

Síntesis de un oleogel para su aplicación como material absorbente de aceites

Synthesis of an oleogel for its application as an oil-absorbing material

Ing. Daniela Marisol Carmona Govea¹

* Dra. Lorena Farías Cepeda¹

Dr. Rodolfo Ramos González²

Dra. Claudia Magdalena López Badillo¹

*Autor de correspondencia: lorenafarias@uadec.edu.mx

¹Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. Venustiano Carranza esq. José Cárdenas. Colonia República Oriente C.P. 25280. Saltillo Coahuila.

²CONACYT–Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza esq. José Cárdenas. Colonia República Oriente C.P. 25280. Saltillo Coahuila.

RESUMEN

En esta revisión se presenta el potencial de los materiales compuestos haciendo énfasis en los que están constituidos por nanopartículas de óxidos metálicos y un gel polimérico. Se expone la necesidad de hacer una modificación superficial a las nanopartículas inorgánicas para incrementar la compatibilidad con el gel y evitar la migración hacia la superficie o exterior del material compuesto. También se exponen algunas posibles aplicaciones de este tipo de materiales.

Palabras claves: Oleogel; polimerización; nanopartícula; lípidos; coraza.

ABSTRACT

In this review the potential of composite materials is presented, with an emphasis on those made up of metal oxide nanoparticles and a polymeric gel. The need to make a superficial modification to the inorganic nanoparticles in order to increase the compatibility with the gel and avoid migration to the surface or outside of the composite material, is exposed. Some possible applications of this type of materials are also exposed.

Key words: Oleogel; polymerization; nanoparticule; lipids; core.

INTRODUCCIÓN

En los polímeros entrecruzados las cadenas se encuentran unidas unas a otras en puntos diferentes a los extremos. Se utiliza bajo grado de entrecruzamiento para mejorar las propiedades elásticas del polímero como, por ejemplo, los

hules, mientras un grado de entrecruzamiento alto genera redes tridimensionales donde todas las cadenas de polímero están unidas formando una “molécula gigante”. Esto generalmente se utiliza para mejorar la rigidez y la estabilidad dimensional, los sistemas también son llamados geles. Una característica importante de los geles es que no se disuelven y solamente se hinchan, dependiendo de la estructura del polímero entrecruzado. El gel se podrá hinchar con solventes polares o no polares. Los geles que se hinchan con solventes polares como el agua, se denominan hidrogeles, y los que se hinchan con solventes no polares se denominan oleogeles, los cuales son utilizados para la encapsulación o confinamiento de lípidos (O dian, 2004).

La formación de partículas compuestas ha ganado reciente interés, generalmente éstas presentan morfologías núcleo - coraza y pueden mostrar característica de autoensamblaje, además de estar constituidos por dos materiales de naturaleza diferentes, es decir orgánica e inorgánica. Comúnmente es una nanopartícula la cual presenta propiedades magnéticas. La coraza puede ser de un material orgánico, generalmente un polímero el cual puede o no estar reticulado (Dhal et al., 2017). Generalmente, la obtención de los materiales compuestos se da en dos etapas, la primera es la síntesis y modificación superficial de la nanopartícula inorgánica, y posteriormente la polimerización del monómero en presencia de la nanopartícula. Generalmente el método de polimerización es heterogéneo, generando así la morfología núcleo – coraza (Carmona Govea, 2018).

El propósito de esta revisión dar a conocer las diferentes técnicas para la síntesis de partículas híbridas: oleogel - nanopartícula, y su posible aplicación en la encapsulación de lípidos.

Antecedentes

Existen diferentes métodos de polimerización heterogénea para la síntesis de materiales híbridos del tipo oleogel – nanopartícula. Los más comunes son la polimerización en suspensión y en emulsión, los cuales tienen en común que se obtienen partículas de polímero dispersas en un medio continuo generalmente agua. La diferencia radica en el tipo de iniciador a utilizar y el tamaño de la partícula final. En la Tabla 1 se especifica la comparación entre estos dos métodos de polimerización y las características de sus fases. (de La Cal et al., 2008).

Tabla -1 Tipos de Polimerización Heterogénea (Carmona Govea, 2018))

Técnica de polimerización	Solubilidad del iniciador	Fase Continua	Fase Discreta (partículas)	Tamaño de partícula
Emulsión	Agua	Agua	El monómero hinchado forma partículas de polímero	50-300 nm
Suspensión	Orgánico	Agua	Monómero + polímero en forma de gota	$\geq 1\mu\text{m}$

Por ejemplo, Winslow et al. (1969) sintetizaron un tóner a base de partículas de poli(estireno-co-acrilato de butilo) y negro de humo. Se realizó la polimerización en suspensión de estireno y acrilato de butilo en presencia de partículas de negro de humo. Modificaron el tamaño de gota para estudiar su efecto en la distribución y tamaño promedio de partícula, así como en la morfología. Encontraron que la morfología de las partículas del tóner es afectada por varios factores como son la velocidad de agitación, la introducción ultrasónica y la adición de diferentes tipos y cantidades de surfactantes y pigmentos. Para mantener la morfología de las partículas, el pigmento fue modificado superficialmente con agentes de acoplamiento y una prepolimerización *in situ*. Se demostró que la modificación superficial de las partículas de pigmento destruye la estabilización de la gota, dando como resultado partículas grandes. También se mostró que el tratamiento de prepolimerización *in situ*, es capaz de mantener la distribución de tamaño de partícula requerida para este tipo de polimerización (Winslow et al., 1969).

Por otro lado, las nanopartículas magnéticas como el Fe_3O_4 , tienen un campo de aplicación muy amplio debido a sus propiedades físicas y químicas. El principal problema de los materiales híbridos es la compatibilidad entre las fases, por lo que el sinergismo entre los compuestos constituyentes juega un papel importante en el campo de la nanociencia y la nanotecnología.

En ese sentido, Ramos-González et al. (2012) modificaron superficialmente nanopartículas de dióxido de hafnio (HfO_2) con ácido oleico y evaluaron el efecto que tenían esto en las propiedades y químicas del dióxido de hafnio (HfO_2). Este tipo de nanoestructuras tienden a aglomerarse, por lo tanto, se agregan siendo hidrofílicas lo que provoca una baja capacidad de dispersión en solventes no polares. Por esa razón, las nanopartículas de óxidos metálicos, como SiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 y Al_2O_3 , se modificaron superficialmente con ácido oleico (AO), molécula anfifílicas. Los grupos carboxilo ($-\text{COOH}$) presentes en la molécula de ácido

oléico reaccionan con los grupos $-OH$ presentes en la superficie de la nanopartícula llevándose a cabo una reacción de esterificación. En la Figura 1 se muestra como la superficie de la nanopartícula queda recubierta con las cadenas alifáticas de ácido oléico (Ramos-González et al., 2012)

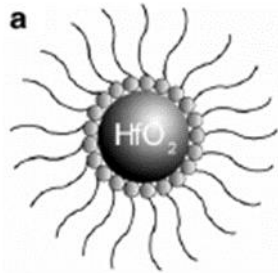


Figura 1. Ácido oleico adherido a la superficie de la nanopartícula de dióxido de hafnio (Ramos-González et al., 2012).

Ortega et al. (2010) estudiaron el efecto de modificación superficial de nanopartículas de Fe_2O_3 con poli (ácido acrílico) y nanopartículas de FeO recubiertas con ácido oleico, en el tamaño de partícula. Mediante el estudio de curvas de histéresis magnética a diferentes temperaturas, encontraron que las nanopartículas magnéticas recubiertas no cambia sus propiedades químicas y físicas solo la composición, donde las modificaciones estructurales de tamaño inducen restricciones en la disposición atómica.

También se mostró que, manipulaciones químicas adicionales a las nanopartículas, como el uso de agentes de recubrimiento, han llevado a cambios radicales en el comportamiento magnético básico, contribuyendo al enriquecimiento del nanomagnetismo al proporcionar un número creciente de aplicaciones prometedoras en el futuro de la tecnología.

Una cantidad considerable de trabajos de investigación fue realizada sobre las nanopartículas magnéticas demostrando que éstas pueden integrarse en una gama de matrices poliméricas para formar nanocompuestos magnéticos transparentes (NC), como, por ejemplo, su comportamiento magnético específico cuando se incorporan en una resina de poliéster (OA-g- Fe_2O_3 NC). Se observó un alto momento magnético, pero una absorción óptica más baja que las nanopartículas de magnetita. Por este motivo, la principal aplicación para estas nanopartículas es en sensores de corriente magnetoópticos, aprovechando el efecto de Faraday que exhiben (Ortega et al., 2010).

Por otro lado, Homyak et al. (2018) sintetizaron lipogeles a base de un gel polimérico como núcleo y una coraza lipofílica mediante un método simple, donde los liposomas los utilizaron como un templete y la coraza polimérica se

entrecruzó mediante luz UV. Mediante el uso de lípidos, proteínas y moléculas hidrófobas marcadas con una molécula fluorescente caracterizaron la síntesis, purificación, estabilidad y eficiencia de encapsulación utilizando instrumentación común como dispersión de luz dinámica, espectrometría de masa asistida por desorción láser (MALDI-MS), espectroscopía UV-vis, espectroscopía de fluorescencia y microscopía de fluorescencia de reflexión interna total de una sola partícula (TIRF). Ellos encontraron que los materiales híbridos lípido - polímero sintetizados exhiben una mejor estabilidad y capacidad de carga comparados con los liposomas o polímeros. Además, se propone que sus materiales se pueden utilizar como andamios (scaffold) ajustable por el tipo de encapsulación que se puede llevar a cabo, como se muestra en la Figura 2 (Homyak et al., 2018).

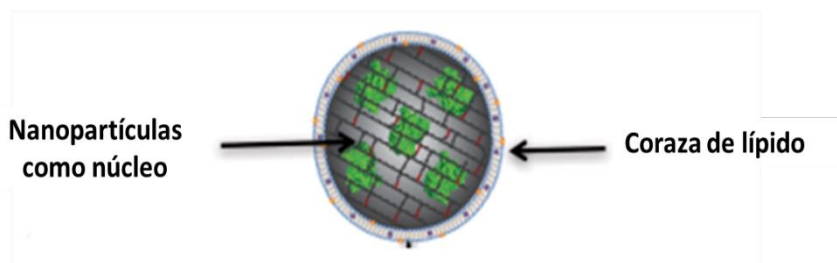


Figura 2. Material Híbrido: lipogel – nanopartículas atrapadas como núcleo, sin afectar la red reticulada del gel (Homyak et al., 2018).

Por otro lado, Dhala et al. (2017) sintetizaron magnetogeles como liberadores de fármacos, utilizando un método simple de dos pasos para incorporar nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 e hidrocloreuro de ciprofloxacino en un oleogel de aceite de soya y ácido estearico como agente entrecruzante. Para tal efecto, las nanopartículas de Fe_2O_4 fueron sintetizadas por el método de descomposición térmica utilizando una amina alifática (Oleylamine) por lo que las nanopartículas estaban funcionalizadas superficialmente, proporcionandolas propiedades hidrofóbicas. Para los magnetogeles se mantuvo constante la relación de aceite de soya y ácido esteárico y se varió el contenido de Fe_2O_4 . El entrecruzamiento se llevó a cabo en 2 pasos: calentamiento – enfriamiento, lo cual permitió evitar la formación de enlaces covalentes entre el gel reticulado y la magnetita. Al material le determinaron el efecto del Fe_2O_4 en las propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas. Un análisis detallado de las propiedades eléctricas reveló que el magnetogel con la cantidad más grande utilizadas de Fe_2O_4 permite el mayor paso de corriente a través de él y también en las otras concentraciones estudiadas. También se observó que la liberación del fármaco se mejoró. Los autores proponen que estos materiales podrían utilizarse como liberadores de fármaco por un impulse eléctrico (Dhal et al., 2017).

Escalona Rayo y Quintanar Guerrero (2005) en su revisión hacen un análisis exhaustivo sobre la síntesis de oleogeles en escalas nanométricas. Se describe que este tipo de material por su biocompatibilidad, estructura tridimensional y su alto grado de hinchamiento, se utiliza como vehículo para distintos tipos de fármacos. Esta última cualidad favoreció su uso como vehículos de fármacos anticancerígenos capaces de reducir la citotoxicidad del fármaco, así como controlar la liberación de éste. Sin embargo, el problema que documentaron fue lo difícil de mantener el control de interacciones fármaco-nanogel lo que provocó inestabilidad coloidal. Sin embargo, el artículo no refleja mucha certeza de la eficacia o vulnerabilidad de los resultados, lo cual obliga a realizar más estudios detallados sobre citotoxicidad, inmunogenicidad y farmacocinética para considerar los sistemas estudiados como una importante opción para aplicaciones bionanotecnológicas (Escalona Rayo & Quintanar Guerrero, 2005).

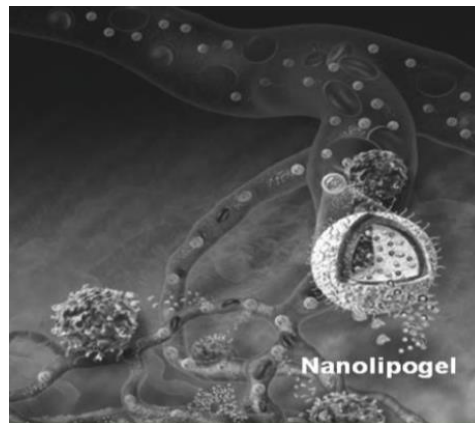


Figura 3. Nanolipogeles como una nueva plataforma para la administración de fármacos (Qi, 2013).

Conclusiones

Se realizó un análisis bibliográfico sobre la síntesis y aplicación de oleogeles con nanopartículas de óxidos metálicos, donde se pudo observar que las técnicas más utilizadas para la síntesis de este tipo de materiales son la polimerización en emulsión y en suspensión.

Las interacciones moleculares entre los componentes se reflejan en la formación del material híbrido y dependen de la composición, las condiciones de síntesis y las propiedades de los materiales utilizados, lo que provoca alteraciones significativas a la estructura del oleogel dependiendo de la naturaleza de las nanopartículas incorporadas, las cuales afectan las propiedades mecánicas, viscoelásticas y eléctricas de los geles.

Por lo que se puede concluir que la incorporación de nanopartículas de óxidos metálicos al oleogel altera las propiedades de material, pero sin perder las propiedades principales del oleogel y de la nanopartícula.

Referencias

Odian, G. G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Carmona Govea, D. M. (2018). *Síntesis de nanopartículas híbridas de poliestireno y ferritas de manganeso mediante polimerización en suspensión*. Universidad Autónoma de Coahuila.

de La Cal, J. C., Leiza, J. R., Asua, J. M., Buttè, A., Storti, G., & Morbidelli, M. (2008). Emulsion Polymerization. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, (June 2016), 249–322. <https://doi.org/10.1002/9783527619870.ch6>

Dhal, S., Mohanty, A., Yadav, I., Uvanesh, K., Kulanthaivel, S., Banerjee, I., ... Giri, S. (2017). Magnetic nanoparticle incorporated oleogel as iontophoretic drug delivery system. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 157: 118–129. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2017.05.061>

Escalona Rayo, O., & Quintanar Guerrero, D. (2005). *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas. Revista mexicana de ciencias farmacéuticas* (Vol. 45). Asociación Farmacéutica Mexicana A.C. Retrieved from http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-01952014000300003

Homyak, C. C., Fernandez, A., Touve, M. A., Zhao, B., Anson, F., Hardy, J. A., ... Thayumanavan, S. (2018). Lipogels for Encapsulation of Hydrophilic Proteins and Hydrophobic Small Molecules. *Biomacromolecules*, 19(1): 132–140. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b01300>

Ortega, D., Vélez-Fort, E., García, D. A., García, R., Litrán, R., Barrera-Solano, C., ... Domínguez, M. (2010). Size and surface effects in the magnetic properties of maghemite and magnetite coated nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*,

368(1927): 4407–4418. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0172>

Qi, A. (2013). Nanoscale “Smart Bombs”: A Two-in-One Attack on Cancer. Retrieved from <http://www.yalescientific.org/2013/04/nanoscale-smart-bombs-a-two-in-one-attack-on-cancer/>

Ramos-González, R., García-Cerda, L. A., & Quevedo-López, M. A. (2012). Study of the surface modification with oleic acid of nanosized HfO₂ synthesized by the polymerized complex derived sol–gel method. *Applied Surface Science*, 258(16): 6034–6039. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212003789>

Winslow, F. H., Matreyek, W., & Trozzolo, A. M. (1969). Particle size distribution and morphology of in situ suspension polymerized toner. *American Chemical Society*, 10: 5568–5575.