

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES OBTENIDOS A PARTIR DE ACRILAMIDA Y METILCELULOSA

Elisa Ortiz Lucio¹, Rocío Antonio Cruz¹, Javier Cruz Gómez², Ana María Mendoza Martínez¹, Ana Beatriz Morales Cepeda^{1*}

1) División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. J. Rosas y J. Urueta s/n Col. Los Mangos. Ciudad Madero, Tamaulipas, 89440, México. Correo electrónico: acepeda71@yahoo.com

2) Universidad Autónoma de México, Facultad de Química, conjunto E, Laboratorio L-212, Ciudad Universitaria, Coyoacán, D.F.

RESUMEN

Un hidrogel se define como una red polimérica la cual tiene la propiedad de absorber grandes cantidades de disolvente 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 polímeros, 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 metilcelulosa y poliacrilamida constatándose en el análisis de IR, además se pudo observar mediante DSC que la temperatura de transición vítrea de la poliacrilamida disminuía con la metilcelulosa, pero en menor grado, en comparación con investigaciones previas con otros derivados de celulosa.

Palabras claves: Hidrogel, metilcelulosa, acrilamida.

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 [1]. 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 hidrófila 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 intervalo de pH's, temperatura y fuerza iónica. Por otra parte, la celulosa en 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 metilcelulosa, uno de los mejores derivados de la celulosa, algunos de los grupos OH son remplazados por grupos metoxi (CH₃), lo cual atenúa los enlaces 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 metilcelulosa, 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.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis de los hidrogeles, se emplearon acrilamida (C₃H₆NO) (Aldrich 97%), metilcelulosa (C₁₄O₁₀H₃₀) (Aldrich, M_w = 40.000 g/mol), glutaraldehído (C₅H₈O₂) (Merck-Schuchardt) al 25% en peso en agua, N,N'metilenbisacrilamida (H₂C=CHCONH₂)₂CH₂ en polvo (Aldrich), ácido clorhídrico (HCl) (Productos Químicos de Monterrey), persulfato de potasio (K₂S₂O₈) en forma de cristales blancos (Fischer-Chemical) y agua bidestilada.

La solución polimérica se preparó al 5% en peso de metilcelulosa y AAm; posteriormente se agregó el KPS y la NNMBA así como también HCl y el dialdehído glutárico. Las relaciones de MC y PAAm se muestran en la Tabla 1. El método de síntesis se desarrolló de acuerdo a diferentes autores [2-4], adecuándolo a los requerimientos de esta 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 dialdehído glutárico, cuyas concentraciones empleadas fueron 0,225 M y $2,25 \cdot 10^{-3}$ 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

El grado de hinchamiento se determinó empleando el método gravimétrico, utilizando la ecuación (1) [5,6], así como las técnicas de caracterización de espectrofotometría de infrarrojo por transformada 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 intervalo de calentamiento fue de -55 a 250°C con una velocidad de calentamiento de 5 grado/minuto.

$$EWC(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad [1]$$

donde W_s es el peso de la muestra hinchada, y W_d el peso de la muestra seca (xerogel).

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 preliminares se obtuvieron películas muy heterogéneas donde los monómeros no mostraron suficiente compatibilidad, además en algunos casos no se formaron películas. Aún 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 metilcelulosa y acrilamida, utilizando diferentes formulaciones.

<i>Relación</i> (% peso MC/AAm)	<i>KPS/NNMBA</i> (% peso)	<i>Apariencia</i>
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.

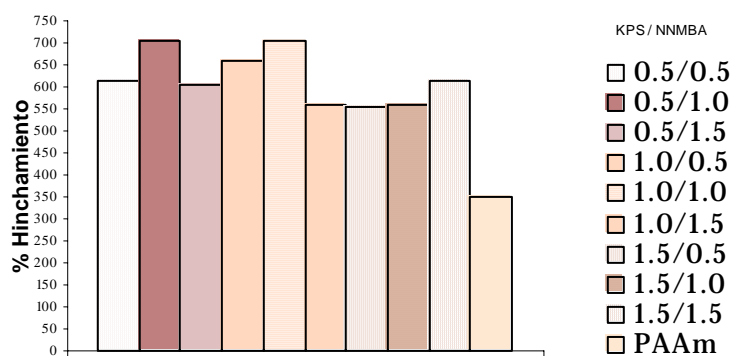


Figura 1. Porcentaje de hinchamiento de las películas de MC(20%)/Aam(80%) en 12 horas, con diferentes relaciones de iniciador (KPS) y entrecruzante (NNMBA).

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 entrecruzante 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 NNMBA 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.

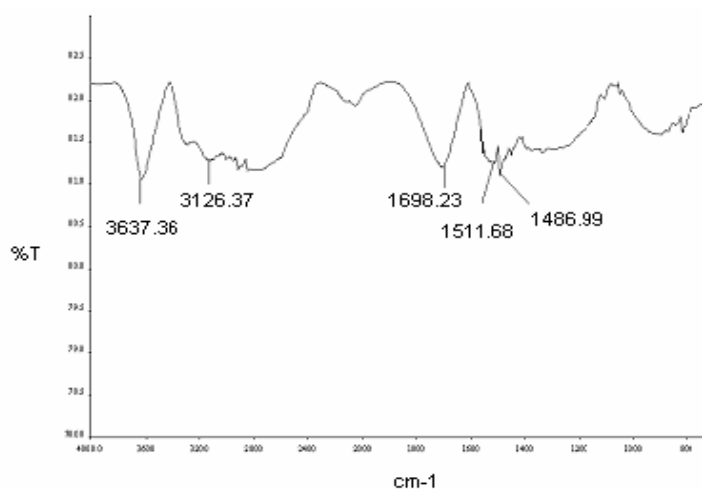


Figura 2. Espectro IR del hidrogel de metilcelulosa/acrilamida, con una relación de 80/20 y 1,0/1,0 de KPS y NNMBA.

En la Figura 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 (C=O) del dialdehído glutárico. Los estiramientos flexionantes del grupo metileno (C-H) aparecen a 1511 y 1486 cm^{-1} . Por lo tanto, se confirma la presencia de metilcelulosa y acrilamida en la estructura molecular 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 NNMBA. En este caso se observa para los hidrogeles una temperatura de transición vítrea a 39°C para la muestra a), y una T_g de $92,9^\circ\text{C}$ para la muestra b), respectivamente. Un aumento en la concentración del iniciador (KPS) provoca un incremento en la T_g de 39°C (KPS = 0,5). Por lo tanto, existe un mayor reticulación del polímero causando una reticulacion mayor en este material. Mientras que un aumento en la

cantidad de dialdehído glutárico disminuye el grado de hinchamiento (véase la Figura 1). Por lo tanto, el incremento en la T_g se debe principalmente al incremento en la cantidad de KPS de 0,5 a 1,5, acercándose al valor reportado, en 1990, por *Kroschwitz* [7] donde la temperatura de transición vítrea del PAAm lineal es de 165°C.

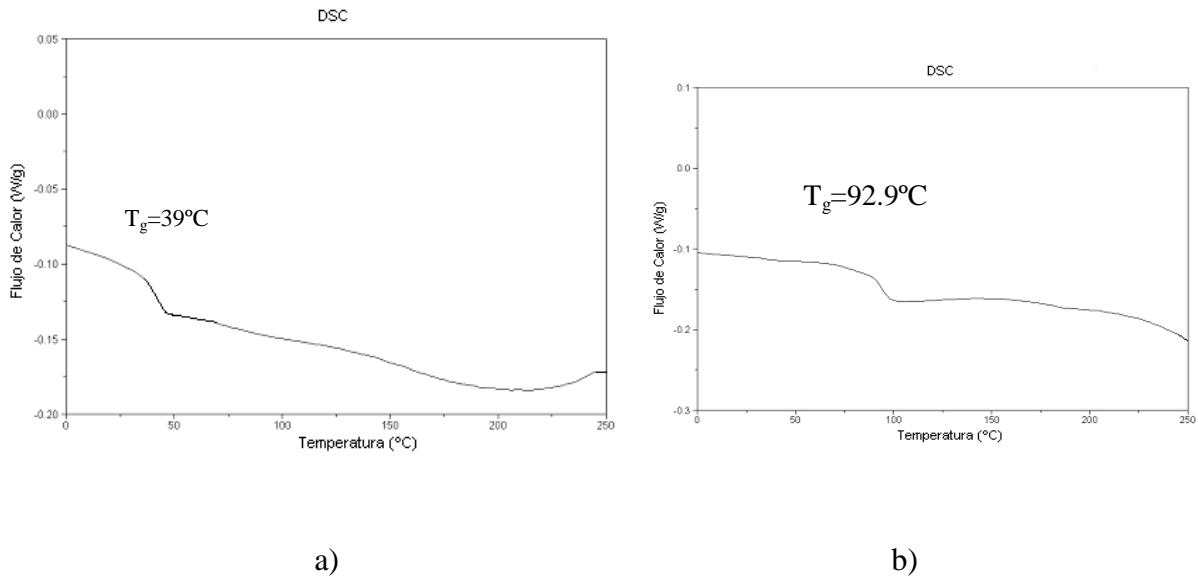


Figura 3. Curva calorimétrica de la película de hidrogel de metilcelulosa/acrilamida, 80/20. a) KPS/NNMBA 0,5/1,0, y b) KPS/NNMBA 1,5/1,5.

Las micrografías de SEM (véase la Figura 4) se reconocen aglomeraciones en la superficie debidas a la poliacrilamida en la Figura 4a, caso contrario al disminuir la relación de iniciador/entrecruzante se tiene una superficie mas homogénea.

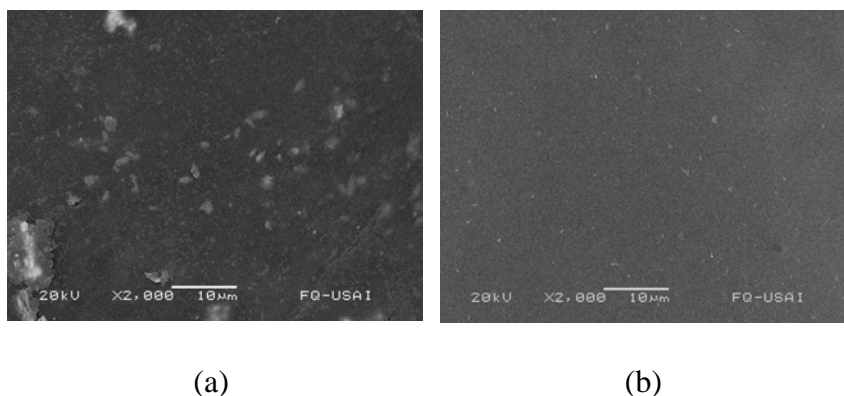


Figura 4. Micrografías de las películas de metilcelulosa/acrilamida: (a) 90/10 con 1,5/0,5% KPS/NMBA, y (b) 80/20 con 0,5/1,5% de KPS/NMBA a 2000 aumentos.

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 metilcelulosa/acrilamida 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 disolvente. Las películas con relaciones mayores al 50% de metil celulosa fueron las de mejor apariencia pero las que presentaron mayor grado de hinchamiento fueron las de 80%, siendo este valor de 706%. La temperatura de transición vítrea de la poliacrilamida reportada en la bibliografía es de 165 y 188°C [7] y la obtenida en este trabajo aparece en el intervalo de temperatura 39-92,9°C cuando se mezcla con la metilcelulosa lo cual se deduce que este derivado tiene efecto sobre la temperatura de transición vítrea de la PAAm. El análisis de la superficie por SEM de los hidrogeles se tiene mas homogeneidad y no presenta aglomeraciones de poliacrilamida sin reaccionar en la superficie [8].

Agradecimientos. Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de estudio con número 181575 y a la Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST), por el financiamiento del proyecto con la clave UR612.

BIBLIOGRAFÍA

1. S.K. Bajpai “Swelling–Deswelling behavior of poly(acrylamide-co-maleic-acid) hydrogels”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2729 (2000)
2. J.S. Park, J.W. Park y E. Ruckenstein “Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 4271 (2000)
3. V. Rivas, Tesis, DEPI del ITCM (2003)
4. T. Tanaka “Noticias de la ingeniería: Geles inteligentes”, Washington, 2 (2002)
5. M.A. Guzmán, Tesis, DEPI del ITCM (2005)
6. L. Kroschwitz “Encyclopedia of Polymer science and engineering”, Willey, 1990
7. I. Katime, O. Katime y D. Katime “Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao (España) 2004
8. R. Zumaya, Tesis, DEPI del ITCM (2004)