

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ SOBRE LAS PROPIEDADES DE MATRICES A BASE DE QUITOSANO

D.A. Marín-Silva^{*1}; J.A. Rengifo-Herrera², A. Pinotti^{1,3}; L.R. Pizzio²

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA),
CONICET-CIC, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

²Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de
Ciencias Exactas, UNLP-CCT, CONICET.

³Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata (1900), Argentina

E-mail: dm.alejandrosilva@live.com

Resumen. El quitosano (Q) es un poliaminosacárido lineal compuesto por unidades monoméricas de N-acetil glucosamina y D-glucosamina, unidas a través de enlaces glucosídicos β -(1-4). La combinación de una matriz orgánica con nanopartículas inorgánicas de TiO₂ como fase de relleno constituye una alternativa interesante para mejorar las propiedades de los materiales biopoliméricos. Los objetivos fueron: i) Obtener matrices nanocompuestas a partir quitosano con inclusión de TiO₂; ii) estudiar las propiedades de barrera, mecánicas y microestructurales de las matrices obtenidas.

Las suspensiones filmogénicas se prepararon por disolución de Q en una solución de ácido acético y posterior inclusión de diferentes concentraciones de TiO₂ (0,1% a 0,5% p/v).

El análisis térmico se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC); a partir de las curvas de flujo calórico (W/g) se observó un aumento de la entalpía y de la temperatura de fusión con el aumento de la concentración de nanopartículas. En cambio, la temperatura de transición vítrea resultó independiente del contenido de TiO₂. El análisis morfológico de las películas puso de relieve que la inclusión de TiO₂ en las matrices resultó ser homogénea en su distribución. La solubilidad y humedad de las nanocompuestos disminuyó significativamente con el aumento de la concentración de TiO₂. Las propiedades mecánicas mostraron mayor elongación porcentual con la inclusión de concentraciones crecientes de nanopartículas.

El espectro ATR/FTIR de las películas de quitosano exhibió los picos característicos a 1648 cm⁻¹ y a 1581 cm⁻¹. Las matrices de quitosano con incorporación de nanopartículas mostraron cambios en las regiones 3500-2800 y 1600-1100 cm⁻¹.

Así, la formación de una matriz interconectada por las interacciones establecidas entre el quitosano y las partículas de relleno explicarían los cambios evidenciados en las propiedades mecánicas y en la solubilidad. Estos resultados demuestran que con la inclusión de TiO₂ en matrices biopoliméricas se obtendrían materiales con mayor elongación y más hidrofóbicos.

Palabras clave: Quitosano, TiO₂, Nanocompuestos

1. Introducción

El quitosano (Q) es un poliaminosacárido lineal compuesto por unidades monoméricas de N-acetil glucosamina y D-glucosamina, unidas a través de enlaces glucosídicos β -(1-4). Es un derivado de la quitina, subproducto de la industria pesquera con capacidad para formar películas.

El quitosano ha despertado un creciente interés debido a sus propiedades como biodegradabilidad y biocompatibilidad, además es no tóxico y muestra comportamiento antimicrobiano (Rinaudo, 2006). Estas propiedades únicas hacen ideal al quitosano para ser usado en varias áreas como la biomedicina, cosmética, tratamiento de aguas residuales, agricultura, alimentos, ingeniería de tejido, entre otros (Cano et al., 2017). Las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) poseen capacidad para bloquear la radiación UV. El uso de TiO_2 como desinfectante fotocatalítico para recubrimientos está siendo estudiado para su aplicación en envases (Silvestre et al., 2011).

La combinación de una matriz orgánica con nanopartículas inorgánicas de TiO_2 como fase de relleno constituye una alternativa interesante para mejorar las propiedades de los materiales biopoliméricos.

En este contexto, los objetivos del trabajo fueron: i) obtener matrices nanocompuestas a partir de quitosano con inclusión de TiO_2 ; ii) estudiar las propiedades de barrera, mecánicas y microestructurales de las matrices obtenidas.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación del TiO_2

Se preparó una solución de isopropóxido de titanio (Aldrich, 26,7 g) con etanol absoluto (Merck, 186,6 g) bajo atmósfera de N_2 y temperatura ambiente, agitando en forma continua. Seguidamente se agregó lentamente una solución acuosa 0,28 M de HCl para catalizar la reacción de sol-gel. Después de 3 h, se incorporaron 120 g de una solución de urea-etanol-agua (1:5:1 en peso), conjuntamente con una solución alcohólica del ácido tungstofosfórico (TPA, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, Fluka). La cantidad de solución de ácido tungstofosfórico incorporada se fijó con el propósito de obtener una concentración de TPA de 30 % en peso (TiTPA30). El gel se secó a temperatura ambiente, se molió y se sometió a tres lavados con agua destilada por espacio de 24 h, con la finalidad de remover la urea. Finalmente, se los calcinó a 500 °C durante 2h.

2.2. Obtención de películas a base de quitosano

Se usó quitosano (Q) proveniente de caparazones de cangrejos con un grado de desacetilación del 95% y un peso molecular de $4,8 \times 10^4$ Da, determinados de acuerdo al método descrito por Bof et al. (2015).

Las suspensiones filmogénicas se prepararon por disolución de Q 1% (p/v) en una solución al 1% (v/v) de ácido acético y posterior inclusión de diferentes concentraciones de TiO_2 (0,1% a 0,5% p/v). Las muestras se homogeneizaron utilizando un equipo sonicador Sonic Vibra-Cell y las películas se obtuvieron por moldeo y secado a 37°C.

Espesor de las películas

Las medidas de los espesores se realizaron utilizando un medidor electrónico CheckLine 900 (EE.UU) para materiales no conductores y sustratos no ferrosos.

Solubilidad de las películas

La solubilidad se determinó sobre muestras de 3×3cm, las que fueron pesadas y sumergidas en agua destilada. Las muestras se mantuvieron bajo agitación durante 1 h a 20°C. Las piezas remanentes se secaron nuevamente a 105° hasta alcanzar peso constante.

Contenido de humedad

La pérdida de peso de las películas se determinó midiendo el peso a tiempo inicial y luego de ser secadas en estufa a 105°C hasta peso constante.

Propiedades de barrera

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se determinó según una modificación del método de la ASTM E96 (Rivero y col., 2013). Los experimentos se realizaron a 23°C y a 65% de HR.

Análisis mecánico

Para estudiar las propiedades mecánicas de las películas nanocompuestas se utilizó un texturómetro TA.XT2i-Stable Micro Systems (Inglaterra). Sobre muestras de 6 cm de longitud y 0,7 cm de ancho se determinaron el esfuerzo (MPa) y el porcentaje de elongación (%). Los ensayos se llevaron a cabo

utilizando un sistema de tensión A/TG a una velocidad constante de 1 cm s^{-1} . Las curvas de fuerza (N) en función de la deformación (mm) fueron graficadas por medio del software Texture Expert Exceed.

Propiedades térmicas de las películas (MDSC)

Las propiedades térmicas de las películas fueron determinadas usando un calorímetro diferencial de barrido modulado (MDSC) modelo Q100 de (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA). Los análisis de DSC se realizaron a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ desde -50 a 230°C . Luego la muestra se enfrió hasta -100°C y se registró una segunda corrida. Los parámetros vinculados al proceso se determinaron con el software Universal Analysis V1.7F (TA Instruments).

Espectroscopía de infrarrojo (ATR-FTIR)

El espectro ATR-FTIR de las muestras se registradas por medio de un equipo Nicolet, iS10 Thermo Scientific (Madison, USA) en el rango $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ por acumulación de 64 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} , sobre un cristal de diamante (Smart iTX accessory).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los estudios de la morfología de las películas se realizaron por microscopía electrónica de barrido con un SEM FEI QUANTA 200 (Holanda), sobre muestras criofracturadas por inmersión en N_2 líquido. Las muestras se montaron en tacos de bronce con una cinta bifaz, permitiendo así la visualización de las superficies y de las secciones transversales.

Análisis estadístico

Para el análisis de los resultados obtenidos se empleó el test de comparación de medias de Fisher (LSD) y análisis de varianza (ANOVA), utilizando el paquete estadístico Systat (versión 10, USA), con un nivel de significación de 0,05.

3. Resultado y discusión

3.1. Caracterización del TiO_2

El material obtenido a base de TiO_2 presenta un área específica (SBET) igual a $116 \text{ m}^2/\text{g}$ (determinada a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 empleando el método Branauer-Emmett-Teller) y un diámetro medio de poros (DP) obtenido a partir de la distribución BJH igual a $4,2 \text{ nm}$. El diagrama de XRD de la muestra presentó solamente los picos característicos de la fase anatasa a 2θ $25,3$ (101), $37,9$ (004), $47,8$ (200) y $54,0$ (105) y $54,9^\circ$ (211). La ausencia de picos asignables al TPA fue debida a la alta dispersión del compuesto sólido o la presencia del mismo como una fase no cristalina. De acuerdo a los espectros de FTIR y 31P MAS-NMR , la especie $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ fue la mayoritariamente presente en el sólido. El valor de band gap obtenido a partir de los espectros de DRS UV-VISes fue de $2,88 \text{ eV}$, menor al reportado para la anatasa ($3,2 \text{ eV}$). El espectro FR-Raman del TiTPA30 mostró las principales bandas de vibración del TPA (ubicadas a 1010 , 990 y 930 cm^{-1}) ensanchadas, como resultado de la interacción de la especie $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ y los grupos Ti-OH del titanio. Debido a esta interacción la principal banda del TiO_2 (ubicada a 141 cm^{-1}) exhibió un fuerte ensanchamiento y un corrimiento hacia el azul.

3.2. Propiedades mecánicas y de barrera de las películas a base de quitosano

En la Tabla 1 se muestran la humedad, solubilidad y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de películas a base de quitosano con incorporación de concentraciones crecientes de TiO_2 . La WVP y la humedad de los nanocompuestos a base de quitosano disminuyeron con el aumento de la concentración de TiO_2 .

Tabla 1. Solubilidad, humedad y permeabilidad al vapor de agua de películas de quitosano con inclusión de nanopartículas de TiO_2

TiO_2	Solubilidad	Humedad	WVP ($\times 10^{11}, \text{g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
0	53,7	19,6	6,45
0,1 %	25,8	21,5	8,69
0,2 %	26,6	19,6	9,16
0,3 %	24,1	17,3	7,32
0,4 %	26,5	15,0	5,41

Las curvas esfuerzo-deformación de las películas de Q control mostraron el patrón mecánico típico de un material dúctil. La inclusión de $0,1 \%$ de TiO_2 provocó un refuerzo mecánico del quitosano (Fig. 1)

mientras la extensibilidad disminuyó al 6% debido a las interacciones de las nanopartículas con la matriz de Q cuando se encuentran en pequeñas proporciones.

A partir de una concentración de 0,2% de nanopartículas, el esfuerzo a la tracción experimentó una disminución significativa y la elongación porcentual aumentó, fenómeno que se acentuó en presencia de concentraciones crecientes de nanopartículas. Con una concentración de 0,4%, la elongación alcanzó 3 veces el valor de QTio20,1. Similares resultados fueron informados por Norranattrakul et al. (2013). Asimismo, de Moura et al. [13] encontraron que las nanopartículas ocupan el espacio vacío de la matriz activa produciendo cambios en las propiedades mecánicas de la matriz de Q.

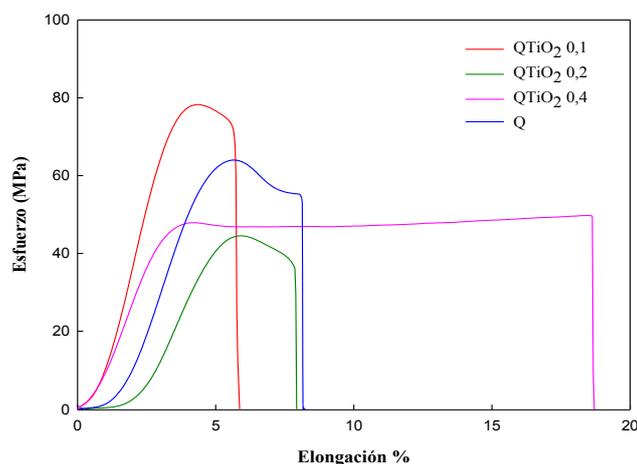


Fig. 1. Perfiles mecánicos de matrices a base de quitosano con distintas concentraciones de nanopartículas de TiO_2 .

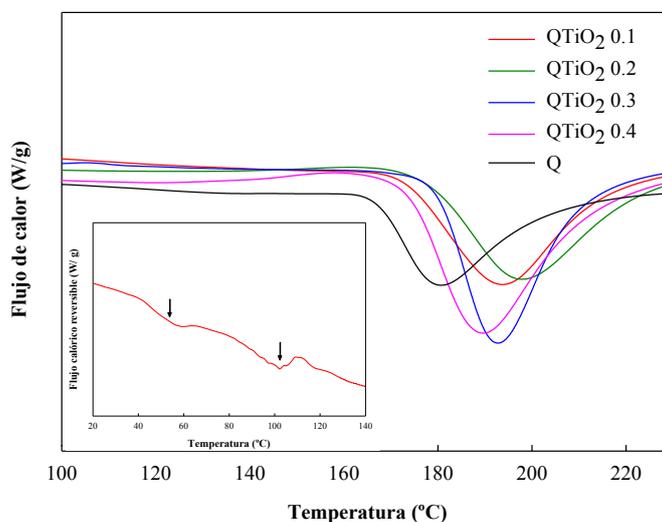


Fig. 2. Termogramas obtenidos por MDSC de películas de Q y matrices nanocompuestas.

El análisis térmico se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC); a partir de las curvas de flujo calórico (W/g) se observó un aumento de la entalpía de fusión (190-300 J/g) en presencia de nanopartículas de TiO_2 . Con 0,1 y 0,2 % de TiO_2 se obtuvo un corrimiento de la temperatura de fusión hacia temperaturas mayores que con la incorporación de 0,3 y 0,4 %. En tanto la ubicación de las temperaturas de transición vítrea, obtenidas del segundo barrido, resultó independiente de la concentración de TiO_2 .

El análisis morfológico de la sección transversal de las películas realizado por microscopía electrónica de barrido puso de relieve que la inclusión de TiO_2 en las matrices resultó ser homogénea en su

distribución y consecuente con el aumento de la concentración de nanopartículas como puede observarse en las micrografías de QT*i*O₂0,1 y QT*i*O₂0,3 (Fig. 3 a y b).

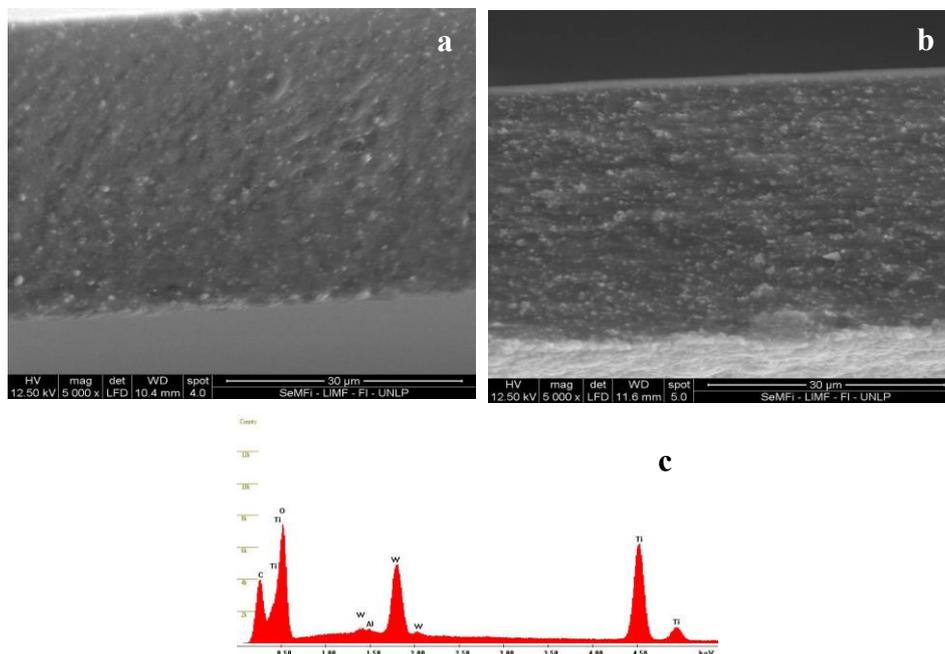


Fig. 3. Micrografías obtenidas por SEM de películas nanocompuestas con la incorporación de (a) 0,1 y (b) 0,3 % de TiO₂. Fig.3c: espectro obtenido por EDAX

La Fig. 3c muestra a través del espectro obtenido por EDAX la presencia de Ti y tungsteno (W). Similares resultados fueron obtenidos por Amin y in het Panhuis (2012).

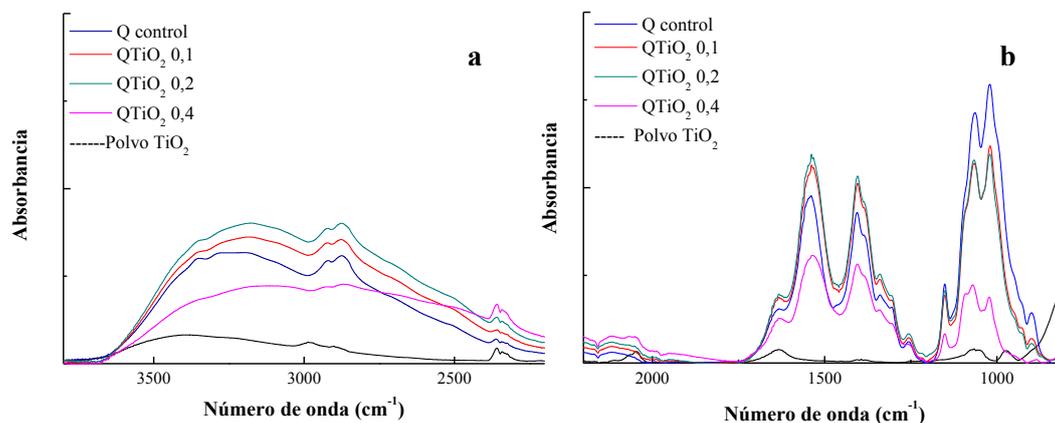


Fig. 4. Espectros ATR-FTIR de TiO₂ en polvo, películas de Q y matrices nanocompuestas de Q con la incorporación de distintas concentraciones de TiO₂.

Las interacciones establecidas durante la funcionalización del material nanocompuesto fueron confirmadas por medio de los espectros obtenidos por ATR-FTIR.

El espectro de las películas de quitosano exhibió los picos característicos a 1648 cm⁻¹ (C=O tensión de la amida I del grupo acetamida) y a 1581 cm⁻¹ (protonación parcial del grupo amino -NH₂). La banda de absorción a 1336 cm⁻¹ se atribuye a la amida III mientras el pico localizado a 1031 cm⁻¹ (vibraciones del esqueleto que involucran a la tensión C-O) es propio de la estructura del polisacárido. El espectro del

TiO₂ mostró una banda ancha a 3500 cm⁻¹, correspondiente a la vibración del estiramiento de grupos O-H y un pico a 1630 cm⁻¹, atribuido a la unión del agua Ti-OH. Las matrices de quitosano con incorporación de nanopartículas mostraron cambios significativos en las regiones 3500-2800 y 1600-1100 cm⁻¹.

Utilizando el análisis de componentes principales (PCA) se observaron diferencias significativas a lo largo de todo el espectro entre matrices con distinta concentración de TiO₂, de lo que se puede inferir que al aumentar el contenido de nanopartículas cambia la interacción entre el Q y el TiO₂. La incorporación de distintas concentraciones de nanopartículas permitió ubicar a cada uno de los grupos como *clusters* independientes unos de otros (Fig. 5).

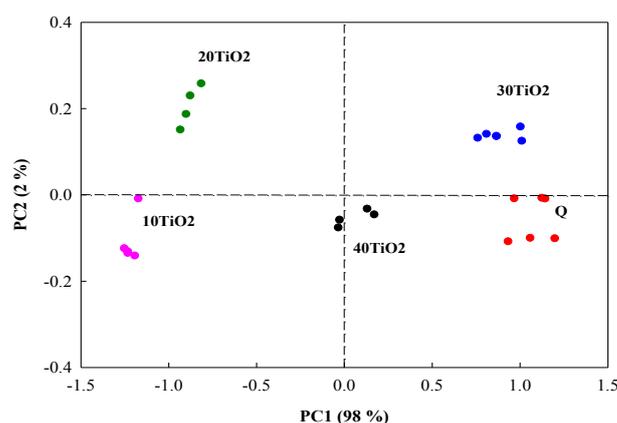


Fig. 5. Análisis de componentes principales

4. Conclusiones

La formación de una matriz interconectada por las interacciones establecidas entre el quitosano y las partículas de relleno explicarían los cambios evidenciados en las propiedades mecánicas y en la solubilidad. Estos resultados demuestran que con la inclusión de 0,1 y 0,2% de TiO₂ en matrices biopoliméricas se obtendrían materiales con mayor resistencia e interacciones más intensas con la matriz de quitosano. El aumento de la concentración de nanopartículas por encima de 0,3% permitió obtener materiales más dúctiles, con una gran elongación debido a la menor interacción TiO₂-quitosano.

Reconocimientos

Este trabajo fue financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) (Project PICT 2012-0415) y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET) (PIP 2013-0109).

Referencias

- Amin, K.A.M., in het Panhuis, M. (2012). Reinforced materials based on chitosan, TiO₂ and Ag composites. *Polymers*, 4, 590-599.
- Bof, M. J., Bordagaray, V.C., Locaso D.E., García, M.A. (2015). Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties. *Food Hydrocolloid.*, 51, 281-294.
- Cano, L., Pollet, E., Avérous, L., Tercjak, A. (2017). Effect of TiO₂ nanoparticles on the properties of thermoplastic chitosan based nano-biocomposites obtained by mechanical kneading. *Composites: Part A*, 93, 33-40
- de Moura, M.R., Aouada, F.A., Avena-Bustillos, R.J., McHugh, T.H., Krochta J.M., Mattoso, L.H. (2009). Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. *J. Food Eng.* 92 (4) (2009) 448-453.
- Norranatrakul, P., Siralermukul, K., Nuisin, R. (2013). Fabrication of chitosan/titanium dioxide composites film for the photocatalytic degradation of dye. *J. Met. Mater. Miner.* 23(2), 9-22.
- Rinaudo M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 31, 603-632.
- Rivero, S., Giannuzzi, L., Garcia, M.A., Pinotti, A. (2013). Controlled delivery of propionic acid from chitosan films for pastry dough conservation. *J. Food Eng.*, 116, 524-531
- Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino, S. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress Polym. Sci.*, 36, 1766-1782.