

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**INFLUENCIA DE LAS DIMENSIONES DEL REACTOR Y DE
LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN PROPIEDADES DE
HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el TSU Ramón Caballero
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, Abril de 2015

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

INFLUENCIA DE LAS DIMENSIONES DEL REACTOR Y DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN PROPIEDADES DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA

TUTOR ACADEMICO: Profa. Gema González

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el TSU Ramón Caballero
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, Abril de 2015

Caracas, Abril de 2015

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el TSU Ramón Alejandro Caballero González titulado:

“INFLUENCIA DE LAS DIMENSIONES DEL REACTOR Y DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN PROPIEDADES DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran

APROBADO.



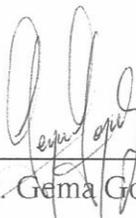
Prof. Francisco Yáñez

Jurado



Prof. Guillermo Arribas

Jurado



Prof. Gema González

Tutor Académico

DEDICATORIA

**A Mamá Lucila quien me ha apoyado incondicionalmente en cada momento,
A Mamá Irma quien es también mi mejor amiga me aconseja y me entiende,
A José González quien fue como mi padre gracias donde quiera que estés,
A Hilda González quien ha estado presente en cada paso nuevo que doy,
A mi Guadalupe Morenita que me ayuda y está a mi lado siempre, en ti confío.**

AGRADECIMIENTOS

Primeramente gracias a todos los profesores y personal administrativo de la Universidad Central de Venezuela por permitirme formar parte de esta institución a la que considero mi segunda casa. A los profesores de la facultad de Ingeniería quienes me ayudaron y me apoyaron en el transcurso de la carrera.

A todo el personal del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), a la señora Mirna quien me recomendó el lugar para realizar el presente trabajo. A los integrantes del Centro de Ingeniería de Materiales, la Doctora Gema González mi tutora, por guiarme y apoyarme a fin de desarrollar el trabajo, María Elena Gómez, Antonio Monsalve, Rafael Villalba, José Becerra, Lisbeth Lozada, Damaris Soto, Amaya Sagarzú, José Luis Ochoa, Adrián, la administradora María Eugenia, la señora Ruby, al personal de DIMEC, a mis compañeros Juan Sojo, Mariana Escalante, Rafael Tovar, Karina González, a todos en el centro sin excepción alguna, muchas gracias por su ayuda. Al Doctor Alexander Briceño, Teresa del Valle, y los integrantes del Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales del centro de Química por permitirme trabajar en sus instalaciones, Dayana Leal, Melissa Escalona, Verónica Bello. Al centro de Física y a Franklin Peña Polo por su colaboración en la investigación, a todos gracias.

A la Fundación Instituto de Ingeniería y al ingeniero Luis Rodríguez Quiroz. Al Profesor Arnaldo Millán del laboratorio de materiales del IUT-RC y a Xavier Hung por su ayuda.

Al profesor Froilán Lozada y José Manuel Sanz, la profesora María Rodríguez muchas gracias.

A Dios, la Virgen de Guadalupe, mis amigos, y todos mis seres queridos quienes estuvieron conmigo en todo momento, gracias.

Caballero G., Ramón Alejandro

INFLUENCIA DE LAS DIMENSIONES DEL REACTOR Y DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN PROPIEDADES DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA

Tutor Académico: Profa. Gema González. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Química. Año 2015. 132 p.

Palabras Claves: Poliacrilamidas, diámetro de agitador, velocidad de agitación, diámetro de reactor, hidrogeles, polímeros.

Resumen: En el presente trabajo se estudió la influencia del mezclado sobre la síntesis de hidrogeles de poliacrilamida. Los parámetros estudiados fueron velocidad de agitación (v), Longitud del agitador (L), diámetro del reactor (D) y la altura de la solución en el reactor (h). Se realizaron mediciones reológicas y de temperatura *in situ*. Las muestras obtenidas se caracterizaron realizando las curvas de cinética de hinchamiento en agua, estudios de deshinchamiento sobre celulosa, análisis por espectroscopia infrarroja (FT-IR) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Con el fin de explicar el mecanismo de la cinética de hinchamiento se utilizaron varios modelos matemáticos propuestos en la literatura. Se determinó que es importante asegurar la completa homogeneidad de la BisAAM a través de un buen mezclado. Se asumió que la mezcla de reacción se comporta como un fluido newtoniano. En las pruebas realizadas se alcanzaron temperaturas de 150 °C al final del proceso. Se obtuvo que el máximo hinchamiento no depende de los parámetros de síntesis estudiados, todas las muestras llegaron a un máximo similar. Que los modelos matemáticos que mejor ajustan la velocidad de hinchamiento son el modelo de Schott en todo el proceso y el de la ley Fick en las etapas finales del hinchamiento.

INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	- 1 -
CAPITULO I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	- 2 -
1.1 Planteamiento del Problema.....	- 2 -
1.2 Antecedentes	- 3 -
1.3 Objetivos.....	- 6 -
CAPITULO II MARCO TEORICO	- 7 -
2.1 Características Generales.....	- 7 -
2.1.1 Hinchamiento de Hidrogeles	- 8 -
2.1.2 Modelo Matemático que Describe la Cinética de Hinchamiento de Hidrogeles.....	- 10 -
2.2 Mecanismo de Polimerización de Acrilamida con N'N'-Metenilbisacrilamida como agente entrecruzante	- 14 -
2.3 Reología.....	- 23 -
2.4 Gelación.....	- 25 -
2.5 Imperfecciones en la Estructura de la Poliacrilamida	- 26 -
2.6 Mezclado	- 28 -
2.6.1 Recipientes Agitados Mecánicamente.....	- 28 -
2.6.2 Mezclado en Reacciones de Polimerización.....	- 32 -
2.7 Reactores de Mezclado Perfecto	- 34 -
2.8 Espectroscopia de Infrarrojo	- 35 -
CAPITULO III MARCO METODOLÓGICO	- 36 -
3.1 Equipo de Síntesis.....	- 37 -
3.2 Síntesis de Hidrogeles de Poliacrilamida	- 40 -
3.3 Estudios Reológicos	- 42 -
3.4 Medición de Temperatura	- 43 -
3.5 Lavado Corte y secado.....	- 43 -
3.6 Hinchamiento y Deshinchamiento.....	- 44 -
3.7 Modelo Matemático de Hinchamiento.....	- 45 -

3.8	Técnicas de Caracterización	- 49 -
3.8.1	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)...	- 49 -
3.8.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	- 49 -
CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN		- 50 -
4.1	Reacción de la Poliacrilamida Entrecruzada.....	- 51 -
4.2	Mediciones de Hinchamientos.....	- 69 -
4.2.1	Lavado y Secado de Hidrogeles	- 69 -
4.2.2	Hinchamientos	- 73 -
4.3	Deshinchamientos	- 81 -
4.4	Modelo Matemático que describe la Cinética de Hinchamiento de los Hidrogeles.....	- 84 -
4.4.1	Modelo del Exponente de Hinchamiento	- 84 -
4.4.2	Modelo de Schott	- 86 -
4.4.3	Modelo Basado en la Ley de Fick.....	- 92 -
4.5	Microscopia Electrónica de Barrido	- 96 -
CAPITULO V CONCLUSIONES		- 104 -
CAPITULO VI RECOMENDACIONES		- 106 -
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		- 107 -
APENDICES		- 112 -
Apéndice 1.	Valores del Modelo Matemático basado en la ley de Fick	- 112 -
Apéndice 2.	Valores del Modelo Matemático basado en el exponente de Hinchamiento	- 114 -
Apéndice 3.	Evolución de Temperatura después del punto de gel para condiciones de mezclado durante la síntesis	- 116 -
Apéndice 4.	Dimensiones y Pesos de las Muestras Analizadas por Medio de la Cinética de Hinchamiento	- 117 -

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Calibración de velocidades de agitación del equipo utilizado para la síntesis	- 39 -
Tabla 2: Dimensiones de agitadores magnéticos utilizados.....	- 39 -
Tabla 3: Dimensiones de reactores utilizados	- 39 -
Tabla 4: Hidrogeles Sintetizados.....	- 41 -
Tabla 5: Relaciones L/D usadas	- 50 -
Tabla 6: Volumen y Altura de la solución en el reactor	- 50 -
Tabla 7: Relaciones L/h utilizadas.....	- 51 -
Tabla 8: Condiciones de Mezclado que Producen Hidrogeles Deformes	- 56 -
Tabla 9: Régimen de flujo para las condiciones de síntesis	- 59 -
Tabla 10: Hidrogeles y Tiempos de Reacción para D=1,83	- 60 -
Tabla 11: Hidrogeles y Tiempos de Reacción para D=2,5	- 61 -
Tabla 12: Resumen Tiempos de Reacción en segundos para D=1,83 cm	- 62 -
Tabla 13: Resumen Tiempos de Reacción en segundos para D=2,5 cm	- 62 -
Tabla 14: Constante de Velocidad K del Modelo de Schott	- 87 -
Tabla 15: Efecto de agitar por un minuto y medio en la constante cinética de hinchamiento “K”	- 90 -
Tabla 16: Efecto de aumentar la velocidad de agitación durante la síntesis en la constante cinética de Hinchamiento “K”	- 91 -
Tabla 17: Efecto de cambiar la longitud del agitador durante la síntesis en la constante cinética de Hinchamiento “K”	- 91 -

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Dimensiones de Reactores y Mezcladores Usados para el Estudio de Escalamiento (Mukesh y col., 1997).....	- 4 -
Figura 2: Esquema de relajación de tensión entre cadenas.....	- 12 -
Figura 3: Fluido entre una superficie superior en movimiento e inferior fija ..	- 23 -
Figura 4: Fluidos Newtonianos y No Newtonianos	- 24 -
Figura 5: Evolución de la viscosidad en función del tiempo (curva de la izquierda) para un silica gel hecho de tetramethoxysilano (Brinker y Col., 1990).	- 25 -
Figura 6: Representación de las imperfecciones en la estructura de geles de PAAm-co-BisAAM (Cohen Y. y Col., 1992)	- 27 -
Figura 7: Representación esquemática de la estructura de geles de poliacrilamida según Zhang X. y Col. (1998).....	- 27 -
Figura 8: Dimensiones Recomendadas para Tanques de Agitación (Walas, 1990)	- 28 -
Figura 9: Patrones de Flujo producidos por Agitadores en General	- 29 -
Figura 10: Numero de Potencia (Np) frente a Número de Reynolds Re) para turbinas de seis palas (McCabe W. y Col., 1991).	- 31 -
Figura 11: Estados de Mezcla en una Reacción	- 33 -
Figura 12: Representación Esquemática de la Metodología Utilizada	- 36 -
Figura 13: Equipo de Síntesis	- 38 -
Figura 14: Herramienta de Corte de Hidrogeles.....	- 44 -
Figura 15: Esquema de funcionamiento de la ecuación de difusión	- 47 -
Figura 16: Mezclado de Acrilamida a) 627-1-1,83 b) 627-0,625-1,83.....	- 52 -
Figura 17: Mezclado de Acrilamida a) 1189-0,625-1,83 b) 627-0,625-1,83.....	- 52 -
Figura 18: Mezcla de BisAAM 627-0,625-1,83.....	- 53 -
Figura 19: Mezcla de BisAAM 1189-0,625-1,83.....	- 54 -
Figura 20: Mezcla de BisAAM 627-1-1,83	- 54 -
Figura 21: Mezcla de BisAAM 1189-1-1,83	- 55 -

Figura 22: Hidrogel deforme hinchado 166-1-2,5.....	- 55 -
Figura 23: Imágenes termográfica y visible del sistema de reacción	- 66 -
Figura 24; Termografía; Máxima Temperatura 627-1-1,83	- 66 -
Figura 25: Termografías Condición 166-1-1,83.....	- 67 -
Figura 26: Imagen que representa la fractura de los hidrogeles químicamente entrecruzados debido a una localización de la energía. (Abdurrahmanoglu y Col. 2009).....	- 70 -
Figura 27: Efecto inductivo en el grupo amida secundaria.....	- 71 -
Figura 28: Definición de Poro: a) Gel de acrilamida con microporos; y b) Gel de acrilamida con micro y macroporos (Tamagawa H., Popovic S., Taya M., 2000) -	96 -
Figura 29: Vista de la sección longitudinal del poro en la PAAm (1189-1-1,83a Tope)	- 97 -
Figura 30: MEB para las tres secciones de un hidrogel de PAAm	- 98 -
Figura 31: MEB para las tres secciones de un hidrogel de PAAm	- 99 -
Figura 32: MEB para las tres secciones de un Hidrogel de PAAm	- 100 -
Figura 33: MEB para una sección de un Hidrogel 627-1-1,83b Medio.....	- 101 -
Figura 34: Poro y microfibras en hidrogel de Poliacrilamida (1200-1-1,83a) -	102 -
Figura 35: Hidrogeles de PAAm 335-1-1,83 (Izq) y 166-1-1,83 (der)	- 102 -
Figura 36: Hidrogel de PAAm 1189-1,37-1,83 (1:30)	- 103 -

INTRODUCCIÓN

La poliacrilamida en estudio está constituida por dos monómeros orgánicos; la acrilamida que es el monómero de partida, y el N'N-metilenbisacrilamida que es el agente entrecruzante, juntos forman una estructura química de cadenas lineales unidas entre sí para formar una red. Su afinidad con el agua y su alto contenido de agua en el estado hinchado son sus propiedades más importantes. La velocidad con la cual el hidrogel absorbe el agua (o cinética de hinchamiento) y el máximo contenido de agua absorbida dependen mucho del grado de entrecruzamiento, la porosidad, y de la cantidad de imperfecciones que pueda tener la estructura en la red.

Desde hace décadas las poliacrilamidas entrecruzadas han sido objeto de diversos estudios, debido a sus propiedades que las convierten en materiales con mucho potencial para gran cantidad de aplicaciones. Es conocido que las condiciones de síntesis influyen en la estructura del material obtenido y por ende en el comportamiento de sus propiedades. En estudios previos para poliacrilamidas, se le ha prestado muy poca atención a la influencia de la mezcla de reacción, de hecho, hasta ahora no se ha encontrado algún estudio que explique cuál es la relación entre el polímero obtenido y las condiciones de mezclado de los reactivos durante la síntesis.

La presente investigación se realiza entonces con la finalidad de determinar de qué manera afectan los parámetros de mezclado de los reactivos empleados para la síntesis en las propiedades finales de los hidrogeles de poliacrilamida, y dependiendo de las necesidades, que condición permitirá obtener un polímero con las características deseadas, para un buen desempeño durante su aplicación y uso.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 Planteamiento del Problema

Los hidrogeles son redes tridimensionales de polímeros, capaces de absorber, retener y liberar un líquido. Actualmente tienen muchas aplicaciones en diversas áreas, incluyendo la agricultura para sistemas de riego, en las telecomunicaciones como recubrimiento de fibra óptica, en la biomedicina (debido a que son biodegradables) y para la liberación de fármacos, lentes de contacto, implantes y mucho más, el límite depende de la creatividad del investigador. En cuanto a la poliacrilamida, esta conserva su naturaleza hidrófila y es químicamente inerte. Se usan para las terapias de radiación clínica, electroforesis de proteínas y liberación de fármacos entre otros.

Las propiedades fisicoquímicas de un hidrogel dependen fuertemente de las condiciones de síntesis. Temperatura, agitación, cantidad de iniciador, cantidad de agente entrecruzante, etc. Estas variables afectan directamente las propiedades del producto final. Para los geles de poliacrilamida son diversos los estudios en los cuales se toman en cuenta estas condiciones, sin embargo, existen parámetros del proceso que han sido muy poco estudiados, tales como: las dimensiones del reactor, la velocidad de agitación, y las dimensiones del agitador. Es de fundamental importancia entender como estos parámetros de proceso afectan la formación y propiedades del hidrogel, lo cual permitirá extrapolar otras condiciones de síntesis obteniendo reproducibilidad en las experiencias. Por tanto, en el presente trabajo se plantea comprender como la relación entre velocidad y dimensiones del sistema de agitación afectan la formación de hidrogeles de poliacrilamida y sus propiedades.

1.2 Antecedentes

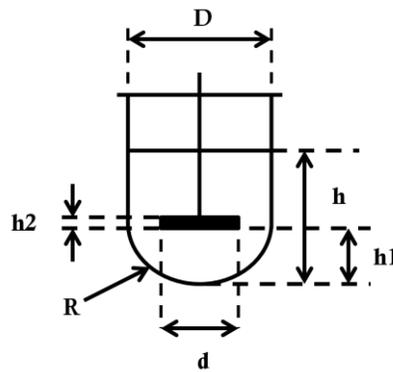
Diversas referencias se encuentran con respecto a estudios y caracterización de la estructura y propiedades de los hidrogeles de poliacrilamida sintetizada vía radicales libres, entre los cuales se pueden mencionar; estudios en la formación del polímero y la cinética (*Baselga y Col. 1989, Tobita y Col. 1989*). Estudios reológicos in situ (*Damien y Col. 2004*), y de caracterización (*Cohen y Col. 1983, Hsu T. y Col. 1983, Hsu T., y Col. 1984*)

En el IVIC, en el Laboratorio de Caracterización de Nuevos Materiales también se han hecho algunos trabajos referentes a la poliacrilamida, uno de ellos es el de Zambrano (*2010*) que realizó el desarrollo de nuevos materiales porosos basados en hidrogeles híbridos de acrilamida y/o ácido acrílico modificados como potenciales absorbentes para la remoción de H₂S en Corrientes de Gas Natural. Para ello se optimizaron los parámetros de síntesis de hidrogeles de poliacrilamida convencional y poliacrilamida modificada. Se estudió el efecto del agente entrecruzante, agente modificador, y la temperatura sobre la capacidad de absorción. Finalmente se caracterizaron los materiales por espectroscopia FT-IR, microscopia electrónica de barrido y de transmisión (MEB y MET). De esta síntesis se obtuvo que para el hidrogel de acrilamida, hay cambios en la capacidad de absorción cuando la temperatura de síntesis se incrementa. Del estudio del efecto del agente entrecruzante se encontró que el porcentaje de hinchamiento del hidrogel convencional de AAm disminuyó al incrementar el porcentaje de entrecruzante.

En cuanto a las variables de mezclado, hasta el momento no se ha encontrado alguna referencia relacionada con el estudio de la influencia de dichas variables en la síntesis de poliacrilamida, sin embargo se puede realizar una comparación con estudios realizados en procesos similares. Mukesh y Col. (*1997*) realizaron estudios de la influencia de las dimensiones del sistema en la reacción de copolimerización del estireno con butil-metacrilato iniciada por radicales libres,

la cual puede ser comparada con el proceso de formación de la poliacrilamida entrecruzada. En la siguiente figura se muestran los parámetros de estudio de este trabajo.

Sistema	V (lit.)	d (mm)	d/D	rpm	v (cm/s)	Re
1a	3	100	0,66	500	41,6	2,06
1b	3	80	0,53	750	50	2,0
2	10	100	0,41	505	42,1	2,1
3	100	210	0,5	110	19,25	2,02



V (lit)	D (mm)	h (mm)	R (mm)	d (mm)	h1 (mm)	H2 (mm)
3	150	70	103	80 y 100	18	11,5
10	196	153	103	100	20	32
100	420	300	332	210	87,5	65

Figura 1: Dimensiones de Reactores y Mezcladores Usados para el Estudio de Escalamiento (Mukesh y col., 1997)

D: Diámetro del reactor	d: Diámetro del agitador,
V: Volumen del reactor	υ: Velocidad radial del fluido
h: Nivel de líquido	h1: Distancia entre el fondo y el agitador
h2: Espesor del agitador	R: Radio de curvatura del fondo del tanque.

Estos autores utilizaron reactores con distintos diámetros, distintos agitadores y distintos volúmenes de reacción, de acuerdo a las dimensiones mostradas en la figura 1 y considerando los siguientes aspectos en su trabajo:

- ✓ Mezclado uniforme para el buen control de la temperatura y la homogeneidad del reactante.
- ✓ Eligieron el diámetro y velocidad del agitador de tal forma que se mantuviera el número de Reynolds constante

Al considerar estos aspectos concluyeron de la síntesis que:

- ✓ Al reducir el diámetro del agitador la polidispersidad ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$) se incrementa
- ✓ El aumento del tamaño del reactor afecta el peso molecular y la polidispersidad.
- ✓ La propiedad macroscópica como el tamaño de partícula no se altera durante el escalamiento.

1.3 Objetivos

Objetivo General

- ✓ Estudiar el efecto de la velocidad de agitación, las dimensiones del agitador y las dimensiones del reactor, como variables durante la síntesis de poliacrilamida sobre las propiedades finales de estos hidrogeles

Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar hidrogeles de Poliacrilamida realizando diferentes combinaciones entre dimensiones de agitador, de reactor y velocidades de agitación.
- ✓ Determinar las características de flujo del sistema
- ✓ Determinar la distribución de temperatura en la mezcla durante la reacción, y su dependencia con las variables de mezclado
- ✓ Determinar las propiedades de hinchamiento y deshinchamiento de cada muestra obtenida a partir de su respectiva condición de mezclado
- ✓ Caracterizar la estructura del material obtenido a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (ME) y Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)
- ✓ Determinar el mecanismo de cinética de hinchamiento mediante la aplicación de tres modelos matemáticos propuestos en la literatura.
- ✓ Establecer una relación entre los parámetros de mezclado empleados para la síntesis y las propiedades de los hidrogeles obtenidos

CAPITULO II

MARCO TEORICO

Al trabajar con polímeros existe la necesidad de conocer algunos conceptos importantes del área en estudio. La siguiente sección, dedicada a mostrar estos conceptos, se dividió en cuatro partes de la siguiente manera: una primera parte sobre hidrogeles, la segunda a la poliacrilamida como polímero y la reología, la tercera al mezclado en recipientes de agitación, evaluación de un reactor y técnica de caracterización del polímero. A continuación esta teoría necesaria para realizar el análisis concluyente de este trabajo.

2.1 Características Generales

Un gel se define como una red tridimensional de cadenas flexibles, constituida por unos elementos conectados de una determinada manera que podría ser hinchada por un líquido. Un organogel es aquel que contiene un líquido orgánico, y un hidrogel es entonces un gel que contiene agua.

Los hidrogeles son polímeros que poseen unas características particulares. Son hidrófilos, insolubles en agua, blandos, elásticos y en presencia de agua se hinchan aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico-químico. Las características particulares de los hidrogeles son consecuencia de los siguientes factores:

- ✓ Su carácter hidrófilo es debido a la presencia en su estructura molecular de grupos funcionales hidrófilos como, por ejemplo: OH, COOH, CONH₂, CONH, SO₃H, etc.
- ✓ El entrecruzamiento de las cadenas puede ser debido a la existencia de fuerzas cohesivas débiles (como fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrogeno) y/o a enlaces covalentes.

- ✓ Su tacto suave y consistencia elástica se encuentra determinada por el monómero hidrófilo de partida y su densidad de entrecruzamiento

Entre las numerosas aplicaciones de los hidrogeles se encuentra la liberación transdérmica de fármacos (TTD en Inglés). Los hidrogeles permiten liberar los fármacos de forma constante y a una concentración terapéutica adecuada, pudiendo establecerse un patrón definido de liberación durante un determinado periodo de tiempo (*Gennaro, 2003*).

En los estudios de liberación de fármacos son conocidos y muy valiosos los experimentos de permeación in vitro e in vivo. Pese a que la piel humana es preferible para estos estudios su disponibilidad es limitada y en muchas ocasiones existen dificultades para conservarlas en condiciones óptimas, es por esto que se hace uso de membranas alternativas (*Debandi M. V. y Col., 2011*).

2.1.1 Hinchamiento de Hidrogeles

La fuerza que impulsa a un líquido a incorporarse en la red polimérica es de origen termodinámico. Si el polímero no presenta entrecruzamiento (de origen químico o físico) no aparece ninguna fuerza que contrarreste a la de origen químico y por lo tanto, siempre que el polímero sea soluble en el líquido donde está sumergido, el resultado final sería su disolución.

Esta situación es muy distinta si el polímero es entrecruzado. La superficie que separa al líquido puro de la mezcla polímero/líquido actúa como membrana permeable. Conforme el líquido penetra en la red macromolecular, aparece una tensión de origen elástico-retráctil, en las cadenas que la componen y que se opone a dicho proceso. La tensión, inicialmente nula, aumenta paralelamente al grado de solvatación de la red, conforme el líquido se integra a dicha red, ésta se ha de estirar en mayor grado. Por lo tanto, en estos sistemas existen dos fuerzas distintas, una de origen químico y otra de origen físico. Mientras la primera

favorece la solvatación, la segunda tiende a impedirla. Por otro lado, la intensidad de la primera disminuye con la solvatación mientras que la segunda aumenta. Por todo ello se acaba alcanzando un equilibrio termodinámico en el que la fuerza elástica contrarresta la tendencia del líquido a entrar en la red.

Los hidrogeles también se suelen clasificar en función del contenido de agua que han absorbido en:

- ✓ De bajo Hinchamiento, si solo absorben entre el 20 y el 50%
- ✓ De Hinchamiento medio, si el agua absorbida oscila entre 50 y 90 %
- ✓ De Hinchamiento alto, si el porcentaje de agua oscila entre el 90 y el 99,50%
- ✓ Superdesecantes, si el contenido de agua es superior al 99,5 %

La cantidad de agua retenida por el hidrogel en el equilibrio puede expresarse de varias formas:

- ✓ Contenido de Agua (H):

$$W = \frac{\text{Peso Húmedo} - \text{Peso Seco}}{\text{Peso Húmedo}} \quad (\text{Ec. 1})$$

- ✓ Grado de Hinchamiento (%W):

$$H = \left(\frac{\text{Peso Húmedo} - \text{Peso Seco}}{\text{Peso seco}} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

- ✓ Grado de Hinchamiento en peso (D):

$$D = \frac{\text{Peso Húmedo}}{\text{Peso seco}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Mientras el contenido de agua (H) ha de ser menor a uno (1), el grado de hinchamiento puede alcanzar valores superiores a 100 y el grado de hinchamiento en peso (D) es superior o igual a 1 (cuando es un xerogel). Estas magnitudes pueden definirse de forma análoga empleando volúmenes en lugar de pesos.

Cuando se expresa el contenido de agua en equilibrio de un gel es necesario indicar la temperatura a la cual se ha realizado la experiencia y si se ha realizado en agua pura o en soluciones salinas. La composición química del hidrogel, la temperatura del medio, su porosidad, así como su densidad de entrecruzamiento, condicionan el contenido de agua en el equilibrio.

2.1.2 Modelo Matemático que Describe la Cinética de Hinchamiento de Hidrogeles

Se han desarrollado diversos modelos para describir el proceso de hinchamiento. Por ejemplo, Tanaka y Col. (1973) desarrollaron un modelo a partir del movimiento de las cadenas de polímero en forma de vectores, este modelo fue probado con hidrogeles de poliacrilamida obteniéndose buenos resultados. Peters y Col. (1988) a partir de dicho modelo desarrollaron otros dos para formas cilíndricas y esféricas utilizando también hidrogeles de poliacrilamida.

Un modelo simple derivado de la ley de Fick, probado por Karadag y Col. (2002), requiere el cálculo del exponente de hinchamiento “n”:

$$\frac{M(t) - M_0}{M_0} = Kt^n \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde “M(t)” es la masa del hidrogel hinchado a tiempo “t” y “M₀” es la masa del hidrogel seco (t=0), “K” es la constante de hinchamiento y “n” el exponente de hinchamiento. Para formas cilíndricas, n= 0,45 - 0,50 corresponde a difusión Fickiana mientras 0,5 < n < 1 indica difusión No-Fickiana. Esta ecuación se

aplica a las etapas iniciales de hinchamiento hasta casi el 60% de incremento. Cuando $n = 0,5$ “K” toma la siguiente forma:

$$K = 4 \left(\frac{D}{\pi z^2} \right)^{1/2} \quad (Ec. 5)$$

Donde “D” es el coeficiente de Difusividad desde el polímero y “z” el espesor o altura de la muestra cilíndrica, el cual cuando esta ecuación fue deducida, lo asumieron constante e infinitamente pequeño comparado con el diámetro de la pastilla, por lo tanto la difusión tendría lugar solo en la dirección axial.

Hans Schott (1992) propuso un modelo para cuando el mecanismo de difusión no es del tipo Fickiano y es reemplazado por la “Relajación de Tensión entre Cadenas”. Llamado cinética de hinchamiento de segundo orden, la siguiente ecuación puede describir los experimentos de hinchamiento desde el inicio hasta el fin del proceso.

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{KW_{\infty}} + \frac{t}{W_{\infty}} \quad (Ec. 6)$$

Donde t es el tiempo, W el grado de hinchamiento, W_{∞} es el grado de hinchamiento en el equilibrio y K es la “Constante Específica de Velocidad de Hinchamiento”. En una gráfica (t/W) en función de t, el punto de corte con el eje “y” será $b = 1/KW_{\infty}$ y la pendiente de la recta será $a = 1/W_{\infty}$. A partir de esos datos se puede obtener el valor de K por regresión lineal en un gráfico. Mientras K es mayor, la velocidad de hinchamiento es mayor.

El siguiente esquema ilustra el proceso de la “Relajación de Tensión entre Cadenas” el cual muestra dos unidades péptidas pertenecientes a dos cadenas adyacentes de polímero, unidas entre sí por puentes de hidrogeno.

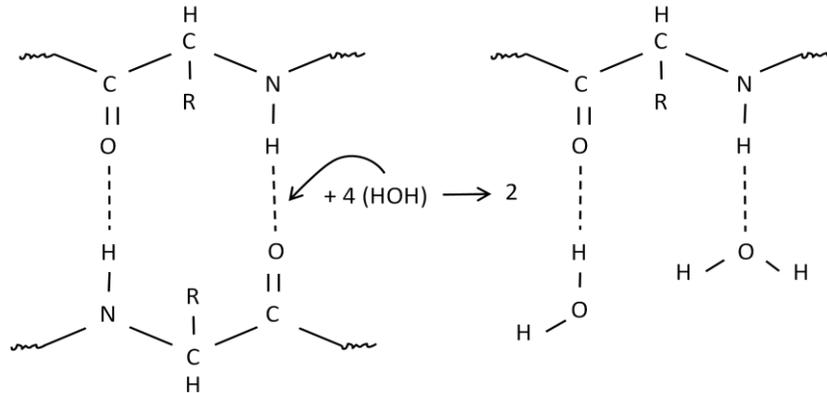


Figura 2: Esquema de relajación de tensión entre cadenas

El agua al entrar rompe los enlaces de puentes de hidrógeno existente entre las cadenas, pasando ella misma a formar enlace de hidrógeno con cada grupo funcional de dichas cadenas. Tal proceso permite la expansión gradual de los dominios amorfos de la red de polímero (Schott, 1992).

Aun así, en muchos trabajos se ha aceptado que la difusión de agua, u otro fluido, a través de la estructura de un hidrogel-polímero puede ser modelada matemáticamente a partir de la ley de Fick (Crank 1979, Siepmann y Col. 1998a, Bajpai y Col. 2001). La ecuación de difusión en tres dimensiones con coordenadas cilíndricas basada en la ley de Fick es la siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(D \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (Ec. 7)$$

Donde C es la concentración del agua u otro fluido en la estructura durante un tiempo t en el punto (r, ϑ, z) del polímero, que son las coordenadas radial, azimutal y axial. En esta ecuación se considera el movimiento de las fronteras del hidrogel durante el hinchamiento ventaja que ofrece éste ante los demás modelos.

El coeficiente de Difusión D puede ser una función de la concentración del agente penetrante “C”, la posición “x” en el polímero, y/o el tiempo “t” (Fujita,

1961). Siepmann (1998 a) utiliza la ecuación del coeficiente de difusión como una función de la concentración para describir el hinchamiento y liberación a partir de tabletas de Hidroximetil Celulosa (Ec. 8).

$$D = D_{eq} e^{\left[-\beta \left(1 - \frac{c}{c_{eq}}\right)\right]} \quad (Ec. 8)$$

Donde β es una constante adimensional que caracteriza la dependencia con la concentración, D_{eq} y c_{eq} son el coeficiente de difusión y la concentración del solvente en el equilibrio respectivamente. Debido a que el coeficiente de difusión tiene una dependencia exponencial de la concentración, no hay una solución analítica para esta ecuación diferencial en derivadas parciales. Para su resolución es necesario recurrir a métodos numéricos, y tal cual como lo hicieron Siepmann y Col. (1998 a), esta ecuación se puede resolver a través del método en diferencias finitas.

Siguiendo el procedimiento descrito por Siepmann (1998 a) se asume que no existe gradiente de concentración con respecto a la coordenada azimutal y la ecuación de difusión se transforma en:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (Ec. 9)$$

A tiempo cero la muestra cilíndrica está totalmente seca y por lo tanto la concentración es igual a cero en cualquier posición dentro del polímero. Una vez que la muestra es sumergida en agua toda la superficie externa alcanza rápidamente la concentración del equilibrio y se mantiene constante durante todo el proceso de hinchamiento. Esto, escrito de otra forma se puede expresar como sigue:

$$t = 0 \quad C = 0 \quad 0 \leq r \leq r_0 \quad 0 \leq z \leq z_0 \quad (\text{Ec. 10})$$

$$t > 0 \quad C = C_{eq} \quad 0 \leq r \leq r_t \quad z = z_t \quad (\text{Ec. 11})$$

$$t > 0 \quad C = C_{eq} \quad 0 \leq z \leq z_t \quad r = r_t \quad (\text{Ec. 12})$$

$$t > 0 \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad 0 \leq r \leq r_t \quad z = 0 \quad (\text{Ec. 13})$$

$$t > 0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad 0 \leq z \leq z_t \quad r = 0 \quad (\text{Ec. 14})$$

Las ecuaciones 10, 11, 12, 13 y 14 representan las condiciones de frontera para la ecuación de difusión donde “ r_0 ” es el radio inicial de la muestra cilíndrica y “ z_0 ” es la altura inicial, “ r_t y z_t ” son el radio y la altura en función del tiempo respectivamente.

2.2 Mecanismo de Polimerización de Acrilamida con N’N’-Metilénbisacrilamida como agente entrecruzante

Los Geles de Poliacrilamida (PAAm) se obtienen por la copolimerización de la acrilamida (AAM) con N,N’-metilénbisacrilamida (BisAAM) vía entrecruzamiento de radical libre, con persulfato de amonio (PSA) como agente iniciador. Esta reacción se lleva a cabo en una solución acuosa de los monómeros obteniéndose un monolito sólido como producto. La acrilamida C_3H_5NO (AAM) es el monómero de partida. La exposición prolongada a AAM puede afectar el sistema nervioso, es probablemente carcinógena para los seres humanos (*International Programme on Chemical Safety y la Comisión Europea, 2000*).

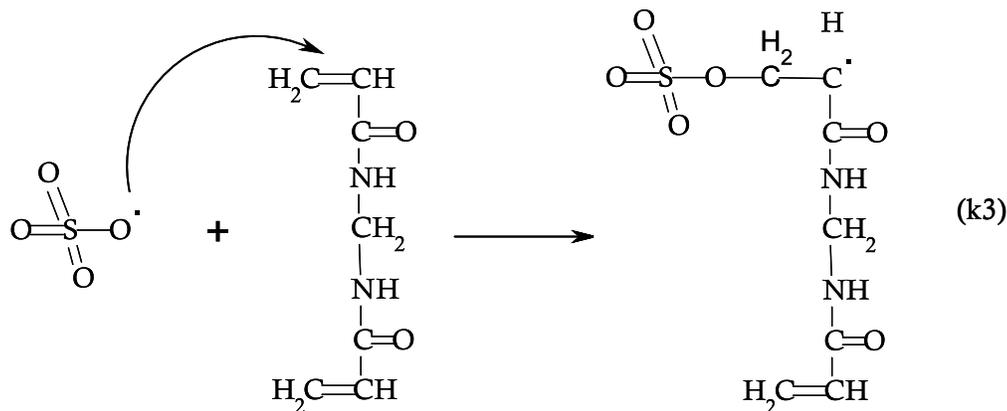
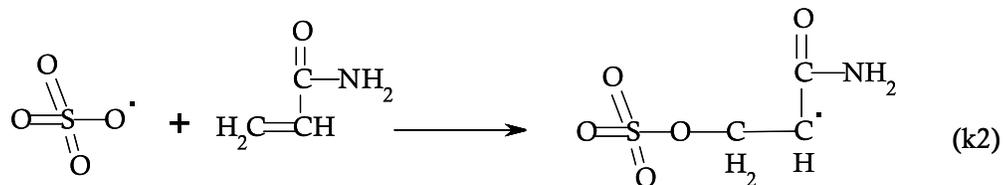
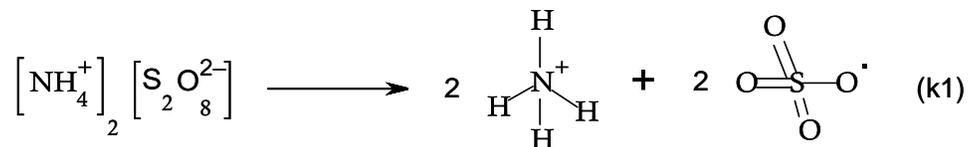
La Bisacrilamida $C_7H_{10}N_2O_2$ (BisAAM) es el agente entrecruzante. Es nociva por inhalación y puede afectar al sistema nervioso central. “la capacidad de absorción de agua de la PAAm es menor con el incremento del porcentaje del agente

entrecruzante”, “esto como consecuencia de la mayor resistencia a la movilidad y a la flexibilidad que presentan las cadenas de polímero cuando el grado de entrecruzamiento se incrementa” (Zambrano, 2010).

El Persulfato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ es el iniciador de la reacción y la exposición prolongada puede originar asma y dermatitis (International Programme on Chemical Safety y la Comisión Europea, 2003).

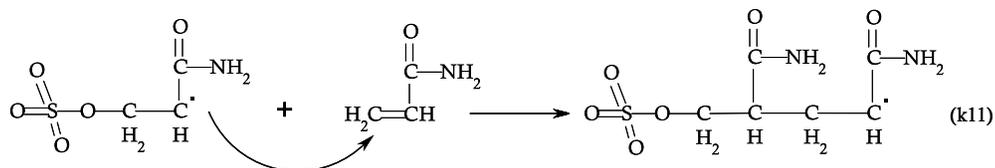
El siguiente esquema de polimerización de PAAm propuesto por Fuxmann y Colaboradores (2003) consiste de reacciones de iniciación, propagación, transferencia a monómero, entrecruzamiento y terminación. En la iniciación el persulfato de amonio se disocia en cationes amonio y aniones de sulfato, dichos aniones permiten la formación de radicales libres en los monómeros de partida AAm y BisAAm. Seguidamente los monómeros activos reaccionan entre sí produciendo más radicales libres; estas son las llamadas reacciones de propagación. En el proceso también se producen reacciones no deseadas como la ciclación, donde el monómero de BisAAm reacciona con él mismo formando ciclos, también se produce la transferencia a monómero donde una cadena de polímero deja de crecer debido al cambio de su radical libre a otro monómero o a otra cadena. Durante la polimerización hay un aumento de la viscosidad del medio de reacción, el cual es conocido como **“Efecto Trommsdorff”**. Este aumento en la viscosidad produce una disminución en la velocidad de las reacciones de terminación y un aumento en las velocidades de propagación, lo que se llama también una “Autoaceleración”, en este “caldo” de radicales libres las moléculas más grandes presentan menos movilidad que las pequeñas (como los monómeros), y entonces las reacciones de terminación se ven controladas por su difusión en el medio (Flory, 1953). Dada esta situación, las reacciones de terminación por desprotonación son las que se producen en mayor proporción en lugar de las reacciones de terminación por combinación. A continuación el esquema detallado.

✓ Iniciación

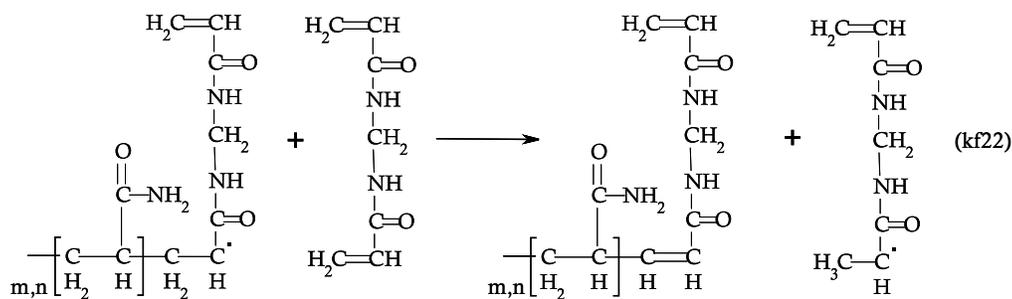
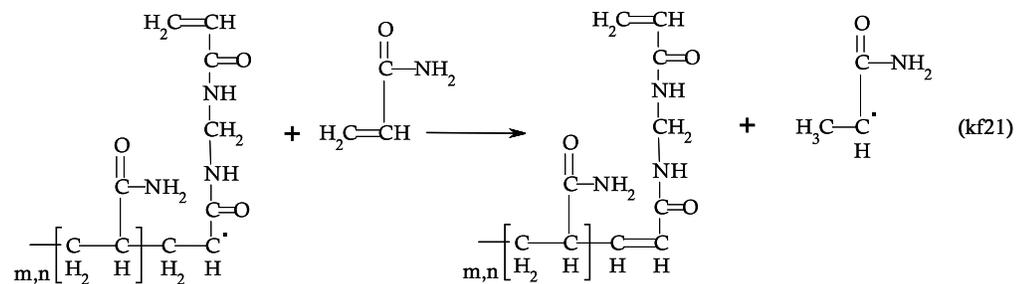
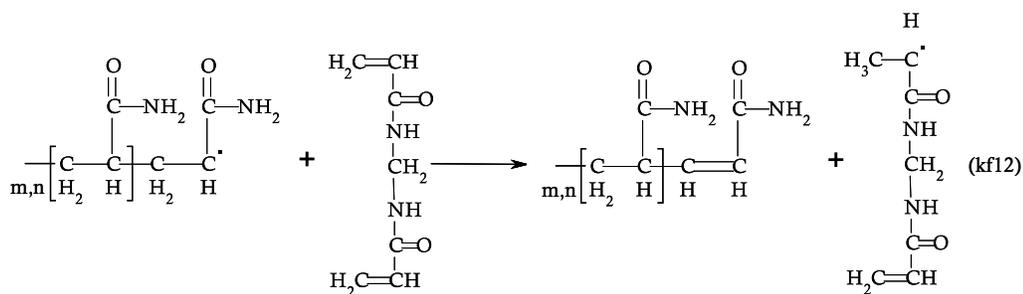
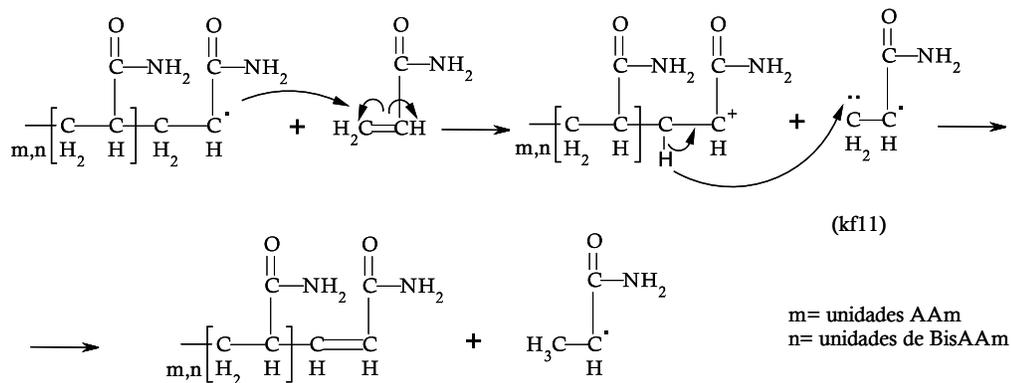


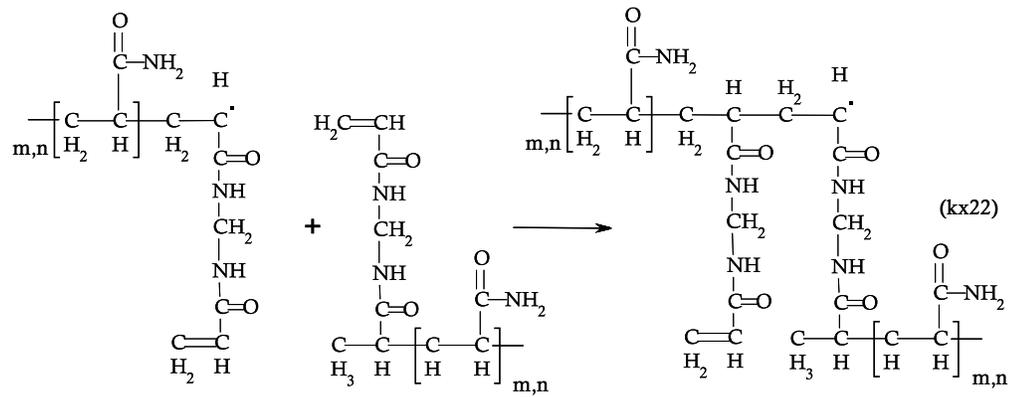
✓ Propagación

En esta etapa del proceso se producen varias reacciones, las cuales son una combinación de todos los radicales producidos en la iniciación

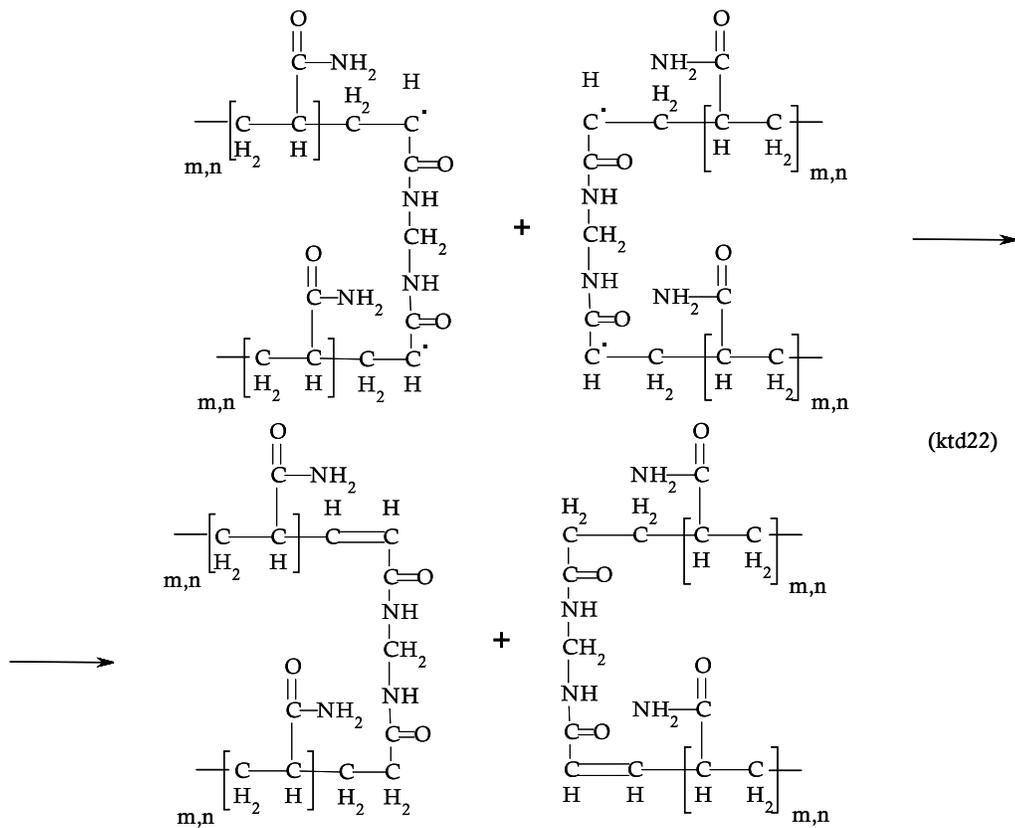


✓ Transferecia a Monómero





✓ Terminación por Desprotonación



2.3 Reología

El estudio de la deformación y el flujo de la materia se denomina reología. Un ejemplo de estudio consiste en una capa delgada de fluido que está entre dos superficies, una de las cuales es estacionaria en tanto la otra está en movimiento (figura 3), se cumple la condición de que la capa de fluido en contacto con la superficie en movimiento tiene la misma velocidad (v) que ésta, y la capa del fluido en contacto con la superficie inferior tiene una velocidad igual a cero. El gradiente de velocidad es una medida de la variación de velocidad con respecto a “y” ($\Delta v / \Delta y$), que también se le denomina Tasa Cortante o Velocidad de Cizalla (γ).

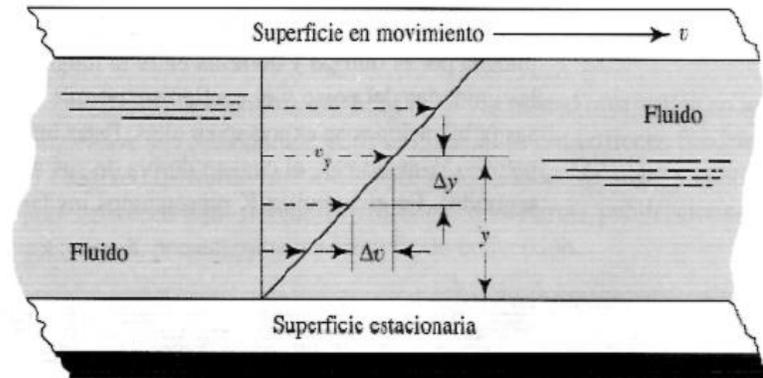


Figura 3: Fluido entre una superficie superior en movimiento e inferior fija

Se define el esfuerzo cortante denotado con la letra griega τ (tau), como la fuerza que se requiere para que una unidad de área de una sustancia se deslice sobre otra. Si el esfuerzo cortante en el fluido es directamente proporcional al gradiente de velocidad se enuncia en forma matemática así:

$$\tau = \eta \left(\frac{\Delta v}{\Delta y} \right) \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde la constante de proporcionalidad η se le denomina viscosidad dinámica del fluido. Dicho en otras palabras, la viscosidad dinámica es la oposición que muestra un fluido a fluir, y es una función de su temperatura (Mott, 2006).

A cualquier fluido que se comporte según la ecuación 15 se le llama Fluido Newtoniano y en una gráfica de esfuerzo cortante en función de la velocidad de cizalla tienen un comportamiento como se observa en la figura 4, por lo contrario se les llama Fluidos No Newtonianos.

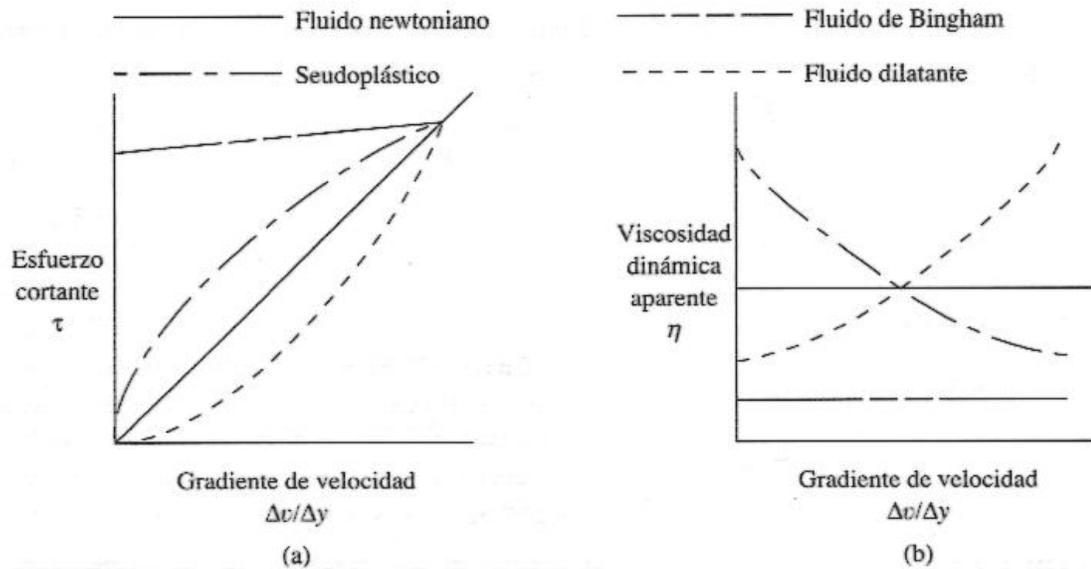


Figura 4: Fluidos Newtonianos y No Newtonianos

La viscosidad del fluido no newtoniano depende del gradiente de velocidad, además de la temperatura del fluido. Los polímeros líquidos son objeto de muchos estudios industriales debido a su importancia en el diseño de productos y en definitiva son no Newtonianos.

El campo de la reología se extiende, desde la mecánica de fluidos Newtonianos por una parte, hasta la elasticidad de Hooke por otra. La región comprendida entre ellas corresponde a la deformación y flujo de todos los tipos de materiales pastosos y suspensiones (Bird y Col., 1992).

2.4 Gelación

Durante la reacción de polimerización, el grado de entrecruzamiento entre las moléculas va en crecimiento, a medida que esto sucede se forman cúmulos (clusters) cuyo tamaño va en aumento, debido a esto se produce un incremento súbito y enorme de la viscosidad por lo que el medio de reacción pierde fluidez, eventualmente todas las cadenas de polímero están unidas en múltiples puntos produciendo en principio una molécula gigante covalentemente entrelazada. Se dice que la gelación ocurre en este momento, el cual es llamado “**Punto de Gel**” (Sperling, 2006). A diferencia del efecto trommsdorff en el punto de gel ya no hay una solución muy viscosa, sino más bien un gel.

El cambio dramático en el comportamiento reológico, cuando la viscosidad alcanza su máximo, se usa generalmente para identificar el punto de gel. Por ejemplo en la figura 5 se observa el tiempo de gelación para un silica gel (poco más de 80000 segundos).

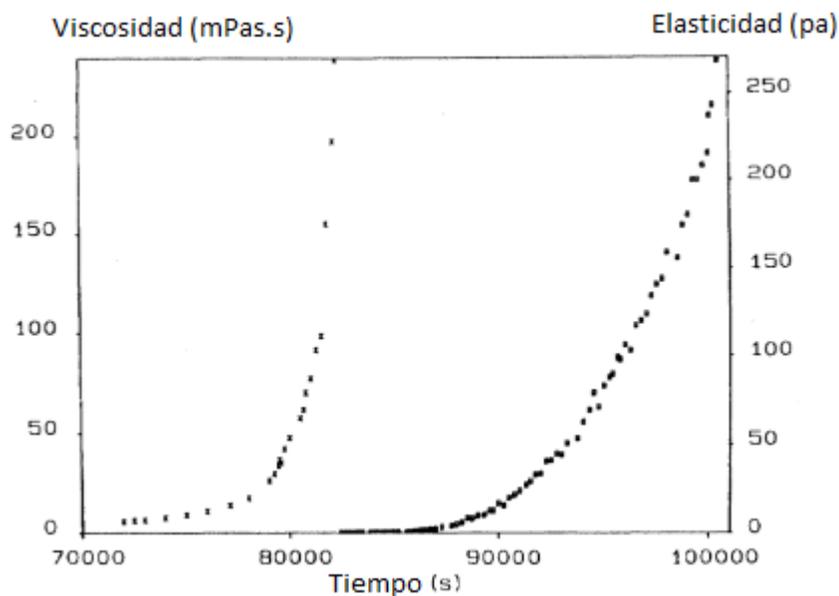


Figura 5: Evolución de la viscosidad en función del tiempo (curva de la izquierda) para un silica gel hecho de tetramethoxysilano (Brinker y Col., 1990)

El punto de gel no indica que todos los reactantes se hayan unido en la red tridimensional resultante. La gelación solo marca la división del medio de reacción en un material insoluble llamado gel y una porción aún soluble en un solvente apropiado (*Sperling, 2006*).

2.5 Imperfecciones en la Estructura de la Poliacrilamida

En la mayoría de las referencias bibliográficas se explica que la estructura de los geles en general es altamente heterogénea, lo cual es muy conocido y estudiado (*Zhang X. y Col., 1998*). Una estructura ideal se puede considerar como un polímero formado por cadenas lineales con entrecruzamientos entre sí distribuidos uniformemente, después de la polimerización el polímero parece una red tridimensional que consiste en cadenas compuestas por conexiones cortas de monómero AAm unidas por puentes de BisAAm, cuatro cadenas terminan en un puente de BisAAm. Si la red fuese perfecta no habría cadenas libres sin puentes, lazos, ni cúmulos, o BisAAm sin participar en las uniones. Pero la realidad es que en las cadenas hay muchos defectos como por ejemplo una distribución no uniforme entre los monómeros AAm y BisAAm. El comonómero pudiese estar sin unir dos cadenas y en lugar de ello formando ciclos con él mismo, lo que produce regiones elásticamente inactivas, o también podría estar con una de sus insaturaciones sin reaccionar dejando grupos vinilo libres. Otra imperfección serían cadenas con muy poco agente entrecruzante lo que resulta en una estructura macroporosa con capacidad de hinchamiento muy grande (*Baselga J. y Col., 1988*). En la práctica la mayoría de los geles son mayormente imperfectos, el largo de las cadenas y el número de monómeros AAm en las cadenas seguirán una distribución estadística (*Richards E. G. y Col., 1971*).

De los muchos tipos de defectos en la red, se le debe prestar mucha atención a la distribución del agente entrecruzante en la cadena y la formación de ciclos intramoleculares (*Baselga J. y Col., 1989a*), es un problema estadístico.

Cohen Y. y Colaboradores (1992) plantean que mientras la gelación avanza hay una separación de pequeñas regiones polímeras más ricas en BisAAm, lo que resulta en regiones con cúmulos de alta densidad de entrecruzamiento y establecen una longitud característica “ R_g ” para estas regiones con cúmulos de alta densidad (figura 6).

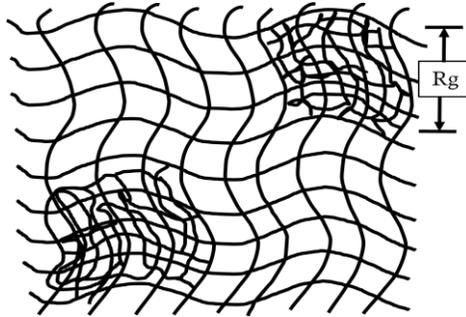


Figura 6: Representación de las imperfecciones en la estructura de geles de PAAm-co-BisAAm (Cohen Y. y Col., 1992)

La heterogeneidad de la red tiene un directo impacto en las propiedades del gel, incluyendo la permeabilidad de un solvente (Zhang X. y Col., 1998). La figura 7 muestra el modelo de la estructura del gel de poliacrilamida propuesto por Zhang (1998), donde β_i es la distancia promedio entre regiones con cúmulos densos cercanos.

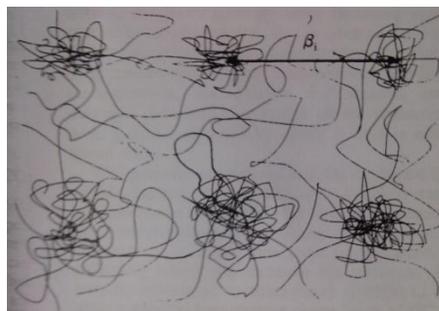


Figura 7: Representación esquemática de la estructura de geles de poliacrilamida según Zhang X. y Col. (1998)

2.6 Mezclado

2.6.1 Recipientes Agitados Mecánicamente

Hay un número variado de formas para desarrollar el mezclado en recipientes. A partir de la experiencia obtenida desde hace varios años en el área, y con el objetivo de alcanzar un mezclado homogéneo, se han establecido algunas recomendaciones geométricas de tanques de agitación para procesos en general (Paul E. y Col. 2004, Walas 1990, Geoff 1998)

En la figura 8 se muestra la geometría de recipientes de mezclado recomendadas por Walas (1990). “h” representa la altura de la solución en el tanque y “D” el diámetro del tanque. Así por ejemplo se aconseja que la altura de la solución se encuentre entre el valor del diámetro del reactor y dos veces el diámetro del reactor.

También en la ecuación 16 se muestra una relación recomendada entre diámetro del agitador (longitud L del agitador en este trabajo) y diámetros de tanque (Geoff, 1998).

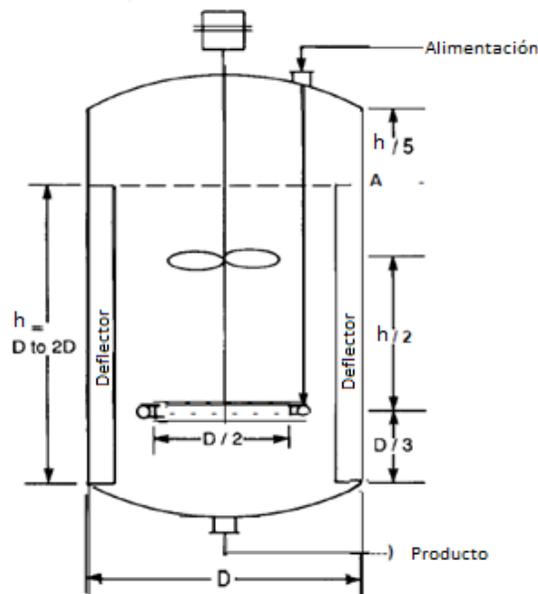


Figura 8: Dimensiones Recomendadas para Tanques de Agitación (Walas, 1990)

$$\frac{1}{3} < \frac{L}{D} < \frac{1}{2} \quad (\text{Ec. 16})$$

Debido a la variedad de objetivos deseados en procesos de manera general, se han desarrollado diferentes geometrías de agitadores (Paul E. y Col. 2004). Principalmente hay 2 tipos de patrones de flujo para mezcladores entrantes por el tope; el axial y el radial, dependiendo de la geometría del agitador.

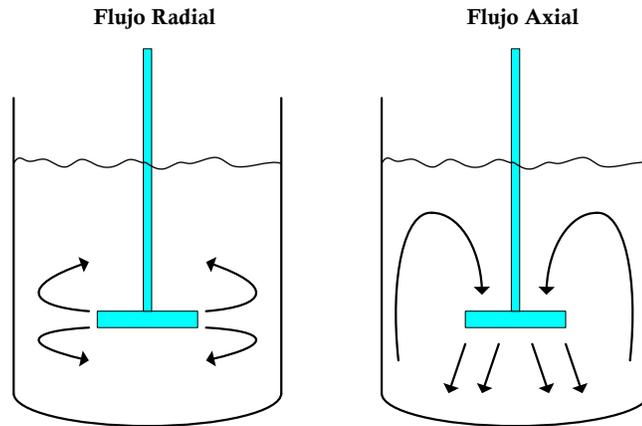


Figura 9: Patrones de Flujo producidos por Agitadores en General

Las diferencias en patrones de flujo pueden causar variaciones en la distribución de las tasas de corte y disipación de energía dentro del tanque de agitación (Mott, 2006).

Los deflectores de pared se instalan generalmente para mezclado turbulento y así prevenir la “rotación de cuerpo sólido” (vórtice) y producir un mezclado axial entre el fondo y el tope del tanque.

Los procesos con mezcladores mecánicos ocurren bajo régimen laminar o régimen turbulento. Dependiendo del número de Reynolds del agitador, definido como:

$$\text{Re} = \frac{\rho N L^2}{\mu} \quad (\text{Ec. 17})$$

Si $Re > 10000$ Flujo Turbulento

Si $Re > 100$ Flujo Transitorio

Si $Re < 100$ Flujo Laminar

Donde ρ es la densidad de la mezcla, N es la velocidad del eje en rps, L es la longitud del agitador y μ es la viscosidad de la mezcla. A números bajos de Reynolds la viscosidad domina, los infinitesimales disturbios son eliminados y hay un flujo laminar. A muy altos números de Re las fuerzas inerciales dominan, los cambios en la viscosidad no tienen efecto en los resultados del proceso y los disturbios crecen en infinitas estructuras complejas que interactúan entre sí. En algún lugar entre los extremos hay una región transicional donde intervienen ambas fuerzas, la viscosa y la inercial.

La potencia suministrada por el equipo para mover el agitador a cierta velocidad se puede calcular como la potencia en un brazo mecánico la cual es igual al torque por la velocidad angular y cuya ecuación es como sigue.

$$P = 2\pi rFN \quad (Ec. 18)$$

Donde r es la distancia desde el eje de giro hasta la punta del agitador y F es la fuerza que el equipo aplica sobre el agitador para moverlo.

Para estimar la potencia que se requiere para hacer girar el agitador y suministrar una velocidad de flujo determinada, existen correlaciones empíricas, como la de la ecuación 19, obtenidas a partir del análisis dimensional en función de otras variables del sistema. Las variables que intervienen en el análisis son las medidas importantes del tanque y del agitador, que pueden ser la distancia del agitador al fondo del tanque, la profundidad del líquido, el número de palas del agitador, así como las dimensiones, el número y disposición de las placas deflectoras cuando se utilizan, la viscosidad y la densidad del líquido, la velocidad de giro, y la aceleración de la gravedad.

$$\frac{Pgc}{N^3 L^5 \rho} = \Psi \left(\frac{NL^2 \rho}{\mu}, \frac{N^2 L}{g}, S_1, S_2 \dots \right) \quad (Ec. 19)$$

El primer grupo adimensional a la derecha de la ecuación 19 es el número de potencia (Np), el segundo es el número de Reynolds (Re), el tercero el número de Froude (Fr), S1 y S2 son los factores de forma geométrica como L/D por ejemplo. Dicho esto la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera.

$$Np = \Psi(Re, Fr, S_1, S_2 \dots) \quad (Ec. 20)$$

El número de potencia es análogo a un factor de fricción o a un coeficiente de rozamiento. Es proporcional a la relación entre la fuerza de rozamiento que actúa sobre una unidad de área del agitador y la fuerza inercial. La fuerza inercial está relacionada a su vez con el flujo de cantidad de movimiento correspondiente al movimiento global del fluido. El número de Froude es una medida de la relación entre la fuerza inercial y la fuerza gravitacional por unidad de área que actúa sobre el fluido (McCabe W. y Col., 1991).

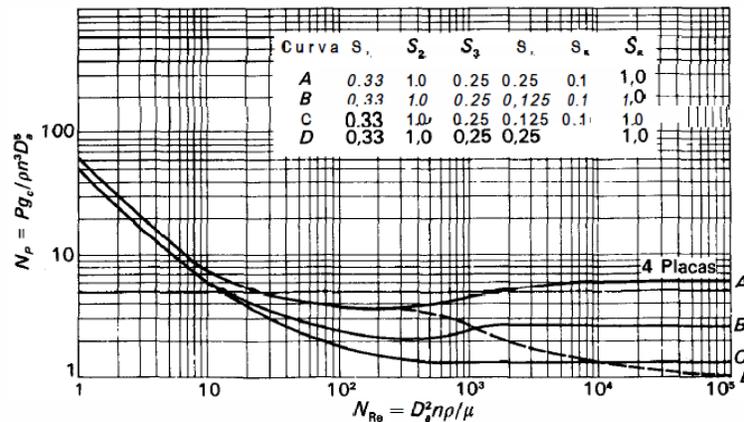


Figura 10: Numero de Potencia (Np) frente a Número de Reynolds Re) para turbinas de seis palas (McCabe W. y Col., 1991).

En la práctica, a partir de gráficos de sistemas específicos como el de la figura 10, se puede determinar el valor de la potencia necesaria para producir un régimen de flujo determinado.

2.6.2 Mezclado en Reacciones de Polimerización

Los polímeros líquidos son objeto de muchos estudios, debido a su importancia en el diseño de productos y en definitiva son no Newtonianos (Mott, 2006). En la agitación de fluidos No-Newtonianos, el mezclado afecta la conversión del monómero, el consumo del iniciador, la composición y distribución del copolímero, y en consecuencia la distribución de los pesos moleculares (MWD) (Zhang X. y Col., 1997).

Una suposición básica para los reactores de mezclado de fluidos newtonianos es que el fluido esta ideal y completamente mezclado dentro del reactor; Es decir que la concentración de los reactivos es homogénea en cada punto de la solución (Lee y Col., 1957). Esta suposición no es válida para fluidos no-newtonianos porque las propiedades fisicoquímicas y de transporte del proceso varían durante el curso de la reacción. Principalmente la viscosidad puede aumentar en tres o más órdenes de magnitud (Efecto Trommsdorff) lo que afecta sensiblemente los coeficientes de transferencia de masa y calor, lo mismo que los requerimientos de potencia en el agitador. Otras propiedades como la densidad y la capacidad calorífica también varían, aunque no en esas proporciones (Ramírez García y Col. 2005). La temperatura tiene un importante efecto en la distribución de los pesos moleculares, por lo tanto es esencial intentar asegurar una distribución de temperatura uniforme en el reactor.

El mezclado imperfecto puede crear heterogeneidades en las concentraciones del iniciador, copolímero, y monómero en la mezcla de reacción, lo cual puede afectar significativamente las propiedades del polímero final. También pueden formarse zonas estancadas (zonas muertas) en las cuales hay poco o ningún intercambio de material con las regiones bien mezcladas, en consecuencia ahí prácticamente no hay reacción (Fogler, 2008).

Dependiendo de la escala de observación, el fluido podría aparentar un buen mezclado pero las reacciones requieren de homogeneidad microscópica donde las moléculas están distribuidas uniformemente en el medio y están en contacto para reaccionar (Paul E. y Col., 2004). Cuando se diluye una sustancia, las moléculas del soluto se mezclan a escala molecular con el disolvente puro y, en esencia, pierden su identidad en el proceso, esto recibe el nombre de **Micromezcla**. De forma análoga las disoluciones de dos solutos diferentes pueden experimentar micromezcla (Richardson y Col., 1994).

En contraste con lo anterior, puede suceder que aunque las partículas se entremezclan, cada una de ellas permanece como un agregado distinto y separado de moléculas que mantienen su identidad a medida que pasan a través del proceso. Este tipo de entremezclado de agregados recibe el nombre de macromezcla, es decir, mezcla pero solamente a escala macroscópica. La macromezcla perfecta significa que la composición promediada en un volumen suficientemente grande, de forma que contenga un gran número de agregados, no varía con la posición en el recipiente.

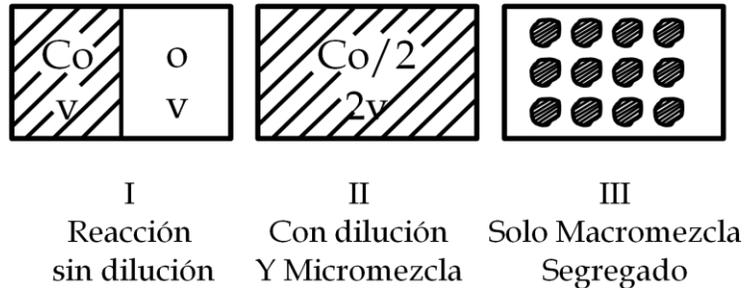


Figura 11: Estados de Mezcla en una Reacción

Como ejemplo consideremos el caso presentado en la figura 11, en la imagen uno se tiene una dilución de un reactante de concentración C_0 y un disolvente en compartimientos separados, cada uno con un volumen V . En la imagen II el tabique de separación se elimina y se produce la dilución del reactante con micromezcla, de forma que la concentración del reactante es la mitad. En la

imagen III el tabique se elimina pero únicamente existe macromezcla y la disolución del reactante permanece formando grupos de partículas (segregada).

2.7 Reactores de Mezclado Perfecto

El reactor es el lugar donde ocurre la reacción química. Independientemente de que el objetivo sea producir sustancias de bajo peso molecular o macromoléculas el objetivo del diseño o evaluación del funcionamiento de un reactor es analizar tamaño, tiempos, flujos, temperaturas, presión, concentración, materiales, condiciones mecánicas del proceso (caso de estudio en este trabajo), y cuanto sea necesario para realizar la producción de una sustancia. Luego de esto, establecer los valores de las variables que cumplan razonablemente con determinadas condiciones de calidad (*Ramírez y Col., 2005*).

Un reactor discontinuo o Batch, como su nombre lo indica, opera por ciclos. Cada ciclo comprende algunas o todas de las siguientes tareas: carga de reactivos, puesta a punto a las condiciones de reacción (temperatura, presión, otros), reacción, puesta a punto a las condiciones de descarga, limpieza y vuelta a cargar.

Las ecuaciones principales de diseño del reactor discontinuo, suponiendo mezclado perfecto, derivadas del balance molar y de energía pueden expresarse respectivamente así:

$$t = NA_0 \int_0^{x_a} \frac{dX_a}{V(-r_a)} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$mC_p \frac{dT}{dt} = (-\Delta H r)(-r_a)V - UA\Delta T \quad (\text{Ec. 22})$$

Dónde: t = tiempo de reacción

N_{A_0} = Moles iniciales del reactivo A

X_a = Conversión del reactivo A

V = Volumen de Reacción

m = masa de la mezcla de reacción

C_p = Capacidad calorífica de la mezcla de reacción

T = Temperatura

ΔH_r = Calor de reacción específico

U = Coeficiente de transferencia de calor

A = Área de transferencia de calor

2.8 Espectroscopia de Infrarrojo

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro.

La región del espectro IR normal queda comprendida entre 2,5 μ a 1,5 μ , medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000 cm^{-1} y 200 cm^{-1} respectivamente si se expresa en número de onda (que es el inverso de la longitud de onda cm^{-1}).

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de onda μ o de frecuencia cm^{-1} ante los valores de % de transmitancia (%T). La absorción de radiación por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción (Colthup Norman, 1980).

CAPITULO III MARCO METODOLÓGICO

El procedimiento a seguir para la síntesis de los hidrogeles de poliacrilamida considera a detalle mantener constantes las otras variables que no son caso de estudio; ya que el sistema es muy sensible, una pequeña variación puede producir cambios significativos en el producto.

En la figura 12 se muestra un resumen esquemático de las actividades realizadas para alcanzar los objetivos.

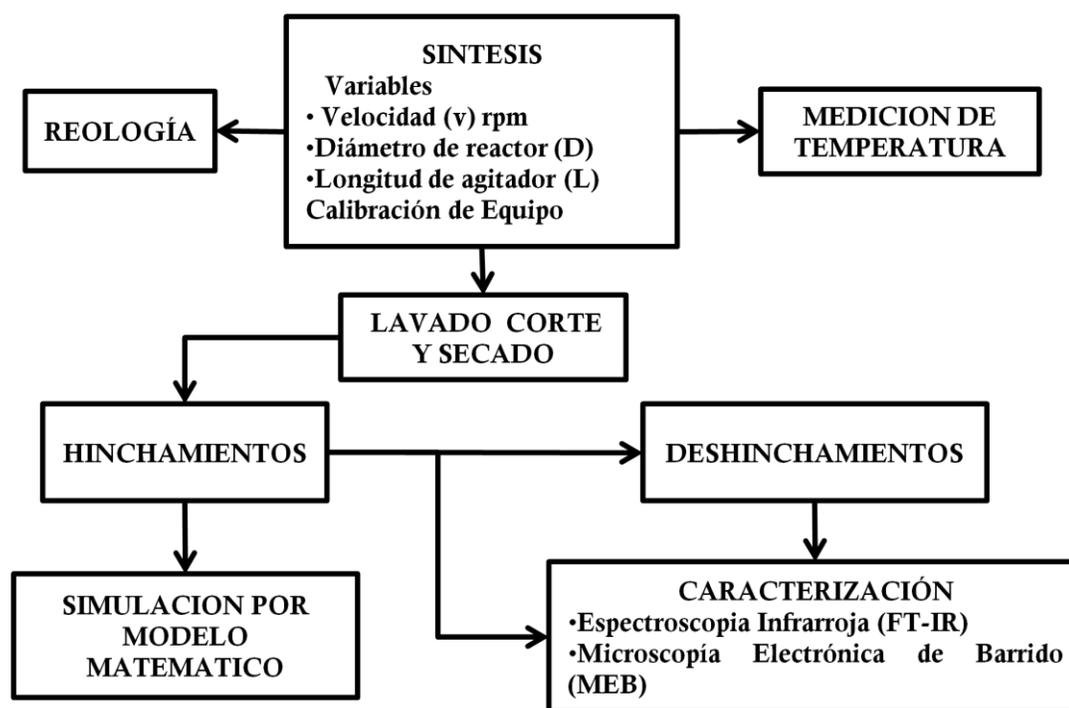


Figura 12: Representación Esquemática de la Metodología Utilizada

Se sintetizaron hidrogeles variando condiciones de síntesis; velocidad de agitación (v), diámetro del reactor (D) y longitud del agitador (L). Se hicieron mediciones reológicas para conocer las propiedades de la mezcla de reacción. Se estudió la evolución de la temperatura durante la reacción. El lavado corte y

secado fue para eliminar las trazas de reactivos que no se convirtieron y dividir la muestra cilíndrica en tres secciones. A cada una de estas muestras se les hizo estudio de cinética de hinchamiento en agua a temperatura ambiente. Luego se hicieron estudios de cinética de deshinchamiento a una selección de muestras previamente hinchadas en la evaluación anterior. Se seleccionaron muestras para observarlas bajo el microscopio electrónico de barrido y para aplicación de espectroscopia infrarroja. Finalmente los datos experimentales de hinchamiento se ajustaron a tres modelos matemáticos propuestos en la literatura. En los siguientes párrafos se explica detalladamente todo el procedimiento experimental.

3.1 Equipo de Síntesis

El equipo de síntesis consiste de un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex colocado dentro de un beaker lleno de agua (baño térmico). Para que todas las condiciones se mantengan constantes es muy importante que el agitador siempre tenga la misma posición entre cada prueba, para ello se construyó una base de aluminio que mantiene fijo el beaker sobre el equipo de agitación y calor, por ende, el agitador magnético siempre estará sobre el mismo eje de giro.

El equipo que suministra el calor y la agitación (Cimarec Barnstead Thermolyne) posee un panel de control con una perilla para controlar la temperatura y otra para la velocidad de agitación. Debido a que la velocidad que marca el panel de control no corresponde a la velocidad real se procedió a determinar el valor real mediante un proceso de calibración. Para ello se realizó el conteo de las revoluciones que da el agitador realizando grabaciones en video con una cámara de alta velocidad. La cámara utiliza el software pixelink para el control gráfico. Con cada velocidad de agitación se tomaron 2 min de grabación.



Figura 13: Equipo de Síntesis

Para realizar el conteo, se especificó en el software grabación de video con 200 frames por segundo y se colocó una marca en una de las puntas como guía para contar las vueltas en función del tiempo. Se grabaron 5 videos por cada velocidad y en cada uno se contó varias veces el tiempo que el agitador tarda en dar 20 vueltas. Luego con la ecuación 23 se determina los rpm reales y el error se calcula a partir de la desviación estándar del promedio de los resultados. Después de la calibración se obtienen los valores de la velocidad de agitación real para cada marca en el panel de control del equipo, las cuales se muestran en la siguiente tabla 1. La simbología utilizada para velocidad de agitación es “v”.

$$v \text{ (rpm)} = \frac{20 \text{ revoluciones}}{\text{tiempo (seg)}} * \frac{60 \text{ seg}}{1 \text{ min}} \text{ (Ec. 23)}$$

El tipo de agitador utilizado en el laboratorio con forma cilíndrica genera un patrón de flujo radial y con formación de vórtice en la mezcla, para eliminar este vórtice y generar un patrón de flujo axial-radial se inserta una vara de cristal, luego de agregados todos los reactivos, dentro de la solución por dos minutos y medio, cumpliendo la función de un deflector.

Marca de Agitación	Velocidad Real (rpm)	+/- Error
400	165,586	0,020
600	335,421	0,096
800	626,501	0,261
1200	1189,301	1,295

Tabla 1: Calibración de velocidades de agitación del equipo utilizado para la síntesis

Para el estudio se utilizan 3 agitadores magnéticos de diferentes tamaños y de forma cilíndrica, también dos recipientes o reactores de distinto tamaño. A continuación dos tablas; una para mostrar las dimensiones de los agitadores y la otra para las dimensiones de los reactores. L y D son las variables evaluadas las cuales son el largo del agitador y el diámetro interno del reactor respectivamente (tablas 2 y 3).

Agitador	Longitud "L" (cm)	Diámetro (cm)
1	0,625	0,33
2	1	0,4
3	1,37	0,35

Tabla 2: Dimensiones de agitadores magnéticos utilizados

Reactor	Diámetro Interno "D" (cm)	Diámetro Externo (cm)
Pequeño	1,83	2,19
Grande	2,5	2,81

Tabla 3: Dimensiones de reactores utilizados

3.2 Síntesis de Hidrogeles de Poliacrilamida

Los hidrogeles de poliacrilamida entrecruzada se prepararon diluyendo el monómero de Acrilamida en polvo (AAM) en agua destilada con una proporción 95,2 % (AAM/H₂O). Una vez diluida, se agrega el NN-metilenbisacrilamida (BisAAM) en una proporción de 1,088 % (wt/wt monómeros) hasta dilución. Luego de esto, se agrega el iniciador Persulfato de Amonio (PSA) en una proporción 1,94 % (wt PSA/ Wt monómeros mas PSA). Se permite que la reacción avance en un baño térmico de agua a 30 °C con agitación constante.

Se utilizó un cronometro para medir el tiempo de reacción, el conteo comenzó desde el momento en que se agrega el iniciador hasta que el proceso terminaba. En algunas pruebas, la solución se agitó solo durante un minuto y medio, esto con el objetivo de estudiar la influencia del tiempo de agitación. Para el resto de las pruebas si se realiza agitación completa (hasta que la reacción culmina).

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando dos volúmenes de solución distintos pero con las mismas proporciones de reactivos. Un volumen para el reactor pequeño y otro para el grande que se midieron utilizando un cilindro graduado. La altura de la solución en el recipiente (h) se calcula despejando el valor en la ecuación para el volumen de un cilindro (Ec.24).

$$V = \pi r^2 h \quad (Ec. 24)$$

A continuación la siguiente tabla muestra las condiciones de síntesis utilizadas para cada hidrogel producido, todos se sintetizaron por duplicado (tabla 4).

v (rpm)	L (cm)	D (cm)
166	0,625	1,83
335		
627		
627 (agitando 1:30 min)		
1189		
1189 (agitando 1:30 min)		
166	1	1,83
335		
627		
627 (agitando 1:30 min)		
1189		
1189 (agitando 1:30 min)		
166	1,37	1,83
335		
627		
627 (agitando 1:30 min)		
1189		
1189 (agitando 1:30 min)		
166	0,625	2,5
335		
627		
627 (agitando 1:30 min)		
1189		
1189 (agitando 1:30 min)		

Tabla 4: Hidrogeles Sintetizados

v (Rpm)	L (cm)	D (cm)
166	1	2,5
335		
627		
627 (agitando 1:30 min)		
1189		
1189 (agitando 1:30 min)		
166	1,37	2,5
335		
627		
627 (agitando 1:30 min)		
1189		
1189 (agitando 1:30 min)		

Tabla 4 cont.: Hidrogeles Sintetizados

Para identificar los distintos hidrogeles obtenidos se utiliza un código que contiene la información de las variables de síntesis utilizadas para su obtención, y se presenta con el siguiente formato “xxxx-yyy-zzz-a” en donde las x’s es la velocidad de agitación, las y’s son el diámetro del agitador, las z’s son el diámetro interno del reactor utilizado. La letra representa la experiencia “a” o “b” y a los sintetizados con solo un minuto y medio de agitación se les coloca una “(1:30)” al final del código.

3.3 Estudios Reológicos

El estudio del comportamiento reológico de la mezcla de reacción se realizó con un reómetro marca Thermo Scientific modelo Haake Mars II, empleando un sistema placa-placa integrado por un sensor PP60H (diámetro de 60 mm con eje cerámico) en combinación con un plato MP60. La síntesis se efectuó inicialmente

en el reactor agregando los reactivos tal cual como se describe en la sección 3.2. Previamente conocidos los tiempos aproximados de reacción para cada condición de síntesis, se procedió a tomar una alícuota de 2.1 ml de la mezcla con una pipeta, tres minutos antes de culminar la reacción, y se llevó al reómetro para realizar las mediciones. Para realizar el ensayo, se precalentó el portamuestra a 30 °C y se operó el equipo en modo CR (Controlled Rate: velocidad controlada) a una velocidad de cizalla controlada de 0,01 s⁻¹. A partir de estas mediciones, se obtuvieron curvas de viscosidad (η) en función del tiempo.

3.4 Medición de Temperatura

Para determinar el progreso de la temperatura se utilizó una cámara termográfica “ThermaCAM T400” de Flir System. La mezcla de reacción se preparó como se describe en la sección 3.2 y al alcanzar el punto de gel se procedió a capturar la imagen infrarroja durante la reacción la cual proporcionó una imagen de la distribución de temperatura en la solución y el progreso de ésta en función del tiempo.

3.5 Lavado Corte y secado

Una vez sintetizado el hidrogel se transfiere a un recipiente con agua destilada cambiando el agua cada 24 horas hasta alcanzar las 72 horas. Esto se hace para limpiar y retirar la cantidad de monómero que no reaccionó. Se comprueba que se ha eliminado los restos de reactivos y aditivos de la síntesis cuando se obtiene un valor neutro de pH en el agua de lavado. El último día de lavado se realiza el corte transversal del monolito para obtener muestras cilíndricas o discos.

Todas las muestras se cortaron con las mismas dimensiones, para ello se utilizó una herramienta diseñada en el laboratorio que permitió realizar estos cortes.

Seguidamente se muestra la herramienta para cortes construida en el IVIC (figura 13).

Cada monolito se divide en tres partes iguales porque se quiere estudiar si cada sección de un mismo monolito tiene características físico-químicas similares (lo que indicaría un monolito con estructura química uniforme).

El secado de los hidrogeles se realiza sumergiendo primero cada muestra cortada en 30 ml de acetona grado analítico o grado técnico durante tres horas y luego utilizando el “Método del Sandwich” (Juang R. y Col., 1984) se envuelve el hidrogel en papel envoplast (evitando al máximo espacios de aire) y se coloca en la estufa a una temperatura de 40 °C durante toda una noche.



Figura 14: Herramienta de Corte de Hidrogeles

3.6 Hinchamiento y Deshinchamiento

Los discos secos obtenidos del corte se pesan en una balanza analítica y este peso corresponde al de tiempo cero ($t=0$) o peso inicial, también se miden las dimensiones iniciales altura y diámetro utilizando un vernier. Luego se sumergen en agua destilada y en intervalos de tiempo igual a cinco minutos (5 min) se

extraen para medir el nuevo peso. Cada cinco minutos durante las primeras 2 horas, cada diez minutos durante la tercera hora, y cada media hora el tiempo restante hasta alcanzar el equilibrio o máximo grado de hinchamiento (peso constante).

Para el estudio de Deshinchamiento, se seleccionaron los considerados como mejores hidrogeles y se colocaron sobre una membrana de celulosa (Fischer Scientific Standard Cellulose Mw =12000-14000) ubicada en la boca de un beaker. El agua contenida en el hidrogel empieza a liberarse a través de la cara en contacto con la celulosa pasando a través de ella, y entonces se tomaron medidas de peso de la pastilla cada 30 minutos durante 6 horas.

3.7 Modelo Matemático de Hinchamiento

Se realizó un ajuste de los datos experimentales a diferentes modelos matemáticos propuestos en la literatura usando (1) el modelo del exponente de hinchamiento “n”, (2) el modelo de Schott para cinética de hinchamiento de segundo orden y (3) el modelo de la ecuación de difusión basada en la ley de Fick propuesto por Siepmann (1998 a).

Para el primer modelo (1) se linealizó la ecuación del exponente de hinchamiento quedando de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{M(t) - M_0}{M_0}\right) = \ln(K) + n \ln(t) \quad (\text{Ec. 25})$$

Luego en una gráfica $\ln((M(t)-M_0)/M_0)$ en función de $\ln(t)$ se ajustan los datos experimentales a una línea recta por el método de mínimos cuadrados . El punto de corte con el eje “y” representa el valor de $\ln(K)$ y la pendiente de la recta representa el valor de “n”. A partir de esto se obtienen los valores de la constante de velocidad “K” y del exponente de hinchamiento “n”.

Para el modelo (2) de Schott se calculó el contenido de agua de las muestras a partir de los datos experimentales, y con estos valores se realizaron gráficos de (t/W) en función del Tiempo (t), El valor en el punto de corte con el eje “y” de la gráfica es $1/KW_{\infty}$ y $1/W_{\infty}$ es la pendiente de la recta (Ec.6). Haciendo el ajuste por mínimos cuadrados se obtiene el valor de la constante de velocidad K (distinta a la K del modelo 1).

La veracidad del ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos (1) y (2) fue comprobada con el cálculo del coeficiente de correlación R^2 . El método de cálculo por mínimos cuadrados y el cálculo del R^2 vienen incluidos en el software de Microsoft Excel.

El modelo basado en la ley de Fick (3) se resolvió siguiendo el procedimiento de Siepmann (1998 a), con el método de las diferencias finitas, Luego de discretizar en diferencias finitas, la ecuación de difusión (Ec. 9) se convierte en la siguiente ecuación algebraica:

$$\begin{aligned} \frac{C_{(i,j)}^{g+1} - C_{(i,j)}^g}{\Delta t} &= \left(\frac{D_{(i+1,j)}^g - D_{(i-1,j)}^g}{2\Delta r} \right) * \left(\frac{C_{(i+1,j)}^g - C_{(i-1,j)}^g}{2\Delta r} \right) + \\ D_{(i,j)} * \left(\frac{C_{(i+1,j)}^g - 2C_{(i,j)}^g + C_{(i-1,j)}^g}{\Delta r^2} \right) &+ \left(\frac{D_{(i,j)}}{i\Delta r} \right) * \left(\frac{C_{(i+1,j)}^g - C_{(i-1,j)}^g}{2\Delta r} \right) + \\ \left(\frac{D_{(i,j+1)}^g - D_{(i,j-1)}^g}{2\Delta z} \right) * \left(\frac{C_{(i,j+1)}^g - C_{(i,j-1)}^g}{2\Delta z} \right) &+ \\ D_{(i,j)} * \left(\frac{C_{(i,j+1)}^g - 2C_{(i,j)}^g + C_{(i,j-1)}^g}{\Delta z^2} \right) & \quad (Ec. 26) \end{aligned}$$

El símbolo “C” en la ecuación representa el valor de la concentración en un nodo dentro de la malla y D es la Difusividad. Una ecuación que se puede manejar cómodamente y su funcionamiento es como sigue.

En la figura 15 la sección de un hidrogel se divide en una malla de puntos. El símbolo “g” representa el número de pasos de tiempo y define el tamaño Δt entre cada paso (espaciado de tiempo). Conocido el valor de la concentración en 5 puntos vecinos en la malla para $t=t_0$ entonces se puede calcular el valor en un punto para $t=t_0+\Delta t$ de la nueva malla. De esta manera se puede conocer todo el perfil de concentraciones en un nuevo paso de tiempo.

“rt” y “zt” son el radio y la altura en función del tiempo del hidrogel respectivamente. La posición en la dirección rt está representada por “i”. La posición en la dirección zt está representada por “j”. “ Δr ” y “m” son el espaciado y la cantidad de espacios en la dirección rt respectivamente. “ Δz ” y “n” son el espaciado y la cantidad de espacios en la dirección zt respectivamente. A medida que el hidrogel se va hinchando Δr y Δz van aumentando, entonces para calcular el nuevo radio y la nueva altura (rt y zt), m y n se mantienen constantes durante todo el proceso. Para el cálculo se tomó $m=n=20$ y $g=50000$.

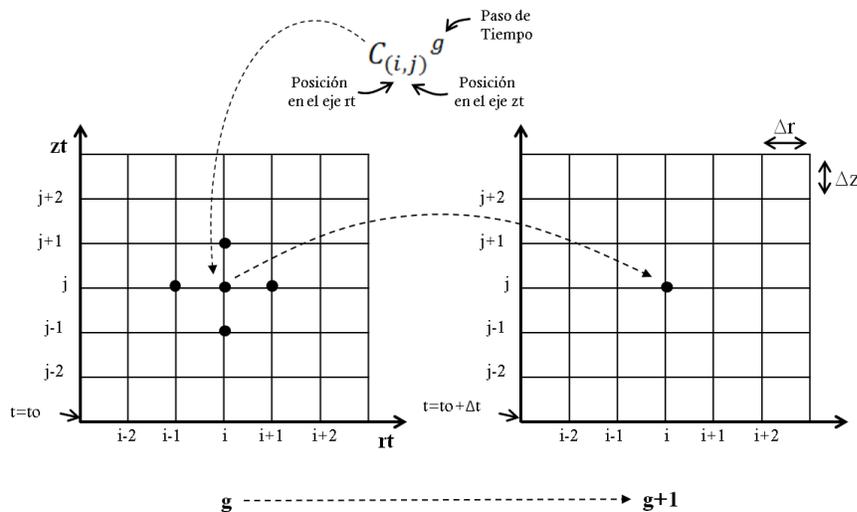


Figura 15: Esquema de funcionamiento de la ecuación algebraica de difusión

De acuerdo a las condiciones de frontera establecidas (Ec.11 y Ec.12), la concentración de agua en la superficie del hidrogel alcanza su valor del equilibrio al instante de haberlo sumergido, y se mantiene constante en todo momento,

mientras que en los nodos internos de la malla la concentración es igual a cero al inicio del proceso (Ec.10).

La masa de agua (m_{H_2O}) que ingresa en la matriz del polímero en un tiempo dado es la integral de la concentración por un diferencial de volumen, que para una forma cilíndrica esto se expresa de la siguiente manera:

$$m_{H_2O} = 2\pi \iint C * r \, dr dz \quad (Ec. 27)$$

Donde C es la concentración de agua y r el radio del cilindro. Esta ecuación se resolvió utilizando el método numérico de Simpson en dos dimensiones (Curtis F. y Col., 1984). La integral es proporcional a 2π porque se asume que no hay variación de la concentración en la coordenada azimutal.

Se asumió hinchamiento ideal; esto es que el nuevo volumen del sistema es igual a la suma del volumen del polímero y del agua que ingresa en ese momento. Luego se puede calcular el incremento del radio, la altura y el volumen de todo el sistema.

Las incógnitas a resolver son la concentración del equilibrio (C_{eq}) y la difusividad del equilibrio (D_{eq}) las cuales se calcularon iterando las ecuaciones de forma que un valor se mantenía constante mientras el otro se variaba.

El coeficiente de correlación R^2 fue la referencia para realizar la iteración de los valores y se calculó de la siguiente manera:

$$R^2 = 1 - \left[\frac{\sum_1^k (y_i - y_i^*)^2}{\sum_1^k (y_i - \bar{y}_i)^2} \right] \quad (Ec. 28)$$

Donde “ y_i ” son los valores experimentales y “ y_i^* ” son los valores estimados por el modelo. El computo de los valores y la construcción de las gráficas se realizó programando las ecuaciones en Matlab 2009^a.

3.8 Técnicas de Caracterización

3.8.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica analítica instrumental permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular del hidrogel. La información se obtiene a partir del espectro de absorción del polímero al someterlo a la acción de la radiación infrarroja. Se realizó el estudio a un xerogel de poliacrilamida sin lavar y a un xerogel luego de lavado.

Para realizar los espectros FT-IR se tomaron dos muestras provenientes de xerogeles sintetizados en condiciones distintas, cada una de ellas son molidas por separado hasta formar un polvo fino. Luego 1 mg de muestra molida se mezcla con 200 mg de Yoduro de Cesio (CsI). Esta mezcla es comprimida hasta producir un disco transparente y delgado. Las muestras se analizan con un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier marca Perkin Elmer Precisely Spectrum 100.

3.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La técnica de microscopía electrónica de barrido permitió estudiar la morfología de los hidrogeles, evaluando la microestructura del material.

Las muestras fueron sumergidas en nitrógeno líquido y fracturadas. El seccionamiento se hizo a manera de obtener dos muestras de una misma pastilla; una para observar en la dirección axial y otra para observar en la dirección radial del cilindro. Estas muestras se colocaron en portamuestras de aluminio para su posterior recubrimiento con carbono en un evaporador BAIZERS modelo BAE-301.

Las muestras se observaron luego a 20 kV en un microscopio electrónico de barrido emisión de campo (FEG-SEM) Inspect F-50.

CAPITULO IV
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación en la tabla 5 se presentan las relaciones diámetro del agitador/diámetro del reactor (L/D) usadas.

L(cm)/D (cm)	0,625	1	1,37
1,83	0,342	0,546	0,749
2,50	0,25	0,4	0,548

Tabla 5: Relaciones L/D usadas

La primera fila de la tabla 5 corresponde a la longitud del agitador (L) y la primera columna a los diámetros internos de los reactores usados (D). Los cuadros internos de la tabla corresponden a la relación L/D.

En la tabla 6 se presentan los volúmenes de reacción utilizados y la altura de la solución en cada recipiente de reacción. A partir de la tabla 6 se presenta en la tabla 7 las relaciones L/h usadas, la primera columna corresponde a las alturas de mezcla de reacción (h) y la primera fila a las longitudes de agitadores usados (L). Los cuadros internos de la tabla corresponden a la relación L/h.

D (cm)	Volumen de solución (ml)	Altura de Solución h (cm)
1,83	4,9	1,863
2,50	8,4	1,710

Tabla 6: Volumen y Altura de la solución en el reactor

L(cm)/h (cm)	0,625	1	1,37
1,863	0,335	0,537	0,735
1,71	0,365	0,585	0,801

Tabla 7: Relaciones L/h utilizadas

4.1 Reacción de la Poliacrilamida Entrecruzada

La reacción de polimerización comienza una vez que el persulfato de amonio se agrega y se disocia, en este momento todos los reactivos ya están disueltos en la mezcla. Luego de unos pocos minutos la viscosidad va en rápido aumento hasta que el agitador magnético se detiene y queda suspendido en la solución. La reacción sigue avanzando y durante los siguientes minutos la solución sigue siendo incolora hasta que se produce un aumento súbito de la temperatura, por lo que se produce rápidamente la liberación de vapor. En este momento se observa el cambio de coloración de transparente a blanco opaco que va apareciendo desde el centro de la mezcla junto con la salida de vapor, “la formación de los poros y la gelificación suceden simultáneamente” (Tamagawa H. y Col., 2000). Al culminar la liberación de vapor y la estabilización de la temperatura queda un xerogel y concluye el proceso.

A continuación se procede a discutir las condiciones del mezclado. En las experiencias se observó que para algunas condiciones, la acrilamida, que es el primer reactivo que se agrega a la solución, precipita al fondo del agua destilada, y que se distribuya en la dirección axial hacia las regiones superiores de la mezcla depende mayormente del tamaño del agitador, así como se demuestra comparando las imágenes de la figura 16a, 16b y 17a. Con agitador de 0,625 cm y velocidad de 627 rpm la acrilamida se concentra en el fondo, mientras tanto, con el agitador de tamaño 1 cm y la misma velocidad de agitación, el reactivo se

distribuye en toda la solución. Esto es la relación L/h y su influencia en el mezclado.

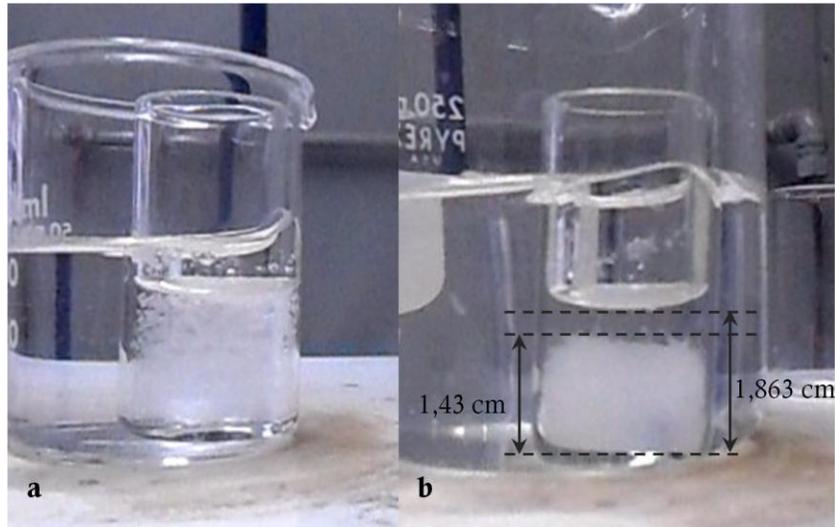


Figura 16: Mezclado de Acrilamida a) 627-1-1,83 b) 627-0,625-1,83

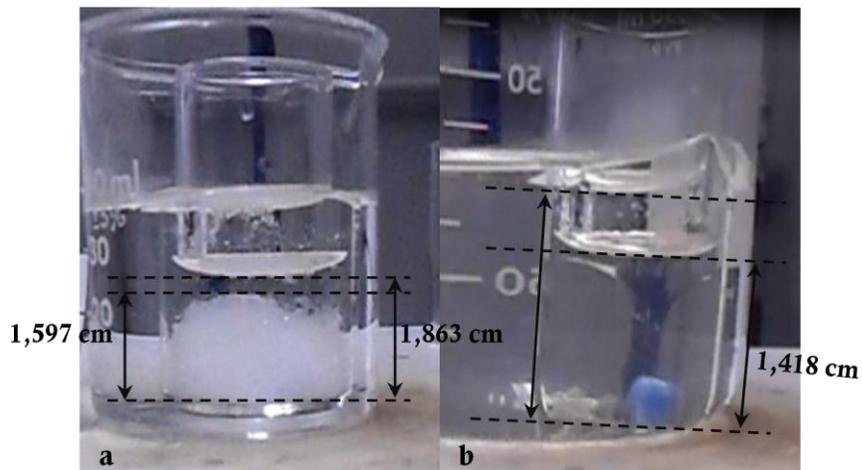


Figura 17: Mezclado de Acrilamida a) 1189-0,625-1,83 b) 627-0,625-1,83

En la figura 16b la zona de mezclado efectiva se encontraba debajo de la altura de la solución, del cual se puede obtener un L/h de mezclado efectivo igual a

0,391. De las figuras 17a y 17b se obtiene que L/h efectivo igual a 0,437 y 0,44 respectivamente.

Una vez disuelta la acrilamida (AAM) se procede a agregar la NN-metilenbisacrilamida (BisAAM). Se observó a simple vista, que el reactivo se mantenía suspendido en la superficie de la solución la mayor parte del tiempo, su densidad era menor que la de la mezcla acrilamida-agua y sucedió para todas las experiencias independiente de la condición de mezclado utilizada. Aquí el objetivo del mezclado es distribuirla a través de toda la solución en la dirección axial, pero lo más importante es que haya un buen micromezclado, es decir; que más allá de la vista del ojo humano, la concentración de BisAAM sea homogénea en toda la mezcla.

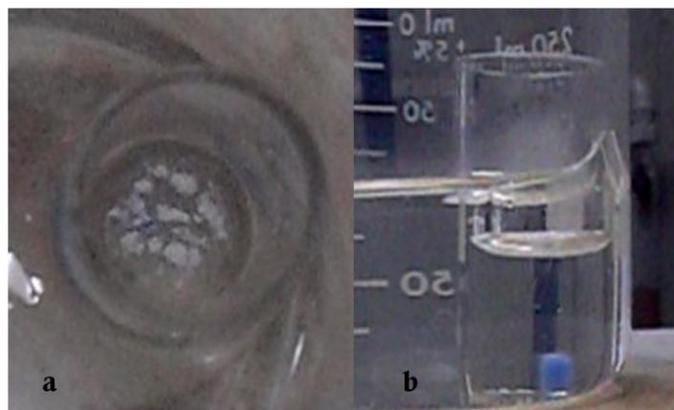


Figura 18: Mezcla de BisAAM 627-0,625-1,83

En la imagen de la figura 18 se observa a la izquierda una vista del tope de la solución (18a) y la derecha una vista transversal al mismo tiempo (18b). Una proporción BisAAM no descendía por los niveles de la solución (a simple vista), si esto sucede entonces la BisAAM entra en contacto con poca proporción de AAM. En la sección 4.2.2 de Hinchamientos se puede visualizar mejor el efecto de esta condición.

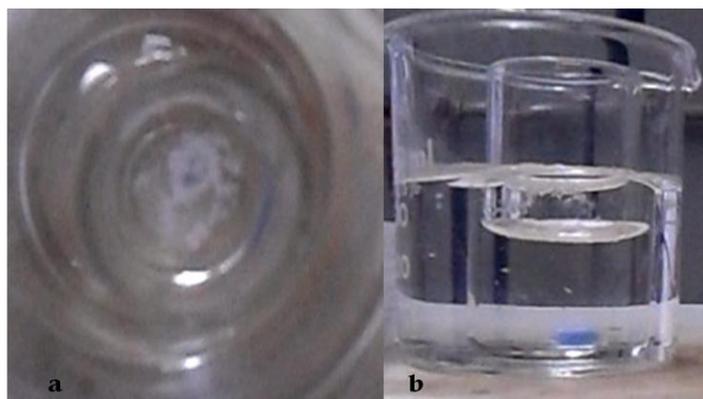


Figura 19: Mezcla de BisAAM 1189-0,625-1,83

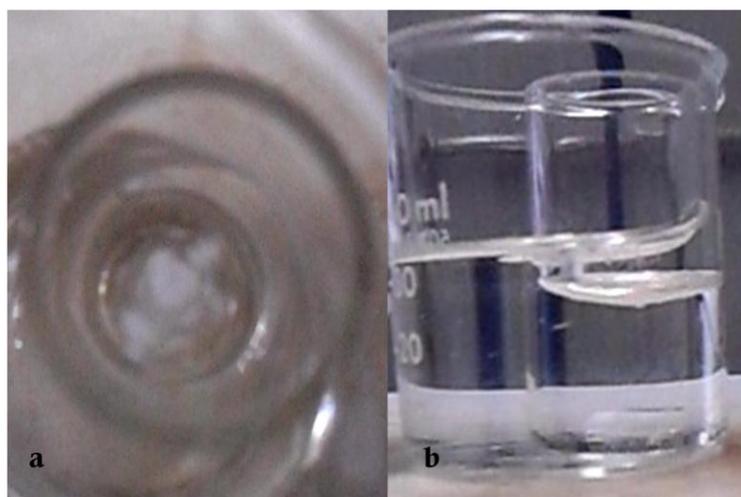


Figura 20: Mezcla de BisAAM 627-1-1,83

Otra observación fue que con el agitador pequeño y velocidad de agitación baja, al agregar la acrilamida, se creaban dos zonas de mezclado (doble capa) y además se formaba un vórtice como el mostrado en la figura 17b.

Con las condiciones de mezclado donde se formaba la doble capa se obtuvieron hidrogeles deformes (figura 22). En estos casos sucedió que el agitador no llevó la AAm a las zonas superiores de la mezcla y tampoco llevó la BisAAM a las zonas inferiores. Entonces al momento de la formación, el polímero tenía una

sección superior compuesta mayormente de BisAAm y una inferior con baja proporción de BisAAm por lo cual tenía menor grado de entrecruzamiento en sus cadenas, esto hacía que la estructura recién formada tuviese una baja resistencia a la deformación, y justo en ese instante el vapor saliente expandía fácilmente el polímero dejando a su paso un xerogel deforme.

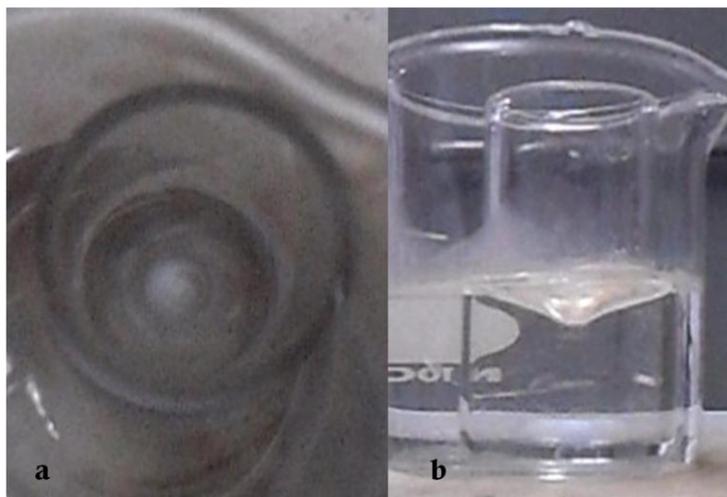


Figura 21: Mezcla de BisAAm 1189-1-1,83



Figura 22: Hidrogel deforme hinchado 166-1-2,5

En general con relaciones $0,34 < L/D < 0,55$ y velocidades de agitación bajas se produjeron hidrogeles deformes. En la siguiente tabla 8 se especifican las condiciones que produjeron hidrogeles deformes, L es el tamaño del agitador, D

el diámetro interno del reactor, v la velocidad de agitación, y la prueba “a” con su duplicado “b”.

D (cm)	L (cm)	v (rpm)	Prueba
1,83	0,625	335	a
			b
	1	166	a
			b
2,5	0,625	335	a
			b
		627 (2:30)	a
	1	166	a
			b
			b

Tabla 8: Condiciones de Mezclado que Producen Hidrogeles Deformes

A partir de las experiencias realizadas se pudo determinar que la polimerización de la AAm con BisAAm se da por 3 pasos, un primer paso corresponde a la homogenización y distribución uniforme de los reactivos en el medio, un momento en el que el agitador se detiene, y luego la terminación de la polimerización con la formación del xerogel.

El momento en el que el agitador se detiene se ha alcanzado el punto de gel (ver también sección 2.4), esto se pudo verificar a través de los estudios reológicos, los cuales se realizaron colocando una alícuota de la mezcla en el reómetro, preparada bajo las diferentes condiciones de mezclado estudiadas (velocidades de agitación 1189 y 627, y agitadores de 1 y 1,37 cm, en el reactor pequeño). A partir de estas pruebas se obtuvieron los siguientes gráficos 1 2 y 3, curvas de viscosidad en función del tiempo para las diferentes condiciones de mezclado estudiadas, las cuales se especifican en el título del respectivo gráfico.

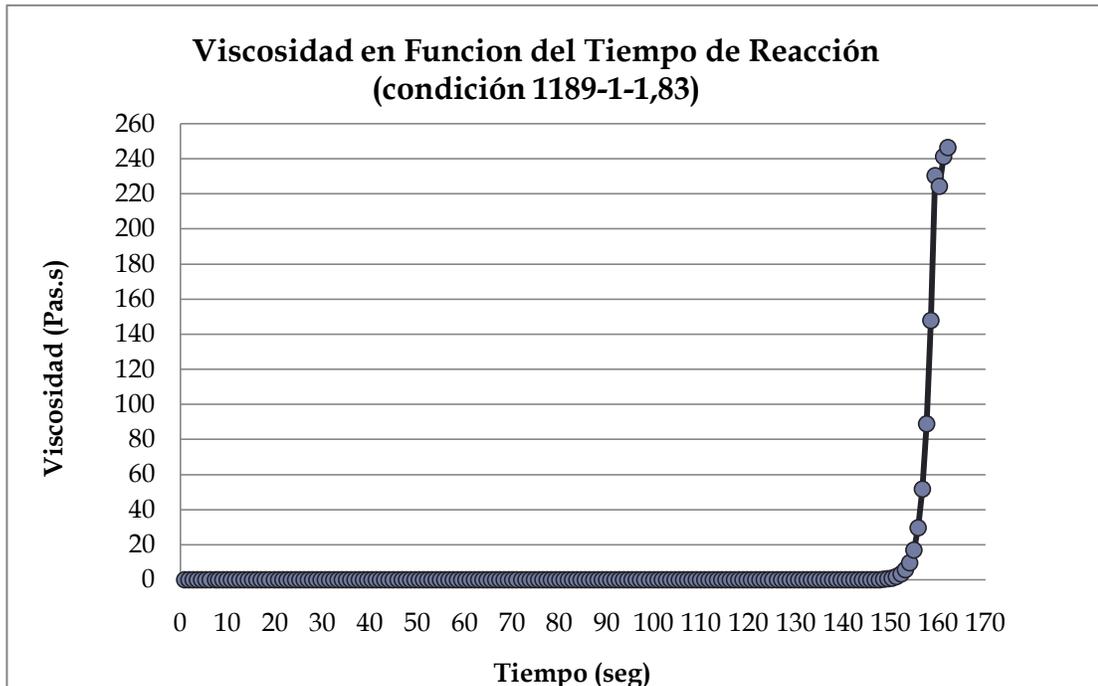


Gráfico 1: Reología de la solución de síntesis de Poliacrilamida para 1189-1-1,83

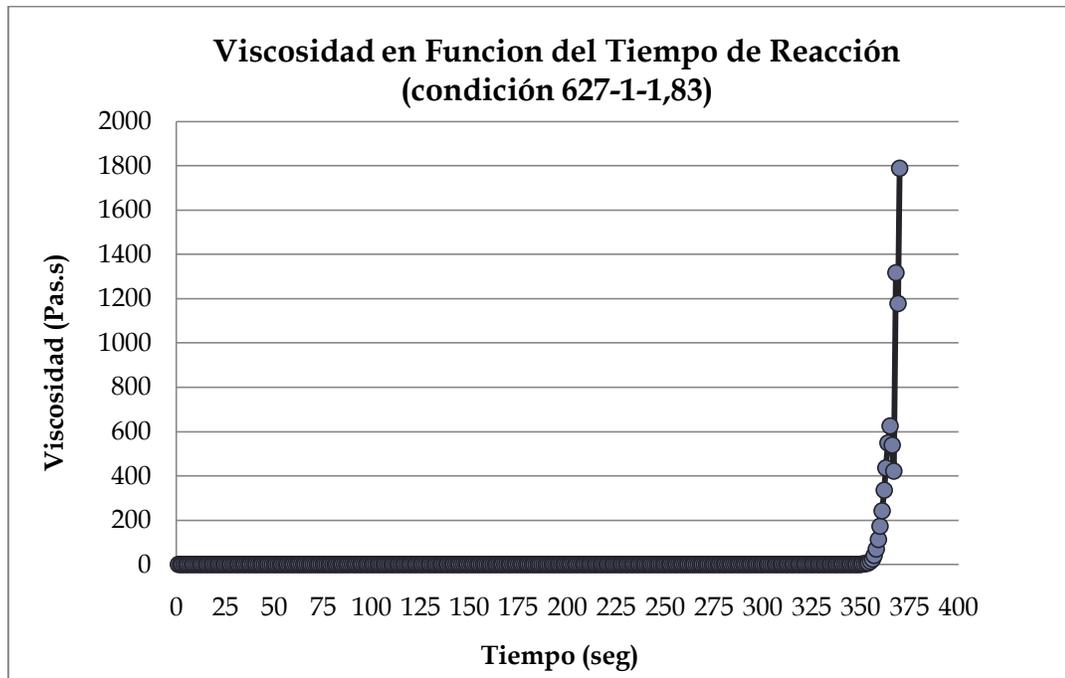


Gráfico 2: Reología de la solución de síntesis de Poliacrilamida para 627-1-1,83

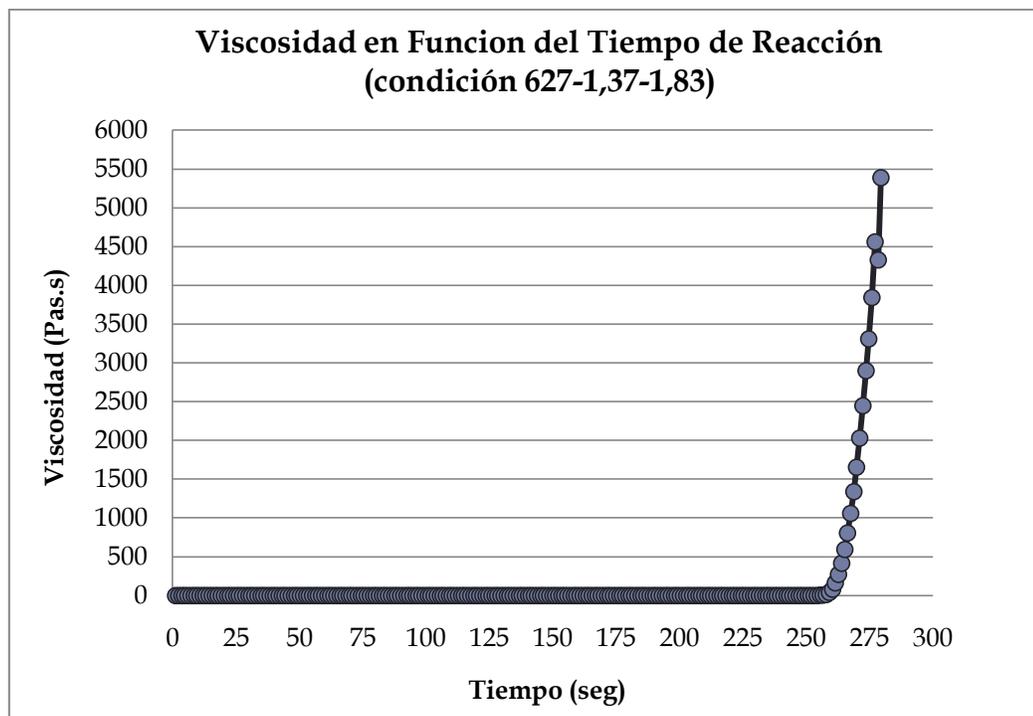


Gráfico 3: Reología de la solución de síntesis de Poliacrilamida para 627-1,37-1,83

El punto donde cambia bruscamente la viscosidad representa el punto de gel. También se puede observar un periodo de tiempo previo, en el cual la viscosidad permanece constante (0,00549 Pas.s). Por lo tanto, se asume que la mezcla antes del punto de gel se comporta como un fluido newtoniano. Conocer esto es de gran importancia porque permite hacer los cálculos y análisis del proceso según un régimen de flujo (Reynolds).

A partir de cálculos estadísticos se determinó que la viscosidad de la solución es $\eta=0,00408$ Pas.s (+/-0,0008596). Luego la densidad se obtuvo como la sumatoria de las masas de los reactivos y agua, entre el volumen total $\rho = 1,0598$ gr/cm³. A partir de esto se calculó el régimen de flujo usando la ecuación 17.

A continuación la tabla 9 contiene los regímenes de flujo para cada combinación de tamaño de agitador y diámetro del reactor. Las tablas 10 y 11 que contienen las imágenes de los hidrogeles obtenidos para cada condición de mezclado y los

tiempos de duración de la reacción medidos con cronómetro en el reactor pequeño y el reactor grande respectivamente, la primera columna corresponde al reactor utilizado con la correspondiente repetición de la experiencia, la segunda columna al tamaño del agitador y la segunda fila a las velocidades de agitación utilizadas. En las tablas 12 y 13 se muestran los valores de los tiempos promediados en segundos extraídos de las tablas 10 y 11, la 12 para el reactor pequeño y la 13 para el reactor grande. t_1 es el tiempo medido desde que se agrega el iniciador hasta el punto de gel y t_2 es el tiempo medido desde que se agrega el iniciador hasta el final de la reacción $\Delta t = t_2 - t_1$.

Agitador (cm)	Velocidad (rpm)	Reynolds	Régimen
0,625	166	28,1	Laminar
	335	56,7	Laminar
	627	106,0	Transitorio
	1189	201,1	Transitorio
1,000	166	71,9	Laminar
	335	145,0	Transitorio
	627	271,5	Transitorio
	1189	514,8	Transitorio
1,370	166	134,9	Transitorio
	335	272,2	Transitorio
	627	509,5	Transitorio
	1189	966,2	Transitorio

Tabla 9: Régimen de flujo para las condiciones de síntesis

Tabla 10: Hidrogeles y Tiempos de Reacción para $D=1,83$

Tabla 11: Hidrogeles y Tiempos de Reacción para $D=2,5$

L (cm)	v (RPM)			
	166	335	627	1189
0,625		t1= 193 t2=233 $\Delta t=40$ Re=56,7	t1=228 t2=263 $\Delta t=35$ Re=106,0	t1=202 t2=279 $\Delta t=77$ Re=201,1
1	t2=285 Re=71,9	t1=286 t2=311 $\Delta T=25$ Re=145,0	t1=303 t2=318 $\Delta t=15$ Re=271,5	t1=572 t2=595 $\Delta t=23$ Re=514,8
1,37	t1=232 t2=296 $\Delta t=64$ Re=134,9	t1=272 t2=331 $\Delta t=59$ Re=272,2	t1=430 t2=467 $\Delta t=37$ Re=509,5	t1=4200 t2=4312 $\Delta t=112$ Re=966,2

Tabla 12: Resumen Tiempos de Reacción en segundos para D=1,83 cm

L (cm)	v (RPM)			
	166	335	627	1189
0,625		t1= 245 t2=271 $\Delta t=26$ Re=56,7	t1=270 t2=303 $\Delta t=33$ Re=106,0	t1=297 t2=340 $\Delta t=43$ Re=201,1
1	t2=267 Re=71,9	t1=306 t2=323 $\Delta t=17$ Re=145,0	t1=410 t2=445 $\Delta t=35$ Re=271,5	t1=412 t2=432 $\Delta t=20$ Re=514,8
1,37	t1=273 t2=319 $\Delta t=46$ Re=134,9	t1=319 t2=357 $\Delta t=38$ Re=272,2	t1=407 t2=442 $\Delta t=35$ Re=509,5	t2=783 Re=966,2

Tabla 13: Resumen Tiempos de Reacción en segundos para D=2,5 cm

Al aumentar la longitud del agitador y/o la velocidad de agitación, el número de Reynolds aumenta. Este aumento de régimen de flujo produce aumento en el tiempo de gelificación (t_1). Por ejemplo en tabla 12 se muestra que a velocidad constante igual a 335 rpm, aumentar la longitud del agitador de 0,625 cm a 1,37 cm hace que t_1 aumente de 193 segundos a 272 segundos. Este cambio se observa al comparar los valores de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo en la tabla (con algunas excepciones).

Lo mismo sucede en la tabla 13, pero además al comparar la tabla 13 con la 12 se nota que los valores de tiempo del reactor grande son más altos que los del reactor pequeño. Este hecho se ajusta a la ecuación de diseño de un reactor Batch (ecuación 21) donde se expresa que el tiempo de reacción es proporcional al volumen de reacción. A mayor volumen mayor tiempo de reacción. Sin embargo cabe resaltar que el tiempo medido en estas experiencias es el tiempo aparente de reacción.

Con velocidades bajas y agitador pequeño el régimen de flujo es Laminar, y a medida que aumenta el tamaño del agitador y la velocidad de agitación el flujo pasa a régimen Transitorio.

El Δt no muestra una tendencia general y es que este no depende del mezclado sino de la difusividad de los reactivos en el medio.

Como se ha discutido en los párrafos anteriores, al aumentar el número de Reynolds aumenta el tiempo de reacción, pero la consecuencia más drástica de esto se obtiene en el mezclado con el L más grande, la v más alta, y el D pequeño (1189-1,37-1,83), en la cual mientras la solución se mantenía en agitación la reacción no avanzaba, por lo que había que detenerla. Esto sucedía porque el régimen de flujo era tan desordenado que los reactivos se encontraban pero no de manera efectiva como para reaccionar.

Según Missen y Col. (1999) Los requerimientos para que una reacción química ocurra son los siguientes:

- Los reactantes deben encontrarse
- El encuentro debe ser exitoso, esto requiere: la geometría del encuentro debe ser correcta (ejemplo los átomos en la posición correcta para formar nuevos enlaces), la velocidad a la cual las moléculas se aproximan unas a otras, orientación u otros aspectos estéricos de las moléculas.
- Energía suficiente disponible para derrotar cualquier barrera para esta transformación

Pero cuando se detiene el agitador ya los reactivos están disueltos y distribuidos en la solución, pudiendo entrar en contacto con encuentros efectivos y reaccionando entre sí exitosamente. En la tabla 10 se muestra t_1 igual a 1 hora y 20 minutos que fue el tiempo en el que se detuvo la agitación para la condición 1189-1,37-1,83b y fue cuando sucedió la reacción.

Para esta condición de mezclado (1189-1,37-1,83) la reacción no avanzaba, pero en el reactor grande (1189-1,37-2,5) sucedió sin necesidad de detener la agitación. Una hipótesis puede ser que la potencia suministrada en el reactor con el menor volumen de reacción (que es la misma potencia que se suministra en el de mayor volumen), y que a su vez se convierte en una energía cinética dentro del sistema, produce un perfil de velocidades alto, por lo cual los reactivos dentro del reactor pequeño se mueven a mayor velocidad que los reactivos dentro del reactor grande, teniendo encuentros no efectivos y por lo cual no reaccionan entre sí. En el reactor grande pueden reaccionar porque tienen encuentros efectivos con velocidades apropiadas.

Por lo cual potencia y régimen de flujo intervienen en el avance de la reacción; con número de Reynolds igual o mayor a 966,2 y potencia de mezclado muy alta, la reacción no avanza.

Se realizaron pruebas agitando la solución solo durante un minuto y medio, deteniendo la agitación en este momento y dejando que la reacción avance sin más agitación. Para las condiciones 627-0,625-2,5 (1:30) y 1296-0,625-2,5 (1:30) se observó que un minuto y medio no era suficiente para disolver los reactivos.

En general no es recomendable agitar durante un minuto y medio solamente, en cambio es necesario agitar en todo momento para que los reactivos se mantengan en micromezcla constante y homogénea hasta alcanzar el punto de gel, que es cuando el agitador se detiene por sí mismo y las reacciones solo dependen de la difusión de los reactivos en el medio.

Al momento de la terminación de la reacción hay una liberación de vapor y la solución cambia a color blanco opaco. Para entender que sucede en este momento y que influencia tiene el mezclado en la distribución de temperaturas se realizaron mediciones termográficas de la reacción *in situ* luego de alcanzar el punto de gel.

Durante la síntesis se observó que el cambio de coloración de la mezcla de transparente a opaco siempre comenzaba desde el centro de la solución, a través de las termografías se pudo comprobar que es el centro donde aparece el punto de mayor temperatura. Se ha reportado que el cambio a color se debe a la formación de los macroporos por la liberación del vapor (*Tamagawa H., y Col., 2000*), también la formación de los puentes de hidrogeno entre los puentes de BisAAM y entre las cadenas pertenecientes a la red compactan el polímero (*Gelfi y Col., 1981*). Todo esto ocurre durante las reacciones que suceden al final del proceso.

Con esta medición se pudo comprobar que efectivamente la temperatura supera los cien grados centígrados al final del proceso y debido al vapor, el hidrogel sale impulsado fuera del recipiente.

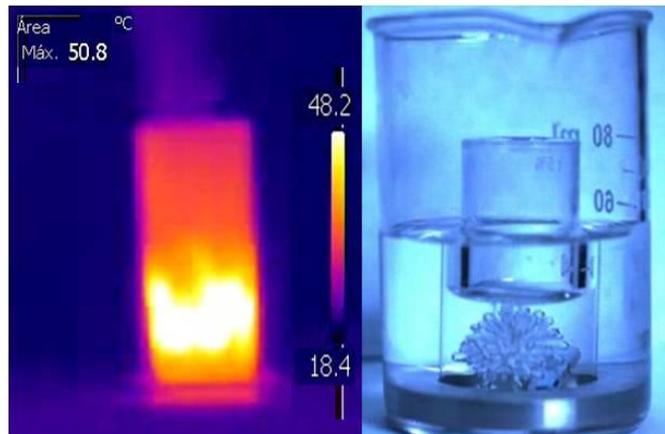


Figura 23: Imágenes termográfica y visible del sistema de reacción

Al principio la distribución de temperatura en la mezcla no es homogénea, independientemente de la condición de mezclado hay puntos más calientes que otros, que luego al culminar la reacción se igualan al resto.

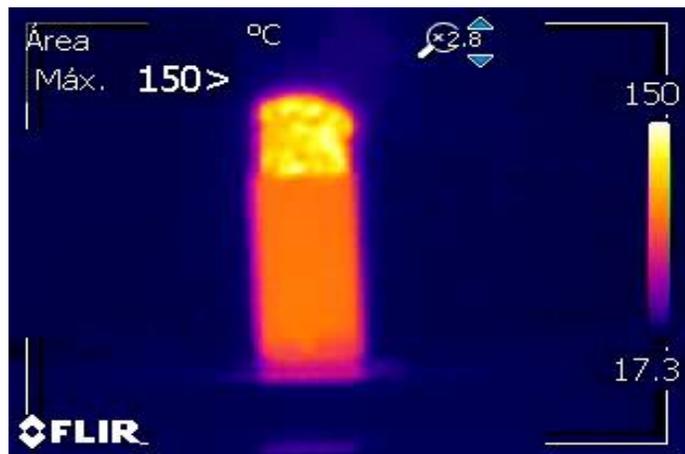


Figura 24; Termografía; Máxima Temperatura 627-1-1,83

La etapa final de la polimerización es un proceso más violento que antes de alcanzar el punto de gel, la temperatura aumenta de 69,5 °C hasta 103°C en 39 milésimas de segundo alcanzado un máximo de 132 °C para la condición mostrada en el gráfico 5 (1189-1-183). En Promedio, la temperatura aumenta de 53,75 °C a 150 °C en 2,6185 segundos. Los resultados de estas experiencias

indican que la reacción llegó a 150 °C como temperatura máxima, excepto con la condición 1189-1-183.

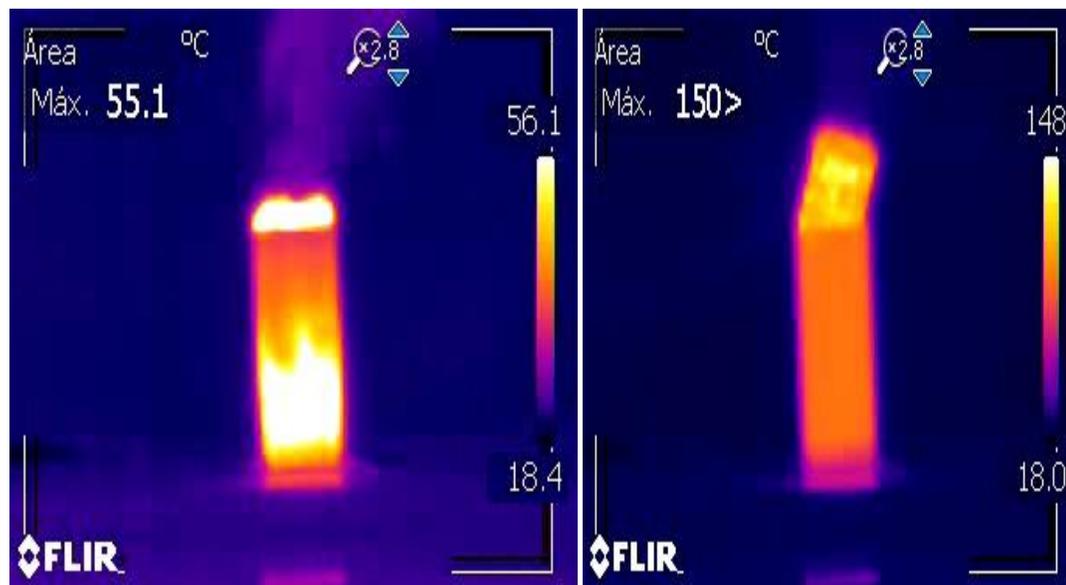


Figura 25: Termografías Condición 166-1-1,83

Cuando ya se ha alcanzado el punto de gel las reacciones no han terminado y aún hay cadenas con radicales libres en cabeza y/o cola contenidas en una molécula de BisAAM o en una de AAM, también pueden haber dobles enlaces que aún no han reaccionado. En ese momento, al final, el aumento de temperatura se atribuye a las reacciones que suceden al final del proceso de polimerización.

A continuación gráficos de la evolución de temperatura de los puntos más calientes después del punto de gel.

Las gráficas de evolución de temperatura para otras condiciones de síntesis se pueden ver en el apéndice 3.

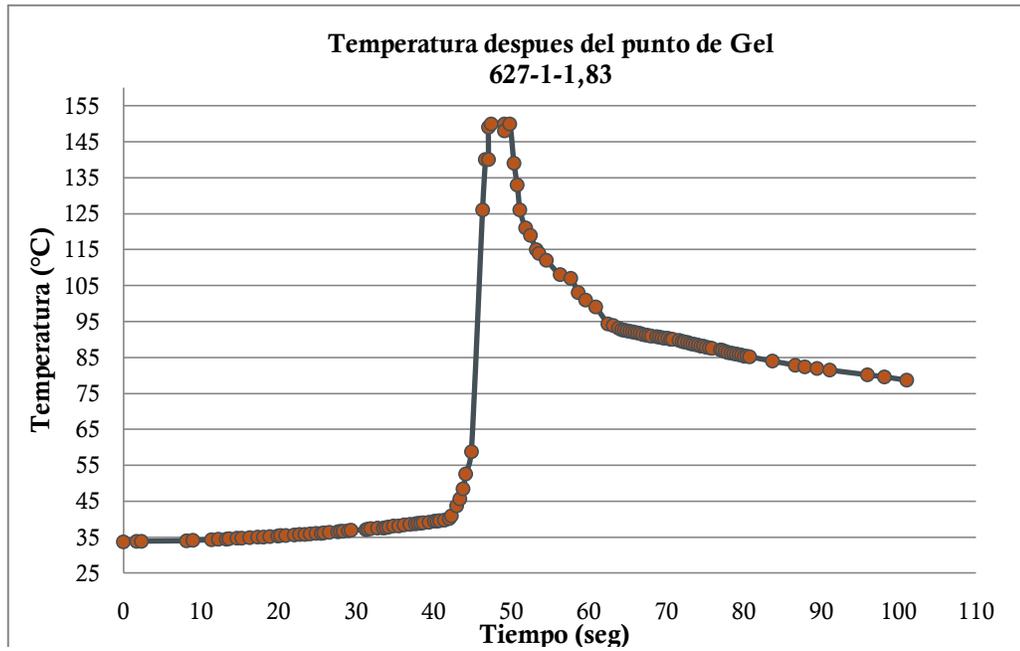


Gráfico 4: Progreso de la temperatura en los puntos más calientes después del punto gel 627-1-1,83

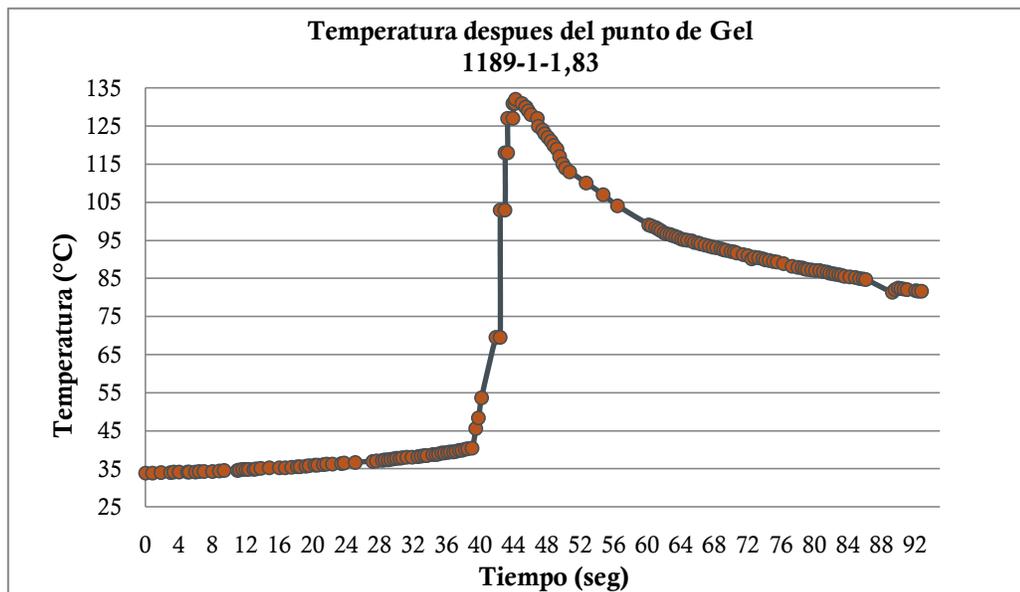


Gráfico 5: Progreso de la temperatura en los puntos más calientes después del punto gel 1189-1-1,83

4.2 Mediciones de Hinchamientos

4.2.1 Lavado y Secado de Hidrogeles

Para eliminar los reactivos que no se convirtieron durante la síntesis es importante realizar el lavado de las muestras. Para esto, los hidrogeles se sumergieron en agua durante tres días observando previamente cual es el comportamiento del polímero en agua.

Aun cuando en estado xerogel tenían una morfología aceptable, todos los hidrogeles sintetizados en el reactor grande se fracturaron al hincharse en agua, algunos durante el lavado y otros durante el estudio de cinética de hinchamiento.

De acuerdo a Abdurrahmanoglu y Col. (2009) los hidrogeles con alto grado de hinchamiento se fracturan debido a un deficiente mecanismo de disipación de la energía en la red cuando el agua que ingresa ejerce una fuerza sobre un área del gel.

En la imagen izquierda de la figura 26 se observa cómo se fractura el gel por la fuerza ejercida debido a que la energía que se produce es absorbida en una zona localizada entre las cadenas de la red polimérica, mientras que en la imagen de la derecha se observa como la energía se disipa equilibradamente entre las cadenas. En otras palabras las cadenas en la imagen de la izquierda presentan más imperfecciones en su estructura y no hay una distribución equilibrada de la energía cuando se les aplica una fuerza, por lo cual hay zonas localizadas que se fracturan durante el hinchamiento.

Específicamente esto sucede por causa de la relación “Longitud del agitador/Altura del líquido en el reactor (L/h)” en combinación con la relación “Longitud del agitador/diámetro del reactor L/D” y el tipo de agitador usadas para el volumen de reacción deseado. Es una combinación adecuada entre estas variables la que produce hidrogeles que no se fracturen durante el hinchamiento.

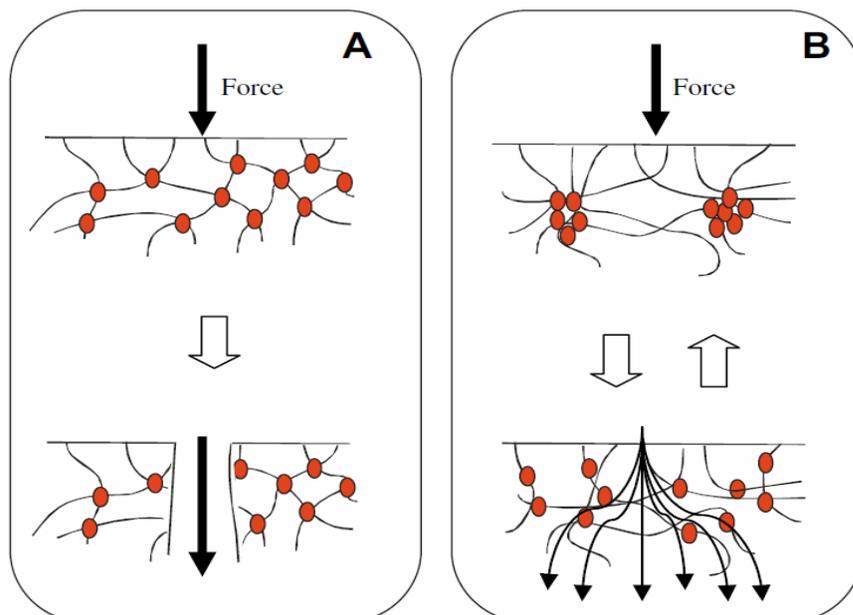


Figura 26: Imagen que representa la fractura de los hidrogel químicamente entrecruzados debido a una localización de la energía. (Abdurrahmanoglu y Col. 2009)

Una vez lavadas las muestras es necesario secarlas muy bien para poder realizar los estudios de cinética hinchamiento. Para el proceso de secado se realizaron varias pruebas hasta obtener un procedimiento apropiado. Secando los hidrogel aplicando calor en la estufa se obtuvo hidrogel con grandes aberturas y espacios vacíos en su estructura, la explicación a esto es que el agua se evaporaba muy rápido y los puentes de hidrogeno que mantenían a las cadenas unidas (figura 2), perdidos con el ingreso de agua (relajación de tensión entre cadenas), no se formaban nuevamente (tan rápido) con la salida de ésta, por lo cual este método fue descartado.

Luego se procedió con otro método de secado que consistió en colocar los hidrogel en acetona. La acetona además de ejercer una fuerza sobre las paredes del polímero (Cohen y Col., 1992), forma puentes de hidrogeno con el agua extrayéndola, ayudando a que las cadenas se retraigan y estimulando nuevamente la formación de los puentes de hidrogeno entre las cadenas de la estructura (tensión de cadenas).

Para comprobar que el polímero no se altera al secar con acetona se realizó la espectroscopia de Infrarrojo para muestras sin lavar y muestras lavadas. A continuación los espectros obtenidos para dos pastillas tomadas al azar del grupo de muestras en estudio para análisis por espectroscopia de infrarrojo. En el gráfico número 6 se pueden apreciar las siguientes bandas de absorción para el xerogel de poliacrilamida sin lavar: bandas de absorción fuerte entre 3467-3432 cm^{-1} que se atribuyen a las tensiones simétricas y asimétricas del enlace N-H respectivamente. Bandas débiles entre 2929-2789 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de alargamiento de los enlaces C-H. Un pico de absorción fuerte con longitud de onda de 1663 cm^{-1} representativo de la energía absorbida por el grupo carbonilo C=O enlazado a la amida primaria. Una banda de absorción media en 1461 cm^{-1} representativa del movimiento en tijeras de los enlaces CH_2 y otras en 1356-1327 pertenecientes al efecto inductivo en el grupo de la amida secundaria (fig. 27). Las bandas en 1116-1040 cm^{-1} se asocian al alargamiento de los enlaces C-N. También se puede apreciar una banda de absorción fuerte a 634 cm^{-1} correspondiente a la oscilación torsional del enlace N-H.

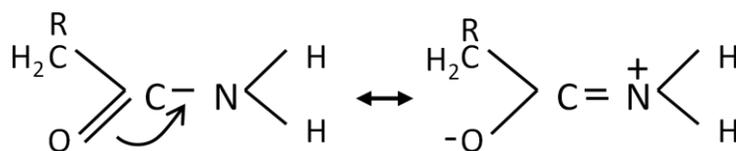


Figura 27: Efecto inductivo en el grupo amida secundaria

En los gráficos 6 y 7 se pueden identificar picos de absorción en las mismas zonas de longitud de onda, esto comprueba que a lo largo del proceso de lavado secado e hinchamiento no se modifica la estructura química del hidrogel. Las bandas representativas para sulfatos orgánicos se encuentran en las regiones de 1415-1380 cm^{-1} y 1200-1185 cm^{-1} las cuales no se encontraron en los espectros obtenidos.

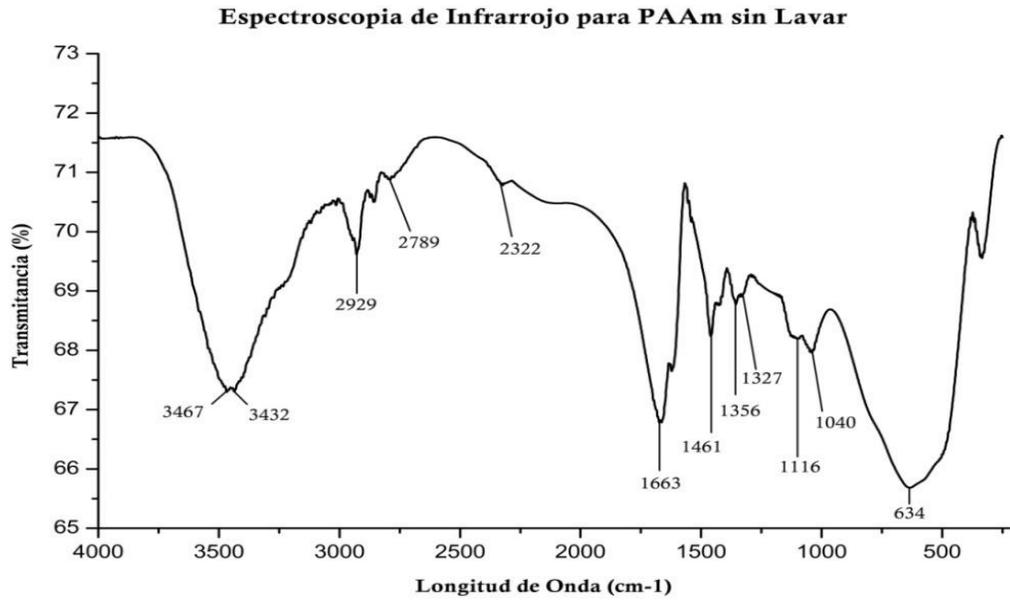


Gráfico 6: FT-IR para PAAm sin lavar

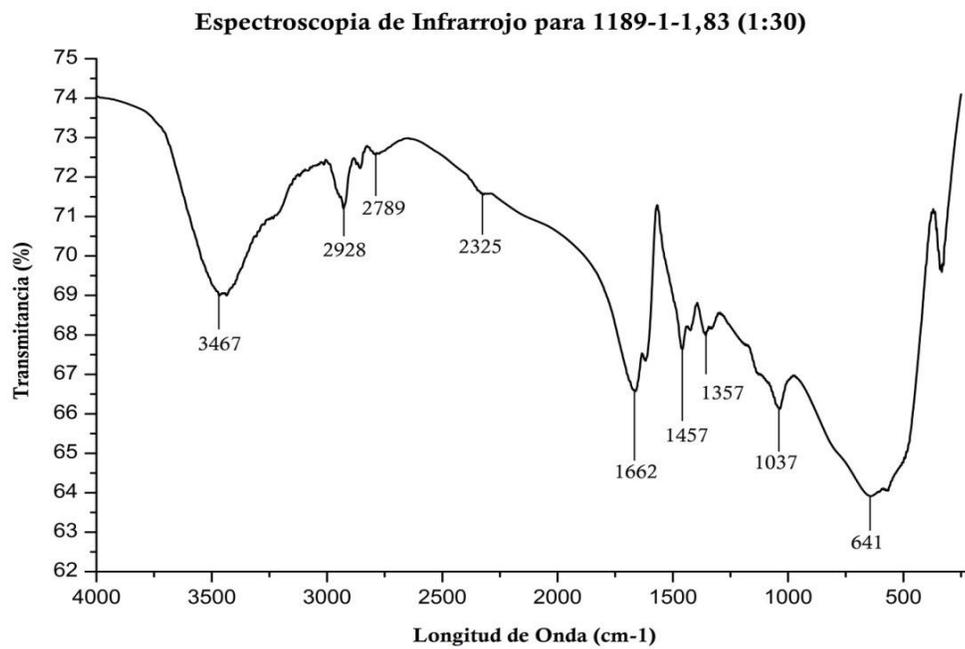


Gráfico 7: FT-IR para 1189-1-1,83 (1:30) Lavado y seco

4.2.2 Hinchamientos

Los xerogeles se cortaron en tres secciones iguales para determinar la homogeneidad del material en todo su volumen, estas secciones son tope medio y fondo cada una con las dimensiones presentadas en el apéndice 4 (muestras por duplicado). Luego de secar se procedió a realizar los estudios de cinética de hinchamiento de estas muestras, para ello se cronometró el aumento de masa por ingreso de agua hasta máximo hinchamiento, todas las mediciones se hicieron a 20 °C y el duplicado fue para comprobar la reproducibilidad de los experimentos.

La mayor velocidad de absorción de estos hidrogeles ocurre durante las dos primeras horas y luego, pasadas las seis horas, el material se va saturando hasta alcanzar el equilibrio, esto se repite para todas las experiencias realizadas. Los valores de contenido máximo de agua oscilaron entre $1218 \% < H\% < 873 \%$, de los cuales los más altos lo presentaron los sintetizados en el reactor grande con un minuto y medio de agitación, sin embargo estos eran de difícil manipulación y debido a la baja resistencia a la deformación se fracturaron.

A continuación los gráficos 8, 9, 10 y 11 del grado de hinchamiento (W%) en función del Tiempo muestran los resultados experimentales de la velocidad de hinchamiento. Están ordenados por grupo según tamaño de agitador usado en la síntesis. En un solo grafico se representan las curvas para tres secciones de un mismo hidrogel con respecto al tiempo.

Todas las curvas presentaron la misma tendencia de hinchamiento (tuvieron forma similar) pero muestran una diferencia en la cinética de hinchamiento entre las secciones de un mismo hidrogel. La mayoría de las curvas de la sección tope se encuentran por debajo del resto, mientras que las de la sección de fondo se encuentran por encima. Esto es que la velocidad de hinchamiento de la sección tope es la menor, lo cual sugiere que tiene el mayor grado de entrecruzamiento que las secciones inferiores de la muestra.

Gráfico 8: *Curvas de Hinchamiento para Agitador $L=0,625$ cm*

Gráfico 9: *Curvas de Hinchamiento para $L=1\text{ cm}$ y $D=1,83\text{ cm}$*

Gráfico 10: *Curvas de Hinchamiento para Agitador $L=1\text{ cm}$*

Gráfico 11: *Curvas de Hinchamiento para $L=1,37\text{ cm}$ y $D=1,83\text{cm}$*

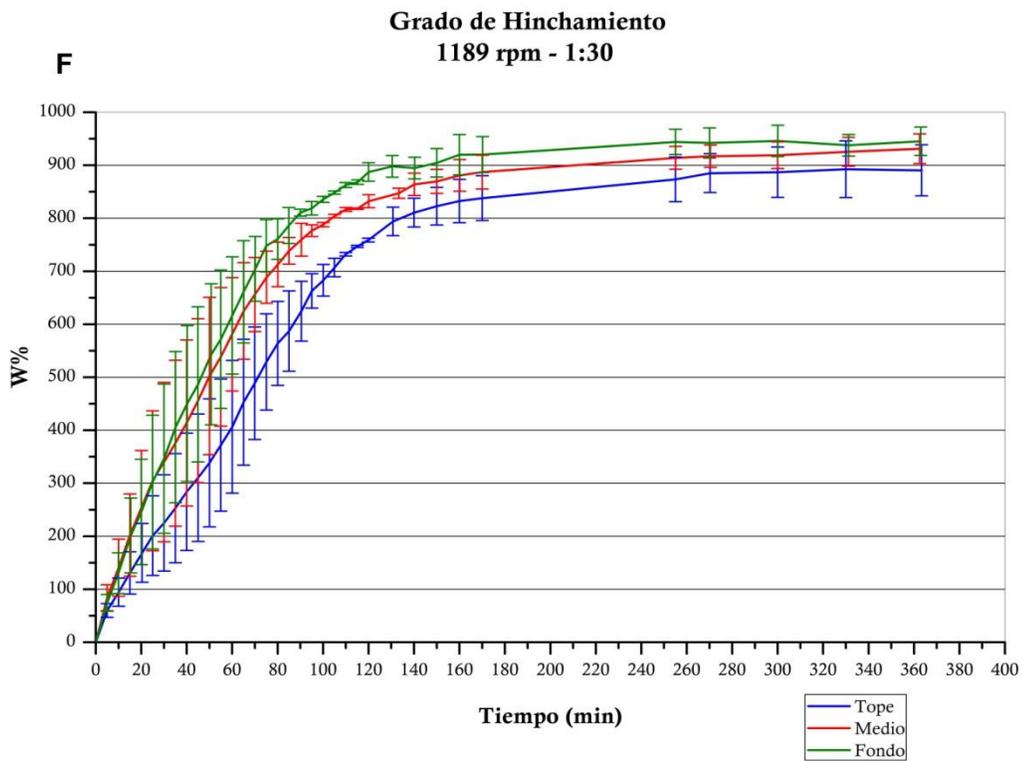
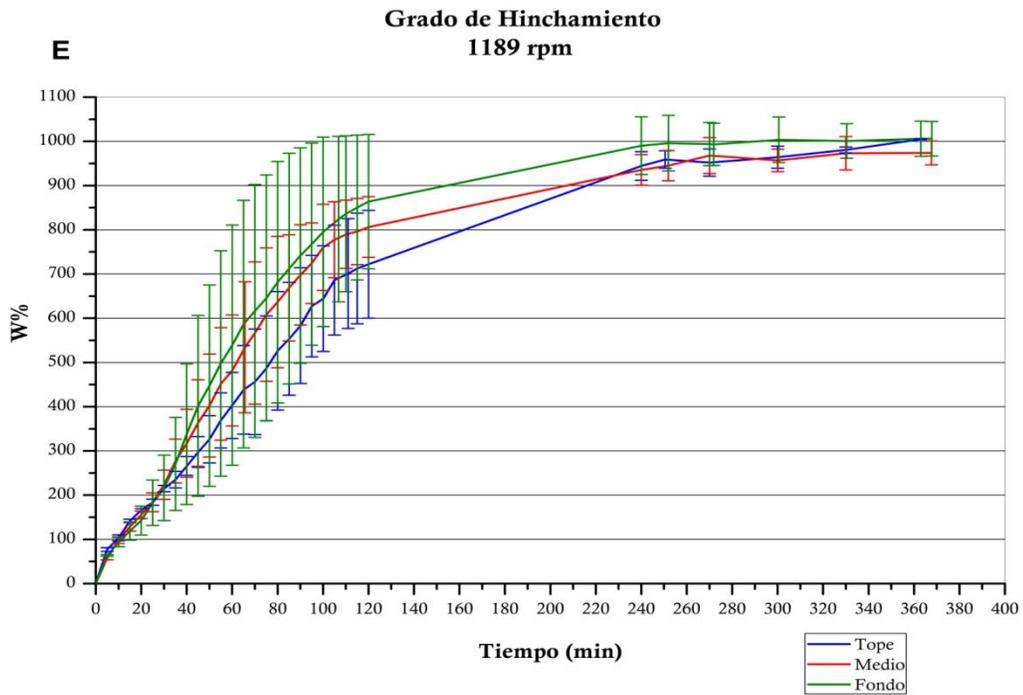


Gráfico 11 cont.: Curvas de Hinchamiento para $L=1,37\text{ cm}$ y $D=1,83\text{ cm}$

Como fue observado durante la síntesis la mayor concentración de BisAAm permanecía en la región superior de la solución debido al micromezclado (véase también sección 4.1 condiciones de mezclado) lo cual fue la causa de que la sección superior tuviese el mayor grado de entrecruzamiento y la menor velocidad de hinchamiento

También como se puede ver en la mayoría de los gráficos las tres curvas alcanzan aproximadamente el mismo grado de hinchamiento en el equilibrio (exceptuando los que se observan en el gráfico 8D). Esto significa que alcanzan a retener aproximadamente la misma cantidad de agua, y que el volumen de espacios libres (porosidad) en todas las secciones de estos hidrogeles es aproximadamente igual. Las condiciones de mezclado usadas no produjeron diferencias significativas en la porosidad.

“El contenido de agua en el equilibrio se ve afectado por la composición química del hidrogel y su densidad de entrecruzamiento” (*Gascué y Col., 2007*), “la relajación de las cadenas de polímero se vuelve difícil debido a la alta densidad de entrecruzamiento en la red y esto produce un hinchamiento más bajo” (*Bajpai y Col., 2000*).

En realidad, la porosidad de la muestra es la principal propiedad responsable del máximo contenido de agua en el equilibrio, porque representa el volumen de espacios libres para el ingreso de agua, mientras tanto, esto pudiese o no depender del grado de entrecruzamiento, el cual podría influir en la máxima deformación del material. Ahora bien, la velocidad de hinchamiento, implícitamente, es la velocidad con la cual el material se deforma debido al ingreso de solvente, y esto depende solo del grado de entrecruzamiento.

La condición que produjo hidrogeles con cinética de hinchamiento similar entre sus secciones fue la de 1189-1-1,83. Esto puede significar que esta condición de micromezclado es el que mejor distribuye los reactivos en el sistema, sobre todo

la distribución del agente entrecruzante es la mejor. Mientras más cerca se encuentre las curvas de hinchamiento, significa que hay mejor distribución de BisAAM durante el micromezclado, con concentración homogénea en la dirección axial de la solución.

En los gráficos una esquina de una barra de error representa un punto de la prueba a y la otra esquina un punto de la prueba b (duplicado), el tamaño de la barra representa la diferencia entre las curvas de hinchamiento de dos muestras sintetizadas usando una misma condición de mezclado. Las curvas que están más abajo indican velocidad de hinchamiento menor que las que están por encima. Cuando se hace la medición de la velocidad de hinchamiento todas las muestras parten de estado xerogel (tiempo cero). Si la barra de error es grande entonces hay diferencias entre la velocidad de hinchamiento de las dos pruebas repetidas, y ya que la velocidad de hinchamiento es una medida de la velocidad de deformación del material lo cual depende de su estructura, entonces barras de error más grande indican que la condición de síntesis utilizada produce hidrogeles con cierta variación en su arreglo estructural. Varias condiciones de síntesis produjeron curvas de hinchamiento con barras de error pequeñas y por lo tanto materiales con estructura similar.

La gran mayoría de los hidrogeles presentaron buena morfología tal como se observa en las tablas 10 y 11, solo los sintetizados en el reactor grande se fracturan durante el hinchamiento y los sintetizados a velocidades bajas y agitador pequeño resultan deformes. Con tal de producir hidrogeles con buena morfología y asegurar una buena distribución de la AAM y BisAAM en la solución Es recomendable utilizar los siguientes parámetros de mezclado:

$$0,34 < \frac{L}{D} < 0,55$$

$$0,391 < \frac{L}{h} < 0,537$$

$$v = 1189 \text{ rpm}$$

Es muy importante señalar que para condiciones como las de este trabajo no hay referencia en la literatura, pero la propuesta realizada se asemeja mucho a la expuesta en la bibliografía de análisis de mezclado. Para el diseño de esta clase de reactores, estas se deben aplicar como un conjunto para lograr obtener los hidrogeles que no se fracturan ni son deformes.

4.3 Deshinchamientos

Los hidrogeles sintetizados con las condiciones 1189-0,625-1,83a, 1189-1-1,83a, y 627-1-1,83b (1:30) fueron seleccionados para el deshinchamiento, por tener buena morfología y sin fractura. Además estos se sintetizaron con las condiciones de mezclado óptimas propuestas en este trabajo.

Para un mismo hidrogel cada sección (tope, medio, y fondo) fue colocada por separado sobre celulosa, la que a su vez fue colocada sobre la boca de un beaker. El área del disco en contacto con la celulosa libera la mayor porción de agua en menor tiempo que el área en contacto con el aire, esto porque el peso del mismo hidrogel hinchado ejerce presión entre la celulosa y la cara en contacto con esta, también porque la humedad del aire hace que la transferencia desde el hidrogel hasta éste sea lenta. Mientras sea mayor la humedad, más lenta será la liberación de agua desde el hidrogel hacia el aire.

Se puede observar en las curvas (gráficos 12, 13 y 14) que el deshinchamiento es un proceso distinto al hinchamiento, las curvas de la cinética indican que el deshinchamiento es más lento que el hinchamiento.

A pesar de las diferencias, se puede observar que al igual que el hinchamiento las secciones de tope se hinchan con la menor velocidad, igualmente son las que se deshinchán con la menor velocidad debido al mayor grado de entrecruzamiento. En los gráficos 12 y 14 se observa este comportamiento, donde la curva de la sección tope está por encima. Es decir, las causas que influyen en la velocidad de hinchamiento, también influyen en la velocidad de deshinchamiento.

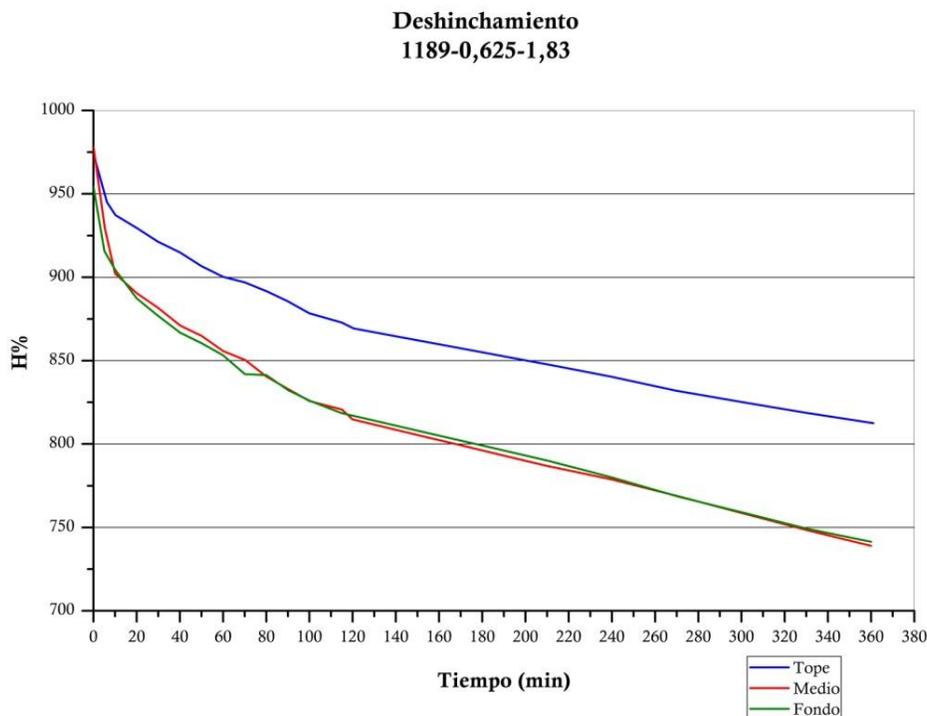


Gráfico 12: Deshinchamiento para 1189-0,625-1,83

En el gráfico 12 y el gráfico 14 se observa que algunas curvas no llegan al mismo punto al deshincharse pero es importante mencionar que estos hidrogeles se pueden deshinchar hasta quedar completamente secos, solo que después de varios días, por lo tanto todos, en algún momento, llegan al mismo equilibrio (totalmente secos) pero con distinta velocidad de deshinchamiento.

**Deshinchamiento
627-1-1,83 (1:30)**

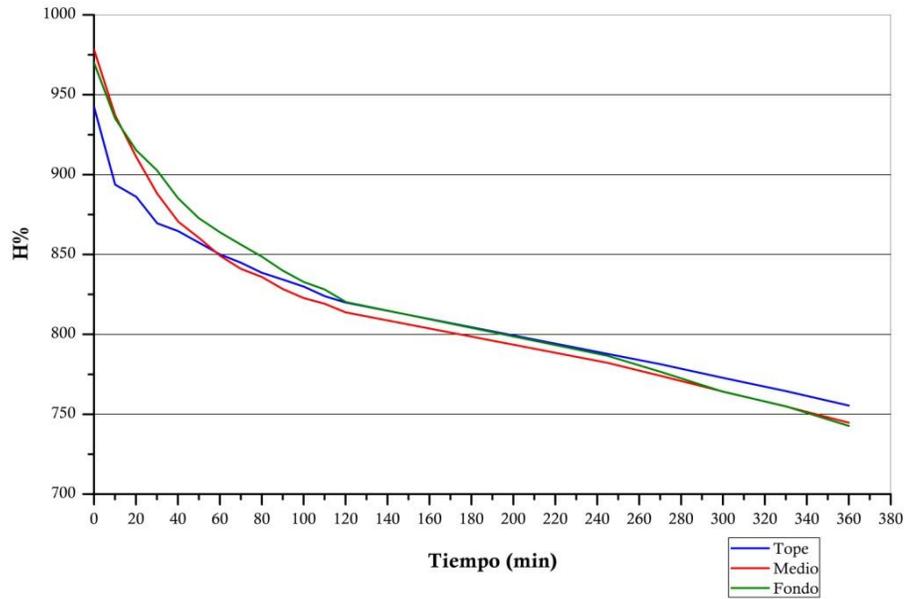


Gráfico 13: Deshinchamiento para 627-1-1,83 (1:30)

**Deshinchamiento
1189-1-1,83**

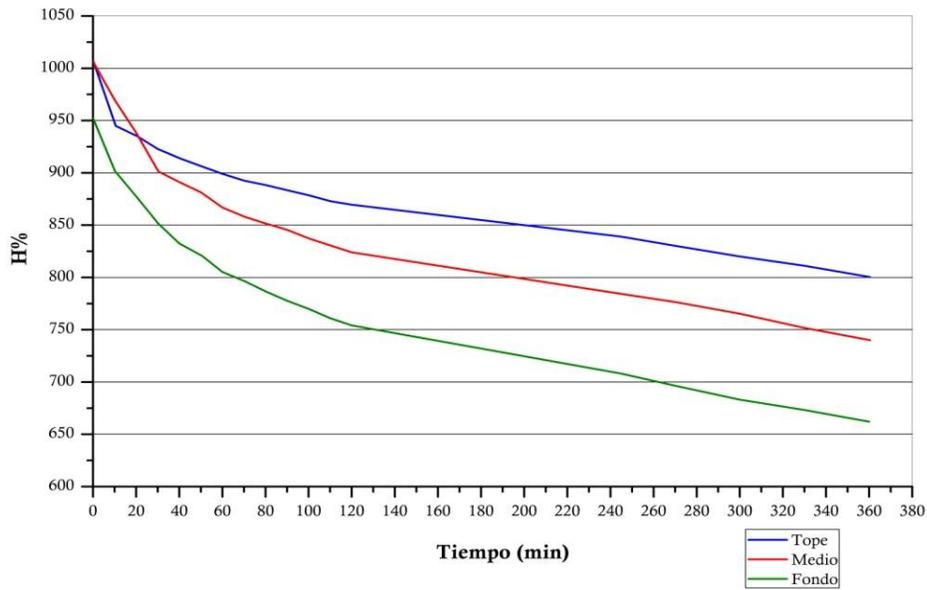


Gráfico 14: Deshinchamiento para 1189-1-1,83

4.4 Modelo Matemático que describe la Cinética de Hinchamiento de los Hidrogeles

4.4.1 Modelo del Exponente de Hinchamiento

Para comenzar se reportan los cálculos realizados con el modelo del Exponente de Hinchamiento (n). Todos los valores de “ n ” obtenidos en los cálculos resultaron mayores a 0,5 (Tabla Apéndice 2) incluso algunos superan el valor $n=1$, exceptuando el hidrogel sintetizado con la condición 1189-1-1,83 (1:30) que obtuvo valores de 0,59 y 0,41. Siguiendo con la teoría que establece que $0,45 < n < 0,5$ es comportamiento Fickiano, se podría decir que estos hidrogeles tienen un mecanismo de difusión no Fickiano. Sin embargo, en las gráficas siguientes muestran que el ajuste de hinchamiento para dos de las muestras analizadas, sintetizadas con las condiciones mostradas en el título del gráfico, no es perfecto.

Si se sigue las indicaciones teóricas se diría que estos hidrogeles tienen un mecanismo de difusión no Fickiano, pero como puede verse en los gráficos, los valores de R^2 no son muy buenos, los datos experimentales no se ajustan completamente a la mejor recta. Lo que sucede es que este modelo es muy simple para la complejidad del mecanismo real de hinchamiento de los hidrogeles. El modelo del exponente de hinchamiento solo permite obtener una vaga aproximación de la cinética de hinchamiento de estos hidrogeles de poliacrilamida, pero además los resultados numéricos que se obtienen no son concluyentes para decir si poseen o no un mecanismo de difusión del tipo Fickiano. Por lo cual se prueban otros modelos.

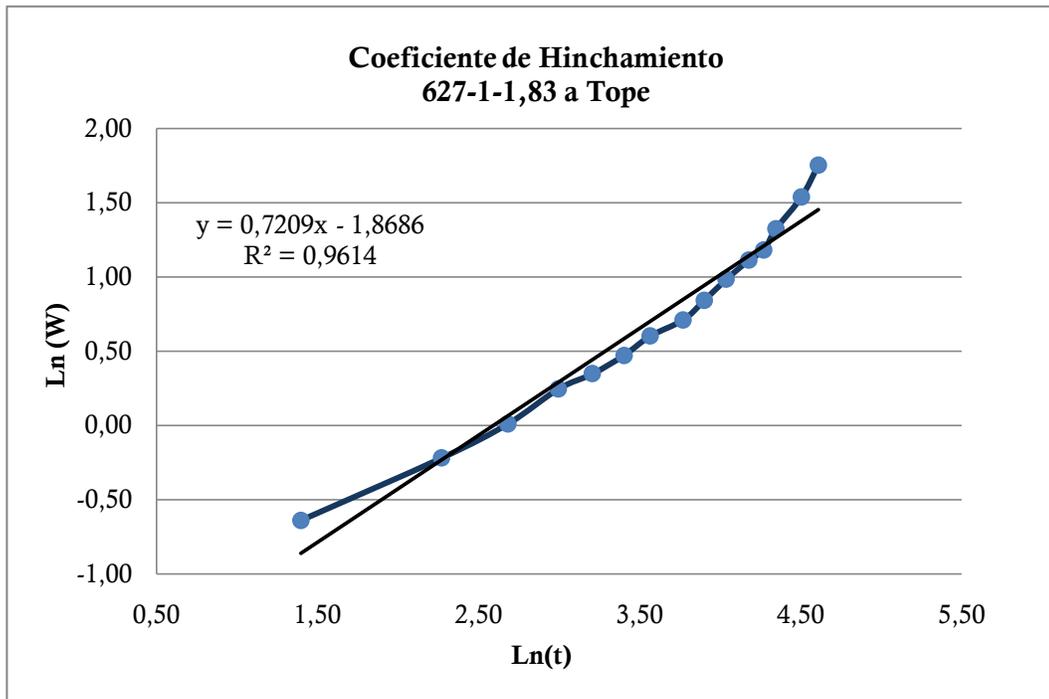


Gráfico 15: Exponente de Absorción “n” para 627-1-1,83a Tope

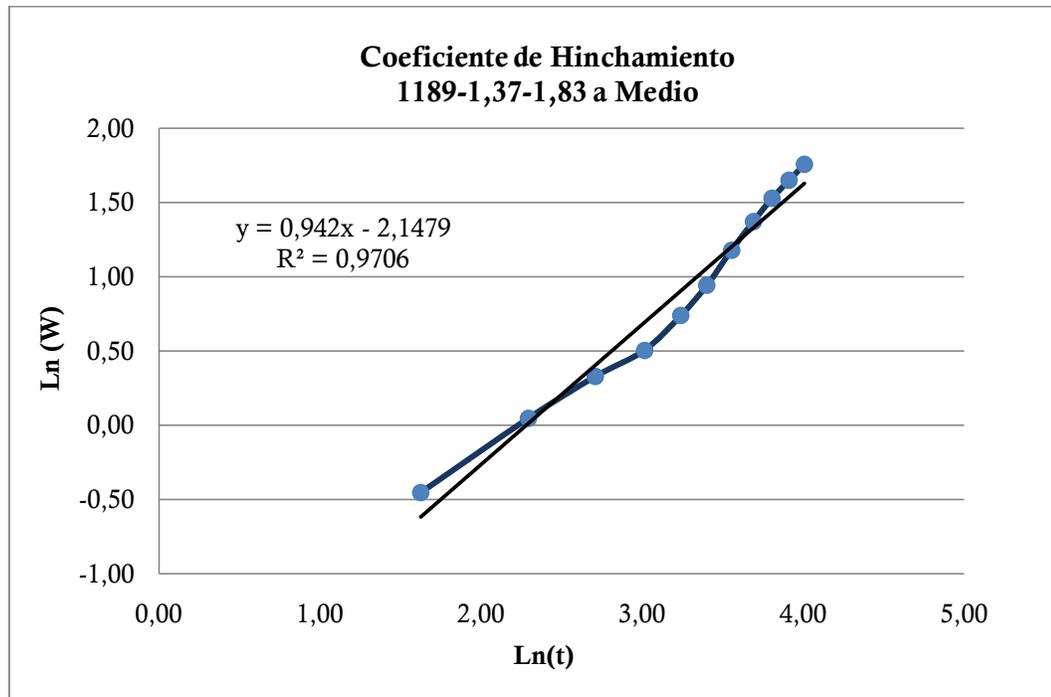


Gráfico 16: Exponente de Absorción “n” para 1189-1,37-1,83a Medio

4.4.2 Modelo de Schott

La constante K permite medir la velocidad de absorción de agua por parte del hidrogel, lo que indirectamente es la velocidad de deformación del material, a mayor K la velocidad de hinchamiento es mayor.

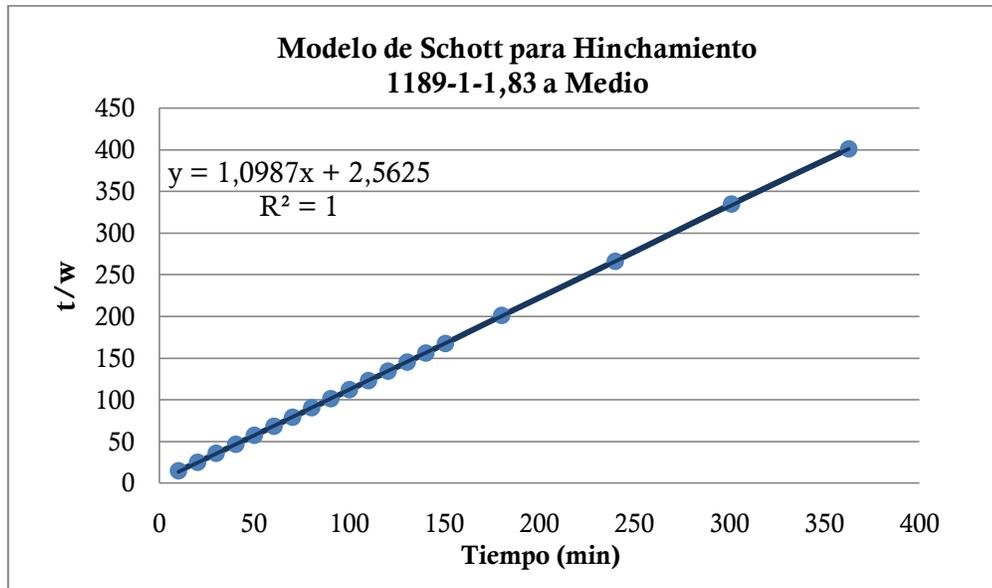


Gráfico 17: Modelo de Schott para 1189-1-1,83

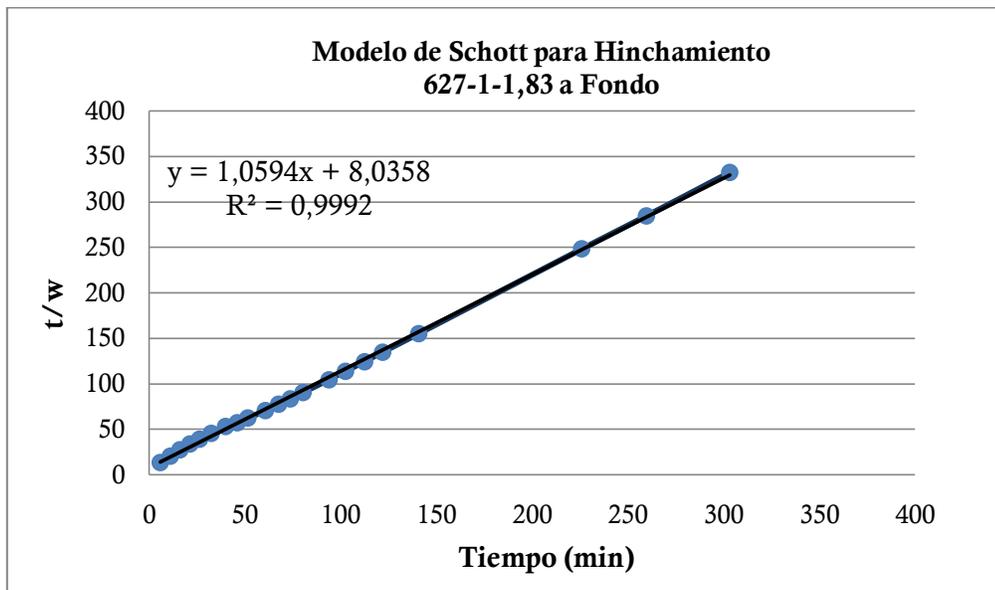


Gráfico 18: Modelo de Schott para 627-1-1,83

Por como se observa en los gráficos, este modelo matemático es adecuado para ajustar los datos experimentales de hinchamiento, ya que los valores del coeficiente de correlación R^2 son prácticamente igual a 1 y la mayoría de los puntos pasan por la mejor recta. Esto permitió calcular el valor de K para cada muestra. A continuación la tabla 14 muestra los resultados.

Condiciones	Sección	K (seg)	+/- K (seg)	R^2	+/- R^2
627-0,625-1,83	Tope	0,28	0,22	0,99935	0,00055
	Medio	0,08	0	0,99925	0,00025
	Fondo	0,22	0,05	0,9996	1E-04
1189-0,625-1,83	Tope	0,085	0,005	0,9991	1E-04
	Medio	0,18	0	0,99975	5E-05
	Fondo	0,19	0,02	0,99975	5E-05
1189-0,625-1,83 (1:30)	Tope	0,065	0,015	0,99855	5E-05
	Medio	0,1	0,02	0,99955	0,00015
	Fondo	0,1	0,02	0,99885	5E-05
335-1-1,83	Tope	0,095	0,025	0,99885	5E-05
	Medio	0,155	0,045	0,99965	0,00015
	Fondo	0,185	0,025	0,99975	5E-05
627-1-1,83	Tope	0,07	0,01	0,9989	0,0004
	Medio	0,105	0,005	0,99965	0,00015
	Fondo	0,165	0,015	0,99945	0,00025
627-1-1,83 (1:30)	Tope	0,11	0,01	0,9991	0,0006
	Medio	0,17	0	0,9995	0,0004
	Fondo	0,25	0	0,9995	0,0002
1189-1-1,83	Tope	0,375	0,075	0,9998	1E-04
	Medio	0,495	0,015	1	0
	Fondo	0,6	0,04	0,9999	0

Tabla 14: Constante de Velocidad K del Modelo de Schott

Condiciones	Sección	K (seg)	+/- K (seg)	R ²	+/- R ²
1189-1-1,83 (1:30)	Tope	0,105	0,035	0,99915	0,00055
	Medio	0,18	0,05	0,9996	0,0002
	Fondo	0,105	0,005	0,99845	0,00035
166-1,37-1,83	Tope	0,08	0	0,9991	0
	Medio	0,12	0,01	0,99945	0,00025
	Fondo	0,215	0,075	0,99945	0,00025
335-1,37-1,83	Tope	0,11	0,03	0,99885	0,00055
	Medio	0,165	0,025	0,99975	5E-05
	Fondo	0,29	0,12	0,9996	0,0003
627-1,37-1,83	Tope	0,06	0	0,9992	0
	Medio	0,155	0,005	0,99975	5E-05
	Fondo	0,255	0,045	0,9997	0
627-1,37-1,83 (1:30)	Tope	0,055	0,005	0,99845	0,00045
	Medio	0,09	0,01	0,9994	0,0001
	Fondo	0,17	0	0,9992	1E-04
1189-1,37- 1,83	Tope	0,125	0,025	0,9997	0
	Medio	0,15	0,04	0,9997	0
	Fondo	0,16	0,08	0,99935	0,00025
1189-1,37- 1,83 (1:30)	Tope	0,16	0,07	0,9992	0,0007
	Medio	0,29	0,14	0,9997	0,0003
	Fondo	0,305	0,135	0,99965	0,00025
1189-0,625- 2,5 (1:30)	Tope	0,075	0,025	0,9984	0,0007
	Medio	0,08	0,01	0,9988	0,0005
	Fondo	0,085	0,015	0,9988	0,0005
335-1-2,5	Tope	0,095	0,015	0,9989	0,0005
	Medio	0,09	0,01	0,9992	1E-04
	Fondo	0,085	0,015	0,9987	0
1189-1-2,5 (1:30)	Tope	0,065	0,005	0,99775	0,00055
	Medio	0,095	0,005	0,99905	0,00035
	Fondo	0,095	0,005	0,9983	0,0006

Tabla 14 cont.: Constante de Velocidad K del Modelo de Schott

En general la sección tope de los hidrogeles tienen las menores velocidades de absorción de agua mientras las secciones de fondo tienen las mayores velocidades (tabla 14). Esto se puede visualizar en los gráficos experimentales 8, 9, 10 y 11 de hinchamiento en donde las curvas de tope se encuentran por debajo y las curvas de la sección de fondo por encima. Lo cual se cumple en todas las muestras exceptuando las obtenidas con las condiciones 627-0,625-1,83 y 335-1-2,5. Como se explicó anteriormente la velocidad de hinchamiento es una medida indirecta de la velocidad de movimiento de las cadenas y deformación del material lo cual es dependencia del grado de entrecruzamiento. Esto significa que la sección tope tiene mayor grado de entrecruzamiento y la sección de fondo el menor.

Los hidrogeles sintetizados en el reactor grande presentaron las menores velocidades de hinchamiento de todas las muestras debido a la presencia de imperfecciones en la estructura, ya que estas producen regiones elásticamente inactivas en el polímero, las cuales, como fue observado, conducen a la fractura. Las mayores velocidades de hinchamiento se obtuvieron en los hidrogeles sintetizados con la condición 1189-1-1,83 los cuales presentaron mejores propiedades mecánicas.

A continuación se procede a discutir la influencia de la agitación sobre la velocidad de hinchamiento del hidrogel obtenido. La agitación por solo un minuto y medio (1:30) produce diferencias en la velocidad de hinchamiento con respecto a la agitación completa, sin embargo no hay una tendencia general para relacionar esta variable de agitación con las velocidades de hinchamiento. Por ejemplo, cuando se agita a 1189-0,625-1,83 (1:30) la velocidad de hinchamiento (K) es más baja que con agitación completa ($K_{1:30} < K_{completa}$). En cambio, al agitar con 627-1-1,83(1:30) $K_{1:30} > K_{completa}$. Para el resto de las condiciones la comparación se observa en la tabla 15.

Condición de Síntesis	K1:30 vs KCompleta
1189-0,625-1,83	menor
627-1-1,83	mayor
1189-1-1,83	menor
627-1,37-1,83	menor
1189-1,37-1,83	mayor

Tabla 15: Efecto de agitar por un minuto y medio en la constante cinética de hinchamiento “K”

El efecto de aumentar la velocidad de agitación durante la síntesis (sin comparar con un minuto y medio de agitación) produce cambios en la velocidad de hinchamiento del hidrogel. En la siguiente tabla se observa que al aumentar la velocidad de agitación los valores de velocidades de hinchamiento pudieran acercarse a una tendencia, por ejemplo el valor de K obtenido al agitar a $v=335$ rpm durante la síntesis siempre es mayor al valor de K obtenido al agitar a $v=627$ rpm para $L=1$ cm, pero esto no es independiente de la longitud del agitador porque al comparar $v=335$ rpm para $L=1$ cm con $v=627$ rpm para $L=1,37$ no se mantiene la relación de $K_{335} > K_{627}$. No hay una tendencia general del efecto de cambiar la velocidad de agitación durante la síntesis del hidrogel sobre su velocidad de hinchamiento.

La influencia de cambiar la longitud del agitador en el reactor pequeño durante la síntesis sobre la constante de velocidad se muestra en la tabla 17. Por ejemplo K para $L=0,625$ es mayor que K para $L=1$ cm. Ambas para velocidad de 627 rpm. Pero para velocidad de 1189 rpm es menor. No hay una tendencia general del

efecto de cambiar la longitud del agitador durante la síntesis sobre la velocidad de hinchamiento del hidrogel.

L (cm)	K v(rpm)
0,625	K627<K1189
1	K335>K627
	K627<K1189
1,37	K166<K335
	K335>K627
	K627>K1189

Tabla 16: Efecto de aumentar la velocidad de agitación durante la síntesis en la constante cinética de Hinchamiento “K”

v (rpm)	K 0,625 cm vs K 1 cm	K 1 cm vs K 1,37 cm	K 1,37 cm vs K 0,625 cm
335	-	menor	mayor
627	mayor	menor	mayor
1189	menor	mayor	menor

Tabla 17: Efecto de cambiar la longitud del agitador durante la síntesis en la constante cinética de Hinchamiento “K”

4.4.3 Modelo Basado en la Ley de Fick

El modelo basado en la ley de Fick es más específico y permite describir todo el proceso de hinchamiento con mayor detalle, así por ejemplo se puede representar gráficamente la evolución del radio en función del tiempo o la variación de la difusividad en función de la concentración a medida que ingresa el agua en el polímero (Gráficos 19, 20 y 21)

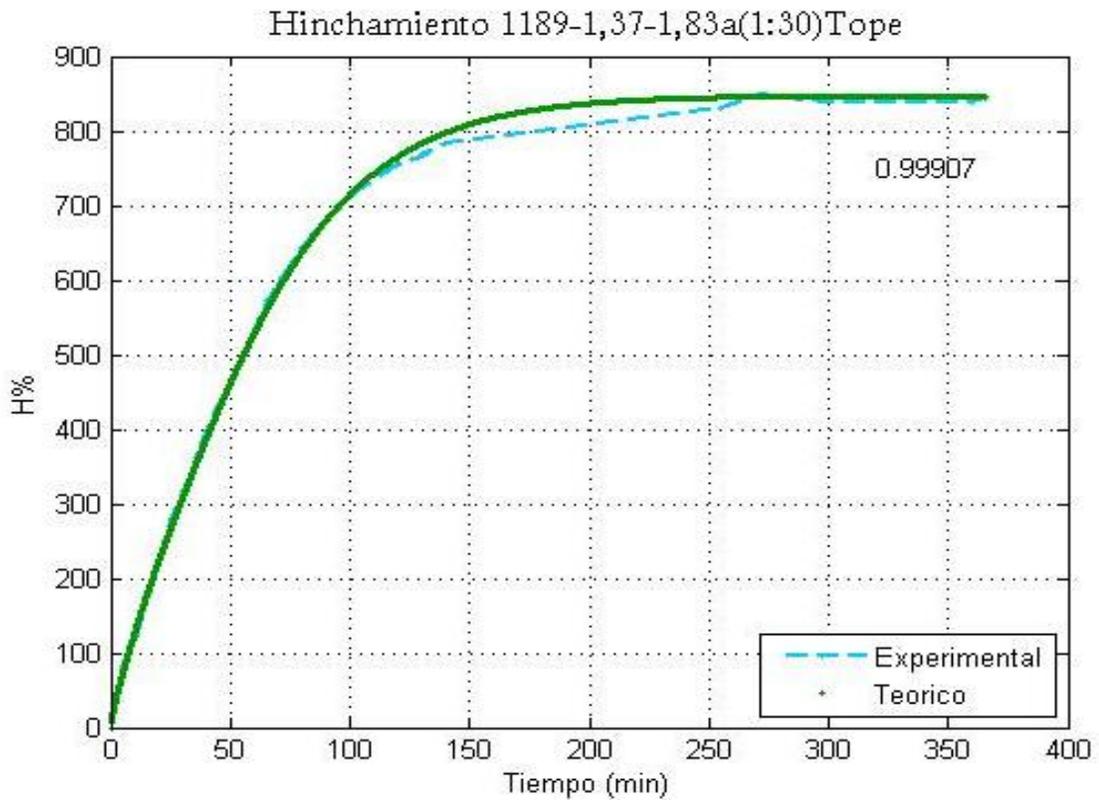


Gráfico 19: Modelado para el Hinchamiento 1189-1,37-1,83a (1:30)

El proceso de cálculo consistió en iterar los valores C_{eq} y Deq dentro del programa realizado en Matlab, el indicador de que los valores asumidos eran correctos fueron la forma de la curva visualizada, de forma que pasara por la mayoría de los puntos experimentales, y el valor de R^2 .

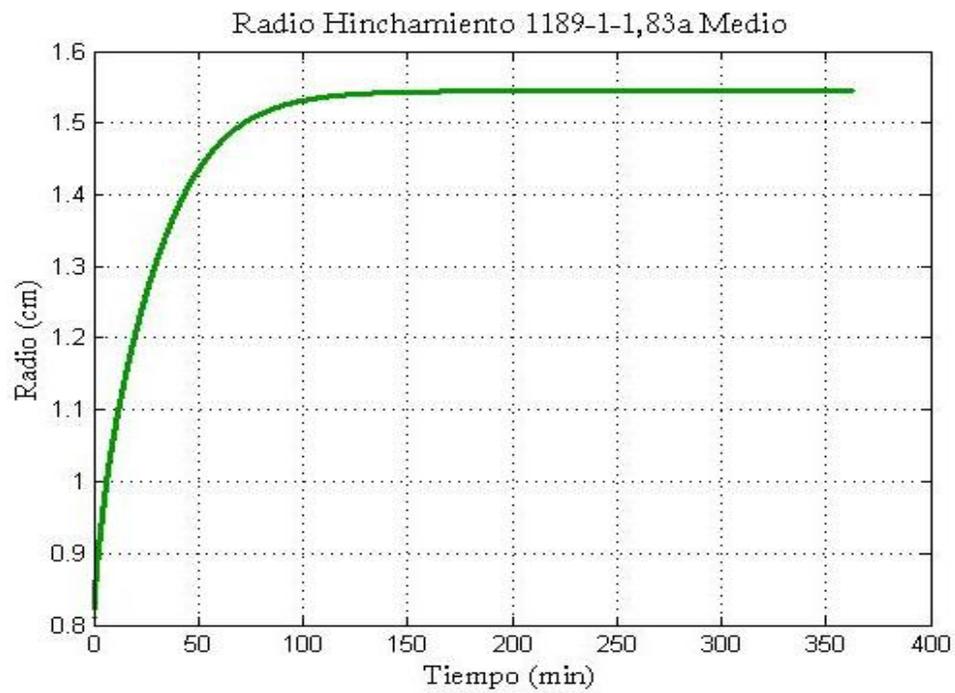


Gráfico 20: Evolución del Radio durante el Hinchamiento 1189-1-1,83a

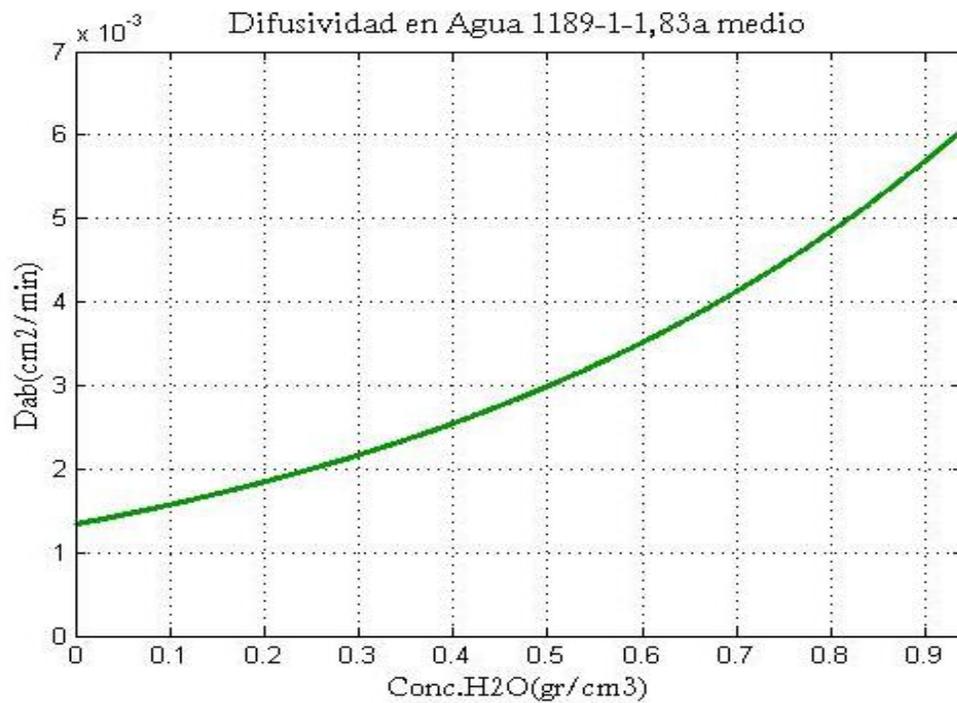


Gráfico 21: Difusividad del agua en Poliacrilamida 1189-1-1,83a

Los valores de β y Deq permiten modificar la forma, mientras tanto Ceq permite modificar la altura de la curva. También β debe mantenerse constante para así poder comparar los resultados numéricos entre diferentes muestras (se tomó $\beta = 1,5$).

Se observó que para valores de R^2 iguales o mayores a 0,99 la forma de la curva se ajustaba mejor a los datos experimentales. En algunos casos, la forma de la curva que produce el modelo no permitió ajustar los datos experimentales y en ellos los valores obtenidos rondaban en 0,88 y 0,98 (Apéndice 1).

Así como el gráfico 19 de modelado, a continuación se presentan los gráficos 22 y 23 para otras dos muestras. En estos se encuentran representados el modelo teórico y los datos experimentales para hidrogeles sintetizados con condiciones de mezclado diferentes.

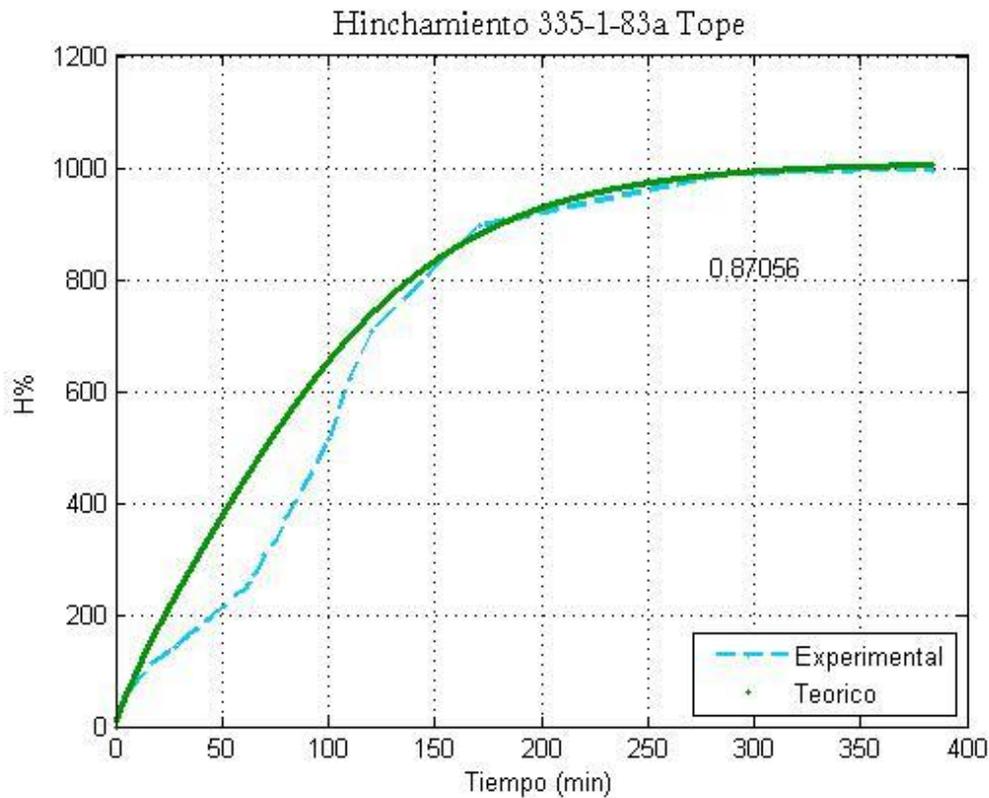


Gráfico 22: Modelado para el Hinchamiento 335-1-1,83a

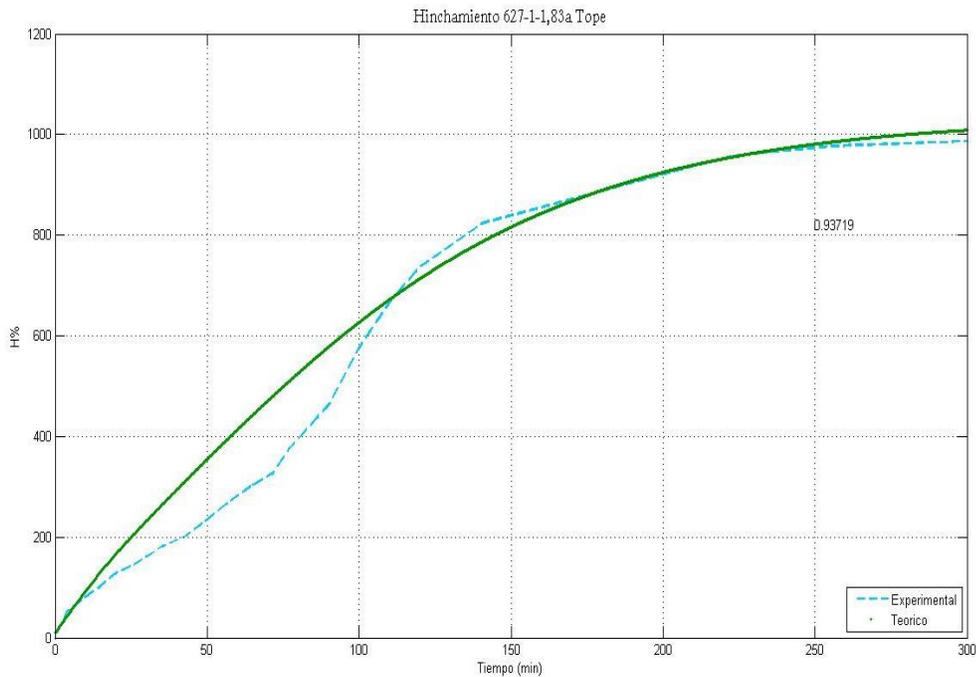


Gráfico 23: Modelado para el Hinchamiento 627-1-1,83a

En esta representación se puede observar una ligera desviación con respecto a los datos experimentales y los valores de R^2 son 0,88 y 0,96 respectivamente. La curva experimental posee una forma sigmoideal, esto es que al inicio el agua difunde lentamente y después de cierto momento aumenta su velocidad de ingreso dentro del polímero, lo que indica una etapa inicial con un mecanismo de difusión diferente al de la etapa final. Al igual que en estos gráficos, se observó esta desviación del modelo con respecto a los datos experimentales al principio del proceso para otras muestras.

Debido a lo explicado en el párrafo anterior, este modelo es capaz de describir el proceso de hinchamiento solo después de la etapa inicial del proceso. Sin embargo, se pueden realizar mejoras para adaptarlo con mayor exactitud a estos datos experimentales, como por ejemplo modificar el modelo de difusividad (Ec.8) y/o estudiar la posibilidad de cambiar las condiciones de fronteras establecidas para resolver la ecuación.

4.5 Microscopia Electrónica de Barrido

Las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico permiten observar morfología en la superficie de la poliacrilamida y los poros formados dentro del polímero. Pero antes de discutir lo observado, según Tamagawa y col. (2000) primero es necesario definir que son los poros. El cuerpo del gel de acrilamida consiste de gel y espacios vacíos. Los espacios entre las cadenas a nivel molecular son una clase de espacios vacíos llamados microporos. Por el contrario los poros creados durante la evaporación del agua son otra clase llamados macroporos y su tamaño es mayor comparado con los microporos como se muestra en la figura 27b.

La formación de los macroporos se produce durante la síntesis, cuando el agua que era el medio de reacción, se almacena en forma de gotas en la matriz del polímero recién gelificado, en ese mismo instante debido al aumento de temperatura, el agua se evapora expandiéndose y moviéndose hacia afuera formando canales hasta salir del polímero. La micrografía de la figura 28 muestra el corte transversal de una sección realizado en una pastilla de hidrogel, y se observa un macroporo con una forma casi cónica, evidencia de la salida de agua al momento de evaporarse.

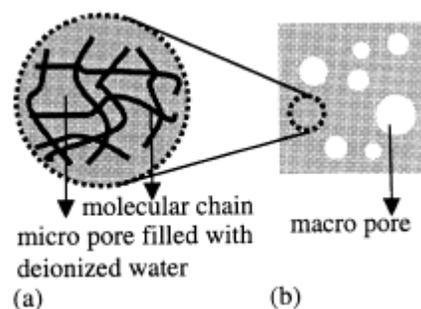


Figura 28: Definición de Poro: a) Gel de acrilamida con microporos; y b) Gel de acrilamida con micro y macroporos (Tamagawa H., Popovic S., Taya M., 2000)

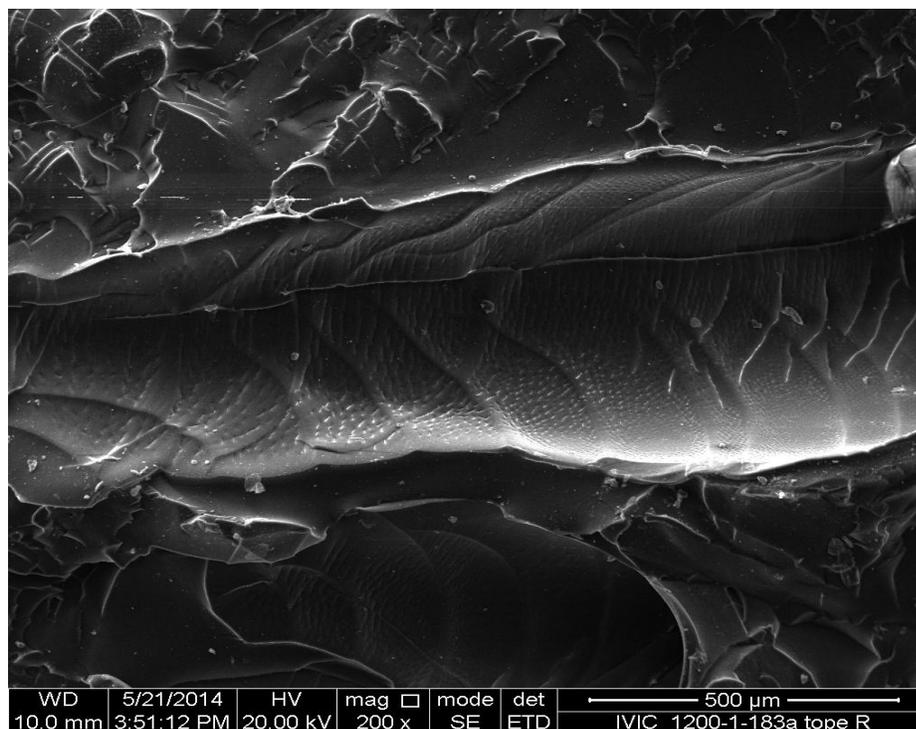


Figura 29: Vista de la sección longitudinal del poro en la PAAm (1189-1-1,83a Tope)

Para el análisis se realizaron observaciones de secciones con cortes transversales y longitudinales de la mayoría de los hidrogeles sintetizados con diferentes condiciones. La mayoría de los poros tienen una forma irregular y no están distribuidos uniformemente. Están compuestos de canales largos ubicados de forma aleatoria; en diferentes direcciones dentro del polímero. De acuerdo a Tamagawa y colaboradores (2000) se producen poros deformes debido a que se forman incluso después de la terminación de la reacción, los cuales crecen en la dirección donde el cuerpo del gel posee la estructura más débil, lo que ellos llaman las regiones menos polimerizadas.

Si se le da un rápido vistazo a las micrografías se puede ver que todos los macroporos tienen forma irregular, y con una observación más exhaustiva se nota que la diferencia en los tamaños es pequeña. Debido a la forma irregular de los poros, se tomaron medidas al azar como una referencia de su tamaño, en las siguientes imágenes se muestran algunas de las medidas tomadas.

Figura 30: MEB para las tres secciones de un hidrogel de PAAm 1189-1-1,83a (1:30) a y b Tope, c) Medio, d) Fondo

Figura 31: MEB para las tres secciones de un hidrogel de PAAm 1189-1-1,83 a) Tope, b) Medio, c) Fondo

Figura 32: MEB para las tres secciones de un Hidrogel de PAAm
166-1-1, 83b a) Tope, b) Medio, c) Fondo

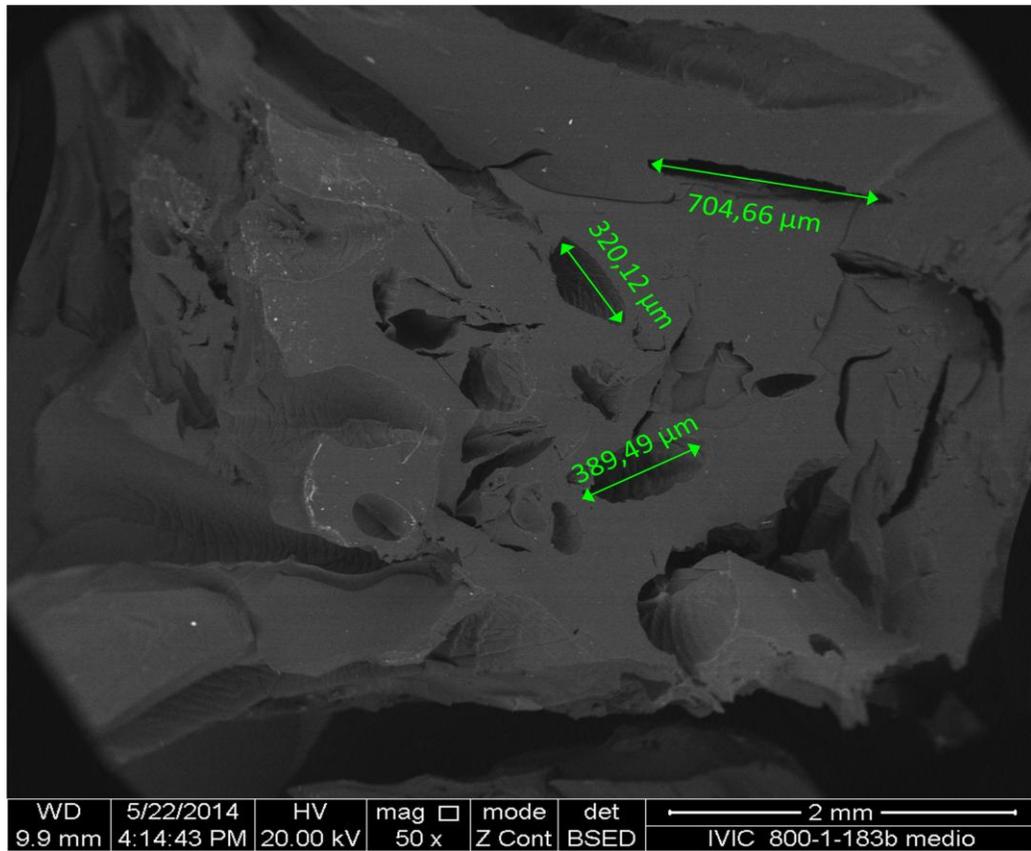


Figura 33: MEB para una sección de un Hidrogel de PAAm 627-1-1,83b Medio

En las muestras observadas el largo de los poros va desde 1300 a 3000 μm y la entrada a los canales tiene tamaños de 300 a 900 μm aproximadamente.

En los cálculos realizados con el modelo de schott (K) se pudo determinar que la velocidad de ingreso de agua en el polímero es distinta entre las tres secciones de un mismo hidrogel, y esta diferencia no se debe a la porosidad, ya que como se observó en las imágenes, la forma y tamaño de los poros no varía significativamente entre las muestras. Esto también se confirma gráficamente (gráficos 8-11), donde la mayoría de las curvas de hinchamiento de las secciones de hidrogeles llegaron aproximadamente a la misma concentración de agua en el equilibrio, lo que significa que el volumen de poros (o espacios disponibles) que retienen el agua es similar en todas las muestras.

La velocidad de absorción de agua es más bien debida a la velocidad con que las cadenas de polímero se mueven y a la velocidad con que el material se expande a medida que ingresa el agua. Esto comprueba que las diferencias en la cinética de hinchamiento entre secciones de un hidrogel, son debidas a diferencias en el grado de entrecruzamiento lo que es causa de la movilidad de las cadenas y que a su vez es consecuencia del tipo de micromezclado realizado durante la síntesis.

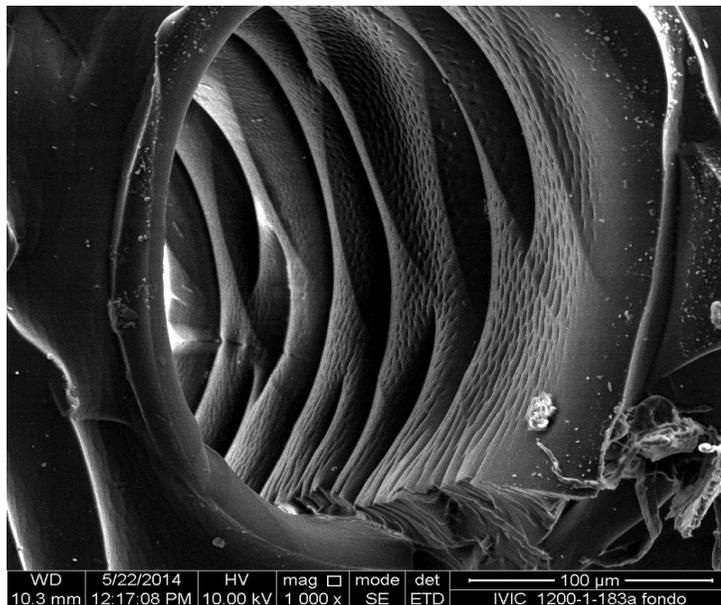


Figura 34: Poro y microfibras en hidrogel de Poliacrilamida (1200-1-1,83a)

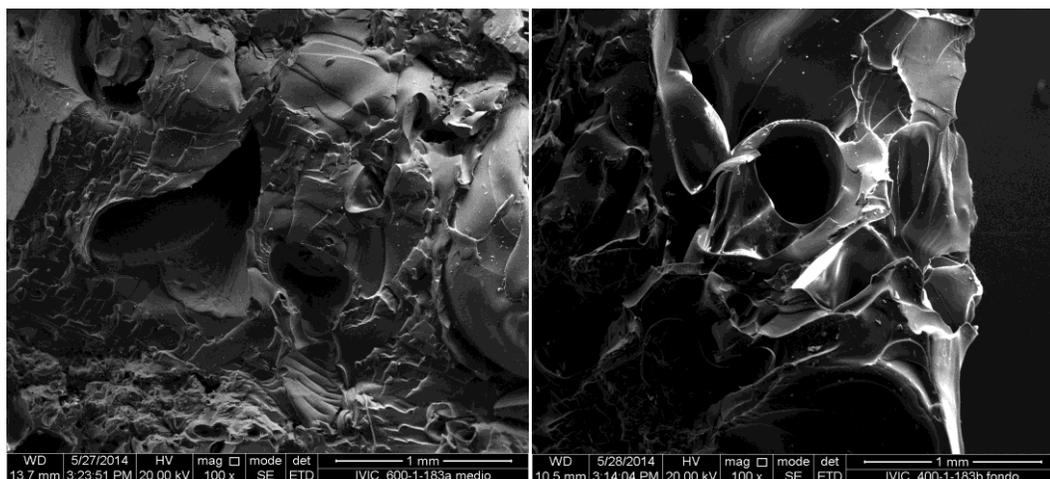


Figura 35: Hidrogeles de PAAm 335-1-1,83 (Izq) y 166-1-1,83 (der)

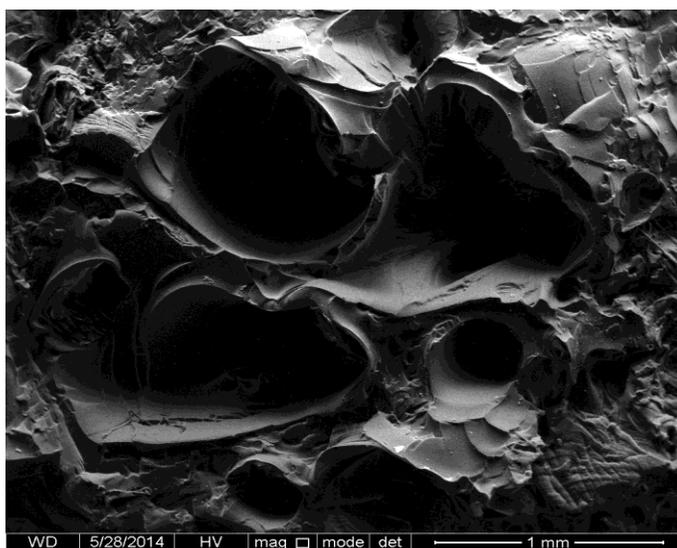


Figura 36: Hidrogel de PAAm 1189-1,37-1,83 (1:30)

Correlacionando la microestructura con el micromezclado se observa que al aumentar el régimen de flujo en el mezclado se nota una superficie mas lisa en el hidrogel obtenido, mientras que a menor régimen de flujo la superficie luce más rugosa y parecida a una goma. Las dos imágenes anteriores (figura 34) corresponden a hidrogeles sintetizados a números de Reynolds de 145 y 71,9 respectivamente, en las cuales, la estructura luce rugosa y con apariencia de una goma. La imagen 35 muestra un hidrogel sintetizado con un número de Reynolds mayor, su superficie luce bastante lisa y más densa.

CAPITULO V CONCLUSIONES

- ✓ Es importante asegurar la completa homogeneidad de los reactivos en la dirección axial de la solución en el reactor, pero sobre todo la homogeneidad de la N´N-MetilenBisacrilamida, para obtener un polímero homogéneo en su estructura química. La Condición de mezclado que produjo el polímero con estructura química más homogénea fue la que incluyó un agitador con longitud de 1 cm (L), un reactor con diámetro interno de 1,83 cm (D), velocidad de agitación de 1189 rpm (v).
- ✓ Aumentar la longitud del agitador (L) y la velocidad de agitación (v) implica aumentar el número de Reynolds que a su vez hace que el tiempo de gelificación y de terminación de la reacción aumente.
- ✓ Con número de Reynolds igual o mayor a 966,2, y potencia de agitación suministrada muy alta la reacción de polimerización no sucede.
- ✓ No es recomendable agitar durante un minuto y medio solamente, en cambio es recomendable mantener la solución en constante micromezclado hasta alcanzar el punto de gel.
- ✓ Durante la polimerización la distribución de temperatura en toda la mezcla no es homogénea, en el momento del punto de gel el centro es más caliente que otras regiones, dicha región corresponde al lugar donde aparece el cambio de coloración a opaco por la formación de los poros, sin embargo al alcanzar la máxima temperatura y luego al final del proceso todos las regiones se equilibran en una misma temperatura.
- ✓ La mayoría de las muestras alcanzaron un hinchamiento de equilibrio similar debido a su porosidad similar, y las secciones de una muestra

tuvieron velocidades de hinchamiento distintas debido a su diferente grado de entrecruzamiento lo cual fue una consecuencia del mezclado.

- ✓ El Deshinchamiento es un proceso más lento que el hinchamiento, sin embargo los parámetros que influyen en la velocidad de hinchamiento también influyen en la velocidad de deshinchamiento (grado de entrecruzamiento).
- ✓ Por su simplicidad, el modelo del exponente del hinchamiento solo permite dar una mínima aproximación de la velocidad de hinchamiento de estos hidrogeles. El modelo matemático que mejor describe la cinética de hinchamiento de estos hidrogeles es el modelo de Schott. El modelo basado en la ley de Fick describe bien el hinchamiento en la etapa final del proceso, con mejoras podrá ser capaz de describir todo el proceso.
- ✓ Para obtener hidrogeles con buena morfología y resistencia a la fractura es recomendable utilizar los siguientes parámetros dimensionales
 $0,34 < \frac{L}{D} < 0,55$ $0,391 < \frac{L}{h} < 0,537$ $v = 1189 \text{ rpm}$

CAPITULO VI

RECOMENDACIONES

- ✓ Para estudios posteriores se recomienda estudiar la influencia de la concentración de los reactivos en la mezcla sobre la temperatura de reacción, ya que esta temperatura influye en la formación de los poros y por ende en el hinchamiento de las muestras.
- ✓ También se recomienda el uso de volúmenes de reacción de mayor tamaño, con el fin de evaluar la difusión de AAm en agua, de laBisAAm en la mezcla AAm-Agua, y del iniciador en la mezcla AAm-BisAAm-Agua, utilizando alguna técnica de medición de concentración de los reactivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Abdurrahmanoglu S., Can V., Okay O. (2009). Design of High-Toughness Polyacrylamide Hydrogels by Hydrophobic Modification. *Polymer* , 50, 5449-5455.
- Bajpai A. K., Rajpoot M. (2001). Release and Diffusion of Sulfamethoxazole Through Acrylamide-Based Hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science* , 81, 1238-1247.
- Baselga J., Llorente M. A., Hernandez-Fuentes I., Pierola I. F. (1989a). Network Defects in Polyacrylamide Gels. *European Polymer Journal* , 25 (5), 471-475.
- Baselga J., Llorente M. A., Hernandez-Fuentes I., Pierola I. F. (1989b). Polyacrylamide Gels. Process of Network Formation. *European Polymer Journal* , 25 (5), 477-480.
- Baselga J., Llorente M., Nieto J., Hernandez-Fuentes I., Piérola I. (1988). Polyacrylamide Networks Sequence. Distribution of Crosslinker. *European Polymer Journal* , 24 (2), 161-165.
- Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. (1992). *Fenómenos de Transporte*. Barcelona, España: Reverté.
- Blank Z., Reimschuessel C. (1974). Structural Studies of Organic Gels by SEM. *Journal of Materials Science* , 9, 1815-1822.
- Brinker C. J., Scherer G. W. (1990). *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, USA: Academic Press, INC.
- Calviet D., Wong Joyce Y., Glasson S. (2004). Rheological Monitoring of Polyacrylamide Gelation: Importance of Cross-Link Density and Temperature. *Macromolecules* , 37, 7762-7771.
- Cohen Y., Ramon O., Kopelman I. J., Mizrahi S. (1992). Characterization of Inhomogeneous Polyacrylamide Hydrogels. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* , 30, 1055-1067.
- Colthup Norman, B. (1980). *Interpretation of Infrared Spectra* (2nd edition ed.). New York: American Chemical Society.

- Crank, J. (1979). *The Mathematic of Diffusion* (Segunda ed.). Oxford: Claredon Press.
- Curtis F. G., Patrick O. W. (1984). *Applied Numerical Analysis*. California: Addison-Wesley Publishing Company.
- Debandi M. V., Francois N. J., Daraio M. E. (2011). Evaluación de Distintas Membranas para Liberación In Vitro de Principios Anticelulíticos. *Avances en Ciencia e Ingeniería* , 2, 97-105.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University.
- Fogler, S. H. (2008). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas* (cuarta edición ed.). Naucalpan de Juarez, Mexico: Pearson Educación Mexico S. A.
- Fujita, H. (1961). Diffusion in Polymer-Diluent Systems. *Fortschr. Hochpolym.-Forsch* , 3, 1-47.
- Fuxman A., McAuely K., Schreiner J. (2003). Modeling of Free-Radical Crosslinking Copolymerization of Acrylamide and N,N'-Methylenebis(acrylamide) for Radiation Dosymetry. *Macromolecular Theory and Simulations* , 12, 647-662.
- Gelfi C., Righetti Giorgio P. (1981). Polymerization Kinetics of Polyacrylamide Gels II. Effect of Temperature. *Electrophoresis* , 2, 220-228.
- Gennaro, A. R. (2003). *Remington Farmacia: The Science and Practice of Pharmacy* (20 ed., Vol. 1). Philadelphia, USA: Médica Panamericana.
- Geoff, M. G. (1998). *Mezclado en la Industria Petrolera la Mecánica de Exito en la Ingeniería de Fluidos*. Los Teques: Pdvsa-Intevep.
- Hepworth S. J., Leach M. O., Doran S. J. (1999). Dynamics of Polymerization in Polyacrylamide Gel (PAG) dosimeters: (II) Modelling Oxygen Diffusion. *Physics in Medicine and Biology* , 44, 1875-1884.
- Hsu T., Cohen C. (1984). Observations on the Structure of Polyacrylamide gel from Electron Micrographs. *Polymer* , 25, 1419-1423.
- Hsu T., Ma Dong S., Cohen C. (1983). Effects of inhomogeneities in Polyacrylamide gels on Thermodynamic and Transport Properties. *polymer* , 24, 1273-1278.

International Programme on Chemical Safety y la Comisión Europea. (Abril de 2000). *Ficha Internacional de Seguridad Química Acrilamida*. Recuperado el 22 de Julio de 2013, de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0091.pdf>

International Programme on Chemical Safety y la Comisión Europea. (2003). *Ficha Internacional de Seguridad Química Persulfato de Amonio*. Recuperado el 22 de Julio de 2013, de <http://www.icv.csic.es/prevencion/Documentos/productos/persulfatoamonio0632.pdf>

Juang R., Chang Y., Sung H. Su J. (1984). Oven-Drying Method for Polyacrylamide Gel Slab Packed in Cellophane Sandwich. *Analytical Biochemistry*, 141, 348-350.

Karadag E., Saraydin D. (2002). Swelling Studies of Super Water Retainer Acrylamide/Crotonic acid Hydrogels Crosslinked by Trimethylolpropane Triacrylate and 1,4 - Butanediol Dimethacrylate. *Polymer Bulletin*, 48, 299-307.

Katime I., Katime O., Katime D. (2004). *Los Materiales Inteligentes de este Milenio: Los Hidrogeles Macromoleculares Sintensis, Propiedades y Aplicaciones*. Universidad del País Vasco Servicio editorial.

Lee R. E., Finch C. R., Wooledge J. D. (1957). Mixing of High Viscosity Newtonian and Non-Newtonian Fluids. *Industrial and Engineering Chemistry*, 49 (11), 1849-1854.

McCabe W. L., Smith J.C., Harriott P. (1991). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química* (Cuarta ed.). Madrid: Mc Graw Hill.

Missen R., Mims C., Saville B. (1999). *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. Toronto: John Wiley & Sons, Inc.

Mott, R. L. (2006). *Mecánica de Fluidos* (Sexta ed.). (J. E. Brito, Trad.) México: Pearson Educación.

Mukesh D., Joshi M. V., Durve D. V., Phalke K. N. (1997). Scale-Up Studies on Styrene-Butyl Methacrylate Copolymerization Reaction. *Organic Process Research & Development*, 1, 124-130.

Paul E., Atiemo-Obeng V. , Kresta S. (2004). *Handbook of Industrial Mixing Science and Practice*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience.

Peters A., Candau J. (1988). Kinetics of Swelling of Espherical and Cylindrical Gels. *Macromolecules* , 21 (7), 2278-2282.

Ramirez García A., Katime Issa A. (2005). Diseño de Reactores de Polimerización. *Revista Iberoamericana de Polímeros* , 6, 299.

Richards E. G., Temple C. J. (1971). Some Properties of Polyacrylamide Gels. *Nature Physical Science* , 230, 92-96.

Richardson J. F., Peacock D.G. (1994). *Coulson & Richardson`s Chemical Engineering Chemical & Biochemical Reactors & Process Control* (Third Edition ed., Vol. 3). Oxford, England: Butterworth-Heinemann.

Rojas de Gascué B., Ramirez M.,Aguilera R., García A.,Prin J. L., Lías J., Torres C., Katime I. (2007). Hydrogels Obtained from Acrylamide, Maleic Acid, Acrylic Acid and Octylmonoitaconate: Synthesis, Absorbent Capacity and pH variations in Copper Sulfate Solutions. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia* , 30 (1), 74-84.

Salomons G., Park Y., McAuley K.,Schreiner J. (2002). Temperature Increases Associated with Polimerization of irradiated PAG Dosimeters. *Physics in Medicine and Biology* , 47, 1435-1448.

Schott, H. (1992). Kinetics of Swelling of Polymers and Their Gels. *Journal of Pharmaceutical Sciences* , 81 (5), 467-470.

Siepmann J., Podual K., Sriwongjanya M., Peppas N. A., Bodmeier R. (1998 a). A New Model Describing the Swelling and Drug Release Kinetics From Hydroxypropyl Methylcellulose Tablets. *Journal of Pharmaceutical Sciences* , 88 (1), 65-72.

Sperling, L. H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science* (Fourth Edition ed.). New Yersey, USA.

Tamagawa H., Popovic S., Taya M. (2000). Pores Diffusion Characteristics of Porous Gels. *Polymer* , 41, 7201-7207.

Tanaka T., Fillmore D. (1979). Kinetics of Swelling of Gels. *The Journal of Chemical Physics* , 70 (3), 1214-1218.

Tanaka T., Hocker L., Benedek G. (1973). Spectrum of Light Scattered from a Viscoelastic Gel. *The Journal of Chemical Physics* , 59 (9), 5151-5159.

Tobita H., Hamielec A. E. (1989). Modeling of Network Formation in Free Radical Polymerization. *Macromolecules* , 22 (7), 3098-3105.

Walas, S. M. (1990). *Chemical Process Equipment Selection and Design*. Kansas: Butterworth-Heinemann series in chemical.

Zambrano, B. (2010). *Desarrollo de Nuevos Materiales Porosos Basados en Hidrogeles Híbridos como Potenciales Absorbentes de H₂S en Corrientes de Gas Natural*. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Caracas: Centro de Estudios Avanzados IVIC.

Zhang Simon X. , Ray W. Harmon . (1997). Modeling of Imperfect Mixing and its Effects on Polymer Properties. *AIChE Journal* , 43 (5), 1265.

Zhang X., Hu Z., Li Y. (1998). Rubber Elasticity of Polyacrylamide Gels in High Network Concentration. *Polymer* , 39 (13), 2783-2788.

APENDICES

Apéndice 1. Valores del Modelo Matemático basado en la ley de Fick

Condiciones	Sección	Deq (cm ² /min)	+/- Deq	Ceq (gr/cm ³)	+/- Ceq	R ²	+/- R ²
627-0,625-1,83	Tope	0,0024	6,0E-04	0,8840	5,4E-02	0,9661	2,7E-02
	Medio	0,0022	4,0E-04	0,9425	2,5E-03	0,9520	3,4E-02
	Fondo	0,0036	1,5E-03	0,9225	9,5E-03	0,9754	3,3E-03
1189-0,625-1,83	Tope	0,0022	3,0E-04	0,9290	1,9E-02	0,9237	3,3E-02
	Medio	0,0017	2,5E-04	0,9145	5,0E-04	0,9921	3,8E-04
	Fondo	0,0028	5,0E-05	0,9210	1,0E-03	0,9905	2,2E-03
1189-0,625-1,83 (1:30)	Tope	0,0012	5,0E-05	0,9385	7,5E-03	0,9293	1,0E-05
	Medio	0,0016	3,0E-04	0,9345	3,5E-03	0,9911	6,4E-03
	Fondo	0,0023	5,0E-05	0,9380	1,0E-02	0,9357	3,6E-03
335-1-1,83	Tope	0,0018	1,5E-04	0,9195	5,5E-03	0,8882	1,8E-02
	Medio	0,0017	2,5E-04	0,9185	1,5E-03	0,9849	5,9E-03
	Fondo	0,0020	5,0E-05	0,9110	1,1E-02	0,9882	6,3E-03
627-1-1,83	Tope	0,0015	5,0E-05	0,9335	1,9E-02	0,9526	1,5E-02
	Medio	0,0017	1,5E-04	0,9300	2,2E-02	0,9900	5,2E-03
	Fondo	0,0028	5,0E-05	0,9110	1,6E-02	0,9597	1,3E-03
627-1-1,83 (1:30)	Tope	0,0025	1,5E-04	0,9170	7,0E-03	0,9736	1,5E-02
	Medio	0,0028	4,5E-04	0,9200	3,0E-03	0,9899	7,1E-03
	Fondo	0,0033	1,0E-04	0,9170	1,3E-02	0,9904	1,9E-03
1189-1-1,83	Tope	0,0044	1,5E-04	0,9120	1,0E-02	0,9927	1,9E-03
	Medio	0,0056	4,0E-04	0,9250	7,0E-03	0,9897	6,6E-04
	Fondo	0,0052	3,5E-04	0,8965	1,2E-02	0,9934	2,4E-03

Condiciones	Sección	Deq (cm ² /min)	+/- Deq	Ceq (gr/cm ³)	+/- Ceq	R ²	+/- R ²
1189-1-1,83 (1:30)	Tope	0,0018	1,0E-04	0,9280	5,0E-03	0,9507	4,2E-02
	Medio	0,0024	0,0E+00	0,9350	9,0E-03	0,9686	3,4E-03
	Fondo	0,0023	1,0E-04	0,9235	8,5E-03	0,9369	1,0E-02
166-1,37-1,83	Tope	0,0025	1,5E-04	0,9240	1,6E-02	0,8827	2,0E-02
	Medio	0,0027	6,0E-04	0,9355	5,5E-03	0,9821	1,1E-02
	Fondo	0,0034	1,0E-04	0,9125	1,5E-02	0,9639	9,8E-03
335-1,37-1,83	Tope	0,0030	4,5E-04	0,9235	3,5E-03	0,9071	6,4E-02
	Medio	0,0027	1,0E-04	0,9395	2,5E-03	0,9937	5,9E-04
	Fondo	0,0032	2,0E-04	0,8955	1,6E-02	0,9676	2,6E-02
627-1,37-1,83	Tope	0,0017	1,0E-04	0,9215	1,4E-02	0,9600	2,7E-02
	Medio	0,0025	0,0E+00	0,9190	7,0E-03	0,9929	9,6E-04
	Fondo	0,0039	6,5E-04	0,9050	2,0E-02	0,9876	9,6E-04
627-1,37-1,83 (1:30)	Tope	0,0016	1,0E-04	0,9360	2,0E-03	0,9090	1,0E-02
	Medio	0,0018	5,0E-05	0,9455	6,5E-03	0,9660	7,5E-03
	Fondo	0,0027	1,0E-04	0,9235	5,5E-03	0,9354	2,1E-02
1189-1,37-1,83	Tope	0,0017	2,0E-04	0,9235	7,5E-03	0,9887	4,6E-03
	Medio	0,0025	1,3E-03	0,9285	1,5E-03	0,9803	3,2E-03
	Fondo	0,0027	1,4E-03	0,9295	5,5E-03	0,9465	1,4E-02
1189-1,37-1,83 (1:30)	Tope	0,0027	5,0E-04	0,9250	1,5E-02	0,9495	5,0E-02
	Medio	0,0031	5,5E-04	0,9505	5,0E-04	0,9575	1,1E-02
	Fondo	0,0036	9,5E-04	0,9220	1,2E-02	0,9655	3,0E-02

Apéndice 2. Valores del Modelo Matemático basado en el exponente de Hinchamiento

Condición	Prueba	Sección	n	K	R ²
1189-1-1,83 (1:30)	a	Tope	0,8094	0,095	0,9468
		Medio	0,9505	0,088	0,9695
		Fondo	1,0438	0,046	0,954
	b	Tope	0,589	0,358	0,9797
		Medio	0,4137	0,867	0,9448
		Fondo	0,7571	0,136	0,911
1189-1-1,83	a	Tope	0,9458	0,132	0,9964
		Medio	0,811	0,318	0,9883
		Fondo	0,8788	0,255	0,9872
	b	Tope	0,9147	0,182	0,9929
		Medio	0,8298	0,303	0,9733
		Fondo	0,777	0,406	0,9888
627-1-1,83 (1:30)	a	Tope	0,8366	0,121	0,9985
		Medio	0,8852	0,128	0,9985
		Fondo	1,1612	0,064	0,9881
	b	Tope	0,9988	0,067	0,9849
		Medio	0,9762	0,097	0,9883
		Fondo	1,2504	0,055	0,9989
627-1-1,83	a	Tope	0,7209	0,154	0,9614
		Medio	0,7536	0,171	0,982
		Fondo	0,8697	0,137	0,9513
	b	Tope	0,731	0,126	0,9826
		Medio	0,7999	0,136	0,9905
		Fondo	0,6715	0,290	0,9861

Condición	Prueba	Sección	n	K	R ²
335-1-1,83	a	Tope	0,7238	0,140	0,9555
		Medio	0,9347	0,127	0,9749
		Fondo	0,801	0,213	0,9798
	b	Tope	0,8023	0,134	0,9055
		Medio	0,7926	0,137	0,9647
		Fondo	0,7834	0,179	0,9689
1189-1,37-1,83 (1:30)	a	Tope	0,8044	0,200	0,9963
		Medio	0,8029	0,308	0,9931
		Fondo	0,9457	0,198	0,9977
	b	Tope	0,8762	0,084	0,93769
		Medio	0,8465	0,126	0,9619
		Fondo	0,8929	0,116	0,9731
1189-1,37-1,83	a	Tope	0,6576	0,227	0,9814
		Medio	0,992	0,117	0,9706
		Fondo	1,0131	0,103	0,9498
	b	Tope	0,7975	0,169	0,9586
		Medio	0,7965	0,137	0,9882
		Fondo	0,7797	0,122	0,9296
627-1,37-1,83	a	Tope	0,8307	0,086	0,9746
		Medio	0,8972	0,122	0,9752
		Fondo	0,9693	0,129	0,9855
	b	Tope	0,8196	0,085	0,9679
		Medio	0,8058	0,154	0,9701
		Fondo	0,894	0,138	0,9758

Apéndice 3. Evolución de Temperatura después del punto de gel para condiciones de mezclado durante la síntesis

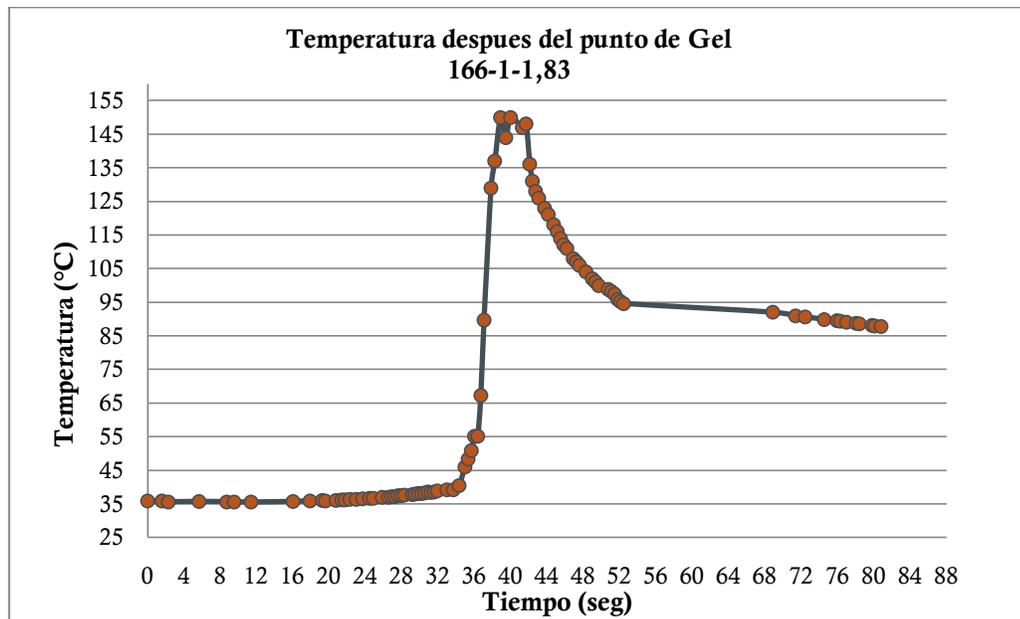


Gráfico 24: Progreso de la temperatura en los puntos más calientes después del punto gel 166-1-1,83

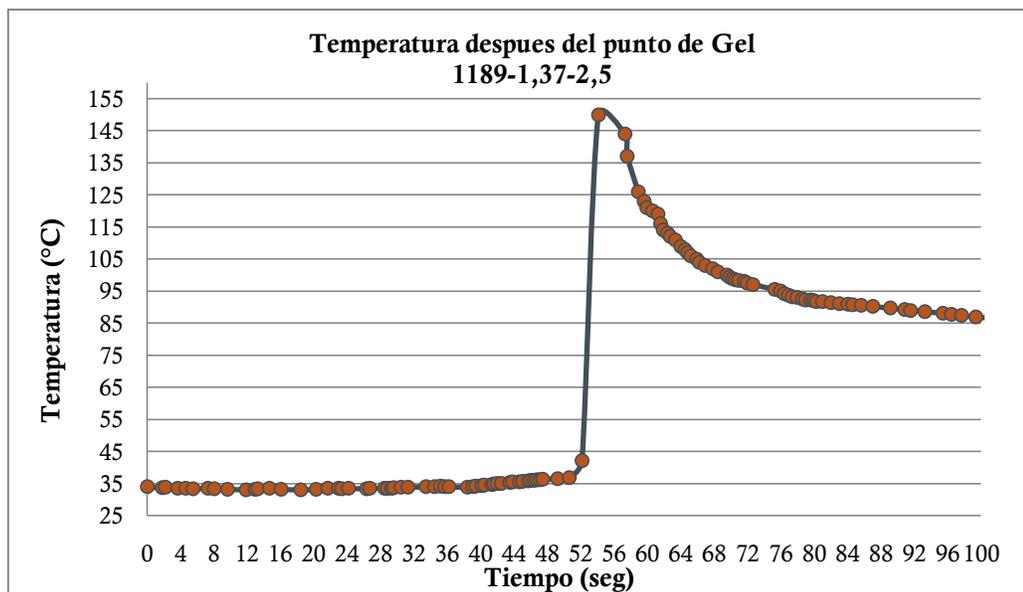


Gráfico 25: Progreso de la temperatura en los puntos más calientes después del punto gel 1189-1,37-2,5

Apéndice 4. Dimensiones y Pesos de las Muestras Analizadas por Medio de la Cinética de Hinchamiento

Condición	Sección	Diam (cm)	Alt (cm)	Peso Xer (gr)
627-0,625-1,83a	Tope	1,65	0,64	0,4517
	Medio	1,62	0,76	1,1585
	Fondo	1,66	0,87	1,0941
627-0,625-1,83b	Tope	1,61	0,79	1,0723
	Medio	1,6	0,73	1,1801
	Fondo	1,54	0,55	0,6638
1189-0,625-1,83a	Tope	1,66	0,8	1,3505
	Medio	1,645	0,42	0,6965
	Fondo	1,645	0,62	0,8685
1189-0,625-1,83b	Tope	1,69	0,62	0,8519
	Medio	1,7	0,52	0,8395
	Fondo	1,63	0,69	0,97
1189-0,625-1,83a (1:30)	Tope	1,645	0,43	0,7496
	Medio	1,67	0,6	0,983
	Fondo	1,645	0,64	1,1748

Condición	Sección	Diam (cm)	Alt (cm)	Peso Xer (gr)
1189-0,625-1,83b (1:30)	Tope	1,7	0,6	1,0827
	Medio	1,69	0,6	1,0186
	Fondo	1,59	0,56	0,7809
335-1-1,83a	Tope	1,68	0,66	0,9107
	Medio	1,67	0,52	0,6821
	Fondo	1,62	0,52	0,6346
335-1-1,83b	Tope	1,63	0,46	0,6048
	Medio	1,66	0,53	0,7576
	Fondo	1,68	0,5	0,7446
627-1-1,83a	Tope	1,76	0,575	0,809
	Medio	1,72	0,6	0,8904
	Fondo	1,62	0,61	0,7817
627-1-1,83b	Tope	1,625	0,76	1,0956
	Medio	1,6	0,6	0,8579
	Fondo	1,66	0,72	0,7558
627-1-1,83a (1:30)	Tope	1,72	0,72	1,0572
	Medio	1,72	0,645	1,0588
	Fondo	1,62	0,645	0,9455

Condición	Sección	Diam (cm)	Alt (cm)	Peso Xer (gr)
627-1-1,83b (1:30)	Tope	1,7	0,65	1,0592
	Medio	1,76	0,66	1,079
	Fondo	1,7	0,6	0,8282
1189-1-1,83a	Tope	1,66	0,82	1,1376
	Medio	1,62	0,765	1,1398
	Fondo	1,62	0,68	0,8773
1189-1-1,83b	Tope	1,7	0,66	0,9048
	Medio	1,7	0,69	1,066
	Fondo	1,7	0,74	0,8697
1189-1-1,83a (1:30)	Tope	1,7	0,6	0,9675
	Medio	1,7	0,59	1,0072
	Fondo	1,69	0,6	0,9078
1189-1-1,83b (1:30)	Tope	1,63	0,62	1,0433
	Medio	1,65	0,64	1,0363
	Fondo	1,6	0,6	0,8303
166-1,37-1,83a	Tope	1,62	0,81	1,1352
	Medio	1,64	0,8	1,1616
	Fondo	1,575	0,65	0,6831

Condición	Sección	Diam (cm)	Alt (cm)	Peso Xer (gr)
166-1,37-1,83b	Tope	1,67	0,75	0,9614
	Medio	1,6	0,72	0,9907
	Fondo	1,6	0,76	1,0137
335-1,37-1,83a	Tope	1,58	0,84	1,1365
	Medio	1,55	0,745	0,9929
	Fondo	1,52	0,77	0,7807
335-1,37-1,83b	Tope	1,6	0,66	0,8467
	Medio	1,52	0,645	0,8499
	Fondo	1,48	0,61	0,5328
627-1,37-1,83a	Tope	1,62	0,8	0,9946
	Medio	1,62	0,68	0,9502
	Fondo	1,63	0,765	1,0053
627-1,37-1,83b	Tope	1,61	0,835	1,1837
	Medio	1,63	0,74	0,9539
	Fondo	1,6	0,79	0,8435
627-1,37-1,83a (1:30)	Tope	1,645	0,62	1,0737
	Medio	1,6	0,55	0,9327
	Fondo	1,6	0,6	0,7913

Condición	Sección	Diam (cm)	Alt (cm)	Peso Xer (gr)
627-1,37-1,83b (1:30)	Tope	1,77	0,645	1,0612
	Medio	1,7	0,62	0,9945
	Fondo	1,69	0,525	0,7577
1189-1,37-1,83a	Tope	1,6	0,93	1,1037
	Medio	1,63	0,75	1,0396
	Fondo	1,6	0,64	0,7672
1189-1,37-1,83b	Tope	1,685	0,485	0,6618
	Medio	1,68	0,46	0,7331
	Fondo	1,63	0,53	0,7855
1189-1,37-1,83a (1:30)	Tope	1,7	0,69	1,1061
	Medio	1,645	0,6	1,0985
	Fondo	1,64	0,62	0,9905
1189-1,37-1,83b (1:30)	Tope	1,66	0,6	0,9859
	Medio	1,66	0,57	1,0178
	Fondo	1,67	0,61	0,7867
1189-0,625-2,5a (1:30)	Tope	2,285	0,56	1,4822
	Medio	2,27	0,59	1,3634
	Fondo	2,16	0,925	2,0068

Condición	Sección	Diam (cm)	Alt (cm)	Peso Xer (gr)
1189-0,625-2,5b (1:30)	Tope	2,27	0,58	0,1452
	Medio	2,19	0,62	1,6332
	Fondo	2,3	0,62	1,5881
335-1-2,5a	Tope	2,12	0,56	1,2864
	Medio			
	Fondo	2,12	0,79	1,7641
335-1-2,5b	Tope	2,2	0,6	1,4193
	Medio	2,2	0,6	1,5542
	Fondo	2,2	0,74	1,7511
1189-1-2,5a (1:30)	Tope			
	Medio	2,06	0,645	1,5825
	Fondo	2,06	0,56	1,1962
1189-1-2,5b (1:30)	Tope	2,175	0,62	1,6706
	Medio			
	Fondo	2,025	0,62	1,2572