

Síntesis y Caracterización de Ferrogeles Termorresponsivos

D. Jara⁽¹⁾, P. Tancredi⁽¹⁾, G. Ybarra⁽¹⁾,

djara@inti.gob.ar, ptancredi@inti.gob.ar, gybarra@inti.gob.ar

(1) Dto. Nanomateriales Funcionales-DT Micro y Nano Tecnologías-SOAC-GODTeI-INTI

Palabras Clave: Nanopartículas Magnéticas; Hidrogeles; Nanocompuestos; Materiales Inteligentes

INTRODUCCIÓN

Los geles poliméricos o hidrogeles son materiales blandos y húmedos constituidos por redes de cadenas reticuladas y flexibles con un fluido que llena su espacio intersticial. De acuerdo a las características o las modificaciones que pueden realizarse sobre el polímero es posible convertirlos en “materiales inteligentes”, lo que significa que responden a estímulos externos (pH, temperatura, campo magnético, etc) cambiando su comportamiento de hinchamiento, permeabilidad o elasticidad de manera reversible [1]. La poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAm) es uno de los polímeros “inteligentes” termosensibles más populares, ya que tiene una marcada transición hidrofílica / hidrofóbica cuando supera su temperatura de solución crítica (LCST), de alrededor de 32°C. Por debajo de la LCST, los hidrogeles de PNIPAm pueden retener un volumen de agua considerable, pero cuando la temperatura aumenta, el polímero se deshincha liberando el contenido de agua de la matriz [2]. La incorporación de nanopartículas magnéticas (MNPs) en la red polimérica permite convertir a los hidrogeles de PNIPAm en ferrogeles o geles magnéticos. Son compuestos inorgánicos / orgánicos, que combinan la respuesta térmica de la matriz de PNIPAm con la capacidad de respuesta magnética de las nanopartículas. Bajo la acción de un campo magnético alterno de alta frecuencia, el efecto térmico de las MNPs puede aumentar la temperatura de los ferrogeles, modificando la retención de agua y el hinchamiento [3]. Debido a esta propiedad los ferrogeles termorresponsivos tienen potenciales aplicaciones como sistemas de liberación controlada activados de manera remota por un campo magnético.

OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es la preparación de ferrogeles termorresponsivos para aplicaciones de liberación controlada. En este trabajo se muestran resultados asociados a la síntesis y caracterización de los componentes del ferrogel por separado y agrupados en el nanocompuesto, así como también un estudio

preliminar de la respuesta de estos sistemas frente a cambios de temperatura.

DESARROLLO

→ *Síntesis de nanopartículas:* Las MNPs se prepararon mediante la coprecipitación de Fe^{3+}/Fe^{2+} . Se disolvieron 6,47 mmol de $FeCl_3$ y 3,23 mmol de $FeCl_2$ en 100 mL de agua desoxigenada y se co-precipitaron con 5 mL de NH_4OH concentrado. Los MNPs se decantaron magnéticamente y se lavaron con agua varias veces. Luego, se realizó la funcionalización con ácido cítrico para mejorar la estabilidad y evitar la agregación. 0,5 g de ácido cítrico se disolvieron en 100 mL de agua destilada y se ajustó el pH de la solución a un valor cercano a 5,5 con NaOH. La solución se agregó a las MNPs y la mezcla se calentó hasta 90 °C durante 2 hs bajo agitación. Las MNPs funcionalizadas se precipitaron con etanol, se centrifugaron a 5000 rpm, se lavaron varias veces y finalmente se redispersaron en agua.

→ *Síntesis de los hidrogeles de PNIPAm:* El hidrogel de PNIPAm fue sintetizado disolviendo el monómero de 0,226 g de NIPAm en 4 mL de H_2O . Como agente entrecruzante se utilizó a la Bisacrilamida, en una concentración molar de 2% con respecto a moles de NIPAm. El O_2 se eliminó burbujeando con gas N_2 . A continuación, se añadió el sistema iniciador de polimerización (APS y TEMED) a la solución precursora. La polimerización se realizó a temperatura ambiente (25°C) durante 1h en vasos de precipitado. Completada la polimerización, los hidrogeles se sumergieron en agua destilada a temperatura ambiente durante 24 h. El agua se renovó varias veces para eliminar los productos residuales de la reacción.

→ *Síntesis de ferrogeles:* se siguió el mismo procedimiento que para la preparación de los hidrogeles de PNIPAm, pero con el agregado de un 10% de MNPs con respecto a la masa de NIPAm.

RESULTADOS

→ *Caracterización de las MNPs:* En primer lugar, se caracterizó el producto de la coprecipitación para verificar la formación de las

MNPs y la funcionalización con ácido cítrico. La fig. 1.A muestra una imagen TEM de los MNPs. El diámetro medio medido de las nanopartículas es de $9,2 \pm 1,2$ nm. El patrón de difracción de rayos X del polvo seco se presenta en la Fig. 1.B y revela la presencia de una estructura cristalina tipo espinela fcc, que se puede asignar a las fases de óxido de hierro magnetita (Fe_3O_4) y/o maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$). La presencia del citrato se midió por FTIR. En el espectro de la Fig 1.C, las bandas de absorción ubicadas en $1635-1610$ cm^{-1} pueden asignarse a la vibración $C=O$ (estiramiento asimétrico) de los grupos carboxilato unidos a las nanopartículas, lo que confirma la presencia de moléculas orgánicas.

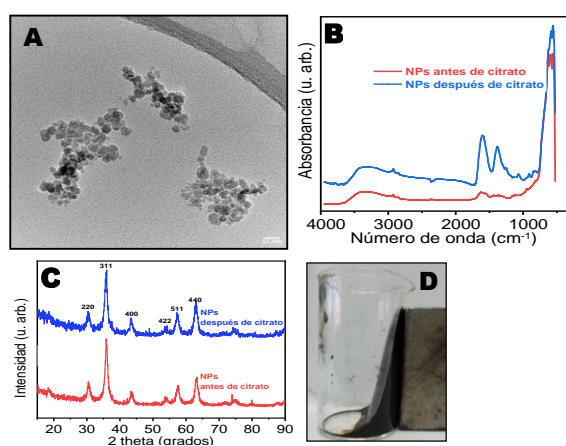


Fig.1: A) Imagen TEM; B) Espectros FTIR; C) Patrón de difracción de rayos X; D) Ferofluido atraído por un imán de neodimio.

→ *Deshinchamiento de los hidrogeles y ferrogeles de PNIPAm:* La cinética de deshinchamiento de los geles se investigó utilizando un método gravimétrico, realizando medidas a distintas temperaturas, desde $25^{\circ}C$ a $50^{\circ}C$ (Fig. 2). Los geles completamente hinchados se colocaron en agua a una temperatura constante y previamente seteadas para evaluar la retención del líquido. El peso de los geles se midió en intervalos de tiempo adecuados, hasta alcanzar un peso constante. La relación de retención de agua (Wr) en diferentes momentos se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$Wr = \frac{Wt - Wd}{We - Wd}$$

donde We es el peso de hidrogel equilibrado a temperatura ambiente, Wt es el peso de hidrogel en el tiempo t y Wd es el peso de hidrogel seco. Los valores obtenidos fueron graficados para evaluar la respuesta térmica de los geles.

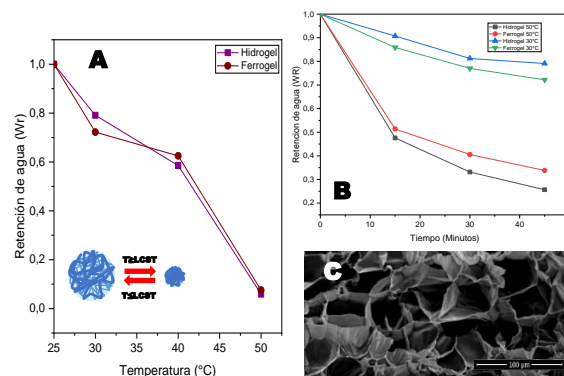


Fig. 2 A) Retención de agua del hidrogel y ferrogel a distintas temperaturas. B) Cinética de retención de agua a $30^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$. C) Imagen SEM del hidrogel

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

A través del desarrollo experimental propuesto, fue posible sintetizar MNPs de Fe_3O_4 estabilizadas, hidrogeles de PNIPAm y ferrogeles de PNIPAm cargados con 10% de MNPs. La imagen SEM del hidrogel de PNIPAm liofilizado revela una morfología con poros en forma de panal, con cavidades del orden de las decenas de micrómetros.

En las gráficas de retención de agua se observa que a $30^{\circ}C$ los geles retienen la mayor del parte del líquido, mientras que a $50^{\circ}C$ se deshinchaban rápidamente liberando el agua retenida. La presencia de las MNPs en el gel no parece modificar de manera significativa la cinética de deshinchamiento. La LCST de los sistemas sintetizados se encuentra entre $35^{\circ}C$ y $45^{\circ}C$.

De acuerdo a estos resultados, podemos concluir que los dos geles sintetizados son termorresponsivos, es decir, liberan su contenido de agua a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento abre la posibilidad de utilizar estos nanocompuestos como sistemas de liberación controlada. En futuros trabajos buscaremos cargar estos geles con distintos compuestos modelo para evaluar esta posible aplicación tecnológica.

AGRADECIMIENTOS

A Leandro Socolovsky, por las imágenes TEM. A CONICET por el financiamiento

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Sanchez et al.; Handbook of Composites from Renewable Materials; John Wiley & Sons Inc; 2017; Chapter 21: 561-581
- [2] T. Hoare et al.; Nano Letters (2009) 9, 3651-3657
- [3] X. Gao, et al.; J. Mater. Chem. B (2013) 1, 5578-5587