

# EFFECTO DEL TIPO DE ÁCIDO UTILIZADO EN LA DISOLUCIÓN DE QUITOSAN SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE UN HIDROGEL MIXTO

A. González-Álvarez<sup>(a)</sup>, A. Martínez-Ruvalcaba<sup>(a)</sup>, G. Luna-Bárceñas<sup>(b)</sup>, J. C. Sánchez-Díaz<sup>(a)</sup>, P. Ortega-Gudiño<sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, MÉXICO, 44430.

<sup>(b)</sup>CINVESTAV-Unidad Querétaro, Querétaro, MÉXICO, 76230.

## INTRODUCCIÓN

El quitosán es un polisacárido que se obtiene a partir de la deacetilación del polímero natural, quitina; su estructura corresponde a una serie de copolímeros de  $\beta(1\rightarrow4)$  glucosamina y N-acetil-glucosamina, y pertenecen a la familia de los glicosaminoglicanos (ver figura 1). El quitosán es blanco, sin sustancias olorosas, insoluble en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos comunes; es soluble sin degradación en soluciones ácidas donde se muestra como una sal ácida y se comportan como un polielectrolito catiónico.

El quitosán tiene grupos aminos libres pero es insoluble en el agua, mientras que en una solución ácida es soluble debido a la protonación de su grupo amino. Modificaciones químicas de esos grupos han proporcionado materiales muy diversos que resultan aptos para una amplia gama de aplicaciones [1].

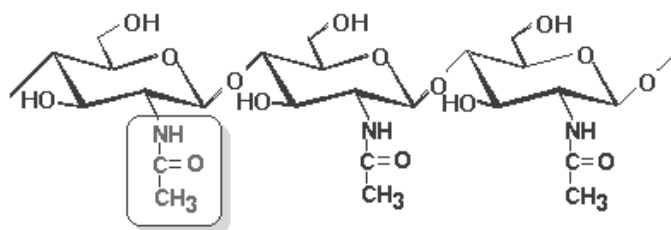


Figura 1- Estructura básica del quitosán.

La mayor parte de las soluciones concentradas de quitosán pueden convertirse en un gel elástico. El proceso de gelación es el resultado de la presencia de algunos enlaces débiles, como por ejemplo, fuerzas de dispersión, interacciones de dipolo y otras uniones de baja energía entre dos unidades monoméricas en cadenas poliméricas diferentes. La transición sol-gel es una función de la temperatura y es reversible con el calor (geles termoreversibles); soluciones de quitosán en ácido oxálico y en ácido tricloroacético forman geles termoreversibles.

Entre los entrecruzamientos no covalentes que se han utilizado para preparar geles en base a quitosán está la acetilación de quitosán con anhídrido acético que produce geles rígidos con quitosán de alto peso molecular y geles frágiles con quitosán de bajo peso molecular [2]. También se ha reportado el uso de geles no covalentes en base a quitosán a partir de soluciones de quitosán, que es un polielectrolito, que se mezcla con otros complejos polielectrolíticos como carboximetilcelulosa [3], carboximetildextran [4], heparina [5], carrageenan [6], pectina [7] y xantán [8, 9].

Cuando dos polielectrolitos de cargas opuestas se mezclan se forma un complejo a causa de la atracción electrostática; el material que se obtiene es un hidrogel altamente hidrofílico con propiedades mecánicas débiles, lo cual lo hacen un material adecuado para ciertas aplicaciones biomédicas [10]. Lo anterior sucede cuando se mezclan soluciones de quitosán y xantán. El

xantan es un polisacárido extracelular que se obtiene a partir de la fermentación aeróbica de la bacteria *Xanthomonas campestris*. El xantan es un polielectrolito aniónico formado principalmente por unidades de glucosa, de manosa y ácido glucurónico. El xantan no es capaz por sí mismo de formar geles, pero sí de conferir a los sistemas a los que se añade una gran viscosidad empleando concentraciones relativamente bajas de sustancia, aprovechando sus propiedades como polielectrolito se pueden formar geles elásticos con una alta resistencia a la ruptura.

La acrilamida puede formar hidrogeles químicos preparados mediante polimerización por radicales libres en soluciones acuosas que contengan el monómero y a pequeñas cantidades de entrecruzante, de estructura química similar al monómero. Los materiales obtenidos son transparentes, débiles mecánicamente y capaces de retener gran cantidad (de agua dependiendo de la concentración de monómero y entrecruzante). La poliacrilamida es un poliacrilato con nitrógeno que se disuelve en el agua, además de que la poliacrilamida entrecruzada puede absorber agua.

El término gel se utiliza como un concepto muy general que se aplica a una gran variedad de sistemas tales como soluciones muy concentradas de polímeros naturales o sintéticos, mezclas de las mismas, sistemas poliméricos con surfactantes, suspensiones coloidales; todos ellos mostrando una consistencia como de sólido [11]. El sistema que aquí presentamos es una un **“hidrogel mixto”** que se forma a partir de dos hidrogeles simples, uno físico (quitosan/xantan) y otro químico (poliacrilamida). El procedimiento consiste en formar una red polimérica cuando una solución de quitosan se mezcla con una solución acuosa de acrilamida y xantan que a su vez contiene un entrecruzante y un iniciador (para la acrilamida).

## METODOLOGÍA

El sistema a estudiar es una red polimérica que se forma a partir de dos hidrogeles, uno físico y otro químico. El procedimiento consiste, primeramente, en la formación de una solución de quitosan que se disuelve en una solución ácida al 1% en peso.

Se utilizaron tres diferentes ácidos para la formación de estos sistemas: ácido acético, ácido clorhídrico y ácido acrílico. La elección de estos ácidos se hizo en base a que así tenemos un ácido débil de uso común en la disolución del quitosan (láctico), un ácido fuerte (clorhídrico) y un ácido débil pero que interactúa con la acrilamida (acrílico). Esta solución se mezcla con otra solución acuosa de acrilamida y xantan que ya contiene el entrecruzante y el iniciador para el gel químico de acrilamida. Previamente se mezclaron perfectamente soluciones acuosas independientes de acrilamida y xantan. Una vez que se tiene homogeneidad en la mezcla, se coloca en un baño con ultrasonido por espacio de 10 minutos, después se coloca en viales de 20 ml los cuales se ponen en un rotor dentro de una estufa que se encuentra a 45°C por un lapso de 24 hr.

Una vez sintetizado el gel se rompe el vial para recuperar el gel y se lava con agua destilada. Se seca a temperatura ambiente para posteriormente realizar las pruebas de hinchamiento y determinación del módulo elástico y módulo de Young. Las muestras se hincharon en tres diferentes medios químicos: agua, solución buffer pH 4 y solución buffer pH 10. También se presenta una comparación entre los materiales precursores y el sistema obtenido por medio de espectroscopia de infrarrojo.

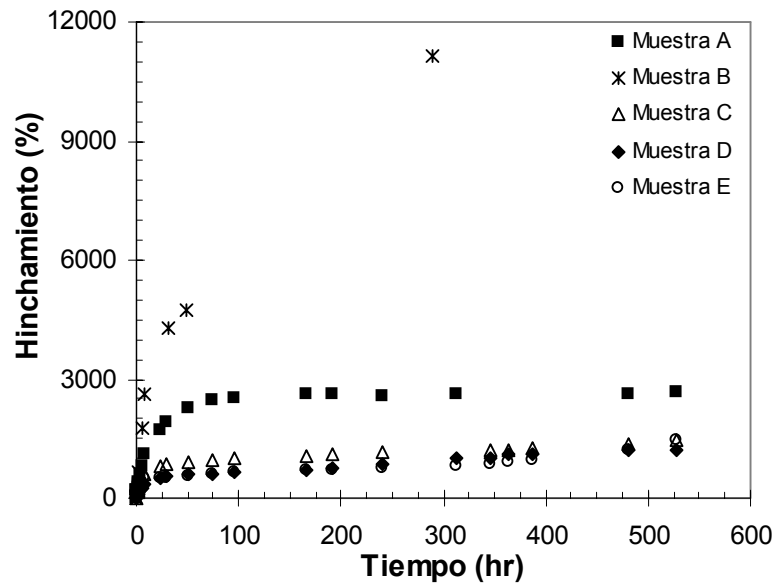
## RESULTADOS

Se han sintetizado hidrogeles a partir de materiales de composición constante, 4% en peso para los sólidos; pero de composiciones variable para el quitosán y el xantán que siempre se encuentran en una relación 1:1 entre sí. La parte del quitosán/xantán respecto al total de sólidos son 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0%.

En la figura 2 se muestra un ejemplo de las curvas de hinchamiento que se han obtenido. Esta grafica corresponde a sistemas en los cuales el quitosán se disolvió en una solución acuosa de ácido acrílico. Podemos observar que los mayores hinchamientos se obtuvieron para los hidrogeles formados solo con acrilamida (acrilamida polimerizada en agua y acrilamida polimerizada en una solución acuosa de ácido acrílico). Sin embargo los resultados de módulos dinámicos y de Young que recientemente hemos obtenido, demuestran que los sistemas que incluyen quitosán presentar mejores propiedades mecánicas.

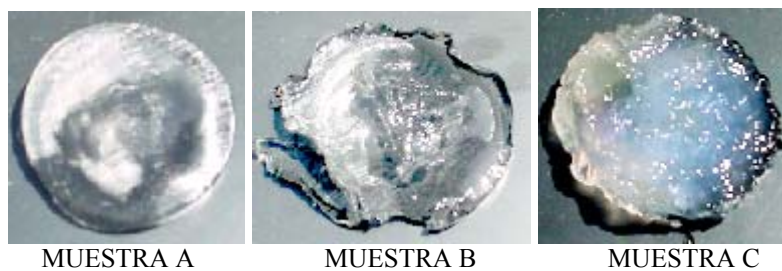
## REFERENCIAS

- [1] SHAHIDI F., ARACHCHI J. K. V., JEON Y. (1999) *Food applications of chitin and chitosans*. Trends in Food Science & Technology 10, p. 37-51.
- [2] KRISTL J., SMID-KORBAR J., STRUC E., SCHARA M., RUPPRECHT H. (1993) *Hydrocolloids and gels of chitosan as drug carriers*. Int. J. Pharm., 99, p. 13-19.
- [3] FUKUDA H. (1980) *Polyelectrolyte complexes of chitosan with sodium carboxymethylcellulose*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, p. 837-840.
- [4] FUKUDA H., KIKUCHI Y. (1978) *Polyelectrolyte complexes of chitosan with carboxymethyldextran*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, p. 1142-1144.
- [5] KIKUCHI Y., NODA A. (1976) *Polyelectrolyte complexes of heparin with chitosan*. J. Appl. Polym. Sci., 20, p. 2561-2563.
- [6] SAKIYAMA T., CHU C., FUJII T., YANO T. (1993) *Preparation of a polyelectrolyte complex gel from chitosan and  $\kappa$ -Carrageenan and its pH-sensitive swelling*. J. Appl. Polym. Sci., 50, p. 2021-2025.
- [7] MIRELES C., MARTINO M., BOUZAS J., TORRES J. A. (1992) *Complex formation of chitosan and naturally occuring polyanions*. Chitin and Chitosan, Elsevier Appl. Sci., London, p. 506-515.
- [8] DUMITRIU S., MAGNY P., MONTANE D., VIDAL P. F., CHORNET E. (1994) *Polyionic hydrogels obtained by complexation between xanthan and chitosan: Their properties as supports for enzyme immobilization*. J. Bioactive and Compatible Polymers, 9, p. 184-209.
- [9] DUMITRIU S., CHORNET E. (1996) *Functional versatility of polyonic hydrogels*. Chitin Enzymology Vol. 2, Atec Edizioni, Italy, Ed. R. A. A. Muzzarelli, p. 543-564.
- [10] MARTINEZ-RUVALCABA A. (2001) *Rhéologie des solutions de chitosane et des hydrogels de chitosane-xanthane*. Thèse de Doctorat de Génie. Faculté de Génie, Université de Sherbrooke, Canada.
- [11] DJABOUROV M. (1991) *Gelation - A review*. Polymer International, 25, p. 135-143.



**Figura 1- Porcentaje de hinchamiento contra tiempo para hidrogeles físicos de quitosan/xantán mezclado con un hidrogel en base a acrilamida.**

- MUESTRA A: Hidrogel en base a acrilamida (4.0%).  
MUESTRA B: Hidrogel en base a acrilamida (4.0%) en solución de ácido acrílico.  
MUESTRA C: Hidrogel en base a acrilamida (3.0%), quitosan (0.5%) y xantán (0.5%). Quitosan disuelto en solución de ácido acrílico.  
MUESTRA D: Hidrogel en base a acrilamida (2.0%), quitosan (1.0%) y xantán (1.0%). Quitosan disuelto en solución de ácido acrílico.  
MUESTRA E: Hidrogel en base a acrilamida (1.0%), quitosan (1.5%) y xantán (1.5%). Quitosan disuelto en solución de ácido acrílico.



**Figura 3- Aspecto físico de los hidrogeles obtenidos.**