

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES BASADOS EN ACRILAMIDA Y ÁCIDO MALEICO

**Dunexy Andrade, Dariana García, Helen Inciarte, Ida González, Diana Soto,
Haydee Oliva***

Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Estado Zulia. Venezuela. *Correo electrónico:* holiva@luz.edu.ve

Recibido: Marzo 2009; Aceptado: Mayo 2009

RESUMEN

Se investigó la síntesis de hidrogeles basados en acrilamida (AAM), ácido maleico (AM) y maleato de sodio manteniendo la concentración global de los comonómeros constante, variando la relación de comonómeros en la alimentación y la concentración del agente entrecruzante N, N bis-metilenacrilamida. Se empleó agua desionizada como disolvente y persulfato de potasio como iniciador. Asimismo, se intentó producir hidrogeles nanocomuestos utilizando una bentonita hidrofílica comercial. El rendimiento global se determinó gravimétricamente. La caracterización de los hidrogeles incluyó la medición del porcentaje de hinchamiento en agua desmineralizada, a distintos pH y en solución salina. Se encontró que la sustitución del 80% del ácido por maleato de sodio, vía neutralización *in situ*, permitió aumentar la incorporación del comonómero en la estructura del hidrogel a expensas de su sensibilidad a cambios en el pH. En todos los casos los hidrogeles sintetizados fueron superabsorbentes y los porcentajes de hinchamiento se incrementaron con el aumento en el contenido de ácido maleico (o maleato de sodio) en el polímero, con la disminución del grado de entrecruzamiento y con el aumento del pH del medio. La presencia de la arcilla disminuyó la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles y el tiempo requerido para alcanzar el hinchamiento en el equilibrio.

Palabras Claves: Hidrogeles, acrilamida, ácido maleico, nanocomuestos.

ABSTRACT

This work deals with the synthesis of hydrogels based on acrylamide (AAM), maleic acid (AM), and sodium maleate. The reactions were carried out maintaining a fixed global concentration of comonomers, but with varying comonomer feed ratios and concentrations of the cross-linking agent (N, N bis-methyleneacrylamide). The solvent was deionized water, and the initiator was sodium persulphate. In some cases, a comercial hydrophilic bentonite was also added to produce hydrogel nanocomposites. The overall yield was determined by gravimetry. The synthesized hydrogels were characterized through their percentage of swelling in demineralized water, at different pH values, and in salt water. After substituting 80% of the AM by sodium maleate *via in situ* neutralization, this enabled to increase the amount of comonomer in the hydrogel, but at the expense of a lower sensitivity toward the pH. In all cases, superabsorbent hydrogels were produced, and their swelling percentages were seen to increase with the content of AM (or sodium maleate), with a decrease in the degree of crosslinking, and with an increase in the pH. In the presence of clay, the hydrogels exhibited a reduced swelling capacity, and shorter times till swelling equilibrium.

Keywords: hydrogel, nanocomposites, maleic acid, acrylamide, sodium maleate.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles tienen una enorme variedad de aplicaciones que abarcan desde el uso como adsorbentes en pañales, hasta materiales para separación en química analítica (columnas de permeación en gel y electrofóresis). Adicionalmente pueden emplearse como intermediarios para la preparación de elásticos, adhesivos, membranas y como matriz en la liberación controlada de

fármacos y biocidas. También se han usado en la recuperación de trazas de metales en agua y como controladores de viscosidad en la industria petrolera. Esto ha motivado un creciente interés en estos polímeros en los últimos años, tanto desde el punto de vista académico como del industrial.

Las aplicaciones de este tipo de materiales dependen de su grado de hinchamiento máximo y de la estabilidad del gel hinchado. Recientemente se ha invertido un gran esfuerzo en el desarrollo de hidrogeles sensibles a la temperatura obtenidos a partir de la *n*-isopropilacrilamida o al pH empleando el ácido acrílico como monómero.

Katime et al [1], encontraron que al aumentar la cantidad de monómero con mayor número de grupos funcionales hidrófilos incrementa el grado de hinchamiento del gel. Estos autores concluyeron que el comportamiento observado, responde al aumento de las fuerzas repulsivas entre los grupos $-\text{COOH}$ de cadenas adyacentes y a la mayor interacción del polímero con el medio, producto de la presencia de un mayor número de grupos ionizables. Esta misma conducta ha sido reportada por otros investigadores [2-5]. Todos coinciden en que al aumentar el porcentaje de monómero hidrófilo en la síntesis del gel, el valor de hinchamiento máximo en el equilibrio se ve incrementado y el tiempo de absorción disminuido por acción de las fuerzas iónicas entre los grupos funcionales de la cadena polimérica y el medio circundante.

Los hidrogeles basados en arcillas utilizados como compuestos superabsorbentes han crecido en popularidad. *Can et al* [6], produjeron hidrogeles nanocomuestos, utilizando la arcilla sintética laponita. Cuando se usaron contenidos de arcilla cercanos al 10 %, los materiales exhibieron un comportamiento de hinchamiento inusual en agua, teniéndose un hinchamiento inicial relativamente alto, seguido por una disminución del mismo, hasta alcanzar el equilibrio. Este comportamiento también ha sido reportado por *Santiago et al.* [2] y *Kokabi et al.* [7]. Ambos grupos concluyeron que el grado de hinchamiento y la cantidad de agua absorbida en equilibrio disminuyen al incrementar la cantidad de arcilla hidrofílica en el nanocomuesto y que el grado de hinchamiento en el equilibrio y el tiempo para alcanzarlo dependen en gran medida del medio que esté en contacto con el hidrogel.

Yi et al [8], estudiaron el efecto del contenido de humeato de sodio (SH) y de arcilla laponita sobre la capacidad de hinchamiento de hidrogeles de poliacrilamida. El humeato de sodio es un producto natural compuesto por hidrocarburos alifáticos multifuncionales y aromáticos. Esta sal contiene un gran número de grupos funcionales hidrófilos, tales como carboxilatos e hidroxilos fenólicos y actúa como un relleno funcional. En contra de lo esperado, el grado de hinchamiento disminuyó con el aumento del contenido de SH, debido a que esta sal ocupa grupos funcionales de la matriz por lo que disminuye la hidrofilia de la misma. En cuanto a la arcilla, los estudios

mostraron que el grado de hinchamiento aumentó con la cantidad de arcilla en el gel. Este fenómeno se atribuyó al hecho de que la laponita puede interaccionar con la poli(acrilamida) y el humectante de sodio presentes a través de la enorme cantidad de grupos funcionales hidrófilos que contiene, lo cual mejora significativamente la capacidad de absorción del hidrogel.

La presencia de sales en el medio en el que se encuentra un hidrogel también influye considerablemente sobre su hinchamiento, dependiendo del tipo de sal de que se trate. En general se observa que un hidrogel se deshincha cuando: i) la actividad del agua disminuye (todos los hidrogeles); ii) el hidrogel pierde grupos ionizables; iii) los grupos iónicos del hidrogel se apantan y iv) se forman enlaces iónicos entre el hidrogel y iones polivalentes. Por otra parte, se observa un hinchamiento en el hidrogel si se impide la formación de enlaces intermoleculares entre los grupos iónicos del hidrogel y los iones del medio [9].

Santiago et al. [2] sintetizaron hidrogeles compuestos y nanocomuestos utilizando bentonita como componente inorgánico. Estudiaron el hinchamiento de estos geles en soluciones acuosas y salinas y observaron que estos hidrogeles super-absorbentes exhiben un alto grado de hinchamiento. El grado de hinchamiento para estos geles resultó afectado significativamente por las características de la solución externa, siendo mayor en agua desionizada que en las soluciones salinas.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar y caracterizar hidrogeles basados en copolímeros de acrilamida, maleato de sodio (obtenido por la neutralización *in situ* del ácido) y ácido maleico. El ácido maleico presenta en su estructura dos grupos –COOH que podrían conferirle a los materiales, además de la sensibilidad al pH, una mayor estabilidad en el estado hinchado. La eficacia de copolímeros sintetizados a partir de este ácido en el complejamiento de metales ha sido comprobada [10].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Diseño experimental. Se realizaron una serie de reacciones de acuerdo con el diseño experimental mostrado en la Tabla 1, manteniendo constantes la temperatura, el volumen de reacción, la relación molar iniciador/comonómeros y los moles totales de comonómeros en la alimentación. El diseño contempló la variación de la relación de comonómeros en la alimentación y de la concentración de agente entrecruzante. En el diseño también se incluyó como variable la presencia o no de arcilla.

2.2. Síntesis de los hidrogeles. Las polimerizaciones se realizaron en solución, vía radicales libres, utilizando agua desionizada como disolvente, N,N-bis-metilenacrilamida como agente

entrecruzante, persulfato de potasio como iniciador y una bentonita hidrofílica comercial suministrada por la empresa *Baroid*.

El procedimiento fue similar en todos los casos, introduciéndose algunos cambios de acuerdo con la receta. Las reacciones de copolimerización se llevaron a cabo en disolución acuosa a 65°C. El volumen de reacción fue de 15 mL. Inicialmente, se prepararon 10 mL de disolución acuosa de los monómeros (incluyendo al entrecruzante) y se purgó el sistema con nitrógeno durante 10 minutos. Luego, se adicionaron 5 mL de una solución acuosa del iniciador, se homogenizó la solución con agitación y se hizo una segunda purga con nitrógeno durante 5 minutos. Se sellaron los tubos y se introdujeron en un baño termostático durante 24 horas. Al final de este periodo, se detuvo la reacción sumergiendo los tubos en nitrógeno líquido.

Debido a que el ácido maleico no homopolimeriza, a composiciones por encima del 50% se llevó a cabo la neutralización parcial de los grupos ácido con Na(OH) 6 N (Experimentos 8-10 y 15-17). En estos casos, se mezclaron en un tubo de ensayo la masa de ácido maleico con el volumen de NaOH (6 N) necesario para la neutralización del 80% de los grupos ácido. Una vez transcurridos 5 minutos, se agregaron la acrilamida, el agente entrecruzante y el volumen de agua restante para alcanzar los 10 mL iniciales de solución. Luego, se siguió el mismo procedimiento mencionado antes.

En las reacciones con arcilla, ésta se dispersó previamente en 10 mL de agua desionizada por 24 horas, bajo agitación continua. Después, se agregaron las cantidades correspondientes del ácido maleico, acrilamida y agente entrecruzante de acuerdo con las recetas de la Tabla 1 para los experimentos 22 y 23, repitiéndose el procedimiento previamente descrito.

El tratamiento post-reacción fue igual en todos los casos y consistió en:

a) Eliminación de los monómeros residuales. Con el fin de solubilizar los monómeros que no reaccionaron, presentes en la mezcla de reacción resultante, los polímeros se extrajeron de las ampollas, se cortaron en forma de discos de diámetro y longitud aproximadamente constante y se sumergieron en 300 mL de agua destilada durante dos días con recambio inter-diario del disolvente.

Las muestras de los experimentos 1-7, sin entrecruzante y en los 8, 9, 15 y 16, con altas concentraciones de ácido maleico parcialmente neutralizado y diferentes concentraciones de entrecruzante, fueron total o parcialmente solubles en agua. Por esa razón, estos productos se precipitaron y lavaron con metanol.

b) Secado. Una vez que los discos de hidrogel fueron lavados, se dejaron secar inicialmente al aire libre por dos semanas y luego, bajo vacío hasta peso constante.

c) Trituración de los xerogelos. Los materiales se trituraron en morteros de porcelana, hasta

alcanzar la granulometría deseada. Dado que el hinchamiento es un proceso difusional donde el tamaño de partícula es importante, los polímeros se tamizaron para obtener un intervalo de tamaños de partícula relativamente uniforme (< 900 μm). El producto granulado se almacenó en un desecador para su posterior caracterización.

El rendimiento global de cada reacción fue calculado en base a la relación entre la masa final del polímero (o en estado de xerogel) y la masa de los monómeros en la alimentación, incluyendo al entrecruzante:

$$\%X = \frac{M_x}{M_1 + M_2 + M_3} 100$$

donde X es el rendimiento de la reacción, M_x la masa final del polímero o xerogel, M_1 la masa de la acrilamida en la alimentación, M_2 la masa del ácido maleico + maleato de sodio en la alimentación y, M_3 la masa del agente entrecruzante en la alimentación.

2.3. Caracterización de los hidrogeles. El grado o porcentaje de hinchamiento es la característica más importante de los hidrogeles. Frecuentemente estas medidas se realizan sobre discos o pastillas de hidrogeles a partir del incremento en su masa o su diámetro. Sin embargo, en este trabajo se usó un método similar al empleado por *Kiatkamjornwong et al.* [11], el cual se basó en la medición del grado de hinchamiento sobre partículas del hidrogel con tamaños inferiores a 900 μm . Estas partículas se introdujeron en bolsas de papel de filtro previamente pesadas y de masa similar.

La implementación de este procedimiento, hizo necesario la inclusión de un factor de corrección para considerar el disolvente adsorbido por la bolsa de papel de filtro. El factor dependió del tiempo de exposición al medio y del disolvente empleado en el hinchamiento. Para este fin, se procedió de la siguiente manera:

- Se tomaron bolsas de papel filtro de masa similar (entre 220-230 mg aproximadamente) por cada intervalo de tiempo (15 min, 30 min, 1, 1,5, 24 y 48 h), registrándose el peso de las mismas en estado seco.
- Se sumergió cada bolsa por separado en 200 mL de disolvente durante los intervalos de tiempo previamente definidos.
- Se trajeron del disolvente y se dejaron escurrir por 5 minutos.
- Se pesó cada bolsa húmeda
 - Se hicieron cinco réplicas por medición.

Tabla 3. Diseño Experimental

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8 ^{a)}	9 ^{a)}	10 ^{a)}	11
F Ácido Maleico.	1,00	0,80	0,60	0,50	0,40	0,20	0	1,00	0,80	0,60	0,50
m Ácido Maleico. (g)	3,39	2,71	2,03	1,69	1,36	0,68	0	3,39	2,71	2,03	1,69
n Ácido Maleico. (mol) .10 ²	2,92	2,34	1,75	1,46	1,17	58,4	0	2,92	2,34	1,75	1,46
F Acrilamida.	0	0,20	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00	0	0,20	0,40	0,50
m Acrilamida. (g)	0	0,41	0,83	1,04	1,24	1,66	2,07	0	0,41	0,83	1,04
n Acrilamida. (mol) .10 ²	0	0,584	1,17	1,46	1,75	2,34	2,92	0	58,4	1,17	1,46
m _{N,N} -metilenbisacrilamida (g)	0	0	0	0	0	0	0	0,0225	0,0225	0,0225	0,0225
n _{N,N} -metilenbisacrilamida (mol).10 ⁴	0	0	0	0	0	0	0	1,46	1,46	1,46	1,46
m Iniciador (g)	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240
n Iniciador (mol).10 ⁴	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Acrilamida/ Ácido maleico (mol/mol)	0/100	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20	100/0	0/100	20/80	40/60	50/50
Comonómeros/ Entrecruzante (mol/mol)	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	200/1	200/1	200/1	200/1
Arcilla (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Monómeros/Arcilla (masa/masa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 3. Diseño Experimental (Continuación)

Experimento	12	13	14	15 ^{a)}	16 ^{a)}	17 ^{a)}	18	19	20	21	22	23
FÁcido Maleico.	0,40	0,20	0	1,00	0,80	0,60	0,50	0,40	0,20	0	0,50	0
mÁcido Maleico. (g)	1,36	0,68	0	3,39	2,71	2,03	1,69	1,36	0,68	0	1,69	0
nÁcido Maleico. (mol) .10 ²	1,17	5,84	0	2,92	2,34	1,75	1,46	1,17	58,4	0	1,46	0
FAcrilamida.	0,60	0,80	1,00	0	0,20	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00	0,50	1,00
mAcrilamida. (g)	1,24	1,66	2,07	0	0,41	0,83	1,04	1,24	1,66	2,07	1,04	2,07
nAcrilamida. (mol) .10 ²	1,75	2,34	2,92	0	0,584	1,17	1,46	1,75	2,34	2,92	1,46	2,92
m _{N,N} -metilenbisacrilamida (g)	0,0225	0,0225	0,0225	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,0225	0,0225
n _{N,N} -metilenbisacrilamida (mol).10 ⁴	1,46	1,46	1,46	2,92	2,92	2,92	2,92	2,92	2,92	2,92	1,46	1,46
m _{Iniciador} (g)	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240	0,0240
n _{Iniciador} (mol).10 ⁴	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Acrilamida/ Ácido maleico (mol/mol)	60/40	80/20	100/0	0/100	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20	100/0	50/50	100/0
Comonómeros/ Entrecruzante (mol/mol)	200/1	200/1	200/1	100/1	100/1	100/1	100/1	100/1	100/1	100/1	200/1	200/1
Arcilla (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1365	0,1035
Monómeros/Arcilla (masa/masa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100/20	100/20

Volumen de reacción (L) = 0,015. Moles totales de monómero [n_T] = 2,92.10⁻². Temperatura de reacción = 65°C, t_{reacción} = 24 h.

a) 80 % del ácido maleico neutralizado

Cada factor de corrección se calculó como un promedio entre las réplicas efectuadas, a través de la siguiente ecuación:

$$F_c = \frac{\sum_{i=1}^n (M_{BH} - M_{BS})_i}{n}$$

donde F_c es el factor de corrección, M_{BS} el peso de la bolsa seca, M_{BH} el peso de la bolsa húmeda y, n el número de réplicas.

Para el estudio del hinchamiento, se trabajó en diferentes medios, acuoso, ácido y salino.

Para el estudio de la cinética de hinchamiento en medio neutro (agua desionizada), se definieron 5 intervalos de tiempo (15 min, 30 min, 1, 1,5, 24 y 48 horas). La cinética se siguió a través de mediciones independientes y no por mediciones sucesivas sobre la misma muestra. También, se evaluó el hinchamiento a tres pH diferentes (2,96, 4,89 y 5,92) y en una disolución acuosa de NaCl (0,5 M), por 48 horas. Para las mediciones a pH ácido, se prepararon buffers a partir de soluciones de ácido cítrico/citrato de sodio.

El grado de hinchamiento se determinó gravimétricamente utilizando la siguiente ecuación:

$$\%H = \frac{M_F - M_I - F_c}{M_M} * 100$$

donde H es el porcentaje de hinchamiento, M_F el peso de la bolsa con muestra después del hinchamiento, M_I el peso de la bolsa con muestra antes del hinchamiento, M_M el peso de la muestra antes del hinchamiento, F_c el factor de corrección asociado a la bolsa húmeda.

Tomando en cuenta la cantidad disponible por muestra, se hicieron en total 60 réplicas para verificar la reproducibilidad del método.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Efecto de la composición en la alimentación sobre el rendimiento global. La concentración de ácido maleico en la alimentación afectó significativamente la conversión global. A medida que se incrementó el porcentaje de ácido maleico en la mezcla de reacción disminuyó el rendimiento (Figura 1). Como se mencionó antes, el ácido maleico no homopolimeriza [12] probablemente debido a la auto-agregación que experimenta el monómero producto de las fuertes interacciones intermoleculares que se establecen entre los grupos ácido presentes en su estructura. Adicionalmente, los dos grupos -COOH sustituyentes

sobre los carbonos vinílicos generan un impedimento estérico considerable, lo cual dificulta la formación del radical de este monómero en la etapa de propagación.

Para contrarrestar el efecto de auto-agregación y mantener la sensibilidad al pH de los hidrogeles, se neutralizó aproximadamente el 80 % de los grupos ácido con NaOH previo a la polimerización. Es de notar en la Figura 1 que para concentraciones de ácido maleico en la alimentación mayores al 50%, el rendimiento de la reacción incrementó considerablemente con la neutralización parcial de los grupos ácido. Una vez formada la sal, es posible lograr la incorporación de esta molécula a la cadena polimérica, debido a que se reduce la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre los grupos ácido remanentes, limitándose la auto-agregación y por tanto, favoreciéndose el ataque al monómero por parte de los radicales propagantes.

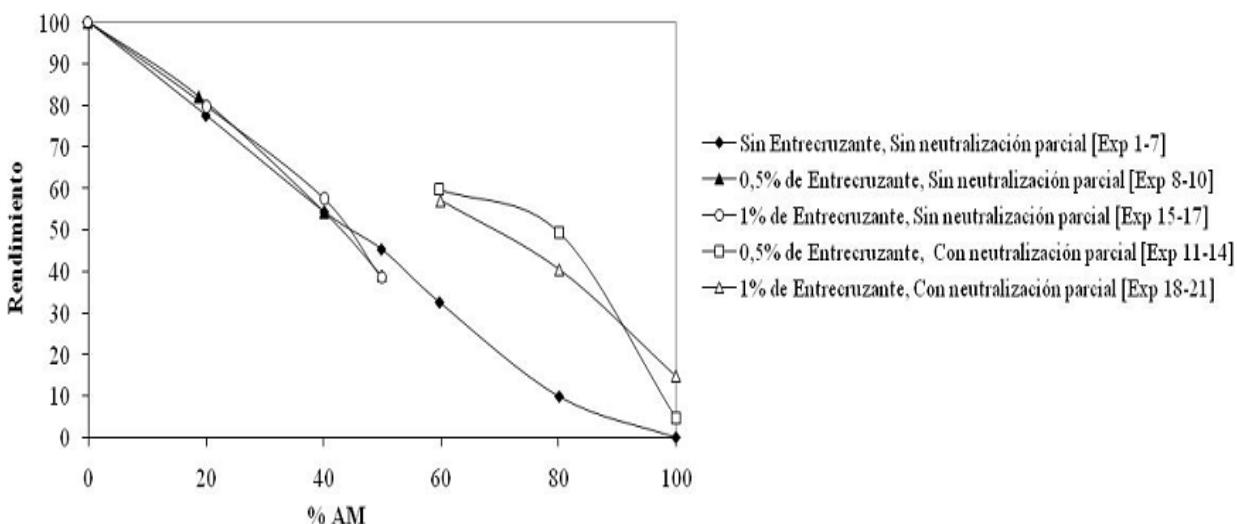


Figura 1. Efecto de la composición del copolímeros sobre el rendimiento.

Por otra parte, el agente entrecruzante tuvo poco efecto sobre la conversión global, debido a las bajas concentraciones utilizadas.

3.2. Cinética de hinchamiento de los copolímeros. En esta sección se analiza el comportamiento de hinchamiento en diferentes medios de los hidrogeles copoliméricos sintetizados. Cabe destacar que las desviaciones en las mediciones estuvieron entre 1 y 30%.

3.2.1. Medición del grado de hinchamiento en agua desmineralizada. La entrada de agua al hidrogel desde el estado de xerogel se siguió a distintos tiempos y se trazaron curvas de hinchamiento en función del tiempo.

La Figura 2 muestra la evolución del hinchamiento de los hidrogeles, con concentraciones variables de ácido maleico y distintas relaciones de entrecruzamiento cuando se sumergieron en agua desmineralizada. En ambos gráficos (Figuras 2a y 2b) se aprecia un

aumento en el grado de hinchamiento proporcional al aumento del contenido de ácido maleico del hidrogel, gracias a la combinación de varios factores entre los cuales se encuentran i) el fuerte carácter hidrófilo del ácido maleico, ii) la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos funcionales dentro de la matriz y iii) las fuertes repulsiones electrostáticas existentes entre los grupos $-COOH$ [3, 4, 13-15].

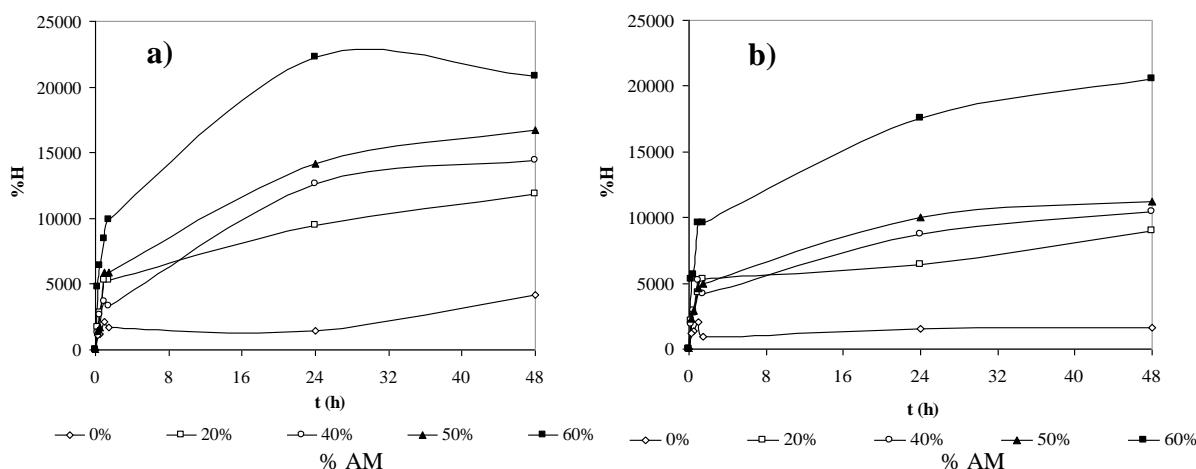


Figura 2. Capacidad de hinchamiento en función del tiempo para distintas composiciones de los copolímeros. a) 0,5% de entrecruzante y, b) 1% de entrecruzante.

Tal como se esperaba, en la Figura 2 se puede notar que el grado de hinchamiento para 0,5% de entrecruzamiento es superior que para 1%. La mayor densidad de entrecruzamiento en 1%, restringe la movilidad de las cadenas de polímero, disminuyendo así el hinchamiento del mismo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por *Garcia et al.* [16] y otros investigadores [17].

Para la misma concentración de comonómeros (50AAM/50AM), luego de 48 h de hinchamiento los valores obtenidos fueron aproximadamente 11.000 y 17.000% para 1 y 0,5% de entrecruzante, respectivamente, presentándose en ambos casos el comportamiento característico de hidrogeles súper-absorbentes. Sin embargo, los tiempos de respuesta fueron altos puesto que transcurridas 48 horas, no se alcanzó el equilibrio. Adicionalmente, se evidencia en algunos casos, un comportamiento errático en los resultados a bajos tiempos de hinchamiento. Esta diferencia se atribuye al hecho de que la difusión del agua hacia el interior de la matriz es muy baja debido al corto tiempo de contacto entre el agua y el polímero, lo cual concuerda con las observaciones de varios autores [18,19] que aseguran que los hidrogeles presentan una mala difusión del agua a bajos tiempos de hinchamiento. Cuando un hidrogel entra en contacto con el agua, ésta se difunde hacia el interior y la matriz polimérica se hincha. La difusión implica la migración de agua hacia espacios pre-existentes o formados

dinámicamente entre las cadenas del hidrogel. El hinchamiento involucra el movimiento de segmentos a gran escala que resultan en una mayor separación entre las cadenas. Esto aunado al impedimento causado por la reticulación del gel resulta en una disminución del grado de hinchamiento a bajos tiempos de inmersión.

Tabla 2. Efecto de la incorporación de arcilla hidrófila sobre el grado de hinchamiento en hidrogeles sintetizados en agua desmineralizada con 0,5% de entrecruzante.

	% AM	% Hinchamiento	
		24 h	48 h
Sin arcilla	0%	1.473	4.168
Con arcilla	0%	1.929	2.052
<hr/>			
Sin arcilla	50%	14.175	16.754
Con arcilla	50%	15.272	17.154

Otra variable analizada fue el grado de hinchamiento en agua desmineralizada en función de la presencia o no de arcilla. En la Tabla 2 se presentan los resultados para hidrogeles basados en poliacrilamida y en un copolímero con 50% de AM en la alimentación, usando una arcilla hidrófila. Para el hidrogel con poliacrilamida (0% de AM) el hinchamiento del nanocompuesto fue menor, en relación con el hidrogel puro. Además, la presencia de arcilla redujo significativamente el tiempo para alcanzar el equilibrio en el hinchamiento. *Yi et al.* [8] afirman que las arcillas contienen una enorme cantidad de grupos funcionales, como carboxilatos, grupos fenólicos y alcohólicos. Cuando la arcilla se dispersa en el polímero, estos grupos forman puentes de hidrógeno con los grupos funcionales presentes en la matriz ocasionando una mayor reticulación del hidrogel, lo cual dificulta la movilidad de las cadenas y por consiguiente la entrada de agua a la matriz. Es por esta razón que el grado de hinchamiento es menor para los copolímeros con arcilla. Por el contrario, la arcilla alteró sólo ligeramente el hinchamiento del hidrogel para el copolímero con 50% del ácido, indicando que la presencia de los grupos ácido contrarrestan el efecto entrecruzante de la arcilla, favoreciéndose posiblemente el intercambio catiónico.

3.2.2. Medición del grado de hinchamiento en medio ácido. La variación del pH del medio de hinchamiento induce cambios en el grado de ionización de los electrolitos, y por

tanto, un cambio en el grado de hinchamiento del hidrogel. Si un gel contiene grupos ionizables, es sensible al pH. El ácido maleico a diferencia de la acrilamida posee dos grupos -COOH que son ionizables en medio acuoso. En este caso se efectuaron mediciones de hinchamiento a 48 horas de inmersión en las soluciones buffer ácido cítrico/citrato de sodio.

La Figura 3 muestra el efecto de la composición y del pH del medio sobre la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles con porcentajes de ácido maleico menores a 50% a un porcentaje de entrecruzante de 1%.

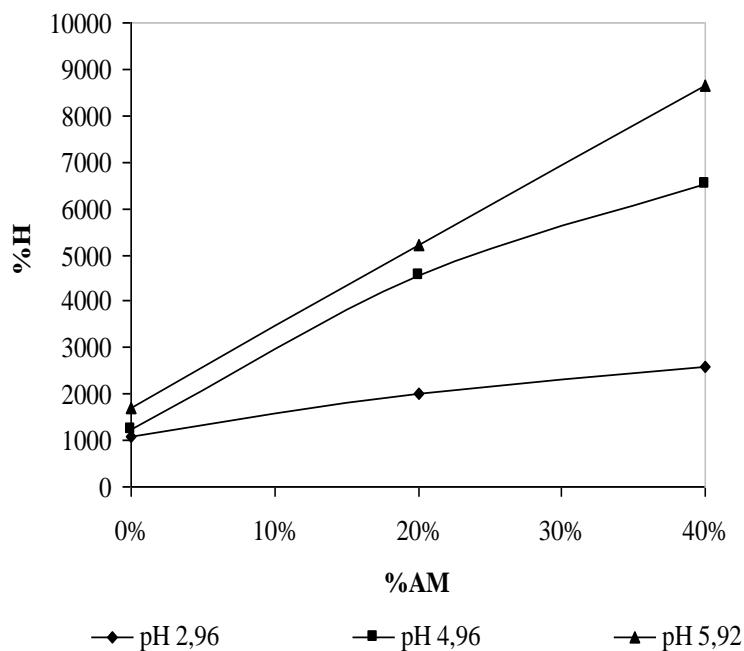


Figura 3. Capacidad de hinchamiento en función del pH a distintas relaciones de AM en la alimentación (< 50%), sin neutralización de los grupos ácidos y 1% de entrecruzante.

Se observa el aumento del porcentaje de hinchamiento con el incremento del pH para una misma composición del hidrogel. Para el caso puntual del 40% de AM en la alimentación, se obtuvo que a pHs de 2,96, 4,96 y 5,92 los porcentajes de hinchamiento fueron 2.576, 6.543 y 8.639%, respectivamente. Las tendencias de estos resultados concuerdan con las reportadas por varios autores [9,17,20] quienes estudiaron la sensibilidad de los hidrogeles a diversos pH ácidos y básicos.

Tasdelen et al. [4] encontraron que para hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida-*co*-ácido maleico) el porcentaje de hinchamiento del gel aumentó con el incremento del pH del medio. Ellos concluyeron que a pH muy bajos (condiciones ácidas) los grupos carboxilatos aniónicos tienden a protonarse colapsando así la estructura polimérica, mientras que con el incremento del pH comienza la ionización de los grupos ácido aumentando así la

concentración de las unidades aniónicas, la repulsión electrostática y por consiguiente, la capacidad de hinchamiento del gel. Sus estudios fueron realizados en soluciones buffer de fosfatos y en un intervalo de 2-7 unidades de pH. De manera similar, Caykara [20], en su estudio sobre el efecto del ácido maleico sobre la red y propiedades de hinchamiento de geles polielectrolíticos de poli(isopropilacrilamida-*co*-ácido maleico) encontró el mismo comportamiento reportado por Tasdelen en un intervalo de pH más amplio (pH 2-9).

Debido a que el ácido maleico presenta dos grupos ácido con $pK_{a1} = 1,85$, $pK_{a2} = 6,06$ [4], a los pH estudiados estos grupos estarían disociados solo parcialmente. Por lo tanto, se espera que a pH mayores que 6, los hinchamientos sean aun superiores a los mostrados en la Figura 3.

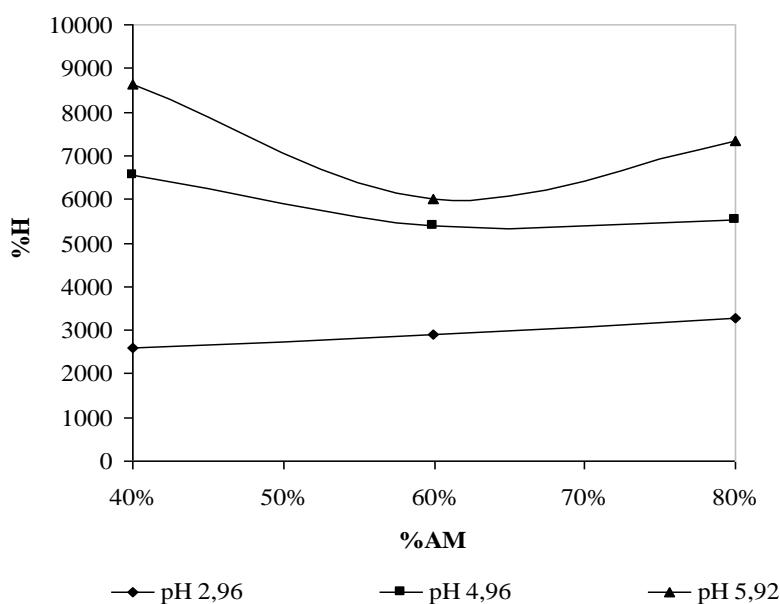


Figura 4. Capacidad de hinchamiento en función del pH a distintas relaciones de AM en la alimentación (AM>50%), con neutralización de los grupos ácido y 1% de entrecruzante.

Como era de esperar, hay un efecto importante de la neutralización parcial de los grupos ácido, sobre el comportamiento de los hidrogeles (Figura 4). Durante la neutralización parcial del ácido maleico (ácido débil) se formó una sal (maleato de sodio), la cual representa una base conjugada fuerte, cuyo pK_a es muy superior al de su par ácido conjugado, por lo tanto su capacidad de ionización en medio ácido disminuye considerablemente reflejándose en un decrecimiento en su hinchamiento. La baja proporción de grupos $-COOH$ libres y disponibles para ceder su protón e interactuar con el medio ácido, reduce notablemente la sensibilidad del hidrogel al pH para una misma composición en la alimentación.

El efecto de la composición y del pH sobre la capacidad de hinchamiento fue similar

para 0,5% de entrecruzamiento como se observa en la Tabla 3.

3.3.3. Medición del grado de hinchamiento en medio salino. Los polímeros súper-absorbentes de poli(acrilamida-*co*-ácido maleico) sintetizados, son hidrogeles polielectrolitos de tal manera que su hinchamiento depende altamente de las características del medio. La capacidad de absorción de los hidrogeles en solución salina fue afectada por la fuerza iónica de la solución de NaCl 0,5M (Tabla 4). Según *Mahdavinia et al.* [21] este efecto de la fuerza iónica del medio generalmente se atribuye al apantallamiento de las cargas iónicas del gel por efecto de los iones provenientes de la disociación de la sal, causando una disminución de la presión osmótica debido a las repulsiones electrostáticas imperfectas entre los grupos funcionales ionizables de la matriz.

Tabla 3. Efecto de la relación de entrecruzamiento sobre el hinchamiento a distintos valores de pH, a diferentes concentraciones de AM en la alimentación.

% AM	% Entrecruzante	% Hinchamiento		
		pH = 2,96	pH = 4,89	pH = 5,92
20%	1%	2.017	4.549	5.197
	0,5%	2.020	4.982	5.499
40%	1%	2.576	6.543	8.639
	0,5%	3.154	6.835	7.636
60%*	1%	2.899	5.397	6.010
	0,5%	3.472	6.279	5.937

* Neutralizado parcialmente

La ionización de los grupos carboxilo del ácido maleico en el agua desmineralizada ocasiona la expansión de la matriz debido a las crecientes repulsiones electrostáticas entre ellos. En la solución de cloruro de sodio, ocurre un intercambio catiónico entre el Na^+ disociado de la sal y el H^+ generado por la ionización de los grupos funcionales del hidrogel, lo que causa una disminución de la expansión de la matriz y una acidificación del medio.

Cuando se neutralizó parcialmente los grupos ácido (60%), el efecto de apantallamiento sobre las cargas se ve reducido ya que los grupos carboxilato neutralizados liberan un catión Na^+ al medio de hinchamiento, lo que genera un aumento en la presión osmótica y por consiguiente, una mayor absorción de agua hasta alcanzar el equilibrio en la concentración de la sal.

Tabla 4. Capacidad de hinchamiento en medio salino para distintas composiciones de los copolímeros y distintos grados de entrecruzamiento.

%AM	% Hinchamiento			
	0,5% entrecruzante		1% entrecruzante	
	Agua Desm.	Sol. Salina	Agua Desm.	Sol. Salina
0	4.168	1.953	1.589	1.816
20	11.867	1.508	8.967	1.817
40	14.381	1.629	10.412	1.584
60*	20.797	1.940	20.505	2.274

*Neutralizado parcialmente

5. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo un estudio experimental referente a la síntesis y caracterización de hidrogeles basados en acrilamida y ácido maleico. De acuerdo con el análisis realizado se puede concluir lo siguiente:

Se encontró que el rendimiento de la reacción disminuyó a medida que aumentó la concentración de ácido maleico en la alimentación. La neutralización del 80% del ácido permitió aumentar su incorporación en la estructura del hidrogel como sal, a expensas de la sensibilidad a cambios en el pH.

En todos los casos los hidrogeles sintetizados fueron superabsorbentes y el porcentaje de hinchamiento del hidrogel se incrementó con: a) el aumento en el contenido de ácido maleico o maleato de sodio, b) la disminución del grado de entrecruzamiento y c) el aumento del pH del medio.

La presencia de arcillas disminuyó la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles y el tiempo requerido para alcanzar el hinchamiento en el equilibrio.

Se confirmó la sensibilidad de los hidrogeles con grupos ácido al pH y la influencia de la fuerza iónica del medio (solución salina) sobre la capacidad de absorción de estos hidrogeles.

Agradecimientos. Al Instituto de Superficies y Catálisis, al Centro de Estudios de Corrosión y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia, Venezuela.

BIBLIOGRAFÍA

1. Katime I, *J. Macromolecular Sci.*, **37**, 307 (2000)
2. Santiago F, Mucientes A, Osorio M, Rivera C, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1 (2007)
3. García DM, Escobar JL, Badal N, Katime I, *Rev. Iberoamer. Polím.*, **4**, 53 (2003)
4. Taşdelen B, Kayaman-Apohan N, Güven O, Baysald M, *Radiation Physics & Chemistry*, **69**, 303 (2004)

5. Lee W, Hsu C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1793 (1998)
6. Can V, Abdurrahmanoglu S, Okay O, *Polymer*, **48**, 5016 (2007)
7. Kokabi M, Sirousazar M, Muhammad Z, *Eur. Polym. J.*, **43**, 773 (2007)
8. Yi J, Zhang L, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3215 (2007)
9. Katime I, Katime O, Katime I en “Los materiales inteligentes de este milenio : Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones” ; Katime I: <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/publicados/katime.pdf>, “Hidrogeles Inteligentes”,1
10. Kiatkamjornwong S, Mongkolsawat K, Sonsuk M, *Polymer*, **43**, 3915 (2002)
11. Chen D, Yang C, Qiu X, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 7921 (2005)
12. Katime I, Rodríguez E, *Macromolecular Science, Pure Applied Chemistry*, **38**, 543 (2001)
13. Escobar JL, García DM, Valerino A, Zaldivar D, Katime I, *Rev. Iberoamer. Polím.*, **4**, 1 (2003)
14. Luzardo A, Otero F, Blanco J. “Elaboración de hidrogeles de ácido poliacrílico. Estudios preliminares de hinchamiento”. En *Proceedings de VI Congreso de la Sociedad Española de Farmacia Industrial y Galénica (SEFIG)3ª Jornadas de Tecnología Farmacéutica (AEFI) Tecnología Farmacéutica*. Granada, España, 2002, p. 103
15. Da Silva R, Ganzorolli M, *Polymer*, **48**, 4114 (2007)
16. García DM, Escobar JL, Bocourt M, Bada N, Zaldivar D, Katime I, *Rev. Iberoamer. Polím.*, **4**, 93 (2003)
17. Saraydin D, Karadağ E, Güven O, *Polymers for Advanced Technologies*, **6**, 719 (1995)
18. Karadağ E, Ömer Ü, Saraydin D, *Polymer Journal*, **38**, 2133 (2002)
19. Çaykara T, Doğmus M, Kantoğlu Ö, *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, **42**, 2586 (2004)
20. Mahdavinia G, Pourjavadi A, Hosseinzadeh H, Zohuriaan K, *J. Eur. Polym. J.*, **40**, 1399