



OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE ZNO CON POLISACÁRIDOS MODIFICADOS POR COPOLIMERIZACION DE INJERTO

Erika Montero Guzmán^a, Miguel Ángel Saldaña Sanchez^a, Ricardo Navarro Mendoza^b, Javier Vallejo Montesinos^b, David Contreras López^{a*}

^a Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México. 36030

^b Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México. 36030 2

Resumen

Se llevó a cabo la modificación química del quitosano (CTS) con metacrilato de glicidilo (GMA) y acrilamida (AAM) mediante la técnica de polimerización por radicales libres con el fin de proporcionar al polisacárido mejores propiedades mecánicas sin perder sus propiedades intrínsecas, para obtener plásticos biodegradables. Es importante señalar que el quitosano presenta las ventajas de ser un biopolímero abundante y debido a sus propiedades funcionales y fisicoquímicas tiene aplicaciones variadas, entre estas características se encuentra que es biodegradable, pero tiene baja resistencia mecánica. Una vez que se modificó la estructura química del quitosano, se le incorporaron nanopartículas de óxido de zinc para proveer a la matriz polimérica un carácter protector a la radiación UV, generando con ello una mejoría de sus propiedades en comparación con las originales. Para los resultados, se realizaron análisis estructural mediante DRX y FT-IR para el ZnO, también se realizaron pruebas de biodegradabilidad a las diferentes muestras. En el presente trabajo se realizó la polimerización por apertura de anillo glucosídico del quitosano vía radicales libres, tipo “grafting from”. Las nanopartículas se lograron sintetizar y caracterizar correctamente, comprobando que se obtuvieron nanopartículas de ZnO y que estas tienen tamaño nanométrico, para realizar el composito se realizó a una concentración 1:1 de los monómeros presentes en la muestra, agregando 0.5% p/p de la muestra las nanopartículas, una vez obtenidas las biopelículas se realizó la prueba de biodegradación realizándola en un ambiente controlado en donde se le agrego tierra, agua y se colocó en un lugar donde recibiera radiación solaren donde se observó que las biopelículas con monómeros vinílicos tienen mayor resistencia que las que solo tienen quitosano.

Palabras clave: Quitosano; injerto; composito



OBTAINING ZNO NANOCOMPOSITES WITH MODIFIED POLYSACCHARIDES BY GRAFT COPOLYMERIZATION

Abstract

The chemical modification of chitosan (CTS) with glycidyl methacrylate (GMA) and acrylamide (AAM) was carried out using the free radical polymerization technique in order to provide the polysaccharide with better mechanical properties without losing its intrinsic properties, to obtain biodegradable plastics. It is important to note that chitosan has the advantages of being an abundant biopolymer and due to its functional and physicochemical properties it has varied applications, among these characteristics is that it is biodegradable, but has low mechanical resistance. Once the chemical structure of chitosan was modified, zinc oxide nanoparticles were incorporated to provide the polymer matrix with a protective nature against UV radiation and other potential applications, thereby generating an improvement in its properties compared to the originals. . . For the results, structural analyzes were carried out using XRD and FT-IR for ZnO, biodegradability tests were also carried out on the different samples. In the present work, glycosidic ring opening polymerization of chitosan via free radicals, “grafting from” type, was carried out. The nanoparticles were synthesized and characterized correctly, verifying that ZnO nanoparticles were obtained and that they are nanometric in size. To make the compound, it was made at a 1:1 concentration of the monomers present in the sample, adding 0.5% w/w of the nanoparticles sample, once the biofilms were obtained, the biodegradation test was carried out in a controlled environment where soil and water were added and placed in a place where it received solar radiation where it is controlled that biofilms with vinyl monomers have greater resistance than those that only have chitosan.

Keywords: Chitosan; graft; composite

1. Introducción

El quitosano es un biopolímero que se obtiene de la desacetilación de la quitina siendo una alternativa a los polímeros sintéticos utilizados para los empaques de alimentos. Es uno de los biopolímeros más

abundantes en la naturaleza después de la celulosa. Su uso resalta entre otras películas debido a que es un biopolímero con propiedades antimicrobianas y biodegradable, lo cual hace que tenga



potencial aplicación en el área de empaques y recubrimientos de alimentos, pero estas presentan bajas propiedades mecánicas por lo que se busca combinar con polímeros vinílicos (Matos González Escuela et al., 2020).

Los polímeros vinílicos presentan una gran variedad de propiedades mecánicas como mayor resistencia, estos se combinan con nanopartículas para obtener materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas, como es el caso de las nanopartículas de ZnO. El óxido de zinc (ZnO) ha recibido considerable atención en muchas aplicaciones potenciales,

incluidos fotocatalizadores; debido a su excelente característica fotoeléctrica (gran absorción de la luz UV), celdas solares, sensores químicos; así como otras propiedades como la movilidad de electrones, propiedad antibacteriana facilidad de control morfológica, bajo costo de producción y abundante disponibilidad. Con la combinación de estos se encuentra un material en el cual se aporta la mejor propiedad de cada material por lo que se obtiene un material resistente, biodegradable, con mayor resistencia a la radiación UV y antibacterial (Lee et al., 2018)

2. Metodología

2.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO método sol-gel

En la síntesis de nanomateriales se empleó la técnica de sol-gel que es de los métodos más recurridos para la obtención de las nanopartículas de los óxidos metálicos. De manera breve, los precursores metálicos se incuban en la mezcla agua-alcohol (metanol, etanol o isopropanol preferentemente) en una solución alcohólica básica de NaOH, hasta alcanzar ambas soluciones un pH de 9.

Posteriormente se mantiene dicha mezcla a temperatura entre 60 y 70 °C en agitación durante 1 h para después sumergirla en un baño de hielo por aproximadamente 30 minutos. Finalmente, se centrifugó a 6000 rpm durante 10 minutos, se decantó y se secó en una estufa por 12 h a 80 °C, (E.Montero-Guzmán, 2020).

2.2 Método de injercción por apertura de anillo

Se disolvió el CTS en agitación y calentamiento con agua destilada. Cuando



toda la CTS se disolvió, se tuvo una solución transparente, la cual se vertió en un matraz de fondo redondo de 2 bocas, equipado con un agitador magnético.

Se le hizo pasar una corriente de nitrógeno por burbujeo a temperatura ambiente. Después de 30 min, se agregó el nitrato de amonio y cerio (IV), (CAN) 0.0068%, disuelto en agua destilada seguido (después de aproximadamente 10 min) de la adición de monómero de GMA. La copolimerización del injerto se realizó a temperatura ambiente durante 3 h. El producto resultante (pH 4) se centrifugó durante 10 min a 6000 rpm (Lin et al., 2005).

2.3 Método de obtención de los nanocompositos

Siguiendo la misma metodología que en la injercción por apertura de anillo, pero en este caso se incorporan las nanopartículas en el monómero vinílico.

3. Resultados

La caracterización estructural de las nanopartículas de ZnO se hizo mediante DRX, con la finalidad de corroborar que la síntesis se había llevado de manera adecuada y que efectivamente se obtuvieron nanopartículas de óxido de zinc, su nivel de pureza, la fase cristalina obtenida, así como el cálculo del tamaño de cristalita.

Las nanopartículas de ZnO mostraron el patrón conocido de DRX de la fase hexagonal de la estructura de wurtzita, que, de acuerdo con lo reportado en la literatura concuerdan apreciablemente. El patrón DRX mostró picos a un valor de 2θ de 31.83 (100), 34.38 (002), 36.22 (101), 47.62 (102), 56.62 (110), 62.86 (103), 66.42 (200), 67.98 (112), 69.2 (201), 72.49 y 77.02 (022). Este se muestra en la **Figura 1** (De et al., 2018).

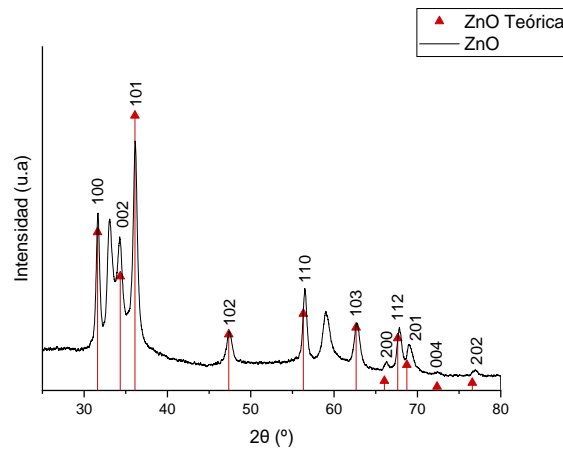


Figura 1. Difractograma de ZnO sintetizado vía sol-gel. pH 9

Se recurrió a la técnica de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) para identificar a ZnO. En el espectro se observa un pico en 446 cm^{-1} perteneciente a la banda de estiramiento del enlace Zn-O, la señal en 681 cm^{-1} pertenece al enlace Zn-Zn y corresponde a la coordinación tetraédrica del Zn. La señal en 1034 cm^{-1} , y pertenece a un enlace C-O de un alcohol primario, en este caso, etanol. 1414 cm^{-1} y 1575 cm^{-1} se deben a vibraciones de

estiramientos simétricos y asimétricos C=O probablemente de precursor acetato de zinc, por último, el pico ancho débil en 3415 cm^{-1} se debe a la vibración de estiramiento, de tensión de los grupos O-H no enlazados químicamente presentes en la muestra, esto debido a que no fue totalmente secada y a que contiene residuos del etanol con el que fue lavado, el cual se observa en **la Figura 2**,(Jurablu et al., 2015).

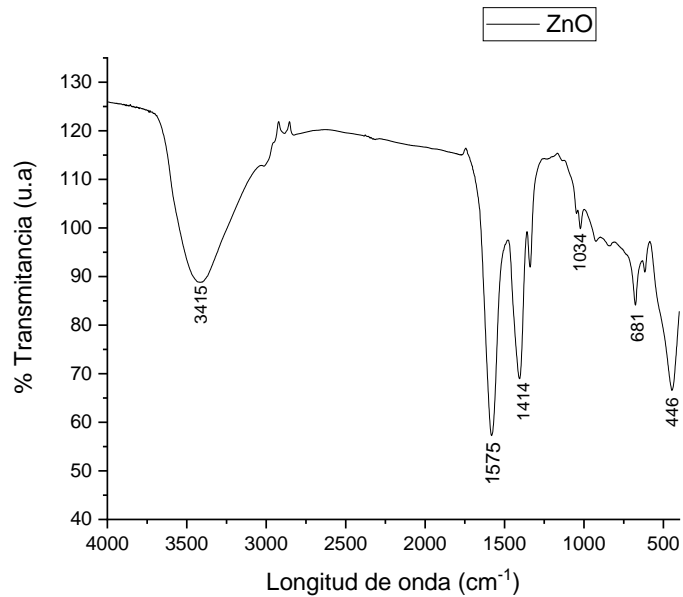


Figura 2. Espectro Infrarrojo en placas de KBr para la muestra ZnO en MeOH

También, se obtuvieron las biopelículas correspondientes mostrando a simple vista que se presentan algunas características como es la transparencia y con buen

aspecto de resistencia mecánica en comparación con el CTS puro, tal y como se observa en la **Figura 3**.



Figura 3. Comparativa visual de las biopelículas de derivados de CST resultantes. a) biopelícula de CST puro húmeda, b) biopelícula de CTS seca, c) biopelícula de injerto de CTS/GMA, d) biopelícula de injerto de CTS/AAM, e) biopelícula de injerto de CTS/GMA/AAM



Para comprobar la biodegradabilidad de las muestras se realizó una prueba colocando 8 muestras en tierra de la región de Guanajuato, expuestas bajo las mismas condiciones (condiciones de medio ambiente de humedad, exposición al Sol, temperatura, etc.). En este sentido, las

biopelículas a comparar fueron quitosano, quitosano-metacrilato de glicidilo, quitosano-acrilamida, quitosano-metacrilato de glicidilo-acrilamida, así como su respectivo duplicado de cada una, tal y como se muestra en la **Figura 4**.



Figura 4. Diferentes muestras bajo condiciones ambientales integradas en tierra y expuestas a las condiciones ambientales.

En las muestras se puede observar claramente que existe un desgaste notable después de tres semanas bajo exposición al Sol y colocadas en tierra, como se observa en la **Figura 5**. Se observó con claridad que, en el caso del quitosano puro, fue la

biopelícula que mayor degradación tuvo, y las muestras que son copolímeros es decir quitosano con el monómero vinílico correspondiente, tienen la mayor resistencia a la degradación, pero aun así es mayor a los plásticos que son sintéticos.

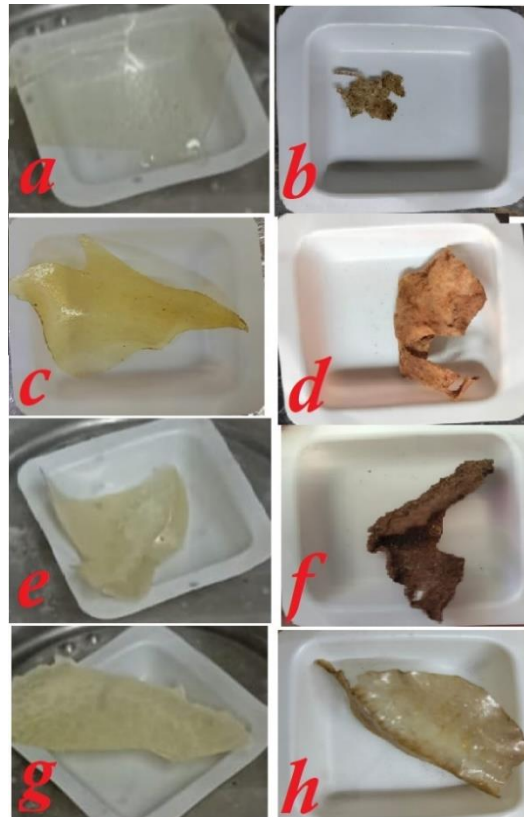


Figura 5. Diferentes muestras obtenidas en la prueba de biodegradabilidad, a) biopelícula CTS puro, b) biopelícula CTS expuesto a condiciones ambientales para su degradación, c) biopelícula CTS -GMA, d) biopelícula CTS -GMA expuestas a condiciones ambientales para su degradación, e) biopelícula CTS -AAM, f) biopelícula CTS -AAM expuesta a condiciones ambientales para su degradación, g) biopelícula CTS -GMA-AAM, y h) biopelícula CTS -GMA-AAM expuesta a condiciones ambientales para su degradación.

Las muestras se pesaron cada semana para observar el comportamiento que estas tenían al estar en contacto con tierra, agua y sol, aquí se observa que efectivamente se van degradando con rapidez y los

monómeros vinílicos le han dado resistencia mecánica al quitosano, pero aun así se degrada rápidamente, como se muestra en la **Tabla 1** y **Figura 6**.



Tabla 1. Tabla con los pesos obtenidos cada semana

Muestra/semana	Semana 1	Semana2	Semana 3
CTS 1	0.0611	0.0588	0.0530
CTS 2	0.0558	0.0418	0.0079
CTS/GMA 1	0.3562	0.2955	0.2858
CTS/GMA 2	0.3412	0.3265	0.2344
CTS/AAM 1	0.2222	0.1688	0.1580
CTS/AAM 2	0.1836	0.1385	0.1284
CTS/AAM/GMA1	0.2299	0.1828	0.1727
CTS/AAM/GMA2	0.2659	0.2589	0.2026

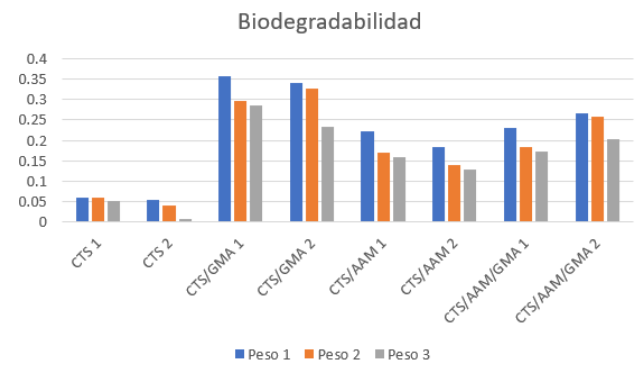


Figura 6. Grafica con los pesos obtenidos cada semana

4. Conclusiones

Los materiales presentan buena sinergia con propiedades mejoradas, como mayor biodegradabilidad, comparada con los materiales sintéticos y mayor resistencia mecánica con el injerto CTS/GMA y CTS/AAM en comparación con las biopelículas que solo tienen CTS, además

de que el injerto presenta una mejor apariencia física. En los resultados de FT-IR se comprueba la funcionalización química, donde se presentan las bandas características de los precursores, así mismo, se logró mejorar la reacción de injerto a como esta descrito en la literatura.



Se logro la síntesis de manera adecuada las nanopartículas de ZnO, al observar en la FT-IR los picos característicos de esta y en

la DRX se encontró la fase hexagonal de la estructura de wurtzita.

Bibliografía

- De, C., De, N., Sintetizadas, Z., El, P., De Precipitación, M., Su, Y., Aquino, P., Osorio, A. M., Ninán, E., & Torres, F. (2018). Caracterización de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 84(1), 5–17.
http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2018000100002&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- E.Montero-Guzmán, D. C.-L. (2020). *Incorporación de nanopartículas de ZnO en la polimerización de acrilato de butilo como protector de UV*. <http://repositorio.ugto.mx/handle/20.500.12059/3227>
- Jurablu, S., ... M. F.-J. of S., & 2015, undefined. (2015). Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties. *Jsciences.Ut.Ac.IrS* Jurablu, M Farahmandjou, TP Firoozabadi *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 2015•*jsciences.Ut.Ac.Ir*, 26(3), 281–285.
https://jsciences.ut.ac.ir/article_55316_a7b1e2596b6c6dc2c9ac0fcab06d9204.pdf
- Lee, K. S., Kim, C. H., Jeong, S. W., Song, Y., Bae, N. H., Lee, S. J., & Lee, K. G. (2018). Ultrasonic fabrication of flexible antibacterial ZnO nanopillar array film. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 170, 172–178.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2018.06.007>
- Lin, O., Kumar, R., Rozman, H., & Noor, M. (2005). Injerto de carboximetilcelulosa sódica (CMC) con metacrilato de glicidilo y desarrollo de recubrimientos curables UV a partir de CMC-g-GMA inducida por catiónico... *Polímeros de Carbohidratos*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704003443>
- Matos González Escuela, C. A., Panamericana, A., & Honduras, Z. (2020). *Revisión de literatura: Biopelículas a base de quitosano como potencial aplicación en empaque de alimentos*. <https://bdigital.zamorano.edu/handle/11036/6907>