

ENTRECRUZAMIENTOS IÓNICOS EN HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ITACÓNICO) POSTULADOS A PARTIR DEL ANÁLISIS DE SU MORFOLOGÍA Y DE SU CINÉTICA DE ABSORCIÓN

A. Ramírez^{a,b*}, D. Contreras^a, J.L. Prin^a, B. Rojas de Gáscue^a

^aUniversidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO “Dra. SusanTai”, Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

^bUniversidad de Oriente, Núcleo Bolívar, Unidad de Estudios Básicos, Ciudad Bolívar, Edo. Bolívar.

*Autor de correspondencia: e-mail: arnaldoluisramirez@gmail.com

Recibido: Octubre 2012. Aprobado: Abril 2013.

Publicado: Abril 2013.

RESUMEN

En el siguiente trabajo se estudió la morfología y la cinética de absorción que presentan los hidrogeles (HG) de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (poli(AAm-co-AI)) en agua y sales de calcio. Los HG sintetizados a partir de una proporción 90/10 (AAm/AI) utilizando como iniciador el persulfato de amonio y como agente entrecruzante la N,N' metilbisacrilamida, se estudiaron a través de microscopía electrónica de barrido (MEB). Los HG hinchados hasta el equilibrio fisicoquímico en dos medios de estudio: agua desionizada y solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se deshidrataron en un secador de punto crítico. Los histogramas obtenidos a partir de las micrografías revelaron que el HG sumergido en agua desionizada posee tamaños de poros comprendidos entre los 14 μm y 38 μm , mientras que el HG sumergido en la solución de calcio tiene tamaños entre 4 μm y 13 μm . Los resultados están en concordancia con las propiedades macroscópicas que exhibe el material (capacidad máxima de absorción, %M y rapidez de absorción, k), de manera que %M en la sal de calcio se redujo hasta 92% desde 96% que tenía en agua, así también k varió desde $3,3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ en agua a $2,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ en la solución de Ca^{2+} . Los cambios estructurales y morfológicos que experimenta el HG al absorber los iones de calcio constituyen una fuerte evidencia a favor de la formación de entrecruzamientos iónicos facilitados por los iones Ca^{2+} .

Palabras claves: hidrogeles, morfología, entrecruzamiento iónico, grado de hinchamiento, absorción de calcio.

ABSTRACT

In the following work, the morphology and absorption kinetics which present hydrogels (HG) of poly (acrylamide-co-itaconic acid) (poly (AAm-co-AI)) in water and calcium salts was studied. HG synthesized from a ratio 90/10 (AAm / AI) using as initiator ammonium persulfate and N,N'methylenebisacrylamide as the crosslinking agent, were studied by scanning electron microscopy (SEM). The physicochemical equilibrium swollen HG in two media: deionized water and solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were dehydrated in a critical point dryer. The histograms obtained from the micrographs revealed that HG immersed in the deionized water has pore sizes comprised between 14 μm and 38 μm , while the HG immersed in the solution of calcium has pore sizes between 4 μm and 13 μm . The results are in concordance with the macroscopic properties exhibited by the material (absorption capacity, %M and absorption speed, k), so that %M in the calcium salt is reduced to 92% from 96% which was in water, in the same way k changed from $3,3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ in water to $2,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ in Ca^{2+} solution. The structural and morphological changes experienced by the HG when absorb calcium ions constitute strong evidence in favor of the formation of ionic crosslinks provided by Ca^{2+} ions.

Keywords: hydrogels, morphology, ionic crosslinking, swelling degree, calcium absorption.

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son materiales formados por el entrecruzamiento de cadenas de polímeros que poseen afinidad al agua, esta característica les permite absorber gran cantidad del fluido manteniendo una consistencia

sólida. La propiedad más importante que tienen estos materiales es su porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento (GH), que determina sus aplicaciones finales. El GH viene dado por un balance entre la

densidad de entrecruzamientos que tiene el hidrogel y las características hidrófilas de las cadenas que forman su estructura, no obstante, el mismo puede ser afectado por las condiciones del medio donde se hincha el hidrogel tales como pH, temperatura, naturaleza química del solvente, la presencia iones en el solvente, entre otras. Por esta razón en el siguiente trabajo se presenta un estudio en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), cuando se sumergen en agua y en una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para relacionar las diferencias macroscópicas, como la capacidad máxima de absorción (%M) y la rapidez de absorción (k), con la morfología superficial y el tamaño de poro (cambios microscópicos).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se sintetizaron vía adición hidrogeles de poli (AAm-co-AI) con un porcentaje de alimentación másico 90/10 (AAm/AI) en agua desionizada utilizando como iniciador persulfato de amonio y como agente entrecruzante N,N`metilbisacrilamida. La mezcla se realizó en tubos de ensayos y se colocó en baño de aceite isotérmico a 60°C durante 3 horas, transcurrido este tiempo los hidrogeles se cortaron en forma de pastillas y se purificaron con lavados sucesivos en agua desionizada. El índice de hinchamiento (GH) se determinó por triplicado a partir de pastillas de xerogeles de 0,1g gravimétricamente tanto en agua desionizada como en una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (50 mg/L). Se utilizó la siguiente fórmula:

$$GH = \frac{W_s - W_d}{W_d} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde W_s : masa del HG húmedo; W_d : masa del HG seco. Para el análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) los HG se dejaron hinchar hasta el equilibrio fisicoquímico en los respectivos medios de estudio, luego una porción de la pastilla se colocó en el porta muestra y se llevó al secador de punto crítico marca Hitachi modelo HCP–2, donde se hicieron intercambios

sucesivos con CO_2 con la finalidad de deshidratar la muestra sin modificar su estructura. Seguidamente se colocaron en un portamuestra de aluminio con cinta conductora de doble adhesión y evaporación de cromo en un evaporador de alto vacío, marca Hitachi modelo HUS–5GB. Los geles secos se observaron en el MEB de emisión de campo analítico modelo S–800 FE marca Hitachi operado a 8 keV. La muestra simultáneamente también fue analizada mediante espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (EDX) acoplado al MEB.

Partiendo de las micrografías MEB obtenidas y utilizando el software TpsDig2 [1], se dividieron las micrografías en 4 cuadrantes y se pudieron realizar medidas de los diámetros internos de cada poro (4 medidas /poro) en distintas micrografías de la misma muestra. El tamaño de poro reportado es un promedio de las cuatro medidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados mostrados en la figura 1 corresponden a las curvas de hinchamiento características de los hidrogeles, donde se observa una disminución del 37% en el equilibrio, cuando el HG se sumergió en la solución de Ca^{2+} (GH=1251%), en comparación con el GH obtenido en agua desionizada (GH=1986%). Esto puede explicarse en función de que se propone la formación de entrecruzamientos iónicos generados por los iones Ca^{2+} . Este tipo de ión cuando están en el interior del HG, por sus características divalentes tiene la capacidad de interaccionar con las unidades ionizadas (principalmente COO^-) presentes en la estructura del copolímero [2-4], generando los enlaces iónicos que restringen la entrada del fluido. Además estas interacciones disminuyen el número de sitios activos en el HG capaces de enlazar las moléculas de agua. El análisis cinético mostró que, efectivamente, el HG sumergido en agua absorbió el 60% de su capacidad en 40 minutos, mientras que el HG sumergido en solución de Ca^{2+} requirió 60 minutos.

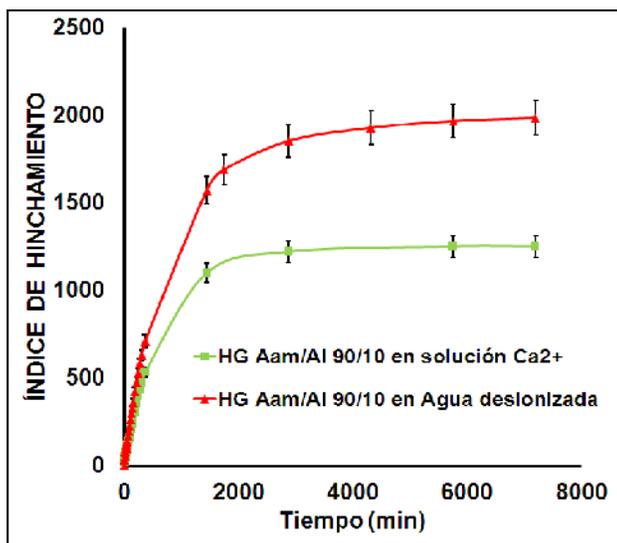


Fig. 1. Cinética de Hinchamiento para los hidrogeles de AAm-co-AI en los diferentes medios.

La figura 2 muestra las micrografías MEB obtenidas para las condiciones de hinchamiento del HG estudiadas: (a) en agua desionizada y (b) en solución de Ca²⁺. En las mismas se observa claramente la reducción en el tamaño de los poros del HG cuando está en contacto con los iones Ca²⁺. Los histogramas obtenidos (a partir de realizar 100 medidas en las diferentes micrografías MEB de cada hidrogel) (Figura 3) revelaron que cuando el HG estaba sumergido en agua desionizada alcanzaba tamaños de poros comprendidos entre los 14 μm y los 38 μm , siendo el tamaño de mayor frecuencia (45%) entre 26 μm y 30 μm . Mientras que cuando el HG era sumergido en la solución de calcio tenía tamaños menores, entre 4 μm y 13 μm .

Los resultados presentados en la figura 2 y figura 3 están en concordancia tanto con el hinchamiento como con la cinética de absorción que mostraron los HG (modelo segundo orden de Schott). De manera que %M, la capacidad máxima de absorción en la sal de calcio se redujo hasta 92% respecto al valor de 96% que tenía en agua, así también la constante de la rapidez de absorción, k, cambió de $3,3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ en agua a $2,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ en la solución de Ca²⁺, lo cual se explica porque al presentar poros más pequeños la absorción es más lenta.

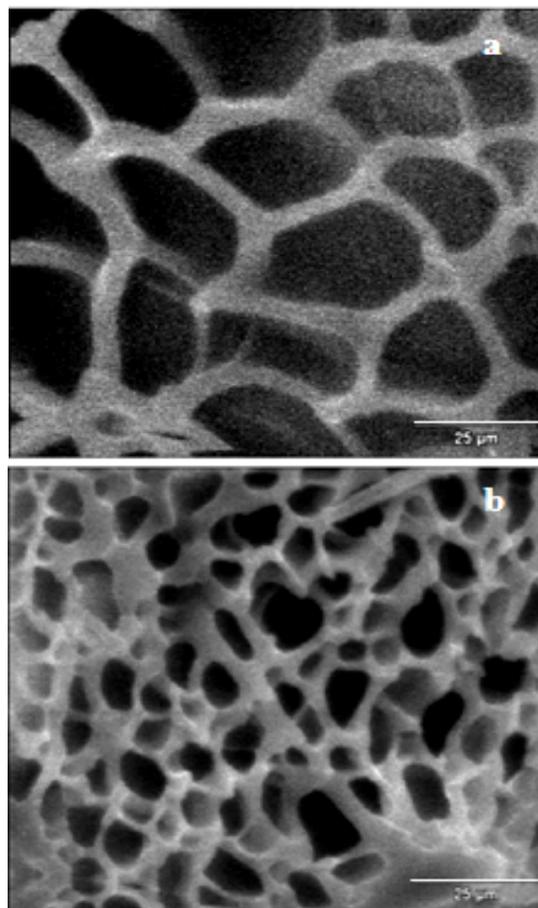


Fig. 2. Micrografías MEB de los hidrogeles de poli (AAm-co-AI): a) en agua desionizada; b) en solución de Ca²⁺ de concentración 50 mg/L.

Estos resultados indican la contracción de la red, producto de los entrecruzamientos iónicos entre los iones Ca²⁺ y los grupos ionizados del HG, donde cada ión de Ca²⁺ puede potencialmente entrecruzar 2 grupos COO⁻ evitando la completa expansión de la red, lo cual se traduce en tamaños de poros más pequeños, ya que cuando el HG está en agua la repulsión electrostática de los grupos COO⁻ ionizados favorece la completa expansión del gel. Los resultados obtenidos evidencian los cambios microestructurales y morfológicos en el HG que ocurren al absorber los iones de calcio y que permiten predecir el comportamiento macroscópico del copolímero.

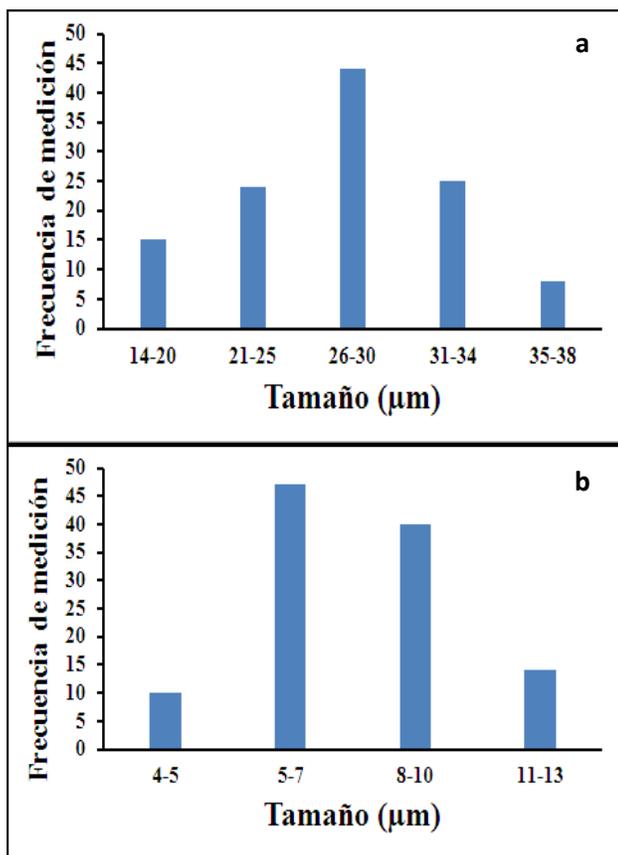


Fig. 3. Histogramas de las medidas realizadas para la estimación del tamaño de poro de los hidrogeles de poli (AAM-co-AI): a) en agua desionizada; b) en solución de Ca²⁺ de concentración 50 mg/L.

A fin de verificar la presencia de calcio en los hidrogeles estudiados en el MEB, se realizó un análisis químico puntual mediante el equipo de dispersión de energía de rayos-X (EDX), el resultado se observa en la figura 4.

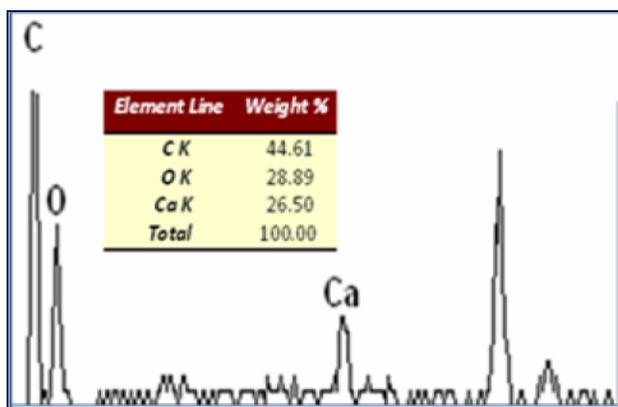


Fig. 4. Análisis EDX-MEB para el HG AAm-co-AI sumergido en la solución de Ca²⁺.

Trabajos previos de nuestro grupo [3,4] han reportado la absorción de iones metálicos en hidrogeles de características similares, así como un mecanismo para explicar la formación de complejos metálicos y entrecruzamiento iónico entre los grupos ionizados del HG y los iones presentes en solución. La figura 5 es una simplificación del mismo, donde se postula mediante una representación, el efecto de las interacciones iónicas sobre la expansión de la red del hidrogel.

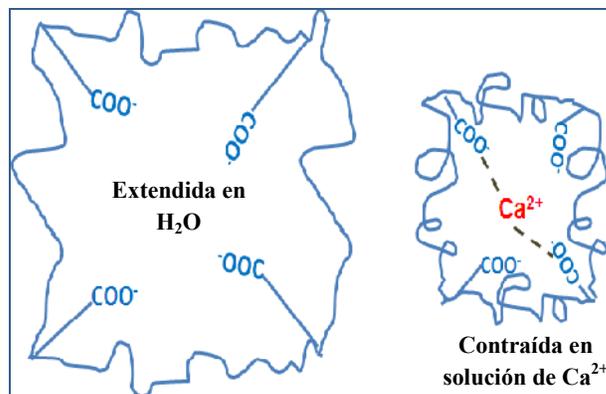


Fig. 5. Esquema del comportamiento de una porción de la red del copolímero en los casos de estudio.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran los cambios estructurales y morfológicos que sufre el HG al absorber los iones de calcio. Los mismos constituyen una fuerte evidencia a favor de la explicación para la disminución del GH de estos materiales basados en la formación de entrecruzamientos iónicos facilitados por el Ca²⁺.

Otros autores han reportado recientemente, en hidrogeles obtenidos a partir de alginato y acrilamida, resultados análogos en presencia de iones de calcio, mas no en cuanto a poros más pequeños. Pero, reportan que un incremento en la concentración de calcio generó HG más elásticos y resistentes, por lo que ellos también postulan la formación de complejos del metal con el HG [5]. No obstante, la participación del calcio en la estructura hace que los autores hablen de estos hidrogeles como materiales “híbridos” [6].

AGRADECIMIENTOS

Al consejo de investigación de la Universidad de oriente por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto POA PN 15.1/2010.

REFERENCIAS

- [1]. Rohlf, F. J. (2004). TPS Dig, digitize landmarks and outlines, version 2.0. Department of Ecology and Evolution, State University of New York at Stony Brook.
- [2]. Rojas de Gáscue B., Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M y Katime I. (2010) “Hidrogeles de Acrilamida/Ácido Acrílico y de Acrilamida/Poli(ácido acrílico): Estudio e su Capacidad de Remediación en Efluentes Industriales” *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 30: 28 -39.
- [3]. Rojas de Gascue B., Ramírez M., Aguilera R., García A., Prin JL., Lias J., Torres C., y Katime I. (2007). “Hydrogels Obtained From Acrylamide, Maleic Acid, Acrylic Acid and Octylmonoitaconate: Synthesis, Absorbent Capacity and pH Variations in Copper Sulfate Solutions” *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia.* 30: 74-84.
- [4]. Ramírez A., Benítez J., Contreras D., Guzman P., Rojas de Gáscue B. (2011) “Interacciones de Hidrogeles de Poli(acrilamida-co-ácido Itacónico) estudiadas en soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ” *Rev. Iberoam. Polim.*, 12: 308-316.
- [5]. Omidian H., Rocca J.G., Park K. (2006) “Elastic, superporous hydrogel hybrids of polyacrylamide and sodium alginate”. *Macromol. Biosci.*, 6: 703-710.
- [6]. Chaterji S, Kwonb I.K., Park K. (2007) Smart polymeric gels: Redefining the limits of biomedical devices *Prog. Polym. Sci.* 32: 1083–1122.