

CINÉTICA DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES SENSIBLES AL pH BASADOS EN ALMIDÓN Y ÁCIDO ITACÓNICO

Kelly Pernia, José Urdaneta, Orietta León, Haydée Oliva, Diana Soto *

Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

* e-mail: dsoto@fing.luz.edu.ve

RESUMEN

Se sintetizaron hidrogeles mediante copolimerización por injerto vía radicales libres de ácido itacónico (IA) sobre almidón de maíz (Alm-g-IA). Se empleó el sistema de iniciación de óxido-reducción (redox) permanganato de potasio (KMnO_4)-bisulfito de sodio (NaHSO_3). Se investigó el efecto del grado de neutralización del ácido y de las concentraciones del monómero y del iniciador y se comparó en cada caso con el almidón oxidado (Alm-ox). Se determinaron las cinéticas de hinchamiento en agua desmineralizada, solución salina y en soluciones amortiguadoras (pH=4-10,11). En general, los copolímeros presentaron menores porcentajes de hinchamiento que el Alm-ox, que incrementaron al aumentar la concentración de monómero y el grado de neutralización y al disminuir la concentración de iniciador. Los hidrogeles obtenidos con el mayor porcentaje de neutralización (Alm-g-IA_{80%}) y con la menor concentración de iniciador (Alm-g-IA_{1/2(1)}) presentaron los mayores porcentajes de hinchamiento en agua, de 1824 y 1562 %, respectivamente. Los hidrogeles resultaron sensibles a los cambios del pH debido a los grupos ácido carboxílico injertados sobre el almidón.

Palabras Claves: Almidón, Hidrogeles, Sistema Redox, Sensibilidad al pH.

ABSTRACT

Hydrogels were synthesized by free radical graft copolymerization of itaconic acid (IA) onto corn starch (Alm-g-IA). The redox initiation system potassium permanganate (KMnO_4)-sodium bisulfite (NaHSO_3) was used. The effect of varying the acid neutralization grade and the concentrations of monomer and initiator was studied and in each case was compared with the oxidized starch (Alm-ox). Swelling kinetics were obtained in deionized water, saline solution and buffer solutions (pH= 4-10,11). In general, copolymers had lower swelling percentage than Alm-ox, which increased with the increment of the monomer concentration and the acid neutralization and with the decrease of the initiator concentration. Hydrogels obtained with the highest neutralization percentage (Alm-g-IA_{80%}) and with the lowest initiator concentration (Alm-g-IA_{1/2(1)}) presented the highest swelling percentage in water, of 1824 and 1562 %, respectively. Hydrogels were sensitive to pH changes due to the presence of carboxylic acid groups grafted onto starch.

Keywords: Starch, Hydrogels, Redox System, pH sensibility.

1. INTRODUCCIÓN

El interés por los hidrogeles sensibles al pH se ha incrementado en los últimos años debido a sus múltiples aplicaciones biomédicas, agrícolas y remediaciones industriales. Su capacidad de hinchamiento depende de los grupos ácidos o básicos presentes en su estructura, tales como -OH, -COOH, -CONH₂, entre otros. Los factores determinantes del grado de hinchamiento son la hidrofilia de las cadenas poliméricas y la densidad de entrecruzamiento, aunque también influyen la tacticidad y la cristalinidad. En la obtención de hidrogeles se han empleado monómeros con grupos hidrofílicos y diversos polímeros naturales como el almidón. Por ejemplo Parvathy y col. [1] sintetizaron y obtuvieron las cinéticas de hinchamiento de hidrogeles basados en almidón de yuca y poliacrilamida. En este trabajo se realizaron diferentes reacciones de copolimerización por injerto vía radicales libres de ácido itacónico sobre almidón de maíz, que permitieron obtener hidrogeles capaces de responder frente a los cambios de pH.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para obtener el almidón oxidado se preparó una dispersión acuosa de almidón de maíz 0,6173 M en unidades de anhidroglucosa (AGU). Se propició su gelatinización a 75 °C durante 15 min con agitación suave. Se adicionaron 200 mL de agua y se enfrió hasta 60 °C. Se agregó el sistema $\text{KMnO}_4/\text{NaHSO}_3$ en una relación de 2,5. Se dejaron transcurrir 3 h y 10 min de la reacción de oxidación. Para preparar los copolímeros, se preoxidó el sustrato por 10 min según el procedimiento descrito anteriormente. Después se agregó el monómero previamente disuelto o neutralizado en 180 mL de agua. Se completó el volumen de reacción con agua hasta

500 mL y se dejaron transcurrir 3 h. Los productos se precipitaron con etanol, se purificaron con una mezcla 50 % v/v de etanol/ agua y lixiviaciones en agua a 60 °C. Las muestras se secaron a 40 °C hasta peso constante.

Los productos sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). La fracción de insolubles y el grado de hinchamiento de los hidrogeles en diferentes medios (agua desmineralizada, solución de NaCl al 0,9 % m/v y soluciones buffer de pH entre 4 – 10,11) se determinó gravimétricamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos de los porcentajes de hinchamiento en el equilibrio (% H_∞) de los hidrogeles en agua desmineralizada y en solución salina se muestran en la **Error! Reference source not found.a**. Los productos presentaron un comportamiento polielectrolítico normal, con excepción de aquellos en los que se varió la concentración de monómero. De acuerdo con Andrade y col. [2], en estos casos posiblemente ocurre un intercambio catiónico entre los iones sodio disociados de la sal y los H⁺ lo que causaría una expansión de la matriz. En general, los copolímeros presentaron menores porcentajes de hinchamiento que el Alm-ox. La absorción de agua aumentó al disminuir la concentración de iniciador como se muestra en la **Error! Reference source not found.1b** y con el incremento del grado de neutralización, como se puede notar en la **Error! Reference source not found.a**.

Por otra parte, en la **Error! Reference source not found.b** se muestra la capacidad de hinchamiento en el equilibrio de los hidrogeles con diferente porcentaje de neutralización del ácido al variar el pH. En la **Error! Reference source not found.b**, se observa que el almidón oxidado presentó un máximo en el porcentaje de hinchamiento a pH=6, con poca sensibilidad a pH básicos. Por el contrario, los copolímeros tuvieron porcentajes de hinchamiento bajos a pH ácidos y presentaron un aumento abrupto cerca de la zona correspondiente al punto de equivalencia detectable del ácido itacónico (pK_{a2}= 5,45). Finalmente, los resultados obtenidos indicaron que los hidrogeles sintetizados fueron superabsorbentes y se confirmó la sensibilidad de los hidrogeles con grupos ácido al pH.

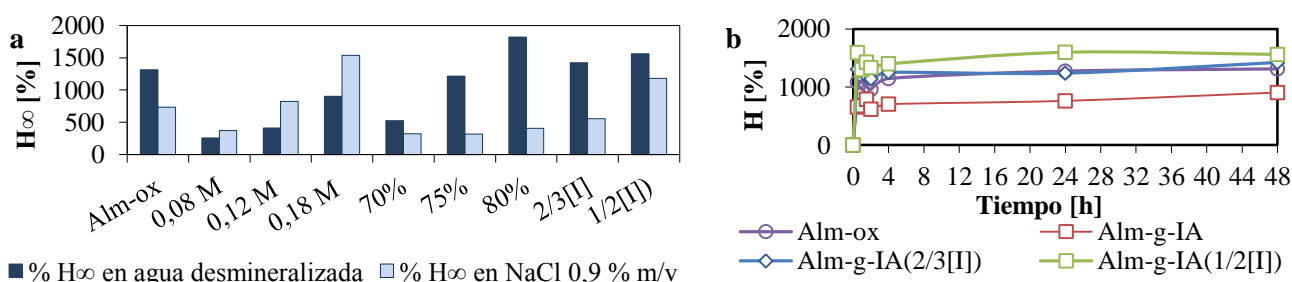


Figura 1. Porcentajes de hinchamiento en el equilibrio de los hidrogeles en agua desmineralizada y en solución salina (a) y cinéticas de hinchamiento de los productos en los que se varió la concentración de iniciador (b).

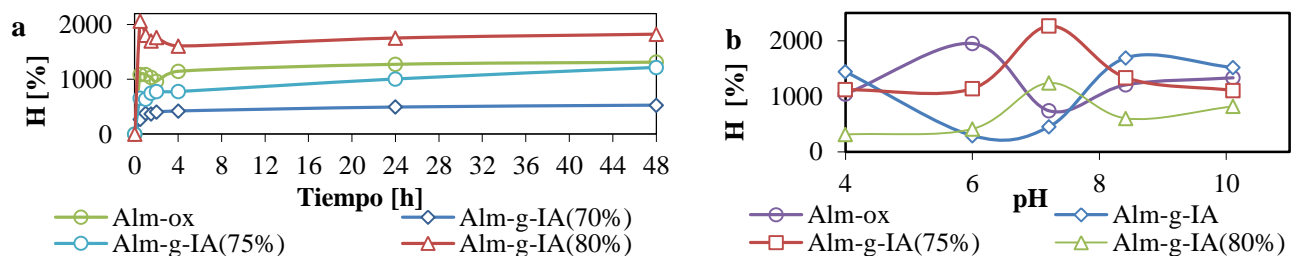


Figura 2. Cinéticas de hinchamiento de los productos en los que se varió el porcentaje de neutralización (a) y respuesta frente al pH del producto sin neutralizar (Alm-g-IA) y de los productos neutralizados (Alm-g-IA_{75%} y Alm-g-IA_{80%}) (b) comparados con el almidón oxidado (Alm-ox).

4. REFERENCIAS

- [1]. Parvathy P, Jyothi A. *Starch/Stärke*. 2012; 64: 207–218.
- [2]. Andrade D, García D, Inciarte H, González I, Soto D y Oliva H. *Rev IberoAm de Polím*. 2010; 11(1): 1-16.