

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES COPOLIMÉRICOS OBTENIDOS A PARTIR DE ACRILAMIDA, ÁCIDO MALEICO Y ÁCIDO ACRÍLICO

**Blanca Rojas de Gáscue^{1*}, José Luís Prin¹, Marvelis Ramírez², Augusto García¹,
Freddy Arenas³, Luís Bejarano¹, Rocelis Aguilera¹ e Issa Katime⁴**

1. Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Apdo. Postal 245, Cumaná, Estado Sucre, Venezuela. Correo electrónico: blanca_gascue@yahoo.com
2. Universidad de Los Andes, Dpto. de Química, Grupo de Polímeros, Mérida, Venezuela
3. IUT-Región Capital, Laboratorio de Microscopía Electrónica, Carretera Panamericana, Caracas, Venezuela
4. Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular, Universidad del País Vasco, Campus de Leioa, España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

1. INTRODUCCIÓN

Los geles poliméricos son redes flexibles constituidas por cadenas entrecruzadas [1-2]. Los hidrogeles (HG) tienen muchas aplicaciones: pueden actuar como materiales superabsorbentes de fluidos corporales o ayudar a preservar la fertilidad de suelos áridos al absorber miles de gramos de agua por gramo de polímero [3-4] o absorber iones metálicos [5-6].

Las propiedades absorbentes de los hidrogeles dependen predominantemente de sus interacciones, las cuales tienen una influencia directa sobre el grado de hidratación o hinchamiento y la retención de agua o metales por parte del polímero [7-10].

En este sentido el objetivo de este trabajo fue estudiar la interacción de hidrogeles copoliméricos obtenidos a partir de acrilamida (AAm), ácido maleico (AM) y ácido acrílico (AAc) con el agua y con iones de cobre y de magnesio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los hidrogeles (HG). Se sintetizaron una serie de hidrogeles con los comonomeros combinados de la siguiente forma: AAm/AAc, AAm/AM, AAc/AM (desde 100/0 hasta 60/40). Como entrecruzante se utilizó N,N'-metilenbisacrilamida en diferentes proporciones (1-4%) y como iniciador persulfato de amonio (0,5%). El disolvente utilizado fue agua destilada, donde se disolvieron los reactantes. Posteriormente el sistema se colocó en un baño a 60°C, donde permaneció hasta la formación de los geles.

2.2. Caracterización del grado de hidratación o hinchamiento (%H). Se realizó a temperatura ambiente introduciendo la pastilla de xerogel en agua, a intervalos constantes de tiempo se extrajo la pastilla, se secó cuidadosamente su superficie con papel de filtro, se pesó y se volvió a colocar en agua. Este proceso se repitió, sucesivamente, hasta que no se detectaron variaciones en la masa del hidrogel con el tiempo. Las isotermas de absorción se construyeron a partir de la masa inicial (m_0) y a cada tiempo (m_t), usando la siguiente ecuación:

$$\% H = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100$$

2.3. Absorción de iones de cobre y de magnesio. Se colocó la pastilla de xerogel en una solución de sulfato de cobre (o de magnesio), durante 12 horas, con agitación constante. Transcurrido el tiempo de agitación, se extrajo la pastilla de hidrogel y se dejó secar hasta que alcanzara su estado de xerogel.

Al estar seca fue fracturada, y preparada para ser analizada en un equipo de dispersión de energía de rayos X (EDX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la serie XL 30 (*Phillips*). Por su parte la solución donde había estado sumergido el hidrogel por 12 horas fue analizada en un espectrofotómetro de emisión atómica de plasma *Perkin-Elmer*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 pueden observarse las isotermas de hidratación (o hinchamiento) obtenidas después de 160 horas a partir de los hidrogeles de AAm/AM.

Las isotermas de los hidrogeles de AAm/AM, reflejan dos etapas: en las primeras horas la absorción de agua es acelerada, ya que los hidrogeles tienen un mayor volumen libre; después de 24 horas se puede apreciar una segunda etapa, en la que la absorción se hace más lenta, debido a que el volumen libre disminuye hasta alcanzar el equilibrio termodinámico de hinchamiento.

El tiempo que tardan los diferentes hidrogeles en llegar al equilibrio va a ser función de la composición de los monómeros y la proporción del agente entrecruzante [5].

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

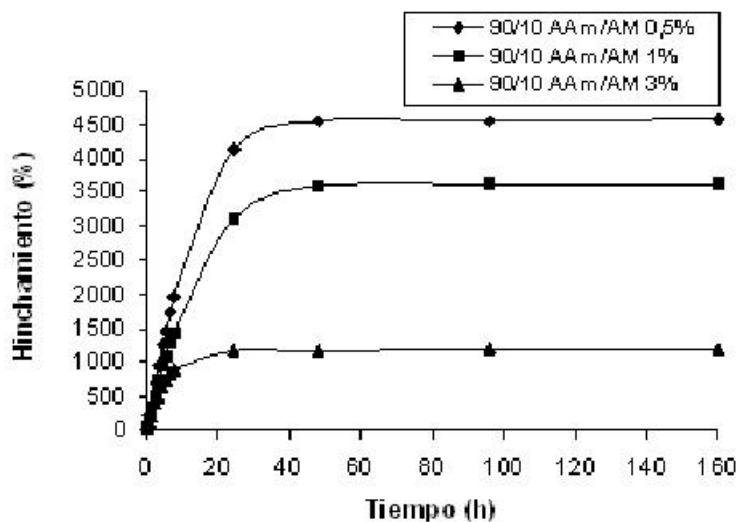


Figura 1. Isoterma de hinchamiento de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maléico) (90/10) con 0,5, 1,0 y 3,0% de agente entrecruzante [8].

Los hidrogeles con alto contenido de ácido llegaron a absorber tanta agua que, cuando estaban alcanzando el equilibrio, había que manipularlos con mucho cuidado para que no se fracturaran (véase la Figura 2). Cuando esto ocurría, había que comenzar nuevamente a recolectar la data para la elaboración de la isoterma con una nueva pastilla seca (xerogel).



Figura 2. Fotografía de los copolímeros hidrogeles en (a) estado hidratado y (b) en estado seco (xerogel).

Por otra parte, se pudo apreciar que al colocar las pastillas de xerogel en la sal de cobre, los hidrogeles rápidamente tomaron una coloración azul intensa evidenciando que la captación de iones cobre por parte del hidrogel se había producido [5].

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

El hinchamiento de los hidrogeles al cabo de las 12 horas de estar en contacto con las soluciones metálicas fue mucho menor al que presentaron estos polímeros cuando se sumergieron en agua. Esto podría ser explicado en base a que las interacciones que existían entre los grupos hidrófilos y el agua fueron sustituidas por nuevas interacciones con los cationes presentes en la solución.

Los resultados obtenidos en el analizador EDX arrojaron, en todos los casos, la presencia efectiva del Mg y del Cu en los hidrogeles (ver Figura 3). Es de hacer notar la homogeneidad de las medidas tomadas, las cuales reflejaron una alta reproducibilidad en diferentes zonas en las que se midió la concentración de iones magnesio absorbido (Tabla 1)

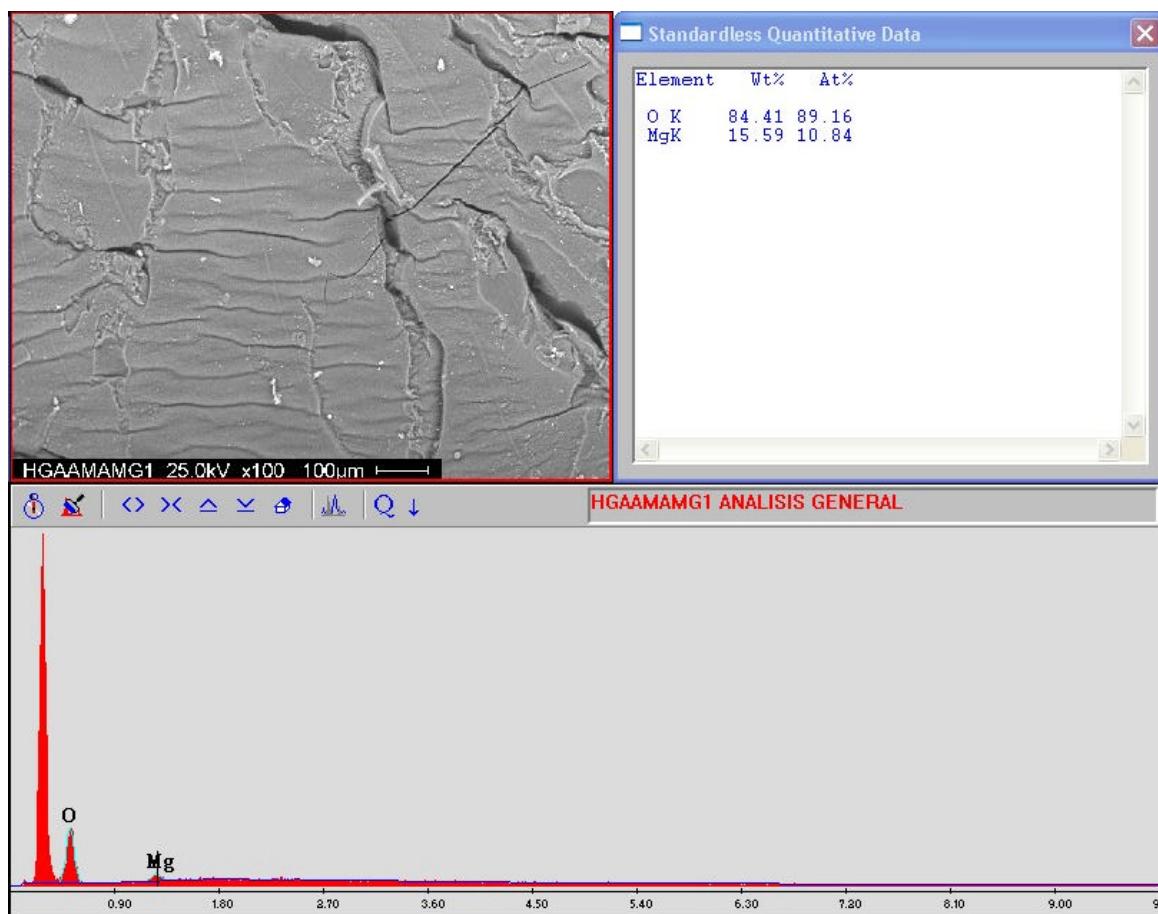


Figura 3. Análisis EDX-MEB del HG AAm/AAC 90/10 que estuvo sumergido en la solución de sulfato de magnesio.

Los porcentajes en peso de los iones magnesio y cobre oscilaron entre un 15 y un 40% en peso, encontrándose los valores más altos de acumulación del metal en aquellos hidrogeles sintetizados con una mayor proporción de ácido. Esta diferencia se le puede atribuir al

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

incremento efectivo que genera el ácido alimentado en el número de grupos ionizables (COOH) en el copolímero, lo que favorece las interacciones con los iones metálicos.

Los valores de pH medidos, en las diferentes soluciones metálicas donde se sumergieron los hidrogeles, tendieron a disminuir [5].

Tabla 1. Cantidad de iones de magnesio medidos por EDX-MEB en hidrogeles de AAm/AAc.

| Elemento | % en peso | % atómico |
|-----------------|------------------|------------------|
| Aam/AAc Mg | 15,59 | 10,84 |
| 90/10-1% | 12,86 | 8,85 |
| | 14,83 | 10,28 |
| Promedio | 14,4 | 9,99 |
| Desviación | 1,4 | 1,02 |

Estos resultados arrojan evidencias que permiten proponer un mecanismo para la absorción de iones metálicos, considerando una posible recombinación de los protones hidrógeno (H^+), por lo que se propone la formación de estructuras idealizadas para el hidrogel, indicando la coordinación que podría existir entre los iones y los grupos aniónicos del ácido del hidrogel, tal como los que ha propuesto anteriormente *Osada* y colaboradores para los iones de calcio [5,10].

Agradecimientos. Al Consejo de Investigación de la UDO por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto CI-5-1902-0955/00 y a la Universidad de Oriente por el Proyecto POA-PN 15.8/2008.

BIBLIOGRAFÍA

Katime I, Katime O y Katime D “*Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones*”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España (2004)

Katime I, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **5**, 10 (2001)

Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Aguilera R, Prin JL, Torres C, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **7**, 199 (2006)

Rudzinski W, Dave A, Vaishnav U, Kumbar S, Kulkarni A, Aminabhavi T, *Designed Monomers and Polymers*, **5(1)**, 39 (2002)

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, Katime I, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, **30**, 74 (2007)

Karadag E, Üzüm OB, Saraydin D, Güven O, *Materials and Design*, **27**, 576 (2006)

Rojas B, Aguilera R, Prin J, Cequea H, Cumana J, Rosales E y Ramírez M, *Rev. Iberoam. Polim.*, **5(1)**, (2004)

García Augusto “Síntesis y Estudio de Polímeros Hidrogeles con capacidad de absorber diferentes iones metálicos en soluciones acuosas”. Tesis de Pregrado. Dpto. Química, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente (2005)

Katime I y Rodríguez E, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A38(5)**, 543 (2001)

Osada Y, Ping Gong J, Tanaka Y, *J. Macromolecular Science*, Part C-Polymer Reviews, C44 (1), 87 (2004)