

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN HIDROGEL A PARTIR DE ACRILAMIDA Y METILCELULOSA

E. Ortiz Lucio¹, A. B. Morales Cepeda^{1*}, R. Antonio Cruz¹,
A. M. Mendoza¹, M. Martínez Martínez¹, M.J. Cruz Gómez².

^{1*} *División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero. J Rosas y J. Ureta s/n Col. Los mangos. Cd. Madero, Tamaulipas, 89440, México.*

² *Universidad Autónoma de México, Facultad de Química, conjunto E, Laboratorio L-212, Cd. Universitaria, Coyoacán, D.F.*
acepeda71@yahoo.com

Abstract- Un hidrogel se define como una red polimérica la cual tiene la propiedad de absorber grandes cantidades de solvente causando cambios macroscópicos en las dimensiones del polímero. La propiedad más importante que presentan los hidrogeles es su grado de hinchamiento, además de su capacidad de absorción, su permeabilidad para disolver diferentes solutos, entre otras. En este estudio se utilizó la acrilamida (AAM) combinada con un material natural derivado de la celulosa, en este caso la metilcelulosa (MC) como monómeros, como entrecruzantes el dialdehído glutárico (GA) y la N, N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) con tres cantidades diferentes, como iniciador el persulfato de potasio (KPS) con tres cantidades diferentes y como catalizador ácido clorhídrico (HCl). Se obtuvieron películas con un rendimiento superior al 90%. La caracterización del material sintetizado se llevó a cabo mediante las técnicas de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y determinación del Grado de Hinchamiento a temperatura ambiente. Se obtuvieron hidrogeles con una capacidad de hinchamiento de hasta un 706%. Se comprobó que dichos hidrogeles estaban formados por MC y PAAm constatándose en el análisis de IR, además se pudo observar mediante DSC que la T_g de la PAAm disminuía con la MC, pero en menor grado en comparación con investigaciones previas con otros derivados de celulosa (Zumaya, 2004; Guzmán, 2005).

Introducción

En la última década se ha incrementado el interés en varios tipos de geles en áreas como la farmacéutica, la química de los alimentos, medicina y biotecnología (Bajpai, 2000). En conjunto con la preocupación de la conservación del medio ambiente, ha dado la pauta a nuevas investigaciones. Actualmente la mayoría de los hidrogeles están basados en polímeros sintéticos, por lo que esta investigación propone la utilización de acrilamida (AAM), combinada con un material natural como lo es la metilcelulosa (MC). La poliacrilamida es un polímero reticulado que conserva su naturaleza hidrofílica y puede absorber una gran cantidad de agua y aumentar su volumen. Algunas de las ventajas que presentan los hidrogeles basados en acrilamida es que son químicamente inertes, transparentes y estables en un amplio rango de pH's, temperatura y fuerza iónica. Por otra parte, la celulosa es un compuesto que tiene en su estructura principal tres grupos hidroxilos (OH) libres que pueden ser modificados para obtener ésteres o éteres. En estas reacciones los grupos OH libres son sustituidos de tal forma que pueden tener un grado de sustitución desde 0.1 hasta 3, adquiriendo propiedades muy diferentes en cada caso. En la MC, uno de los mejores derivados de la celulosa, algunos de los grupos OH son remplazados por grupos metoxi (CH₃), lo cual atenúa los puentes de hidrógenos disminuyendo la cristalinidad de la celulosa y aumentando la solubilidad en agua. En esta investigación se reporta la síntesis de películas a partir de AAM y MC, por medio de entrecruzamiento químico, utilizando diferentes concentraciones de entrecruzante y diferentes relaciones de polímeros, para determinar el efecto de estas variaciones en el hidrogel y establecer las condiciones óptimas de reacción. Posteriormente se llevaron a cabo técnicas de caracterización para

determinar las propiedades térmicas, estructurales, morfológicas, así como la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles.

Sección Experimental

Para la síntesis de los hidrogeles, se emplearon: acrilamida (C_3H_6NO) marca Aldrich 97 %, metilcelulosa ($C_{14}O_{10}H_{30}$) marca Aldrich, $M_w = 40000$, glutaraldehído ($C_5H_8O_2$) marca Merck-Schuchardt al 25 % wt en agua, N, N'-metilenbisacrilamida ($H_2C=CHCONH_2$)₂CH₂ marca Aldrich en polvo, ácido clorhídrico (HCl) marca Productos Químicos de Monterrey, persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) en forma de cristales blancos marca Fischer-Chemical y agua bidestilada (H_2O).

La solución polimérica se preparó al 5 % peso de MC y AAm posteriormente se agregó el KPS y la NNMBA así como también el HCl y el GA. Las relaciones de MC y AAm se muestran en la tabla 1. El método de síntesis se desarrollo de acuerdo a diferentes autores (Park y col, 2000; Rivas, 2003; Zumaya, 2004; Guzmán, 2005), adecuándolo a los requerimientos de está investigación. Las cantidades del KPS y de la NNMBA se variaron dentro del orden de 0.5, 1.0 y 1.5% peso, así como también las del HCl y el GA, cuyas concentraciones empleadas fueron 0.225 M y 2.25×10^{-3} M respectivamente. Los tiempos empleados para la agitación de la mezcla fueron de 30, 60 y 90 minutos; y para la reacción de la misma fueron de 60, 90 y 120 minutos. Las temperaturas de reacción utilizadas fueron 60, 70 y 80 °C.

Tabla 1.- Relación en peso de las películas de MC/PAAm

% MC	% AAm
50	50
60	40
70	30
80	20
90	10

Se llevaron a cabo pruebas para determinar el grado de Hinchamiento por método gravimétrico utilizando la ecuación 1 (Park y col., 2000), así como las técnicas de caracterización de Espectrofotometría de Infrarrojo por Trasformada de Fourier (FTIR) utilizando un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum One empleando la técnica de pastilla con KBr y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) el cual se realizó en un equipo TA Instruments modelo 2010 y cuyo rango de calentamiento fue de -55 a 250 °C con una rampa de 5 °C/min.

$$EWC(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad \text{Ecn. 1}$$

Donde:

W_s = Peso de la muestra hinchada

W_d = Peso de la muestra seca

Resultados y Discusión

Las características físicas de las películas sintetizadas que se evaluaron como las mejores en base a su apariencia, se describen en la Tabla 2. Las películas con una relación de 10/90-40/60 de MC/AAm respectivamente, se descartaron para el análisis de este trabajo, ya que en pruebas preeliminares se obtuvieron películas muy heterogéneas

donde los monómeros no mostraron suficiente compatibilidad, además hubo casos donde no se formaron películas. Aun cuando las películas obtenidas con las relaciones de 50/50-90/10 de MC/AAm mostraron mejor apariencia, se seleccionaron sólo aquellas que tenían más transparencia y una adecuada uniformidad, así como una considerable flexibilidad.

Tabla 2.- Apariencia física de las películas del hidrogel sintetizado a partir de MC y AAm, utilizando diferentes formulaciones.

RELACIÓN (% peso MC/AAm)	KPS/NNMBA (% peso)	APARIENCIA
90/10	0.5/0.5	Color amarillo claro, superficie homogénea, flexible.
80/20	0.5/1.0	Color amarillo claro, superficie uniforme y flexible.
80/20	0.5/1.5	Color amarillo claro con cierta turbidez, superficie homogénea, algo rígida.
80/20	1.0/0.5	Color amarillo claro con turbidez, superficie homogénea, flexible.
80/20	1.0/1.0	Color amarillo claro, muy transparente, superficie homogénea, flexible.
80/20	1.0/1.5	Color amarillo opaco, con grumos en la superficie, flexible.
90/10	1.5/0.5	Color amarillo, superficie uniforme pero muy rígida.
90/10	1.5/1.0	Color amarillo claro, superficie uniforme, con flexibilidad media.
20/80	1.5/1.5	Color amarillo, superficie homogénea, muy poco flexible.

Las pruebas de hinchamiento se llevaron a cabo con la inmersión de las películas sintetizadas en agua bidestilada. El grado de hinchamiento va a depender, entre otros aspectos, de los grupos hidrofílicos presentes en el polímero.

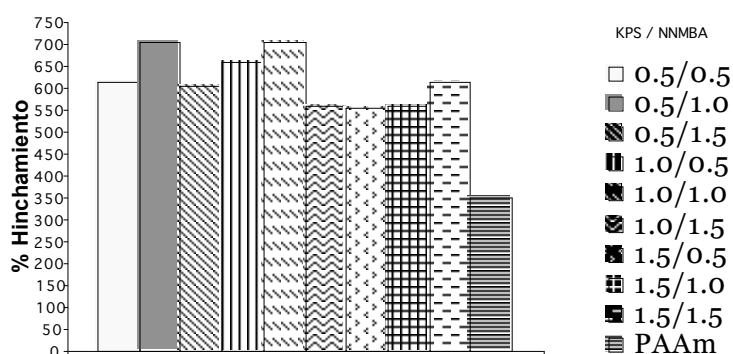


Figura 1.- Porcentaje de hinchamiento de las películas de MC20% / AAm80% en 12 horas, con diferentes relaciones de iniciador (KPS) y entrecruzante (NNMBA).

En la figura 1 se observa que el valor obtenido para una película de PAAm es de 350%. El mayor porcentaje de hinchamiento lo obtuvo la película con la relación de 0.5/1.0% con 705%. De igual modo la película que presentó un mayor hinchamiento fue la de la relación de 1.0/1.0% con 706%. Se observa además que cuando la cantidad de KPS es de 1.5%, el porcentaje de hinchamiento se reduce notablemente, por lo que

podemos decir, que la cantidad óptima del entrecruzante es de 1.0%. Se observa que aun cuando las cantidades de KPS y NNMB A son del orden de 1.5/1.5 %, el hinchamiento disminuye hasta un 100%, lo que implica que si hay mucho iniciador las cadenas son más cortas, y el incremento del entrecruzante une las cadenas reduciendo espacios entre ellas, favoreciendo la formación de la red, pero en caso contrario se ve afectado el hinchamiento.

En la figura 2 se muestra el espectro del xerogel de MC/AAm con una relación 80/20 % peso y una relación de 1.0/1.0 KPS/NNMB A.

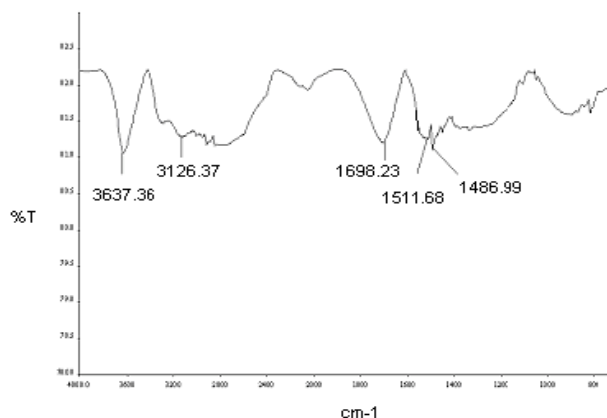


Figura 2.- Espectro IR del hidrogel de MC/AAm, con una relación de 80/20 y 1.0/1.0 de KPS y NNMB A.

En la fig. 2, se observa una banda a 3637 cm^{-1} originada por los grupos hidroxilos (OH) enlazados, del derivado de celulosa, a los 3126 cm^{-1} se observa la banda característica de la amida no sustituida ($-\text{CO}-\text{NH}_2$). El pico que aparece a 1698 cm^{-1} se puede atribuir a vibraciones por estiramiento de grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) del GA. Los estiramientos flexionantes del grupo metileno ($\text{C}-\text{H}$) aparecen a 1511 y 1486 cm^{-1} . Por lo tanto se confirma la presencia de la MC y la PAAm en la constitución del hidrogel.

En la figura 3 se muestra el termograma DSC de la película de MC/AAm 80/20 con diferentes variaciones de KPS y NNMB A. En este caso se observa para la PAAm una T_g de $89\text{ }^\circ\text{C}$ a), y una T_g de $92\text{ }^\circ\text{C}$ para b) respectivamente. Se aprecia que a mayor cantidad de entrecruzante es mayor su T_g , esta tendencia se manifiesta en las diferentes relaciones de iniciador y entrecruzante.

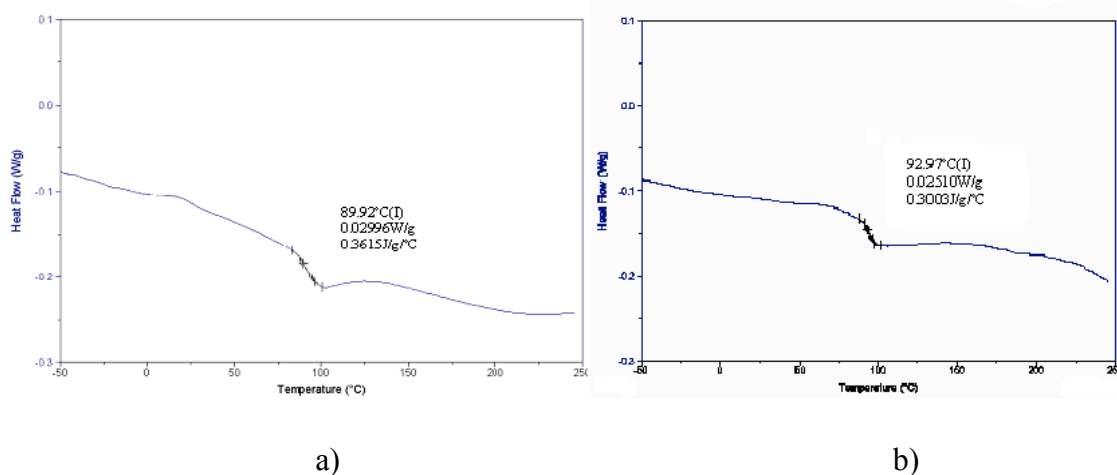


Figura 3.- Termograma DSC de la película de hidrogel de MC/AAm, 80/20. a) KPS/NNMBA 1.0/1.0. b) KPS/NNMBA 1.5/1.5

Conclusiones

Es factible sintetizar hidrogeles a partir de la formulación Metilcelulosa y Acrilamida mediante el método simultáneo, obteniendo una buena apariencia física (homogeneidad en la superficie, transparencia y flexibilidad). Las condiciones óptimas para sintetizar los hidrogeles de MC/AAm fueron: tiempo de mezclado: 30 minutos, tiempo de reacción: 120 minutos a 70 °C y tiempo de curado: 72 horas a 40 °C. Utilizando agua como solvente. Las películas con relaciones mayores al 50% de MC fueron las de mejor apariencia pero las que presentaron mayor grado de hinchamiento fueron las de 80%, siendo este valor de 706%. La T_g de la PAAm reportada en bibliografía es de 165 y 188 °C (Kroschwitz, 1990) y la obtenida en este trabajo fue en el rango de 89-92 °C cuando se mezcla con la MC lo cual se deduce que este derivado tiene efecto sobre la T_g de la PAAm.

Agradecimientos

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM por permitirme llevar a cabo dicha investigación, a los doctores que colaboraron en este proyecto. A CONACYT por financiar este proyecto con clave UR612 registro 181575 al igual que SEP por todo el apoyo brindado y a todas las personas que aportaron sus conocimientos y prestaron su valioso tiempo para llevar a cabo las técnicas de caracterización.

Referencias

1. S. K. Bajpai; *Swelling – Deswelling behavior of poly (acrilamide-co-maleic-acid) hydrogels*; J. Appl. Polym. Sci.; Vol. 50, 2729-2752; (2000).
2. M.A. Guzmán, Tesis, DEPI del ITCM, (2005).
3. L. Kroschwitz; “*Encyclopedia of Polymer science and engineering*”, edit. Willey, (1990).
4. J.S. Park, J.W. Park, E. Ruckenstein; J. Appl. Polym. Sci.; “*Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels*”; Vol. 42, 4271-4280; (2000).
5. V. Rivas, Tesis, DEPI del ITCM, (2003).
6. T. Tanaka; “*Noticias de la ingeniería: Geles Inteligentes*”, Washington; (2002).
7. R. Zumaya, Tesis, DEPI del ITCM, (2004).