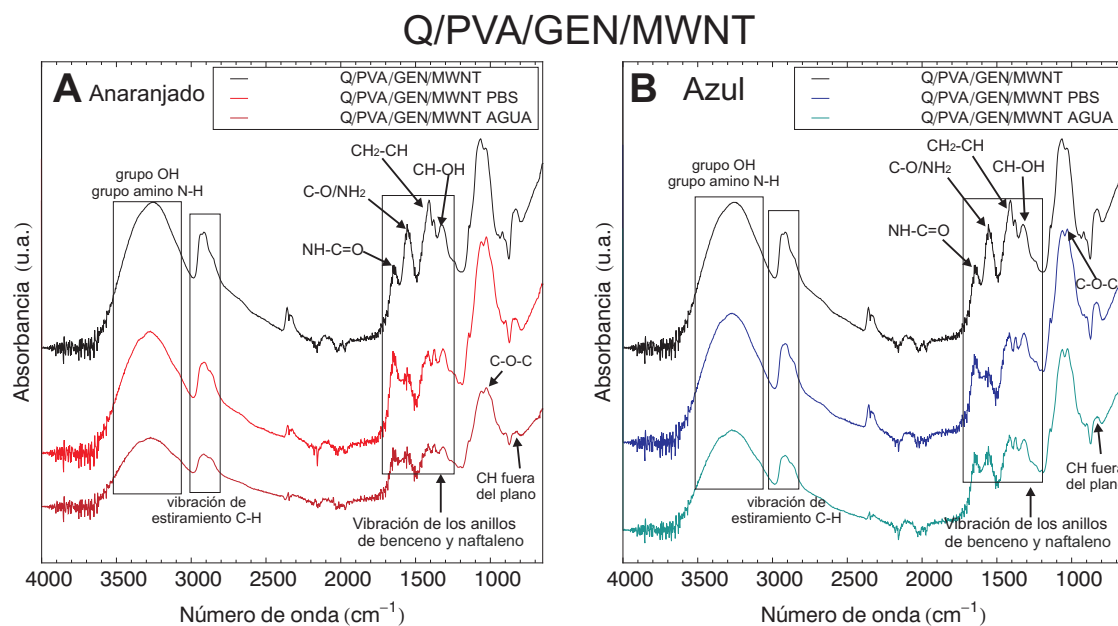


Figura 3.35: FTIR de las probetas de Q/PVA/GEN/MWNT. En color negro están los espectros de la mezcla polimérica original y en color se encuentran los espectros de las probetas usadas en las pruebas de adsorción, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113.

se hidrataron en PBS se encuentran en la Fig. 3.37. En éstas se ha graficado el porcentaje de atrapamiento en función del tiempo, de esta manera se puede verificar lo que se ha descrito en las secciones anteriores así como también se puede ver el comportamiento de los hidrogeles en cada tipo de medio de hidratación. La Fig. 3.36 (A) representa el porcentaje de adsorción de las membranas que estuvieron en el colorante anaranjado de metilo y en la Fig. 3.36 (B) se encuentra el porcentaje de adsorción pero de las membranas en el colorante azul ácido 113.

Puede verse en la Fig. 3.36 (A) que los hidrogeles no entrecruzados tienen una caída en el porcentaje de adsorción para el colorante anaranjado, esto se debe a que se disolvieron en el agua donde estaban disueltos los colorantes. En el colorante azul (Fig. 3.36 B), aunque no se perdió el porcentaje de adsorción, las membranas también se degradaron. Por lo que el entrecruzamiento con genipin juega un papel muy importante para esta aplicación.

Al hidratar con PBS (Fig. 3.37) las membranas no se degradaron, pero si se vieron afectadas sus propiedades para atrapar al colorante, siendo las membranas en el tinte anaranjado las que menor porcentaje de adsorción tuvieron, en la Fig. 3.37 (B) aunque se aprecia un mayor porcentaje de adsorción del colorante azul, este porcentaje no sobrepasó lo alcanzado con las mismas membranas pero hidratadas con agua. El PBS garantiza la estabilidad del gen en el medio, pero afecta el porcentaje de adsorción del gel.

En la Tabla 3.6, se encuentran los máximos porcentajes de adsorción conseguidos por cada membrana de hidrogel de acuerdo a la sustancia con la que fueron hidratadas (agua o PBS) y también al colorante en el que estuvieron inmersas (anaranjado de metilo o azul ácido 113)

Tabla 3.6: Porcentaje de atrapamiento de los hidrogeles estudiados.

Membrana	H. en agua		H. en PBS	
	% Atrap. Anaranjado	% Atrap. Azul	% Atrap. Anaranjado	% Atrap. Azul
Q/PVA	20.29	47.47	54.66	8.851
Q/PVA/MWNT	45.44	41.65	14.55	76.43
Q/PVA/GEN	95.29	61.82	55.22	71.24
Q/PVA/GEN/MWNT	92.71	87.89	57.47	82.15

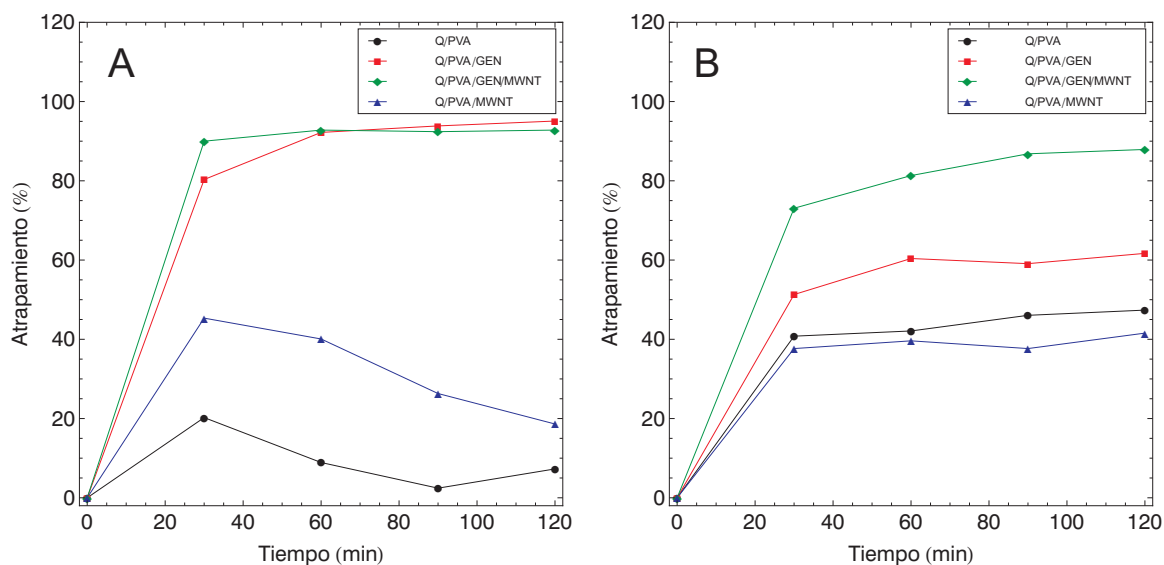


Figura 3.36: Porcentajes de atrapamiento de los hidrogeles hidratados en agua en función del tiempo, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113. De color negro se encuentra la curva del Q/PVA, en rojo la de Q/PVA/MWNT, en verde la de Q/PVA/GEN y en azul se encuentra el Q/PVA/GEN/MWNT.

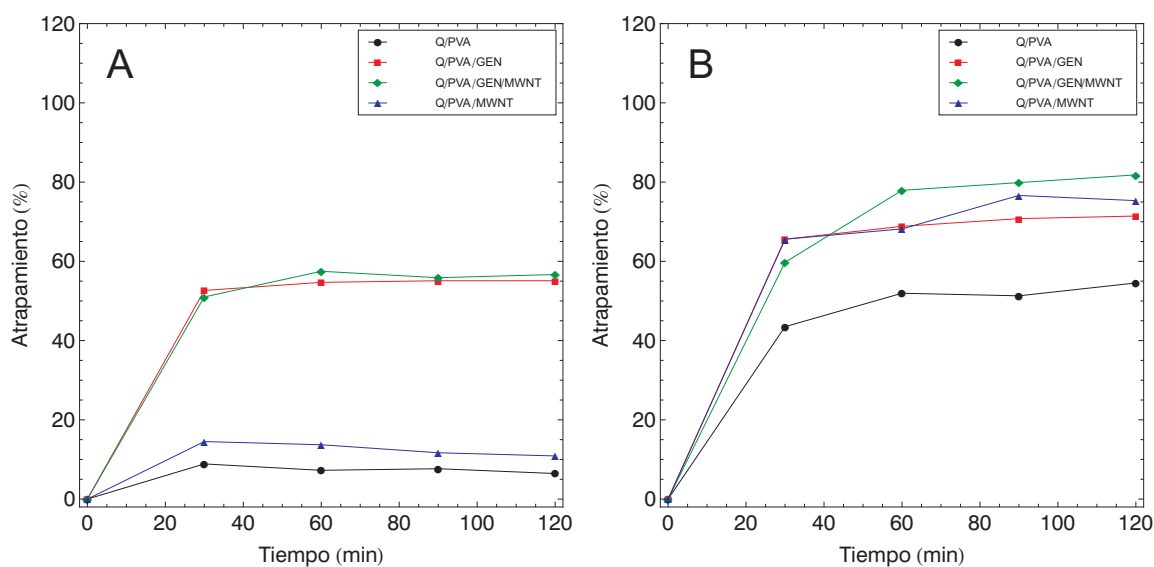


Figura 3.37: Porcentajes de atrapamiento de los hidrogeles hidratados en PBS en función del tiempo, donde: (A) Anaranjado de metilo y (B) Azul ácido 113. De color negro se encuentra la curva del Q/PVA, en rojo la de Q/PVA/MWNT, en verde la de Q/PVA/GEN y en azul se encuentra el Q/PVA/GEN/MWNT.

Capítulo 4

Conclusiones

En este estudio, fue posible medir y calcular las propiedades mecánicas y estructurales de los hidrogeles de Q/PVA, Q/PVA/MWNT, Q/PVA/GEN y Q/PVA/GEN/MWNT usando la metodología aquí propuesta. Las propiedades mecánicas, como la razón de elongación y el módulo elástico, presentan una alta dependencia de la estructura microscópica de la red polimérica; la cual, es definida por el tipo de entrecruzamiento, la naturaleza de los polímeros y la fracción volumétrica del polímero hinchado hasta su equilibrio. El módulo elástico promedio para los hidrogeles de Q/PVA fue de 0.15 MPa, para el Q/PVA/MWNT fue de 0.7 MPa, el Q/PVA/GEN 2.18 MPa y para el Q/PVA/GEN/MWNT fue de 1.80 MPa, demostrando que el entrecruzamiento químico y las nanopartículas benefician las propiedades mecánicas, también generó ligeras diferencias en las propiedades fisicoquímicas y estructurales de los hidrogeles. Respecto a las membranas de Q/PVA. Sin embargo, dicho entrecruzamiento y los nanotubos de carbono redujeron el porcentaje de hinchamiento al equilibrio respecto a la membrana Q/PVA, que es el material base de los hidrogeles sintetizados para este estudio.

A partir de las pruebas de adsorción, se demostró que tanto el genipin como los nanotubos de carbono tienen efectos benéficos en las membranas de hidrogel a base de Q/PVA para el tratamiento de las aguas residuales, porque le permiten al hidrogel actuar bajo condiciones especiales sin comprometer la integridad del mismo, además tienen la ventaja de tener una mayor velocidad de adsorción respecto a otros hidrogeles que han sido utilizados en el tratamiento de las aguas residuales, demostrando buenos resultados, siendo la máxima adsorción 87.89% para el colorante azul ácido 113 y 95.29% para el colorante anaranjado de metilo. El medio de hidratación también influyó en la efectividad de las membranas, siendo el agua el medio más efectivo para tal fin, porque no se satura la red con las sales del PBS, de modo que se puede ahorrar tiempo y dinero al preparar las membranas en los experimentos de adsorción.

Como trabajo a futuro se puede evaluar el efecto que tendría en el porcentaje de adsorción cambiar la concentración de nanotubos de carbono que están embebidos dentro del hidrogel, también se puede probar el funcionamiento del material en presencia de otros colorantes y con diversas concentraciones de los mismos, esto con el fin de encontrar un

punto óptimo entre el porcentaje de adsorción y la cantidad de nanotubos en el hidrogel, sin comprometer la integridad del material ante algunos estímulos como la presión, agitación o cambios en la temperatura; del mismo modo, pueden probarse las membranas de hidrogel para enfrentar el problema de la contaminación del agua con otro tipo de contaminantes, como los metales pesados o los residuos orgánicos de las aguas negras.

Bibliografía

- [1] Citlalli Micaela Rojas Mayorquín. *Estudios de la contaminación de los recursos hídricos en la cuenca del Río San Pedro, previos a la construcción de una hidroeléctrica (P.H. Las Cruces) en Nayarit, México*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Guadalajara, Julio 2011.
- [2] Amaia Menéndez Ruiz. Decoloración de aguas contaminadas por colorantes mediante la aplicación de la tecnología de oxidación avanzada basada en la combinación de radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno. *Forum de Sostenibilidad*, pages 1–5, 2008.
- [3] R.C. Kuhad, N. Sood, K.K. Tripathi, A. Singh, and O.P. Ward. Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Advances in Applied Microbiology*, 56:185–213, 2004.
- [4] Sreedhara-Chary N. y Suman Raj S. Anjaneyulu Y. Decolourization of industrial effluents available methods and emerging technologies a review. *Rev. Environ. Sci. Technol.*, 4:245–273, 2005.
- [5] Freire R.S. y Duran N. De Moraes S.G. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, 40:369–373, 2000.
- [6] Gregorio Crini. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1):38 – 70, 2005.
- [7] Kashma Sharma, B.S. Kaith, Vijay Kumar, Susheel Kalia, Vinod Kumar, and H.C. Swart. Water retention and dye adsorption behavior of gg cl poly(acrylic acid aniline) based conductive hydrogels. *Geoderma*, 232 - 234:45 – 55, 2014.
- [8] Alla S. Hickey and Nikolaos A. Peppas. Mesh size and diffusive characteristics of semicrystalline poly(vinyl alcohol) membranes prepared by freezing/thawing techniques. *Journal of Membrane Science*, 107(3):229 – 237, 1995.
- [9] Andreea Madalina Pandele, Mariana Ionita, Livia Crica, Sorina Dinescu, Marieta Costache, and Horia Iovu. Synthesis, characterization, and in vitro studies of graphene oxide chitosan polyvinyl alcohol films. *Carbohydrate Polymers*, 102:813 – 820, 2014.

- [10] Garnica Palafox I. M. *Caracterización estructural y mecánica de hidrogeles a base de quitosano y polialcohol vinílico para aplicaciones biomédicas*. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM., Abril 2014.
- [11] Greenpeace. Consecuencias de la contaminación de nuestros ríos. online. (<http://www.greenpeace.org/mexico/es/campanas/toxicos/contaminacion-de-nuestros-rios/>), March 2015.
- [12] Nandagiri VK. Biomaterials of natural origin in regenerative medicine. *Polymeric Biomaterials: Structure and Function.*, pages 271 – 308, 2013.
- [13] C.C DeMerlis and D.R Schoneker. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (pva). *Food and Chemical Toxicology*, 41(3):319 – 326, 2003.
- [14] Ryota Araki, Yosuke Hiraki, and Takeshi Yabe. Genipin attenuates lipopolysaccharide-induced persistent changes of emotional behaviors and neural activation in the hypothalamic paraventricular nucleus and the central amygdala nucleus. *European Journal of Pharmacology*, 741:1 – 7, 2014.
- [15] Nanocil. The carbon nanotubes. online. (<http://www.nanocyl.com/jp/cnt-expertise-centre/carbon-nanotubes>), March 2015.
- [16] TA Instruments. Q series thermal analysis. online. (<http://www.tainstruments.com/product.aspx>), March 2015.
- [17] Yuehua Yuan and T. Randall Lee. Contact angle and wetting properties. In *Surface Science Techniques*. Springer, 2013.
- [18] Gema Rodríguez Crespo. Microscopía de fuerza atómica (mfa), modos de operación y aplicaciones. *CSIC*, pages 1–5, 2015.
- [19] Karen Barrera Mota. *Síntesis de películas de óxido de bismuto mediante la técnica de rocío pirolítico y su aplicación en la degradación de colorantes*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química UNAM, Abril 2013.
- [20] Organización española InspirAction. Contaminación del agua. online. (www.inspiration.org), April 2015.
- [21] Adriana Cortazar Martínez. *Contaminación generada por colorantes de la industria textil*. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Julio 2001.
- [22] Junta Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Culiacián. Contaminación del agua. online. (japac.gob.mx), April 2013.
- [23] Fernando Castro Trenti. La política del agua debe ser el medio para el desarrollo sostenible y equilibrado de la sociedad. online. (<http://biblio.juridicas.unam.mx/libros/7/3184/7.pdf>), March 2015.

- [24] Semarnat. Información ambiental. online. (<http://www.semarnat.gob.mx>), April 2006.
- [25] L.A. Martínez Rodríguez. *Estudio de contaminación del río La Laja, Jalisco 1996-1998*. Tesis de Maestría. Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Cs. Biológicas y Agropecuarias. Guadalajara, Jalisco., Abril 2002.
- [26] C. Moran, M.E. Hall, and R. Howell. Effects of sewage treatment on textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 113(10):272–274, 1997.
- [27] FP Van der Zee. Anaerobic azo dye reduction. *Wageningen Universiteit. Netherlands*, page 154, 2002.
- [28] María S. Pedraza. Biodegradación de colorantes azo bajo condiciones reductoras por bacterias gram negativas mesofílicas aisladas de diversos ambientes. *Red. Ambientales*, (7), 2015.
- [29] P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat, D. Singh, and R. Marchant. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 72(3):219–226, 2000.
- [30] S. Karcher, A. Kornmuller, and M. Jekel. Removal of reactive dyes by sorption complexation with cucurbituril. *Water Science and Technology*, 40(4 - 5):425 – 433, 1999.
- [31] L. Brannon-Peppas. Preparation and characterization of crosslinked hydrophilic networks. In Lisa Brannon-Peppas and Ronald S. Harland, editors, *Absorbent Polymer Technology*, volume 8 of *Studies in Polymer Science*, pages 45 – 66. Elsevier, 1990.
- [32] Tapan Kumar Giri, Amrita Thakur, Amit Alexander, Ajazuddin, Hemant Badwaik, and Dulal Krishna Tripathi. Modified chitosan hydrogels as drug delivery and tissue engineering systems: present status and applications. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2(5):439 – 449, 2012.
- [33] N.A. Peppas, B.V. Slaughter, and M.A. Kanelberger. 9.20 - hydrogels. In Krzysztof Matyjaszewski and Martin Moller, editors, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, pages 385 – 395. Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [34] Siobhán E. Dunphy, Jessica A.J. Bratt, Khondoker M. Akram, Nicholas R. Forsyth, and Alicia J. El Haj. Hydrogels for lung tissue engineering: Biomechanical properties of thin collagen elastin constructs. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 38:251 – 259, 2014.
- [35] Sina Burkert, Thomas Schmidt, Uwe Gohs, Helmut Dorschner, and Karl-Friedrich Arndt. Crosslinking of poly(n vinyl pyrrolidone) films by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(8 9):1324 – 1328, 2007. Proceedings of the 11th Tihany Symposium on Radiation Chemistry.

- [36] Y. Li, G. Huang, X. Zhang, B. Li, Y. Chen, T. Lu, T.J. Lu, and F. Xu. Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, 23(6):660–672, 2013.
- [37] Enas M. Ahmed. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. *Journal of Advanced Research*, pages 3–9, 2013.
- [38] N.A. Peppas and A.G. Mikos. Preparation methods and structure of hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 1, 1986.
- [39] N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, and R. Langer. Hydrogels in biology and medicine: From molecular principles to bionanotechnology. *Advanced Materials*, 18(11):1345–1360, 2006.
- [40] W.S. Wan Ngah and I.M. Isa. Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, dowex a 1, and zerolit 225. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(6):1067–1070, 1998.
- [41] Kyoung Ran Park and Young Chang Nho. Synthesis of pva/ pvp hydrogels having two layer by radiation and their physical properties. *Radiation Physics and Chemistry*, 67(3 and 4):361 – 365, 2003. 10th Tihany Symposium on Radiation Chemistry.
- [42] Y. Tabata. Biomaterial technology for tissue engineering applications. *Journal of the Royal Society Interface*, 6(SUPPL. 3):S311–S324, 2009.
- [43] K.L. Shantha and D.R.K. Harding. Synthesis and evaluation of sucrose-containing polymeric hydrogels for oral drug delivery. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(14):2597–2604, 2002.
- [44] Shilpa Sant, Matthew J. Hancock, Joseph P. Donnelly, Dharini Iyer, and Ali Khademhosseini. Biomimetic gradient hydrogels for tissue engineering. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(6):899–911, 2010.
- [45] Blanca Rojas de Gáscue y Marvelis Ramírez y José Prin y Carlos Torres y Luis Bejarano y Haidetty Villarroel y Luisa Rojas y Miguel Murillo y Issa Katime. Hidrogeles de acrilamida ácido acrílico y de acrilamida poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2010.
- [46] L. Yang, J.S. Chu, and J.A. Fix. Colon-specific drug delivery: New approaches and in vitro/in vivo evaluation. *International Journal of Pharmaceutics*, 235(1-2):1–15, 2002.
- [47] T. Chandy and C.P. Sharma. Chitosan - as a biomaterial. *Biomaterials, Artificial Cells, and Artificial Organs*, 18(1):1–24, 1990.
- [48] C.K.S. Pillai, Willi Paul, and Chandra P. Sharma. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 34(7):641 – 678, 2009.

- [49] K. Kurita. Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*, 8(3):203–226, 2006.
- [50] Majeti N.V Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46(1):1 – 27, 2000.
- [51] C.N. Brysch, E. Wold, M. Patterson, R. Ordonez Olivares, J.F. Eberth, and F.C. Robles Hernandez. Chitosan and chitosan composites reinforced with carbon nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, pages 1–15, 2014.
- [52] ChristieM. Hassan and NikolaosA. Peppas. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. In *Biopolymers PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*, volume 153 of *Advances in Polymer Science*, pages 37–65. Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [53] Halina Kaczmarek and Andrzej Podgorski. Photochemical and thermal behaviours of polyvinyl alcohol graphite oxide composites. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6):939 – 946, 2007.
- [54] Ya-Han Li, Ching-Yi Cheng, Nan-Kai Wang, Hsin-Yuan Tan, Yueh-Ju Tsai, Ching-Hsi Hsiao, David Hui-Kang Ma, and Lung-Kun Yeh. Characterization of the modified chitosan membrane cross-linked with genipin for the cultured corneal epithelial cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126:237 – 244, 2015.
- [55] Riccardo A.A. Muzzarelli. Genipin crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids. *Carbohydrate Polymers*, 77(1):1 – 9, 2009.
- [56] Li-Na Gao, Ye Zhang, Yuan-Lu Cui, and Kuo Yan. Evaluation of genipin on human cytochrome {P450} isoenzymes and p-glycoprotein in vitro. *Fitoterapia*, 98:130 – 136, 2014.
- [57] M. Ghiazza, G. Vietti, and I. Fenoglio. 8 - carbon nanotubes: properties, applications, and toxicity. In James Njuguna, Krzysztof Pielichowski, and Huijun Zhu, editors, *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*, pages 147 – 174. Woodhead Publishing, 2014.
- [58] María Jesús Rivas Martínez. Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono. *Fundacion madrid para el Conocimiento Velázquez*, 11, 2007.
- [59] E. Salehi, S.S. Madaeni, L. Rajabi, A.A. Derakhshan, S. Daraei, and V. Vatanpour. Static and dynamic adsorption of copper ions on chitosan/polyvinyl alcohol thin adsorptive membranes: Combined effect of polyethylene glycol and aminated multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 215 216:791 – 801, 2013.
- [60] Long Zhao, Hiroshi Mitomo, Maolin Zhai, Fumio Yoshii, Naotsugu Nagasawa, and Tamikazu Kume. Synthesis of antibacterial pva/cm-chitosan blend hydrogels with electron beam irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 53(4):439 – 446, 2003.

- [61] X. Chen, B.D. Martin, T.K. Neubauer, R.J. Linhardt, J.S. Dordick, and D.G. Rethwisch. Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 28(1):15–21, 1995.
- [62] N. Kashyap, N. Kumar, and M.N.V.R. Kumar. Hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications. *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 22(2):107–149, 2005.
- [63] Sachiko Kaihara, Shuichi Matsumura, and John P. Fisher. Synthesis and characterization of cyclic acetal based degradable hydrogels. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 68(1):67 – 73, 2008. Interactive Polymers for Pharmaceutical and Biomedical Applications.
- [64] Ling Zhang, Kuifeng Li, Wenqian Xiao, Li Zheng, Yumei Xiao, Hongsong Fan, and Xingdong Zhang. Preparation of collagen chondroitin sulfate hyaluronic acid hybrid hydrogel scaffolds and cell compatibility in vitro. *Carbohydrate Polymers*, 84(1):118 – 125, 2011.
- [65] Feng Wang, Zhenqing Li, Mahmood Khan, Kenichi Tamama, Periannan Kuppusamy, William R. Wagner, Chandan K. Sen, and Jianjun Guan. Injectable, rapid gelling and highly flexible hydrogel composites as growth factor and cell carriers. *Acta Biomaterialia*, 6(6):1978 – 1991, 2010.
- [66] Wei Zhang, Yang Liu, Meifang Zhu, Yu Zhang, Xiaoli Liu, Hao Yu, Yongmei Jiang, Yanmo Chen, Dirk Kuckling, and Hans-Juergen P. Adler. Surprising conversion of nanocomposite hydrogels with high mechanical strength by posttreatment: From a low swelling ratio to an ultrahigh swelling ratio. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44(22):6640–6645, 2006.
- [67] Zhuyin Sui, Qinghan Meng, Xuotong Zhang, Rui Ma, and Bing Cao. Green synthesis of carbon nanotube graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. *J. Mater. Chem.*, 22:8767–8771, 2012.
- [68] William A. Elimelec, Menachem y Phillip. El futuro del agua de mar desalinizacion energia, tecnologia y medio ambiente. 333(6043):712–717, 2011.
- [69] B. Volesky and Z.R. Holan. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, 11(3):235–250, 1995.
- [70] Jianlong Wang and Can Chen. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*, 160:129 – 141, 2014. Special Issue on Biosorption.
- [71] H. Yang, R. Xu, X. Xue, F. Li, and G. Li. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2):690–698, 2008.
- [72] Chunxiu Liu and Renbi Bai. Adsorptive removal of copper ions with highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 284(1,2):313 – 322, 2006.

- [73] Thomas N. Abraham, Rajesh Kumar, R. K. Misra, and S. K. Jain. Poly(vinyl alcohol)-based mwcnt hydrogel for lead ion removal from contaminated water. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(1):E670–E674, 2012.
- [74] Min Kyung Kim, Komathi Shanmuga Sundaram, Gopalan Anantha Iyengar, and Kwang-Pill Lee. A novel chitosan functional gel included with multiwall carbon nanotube and substituted polyaniline as adsorbent for efficient removal of chromium ion. *Chemical Engineering Journal*, 267:51 – 64, 2015.
- [75] Chengjun Zhou, Qinglin Wu, Tingzhou Lei, and Ioan I. Negulescu. Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 251:17 – 24, 2014.
- [76] Meagan S. Mauter and Menachem Elimelech. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental Science And Technology*, 42(16):5843–5859, 2008.
- [77] Sun Hwa Lee, Duck Hyun Lee, Won Jun Lee, and Sang Ouk Kim. Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*, 21(8):1338–1354, 2011.
- [78] Jeonghwan Kim and Bart Van der Bruggen. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, 158(7):2335 – 2349, 2010.
- [79] Shengfang Li, Hong Zhang, Jiangtao Feng, Rui Xu, and Xianli Liu. Facile preparation of poly(acrylic acid acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution. *Desalination*, 280(1 to 3):95 – 102, 2011.
- [80] Ruma Bhattacharyya, Samit Kumar Ray, and Bidyadhar Mandal. A systematic method of synthesizing composite superabsorbent hydrogels from crosslink copolymer for removal of textile dyes from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4):1191 – 1203, 2013.
- [81] Vesna V. Panic, Zeljka P. Madzarevic, Tatjana Volkov-Husovic, and Sava J. Velickovic. Poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Chemical Engineering Journal*, 217:192 – 204, 2013.
- [82] Contreras Jesús Lopez Carrasquero Francisco El Halah González, Nain. Estudio de la síntesis y caracterización de hidrogeles semi ipn obtenidos a partir de poliacrilamida y el biopolímero poli(hidroxibutirato co hidroxivalerato)interciencia. *Redalyc*, 38, 2013.
- [83] Vinod Kumar Gupta, Inderjeet Tyagi, Shilpi Agarwal, Hamidreza Sadegh, Ramin Shahryari-ghoshekandi, Mousa Yari, and Omid Yousefi-nejat. Experimental study

- of surfaces of hydrogel polymers hema, hema eema ma, and pva as adsorbent for removal of azo dyes from liquid phase. *Journal of Molecular Liquids*, 206:129 – 136, 2015.
- [84] Gholam Reza Mahdavinia, Abdolhossein Massoudi, Ali Baghban, and Ebrahim Shokri. Study of adsorption of cationic dye on magnetic kappa-carrageenan/pva nanocomposite hydrogels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3):1578 – 1587, 2014.
- [85] Qi Peng, Mingxian Liu, Jianwen Zheng, and Changren Zhou. Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan halloysite nanotubes composite hydrogel beads. *Microporous and Mesoporous Materials*, 201:190 – 201, 2015.
- [86] Park K. Omidian H. *Introduction to hydrogels*. Biomedical Applications of Hydrogels Handbook.
- [87] C.G. (Kees) de Kruif, Skelte G. Anema, Changjun Zhu, Palatasa Havea, and Christina Coker. Water holding capacity and swelling of casein hydrogels. *Food Hydrocolloids*, 44:372 – 379, 2015.
- [88] Weifeng Zhao, Lidija Glavas, Karin Odellius, Ulrica Edlund, and Ann-Christine Albertsson. A robust pathway to electrically conductive hemicellulose hydrogels with high and controllable swelling behavior. *Polymer*, 55(13):2967 – 2976, 2014.
- [89] S.F. Sun. *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*. A Wiley interscience publication. Wiley, 1994.
- [90] J.F Mano. Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia de materiales e ingeniería. *Journal of Materials Education*, 25(4-6):155–170, 2003.
- [91] Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials.*, (17):1647 – 57.
- [92] Maya de Buhan, Antoine Gloria, Patrick Le Tallec, and Marina Vidrascu. Reconstruction of a constitutive law for rubber from in silico experiments using ogdens laws. *International Journal of Solids and Structures*, 62:158 – 173, 2015.
- [93] Canseco de la Cruz Rene Alejandro. Experimentación y análisis por elemento finito del comportamiento hiperelástico en materiales usados en calzado deportivo. *Ingeniería mecánica, tecnología y desarrollo*, 4:023 – 031, Mar 2011.
- [94] Beomkeun Kim, SeongBeom Lee, Jayone Lee, Sehyun Cho, Hyungmin Park, Sanghoon Yeom, and SungHan Park. A comparison among neo-hookean model, mooney-rivlin model, and ogden model for chloroprene rubber. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 13(5):759–764, 2012.
- [95] Alexander E. Ehret. On a molecular statistical basis for ogden’s model of rubber elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 78:249 – 268, 2015.

- [96] Xue-Mei Li, David Reinhoudt, and Mercedes Crego-Calama. What do we need for a superhydrophobic surface? a review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 36:1350–1368, 2007.
- [97] María Jesús Santos Sánchez. *Teoría y Simulación de Histéresis Angular en Gotas Sésiles*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Salamanca, Octubre 2012.
- [98] Fco. Javier Montes Ruiz Cabello. *Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, Abril 2009.
- [99] Francisco Manuel Sánchez Arévalo. *Estudio experimental del comportamiento mecánico de un material con memoria de forma*. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería UNAM, Marzo 2007.
- [100] José González Alfaro. Colorantes. online. (<http://www.ecured.cu/index.php/colorante>), March 2015.
- [101] Asociacion Iberica de la Fotocatálisis. Fotocatálisis. online. (<http://www.fotocatalisis.org/espanol/que-es-la-fotocatalisis/>), March 2015.
- [102] Nely Ríos Donato. Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(5):257 – 263, 2013.
- [103] Wegst UGK Schauer CL Austero MS, Donius AE. New crosslinkers for electrospun chitosan fibre mats. i. chemical analysis. *Journal of the Royal Society Interface*, (9):2551 – 2562, 2012.
- [104] W.E Hennink and C.F van Nostrum. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1):13 – 36, 2002. Recent Developments in Hydrogels.
- [105] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, and R. Gurny. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57(1):19 – 34, 2004. Chitosan.
- [106] Keren Delmar and Havazelet Bianco-Peled. The dramatic effect of small ph changes on the properties of chitosan hydrogels crosslinked with genipin. *Carbohydrate Polymers*, pages–, 2015.
- [107] Mina Mekhail, Kaushar Jahan, and Maryam Tabrizian. Genipin-crosslinked chitosan/poly-l-lysine gels promote fibroblast adhesion and proliferation. *Carbohydrate Polymers*, 108:91 – 98, 2014.
- [108] Maite Arteché Pujana, Leyre Pérez-Alvarez, Luis Carlos Cesteros Iturbe, and Issa Katime. Biodegradable chitosan nanogels crosslinked with genipin. *Carbohydrate Polymers*, 94(2):836 – 842, 2013.

- [109] Abdel Bary EM El-Sherbiny IM, Abdelaal MY, Abdel Razik EA. Chitosan based interpolymeric pH responsive hydrogels for in vitro drug release. *Journal of Applied Polymer Science*, 103:2864–74, 2007.
- [110] Yahaya AH El Hefian EA, Nasef MM. The preparation and characterization of chitosan poly (vinyl alcohol) blended films. *E-Journal of Chemistry*, (7):1212–9, 2010.
- [111] Azambuja DS Castagno KRL, Rodrigues IR, de Camargo Forte MM. Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (hpn) based on polyvinyl alcohol chitosan. *Reactive and Functional Polymers*, (67):708–15, 2007.
- [112] Mozafari F, Asgari S, Dodel M, Samadikuchaksaraei A, Alhosseini SN, Moztarzadeh F. Synthesis and characterization of electrospun polyvinyl alcohol nanofibrous scaffolds modified by blending with chitosan for neural tissue engineering. *Int J Nanomed*, (7):25–34, 2012.
- [113] Nadia Ahmed Mohamed and Noura Yahya Al-mehbad. Novel terephthaloyl thiourea cross-linked chitosan hydrogels as antibacterial and antifungal agents. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57:111 – 117, 2013.
- [114] Huihui Liao, Ruiling Qi, Mingwu Shen, Xueyan Cao, Rui Guo, Yanzhong Zhang, and Xiangyang Shi. Improved cellular response on multiwalled carbon nanotube-incorporated electrospun polyvinyl alcohol/chitosan nanofibrous scaffolds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84(2):528 – 535, 2011.
- [115] Treloar LRG. *The Physics of Rubber Elasticity*. New York: Oxford University Press, 2005.
- [116] She X, Dai J, Kong L, Li C, She M. Functionalization of polyvinyl alcohol hydrogels with graphene oxide for potential dye removal. *Journal of Applied Polymer Science*, (131), 2014.
- [117] Bunn CW. Crystal structure of polyvinyl alcohol. *Nature*, (161):929–30, 1948.
- [118] Natalia Davidenko, Raúl G. Carrodegua, Carlos Peniche, Yaimara Solís, and Ruth E. Cameron. Chitosan/apatite composite beads prepared by in situ generation of apatite or si-apatite nanocrystals. *Acta Biomaterialia*, 6(2):466 – 476, 2010.
- [119] Rehman I, Islam A, Yasin T. Synthesis of hybrid polymer networks of irradiated chitosan poly(vinyl alcohol) for biomedical applications. *Radiation Physics and Chemistry*, (96):115–9, 2014.
- [120] Maite Arteché Pujana, Leyre Pérez-Alvarez, L. Carlos Cesteros Iturbe, and Issa Katime. Water soluble folate chitosan nanogels crosslinked by genipin. *Carbohydrate Polymers*, 101:113 – 120, 2014.
- [121] Mansur AAP, Vasconcelos WL, Mansur HS, Costa Junior ES, Barbosa Stancioli EF. Preparation and characterization of chitosan/pva chemically crosslinked blends for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, (76):472–81, 2009.

- [122] Xiaomin Yang, Zhiyong Zhu, Qi Liu, and Xiliang Chen. Thermal and rheological properties of poly(vinyl alcohol) and water soluble chitosan hydrogels prepared by a combination of gamma ray irradiation and freeze thawing. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(6):3825–3830, 2008.
- [123] J.-S Park, J.-W Park, and E Ruckenstein. Thermal and dynamic mechanical analysis of pva/mc blend hydrogels. *Polymer*, 42(9):4271 – 4280, 2001.
- [124] Jen Ming Yang, Wen Yu Su, Te Lang Leu, and Ming Chien Yang. Evaluation of chitosan/pva blended hydrogel membranes. *Journal of Membrane Science*, 236(1 - 2):39 – 51, 2004.
- [125] Transiciones de fase en hidrogeles nipa-quitosano: efecto de la post reticulacion con glutaraldehido. *Tecnología Farmaceutica*, (303):305 – 306.
- [126] Tiverios C. Vaimakis. *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis*. Chemistry Department, University of Ioannina, P. O. Box 1186, Greece, 2014.
- [127] Carla Santos, Carla J. Silva, Zsofia Buttel, Rodrigo Guimaraes, Sara B. Pereira, Paula Tamagnini, and Andrea Zille. Preparation and characterization of polysaccharides/pva blend nanofibrous membranes by electrospinning method. *Carbohydrate Polymers*, 99:584 – 592, 2014.
- [128] El-Refaie Kenawy, Elbadawy A. Kamoun, Mohamed S. Mohy Eldin, and Mahmoud A. El-Meligy. Physically crosslinked poly(vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(3):372 – 380, 2014.
- [129] Hua Zheng, Yumin Du, Jiahui Yu, Ronghua Huang, and Lina Zhang. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(13):2558–2565, 2001.
- [130] Miguel Angel Peydro Rasero Ana Mengual Recuerda David Juarez Varon, Santiago Ferrandiz Bou. Tga analysis for thermal characterization of polymer blends for injection. *3C Tecnología*, 3(10):152–161, 2014.
- [131] Chun-Ping Lin Tung Feng Hsieh Ch Min Shu Yu Chen Hsieh, Yu Chuan Chou. Thermal analysis of multi walled carbon nanotubes by kissingers corrected kinetic equation. *Aerosol and Air Quality Research*, pages 212–218, 2010.
- [132] Cahill PA McGuinness GB. Mathews DT, Birney YA. Mechanical and morphological characteristics of poly(vinyl alcohol) chitosan hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, (109):1129–37, 2008.
- [133] Brannon Peppas L. Anseth KS, Bowman CN. Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials*, (17):1647–57, 1996.
- [134] Mirzadeh H Mansoori P. Bahrami SB, Kordestani SS. Poly (vinyl alcohol)-chitosan blends: Preparation, mechanical and physical properties. *Iranian Polymer Journal*, (12):139–46, 2003.

- [135] Liang HC Huang RN Sung HW. Mi FL, Tan YC. In vitro evaluation of a chitosan membrane cross-linked with genipin. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 1(12):835–50, 2001.
- [136] S. V. Srinivasan A. TamilSelvi4 Nazeeha Ayaz, Rema Thankappan. Studies on decolourisation of acid blue 113 using staphylococcus aureus and escherichia coli isolated from tannery wastewater. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 4:945–46, 2015.
- [137] Ghanem Zayani, Latifa Bousselmi, Pierre Pichat, Farouk Mhenni, and Ahmed Gh-rabi. Photocatalytic degradation of the acid blue 113 textile azo dye in aqueous suspensions of four commercialized tio2 samples. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43(2):202–209, 2008.
- [138] Kayeen Vadakkan A.Shyamala, J.Hemapriya and S.Vijayanand. Bioremediation of methyl orange, a synthetic textile azo dye by a halotolerant bacterial strain. *International Journal of Current Research and Academic Review*, 2(8):373–381, 2014.
- [139] Yunjin Yao Feifei Xu, Ming Chen Zhongxiao Xu, and Zhiwen Zhu. Adsorption of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto carbon nanotubes. *Proceedings of the 2010 5th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, 2010.