

ESTUDIO DEL HINCHAMIENTO EN HIDROGELES DE PAA/CMC, PAA/AC Y PAA/MC

V. Rivas Orta¹, M. Martínez Martínez¹, A. M. Mendoza Martínez¹, M. Y. Chávez Cinco¹, R. Antonio Cruz^{1*}, M. J. Cruz Gómez², P. Mésini³

^{1*}ITCM, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, C.P.89440, Cd. Madero, Tamp., México.

Tel y Fax: (833) 2-15-85-44, e-mail: orta_valeria@yahoo.com; rantonio70@yahoo.com

²UNAM, Depto. de Ingeniería Química, Cd. Universitaria, México, D.F. 04510, México.

³Instituto Charles Sádron de la Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, Francia.

Abstract- Los hidrogeles que responden a estímulos son redes poliméricas que muestran transiciones de hinchamiento sensiblemente dependientes del pH, temperatura y fuerza iónica del ambiente que los rodea o a algunos solventes (Soo Shin y col., 2004). La cantidad de agua o solvente que el material absorbe dependerá de varios factores como arreglo estructural del polímero. En este trabajo se evaluó la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles de poliácido acrílico (PAA), metil celulosa (MC), acetato de celulosa (AC) y carboximetil celulosa (CMC). La principal característica del PAA es su gran capacidad de hinchamiento cuando está sujeto a cambios de temperatura y pH. La absorción de agua de las películas fue medida a diferentes temperaturas (30, 40 y 50°C) y diferentes pH; ácido, neutro y básico. Se utilizó NH₄OH para las soluciones con pH de 11 y 13 y HCl para las soluciones con pH de 2 y 4. Los mejores resultados se obtuvieron con un pH=7 (neutro) dando un hinchamiento máximo de ≈700% para las películas de 100AA/0CMC a una T=40°C, y un hinchamiento de ≈1030% para las películas de 100AA/0MC a una T=30°C. Las películas de PAA/AC mostraron un mayor hinchamiento a 30°C utilizando acetona como solvente.

Palabras clave: hidrogeles, poliácido acrílico, hinchamiento, pH.

Introducción

Genéricamente se han denominado como hidrogeles o polímeros superabsorbentes a los materiales entrecruzados que tienen la propiedad de absorber grandes cantidades de agua y otras disoluciones acuosas sin disolverse. El poliácido acrílico (PAA) se utiliza para la elaboración de hidrogeles con fines farmacéuticos, ya que los grupos carboxílicos hacen que el comportamiento del hidrogel de PAA sea altamente dependiente del pH que existe en los alrededores del medio en el que se encuentra (Jabbari y Noozari, 2000). Éstos materiales son ampliamente usados en la medicina y en el área farmacéutica como sistemas de liberación de drogas, catéteres, biosensores, etc. (Olea, 2003). La reacción de éste material se manifiesta principalmente en el cambio de volumen. En este proyecto se utilizó el ácido acrílico como monómero y tres derivados de celulosa (CMC, AC y MC). Una ventaja importante de los hidrogeles basados en poliácido acrílico es que es un polímero *polielectrolito* capaz de ionizarse cuando es sometido en un medio acuoso, causando un aumento considerado en su volumen (hinchamiento) por la formación de los enlaces de puente de hidrógeno o enlaces covalentes. En este trabajo de investigación fue evaluado el grado de hinchamiento de hidrogeles de PAA/CMC, PAA/AC y PAA/MC a diferentes pH (2, 4, 7, 11 y 13) y diferentes temperaturas (30, 40, 50°C) con la finalidad de estudiar el efecto que ejercen sobre los hidrogeles y así poder darle una mejor aplicación.

Sección Experimental

Síntesis de las películas de PAA/CMC, PAA/AC y PAA/MC.

Se preparó una mezcla polimérica al 5% en peso de cada derivado (CMC, AC y MC) con agua deionizada para CMC Y MC y acetona para el AC, a temperatura ambiente y con agitación constante, durante varios tiempos de mezclado hasta conseguir la completa solubilidad. Posteriormente se agregó el AA de acuerdo a la relación AA/ DC utilizada. Transcurrido el tiempo de mezclado se inyectó 1% en peso de HCl como catalizador, 1% en peso de GA como primer agente entrecruzante, 1% en peso de N,N-MBAAm como segundo agente entrecruzante, y 1, 3 o 5% en peso de KPS como iniciador. La mezcla se deja reaccionar por un tiempo de 3 a 4 horas a una temperatura de 80°C bajo atmósfera inerte. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se coloca en una placa de vidrio y se deja reposar para que se lleve a cabo la gelificación. Una vez obtenidos los hidrogeles se le hacen lavados para remover el monómero no reaccionado. Finalmente, se secan los hidrogeles (xerogeles) a peso constante a una temperatura de 60°C para eliminar la humedad y se le realizan las pruebas de hinchamiento. Además, estas muestras fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Determinación de la cantidad de agua absorbida por los hidrogeles.

Para las pruebas con pH de 7 se utilizó agua deionizada, las muestras se cortaron en piezas de 1.5 x 1.5cm y secaron hasta peso constante para posteriormente evaluar las películas a 30, 40 y 50°C. La cantidad de agua absorbida por el hidrogel se determinó de la siguiente manera:

$$\%W_C = ((W_S - W_D) / W_D) * 100$$

Donde : W_C es el agua absorbida por gramo de la película de hidrogel,
 W_D es el peso de la película de hidrogel antes de hinchamiento y
 W_S es el peso de la película de hidrogel después del hinchamiento.

El tiempo de hinchamiento de la película se determinó de acuerdo a la retención máxima de agua. Para la evaluación del %W de los hidrogeles a diferentes pH se prepararon soluciones para los 4 pH's correspondientes. Se utilizó el HCl como ácido fuerte para obtener los pH de 2 y 4; y NH₄OH para preparar las soluciones básicas con pH de 11 y 13, se cortaron y secaron las muestras hasta peso constante para después evaluar el grado de retención de agua a 30, 40 y 50 °C para cada pH.

Para comprobar la presencia de cada componente en las películas, se analizaron los hidrogeles PAA/CMC, PAA/MC, PAA/AC mediante la técnica de espectroscopia infrarroja en un equipo *Perkin-Elmer Spectrum One* usando la técnica de pastilla con KBr

Resultados y Discusión

Los espectros IR mostraron las absorciones de estiramiento características del AA y los derivados de celulosa. Aproximadamente a 3200cm⁻¹ se encuentra un pico ancho y pronunciado perteneciente al grupo COOH del PAA junto con la presencia de un estiramiento simétrico del grupo C=O a 1706cm⁻¹, y a 1412 cm⁻¹ se observa una flexión C-O-H. Igualmente, se observa a 3325 cm⁻¹ una banda pequeña debido a un estiramiento OH existente en la estructura, así como un alargamiento del grupo C=O y un estiramiento CH₂-O a 1734cm⁻¹ y 1058cm⁻¹, respectivamente,

que pertenecen al sustituyente $-\text{CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$ de la CMC. Para la MC se observaron las bandas a 1070 cm^{-1} debido a un estiramiento del grupo metilo $-\text{O}-\text{CH}_3$ sustituyente de la CMC y a 1399 cm^{-1} se encuentra un pico perteneciente a la flexión $-\text{CH}_3$.

Pruebas de hinchamiento de las películas de PAA/CMC.

Los hidrogeles de PAA/CMC evaluados a 40°C , pH neutro y 1% de MBA presentaron un hinchamiento máximo de 695% para la relación 100/0 utilizando 1% de KPS, mientras que al 3 y 5% de KPS presentaron un máximo hinchamiento de 614% y 652% para la misma relación respectivamente. En la figura 1 se observa el comportamiento de los hidrogeles de PAA/CMC evaluados a una temperatura de 30°C , pH neutro y 1% de MBA. Probablemente la temperatura de 40°C y la concentración de KPS afecten de manera positiva a la matriz polimérica, permitiendo una mejor retención de agua en ella debido a la naturaleza química del PAA de sus grupos carbonilo $\text{C}=\text{O}$ y $-\text{O}-\text{H}$. Además, al haber menos concentración de KPS presente en la reacción hay menos posibilidad de que haya entrecruzamiento por la formación de la cadena de PAA favoreciendo entonces el espacio libre de grupos pendants que pueden interactuar formando puentes de hidrogeno, absorbiendo más cantidad de agua. La cantidad máxima de agua absorbida por éstos hidrogeles en las pruebas de pH's básicos fue de 1727% correspondiente a la muestra 100PAA/0CMC con 1% de KPS a 40°C y pH de 11; y en las pruebas de pH ácidas, la muestra 75PAA/25CMC con 1% de KPS a 50°C y pH de 4 obtuvo 937% de hinchamiento.

Pruebas de hinchamiento de las películas de PAA/MC.

Los hidrogeles de PAA/MC evaluados a 30°C , pH neutro y 1% de MBA presentaron un hinchamiento máximo de 1030% para la relación 100/0 utilizando 1% de KPS, mientras que al 3% de KPS presentó un máximo hinchamiento de 898% para la relación 0/100. En la figura 2 se observa el comportamiento de los hidrogeles de PAA/MC evaluados a 30°C , pH de 13 y 1% de MBA. Los resultados a pH's básicos mostraron un hinchamiento máximo de 1350% para la relación 100/0 con 1% de KPS a 40°C y pH de 11, mientras que a pH's ácidos el máximo hinchamiento fue de 770% a la misma relación con un pH de 4 y a 30°C .

Pruebas de hinchamiento de las películas PAA/AC.

El máximo porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles de PAA/AC evaluados a 30°C fue de 525% perteneciente a la relación 0/100 con 3% de KPS. Cabe mencionar que se utilizó acetona como solvente. El comportamiento de estos hidrogeles de PAA/AC se puede observar en la figura 3. La muestra 25/75-1% mostró un valor máximo de 489 % de hinchamiento con la misma temperatura.

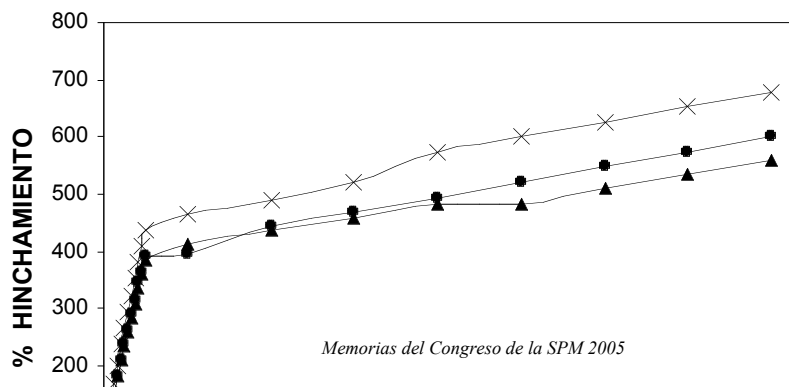


Figura 1.- Efecto de la relación PAA/CMC con respecto al tiempo sobre la cantidad de agua absorbida en los hidrogeles de concentración 1, 3 y 5% de KPS a una temperatura de 30°C y pH neutro.

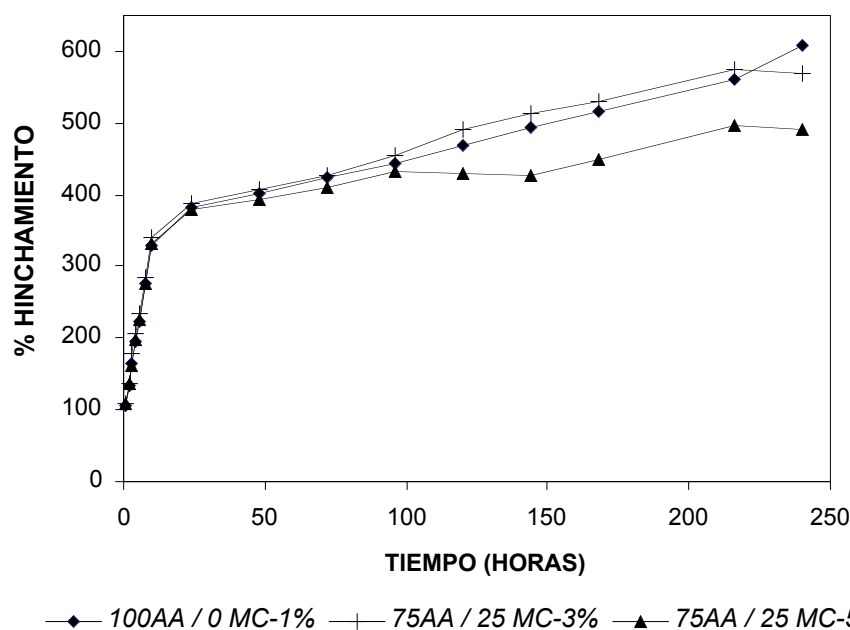


Figura 2.- Efecto de la relación PAA/MC con respecto al tiempo sobre la cantidad de agua absorbida en los hidrogeles de concentración 1,3 y 5% de KPS a una temperatura de 30°C y pH=13.

Cabe mencionar que las pruebas realizadas a los hidrogeles con 40 y 50° C de temperatura mostraron inestabilidad al transcurrir el tiempo de hinchamiento debido a la volatilidad del solvente al incrementarse la temperatura. Para la temperatura de 40° C las muestras 0AA/100AC-1% y 25AA/75AC-5% obtuvieron un 346% y 318% de hinchamiento, respectivamente. Como se puede observar las películas que contienen un mayor porcentaje de AC son las que presentan mayor captación de solvente esto debido a la afinidad que muestra este derivado con el solvente por lo que el AA no es el responsable en su totalidad de la absorción en estas muestras.

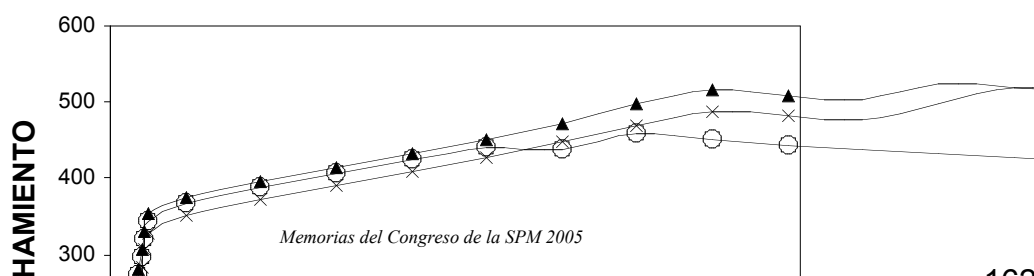


Figura 3.- Efecto de la relación PAA/AC con respecto al tiempo sobre la cantidad de acetona absorbida en los hidrogeles de concentración 1,3 y 5% de KPS a una temperatura de 30° C.

Conclusiones

Los hidrogeles de PAA/CMC con 1% de KPS demostraron que la mejor temperatura para un pH de 7 es de 40 °C. Por otra parte, el mejor hinchamiento al utilizar pH básicos fue a un pH de 11, alcanzando hasta 1727% y la mejor temperatura fue a 40°C. Lo anterior puede deberse al carácter polianiónico que posee la CMC que junto con el PAA reaccionan interaccionando de mejor manera cuando hay exceso de cationes de NH_4^+ presentes en el ambiente en comparación a cuando hay Cl^- libres en el agua. Los hidrogeles de PAA/MC evaluados a un pH de 7 demostraron que la mejor temperatura fue de 30°C. En cuanto a los porcentajes de KPS las películas que mostraron mayor hinchamiento a esta temperatura fueron las elaboradas con 5%, ya que sobresalen de la mayoría, esto probablemente a que existe una mayor presencia de catalizador en la mezcla y se vea reflejada en la estructura final de la matriz del hidrogel ya que al haber mas radicales libres (mayor porcentaje de KPS) en la mezcla podemos pensar que mas cadenas lineales o ramificaciones de PAA se han formado debido al exceso de KPS presente en la reacción. En las películas de PAA/AC se obtuvo un 525% de hinchamiento a 30° C siendo el máximo valor sobre todas las muestras con AC.

Agradecimientos

A la Secretaría de Educación Pública mediante Dirección General de Educación Superiores Tecnológica (DGEST) con la clave **UR612** y mediante la beca otorgada por CONACYT con número de registro **181664**.

Referencias

- Jabari E., Noozari S.; "Swelling behaviour of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution"; European Polymer J.; 2000, **36**; 2685-92.
- Olea Vega Francisco; "*Algunas aplicaciones curiosas de los polímeros superabsorbentes*"; www.ciencias.uma.es/publicaciones/encuentros/ENCUENTROS76/polimeros.htm; 2003.
- Soo Chin H., S. Yeon Kim, Y. Moo Lee., "Permeation of solutes through interpenetrating polymer network hydrogels composed of PVA and PAA", J. Applied P. Sci., 2004, 69, 479-486.