

# ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES SEMI-IPN OBTENIDOS A PARTIR DE POLIACRILAMIDA Y EL BIOPOLÍMERO POLI(HIDROXIBUTIRATO-co-HIDROXIVALERATO)

Nain González, Jesús Contreras, Francisco López-Carrasquero, Amal El-Halah, Carlos Torres, José Luis Prin, José Benítez y Blanca Rojas de Gáscue

## RESUMEN

Se sintetizaron y caracterizaron hidrogeles semi-interpenetrados (semi-IPN) obtenidos a partir de acrilamida (AAm) y poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (P(HB-co-HV)), evaluando sus propiedades de absorción, morfológicas y térmicas. Los resultados reflejaron que el incremento del porcentaje de P(HB-co-HV) alimentado al sistema desfavoreció el índice de hinchamiento, lo que se atribuyó a que predomina el carácter hidrofóbico del biopolímero, por encima del efecto de expansión de la red que se ha reportado previamente en hidrogeles semi-IPN con otros biopolímeros como el quitosano. No obstante, cabe destacar que en los geles secos de P(AAm)/P(HB-co-HV) 90/10 se pudo distinguir una transición física desde

películas flexibles a geles rígidos, a medida que se incrementó en la alimentación la proporción de la N,N'-metilbisacrilamida. Los análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) arrojaron para los hidrogeles semi-IPN espectros con nuevas bandas en  $1726\text{cm}^{-1}$  y  $1132\text{cm}^{-1}$ , las cuales confirmaron la presencia del biopolímero en el interior del hidrogel. Los resultados obtenidos mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido) indicaron que el biopolímero era capaz de cristalizar dentro de la red tridimensional del hidrogel. Finalmente, en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) se observaron poros internos en los macroporos presentes.

## Introducción

Los polímeros sintéticos han tenido un tremendo impacto industrial desde la década de 1940. No obstante, a pesar de las numerosas ventajas de estos materiales, dos grandes inconvenientes permanecen sin resolver: el uso de recursos no renovables en su producción y el destino final de estos polímeros de gran consumo. Debido a sus propiedades características, los polímeros biodegradables han sido considerados como una alternativa para resolver

el problema del manejo de los desechos sólidos, dado que son materiales amigables con el medio ambiente.

Los plásticos biodegradables ideales son definidos como aquellos materiales que se degradan completamente en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  bajo la acción de los microorganismos. Dentro de este tipo de materiales se encuentran los poliésteres alifáticos de origen bacteriano, de tipo poli(hidroxicanoatos) que pueden ser biosintetizados. La bacteria capaz de llevar a cabo esta tarea es la *Alcaligenes eutrophus*, que

fue luego renombrada como *Ralstonia eutropha* y, más recientemente, ha cambiado nuevamente su nombre a *Wautersia eutropha* (Lenz y Marchessault, 2005).

Los poliésteres alifáticos biodegradables por contener los enlaces de tipo éster en la cadena principal facilitan que la biodegradación ocurra a través de la hidrólisis de estos enlaces. Se han reportado numerosos análisis que demuestran que la degradación se produce por ruptura aleatoria de las cadenas, generando oligómeros de diferente tamaño ( $n=1-5$ ), lo

que contribuye a la reducción del gran tamaño molecular que caracteriza a los polímeros (Loh *et al.*, 2007).

El poliéster alifático poli(3-hidroxibutirato) o PHB ha sido postulado como el prototipo del termoplástico biodegradable que puede resolver el desafío que representa el destino final de los desechos plásticos (Lenz y Marchessault, 2005). El PHB fue descubierto e identificado hacia los años 20 por el bacteriólogo francés Maurice Lemoigne, quien aisló un producto granular que estaba en el in-

**PALABRAS CLAVE / Biopolímeros / Calorimetría Diferencial de Barrido / Espectroscopía Infrarroja / Hidrogeles / Hinchamiento / Microscopía de Barrido / Poli(acrilamida) /**

Recibido: 08/10/2012. Modificado: 20/05/2013. Aceptado: 13/06/2013.

**Nain González.** Licenciado en Ciencias Naturales, Universidad del Magdalena, Colombia. Estudiante de Maestría, PIQA-ULA, Universidad de los Andes (ULA), Venezuela.

**Jesús Contreras.** Licenciado en Química, ULA, Venezuela. Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (UCM), España. Profesor, ULA, Venezuela.

**Francisco López-Carrasquero.** Licenciado en Química, Uni-

versidad Simón Bolívar (USB), Venezuela. Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Catalunya, España. Profesor, ULA, Venezuela.

**Amal El-Halah.** Licenciado en Química, ULA, Venezuela. Estudiante de Doctorado, PIQA-ULA, Venezuela.

**Carlos Torres.** Licenciado en Química y M.Sc. en Química, ULA, Venezuela. Investigador, ULA, Venezuela.

**José Luis Prin.** Técnico Superior en Materiales, Insituto Universitario de Tecnología "Rivero Palacios", Venezuela. Asistente de Laboratorio, Universidad de Oriente (UDO), Venezuela.

**José Benítez.** Licenciado en Química y Estudiante de Doctorado, UDO, Venezuela. Profesor, UDO, Venezuela.

**Blanca Rojas de Gáscue.** Ingeniera de Materiales y M.Sc. en Ingeniería de Materiales, USB, Venezuela. Doctora en Cien-

cias Químicas, UCM, España. Profesora y Coordinadora del Grupo de Polímeros IIBCA, UDO, Venezuela. Dirección: Laboratorio de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas 'Dra. Susan Tai' (IIBCA-UDO). Apartado Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Edo. Sucre, Venezuela. email: blanca\_gascue@yahoo.com

## STUDY OF THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SEMI-IPN HYDROGELS OBTAINED FROM POLYACRYLAMIDE AND THE BIOPOLYMER POLY(HYDROXYBUTYRATE-*co*-HYDROXYVALERATE)

Nain González, Jesús Contreras, Francisco López-Carrasquero, Amal El-Halah, Carlos Torres, José Luis Prin, José Benítez and Blanca Rojas de Gáscue

### SUMMARY

*Semi-interpenetrated (semi-IPN) hydrogels obtained from acrylamide (AAm) and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) P(HB-co-HV) were synthesized and characterized, evaluating their absorption, morphological and thermal properties. The results reveal that the increment in the P(HB-co-HV) fed into de system reduced the swelling index. This effect was attributed to the hydrophobic character of the biopolymer, which predominates above the effect of expansion of the network that has been previously reported in semi-IPN hydrogels with other biopolymers such as chitosan. However, it is noteworthy that in the dry gels of P(AAm)/P(HB-co-HV) 90/10 a physical transi-*

*tion from flexible films to rigid gels could be distinguished, as the proportion of N,N'-methylene bisacrylamide was increased. The infrared spectra (FTIR) of the semi-IPN hydrogels display new bands at 1726cm<sup>-1</sup> and 1132cm<sup>-1</sup>, which confirmed the presence of the biopolymer inside the hydrogel. The results obtained by differential scanning calorimetry (DSC) indicated that the biopolymer was able to crystallize inside the hydrogel three-dimensional network. Finally in the images obtained by scanning electron microscopy (SEM), internal pores within the macropores were observed.*

## ESTUDO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS SEMI-IPN OBTIDOS A PARTIR DE POLIACRILAMIDA E BIOPOLÍMERO POLI(HIDROXIBUTIRATO-*co*-HIDROXIVALERATO)

Nain González, Jesús Contreras, Francisco López-Carrasquero, Amal El-Halah, Carlos Torres, José Luis Prin, José Benítez e Blanca Rojas de Gáscue

### RESUMO

*Hidrogéis semi-interpenetrantes (semi-IPN) obtidos a partir de acrilamida (AAm) e poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (P(HB-co-HV)) foram sintetizados e caracterizados quanto as suas propriedades de absorção, morfológica e térmica. Os resultados mostraram que o aumento da percentagem de P(HB-co-HV) alimentado, diminuiu o índice de inchamento. Isso foi atribuído ao carácter hidrofóbico do biopolímero, que predomina sobre o efeito de expansão da rede, como foi relatado anteriormente para hidrogéis semi-IPN produzidos com outros biopolímeros, tais como o quitosana. No entanto, é de notar que, nos géis secos de P(AAm)/P(HB-co-HV), 90/10 distingui-se uma*

*transição física de filmes flexíveis para géis rígidos, que aumenta quando aumenta a proporção de N, N'-metilenobisacrilamida. A análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR) revelou para os espectros dos hidrogéis semi-IPN novas bandas em 1726cm<sup>-1</sup> e 1132cm<sup>-1</sup>, o que confirmou a presença do biopolímero no interior do hidrogel. Os resultados obtidos por DSC (calorimetria de varredura diferencial), indicaram que o biopolímero foi capaz de cristalizar na rede tri-dimensional do hidrogel. Finalmente, em micrografias obtidas por microscopia eletrónica de varredura (MEV) foram observados no interior dos poros internos a presença de macroporos.*

terior de las células bacterianas y las caracterizó, identificándolas como un lípido (Lemoigne, 1926). Lemoigne se involucró en el estudio de con este poliéster, en su búsqueda de la causa de la acidificación de la suspensión acuosa que contenía a la bacteria *Bacillus megaterium*, cuando se le mantenía en una atmósfera libre de O<sub>2</sub>. En 1927 reportó que hidrolizando cuidadosamente el sólido aislado de las bacterias, el poliéster se convertía en una serie de oligómeros del ácido 3-hidroxibutírico, solubles en agua. Pero cuando la bacteria *A. eutrophus* es desarrollada en una mezcla de ácido pro-

piónico y glucosa, la reserva que ella forma es un copoliéster formado por unidades de hidroxibutirato (HB) e hidroxivalerato (HV) que se disponen al azar en la cadena. Este copolímero tiene mejores características de procesamiento que el PHB. Además, la composición del copolímero puede ser variada en un amplio intervalo al variar la proporción en la mezcla de alimentación ácido propiónico/glucosa.

Más recientemente, en Brasil diversos investigadores han retomado la producción de poliésteres alifáticos a partir de la biosíntesis de *Ralstonia eutropha* bioproce-

sadas con desechos de caña de azúcar (Nonato *et al.*, 2001), lo que ha conllevado a que el estudio de estos productos se haya incrementado notablemente en Iberoamérica (Rojas *et al.*, 2000; Gomes *et al.*, 2009), desarrollando polímeros hidrogeles semi-interpenetrados a partir de acrilamida con PHB (Villarreal *et al.*, 2010).

El desarrollo de geles que contengan P(HB-*co*-HV) para generar materiales biodegradables es deseable debido al gran empleo de los hidrogeles en el área de la higiene personal como absorbentes de fluidos corpora-

les en compresas para mujeres y, más tarde, en pañales para bebés y para adultos con incontinencia urinaria. Su empleo se introdujo en Europa (Alemania y Francia fueron los primeros países en utilizar este tipo de material) en la década de los 80 y desde entonces el consumo de los hidrogeles superabsorbentes ha ido creciendo de forma continua (Katime *et al.*, 2004).

Todo esto ha contribuido a que estos materiales superabsorbentes sean un componente importante de los vertederos de desechos sólidos. Por esta razón el objetivo

TABLA I  
 PROPORCIONES ALIMENTADAS DE LOS  
 COMPONENTES DE REACCIÓN PARA LOS HIDROGELES

Relación AAm / P(HB-co-HV)	NMBA (% en peso)	Masa de AIBN (g)	Masa de NMBA (g)	Masa de AAm (g)	Masa de P(HB-co-HV) (g)
100/0	1	0,005	0,01	1	-
100/0	2	0,005	0,02	1	-
100/0	3	0,005	0,03	1	-
90/10	1	0,005	0,01	0,9	0,1
90/10	2	0,005	0,02	0,9	0,1
80/20	1	0,005	0,01	0,8	0,2
80/20	2	0,005	0,02	0,8	0,2
80/20	3	0,005	0,03	0,8	0,2

principal de este estudio fue optimizar las condiciones de reacción para la preparación de hidrogeles semi-interpenetrados de poli(acrilamida) y el biopolímero poli(hidroxitbutirato-co-hidroxisvalerato) y caracterizar los productos.

#### Materiales y Métodos

Para sintetizar los hidrogeles semi-interpenetrados (semi-IPN) de poli(acrilamida)/poli(hidroxitbutirato-co-hidroxisvalerato), se empleó acrilamida (Aldrich Chemical; 97%, 71g·mol<sup>-1</sup>), N,N'-metilbisacrilamida (Riedel-De Haen; 98%, 154,17g·mol<sup>-1</sup>) y el azobisisobutironitrilo (Laboratory Reagents; 98%, 164,21g·mol<sup>-1</sup>). El Poli(hidroxitbutirato-co-hidroxisvalerato), de acuerdo a la información suministrada por el fabricante, Copersucar, cumple con las siguientes especificaciones técnicas: PHB 93,2%; HV 5,5%; Mv= 170000g·mol<sup>-1</sup>. Ahora bien, los valores obtenidos experimentalmente por espectroscopía RMN-<sup>1</sup>H fueron PHB 92,3% y PHV 7,7%, mientras que el valor del peso molecular viscosimétrico promedio obtenido experimentalmente en CHCl<sub>3</sub> a 30°C fue de 66,095g·mol<sup>-1</sup>.

#### Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles se sintetizaron en solución con diferentes relaciones de alimentación (Tabla I). En primer lugar se disolvió el poli (hidroxibutirato-co-hidroxisvalerato) o

P(HB-co-HV) en dimetilsulfóxido (DMSO) a 105°C con agitación constante. Luego de su disolución, se dejó descender la temperatura a 60°C para agregar la acrilamida (AAm) y el agente entrecruzante, N,N'-metilbisacrilamida (NMBA), ambos previamente disueltos en agua destilada. Por último, se añadió el iniciador (AIBN) disuelto en DMSO. El tiempo de la reacción se midió a partir de la adición del iniciador, y la polimerización se llevó a cabo durante 24h. Transcurrido este tiempo se retiraron los tubos de ensayo y se extrajeron los hidrogeles, los cuales fueron cortados con un hilo de Nylon en forma de discos, lavados con agua destilada durante una semana y secados a temperatura ambiente hasta que alcanzara su estado de xerogel. Se usaron proporciones P(AAm) / P(HB-co-HV) de 100/0, 90/10 y 80/20 (Tabla I).

#### Caracterización de los hidrogeles

##### Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos de los hidrogeles se tomaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000, con un intervalo espectral de 4000 a 450cm<sup>-1</sup>. Se utilizó el método de la pastilla de KBr, mezclándolo en un mortero con el xerogel pulverizado para la obtención de una pastilla transparente.

#### Grado de hinchamiento

El porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento (Hp) se determinó gravimétricamente. Para ello se sumergió el xerogel (0,1 ±0,01g) en agua destilada a temperatura ambiente. Al cabo de 5min se extrajo el gel, se seco superficialmente con papel de filtro, se pesó y se volvió a colocar en agua destilada. Este procedimiento se repitió a diferentes tiempos hasta que el hidrogel alcanzó el equilibrio fisicoquímico, es decir hasta que no se observó variación en la masa con el tiempo.

Teniendo en cuenta la masa se construyeron las isotermas de absorción para los hidrogeles semi-IPN 100/0, 90/10 y 80/20 con 1 y 2% de agente entrecruzante, utilizando la ecuación (Katime *et al.*, 2004)

$$H_p = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} 100 \quad (1)$$

donde Hp: porcentaje de hidratación o índice de hinchamiento, m<sub>t</sub>: masa del hidrogel seco (xerogel) en el tiempo t, y m<sub>0</sub>: peso del hidrogel hinchado en el tiempo t.

##### Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Los barridos de enfriamiento y calentamiento se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-7. Todos los barridos bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se realizaron en un intervalo de temperatura entre -40 y 185°C, a 10°C/min. Los geles secos fueron previamente pesados (10 ±2mg) en capsulas de aluminio, que fueron luego selladas.

##### Estudio morfológico de los hidrogeles

La porosidad de los hidrogeles se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). La caracterización de la morfología fue realizada a partir de los hidrogeles previamente hidratados hasta el equilibrio en agua destilada y procesados en un secador de punto crítico

Hitachi HCP-2, donde se hicieron lavados sucesivos con CO<sub>2</sub>, con la finalidad de deshidratar la muestra sin modificar su estructura (Prin *et al.*, 2012). Seguidamente se colocaron en un taco de aluminio con cinta conductora de doble adhesión y se evaporó cromo en un evaporador de alto vacío Hitachi HUS-5GB. Luego fueron observados en un microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo analítico Hitachi S-800 FE.

#### Resultados y Análisis

##### Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles de redes interpenetradas (IPN), están constituidos por al menos dos subredes de polímeros diferentes, donde una de ellas se forma en la presencia de la otra. Dentro de esta familia se encuentran los hidrogeles de redes semi-IPN, con una red polimérica tridimensional que se forma junto a un polímero ya constituido, de manera que este último queda atrapado en su interior (Kayaman *et al.*, 1999). En el presente trabajo, diferentes hidrogeles semi-IPN PAAm/P(HB-co-PHV) en los que se variaron las proporciones en peso de acrilamida y biopolímero, fueron preparados mediante la polimerización vía radical libre de acrilamida, usando AIBN como iniciador y NMBA como agente entrecruzante en una mezcla de DMSO/agua como medio de reacción. Cabe destacar que, con el fin de optimizar las condiciones de síntesis, se realizaron numerosos ensayos previos en los que se varió las proporciones de la mezcla de solvente y el tiempo de reacción. Se usaron diferentes proporciones de mezcla de agua/DMSO como fueron 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70 y 20/80, mientras que los tiempos de reacción se variaron entre 6 y 24h. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se

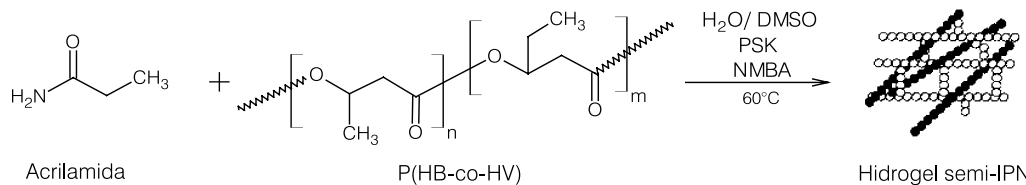


Figura 1. Esquema de la reacción entre la AAm (que al final se desea reticular, puntos blancos) y el P(HB-co-HV) (cadena de puntos negros) para producir el hidrogel semi-interpenetrado.

En el caso de los geles semi-IPN (Figura 3b y 3c), los espectros muestran las bandas características del gel de P(AAm) y también es posible observar la aparición de nuevas bandas en 1726 y 1132cm<sup>-1</sup>, asignadas respectivamente a las vibraciones de tensión del C=O y a las vi-

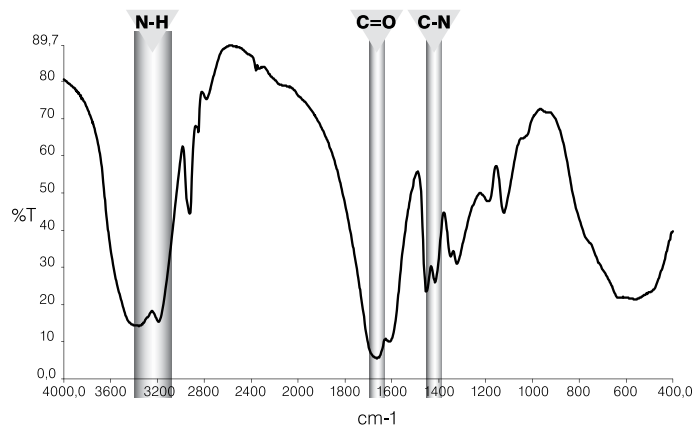


Figura 2. Espectro FTIR de la poli(acrilamida)

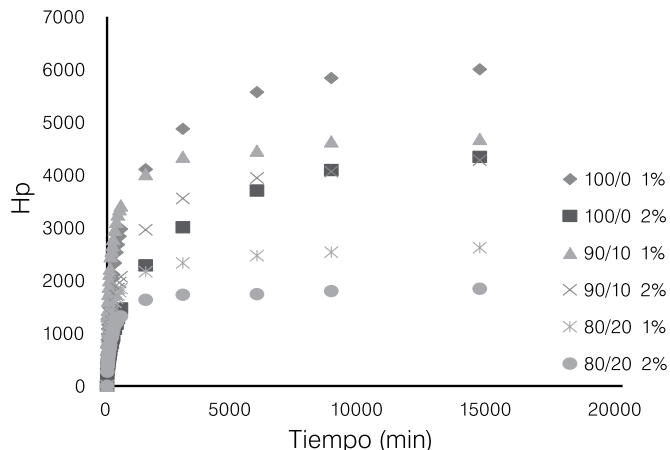


Figura 4. Isothermas de absorción de los hidrogeles de P(AAm)/P(HB-co-HV) con diferente composición y porcentaje de entrecruzante.

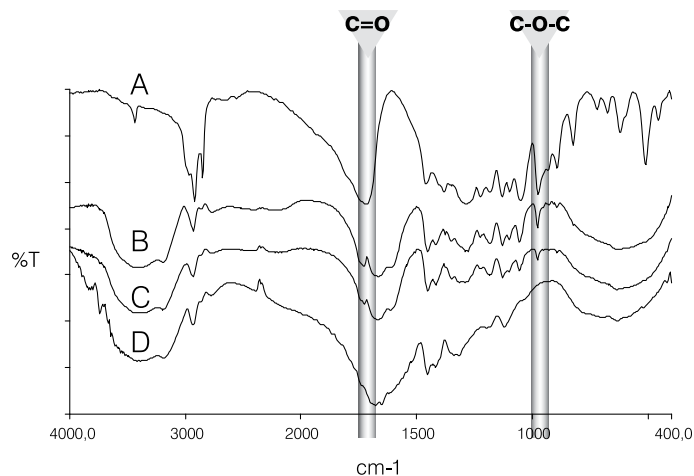


Figura 3. Espectro FTIR de a: P(HB-co-HV), b: H.G. semi-IPN P(AAm)/P(HB-co-HV) 80/20, c: H.G. semi-IPN P(AAm)/P(HB-co-HV) 90/10, y d: H.G. de poli(acrilamida).

usó la mezcla agua/DMSO en la proporción 20/80 con un tiempo de reacción de 24h. Además con fines comparativos, se sintetizaron hidrogeles de PAAm usando estas mismas condiciones.

En el esquema de la Figura 1, se presentan los componentes de la reacción que fueron añadidos con el fin de obtener un hidrogel de tipo semi-IPN de poli(acrilamida con el biopolímero P(HB-co-HV).

#### Caracterización por FTIR

La estructura química de los diferentes hidrogeles se estudió empleando espectroscopía FTIR. Para ello los diferentes geles obtenidos (gel de PAAm y geles semi-IPN) se analizaron en su estado de xerogel. La Figura 2 presenta el espectro

obtenido a partir del gel seco de poli(acrilamida), mientras que en la Figura 3 se presentan a manera comparativa los espectros del biopolímero P(HB-co-HV), de dos de los geles semi-IPN obtenidos y del gel de P(AAm). En el espectro de la P(AAm) se observan (Figura 2) las bandas de estiramiento de los grupos NH entre 3200 y 3400cm<sup>-1</sup>, e igualmente las vibraciones de estiramiento de grupo C=O (amida I, 1672cm<sup>-1</sup>) y la vibración de flexión del enlace N-H (amida II, 1607cm<sup>-1</sup>), así como vibraciones correspondientes a la deformación del grupo C-N entre 1300 y 1475cm<sup>-1</sup>.

braciones de tensión simétrica de los enlaces C-O-C, del grupo funcional éster presente en el biopolímero (Figura 3a). Por otro lado, se puede observar que las intensidades de estas dos señales decrecen con la disminución del contenido del P(HB-co-HV) en la mezcla de síntesis. Estos resultados confirman la presencia del biopolímero en el interior del gel, corroborando que fue posible la síntesis del hidrogel semi-IPN. Resultados análogos han sido reportados recientemente en hidrogeles obtenidos a partir de AAm, ácido acrílico y almidón (González *et al.*, 2012).

#### Grado de hinchamiento

El porcentaje de hidratación o contenido de agua en el equilibrio es una característica fundamental en los hidrogeles, y controla gran número de sus propiedades tales como la permeabilidad, las

TABLA II  
CONTENIDO DE AGUA EN EL EQUILIBRIO (HPMAX) DE LOS HIDROGELES

Relación en peso P(AAm)/P(HB-co-HV)	% de NMBA en peso	Hpmax. (%)
100/0	1	6000,9
100/0	2	4339,5
90/10	1	4683,0
90/10	2	4276,9
80/20	1	2619,6
80/20	2	1842,8

propiedades mecánicas y superficiales y, además, de esto puede depender la aplicación que se le pueda dar a estos materiales (Ishikawa *et al.*, 2006). En la Figura 4 se muestra la superposición de los isoterms de absorción de los hidrogeles con diferentes proporciones de P(HB-co-HV) en la alimentación y diferentes porcentajes de agente entrecruzante. Como se puede observar, la absorción de agua aumenta con el tiempo hasta alcanzar los porcentajes de hidratación en el equilibrio ( $H_{pmax}$ ), los cuales son reportados en la Tabla II. En cuanto al efecto de la incorporación del biopolímero dentro de la red polimérica, se puede apreciar cómo el índice de hinchamiento del hidrogel se va reduciendo a medida que se va incrementando la cantidad de biopolímero (P(HB-co-HV)); esto se debe a que, durante la síntesis de los hidrogeles, junto a la red de poli(acrilamida) se están incorporando las cadenas de P(HB-co-HV) que son hidrofóbicas, las cuales le restan además volumen libre al agua para que pueda acceder al entramado polimérico del hidrogel. Martínez-Ruvalcaba *et al.* (2009) reportaron resultados parecidos para sistemas semi-IPN análogos, aunque estos autores destacan que la tendencia puede variar en función al pH del medio donde se mida el hinchamiento. En este sentido, en un estudio reciente (Rojas de Gásque *et al.*, 2012) en que se prepararon hidrogeles semi-IPN de poli(acrilamida) con pequeñas proporciones de quitosano, se observó un comportamiento opuesto en cuanto a la expansión de la red que este último generó, lo cual se puede atribuir al carácter hidrofílico del quitosano.

En la Figura 4 se refleja además, que el incremento de la cantidad de agente entrecruzante durante la alimentación dificultó la difusión del agua entre las cadenas poliméricas del material, reduciéndose la capacidad máxima de hidratación de estos mate-

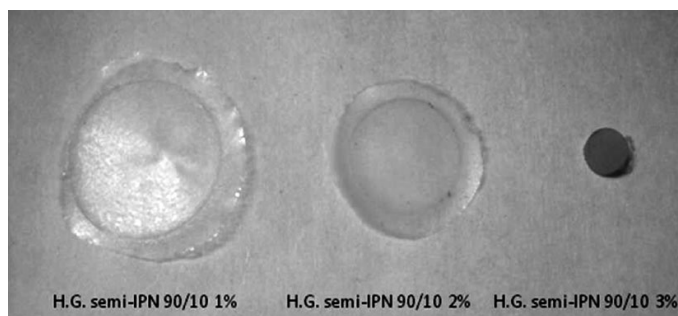


Figura 5. Geles secos de P(AAm)/P(HB-co-HV) 90/10. Se pudo distinguir la transición física que experimentaron los geles desde películas flexibles a geles rígidos, a medida que se incrementó la proporción de la N,N'-metileno-bisacrilamida en la alimentación.

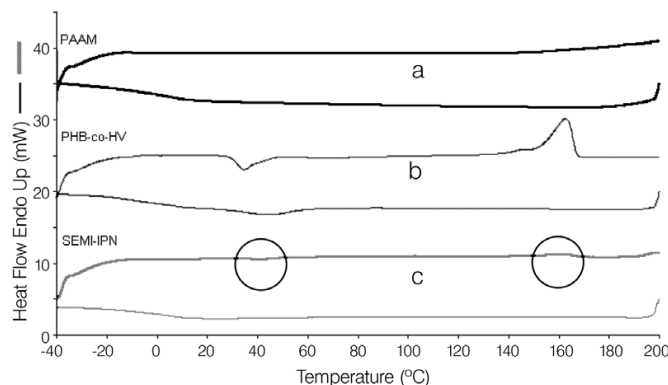


Figura 6. Barridos de calentamiento y enfriamiento obtenidos en el DSC para a: el hidrogel de P(AAm), b: el biopolímero P(HB-co-HV) puro, y c: el hidrogel semi-IPN P(AAm)/P(HB-co-HV) (90/10).

riales, tal como se presenta en los valores de la Tabla II, extraídos de las asíntotas de la Figura 4. Un incremento en la concentración de agente entrecruzante aumenta la densidad de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas, lo cual da lugar a que las mismas no puedan expandirse adecuadamente cuando el agua se mueve dentro de la red del hidrogel y el volumen libre dentro de la red polimérica disminuye significativamente (Hu, 2011).

Estos resultados indican que la malla polimérica se hace más rígida con el incremento del entrecruzante. En este sentido fue de interés poder apreciar este efecto en las propiedades finales de estos materiales, ya que en los geles secos de P(AAm)/P(HB-co-HV) 90/10 se pudo distinguir la transición física que experimentaron los geles desde películas flexibles a geles rígidos, a medida que se

incrementó la proporción de la NNMBBA en la alimentación, tal como se ilustra en las imágenes de la Figura 5.

Estas variaciones en la flexibilidad de los geles secos (Figura 5) parecen evidenciar que no sólo el incremento en la densidad de entrecruzamientos generados por el aumento del contenido de NNMBBA reduce efectivamente el volumen libre en estos materiales, sino que a bajas proporciones del entrecruzante, el biopolímero P(HB-co-HV) ocluido dentro de la red podría perturbar las interacciones de puente de hidrógeno de la poli(acrilamida) seca, las responsables de rigidizarla, de una manera análoga a la forma en que lo hacen los plastificantes cuando se agregan al poli(cloruro de vinilo), PVC, por ejemplo. El efecto de los plastificantes en el PVC ha sido explicado mediante la teoría de gel, que se aplica a los polímeros amorfos, y su-

pone que un polímero como el PVC tiene muchas fuerzas de atracción intermoleculares que se debilitan en presencia de un plastificante, el cual aumenta el volumen libre del polímero (Seymour y Carraher, 2002). Por otra parte, la plastificación del biopolímero PHB por el agua, ha sido mencionada por varios autores (Kawaguchi y Doi, 1990; Lauzier *et al.*, 1992; Lambeek *et al.*, 1995) como ruta para explicar la diferencia entre el estado amorfo del biopolímero cuando está *in vivo* (en los organismos vivos), respecto a la alta cristalinidad que desarrolla después de ser aislado (Amor *et al.*, 1991). No obstante, este efecto en los hidrogeles obtenidos en el presente trabajo está siendo investigado actualmente con otras combinaciones de polímeros y solventes.

#### Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Tomando en cuenta que el P(HB-co-HV) es un polímero semicristalino y con la finalidad de poder confirmar la presencia de este biopolímero en el interior del gel seco, los diferentes materiales (biopolímero y xerogeles) fueron sometidos a estudios mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Los barridos correspondientes al calentamiento y enfriamiento para el xerogel de Poli(AAm), el biopolímero P(HB-co-HV) puro y el xerogel semi-IPN P(AAm)/P(HB-co-HV) (90/10), se ilustran en la Figura 6. En el xerogel de P(AAm) no se evidenció su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual ha sido reportada por otros autores en hidrogeles copolímeros de poli(acrilamida-co-carboximetil celulosa) entre 30 y 70°C (Zumaya *et al.*, 2009). Sin embargo, el gel semi-IPN de P(AAm)/P(HB-co-HV) presentó dos picos de baja intensidad que se pueden apreciar mejor en la ampliación que se detalla en la Figura 7. Esas transiciones coinciden con la temperatura de cristalización

(T<sub>c</sub>) de 41,4°C y la temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) de 160,5°C, que presentó el P(HB-co-HV), valores similares a los reportados previamente para este copolímero (Qiu *et al*, 2003).

Estos resultados indican que el biopolímero era capaz de cristalizar dentro de la red polimérica tridimensional del hidrogel, lo que confirmaría la incorporación del biopolímero dentro de la red del gel de PAAm. En la Tabla III se presentan las

temperaturas y entalpías de cristalización y fusión calculadas a partir de los barridos obtenidos mediante el DSC.

#### Morfología de los hidrogeles

Finalmente, las micrografías MEB obtenidas a partir de los hidrogeles semi-IPN P(AAm)/P(HB-co-HV) 90/10 con 1% de agente entrecruzante, revelan una red porosa (Figura 8). Cabe resaltar

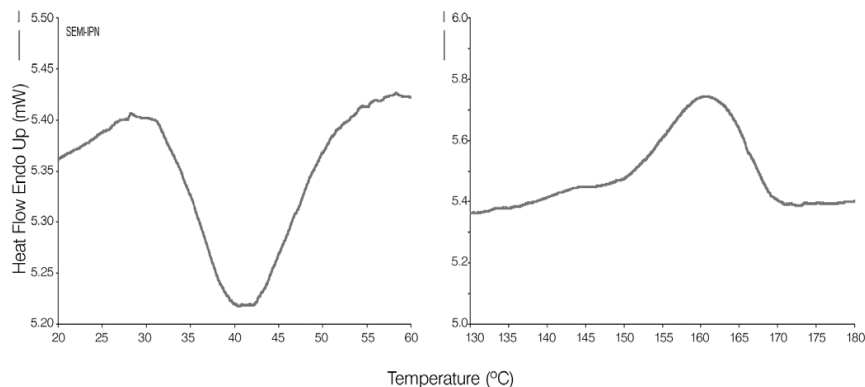


Figura 7. Detalles del barrido de enfriamiento y calentamiento obtenidos en el DSC para el hidrogel semi-IPN P(AAm)/P(HB-co-HV) (90/10), que corresponden a la exoterma registrada a T<sub>c</sub>= 41,4 °C y a la endoterma a T<sub>m</sub>= 160°C.

que reiteradamente se observaron poros internos dentro de los macroporos presentes en las fotomicrografías, tal como se puede apreciar en el detalle de la Figura 8b. De acuerdo a lo reportado en la literatura (Chaterji., 2007), ésta es una de las características de los polímeros superabsorbentes, la presencia de grandes poros interconectados que confieren al material la propiedad de capilaridad

que le permite recibir una mayor cantidad de líquido. Las interconexiones son factores importantes para el área de la liberación de fármacos, donde se ha reportado que la liberación es controlada por la relación entre el tamaño de poro y el tamaño de la molécula del fármaco, así como el tipo y la fuerza de interconexiones de este último con las cadenas que componen la red del hidrogel (Hoffman, 2002).

#### Conclusiones

Hidrogeles semi-interpenetrados formados a partir de la red de PAAm y del biopolímero P(HB-co-PHV) fueron preparados mediante polimerización en solución vía radical libre. El índice de hinchamiento de los hidrogeles se vio influenciado por la cantidad de biopolímero incorporado dentro de la red entrecruzada del gel de PAAm y por la cantidad de agente entrecruzante usado para la síntesis del hidrogel, encontrándose que H<sub>p</sub> decrece con el aumento del contenido de P(HB-co-HV) y de NNM-BA en la mezcla de reacción. Los análisis realizados mediante espectroscopía FTIR y por DSC de los geles semi-IPN demostraron la incorporación efectiva

del biopolímero P(HB-co-HV) dentro de la red del gel.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento recibido del Consejo de Investigación de la UDO a través del Proyecto N°: CI-2-040400-1673-10 y del CD-CHTA-ULA a través de los proyectos C-1744-11-08-A y C-1746-11-08-B.

#### REFERENCIAS

- Amor SR, Rayment T, Sanders JK (1991) Poly(hydroxybutyrate) in vivo: NMR and X-ray characterization of the elastomeric state. *Macromolecules* 24: 4583-4588.
- Chaterji S, Kwon IK, Park K (2007) Smart Polymeric Gels: Redefining the Limits of Biomedical Devices. *Prog. Polym. Sci.* 32: 1083-1122.
- Gomes EVD, Marize C, Oliveira F, Dias ML (2008) Blends of Poly(hydroxybutyrate) and Poly(ethylene succinate) prepared in the presence of Samarium. *Int. J. Polym. Mater.* 57: 1-15.
- Gomes EVD, Oliveira CMF, Dias ML (2009) Blends of Poly(hydroxybutyrate) and Oligomeric Polyester. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 14: 68-83.
- González N, Prin JL, Benítez JL, Ramírez A, García A, Ramírez M, Sabino M, Rojas de Gáscue B (2012) Estudio de la cinética de difusión en Hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida-co-ácido acrílico con turba y almidón vía calentamiento convencional y bajo radiación microondas. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 32: 136-143.
- Hoffman A (2002) Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 43: 3-12.
- Ishikawa Y, Hiratsuka K, Sasada T (2006) Role of water in the lubrication of hydrogel. *Wear* 261: 500-504.
- Hu X (2011) Synthesis and properties of silk sericin-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel. *Polym. Bull.* 66: 447-462.
- Katime I, Katime O, Katime D (2004) *Los Materiales Inteligentes de este Milenio: Los Hidrogeles Macromoleculares. Síntesis, Propiedades y Aplicaciones.* Universidad del País Vasco. Bilbao, España. 18 pp.

TABLA III  
PROPIEDADES TÉRMICAS MEDIDAS EN EL DSC PARA  
LOS HIDROGELES SEMI IPN P(AAM)/P(HB-co-HV)  
(90/10), EL GEL DE POLIACRILAMIDA  
Y EL COPOLÍMERO P(HB-co-HV)

	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g) <sup>(1)</sup>	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g) <sup>(2)</sup>
P(AAm)	np <sup>(3)</sup>	np	np	np
P(HB-co-HV)	34,7	-19,5	162,5	86,5
Semi-IPN	41,4	-2,44	160,5	5,22

<sup>1</sup> H<sub>c</sub>: entalpía de cristalización.

<sup>2</sup> ΔH<sub>m</sub>: entalpía de fusión.

<sup>3</sup> np: no presenta en el intervalo de trabajo.

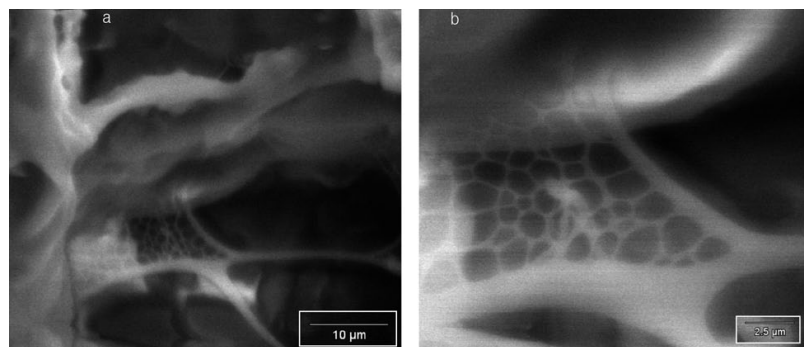


Figura 8. a: Fotomicrografía MEB obtenida a partir del gel de P(AAm)/P(HB-co-HV) alimentado en proporción 90/10, en su estado hidratado (hidrogel); b: detalle amplificado de la red interna formada dentro del poro (nótese las diferencias de escala entre ambas imágenes).

- Kayaman N, Hamurcu E, Uyanik N, Baysal B (1999) Interpenetrating hydrogel networks based on polyacrylamide and poly(itaconic acid): synthesis and characterization. *Macromol. Chem. Phys.* 200: 231-238.
- Kawaguchi Y, Doi Y (1990) Structure of native poly(3-hydroxybutyrate) granules characterized by X-ray diffraction. *FEMS Microbiol. Lett.* 70: 151-155.
- Lambeek G, Vorenkamp EJ, Schouten AJ (1995) Structural study of Langmuir-Blodgett mono- and multilayers of Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate). *Macromolecules.* 28: 2023-2032.
- Lauzier C, Marchessault RH, Smith P, Chanzy H (1992) Structural study of isolated poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) granules. *Polymer* 33: 823-827.
- Lemoigne M (1926) Produit de deshydratation et de polymérisation de l'acide betaoxybutyrique. *Bull. Soc. Chim. Biol.* 8: 770-782.
- Lenz R, Marchessault R (2005) Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology. *Biomacromolecules* 6: 1-8.
- Loh X, Goh S, Li J (2007) Hydrolytic degradation and protein release studies of thermogelling polyurethane copolymers consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly(ethylene glycol), and poly(propylene glycol). *Biomaterials* 28: 4113-4123.
- Martínez-Ruvalcaba A, Sánchez-Díaz JC, Becerra F, Cruz-Barba LE, González-Álvarez A (2009) Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels. *Express Polym. Lett.* 3: 25-32.
- Nonato RV, Mantellato PE, Rossell CEV (2001) Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57: 1-5.
- Prin JL, González N, Villarroel H, Ramírez M, Rojas de Gáscue B (2012) El Secado de Punto Crítico (SPC) como técnica aplicada en la preparación de geles de POLI(acrilamida-co-ácido acrílico) por Microscopía Electrónica de Barrido. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 55: 20-23.
- Qiu Z, Ikehara T, Nishi T (2003) Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) blends. *Polymer* 44: 7519-7527.
- Rojas de Gáscue B, Manosalva JL, Liendo G, Nonato RV, Rossell CEV (2000) Caracterización a partir de la microscopía óptica de luz polarizada, las propiedades térmicas y la espectroscopia del termoplástico biodegradable Poli(hidroxi butirato). *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 20: 47-53.
- Rojas de Gáscue B, Rodríguez R, Villarroel H, Rojas de Astudillo L, Prin JL, Contreras D, Ramírez A, González N, Contreras J (2012) Estudios de absorción de metales y su recuperación en hidrogeles obtenidos a partir de poli(acrilamida y biopolímeros (Quitosano y poli-hidroxialcanoatos) *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 55: 16-19.
- Seymour RB, Carraher CE (2002) *Introducción a la Química de los Polímeros.* 2ª reimpr. Reverte. Barcelona, España. 460 pp.
- Villarroel H, Prin JL, Ramírez M, Bolívar G, Rojas de Astudillo L, Katime I, Laredo E, Rojas de Gáscue B (2010) Síntesis, absorción de sales, propiedades térmicas y morfología en hidrogeles de tipo Semi-IPN obtenidos a partir de Poli(acrilamida)/Poli(3-hidroxibutirato). *Rev. Iberoamer. Polim.* 11: 625-631.
- Zumaya R, Cruz R, Rivera JL, Chávez M, Mendoza AM, Ramírez R, Katime I. (2009) Liberación de Ibuprofeno empleando hidrogeles de Poli(Carboximetil celulosa-co-acrilamida). *Rev. Iberoam. Polim.* 10: 288-296.