

EFFECTO DEL ÁCIDO (POLIHIDROXIBUTÍRICO-CO-HIDROXIVALÉRICO) EN REDES DE POLIMEROS INTERPENETRADOS DE GELATINA/ÁCIDO POLIACRÍLICO

A. León Cornejo*, H. E. de Alva Salazar, A. M. Mendoza Martínez

División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero J. Rosas y J. Ureta s/n Col. Los Mangos C.P. 89440. Cd. Madero, Tamaulipas, México. anleco1980@hotmail.com

Abstract- Este artículo describe la incorporación de un polímero totalmente biodegradable como lo es el ácido (polihidroxibutírico-co-hidroxisalicílico) (PHBV) en redes de polímeros interpenetrados (IPN) de gelatina/ácido poliacrílico sintetizados secuencialmente, donde se utiliza glutaraldehído (Glu) y N,N'-metileno bisacrilamida (B_{Am}) como entrecruzantes respectivamente, así como persulfato de amonio $(NH_4)_2S_2O_8$ y metabisulfito de sodio $Na_2S_2O_5$ como iniciadores para el ácido acrílico; con el fin de obtener materiales que no afecten el medio ambiente, con propiedades superiores a los polímeros individuales y capaces de absorber líquidos. Todo esto con la finalidad de poder ser empleado en el campo biomédico como un liberador de fármacos en un área específica del cuerpo humano, debido a sus excelentes propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad, ofreciendo una opción para los consumidores de materiales sintéticos en diferentes campos de aplicación pero sin afectar nuestro entorno. Se utiliza como sustancia activa el Dolac (ketorolaco), ya que es un analgésico eficaz y muy económico. Las redes obtenidas son caracterizadas mediante diferentes técnicas como FTIR (espectrofotometría de Infrarrojo con Transformadas de Fourier), DSC (calorimetría diferencial de barrido) y se estudia el comportamiento del hinchamiento de éstas mediante la norma ASTM D 570-81.

Introducción

Una IPN puede ser definida como una combinación de dos polímeros en forma de red, por lo menos uno es sintetizado y/o entrecruzado en la presencia inmediata del otro¹. Además una IPN puede ser distinguida de una mezcla de polímero en forma simple, en bloque e injerto mediante dos pasos: (1) Un IPN se hincha pero no se disuelve en el solvente y (2) tanto su deslizamiento como fluidez es retenida².

Se han realizado trabajos que tienen como objetivo sintetizar redes de polímeros interpenetrados (IPN) y semi-interpenetrados a partir de materias primas sintéticas y naturales para obtener materiales con características diferentes a los ya existentes con propiedades deseadas según la aplicación requerida algunos de estos IPN pueden absorber grandes cantidades de líquidos lo que permite ser utilizados en la dosificación controlada de medicinas, procesos de separación y otras aplicaciones ya que pueden responder a estímulos externos de temperatura, pH, cambios químicos donde llegan a comportarse como materiales inteligentes.

El objetivo de esta investigación es sintetizar redes poliméricas interpenetradas (IPN's) a partir de polímeros naturales (gelatina de cerdo), polímeros biodegradables (polihidroxibutirato) y polímeros sintéticos (ácido poliacrílico) con la finalidad de elaborar redes de polímeros que puedan degradarse y que puedan ser útiles para liberación de fármacos.

Al llevar a cabo una síntesis de IPN's se debe tener muy en cuenta el tipo y densidad de entrecruzante utilizado, ya que de esto depende la velocidad de degradación ³.

El PHBV puede ser utilizado internamente en los humanos, ya que el polímero no es tóxico y es compatible con los tejidos vivos. Como material médico, el PHBV tiene como principal logro su biocompatibilidad, y su degradación *in vivo* aunque es lenta. Se utiliza en microcápsulas, las cuales se introducen subcutáneamente como una suspensión, o bien se coloca en píldoras que son administradas oralmente ⁴.

Sección Experimental

Los reactivos utilizados en este trabajo son: ácido (polihidroxibutírico-co-hidrovalérico) (PHBV) con un 12% de ácido polihidrovalérico, gelatina de piel de cerdo, ácido acrílico, persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, metabisulfito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, N',N' metilen bisacrilamida (Bam), solución 25% glutaraldehído (Glu), y cloroformo.

Síntesis de la red de gelatina – ácido acrílico – PHBV

Se disuelve la gelatina en una solución al 2% de ácido acético ($T=37^\circ\text{C}$)⁵, y al mismo tiempo se prepara una solución de PHBV en cloroformo. Una vez disuelta la gelatina se le agrega el ácido acrílico junto con sus iniciadores y entrecruzantes, todo esto para llevar a cabo la polimerización y entrecruzamiento del ácido acrílico. Después se adiciona el PHBV y por último, se incorpora el glutaraldehído para formar la segunda red que corresponde a la gelatina. La mezcla de reacción se deja agitando durante 15 minutos y se retira del fuego.

La mezcla se coloca en una charola de aluminio y se deja reaccionar por 24hrs, para posteriormente ser secada durante 24 hrs. en una estufa a 45°C y vacío. Por último la película obtenida se desprende cuidadosamente para poder analizarla mediante las técnicas de caracterización.

Mediante el uso del Minitab se realizó un diseño de experimentos cuyas variables a manejar fueron las concentraciones de cada uno de los monómeros que componen esta red triple (Tabla 1).

Tabla 1. Diseño de experimentos de la red gelatina – ácido acrílico – PHBV

| No. exp. | PHBV | | Gelatina | | Ácido acrílico |
|----------|-------|------|----------|-------|----------------|
| | gr. | % | gr. | % | % |
| T1 | 0.25 | 4.76 | 4 | 76.19 | 19.05 |
| T2 | 0.075 | 1.06 | 6 | 84.8 | 14.14 |
| T3 | 0.15 | 2.91 | 4 | 77.66 | 19.43 |
| T4 | 0.15 | 4.76 | 2 | 63.49 | 31.74 |
| T5 | 0.15 | 2.09 | 6 | 83.91 | 14 |
| T6 | 0.25 | 3.44 | 6 | 82.76 | 13.81 |
| T7 | 0.075 | 2.43 | 2 | 65.05 | 35.53 |
| T8 | 0.075 | 1.49 | 4 | 78.81 | 19.70 |
| T9 | 0.25 | 7.69 | 2 | 61.53 | 30.78 |

Absorción de agua

El procedimiento utilizado para la absorción de agua de las IPN's es el reportado por la técnica ASTM D 570-81. La determinación del porcentaje de hinchamiento por cada una de las redes se estima con la siguiente formula ⁶:

$$W_C = \frac{(W_S - W_D)}{W_D}$$

Donde:

W_C = agua absorbida

por gramo de la muestra.

W_D = peso de la muestra seca.

W_S = peso de la muestra húmeda.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Para el análisis de FTIR se utilizó un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum One. Ésta técnica nos proporciona información a cerca de la estructura de las redes y de los grupos funcionales presentes en las mismas de acuerdo a las bandas de absorción.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Esta técnica nos brindó información de la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_f) o la temperatura de descomposición de la muestra. Para esto se utilizó un DSC 2010 TA Instruments.

Resultados y Discusión

Las redes fueron sometidas a pruebas de hinchamiento para conocer mejor su comportamiento en absorción de agua. La tabla 2 muestra el porcentaje de incremento en peso de las redes, después de ser sometidas a dichas pruebas.

Tabla 2. Porcentaje de absorción de agua de las IPN's.

| No. de experimento | 2 hrs. | 24 hrs. | Día 29 |
|--------------------|--------|---------|----------------|
| T1 | 214.78 | 146.45 | 1475.91 |
| T2 | 152.80 | 167.02 | 2053.91 |
| T3 | 256.71 | 186.73 | 766.59 |
| T4 | 169.74 | 154.06 | 158.38 |
| T5 | 266.86 | 203.62 | 3019.16 |
| T6 | 141.14 | 190.75 | 3135.69 |
| T7 | 77.77 | 170.18 | 203.58 |
| T8 | 230.47 | 245.04 | 988.04 |
| T9 | 103.40 | 198.18 | 408.12 |

De acuerdo a los valores obtenidos y a su comportamiento durante el desarrollo de la prueba (figura 1), podemos observar que las redes T6 y T5 son las que absorben más cantidad de agua, mientras que las redes T9, T7 y T4 son las que absorben menor cantidad.

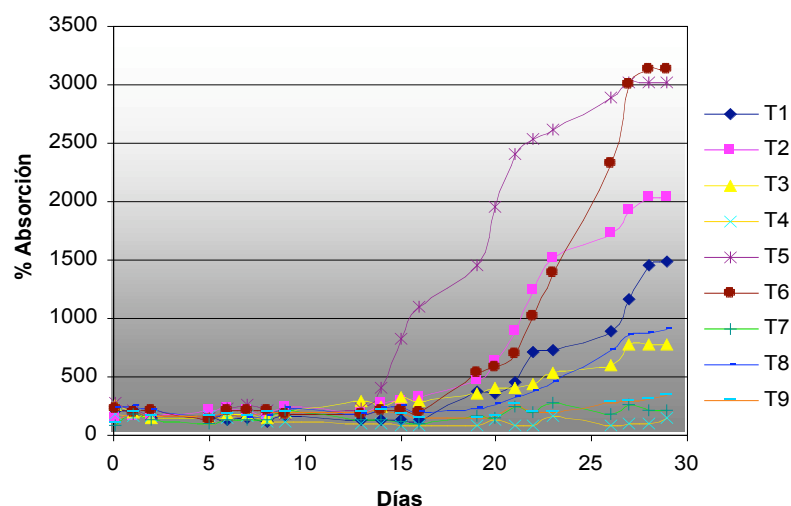


Fig. 1. Comportamiento de las redes muestras en la prueba de absorción

Mediante FTIR podemos observar que se presentan los grupos característicos a cada uno de los materiales utilizados. En la figura 2 se muestran los espectros IR de algunas redes poliméricas interpenetradas de gelatina/ácido poliacrílico/PHBV.

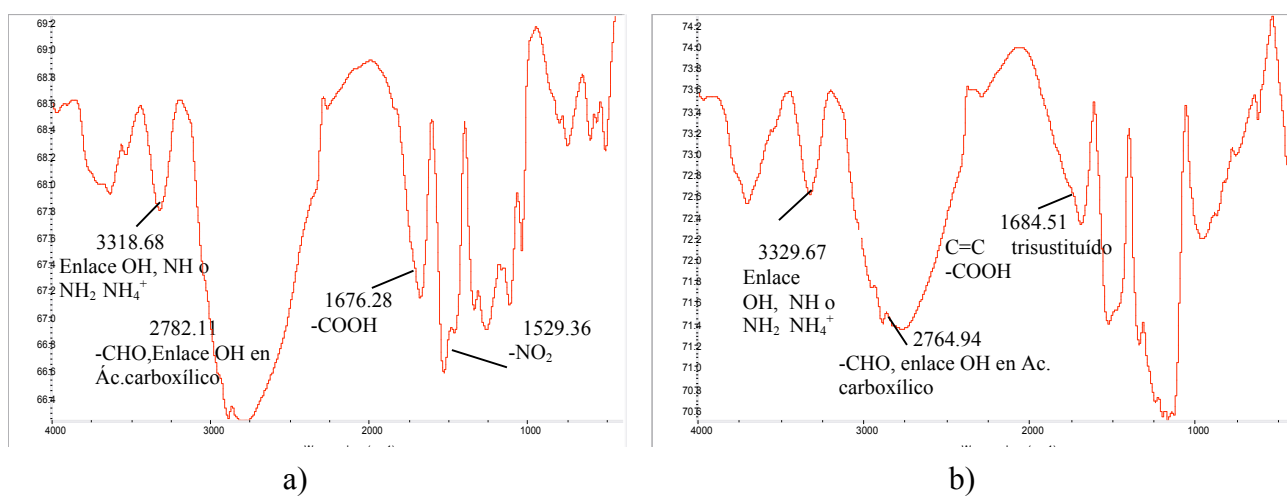


Fig. 2. Espectro IR de la muestra a) T3, b) T8.

La figura 3 muestra el comportamiento de la muestra T5 en el calorímetro diferencial de barrido, pudiendo observar que en un primer barrido se presenta una temperatura de fusión correspondiente al PHBV el cual no aparece en el segundo barrido.

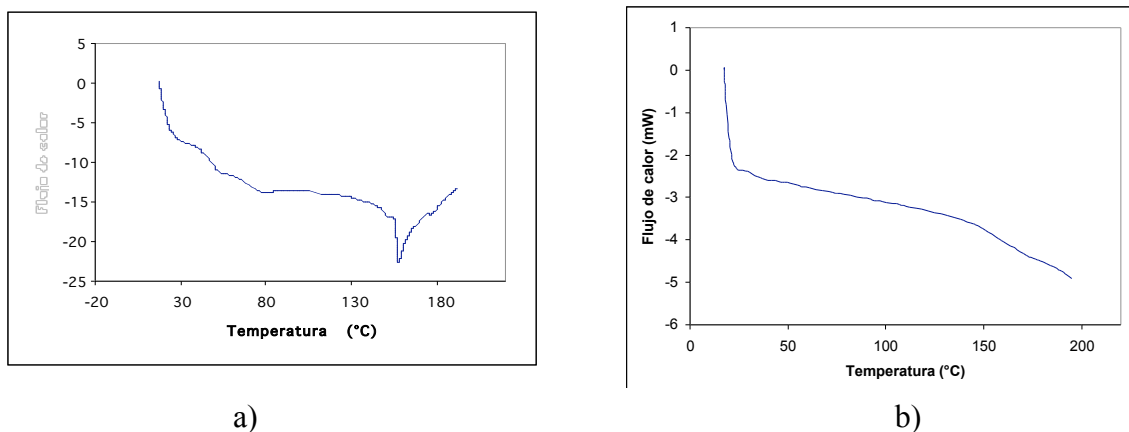


Fig. 3. Termograma de la muestra T5 en el DSC: a) primer barrido, b) segundo barrido

Conclusiones

Mediante el análisis de FTIR podemos observar un aumento en los grupos -CHO y enlaces OH ($2782\text{-}2764\text{ cm}^{-1}$) debido a un aumento en la cantidad de PHBV.

Ya que por medio del análisis DSC no se presenta temperatura de fusión en el segundo barrido, podemos suponer que el PHBV reacciona sus grupos hidroxilos y carbonilos terminales debido a la temperatura empleada en este equipo.

En las pruebas de absorción de agua se seleccionaron las muestras T5 y T6 como las mejores ya que alcanzan porcentajes de absorción de 3019.16 y 3135.69 respectivamente, además de presentar un comportamiento más estable los últimos tres días de las pruebas.

Agradecimientos

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por el apoyo brindado para el desarrollo de esta investigación.

Referencias

1. D. Chakrabarty *Polymer Gels and Networks*. 1998, 6, 191.
2. V. Olvera, Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, 2003
3. P. G. Dalev; R. D. Patil; J.E. Mark; E. Vassileva; S. Fakirov *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, 78, 1341.
4. D. L. Kaplan *Biopolymers from renewable resource*, Ed. Springer, Alemania, 1998; 220-243.
5. K. Burugabapalli *Journal of Applied polymer Science*. 2001, 82, 217
6. ASTM D 570-81 in Annual book of ASTM Standards, 1988, 08.01,34.