



Revista Colombiana de Química
ISSN: 0120-2804
ISSN: 2357-3791
rcolquim_fcbog@unal.edu.co
Universidad Nacional de Colombia
Colombia

Estudio de la capacidad de absorción en hidrogeles semi-interpenetrados de poliacrilamida/poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)

González, Nain; El-Halah, Amal; Contreras, Jesús M.; Rojas de Gascue, Blanca

Estudio de la capacidad de absorción en hidrogeles semi-interpenetrados de poliacrilamida/poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)

Revista Colombiana de Química, vol. 47, núm. 3, 2018

Universidad Nacional de Colombia, Colombia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309057412001>

DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v47n3.69280>

Estudio de la capacidad de absorción en hidrogeles semi-interpenetrados de poliacrilamida/poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)

Study of the absorption capacity in semi-interpenetrating hydrogels of polyacrylamide/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)

Estudo da capacidade de absorção em hidrogéis semi-interpenetrados de poliacrilamida/poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)

Náin González
Universidad del Magdalena, Colombia
 ngonzalez@unimagdalena.edu.co

DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v47n3.69280>

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309057412001>

Amal El-Halah
Universidad de Los Andes, Colombia

Jesús M. Contreras
Universidad de Los Andes, Colombia

Blanca Rojas de Gascue
Universidad de Oriente, Colombia

RESUMEN:

Se sintetizaron hidrogeles semi-interpenetrados (semi-IPN) obtenidos a partir de acrilamida (AAm) y el biopolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (P(HB-co-HV)) de diferente masa molar (M_v). El análisis de la estructura química de los materiales se realizó mediante espectroscopia FT-IR. Los resultados sugirieron la incorporación del P(HB-co-HV) dentro de la red entrecruzada de la poliacrilamida (PAAm), lo que indicó que el hidrogel semi-IPN fue sintetizado. Adicionalmente, se analizaron muestras del gel seco semi-IPN a través de calorimetría diferencial de barrido. Se siguió gravimétricamente el comportamiento de hinchamiento de los hidrogeles en agua y se analizó el efecto de la composición porcentual y del porcentaje de reactivo entrecruzante (*N,N'*-metilénbisacrilamida, MBAAm) sobre los mecanismos de transporte de agua. Los resultados obtenidos indicaron que los hidrogeles semi-IPN se hinchan menos que el hidrogel de PAAm pura, lo que se atribuyó al carácter hidrófobo del biopolímero incorporado dentro de la red entrecruzada del material. Se calculó el exponente de difusión de los hidrogeles (n) y en todos los casos se obtuvo que $n < 0,50$. Por tanto, el proceso de difusión es *menos Fickiano*, lo que significa que la rapidez de penetración del agua es mucho menor que la velocidad de relajación de las cadenas de polímero.

PALABRAS CLAVE: redes semi-interpenetradas, hidrólisis, biopolímero, cinética.

ABSTRACT:

Semi-interpenetrated hydrogels (semi-IPN) obtained from acrylamide (AAm) and the biopolymer poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (P(HB-co-HV)) of different molar mass (M_v) were synthesized. Chemical structure of the synthesized materials was analyzed by using FT-IR spectroscopy. The results suggested the incorporation of P(HB-co-HV) within the cross-linked network of the Polyacrylamide (PAAm), which indicated that the semi-IPN hydrogel was synthesized. To confirm this result, semi-IPN dry gel samples were analyzed by differential scanning calorimetry. The swelling behavior of the hydrogels in water was followed gravimetrically and the effect of the percentage composition and percentage of crosslinking reagent (*N,N'*-methylenebisacrylamide, MBAAm) on the water transport mechanisms was analyzed. Results indicated that the semi-IPN hydrogels swell less than the PAAm hydrogel alone, which was attributed to the hydrophobic nature of the biopolymer incorporated within the crosslinked network of the material. Additionally, the diffusion exponent of the hydrogels (n) was calculated and in all cases, the obtained result was $n < 0.50$. This fact shows that the diffusion process is less Fickian, which means that the speed of water penetration is lower than the speed of relaxation of the polymer chain.

NOTAS DE AUTOR

ngonzalez@unimagdalena.edu.co

KEYWORDS: interpenetrated networks, hydrolysis, biopolymer, kinetic.

RESUMO:

Foram sintetizados hidrogéis semi-interpenetrados (semi-IPN) obtidos a partir de acrilamida (AAm) e biopolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (P(HB-co-HV)) de diferente peso molecular (Mv). Os resultados da análise da estrutura química do material foram feitos por espectroscopia FT-IR. Os resultados sugerem à adição do P(HB-co-HV) no interior da rede de ligações cruzadas de poli(acrilamida) (PAAm), isto indica que o hidrogel semi-IPN foi sintetizado. Este resultado foi confirmado, por meio da análise de amostras de calorimetria diferencial de varredura do gel seco semi-IPN. O comportamento do inchamento dos hidrogéis na água foi seguido pela gravimetria e foi analisado o efeito da composição percentual e a percentagem de reagente de ligação cruzada (*N,N'*-metilenobisacrilamida, MBAAm) sobre o mecanismo de transporte de água. Os resultados indicam que os hidrogéis semi-IPN incham-se menos do que o hidrogel da PAAm pura. Este comportamento foi atribuído ao carácter hidrofóbico incorporado no material do biopolímero incorporado dentro da rede de ligações cruzadas. O expoente de difusão dos hidrogéis (*n*) foi calculado, e em todos os casos foi obtido que $n < 0,50$. Então o processo de difusão é *menos Fickiano*, o que significa que a velocidade de penetração da água é muito mais baixa do que a taxa de relaxamento da cadeia de polímero.

PALAVRAS-CHAVE: redes semi-interpenetrantes, hidrólise, biopolímero, cinética.

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son materiales poliméricos reticulados capaces de absorber y retener grandes cantidades de agua y fluidos biológicos [1, 2]. Las características físicas y químicas de estos materiales son importantes, ya que determinan la posible aplicación de los mismos. Desde el punto de vista físico, la propiedad más importante que presentan los hidrogeles es su grado de hinchamiento que mide su capacidad de absorción y controla gran número de sus propiedades mecánicas superficiales [3, 4].

Normalmente, el comportamiento de los hidrogeles depende de las condiciones externas a las que están expuestos, por lo que pueden responder a diferentes estímulos externos tales como: cambio de pH, composición del solvente, fuerza iónica, luz, temperatura, antígeno, entre otros [5, 6]. La biocompatibilidad es otra de sus características más frecuentes e importantes [7], lo que permite que se puedan utilizar en el campo de la biomedicina, farmacia, biotecnología, agricultura, industrias de alimentos, en la liberación controlada de fármacos, entre otros [1, 8, 9].

En este sentido, los hidrogeles son prometedores en diferentes áreas, como por ejemplo la descontaminación de aguas residuales debido a su capacidad de absorber iones [9-11]. Para estudiar su capacidad de remediación en efluentes industriales, Rojas *et al.* [11] sintetizaron un hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) lo cual dio buenos resultados en la absorción de iones Cu^{2+} y Mg^{2+} .

Estos polímeros también son aplicables en la agricultura para aumentar la capacidad de retención de agua en el suelo, favoreciendo el desarrollo de las plantas [12]. Por ejemplo, Rojas *et al.* [13] usaron un hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maleico) con el propósito de analizar su aplicación en la germinación de semillas de tomate en diferentes tipos de suelos con características áridas. El hidrogel mejoró el suministro de agua a la planta y, por ende, incrementó la germinación en comparación con el suelo que no contenía el hidrogel.

Cuando estos materiales se sintetizan a escala nanométrica, se conocen como nanohidrogeles [8, 14]. Gracias a su biocompatibilidad, la cual se atribuye a su similitud fisicoquímica con la matriz extracelular, estos nuevos materiales son muy prometedores en la biomedicina como dispositivos de liberación controlada de fármacos, particularmente cuando son sensibles al pH, como por ejemplo aquellos que contienen en su estructura poli(etilenglicol), polisacáridos o poli(aspartamidas) [15]. Otra ventaja de la aplicación de estos polímeros es su estructura altamente porosa que permite la incorporación de algún fármaco específico (antibiótico, cicatrizante, analgésico) u otra sustancia bioactiva (fertilizante, pesticida) y la posterior liberación de la dosis mínima necesaria [16].

También existen hidrogeles obtenidos a partir de las denominadas redes interpenetradas (IPNs, interpenetrating polymer networks). Estos se definen como la combinación de dos o más polímeros

reticulados que son sintetizados de forma simultánea en el mismo medio de reacción [17]. Además han sido descritos como redes poliméricas que se mantienen unidas por los enredos permanentes que poseen [18]. Estas redes IPN son sintetizadas de distintas formas, entre las que se encuentran los semi-IPN o pseudo-IPN constituidos por una mezcla de polímeros en el que uno de ellos es entrecruzado en presencia de un polímero lineal. Este último es incorporado durante la síntesis del hidrogel, de manera que, durante la polimerización por adición, el polímero queda ocluido dentro de la red polimérica tridimensional.

Se ha reportado que la estructura de los IPN y de los semi-IPN suministra resistencia adicional a los hidrogeles y nuevas propiedades de absorción [19-21]. En comparación con las mezclas poliméricas, constituidas por los componentes del hidrogel, estos materiales poseen propiedades mejoradas, como por ejemplo, la unión en un mismo material de polímeros que tengan propiedades diferentes: uno de los componentes puede poseer sensibilidad al pH, mientras que el otro puede ser sensible a los cambios de temperatura [22]. Se suelen utilizar dos tipos de clasificaciones para describir a los IPN: por vía química y por vía estructural [17].

Ahora bien, los plásticos biodegradables ideales son definidos como aquellos materiales que se degradan completamente en CO₂, H₂O y subproductos no tóxicos bajo la acción de los microorganismos [23]. Dentro de este tipo de materiales se encuentran los poliésteres alifáticos de origen bacterial de tipo poli(hidroxialcanoatos) que pueden ser biosintetizados, como por ejemplo el poli(3-hidroxibutirato) (PHB) y el P(HB-co-HV) [24-26]. El desarrollo de hidrogeles que contengan este tipo de biopolímeros permite generar materiales biodegradables, sobre todo en el área de la higiene personal, como absorbentes de fluidos corporales, por ejemplo, en compresas para mujeres y en pañales para bebés y personas adultas afectadas de problemas de incontinencia urinaria.

En un trabajo previo, reportamos la síntesis y caracterización de hidrogeles semi-IPN a partir de AAm y P(HB-co-HV)), evaluando sus propiedades de absorción, morfológicas y térmicas [27]. Sin embargo, en dicho trabajo no se evaluó el mecanismo de difusión del agua dentro de la red polimérica del material. Por lo anterior, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de varios hidrogeles semi-IPN de PAAm y del biopolímero P(HB-co-HV) de diferente masa molar, con el objetivo de analizar el efecto de la composición porcentual PAAm/biopolímero y del porcentaje de reactivo entrecruzante (MBAAm) sobre los mecanismos de transporte de agua. Además, se analizó el efecto de la masa molar del P(HB-co-HV) sobre las propiedades de hinchamiento en agua de los hidrogeles sintetizados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Los reactivos usados fueron: AAm (Sigma Aldrich, USA; 97%); MBAAm (Honeywell Riedel-de-Haën™, Alemania; 98%); ácido acético glacial (Sigma-Aldrich, USA) y azobisisobutironitrilo (AIBN) (Laboratory Reagents, USA; 98%).

El P(HB-co-HV) nativo tiene las siguientes características: Copersucar; composición molar: HB 93,2% y HV 5,5%; $M_v = 170000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Hidrólisis del P(HB-co-HV)

Con el fin de obtener un poliéster de masa molar más baja, el P(HB-co-HV) nativo fue sometido a hidrólisis mediante el siguiente procedimiento: en un balón de tres bocas se introdujeron 2 g de P(HB-co-HV) y 100 mL de ácido acético concentrado. Luego, la mezcla de reacción fue sometida a reflujo a una temperatura de 60 °C durante 20 h. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y, seguidamente, se agregaron 300 mL de agua.

Se formó un precipitado que se aisló mediante filtrado a través de un embudo de Büchner. El producto se purificó disolviéndolo en cloroformo y, posteriormente, se precipitó con metanol. Se colectó nuevamente en un embudo Büchner y, finalmente, fue lavado con metanol.

Síntesis de los hidrogeles semi-IPN

La síntesis se llevó a cabo mediante el procedimiento previamente reportado por González *et al.* [23]. Los hidrogeles fueron sintetizados usando diferentes proporciones en peso PAAm/P(HB-*co*-HV): 100/0; 90/10 y 80/20. La MBAAm fue usada como agente entrecruzante en las proporciones en peso de 1 y 2 %. La reacción se llevó a cabo en agua y se inició vía radical libre usando AIBN como iniciador a 60 °C.

Caracterización

Resonancia magnética nuclear (RMN-1H)

Los espectros fueron obtenidos usando cloroformo deuterado como solvente en un espectrómetro de RMN Bruker AVANCE II 400 MHz y fueron referenciados usando los protones residuales en el solvente deuterado ($\delta = 7,25$ ppm).

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR fueron obtenidos empleando pastillas de KBr a través de un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 2000. Todos los espectros fueron adquiridos después de 32 barridos usando una resolución espectral de ± 4 cm⁻¹.

Calorimetría de barrido diferencial (CDB)

Estos análisis se realizaron con un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7, con alrededor de 10 mg de muestra y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura entre -40 y 200 °C, bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 mL/min, calibrado con indio.

Viscosimetría

Las medidas de viscosidad para obtener la masa molar de los biopolímeros se realizaron usando la técnica descrita en la bibliografía [28, 29]. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ del P(HB-*co*-HV) fue obtenida en CHCl₃ a 30 °C y la masa molar viscosidad promedio (M_v) fue obtenida usando la ecuación (1) propuesta por Hermida *et al.* [30].

$$M_v = 1,18 \times 10^{-4} [\eta]^{0,78} \quad (1)$$

Hinchamiento

El grado de hidratación (hinchamiento, H_p) se determinó usando el método gravimétrico [26]. Con este fin, una película o pastilla de xerogel de aproximadamente 0,1 g fue sumergida en agua destilada a temperatura ambiente. A intervalos de tiempo previamente establecidos, se extrajo el hidrogel y se determinó su masa. Este procedimiento se repitió varias veces hasta que los hidrogeles alcanzaron el equilibrio fisicoquímico, es decir, donde no se observó variación en su masa.

Estudio de la morfología

El estudio de la morfología de los xerogeles se realizó a través de imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la superficie liofilizada de muestras hinchadas. Las muestras fueron sumergidas en agua destilada hasta que alcanzaron el hinchamiento en el equilibrio, se enfriaron en nitrógeno líquido y, posteriormente, fueron liofilizadas durante 24 h usando un aparato Labconco FreeZone 2.5 durante 24 h. Transcurrido este tiempo, las muestras se recubrieron con una fina capa de oro para volverlas conductoras, mediante un recubridor iónico marca SPI modelo 11430E-AE. Las imágenes fueron obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido (HITACHI S-2500) operando a 12 kV con una magnificación de 500 veces.

Partiendo de las micrografías MEB obtenidas y utilizando el software TpsDig2 [31], 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

Hidrólisis del biopolímero

Antes del proceso de síntesis de los diferentes hidrogeles, el biopolímero fue sometido a una reacción de hidrólisis en medio ácido. Esto se llevó a cabo, dado que uno de los objetivos de esta investigación era estudiar el efecto de la masa molar del biopolímero en las propiedades de hinchamiento del hidrogel. La composición molar de las unidades comonoméricas en el P(HB-co-HV) (nativo e hidrolizado) se determinó mediante espectroscopia ^1H -RMN, las composiciones molares que se obtuvieron se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Proporciones de los comonómeros en el biopolímero nativo e hidrolizado.

Comonómeros	P(HB-co-HV) nativo (%)	P(HB-co-HV) hidrolizado (%)
Butirato	92,34	94,63
Valerato	7,66	5,28

P(HB-co-HV)=poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), nativo=muestra comercial (Copersucar).

Se puede notar que las composiciones molares de ambas unidades comonoméricas no tuvieron una variación significativa al hidrolizar el biopolímero nativo, es decir que su estructura cambia muy poco.

Por otra parte, tomando en cuenta que el proceso de hidrólisis debería provocar una disminución en la masa molar del biopolímero, se procedió a medir la masa molar mediante la técnica de viscosimetría del P(HB-co-HV) nativo y de aquel que fue sometido al proceso de hidrólisis [28-30]. Los valores de M_v

obtenidos para el biopolímero nativo y el hidrolizado fueron $66095 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $22135 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Este resultado indica que el M_v del biopolímero hidrolizado disminuyó tres veces, aproximadamente, respecto al del biopolímero nativo y, por tanto, el proceso de hidrólisis fue efectivo.

Síntesis y caracterización de los hidrogeles semi-IPN

Los dos biopolímeros (nativo e hidrolizado) fueron usados para sintetizar los hidrogeles semi-IPN. En la Figura 1 se muestra, a manera de ejemplo, uno de los hidrogeles semi-IPN preparados, antes y después del proceso de purificación.

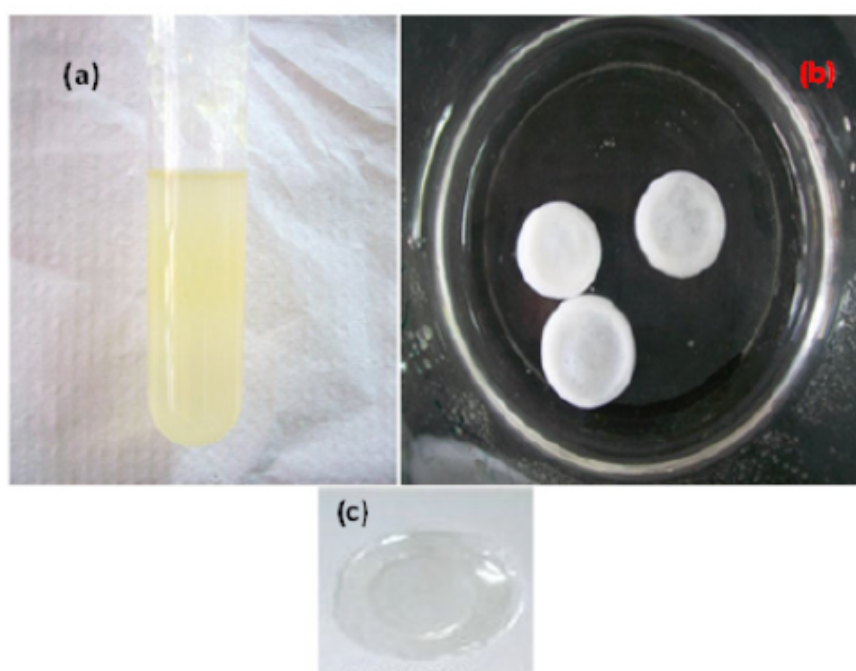


Figura 1. Hidrogeles semi-IPN (PAAm/ P(HB-co-HV): 80/20): (a) sin purificar; (b) purificado; (c) PAAm pura.

El color amarillo del material no purificado (Figura 1a) se debe a restos de los reactivos de partida que no reaccionaron, los cuales son extraídos de la matriz polimérica durante la purificación del hidrogel. Por otra parte, teniendo en cuenta que el hidrogel de PAAm pura en su estado de xerogel es transparente, el color blanco observado en el hidrogel semi-IPN podría deberse a la incorporación del biopolímero, el cual es un polvo de color blanco.

Los diferentes hidrogeles obtenidos en su estado seco (xerogel) fueron caracterizados mediante espectroscopia FT-IR. La Figura 2 muestra de forma comparativa los espectros FT-IR del biopolímero P(HB-co-HV) hidrolizado, de uno de los xerogeles semi-IPN sintetizado con el biopolímero hidrolizado y del xerogel de PAAm pura. Los espectros de los demás geles semi-IPN sintetizados fueron idénticos al mostrado en la Figura 2-(b).

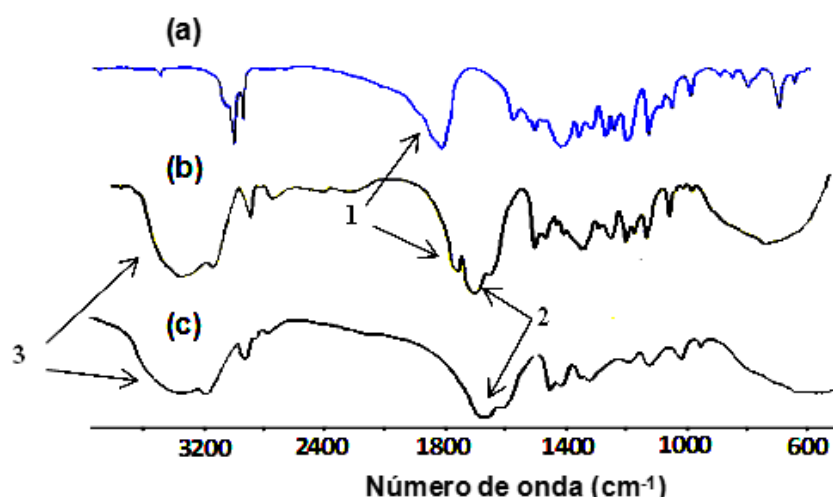


Figura 2. Espectros FTIR de: a) P(HB-co-HV) hidrolizado, b) xerogel Semi-IPN y c) xerogel de PAAm.

Lo más importante a resaltar de la Figura 2 es que, en el espectro correspondiente a la red semi-IPN (b), es posible observar a 1726 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) del biopolímero (banda 1, en los espectros (a) y (b)). Esta señal no se observa en el espectro del xerogel de PAAm (c). Este resultado indica la presencia del biopolímero en el interior del hidrogel. En el espectro del material semi-IPN (b) también se pueden notar las señales características del xerogel de PAAm: bandas de estiramiento de los grupos N-H entre 3200 y 3400 cm^{-1} (banda 3, en espectros (b) y (c)) e, igualmente, las vibraciones de estiramiento de grupo $\text{C}=\text{O}$ en $1640\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ (banda 2, en espectros (b) y (c)).

Por otra parte, teniendo en cuenta que la PAAm es un material amorfo [32], sobre todo de manera entrecruzada, mientras que el biopolímero P(HB-co-HV) es un material semicristalino [33], los productos obtenidos fueron analizados mediante CDB. El comportamiento observado en los hidrogeles semi-IPN sintetizados fue similar al que se muestra en la Figura 3. Allí se presentan, de forma comparativa, los barridos del segundo calentamiento realizados al P(HB-co-HV) hidrolizado y al respectivo xerogel semi-IPN. Como se puede observar, tanto el biopolímero como el hidrogel semi-IPN muestran endotermas que aparecen en $162,5^\circ\text{C}$, atribuidas a la fusión de los cristales de P(HB-co-HV). Este valor es similar al reportado previamente para este copolímero por Qiu et al. [33]. Además, en ambos barridos se observa un hombro adyacente al pico de fusión (a 146°C aproximadamente), atribuido a la fusión de cristales de menor tamaño generados por la interrupción de las secuencias cristalizables de PHB por parte de las unidades de valerato en el copolímero P(HB-co-HV) [34]. Este resultado confirma la incorporación efectiva del biopolímero a la red tridimensional del hidrogel de PAAm.

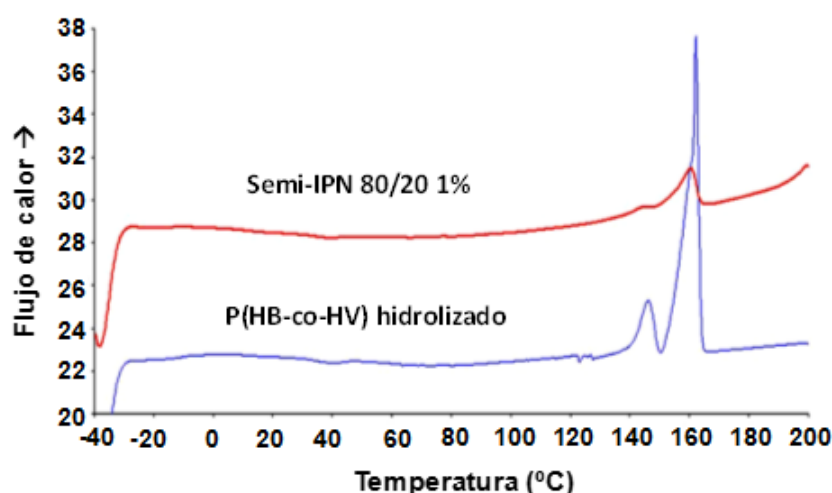


Figura 3. Barridos CDB del 2do calentamiento para el P(HB-co-HV) hidrolizado y el xerogel semi-IPN de PAAm con P(HB-co-HV) hidrolizado (% p/p (PAAm/biopolímero): 80/20, usando 1% de agente entrecruzante).

Con los datos obtenidos en la determinación del hinchamiento (H_p) de los hidrogeles, se desarrollaron las isotermas de hinchamiento para cada hidrogel sintetizado [26]. El comportamiento observado en todos los casos fue similar al que se muestra en la Figura 4.

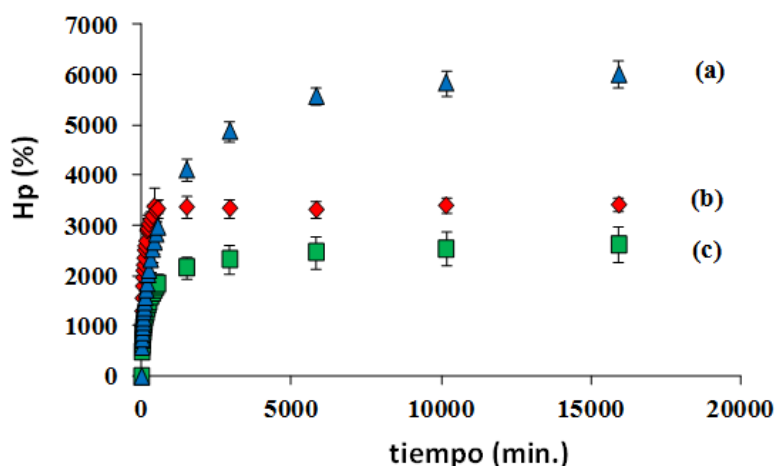


Figura 4. Isotermas de hinchamiento para los hidrogeles sintetizados: (a) PAAm pura, (b) semi-IPN con el P(HB-co-HV) hidrolizado y (c) semi-IPN con el P(HB-co-HV) nativo; ambos semi-IPN en proporciones en peso 80/20 de PAAm/ P(HB-co-HV) sintetizados usando 1% de agente entrecruzante. La barra fina corresponde a la desviación estándar de la muestra.

Como se puede notar, la absorción de agua aumenta con el tiempo hasta alcanzar los porcentajes de hidratación en el equilibrio (H_{pmax}). Estos valores son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. $H_{p_{max}}$, coeficiente de difusión y constante de velocidad de hinchamiento de los hidrogeles semi-IPN con diferente composición (proporciones en peso) y agente entrecruzante.

PAAm/biopolímero (% p/p MBAAm)	100/0 (1%)	90/10 (1%)	80/20(a) (1%)	80/20(b) (1%)	100/0 (2%)	90/10 (2%)	80/20 (2%)
$H_{p_{max}}$	6000	4683	3409	2620	4450	4061	1842
n	0,41	0,38	0,35	0,40	0,45	0,44	0,43
$kh \times 10^7$	6,62	13,4	26,4	90,9	2,44	4,62	29,6

(a) Hidrogel sintetizado con el P(HB-co-HV) nativo; (b) hidrogel sintetizado con el P(HB-co-HV) hidrolizado; n : coeficiente de difusión; kh es la constante de velocidad de hinchamiento.

Es posible observar que, debido a que la hidrólisis del P(HB-co-HV) provoca una disminución en el tamaño de las cadenas macromoleculares del biopolímero, se originó un incremento de 40% del H_p del hidrogel semi-IPN obtenido con el biopolímero hidrolizado, respecto al obtenido con el biopolímero nativo. Este aumento se debe a que las cadenas al ser más pequeñas originan una mayor cantidad de grupos finales hidrófilos en el biopolíéster.

Estudio cinético

El hinchamiento de los hidrogeles implica movimientos segmentales de gran escala, que generan una separación entre las cadenas de los hidrogeles que se va incrementando cada vez más con el hinchamiento. En estos sistemas, a medida que se difunde el solvente dentro del hidrogel, la respuesta del hidrogel no es inmediata [35-37], de manera que la penetración de las moléculas de agua dentro de las redes de un hidrogel es una función de la estructura de la red.

En una red semi-IPN, en la que uno de sus componentes es un material hidrófobo, los espacios entre las cadenas del hidrogel disminuyen y la red no puede ser expandida ni mantener una gran cantidad de agua.

La cinética de hinchamiento de los hidrogeles se estudió principalmente desde el punto de vista de difusión controlada (Fickiana), relajación controlada (no-Fickiana) y del modelo experimental de Schott. Se analizó el efecto de la composición porcentual y del porcentaje de reactivo entrecruzante (MBAAm) sobre los parámetros cinéticos del hinchamiento de los hidrogeles sintetizados.

La primera etapa del hinchamiento fue acelerada, tomó el 60% del tiempo antes de alcanzar H_{pmax} y estuvo gobernada por una cinética de orden cero [38]. Para esta etapa de hinchamiento se construyeron gráficos como los que se muestran en la Figura 5 a través de la ecuación (2).

$$F = \frac{M_t}{M_0} = kt^n \quad (2)$$

Donde: M_t y M_0 son las masas de la muestra de hidrogel hinchado en el tiempo t y de la misma muestra en estado seco (xerogel), respectivamente; t es el tiempo; k es una constante relacionada con el sistema de red y el medio de hinchamiento y n es el coeficiente de difusión que rige el modo de transporte del agua.

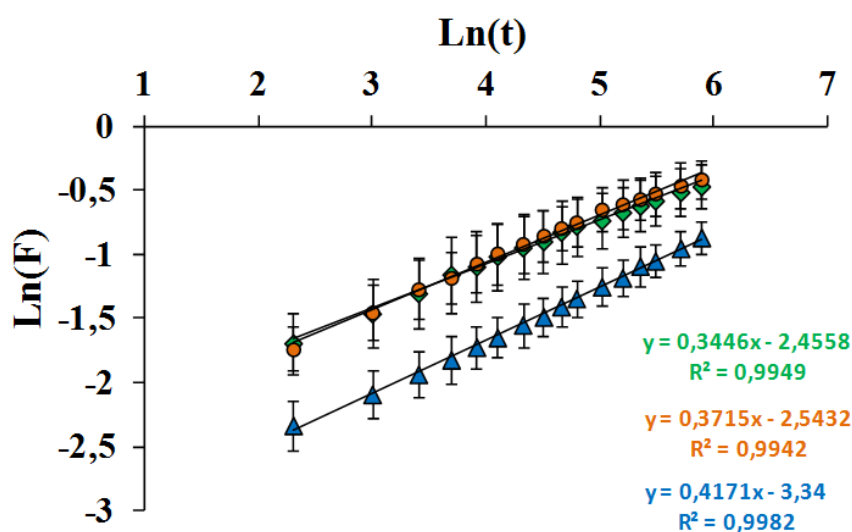


Figura 5. Difusión de Fick para los hidogeles semi-IPN con distintas proporciones en peso PAAm/P(HB-co-HV): (▲) 100/0, (●) 90/10 y (#) 80/20, sintetizados usando 1% p/p de agente entrecruzante. La barra fina corresponde a la desviación estándar de la muestra.

La pendiente del gráfico corresponde al coeficiente de difusión (n) el cual proporciona el tipo de mecanismo de transporte del agua. Un valor de $n = 0,50$ indica un proceso de difusión Fickiana ideal. Esto quiere decir que la velocidad de difusión del solvente ($R_{dif.}$) es mucho más lenta que la relajación de las cadenas poliméricas ($R_{relaj.}$) (por lo tanto $R_{dif.} \ll R_{relaj.}$). Por el contrario, si se cumple que $1,00 > n > 0,50$, el tipo de transporte es anómalo, es decir, la velocidad de difusión del solvente es proporcional a la relajación de las cadenas poliméricas ($R_{dif.} \sim R_{relaj.}$). En la situación en que $n = 1,00$, el mecanismo de transporte es conocido como caso II, en el cual la velocidad de difusión del solvente es mayor que la relajación de las cadenas poliméricas ($R_{dif.} \gg R_{relaj.}$) [39].

Los valores del coeficiente de difusión (n), obtenidos a partir de las pendientes de las rectas, se presentan en la Tabla 2. En todos los casos se dio $n < 0,50$, lo cual indica que la velocidad de penetración del agua hacia la matriz polimérica del hidrogel es mucho menor que la relajación de las cadenas. En este caso, diversos autores consideran que la difusión sigue siendo fickiana o también se le denomina “menos fickiana” [40-42].

Es importante destacar que n , determinado para el hidrogel semi-IPN 80/20 y sintetizado con el P(HB-co-HV) hidrolizado, fue de 0,4. Por tanto, independientemente del tipo de biopolímero usado para realizar la síntesis del hidrogel semi-IPN, el valor fue de $n < 0,5$. Lo anterior indica que la disminución de la masa molecular del P(HB-co-HV) no influyó en el mecanismo de transporte del agua hacia la matriz polimérica del hidrogel. Por otro lado, el coeficiente de difusión tampoco cambió al variar el porcentaje de entrecruzante de 1 a 2%.

Ahora bien, para conocer la constante de velocidad de hinchamiento (k_h) se empleó el modelo experimental de Schott, que es aplicable para la fase completa del hinchamiento y obedece a una cinética de segundo orden [43]. En este modelo se utilizó la ecuación de Robinson (3), la cual permitió la construcción de gráficos a partir de los que se pudo determinar k_h (ver Tabla 2).

$$\frac{t}{H_p} = A + Bt \quad (3)$$

Donde: H_p es hinchamiento del hidrogel en el tiempo t ; $B = 1/H_{p_{\max}}$ es igual al inverso del hinchamiento máximo en el equilibrio; $A = 1/k_h H_p^2$ es el igual al recíproco de la velocidad de hinchamiento y k_h es la constante de velocidad de hinchamiento.

En los hidrogeles semi-IPN se halló que, al aumentar la composición del P(HB-co-HV), incrementó la constante de velocidad de hinchamiento, pero disminuyó el hinchamiento. Es de esperar este comportamiento en estos materiales ya que, en la caracterización de su morfología (Figura 6), se evidenció la formación de mayor número de poros por área en la estructura, facilitando la entrada del agua. No obstante, las interacciones repulsivas del P(HB-co-HV) con el agua (interacción hidrófoba) hacen que el hinchamiento disminuya.

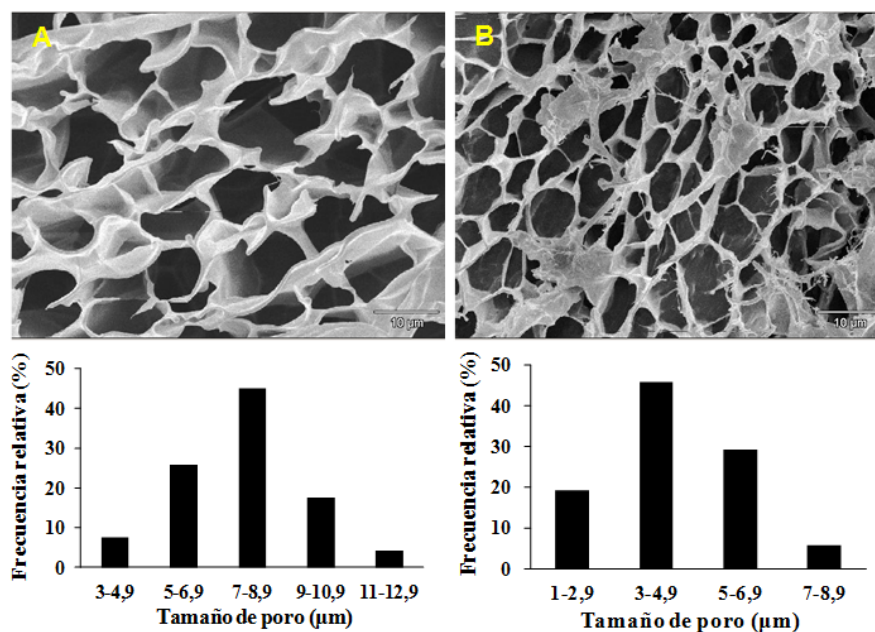


Figura 6. Micrografías MEB de hidrogeles de (A) poliacrilamida (PAAm) y (B) PAAm/P(HB-co-HV) 80/20 (proporción en peso), ambos con 1% p/p de agente entrecruzante.

Los histogramas de las micrografías reflejaron diferencias entre sí. Para los hidrogeles de PAAm el tamaño de poro está comprendido entre un intervalo de 3 y 13 μm , mientras que para los hidrogeles semi-IPN de PAAm/P(HB-co-HV), 80/20 el intervalo se encuentra entre 1 y 9 μm . Para este último se encontró un tamaño de mayor frecuencia alrededor de 4 μm .

CONCLUSIONES

Se sintetizaron hidrogeles Semi-IPN formados a partir de la red de PAAm y del poliéster biodegradable P(HB-co-HV) de diferente masa molar, mediante polimerización en solución vía radicales libres. El contenido de agua en el equilibrio se vio influenciado por la masa molar: $H_{p_{\max}}$ aumenta con la disminución en la masa molar del biopolímero.

Por otra parte, de acuerdo con los valores del coeficiente de difusión (n), todos los hidrogeles mostraron un mecanismo de difusión de las moléculas de agua dentro del hidrogel del tipo *menos Fickiano*, lo cual indica que la velocidad de penetración del agua hacia la matriz polimérica del hidrogel es mucho menor que la relajación de las cadenas. El parámetro cinético de absorción (k_h) aumentó con la proporción de biopolímero usado para realizar la síntesis y con la disminución de la masa molar del P(HB-co-HV). En relación con la morfología

del hidrogel, esta se ve afectada por la incorporación del P(HB-co-HV), generando una mayor cantidad de poro por área en la matriz polimérica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento recibido por el Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente (UDO) a través del proyecto C1-2-040400-1673-10 y del Consejo de Desarrollo Científico, Tecnológico y de las Artes de la Universidad de Los Andes (CDCHTA) a través de los proyectos C-1744-11-08-A y C-1746-11-08-B.

REFERENCIAS

- [1] A. Hoffman, "Hydrogels for biomedical applications", *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 54, no. 1, pp. 3-12, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00239-3](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00239-3).
- [2] M. Byrne, K. Park and N. Peppas, "Molecular imprinting within hydrogels", *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 54, no. 1, pp. 149-161, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00246-0](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00246-0).
- [3] I. Katime Amashta, O. Katime Trabanca and D. Katime Trabanca, *Los materiales inteligentes de este milenio: los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones*. Bilbao: Universidad del País Vasco. 2004, pp. 51-52.
- [4] Y. Ishikawa, K. Hiratsuka and T. Sasada, "Role of water in the lubrication of hydrogel", *Wear*, vol. 261, no. 5-6, pp. 500-504, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.12.001>.
- [5] X. Jia, K. Wang, J. Wang, Y. Hu, L. Shen and J. Zhu, "Full-color photonic hydrogels for pH and ionic strength sensing", *European Polymer Journal*, vol. 83, pp. 60-66, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.006>.
- [6] T. Miyata, N. Asami and T. Uragami, "A reversibly antigen-responsive hydrogel", *Nature*, vol. 399, no. 6738, pp. 766-769, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1038/21619>.
- [7] E. Crispim, J. Piai, A. Fajardo, E. Ramos, T. Nakamura, C. Nakamura, A. Rubira and E. Muniz, "Hydrogels based on chemically modified poly(vinyl alcohol) (PVA-GMA) and PVA-GMA/chondroitin sulfate: Preparation and characterization", *Express Polymer Letters*, vol. 6, no. 5, pp. 383-395, 2012. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.41>.
- [8] N. Peppas, J. Hilt, A. Khademhosseini and R. Langer, "Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology", *Advanced Materials*, vol. 18, no. 11, pp. 1345-1360, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200501612>.
- [9] B. Özkahraman, I. Acar and S. Emik, "Removal of cationic dyes from aqueous solutions with poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels", *Polymer Bulletin*, vol. 66, no. 4, pp. 551-570, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0371-1>.
- [10] G. Jing, L. Wang, H. Yu, W. Amer and L. Zhang, "Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 416, pp. 86-94, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.09.43>.
- [11] B. Rojas, M. Ramírez, J. Prin, C. Torres, L. Bejarano, H. Villarroel, L. Rojas, M. Murillo, and I. Katime. "Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales", *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 30, pp. 28-39, 2010.
- [12] K. Kazanskii and S. Dubrovskii, "Chemistry and physics of "agricultural" hydrogels". In *Polyelectrolytes Hydrogels Chromatographic Materials. Advances in Polymer Science*, vol 104. Springer, Berlin, Heidelberg pp. 97-133, 1992. DOI: https://doi.org/10.1007/3-540-55109-3_3.

- [13] B. Rojas, M. Ramírez, R. Aguilera, J. Prin, C. Torres. "Los hidrogeles poliméricos como potenciales reservorios de agua y su aplicación en la germinación de semillas de tomate en diferentes tipos de suelos", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 7, pp. 199-210, 2006.
- [14] L. Guerrero-Ramírez, S. Nuño-Donlucas, L. Cesteros and I. Katime, "Smart copolymeric nanohydrogels: Synthesis, characterization and properties", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, no. 3, pp. 1088-1092, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.023>.
- [15] Jagur-Grodzinski, "Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications", *Polymers for Advanced Technologies*, pp.27-47, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.1504>.
- [16] T. Hoare and D. Kohane, "Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges", *Polymer*, vol. 49, no. 8, pp. 1993-2007, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.027>.
- [17] L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks: An Overview", *Journal American Chemical Society*, vol. 239, pp. 3-38, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1021/ba-1994-0239.ch001>.
- [18] Y. Zhao, J. Kang and T. Tan, "Salt-, pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid)", *Polymer*, vol. 47, no. 22, pp. 7702-7710, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.08.056>.
- [19] N. Kayaman, E. Hamurcu, N. Uyanik and B. Baysal, "Interpenetrating hydrogel networks based on polyacrylamide and poly(itaconic acid): synthesis and characterization", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 200, no. 1, pp. 231-238, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990101\)200:1%3C231::AID-MACP231%3E3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990101)200:1%3C231::AID-MACP231%3E3.0.CO;2-#).
- [20] C. Liu, Y. Chen and J. Chen, "Synthesis and characteristics of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on konjac glucomannan and poly(aspartic acid) for in vitro drug delivery", *Carbohydrate Polymers*, vol. 79, no. 3, pp. 500-506, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.024>.
- [21] S. Jin, M. Liu, F. Zhang, S. Chen and A. Niu, "Synthesis and characterization of pH-sensitivity semi-IPN hydrogel based on hydrogen bond between poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(acrylic acid)", *Polymer*, vol. 47, no. 5, pp. 1526-1532, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.009>.
- [22] A.K Bajpai, S. Shukla, S. Bhanu, S. Kankane, "Responsive polymers in controlled drug delivery", *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 1088-1118, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.005>.
- [23] Y. Ikada and H. Tsuji, "Biodegradable polyesters for medical and ecological applications", *Macromolecular rapid communications*, vol. 21, pp. 117-132, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(20000201\)21:3%3C117::AID-MARC117%3E3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(20000201)21:3%3C117::AID-MARC117%3E3.0.CO;2-X).
- [24] A. Steinbüchel and B. Fächtenbusch, "Bacterial and other biological systems for polyester production", *Trends in Biotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 419-427, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(98\)01194-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(98)01194-9).
- [25] R. Lenz and R. Marchessault, "Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology", *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 1, pp. 1-8, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm049700c>.
- [26] S. Valappil, S. Misra, A. Boccaccini and I. Roy, "Biomedical applications of polyhydroxyalkanoates, an overview of animal testing and in vivo responses", *Expert Review of Medical Devices*, vol. 3, no. 6, pp. 853-868, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1586/17434440.3.6.853>.
- [27] N. González, J. Contreras, F. López-Carrasquero, A. El-Halah, C. Torres, J. Prin, J. Benítez, B. Rojas, "Estudio de la síntesis y caracterización de hidrogeles semi-IPN obtenidos a partir de poli(acrilamida) y el biopolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)", *Interciencia*, vol. 38, pp. 430-436, 2013.
- [28] F. Billmeyer, *Ciencia de los polímeros*. Segunda edición, Barcelona: Reverte, 1975, pp. 85-91.
- [29] I. Katime, *Química física macromolecular*. Bilbao-España: Universidad del país Vasco
- [30] É. Hermida, O. Yashchuk and S. Miyazaki, "Changes in the mechanical properties of compression moulded samples of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) degraded by *Streptomyces omiyaensis* SSM 5670", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 2, pp. 267-271, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.019>.

31. F. Rohlf, TPS Dig, digitize landmarks and outlines, version 2.0. Department of ecology and evolution, State University of New York at Stony Brook, 2004.
- [32] R. Zumaya, R. Cruz, J. Rivera, M. Chávez, A. Mendoza, R. Ramírez, and I. Katime, "Liberación de Ibuprofeno empleando hidrogeles de Poli(Carboximetil celulosa-co-acrilamida)", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 10, no. 6, pp. 288-296, 2009
- [33] Z. Qiu, T. Ikehara and T. Nishi, "Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends", *Polymer*, vol. 44, no. 24, pp. 7519-7527, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.029>.
- [34] L. Gunaratne and R. Shanks, "Multiple melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC", *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 12, pp. 2980-2988, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.06.015>.
- [35] B. Bişik, "Swelling behavior of acrylamide-2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels", *Turk J Chem*, .vol. 24, pp. 147-156, 2000
- [36] E. Karadağ, D. Saraydin and O. Güven, "Radiation Induced Superabsorbent Hydrogels. Acrylamide/Itaconic Acid Copolymers", *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 286, no. 1, pp. 34-42, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1002/1438-7492\(2001/0101-0034\\$17.50+.50/0](https://doi.org/10.1002/1438-7492(2001/0101-0034$17.50+.50/0)
- [37] E. Karadağ and D. Saraydin, "Swelling of Superabsorbent Acrylamide/Sodium Acrylate Hydrogels Prepared Using Multifunctional Crosslinkers", *Turk J Chem*, vol. 26, pp. 863-875, 2002.
- [38] E. Karadağ, Ö. Barış Üzümlü and D. Saraydin, "Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels", *Materials & Design*, vol. 26, no. 4, pp. 265-270, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.07.014>.
- [39] L. Masaro and X. Zhu, "Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids", *Progress in Polymer Science*, vol. 24, no. 5, pp. 731-775, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00016-7).
- [40] A. Bajpai, J. Bajpai and S. Shukla, "Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains", *Reactive and Functional Polymers*, vol. 50, no. 1, pp. 9-21, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00085-2](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00085-2).
- [41] A. Bajpai and A. Giri, "Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals", *Reactive and Functional Polymers*, vol. 53, no. 2-3, pp. 125-141, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00168-2)
- [42] J. Wang, W. Wu and Z. Lin, "Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 109, no. 5, pp. 3018-3023, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.28403>.
- [43] H. Schott, "Kinetics of swelling of polymers and their gels", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 81, no. 5, pp. 467-470, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1002/jps.2600810516>.