

# SÍNTESIS Y ESTUDIO DE HINCHAMIENTO DEL NANOCOMPÓSITO QUITOSANO/POLIALCOHOL VINÍLICO/MONTMORILLONITA-NANOTUBOS DE CARBONO

López Solís Karla Vanessa (1), Calixto Olalde Ma. Elena (2)

1 [Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato] | Dirección de correo electrónico: [vanes\_87kar@hotmail.com]

2 [Ingeniería en Materiales, Irapuato, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato] | Dirección de correo electrónico: [macalixto@itesi.edu.mx]

## Resumen

El quitosano es un material con excelentes propiedades y por ello es usado en diversas áreas. Una de las más importantes es en la adsorción de metales pesados en forma de nanocompuestos. En estos nanocompuestos la matriz forma el quitosano o se mezcla con otros polímeros y/o reforzantes tales como; arcillas o diversos materiales que sean prometedores en la adsorción. En este artículo se sintetizó y se realizó el estudio de hinchamiento del nanocompuesto de QT/PVA/MMT-NTC. La mezcla de ambos polímeros se llevó a cabo por el método de redes interpenetradas, obteniéndose una IPN y una semi-IPN. La formación de la perla se obtuvo mediante coservación. La síntesis implicó dispersión y mezclado de los nanotubos en la solución de ácido acético, adición del quitosano en fracciones iguales y posteriormente agregar la solución de PVA, incorporación de la arcilla previamente dispersada y sonicada. Los resultados obtenidos muestran que el hinchamiento del QT se disminuye conforme se incrementa el pH, comportamiento similar que presenta la IPN. La semi-IPN a pH 2 presenta una disolución de la red de quitosano, sin embargo conforme se incrementa el pH el hinchamiento se incrementa con respecto y se mantiene la estabilidad de la red.

## Abstract

Chitosan is a material with excellent properties and thus is used in several applications. One of the most important is the adsorption of heavy metals as nanocomposites. In these nanocomposites the matrix is a polymer or mixture of polymers, and the reinforcement, are clays or can be different materials that are promising in adsorption. This article was synthesized and studied the swelling of the nanocomposite QT / PVA / MMT-NTC, was performed by the method of interpenetrating networks, IPN and semi-IPN. Pearl formation was obtained by co-servation. The synthesis involved mixed dispersion of nanotubes in the acetic acid solution, and then, chitosan was added in equal fractions and after, add the PVA solution, concluding with the addition of the previously scattered and sonicated clay. The results show that swelling of QT is reduced as pH, similar behavior having the IPN increases. The semi-IPN equal to pH 2, present dissolution of chitosan network, but increases as the pH is increased swelling and stability over the network is maintained.

## Palabras Clave

IPN; semi-IPN; adsorción; pH; hinchamiento.

## INTRODUCCIÓN

El quitosano es un polímero biocompatible, biodegradable y no tóxico [1], debido a que presenta estas características se utiliza como un material prometedor para diversas aplicaciones, como en la biología, la medicina, la alimentación, la electroquímica [2], así mismo, se usa en áreas farmacéuticas y en la ingeniería de tejidos [3]; y en la adsorción de varios iones metálicos [4]. El quitosano se puede moldear en diversas formas, tales como membranas, microesferas, esferas y en forma de películas [5], agregando un valor extra sus propiedades y aplicaciones. Debido a la creciente contaminación de iones metálicos, se han elaborado nanocompuestos a base de una matriz polimérica y como refuerzo se han empleado diversas arcillas [6]. Estos nanocompuestos han demostrado buenas propiedades de adsorción y por ende, su utilización resulta ser económica [7].

No obstante, su capacidad de adsorción puede modificarse en función del tipo de componentes en el nanocompuesto, lo cual abre la posibilidad de mejorar la capacidad de adsorción. Es por ello que se propone la utilización de quitosano/polialcohol vinílico como matriz del compuesto y como reforzante la montmorillonita en la preparación del nanocompuesto, además de la incorporación adicional de nanotubos de carbono modificados en la matriz para incrementar las propiedades de adsorción.

Existen diferentes métodos para la unión de polímeros como la copolimerización, el mezclado mecánico y las redes interpenetradas. Para ello, las redes interpenetradas (IPN) se definen como la combinación de dos polímeros, en forma de red, en donde al menos, uno de ellos es sintetizado y/o entrecruzado en presencia del otro si ningún tipo de enlace covalente entre ellos. Las redes interpenetradas se originan cuando dos polímeros que son incompatibles se entrelazan en condiciones en las que sí son compatibles de manera que un polímero lineal queda atrapado en la red de otro polímero [8]. Dentro de estas redes, se encuentran las redes semi interpenetradas (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 [9].

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida), se expresa en la siguiente ilustración. Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase adsorbente se llama adsorbente [10]. En el proceso de adsorción intervienen diversas características para un material adsorbente como una gran área superficial y la porosidad. Además influyen diferentes factores como el pH del agua.

El objetivo principal del proyecto es sintetizar el nanocompuesto de QT/PVA/MMT-NTC en forma de perlas, con la finalidad de evaluar su capacidad de adsorción a diferente pH y con base a ello, determinar las condiciones óptimas para la modificación de su capacidad de adsorción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización del nanocompuesto se usaron los siguientes reactivos, quitosano (QT, *Sigma Aldrich, de bajo peso molecular*); polialcohol vinílico (PVA, *Sigma Aldrich, Mw 89-98000, grado hidrólisis 99+%*); montmorillonita sódica (MMT-Na+, *Southern Clay Products, Inc.*; nanotubos de carbono modificados con ácido cítrico (*donados por la Facultad de Ciencias Químicas Universidad Autónoma de Coahuila*); glutaraldehído (*Sigma Aldrich, solución al 25% en agua*).

### Síntesis del nanocompuesto

La síntesis del nanocompuesto en forma de perlas se realizó dispersando los nanotubos de carbono en una solución de ácido acético al 2%, durante dos horas a una velocidad de 500 rpm, después de éste tiempo se adicionó el quitosano lentamente a la mezcla en cuatro fracciones, dejando un tiempo de 15 minutos entre cada una. Posterior a esto, se incorporó una solución de polialcohol vinílico, y se dejó en agitación durante 1 hora más. Finalizando con la adición de la montmorillonita previamente dispersada por agitación mecánica por 24 horas, y posteriormente dispersada por ultrasonido durante 40 minutos. Después de una hora en agitación la solución fue goteada sobre NaOH 1.5M para la formación del

nanocompósito en forma de perla. Las perlas se mantuvieron en el NaOH durante 24 horas para después ser lavadas con agua destilada y entrecruzadas. El entrecruzamiento del quitosano se realizó con glutaraldehído a una solución del 0.5%, en la cual se mantuvo una relación de 5 g de quitosano húmedo por 50 ml de la solución; y el polialcohol vinílico se realizó por criogelación, en ciclos de 12x12. La relación en peso de quitosano/polialcohol vinílico fue de 97/3.

### Estudio de hinchamiento

Las pruebas de hinchamiento se realizaron en medio acuoso a diferente pH a temperatura ambiente, utilizando HCl o NaOH para ajustarlo; tomando 2, 3, 4.5 y 6 los pH a evaluar. Para ello, se realizaron por triplicado y en intervalos de 1 minuto, para un total de 15 minutos en cada prueba.

Para determinar el hinchamiento en cada prueba se utilizó la siguiente ecuación (1):

$$W = \frac{W_h - W_s}{W_s}$$

Donde:

$W_h$ = Peso húmedo de la perla.

$W_s$ = Peso seco de la perla.

### Velocidad de adsorción

La velocidad de adsorción se realizó con la siguiente ecuación (2):

$$\text{Velocidad de adsorción} = \frac{g \text{ de } H_2O \text{ adsorbida}}{t}$$

Donde:

$g$  de  $H_2O$  adsorbidos= gramos de agua adsorbidos

$t$ = tiempo

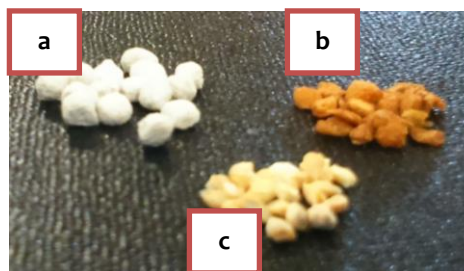
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Síntesis del nanocompósito

Tres diferentes muestras fueron sintetizadas con la finalidad de estudiar el comportamiento de hinchamiento del quitosano en presencia de PVA y la mezcla de NTC-MMT-Na+. Para la primera muestra, se preparó una IPN en la cual el quitosano es la red primaria y el PVA la red secundaria (IPN-nanocompósito). La segunda muestra fue una semi-IPN, en ésta el PVA es la red primaria y el QT está sin entrecruzarse. La tercera muestra es únicamente QT entrecruzado.

El entrecruzamiento del QT con GA produce una disminución de tamaño en la perla. En la IPN se mantiene la forma de la perla, aun cuando también se presenta una disminución de tamaño de la perla, sin embargo la interpenetración del QT con el PVA disminuye el grado de colapsamiento que le produce el entrecruzamiento con GA. La Semi-IPN mantiene su forma al no entrecruzarse el QT.

**IMAGEN 1: Muestras obtenidas; a) semi-IPN; b) IPN y c) QT.**

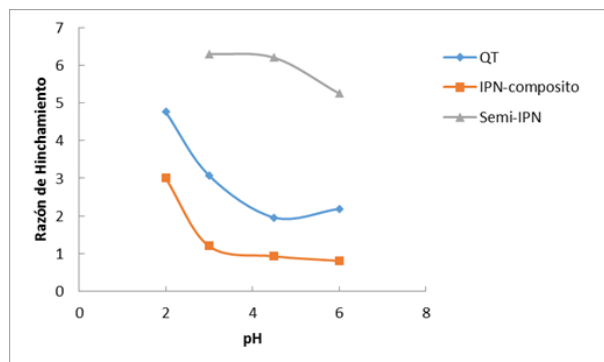


### Pruebas de hinchamiento

Las pruebas de hinchamiento se realizaron por triplicado y el valor de la razón de hinchamiento se determinó por medio de la ecuación (1). Para la primera muestra se obtuvo la siguiente gráfica, donde se obtiene una mayor razón de hinchamiento a pH bajo, mientras que conforme aumenta el pH, ésta disminuye.

Para la muestra de IPN-nanocompósito se obtiene una mayor razón de hinchamiento con un valor aproximado de 3, esto a pH 2; pero conforme aumenta el pH, ésta disminuye y se mantiene estable en valores de 0.5-1.2. Para la segunda muestra semi-IPN se tiene que para pH bajos se logra una razón de hinchamiento alta, pero disminuye conforme pasa el tiempo, debido que a pH bajos el quitosano se disuelve al no encontrarse entrecruzado, por lo que se aprecia una gran disminución en la razón de hinchamiento. Sin embargo, a partir del pH 4.5 la razón de hinchamiento comienza a bajar hasta valores de 5.9. Para la última muestra de QT se encuentra que a un pH 2 la razón de hinchamiento es alta con valores de 4.8 y a partir de pH 3 en adelante, disminuye conforme el pH se incrementa, sin embargo hay un ligero incremento en el pH 6 con un valor de 2.31. Encontrándose que la semi-IPN presenta valores más altos, debido a que la densidad de entrecruzamiento es alta en la IPN, en comparación con la semi-IPN que sólo se encuentra entrecruzado una red polimérica y permite un mayor número de enlaces.

**GRÁFICA 1: Comparación de los pH de las muestras respecto la razón de hinchamiento.**



### Velocidad de adsorción

Para la determinación de la velocidad de hinchamiento, se tiene la tabla 1. Donde, se encuentra que para la muestra IPN se tienen valores de velocidad de adsorción altos, con un valor promedio de 6.55, mientras que para la muestra semi-IPN se obtienen valores bajos de 2.3. A su vez, para el QT entrecruzado se encuentran con una tendencia similar a los valores que presenta la muestra semi-IPN, pero con

valores más bajos de 0.53. La IPN presenta una mayor velocidad de adsorción por la interpenetración del PVA con el QT.

**Tabla 1: Velocidad de adsorción de agua.**

Muestra	Velocidad de adsorción en agua (g <sub>H2O</sub> /min)			
	2	3	4.5	6
1. QT	0.56	0.72	0.29	0.54
2. IPN	9.04	5.61	6.02	5.56
3. Semi-IPN	2.30	2.83	1.80	2.08

### Hinchamiento en el equilibrio

En el hinchamiento en el equilibrio se tiene que para la muestra IPN se tienen valores bajos con respecto a las muestras de semi-IPN y QT, pero estos disminuyen conforme el pH aumenta a valores de 3.05 a 0.8. En cambio, para la muestra semi-IPN se tienen valores altos de 10 a 5.25, manteniéndose estable a pH 3, pH 4.5 y pH 6 a un valor promedio de 6. En la muestra donde se encuentra sólo el QT se tiene valores de 4.76 a 2.2 y al igual que las otras dos muestras, los valores decrecen conforme el pH va en aumento.

**Tabla 1: Hinchamiento en el equilibrio.**

Muestra	pH			
	2	3	4-5	6
4. QT	4.76	3.072	1.96	2.19
5. IPN	3.045	1.2	0.93	0.81
6. Semi-IPN	10*	6.3	6.2	5.25

\*Se hincha hasta los primeros 4 minutos y después decae el peso, debido a que el quitosano no se encuentra entrecruzado.

## CONCLUSIONES

Se tiene una mayor razón de hinchamiento en la semi-IPN debido a que presenta una baja densidad de entrecruzamiento con respecto a la IPN y al QT. Se presenta una alta velocidad de adsorción en una IPN por su interpenetración del PVA con el QT y un mayor hinchamiento en el equilibrio para una semi-IPN. Y a su vez el hinchamiento del QT se disminuye conforme se incrementa el pH, comportamiento similar que presenta la IPN.

## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico Superior de Irapuato y a la Coordinación de Estudios de posgrado e Investigación de la Coordinación Sectorial Académica del Tecnológico Nacional, por la asignación de presupuesto mediante el oficio No. M00.1/3590/2014, que permitió la realización de éste trabajo. Así como a la Dra. Aide Saenz Galindo y grupo de trabajo de la Facultad de Ciencias Químicas Universidad Autónoma de Coahuila por proporcionar los NTC modificados utilizados en este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Shukla, S. K., Mishra, A. K., Arotiba, O. A. & Mamba, B. B. (2013). Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 59(2013), 46–58.
- [2] Liu, Y. L., Chen, W. H. & Chang, Y. H. (2009). Preparation and properties of chitosan/carbon nanotube nanocomposites using poly (styrene sulfonic acid) modified CNTs. *Carbohydrate Polymers*, 76(2009), 232–238.
- [3] Carson, L., Brown, C. K., Stewart, M., Oki, A., Regisford, G., Luo, Z. & Bakmutov, V. I. (2008). Synthesis and characterization of chitosan–carbon nanotube composites. *Materials Letters*, 63(2009), 617–620.
- [4] Zhou, L., Liu, J. & Liu, Z. (2009). Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2009), 439–446.
- [5] Vieira, R. S. & Beppu, M. M. (2006). Dynamic and static adsorption and desorption of Hg (II) ions on chitosan membranes and spheres. *Water research*, 40(2006), 1726 – 1734.
- [6] Chatterjee, S., Lee, M. W. & Woo, S. H. (2009). Adsorption of Congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101(2010), 1800–1806.
- [7] Chen, D., Li, W., Wu, Y., Zhu, Q., Lu, Z. & Du, G. (2013). Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 221(2013), 8–15.
- [8] Rangel Vázquez, N. A., Salgado Delgado, R., García Hernández, E. & Mendoza Martínez, M. (2010). Estudio cinético de redes interpenetradas a partir de poliuretano/polianilina (PU/PANI). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 11(3), 178-188.
- [9] González, N., Contreras, J., López Carrasquero, F., El Halah, A., Torres, C., Prin, J. L., Bénitez, J. & Rojas de Gáscue, B. (2013). Estudio de la síntesis y caracterización de hidrogeles semi-IPN obtenidos a partir de poliacrilamida y el biopolímero (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). *Interciencia*, 38(6), 430-436.
- [10] Adams, M. *Fundamentos de química de suelos*. [Versión Google Books]. Recuperado de [https://books.google.es/books?id=rjeVU6XFajEC&dq=Fundamentos+de+qu%C3%ADmica+de+suelos,+Melit%C3%B3n+Adams&hl=es&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.es/books?id=rjeVU6XFajEC&dq=Fundamentos+de+qu%C3%ADmica+de+suelos,+Melit%C3%B3n+Adams&hl=es&source=gbs_navlinks_s)