

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TÍTULO  
PROFESIONAL DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**TITULADO:**

**APLICACIÓN DE QUITOSANO EN LOS PROCESOS DE  
BIOMINERALIZACION DEL CARBONATO DE CALCIO**

**PRESENTADO POR:**

**JORGE LUIS ESPINOZA BURGA**

**ASESORA:**

**Dr . ANA VALDERRAMA Negrón**

**LIMA - PERU**

**2014**

Dedico este trabajo a mis abuelitos,  
que desde el cielo me cuidan.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres por estar siempre conmigo y apoyarme en este desafío.

A mi esposa porque sin su armonía, ayuda y apoyo desinteresado, este trabajo no hubiera sido posible su culminación.

A mi hijo Yerik Espinoza que ha sacrificado parte de su tiempo en compartir con migo para poder realizar este trabajo.

A mi asesora la Profesora Ana Valderrama por su ayuda y apoyo día tras día en el desarrollo de este trabajo.

Agradezco al doctor Marcelo Castillejos quien es mi jefe de la empresa ya que me ha alentado a terminar y es más me ha dado las facilidades para poder presentar una propuesta de investigación en este tema con la posibilidad de mejorar el proceso en planta.

## RESUMEN

La búsqueda de nuevos materiales como fuente de desarrollo en la tecnología para el avance de las áreas como medicina, agricultura, electrónica y biomédicas. Una opción para la síntesis de estos nuevos materiales es lo que se denomina como biomimética. Teniendo en consideración que los seres vivos en condiciones ambientales de presión y temperatura producen materiales inorgánicos con características muy específicas y que el ser humano busca comprender. Es por ello que se recurre a este proceso se conoce como la biomineralización donde la presencia y participación de algunos biopolímeros determina la morfología, orientación cristalina y la fase cristalina de las estructuras utilizadas para sus distintos usos por estos seres vivos.

Se ha estudiado en esta búsqueda bibliográfica el efecto de diferentes grupos funcionales contenidos en algunos biopolímeros, usados como agentes mineralizadores, sobre la cristalización *in Vitro* de carbonato de calcio. La presente revisión registra a todos los aglomerados de carbonato de calcio obtenidos los cuales se ha reportado su caracterización por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Se estudiaron referencias de quitosano, (Qui), gelatina (Gel), alginato, (Alg) y  $\kappa$ -carragenato (Carr) en solución y/o liofilizado además de mezclas liofilizadas de Qui/Alg con diferentes composiciones como agente mineralizador. Se registró según referencias aglomerados de carbonato de calcio en las que coexisten los polimorfos calcita y vaterita al usar como agente mineralizador alginato, quitosano y/o mezclas de Qui/Alg liofilizadas. Al usar las mezclas Qui/Alg liofilizadas se obtuvieron los polimorfos aragonita y carbonato de calcio hexahidratado. También se obtuvieron aglomerados de calcita con orientaciones cristalográficas diferentes a las normalmente observadas, además calcitas y vaterita con morfologías no informadas en la literatura anteriormente.

Por otra parte se revisó la modificación química del Quitosano con el fin de aumentar e incorporar nuevos grupos funcionales a este biopolímero y estudiar su efecto en la cristalización de carbonato de calcio. Se revisó literatura sobre síntesis de sulfato de quitosano y quitosano injertado con poli ácido acrílico (PAA) o poli acrilamida (PAAM) y se revisaron sus efectos sobre la cristalización de carbonato de calcio. Además la revisión bibliográfica muestra que se prepararon mezclas de PAAM y Qui con el fin de comparar su comportamiento en la cristalización de carbonato de calcio con los quitosanos modificados.

Los resultados obtenidos según referencias muestran que al realizar la cristalización de carbonato de calcio en presencia de sulfato de quitosano se obtienen cristales de calcitas modificados debido al mayor crecimiento de un plano específico. Además, se revisó la bibliografía de las películas híbridas órgano-inorgánicas obtenidas mediante el proceso sol-gel del óxido de silicio y carbonato de calcio en los cuales se adsorbe el polímero de quitosano con la finalidad de mejorar las propiedades y poder darle mejores aplicaciones a los diferentes sistemas.

En este trabajo también se describe la obtención de un material híbrido Quitosano-SiO<sub>2</sub> que posteriormente servirá de soporte para la inmovilización de enzimas. La matriz inorgánica fue sintetizada por el proceso Sol-Gel obteniendo formas específicas llamadas monolitos, las cuales fueron secadas a 100 °C por 14 horas y posteriormente calcinadas a 500 °C durante 6 horas. El biopolímero quitosano fue absorbido sobre el SiO<sub>2</sub> vía inmersión húmeda en medio ácido. Se estudió la capacidad de absorción del Quitosano en SiO<sub>2</sub> a las cantidades siguientes 0,25, 0,5, 0,75, y 1 gramo, tiempos de inmersión de 15, 30, 60, 90, y 120 minutos y temperaturas de 25, 50 y 70 °C las muestras húmedas se secaron a una temperatura de 80 °C por 24 horas para determinar el porcentaje de absorción de la solución QT-HAC.

## ABSTRACT

The search for new materials as a source of development in technology to advance areas such as medicine, agriculture, electronics and biomedical. One option for the synthesis of these new materials is what is known as biomimetics. Considering that living things under ambient conditions of pressure and temperature produce inorganic materials with very specific characteristics and that man seeks to understand, is why it is recure this process is known as biomineralization where the presence and participation of some biopolymers determines the morphology, crystal orientation and the crystal phase of the structures used for different uses for these living beings.

Has been studied in the literature search the effect of different functional groups contained in some biopolymers used as mineralizing agents, in vitro on the crystallization of calcium carbonate. You registered as reviewed all calcium carbonate agglomerates obtained which was reported characterization by SEM and X-ray diffraction. Chitosan references study (Qui) , gelatin (GEL) , alginate ( Alg ) and  $\kappa$  - carrageenan ( Carr ) in solution and / or addition of lyophilized lyophilized mixtures Qui / Alg with different compositions as mineralizing agent . Agglomerates was reguistro references as calcium carbonate polymorphs comprise both calcite and vaterite mineralizing agent to be used as alginate, chitosan and / or mixtures Qui / Alg lyophilized . When using Qui / Alg lyophilized mixtures of aragonite polymorphs and calcium carbonate hexahydrate was obtained. Calcite agglomerates with different crystallographic orientations than normally observed also with calcite and vaterite morphologies reported in the literature above are also obtained.

Moreover chemical modification of chitosan was revised to enhance and incorporate new functional groups to this biopolymer and study their effect on the crystallization of calcium carbonate. Synthesis literature chitosan grafted chitosan sulfate and polyacrylic acid (PAA) or polyacrylamide (PAAM ) and their effect on the crystallization of calcium carbonate was checked reviewed . Also mixtures were prepared Qui PAAM and to compare their performance in the crystallization of calcium carbonate with modified chitosans. The results obtained according to the make references show that crystallization of calcium carbonate in the presence of chitosan sulfate modified calcite crystals is obtained due to increased growth of a specific plane.

Moreover, the literature of organic- inorganic hybrid films was checked obtained by sol-gel silicon oxide and calcium carbonate in which the chitosan polymer adsorbs order to improvements properties able to give better process and applications different systems.

Obtaining a chitosan-  $\text{SiO}_2$  hybrid material that will subsequently be the support for the immobilization of enzymes described. The inorganic matrix was synthesized by the Sol- Gel process obtaining specific forms called monoliths, which were dried at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  for 14 hours and then calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 6 hours. Biopolymer chitosan was absorbed on  $\text{SiO}_2$  wet- immersion in acid medium. The absorption capacity of chitosan in the following amounts  $\text{SiO}_2$  0.25, 0.5, 0.75 , and 1 gram , immersion times of 15, 30 , 60, 90 , and 120 minutes and temperatures of 25 was studied , 50 and  $70\text{ }^\circ\text{C}$  wet samples were dried at a temperature of  $80\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 hours to determine the percentage of absorption of QT -HAC solution.

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Propiedades y caracterización.....	1
1.3. Cationización de polisacáridos.....	3
1.4. Sustitución con dialquilamino hidroxipropil y trialquilamonio hidroxipropil eteres.....	4
1.5. Sulfato de quitosano.....	6
1.6. Polímeros / monómeros.....	10
1.7. Clasificación de polímeros.....	10
1.8. Proceso de polimerización.....	18
1.8.1 Polímeros orgánicos.....	18
1.8.2 Polímeros inorgánicos (Sol-gel).....	19
1.9. Transiciones térmicas de los polímeros.....	21
1.9.1 Temperatura de transición vítrea (Tg).....	21
1.9.2. Temperatura de fusión (Tm).....	21
1.9.3 Temperatura de degradación.....	22
1.9.3.1 Procesos de degradación.....	23
1.9.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	24
<b>CAPÍTULO II: ANTECEDENTES</b> .....	25
2.1. Biomineralización.....	25
2.2. Revisión bibliográfica.....	26
2.3. Proceso de cristalización.....	27
2.3.1. Proceso de cristalización.....	28
2.3.2. Crecimiento Cristalino.....	29
2.3.3. Polimorfos.....	29
2.3.4. Efecto de las impurezas.....	30
2.3.5. Carbonato de Calcio.....	31
2.3.6. Otros biopolímeros.....	32
2.4. Objetivos.....	34
2.5. Materiales.....	34
2.5.1. Purificación de quitosano.....	36
2.5.2. Solución de quitosano.....	36

2.5.3.	Soluciones de $\kappa$ -carragenato .....	36
2.5.4.	Soluciones de alginato.....	37
2.6.	Síntesis de sulfato de quitosano (QuiS) .....	37
2.6.1	Modificación de quitosano mediante reacciones de injerto de .....	38
	monómeros vinílicos. ....	38
2.6.2	Preparación de híbridos órgano-inorgánicos.....	39
2.7.	Métodos de cristalización.....	39
2.7.1.	Método de cristalización I .....	40
2.7.2.	Método de cristalización II .....	40
2.7.3.	Método de cristalización III .....	41
2.8.	Discusión de resultados.....	41
<b>CAPITULO III: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS A BASE DE QUITOSANO-SiO<sub>2</sub></b> .....		61
3.1	Metodología .....	61
3.1.1	Reactivos y solventes .....	61
3.1.2.1	Hidrólisis del TEOS.....	63
3.1.2.2	Condensación y gelación .....	64
3.1.2.3	Envejecimiento .....	65
3.1.2.4	Secado .....	65
3.1.2.5	Tratamiento térmico.....	66
3.2	Preparación de sustratos.....	66
3.3	Adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO <sub>2</sub> .....	66
3.4	Técnicas de medición.....	68
3.4.4	Técnicas analíticas de caracterización .....	69
3.4.4.5	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	70
3.5	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	70
3.5.1	Observaciones del proceso Sol-Gel y producto de reacción .....	70
3.5.1.1	Proceso sol-gel y adsorción de la solución QT-HAC.....	70
3.5.2	Técnicas de medición.....	73
3.5.2.1	pH de las soluciones QT-HAC.....	73
3.5.2.2	Densidad y Viscosidad de las soluciones QT-HAC.....	74
3.5.2.3	Cálculo del porcentaje de adsorción de la solución QT-HAC.....	76
3.5.3	Técnicas analíticas de caracterización .....	80
3.5.3.1	Difracción de rayos X (DRX) .....	80
3.5.3.2	Medición del área superficial (BET) .....	81



3.5.3.3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Químico Puntual .....	82
3.5.3.3.1	Influencia de la temperatura en la adsorción de QT-HAC .....	83
3.5.3.3.2	Influencia de la concentración de QT en la adsorción QT-HAC .....	85
3.5.3.4	Espectroscopia infrarroja (FT-IR) .....	92
3.5.3.5	Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	98
<b>CONCLUSIONES</b> .....		<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....		<b>104</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estructuras de quitina y quitosano. ....	2
<b>Figura 2:</b> Síntesis del derivado cationizado a partir de un $\alpha$ -glucano.....	4
<b>Figura.3:</b> Síntesis del EPTAC. ....	5
<b>Figura 4.</b> Formación del epóxido y ataque nucleofílico del alcóxido del polisacárido al mismo..	6
<b>Figura 5:</b> Reacción de sulfatación de quitosano. ....	9
<b>Figura 6.</b> Estructura de un polímero inorgánico de silicona. ....	13
<b>Figura 7.</b> Formación de un copolímero mediante la agregación del DMFS. ....	14
<b>Figura 8.</b> Gráficas de calor contra temperatura de los fenómenos que ocurren al calentar un polímero. ....	22
<b>Figura 9:</b> a) Micrografía de nácar b) esquema de la estructura de nácar. ....	26
<b>Figura 10:</b> Maclas de aragonito (de unos 4 cm).....	27
<b>Figura 11:</b> Proceso bimolecular para la formación de un cluster crítico. ....	29
<b>Figura 12:</b> Efecto de las impurezas. ....	30
<b>Figura 13:</b> Estructura del carbonato de calcio. ....	31
<b>Figura 14:</b> Estructura de biopolímeros extraídos de algas: a) alginato b) k-carragenato. ....	33
<b>Figura 15:</b> Purificación de Quitosano.....	36
<b>Figura 16:</b> Síntesis de sulfato de quitosano. ....	37
<b>Figura 17:</b> Reacción de sulfatación de quitosano. ....	38
<b>Figura 18:</b> Representación esquemática de la reacción de modificación de quitosano por injerto: a) quitosano injertado con poliacrilamida (Qui-g-PAAM); b) quitosano injertado con poli (ácido acrílico) (Qui-g-PAA). ....	38
<b>Figura 19:</b> Esquema de preparación de películas por el método de gel-casting. ....	39
<b>Figura 20:</b> Reacción de descomposición de $(\text{NH HCO}_4)_3$ . ....	39
<b>Figura 21.</b> Esquema de la cámara de cristalización de carbonato de calcio usado para el Método de Cristalización I.....	40
<b>Figura 22:</b> Esquema de la cámara de cristalización de carbonato de calcio usado para el Método de Cristalización II.....	40
<b>Figura 23.</b> Esquema equipo de spin-coating utilizado para el Método de cristalización III.....	41
<b>Figura 24:</b> a) Contenido relativo de aminoácidos en la gelatina y b) un segmento de la estructura de la gelatina. ....	42
<b>Figura 25:</b> Micrografía SEM de estructuras de $\text{CaCO}_3$ obtenidas usando como agente mineralizador la mezcla Qui/Alg (1/1) para diferentes tiempos de cristalización: a) 6 horas; b) 8 horas y c) 24 horas. ....	43
<b>Figura 26:</b> Espectro FTIR de la mezcla Qui/Alg (1/1) usados como agente mineralizador y después de 8 y 24 horas de cristalización. ....	44
<b>Figura 27:</b> Micrografías SEM de $\text{CaCO}_3$ obtenidas usando como agente mineralizador mezcla Qui/Alg (1/2) para diferentes tiempos de cristalización: a) 6 horas; b) 8 horas y c) 24 horas. ..	45
<b>Figura 28:</b> Espectro FTIR para la mezcla Qui/Alg (1/2) usado como agente mineralizador a 6, 8 y 24 horas de cristalización y una ampliación del espectro a 24 horas entre $750 \text{ cm}^{-1}$ y $650 \text{ cm}^{-1}$	45

<b>Figura 29:</b> Micrografía de estructura de CaCO <sub>3</sub> obtenidas en la mezcla Qui/Alg 1/3 a distintos tiempos de exposición. a) 6 horas b) 8 horas y c) 24 horas. ....	46
<b>Figura 30:</b> Espectro FTIR para la mezcla Qui/Alg (1/3) usado como agente mineralizador a 6, 8 y 24 horas de cristalización. ....	47
<b>Figura 31:</b> Micrografías SEM de CaCO <sub>3</sub> obtenidas usando como agente mineralizador la mezcla Qui/Alg (2/1) a diferentes tiempos de cristalización: a) 6 horas; b) 8 horas y c) 24 horas. ....	48
<b>Figura 32:</b> Espectro FTIR para la mezcla Qui/Alg (2/1) usado como agente mineralizador a 6, 8 y 24 horas de cristalización. ....	48
<b>Figura 33:</b> Micrografías SEM de CaCO <sub>3</sub> obtenidas usando como agente mineralizador la mezcla Qui/Alg (3/1) a diferentes tiempos de cristalización: a) 6 horas; b) 8 horas y c) 24 horas. ....	49
<b>Figura 34:</b> Espectro FTIR de Qui, sulfato de quitosano (QuiS) y otro producto obtenido (R1) en la síntesis de sulfato de quitosano en pastillas de KBr. ....	54
<b>Figura 35:</b> Cristales de carbonato de calcio obtenidos a 24 horas de cristalización y usando R1 o QuiS como agente mineralizador: a) Blanco; b) R1 en presencia de agua; c) R1 y d) QuiS. ....	55
<b>Figura 36:</b> Diferencia de la longitud diagonal de los cristales de carbonato de calcio obtenidos a 24 horas de cristalización en presencia de R1 y QuiS como agente mineralizador: a) Blanco b); R1 en presencia de agua: c) R1 y d) QuiS. ....	56
<b>Figura 37:</b> FTIR de Qui, Qui-g-PAA y Qui-g-PAAM en pastillas de KBr. ....	58
<b>Figura 38:</b> Micrografías SEM de cristales de carbonato de calcio obtenidos usando: a) quitosano de alto peso molecular y 24 horas de cristalización; b) quitosano de alto peso molecular y 48 horas de cristalización y c) quitosano de bajo peso molecular y 24 horas de cristalización. ....	59
<b>Figura 39:</b> Micrografías SEM de cristales de carbonato de calcio obtenidos usando como agente mineralizador: a) QuiAPM-g-PAA usando $1 \times 10^{-2}$ M de iniciador y 24 horas de cristalización; b) QuiAPM-g-PAA usando $2 \times 10^{-2}$ M de iniciador y 24 horas de cristalización; c) QuiBPM-g-PAA usando $1 \times 10^{-2}$ M de iniciador y 24 horas de cristalización; d) QuiBPM-g-PAA usando $2 \times 10^{-2}$ M de iniciador y 24 horas de cristalización. ....	60
<b>Figura 40.</b> Obtención del monolito de SiO <sub>2</sub> mediante el proceso Sol-Gel. ....	62
<b>Figura 41.</b> Sistema de reacción implementado en la primera etapa de síntesis. ....	63
<b>Figura 42.</b> Muestras de SiO <sub>2</sub> en proceso de gelación. ....	64
<b>Figura 43.</b> Perfil de temperatura para el secado de monolitos de SiO <sub>2</sub> . ....	65
<b>Figura 44.</b> a) Quitosano en estado sólido b).- Solución de QT-HAC. ....	66
<b>Figura 45.</b> Material de SiO <sub>2</sub> . ....	71
<b>Figura 46.</b> Monolitos de SiO <sub>2</sub> después del proceso de secado. ....	72
<b>Figura 47.</b> Monolitos de SiO <sub>2</sub> después del proceso de calcinación. ....	72
<b>Figura 48.</b> Monolito de SiO <sub>2</sub> inmerso en la solución QT-HAC. ....	73
<b>Figura 49.</b> pH contra concentración de QT en solución HAC. ....	74
<b>Figura 50.</b> Densidad contra concentración de QT en solución HAC. ....	75
<b>Figura 51.</b> Viscosidad contra concentración de QT en solución HAC. ....	76
<b>Figura 52.</b> Comportamiento de adsorción de la solución QT-HAC a 25°C. ....	77
<b>Figura 53.</b> Comportamiento de adsorción de la solución QT-HAC a 90 min. ....	78
<b>Figura 54.</b> Comportamiento de la adsorción de la solución QT-HAC a 120 min. ....	79
<b>Figura 55.</b> Difractograma del material de SiO <sub>2</sub> . ....	80
<b>Figura 56.</b> Difractograma del biopolímero Quitosano. ....	80
<b>Figura 57.</b> Difractograma del material híbrido 50/1/120. ....	81

<b>Figura 58.</b> Distribución de tamaño de poro del monolito de SiO <sub>2</sub> .	82
<b>Figura 59.</b> Micrografía del monólito de SiO <sub>2</sub> . a) 500 y b) 1000 aumentos.	82
<b>Figura 60.</b> Micrografía de quitosano puro a 10000 aumentos.	83
<b>Figura 61.</b> Micrografías del material híbrido 25/0.25/120. a) 500 y b) 5000 aumentos.	83
<b>Figura 62.</b> Micrografías del material híbrido 50/0.25/120. a) 500 y b) 5000 aumentos.	84
<b>Figura 63.</b> Micrografías del material híbrido 70/0.25/120. a) 500 y b) 5000 aumentos.	84
<b>Figura 64.</b> Análisis químico puntual en grumos del material híbrido a 70/0.25/120.	85
<b>Figura 65.</b> Micrografías del material híbrido 50/0.25/90. a) 500 y b) 5000 aumentos.	86
<b>Figura 66.</b> Micrografías del material híbrido 50/1/90. a) 500 y b) 5000 aumentos.	86
<b>Figura 67.</b> Análisis químico puntual en grumo del material híbrido a 50/1/90.	87
<b>Figura 68.</b> Análisis químico puntual en matriz del material híbrido 50/1/90.	88
<b>Figura 69.</b> Micrografías del material híbrido 70/1/120. a) 500 y b) 5000 aumentos.	88
<b>Figura 70.</b> Análisis químico puntual en grumo del material híbrido 70/1/120.	89
<b>Figura 71.</b> Análisis químico puntual en matriz del material híbrido 70/1/120.	90
<b>Figura 72.</b> Micrografías de corte transversal del material híbrido 50/1/120. a) 1000 y b) 6500 aumentos	91
<b>Figura 73.</b> Micrografías de corte transversal del material híbrido 50/1/120. a) 12000 y b) 20000 aumentos.	91
<b>Figura 74.</b> Espectro infrarrojo del monolito de SiO <sub>2</sub> .	92
<b>Figura 75.</b> Espectro infrarrojo correspondiente al quitosano puro.	94
<b>Figura 76.</b> Espectro infrarrojo del material híbrido 25/0.25/120.	95
<b>Figura 77.</b> Espectro infrarrojo del material híbrido 50/0.25/120.	95
<b>Figura 78.</b> Espectro infrarrojo del material híbrido 25/0.75/120.	96
<b>Figura 79.</b> Espectro infrarrojo del material híbrido 25/1/120.	97
<b>Figura 80.</b> Comparación de temperatura en espectros de los materiales híbridos.	97
<b>Figura 81.</b> Comparación de concentración en espectros de los materiales híbridos.	98
<b>Figura 82.</b> Termograma del material híbrido 25/1/90.	99
<b>Figura 83.</b> Termograma del material híbrido 50/1/90.	99
<b>Figura 84.</b> Termograma del material híbrido 70/1/90.	100
<b>Figura 85.</b> Termograma del material híbrido 50/0.25/90.	101
<b>Figura 86.</b> Termograma del material híbrido 50/0.75/90.	101
<b>Figura 87.</b> Termogramas del material híbrido variando tiempo. a)70/1/90 y b)70/1/120.	102

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos empleados.....	37
Tabla 2. Resumen de la cristalización de CaCO <sub>3</sub> en presencia de la Gelatina como agente mineralizador y utilizando el método de <i>spin-coating</i> . (C=calcita, V=vaterita) .....	53
Tabla 3. Resumen de la cristalización de CaCO <sub>3</sub> en presencia de κ-Carragenato como agente mineralizador y utilizando el método de <i>spin-coating</i> . (C=calcita, V=vaterita) .....	54
Tabla 4. Resumen de la cristalización de CaCO <sub>3</sub> en presencia de alginato como agente mineralizador y utilizando el método de <i>spin-coating</i> . (C=calcita, V=vaterita) .....	54
Tabla 5. Resumen de la cristalización de CaCO <sub>3</sub> en presencia de quitosano como agente mineralizador y utilizando el método de <i>spin-coating</i> . (C=calcita, V=vaterita) .....	55
Tabla 6. Resumen de las morfologías y polimorfos obtenidos utilizando como agente mineralizador mezclas de quitosano y alginato liofilizados.....	57
Tabla 7. Propiedades físicas de los reactivos .....	66
Tabla 8. Temperatura, concentración de QT, tiempo de inmersión y nombre de la muestra ...	67
Tabla 9. Temperatura, concentración de QT, tiempo de inmersión y nombre de la muestra ..	68
Tabla 10. Valores obtenidos de pH de las soluciones QT-HAC. ....	78
Tabla 11. Valores de densidad y viscosidad de las soluciones QT-HAC. ....	75
Tabla 12. Adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO <sub>2</sub> a 25°C.....	76
Tabla 13. Adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO <sub>2</sub> a 90min .....	78
Tabla 14. Adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO <sub>2</sub> a 120 min. ....	84
Tabla 15. Regiones de absorción de las vibraciones del SiO <sub>2</sub> puro. ....	98
Tabla 16. Regiones de absorción de las vibraciones del quitosano puro (Sócrates, 1994). ....	99

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ADN.** Ácido desoxirribonucleico.
- APS** (3-aminopropil) trietilensilano.
- ARN.** Ácido ribonucleico
- BIA N,** N-metilen-bis- acrilamida.
- DRX** Difractómetro de rayos X.
- FTIR** Espectrofotometria infrarojo.
- KPS** Persulfato de potasio.
- PAAM** Poli acrilamida.
- PAPS** Poliaminopropilsiloxano.
- PVC** poli (cloruro de vinilo).
- QuiAPM** Qui de alto peso molecular.
- QuiBPM** Qui de bajo peso molecular.
- Qui-g-PAA** Quitosano injertado con poli (ácido acrílico).
- Qui-g-PAAM** . quitosano injertado con poliacrilamida.
- QuiS** sulfato de quitosano.
- SEM** Microscopio electrónico de barrido.
- TEOS** tetraetilortosilicato.
- HAC.** Ácido acético.
- HNO<sub>3</sub>.** Ácido nítrico.
- SEM.** Microscopia Electrónica de Barrido.
- pH.** Medida del grado de acidez.
- DRX.** Difracción de rayos X.
- Tg.** temperatura de transición vítrea.
- TGA.** Análisis termogravimétrico.
- Tm.** Temperatura de fusión.
- TEOS.** Tetraetilortosilicato
- SiO<sub>2</sub>.** Sílice.

# CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

## 1.1. Introducción

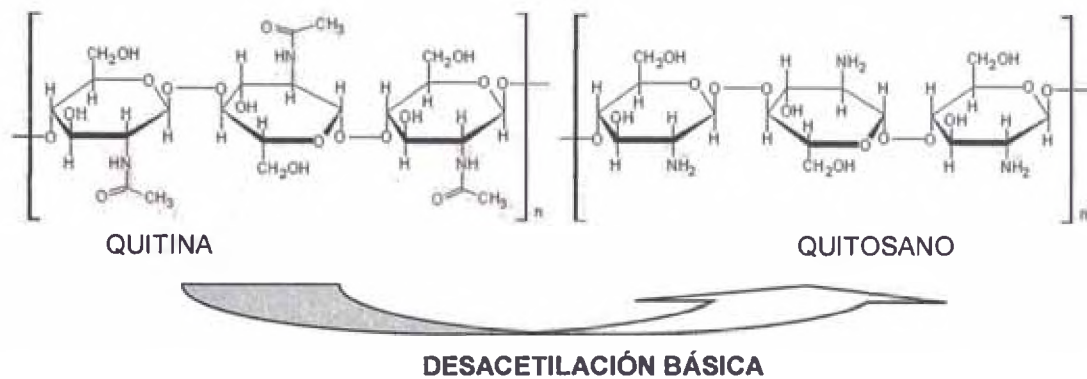
La quitina, poli(N-acetil-D-glucosamina), es un polímero natural formado principalmente por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glucopiranosas unidas por enlace  $\beta 1 \rightarrow 4$ , que se encuentran en los exoesqueletos de crustáceos, insectos y hongos. La quitina es el segundo polisacárido natural más abundante, siendo la celulosa el biopolímero que se encuentra en mayor proporción. En los últimos años tanto la quitina como la quitosina, que es el producto de su desacetilación y está formada mayoritariamente por unidades 2-amino-2-deoxi-D-glucopiranosas, están atrayendo mucho la atención en aplicaciones muy diversas. Se ha reportado investigaciones en áreas tan variadas como: cosmética, biomedicina, industria alimentaria, industria agrícola y de tratamiento de aguas entre las principales.

## 1.2. Propiedades y caracterización

Las cadenas que forma la quitina son generalmente lineales y adquieren conformaciones ordenadas en las que los grupos acetamido forman enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares bastante fuertes con los grupos hidroxilo, dando como resultado un material altamente insoluble.

Si reconocemos que los caparazones de los crustáceos, por ejemplo son materiales compuestos de muy buena propiedad mecánicas, la función que cumple la quitina es fundamental. Se ha descubierto que las microfibras de quitina se pueden asociar tanto con  $\alpha$ -hélices de proteínas como con polipeptidos en conformación de láminas  $\beta$ . El complejo sistema de quitina – proteína se organiza en arreglos tridimensionales muy ordenados que forman la matriz que posee una gran afinidad por carbonato de calcio. Bajo el nombre común de quitosano se esconden en realidad un amplio grupo de polímeros que se diferencian parcialmente entre sí por su peso molecular (50 a 2000 kDa) o valor de viscosidad o grado de desacetilación o porcentaje de grupos amino que quedan libres en la molécula del quitosano (50-98%) estos tres parámetros son básicos en caracterización de los quitosanos ya que sus características o propiedades vienen determinados por ellos.





**Figura 1:** Estructuras de quitina y quitosano.

La principal fuente comercial de quitina son los exoesqueletos de crustáceos, especialmente de sub productos de industria marina (langostinos y cangrejos). La quitina se obtiene luego de eliminar los componentes grasos y proteínas que acompañan a la materia prima, para lo que se requiere un tratamiento en medio alcalino. También se deben eliminar los carbonatos que contribuyen a la dureza del esqueleto, para lo que se utiliza un medio ácido. El producto obtenido de estos procesos es quitina prácticamente pura, la cual es insoluble en la mayoría de solventes comunes, aunque se ha reportado su disolución en soluciones de LiCl en dimetilacetamida. Sin embargo, si sufre una desacetilación del 50 % o más, convirtiéndose en quitosana, se disuelve fácilmente en soluciones acuosas de ácidos orgánicos.

La quitosana es insoluble en agua, álcalis y solventes orgánicos comunes como: alcoholes, dimetilsulfoxido y dimetilformamida. Sin embargo, la quitosana presenta solubilidad en soluciones acuosas de ácidos orgánicos como: acético, fórmico, cítrico, glicólico y láctico. Como el pKa de los grupos amino presentes en el biopolímero está entre 6 y 7, estos se protonan en medios ácidos diluidos, formando un polielectrolito con carga positiva lo que contribuye a la solubilidad del producto. Es justamente la capacidad de formación de cationes la base de muchas aplicaciones de este biopolímero, las cargas positivas pueden interactuar con superficies con carga negativa, como las proteínas y los polisacáridos aniónicos.

La caracterización de la quitosana comprende dos aspectos principales: la determinación del peso molecular y el grado de acetilación. Ambos parámetros son determinantes para las propiedades del producto. El peso molecular se puede determinar por diversas



técnicas que se utiliza para estudios de polímeros, como por ejemplo, osmometría, dispersión de luz, centrifugación, cromatografía de permeación de gel, viscometría, etc. Por otro lado el grado de acetilación puede ser determinado por titulación, de pigmentos, espectroscopia UV-visible, espectroscopia IR, espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear y pirolisis acoplada a cromatografía de gases.

Tanto el peso molecular como de acetilación de la quitosina depende del proceso, así como de las condiciones experimentales como la concentración de reactivos, temperatura y tiempo de reacción, presencia de oxígeno, etc.

### 1.3. Cationización de polisacáridos

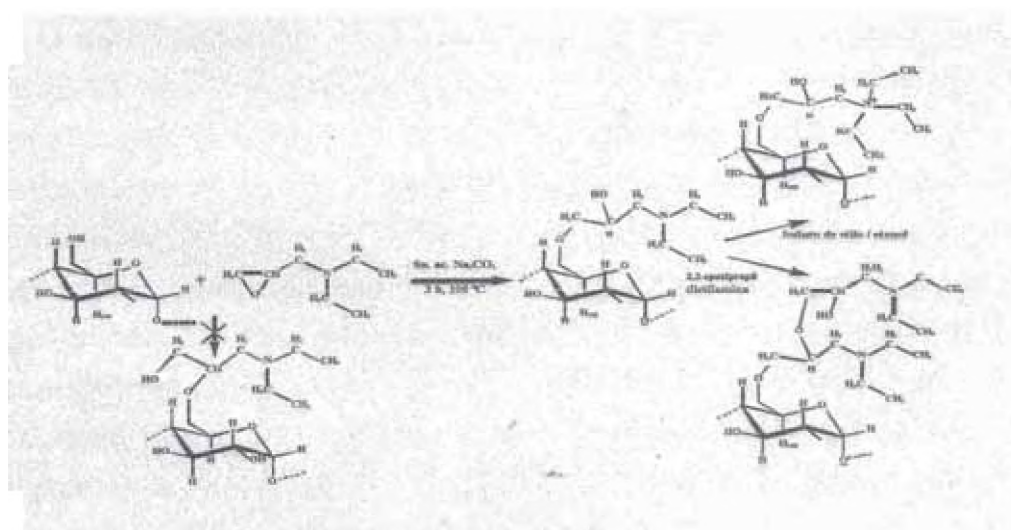
Los polisacáridos catiónicos con grupos funcionales amino y especialmente amonio cuaternario son de gran utilidad en una gran cantidad de aplicaciones. Esto ha llevado no sólo a la producción de una extensa bibliografía científica, sino también a dado lugar al otorgamiento de numerosas patentes. Algunos polisacáridos previamente cationizados están disponibles comercialmente en diferentes calidades según la aplicación específica; tales son los casos del almidón, la celulosa, el quitosano, la goma guar, etc. Como consecuencia de sus propiedades en cada campo de aplicación, además de su bajo costo, biodegradabilidad y baja toxicidad, estos polielectrolitos catiónicos derivados de productos naturales han encontrado su lugar en áreas tan diversas como el tratamiento de efluentes, industria papelera, química alimentaria, cosmética, farmacéutica, petrolera, textil, química analítica y biología molecular, por nombrar sólo algunos. La combinación de los polisacáridos catiónicos con polímeros aniónicos puede generar complejos interpolielectrolito (IPECs) con estructura de tipo hidrogel ampliando aún más las posibilidades de aplicación de los mismos.

Dado que son variadísimos los grupos catiónicos que han sido introducidos en los polisacáridos, el presente capítulo se centrará en la sustitución con dialquilamino hidroxipropil éteres y trialquilamonio hidroxipropil éteres, siendo esta sustitución por lejos la más empleada. También se tratará la sustitución con ésteres de betaínas y se nombrarán otras sustituciones relevantes.

#### 1.4. Sustitución con dialquilamino hidroxipropil y trialquilamonio hidroxipropil éteres.

En el año 1958 Montégudet trabajando con celulosa y posteriormente en 1962, Wood & Mora utilizando un  $\alpha$ -glucano sintético ramificado y en 1963 empleando amilosa, amilopectina y dextrano, publicaron la síntesis de derivados catiónicos utilizando el reactivo 2,3-epoxipropildietilamina en solución acuosa concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a diferencia de Montégudet que había empleado  $\text{NaOH}$ . El  $\text{NaHCO}_3$  no les dio a estos autores resultados satisfactorios. En el paso siguiente Wood & Mora trataron el producto de la reacción anterior con yoduro de etilo en etanol para obtener el correspondiente amonio cuaternario (Fig. 2). Se reportaron DS (grados de sustitución) entre 0,1 y 1,6. Wood & Mora (1962) plantearon la posibilidad de obtener dos derivados isoméricos: el 3-dietilamino-2-hidroxi-1-propil éter y el 3-dietilamino-1-hidroxi-2-propil éter, dependiendo de cómo se produjera la apertura del anillo del epóxido.

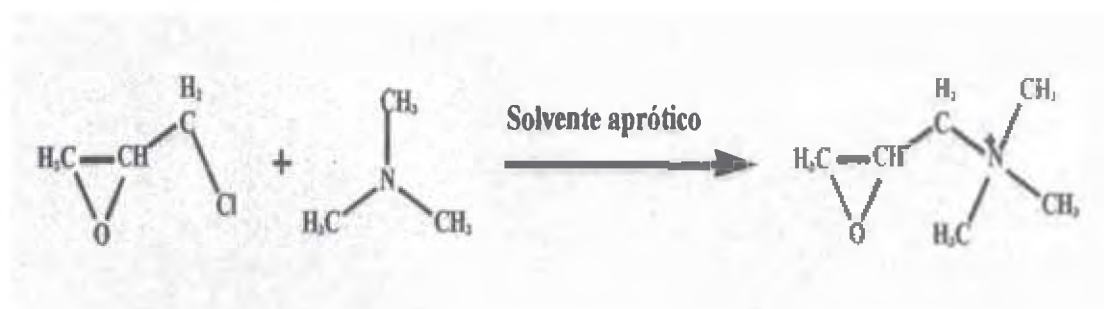
En la actualidad, es sabido que la apertura de epóxidos en medio básico ocurre usualmente por un mecanismo  $\text{SN}_2$  y según este mecanismo los carbonos menos sustituidos son atacados preferentemente formando sólo el producto 3-dietilamino-2-hidroxi-1-propil éter (March, 1992). También se planteó la posibilidad de que el hidroxilo de la cadena lateral de dialquilaminohidroxipropil éter reaccione con otro epóxido para sustituirse en esa posición, lo cual fue observado en pequeñas cantidades por Wilke & Mischnick (1997).



**Figura 2:** Síntesis del derivado cationizado a partir de un  $\alpha$ -glucano.

Con posterioridad a estos autores, la 2,3-epoxipropildietilamina fue usada con poca frecuencia, cabe destacar la cationización heterogénea de celulosa activada con hidróxido de sodio (Noreika & Zdanavicius, 1971) y la de acetatos de celulosa en dimetilformamida, que sufren la desacetilación y cationización (Liesiene, 2010).

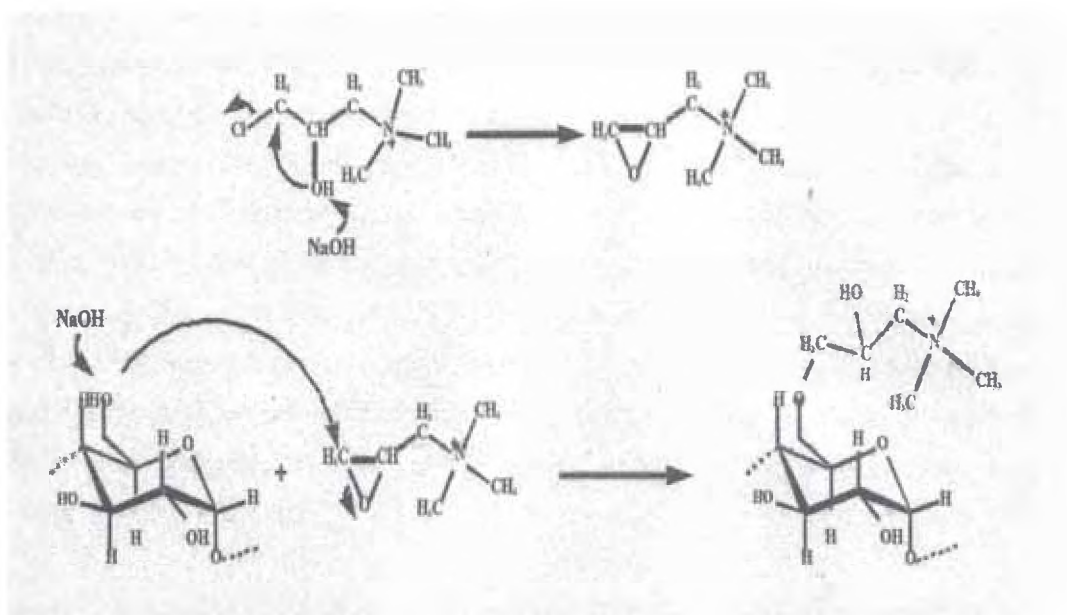
En años recientes, el grupo introducido más comúnmente en polisacáridos para lograr la cationización es la eterificación con 2-hidroxi-3-(N,N,N-trimetilamonio) propilo, que puede obtenerse por reacción del polisacárido con el cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio (EPTAC). Este reactivo está disponible comercialmente o puede ser sintetizado a partir de la reacción de epoclorhidrina con trimetilamina en un solvente aprótico (Fig. 3), empleando un exceso de epoclorhidrina como solvente (McClure, 1970), o haciendo reaccionar epoclorhidrina con el clorhidrato de trimetilamina en agua más el agregado de NaOH (Levy, et al.1995).



**Figura.3:** Síntesis del EPTAC.

Como el cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio es inestable (3,5 % de degradación por mes a 20 °C, para el reactivo tal como viene comercialmente)(Sigma-Aldrich, 2010, Dow Chemical Co., 2010), tóxico y costoso, una alternativa muy usada es generarlo in situ a partir del cloruro de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetilamonio (CHPTAC), también disponible comercialmente. Además del CHPTAC y del EPTAC, se encuentran disponibles en el mercado otros reactivos similares que varían en una de las cadenas alquílicas unidas al amonio cuaternario, entre ellos se podría citar al CHPDLAC (cloruro de 3-cloro-2-hidroxi-propildimetildodecilamonio), el CHPCDAC (cloruro de 3-cloro-2-hidroxi-propildimetilcocoalquilamonio, siendo cocoalquil una mezcla de cadenas hidrocarbonadas entre 12 y 14 C) y el CHPDSAC (cloruro de 3-cloro-2-hidroxi-propildimetilestearilamonio (Quab Chemicals, 2010).

La cationización se inicia con la formación de un alcóxido, a partir de algún grupo hidroxilo del polisacárido que se encuentra en solución acuosa de NaOH (u otra base), este alcóxido ataca al epóxido agregado como tal o que se forma in situ por el medio básico según el caso, y se produce la apertura del epóxido para formar el hidroxíeter (Figura 4). Se ha observado que el DS y la eficiencia de la reacción son menores con CHPTAC que con EPTAC (Haack *et al.*, 2002 y Kavaliauskaite *et al.*, 2008).



**Figura 4.** Formación del epóxido y ataque nucleofílico del alcóxido del polisacárido al mismo.

### 1.5. Sulfato de quitosano

Se describe la obtención del sulfato de quitosano (SQ), mediante la modificación química del quitosano (Q). El SQ fue caracterizado por FTIR, RMN-13C, análisis elemental y valoración potenciométrica. Con este método de síntesis se obtuvo una sustitución selectiva de los grupos hidroxilo del C6 del quitosano, dejando sin sustituir los grupos amino.

El sulfato de quitosano presenta buenas propiedades de solubilidad a diferencia del quitosano. Las partículas aniónicas interactúan con los grupos amino (cargados positivamente) formando puentes entre las cadenas poliméricas, favoreciendo la remoción de las partículas coloidales. Presentan propiedades de adsorción que influyen en su estabilidad, la cual depende de las condiciones del medio (pH y temperatura). Cuando la superficie de estos sólidos está en contacto con un líquido electrolito (Soluciones acuosas), en la interfase se genera una diferencia de potencial eléctrico. Esto puede deberse a la adsorción de iones por el sólido o a la ionización de moléculas en la superficie sólida.

Como resultado de esta diferencia de potencial, los iones de carga opuesta (contraiones) en la fase líquida son preferentemente atraídos hacia la interfase, quedando los sólidos suspendidos como partículas cargadas que se repelen entre sí, inhibiendo toda aglomeración, lo cual representa un problema, ya que le confieren turbidez y color al agua. Si a estos sólidos se les elimina la carga, las partículas dejan de repelerse (coagulación) y tiene lugar la formación de flóculos (floculación), los cuales precipitan fácilmente. Este resultado se puede obtener por adición de iones apropiados a la disolución como son las sales de aluminio y los polielectrolitos, teniendo la carga del ión coagulante una gran importancia: cuanto más aumenta la carga, mayor es su poder coagulante.

El aluminio ha sido el coagulante más usado por su fácil manejo, su bajo costo y su facilidad para conseguirlo. Sin embargo, existen inconvenientes: al utilizar sales de aluminio, además de producirse grandes cantidades de sedimento, los altos niveles de aluminio remanente en las aguas tratadas ponen en riesgo la salud pública ya que grandes concentraciones de estas sales pueden ser causantes del síndrome de Alzheimer. Una alternativa para disminuir el uso de sales inorgánicas son los floculantes orgánicos conocidos como polielectrolitos, también llamados ayudantes de coagulación. Los polielectrolitos utilizados en el proceso de coagulación-floculación, pueden clasificarse en función de su origen en: sintéticos y naturales.

Los polielectrolitos de carga positiva son los más usados en el tratamiento de aguas. Esto se debe a la habilidad de los polímeros catiónicos para la adsorción de coloides negativos, ya sea por interacción electrostática e interacciones químicas, así como por

neutralización de la carga superficial negativa de las partículas coloidales, sin que se requiera de un peso molecular alto para hacer efectiva la desestabilización. Entre los polielectrolitos catiónicos que han demostrado dar buenos resultados se encuentra la poliacrilamida (PAM) y la polietilenimina (PEI) que son de origen sintético y el quitosano (Q) que es de origen natural. Con el propósito de que el tratamiento de aguas se realice a un costo razonable y eficiente y con un menor impacto ecológico, el quitosano ha sido tratado con soluciones alcalinas al 45% para obtener un alto índice de desacetilación y por consecuencia un mayor número de grupos amino protonables. Divakaran y Sivansakara, emplearon el quitosano en la eliminación de partículas de caolinita, en un intervalo de pH de 5 a 9, con una turbidez inicial de 10 hasta 160 NTU, encontrando que la concentración óptima del polielectrolito fue de 1,0 mg/L a un pH de 7,5, logrando un 90 % de remoción de la caolinita.

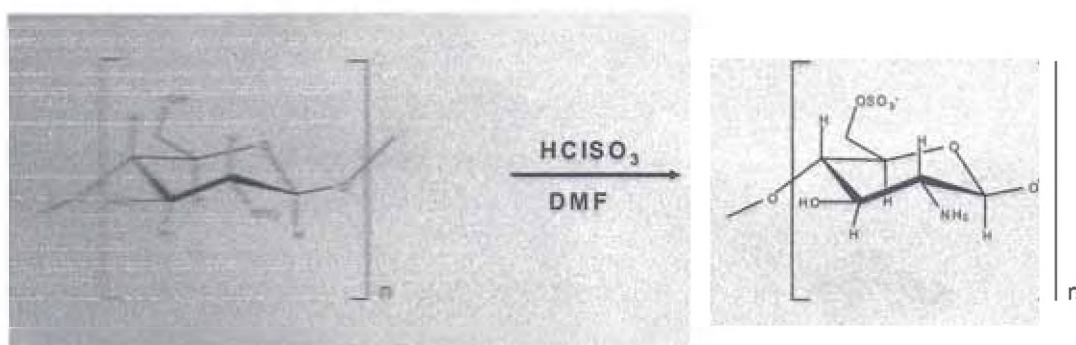
Roussy y col., aplicaron el quitosano al tratamiento de suspensiones de bentonita, obteniendo resultados muy favorables de remoción, utilizando cantidades muy pequeñas del polielectrolito, lograron la remoción de casi la totalidad de las partículas de bentonita (pH 5-9), con producción de flóculos grandes y estables, con sedimentación rápida. Además establecieron un mecanismo dual del quitosano: el de la neutralización de cargas y la floculación por entrapamiento. Reacciones de sulfatación del quitosano han sido propuestas para mejorar sus propiedades de solubilidad y de coagulación-floculación. El quitosano puede ser susceptible a la introducción de grupos sulfato en tres posiciones de su estructura (C2, C3 y C6) lo que indica que el máximo grado de sustitución (grado de sulfatación) posible es de 3.

Gamzazade y col., prepararon el quitosano disolviéndolo en una mezcla de formamida y ácido dicloroacético, a la cual agregaron ácido clorosulfónico manteniendo la temperatura baja (0-4 °C) después de lo cual, dejaron la mezcla reaccionante a temperatura ambiente por 4 horas, obteniendo mezclas de compuestos mono, di y tri sulfatados sobre la cadena polimérica. Wolfrom y Shen, Han utilizaron piridina y ácido clorosulfónico para la formación de un complejo clorosulfónico a 0 °C, para luego hacerlo reaccionar a ebullición con el quitosano. Estos autores mencionan que logran la sustitución del 90 % de los grupos amino al igual que de los grupos OH obteniendo un producto amorfo soluble en agua.



Huang y col., obtuvieron un sulfato de quitosano donde el sulfato sustituye grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{OH}$ , utilizando ácido clorosulfónico y formamida a una temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y reporta que se alcanzó un grado de sustitución de 0,8. Naggi y col., obtuvieron el 6-sulfato de quitosano utilizando una mezcla de ácido sulfúrico y ácido clorosulfónico a temperatura ambiente y precipitando el producto con dietiléter. Obtuvieron un grado de sulfatación entre 0,95 y 1,0, pero con una depolimerización significativa. Vongchan y col. realizaron la sulfonación por medio de la técnica de Gamzazade modificada, la cual fue efectuada bajo condiciones semiheterogéneas utilizando un exceso de DMF, asegurando que obtiene un producto con tres fracciones de peso molecular de 66, 35 y 18 kDa y con un grado de sustitución de 1,45. Hayashi, registró una patente con la que se logra la sulfonación de los grupos  $\text{OH}$  de los C3 y C6 de manera selectiva, con un grado de sustitución de 1,2, usando el complejo clorosulfónico y dimetilformamida (DMF) a una temperatura de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y disolviéndolo en benceno o tolueno. Todos ellos sintetizan el sulfato de quitosano con el propósito de utilizarlo como sustituto de anticoagulantes naturales (heparina), por lo que en las síntesis anteriormente mencionadas se busca un grado alto de sustitución de los grupos  $\text{OH}$  y/o  $\text{NH}_2$ .

Aquí se reviso una de las tantas formas de modificar al quitosano con sulfato de quitosano alterando así sus propiedades y haciéndolas más interesantes para los estudios de biomineralización. En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis del sulfato de quitosano parcialmente sulfatado, obtenido mediante una reacción química de sustitución selectiva de los grupos  $\text{OH}$  presentes en el quitosano.



**Figura 5:** Reacción de sulfatación de quitosano.

## 1.6. Polímeros / monómeros

La materia está formada por moléculas que pueden ser de tamaño normal o moléculas gigantes llamadas polímeros. Los polímeros abarcan materiales tan diversos como los plásticos, el hule o caucho y los adhesivos, son moléculas orgánicas gigantes en cadena, con pesos moleculares desde 10,000 hasta más de 1,000,000 g/mol<sup>1</sup>. Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas. Algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, y otras son como redes tridimensionales.

## 1.7. Clasificación de polímeros

Los polímeros se clasifican: según su origen, su composición y propiedades físicas.

Según su origen

Los polímeros según su origen, se clasifican en: Naturales y Sintéticos.

### a).- Polímeros Naturales

Son sustancias obtenidas de la naturaleza que no sufren modificación. Entre las cuales figuran las proteínas, los ácidos nucleicos, la celulosa (polisacáridos) y el caucho (poliisopreno). El ARN (ácido ribonucleico) y ADN (ácido desoxirribonucleico), vitales en genes y en los procesos de la vida. El ácido ribonucleico mensajero es el que hace posible la existencia de las proteínas, los péptidos y las enzimas. Las enzimas colaboran en la química interior de los organismos vivos y los péptidos conforman algunos de los componentes estructurales más interesantes de la piel, el cabello e inclusive los cuernos de los rinocerontes. Entre otros polímeros naturales tenemos a los polisacáridos (azúcares) y los polipéptidos como la seda, y la queratina. El caucho natural es también un polímero natural, constituido sólo por carbono e hidrógeno. Entre la familia de polisacáridos se incluye al almidón y la celulosa.

El almidón puede tener hasta 10,000 unidades de azúcar unidas entre sí. El modo en que se encuentran enlazadas estas unidades, ya sea en forma lineal o con ramificaciones,

<sup>1</sup> Donald R. Askeland, 2001



determina el tipo de almidón o polisacárido. Otro importante miembro de la familia de los polisacáridos es la celulosa, el cual es el polímero principal constituyente de las plantas y los árboles. El algodón es una forma de celulosa que empleamos en casi toda nuestra ropa. El hecho de que sea insoluble en agua caliente es importante. Otro miembro de los polisacáridos es la quitina. Constituye el caparazón de los langostinos, camarones, cangrejos, langostas de mar y otros crustáceos. Es rígida, insoluble y en cierto modo flexible. La quitina se ha empleado con éxito en campos tan diversos como el farmacéutico, médico, la industria alimentaria, procesadora de efluentes y la agricultura, por mencionar algunos. Mucho antes de que existieran los plásticos y los polímeros sintéticos, remontándonos a los orígenes de la tierra, la naturaleza se valía de los polímeros naturales para hacer posible la vida. No pensamos en los polímeros naturales de la misma manera que lo hacemos con los polímeros sintéticos, porque no podemos adjudicárnoslos como maravillas de nuestra propia ingenuidad y las compañías químicas no los pueden vender en busca de grandes ganancias. Sin embargo, eso no hace que los polímeros naturales sean menos importantes; de hecho, en muchos sentidos, son más importantes.

#### b).- Polímeros Sintéticos

Los polímeros sintéticos, conocidos como plásticos y cauchos, son la base de nuevos tipos de materiales estrechamente relacionados con la vida del hombre. Desde 1930, el desarrollo de este tipo de materiales poliméricos ha hecho que la velocidad de crecimiento de su producción y consumo haya superado ampliamente a la de otros materiales convencionales. Así, el empleo de los polímeros compite ventajosamente frente a materiales tales como los metales, la madera, el vidrio, el cuero, etc. debido a sus múltiples posibilidades de aplicación, fiel reflejo de la facilidad que ofrecen al diseño de nuevas composiciones con propiedades muy variadas. En cuanto a las materias primas necesarias debe señalarse que en la actualidad, la industria petroquímica es la base fundamental para la producción de monómeros, que son las unidades constituyentes de los polímeros. Algunos ejemplos conocidos son el etileno, cloruro de vinilo, estireno, acetileno y el acrilonitrilo, que se obtienen a partir de fracciones del petróleo, o por operaciones de craqueo del mismo. Estas moléculas sencillas se transforman en polímeros, que son agrupaciones de moléculas de gran tamaño. La variedad de propiedades físicas y químicas de estos compuestos sustentan la amplia gama de

aplicaciones posibles, en campos tan diversos como construcción, embalaje, automoción, agricultura y medicina. Como consecuencia de la gran demanda de este tipo de productos, la investigación en este campo se mantiene desde hace décadas a un alto nivel.

Actualmente, el esfuerzo se está dirigiendo, sobre todo, al diseño de nuevos monómeros y al estudio de las propiedades de los polímeros derivados de ellos. El gran número de publicaciones científicas relacionadas con investigaciones teóricas y experimentales sobre las reacciones de polimerización y las propiedades de los materiales obtenidos, refleja la relevancia que ha adquirido el estudio de los polímeros en las ciencias experimentales. Los polímeros sintéticos son creados por el hombre y se dividen en:

1).- Termoplásticos. El nombre proviene de que son deformables (plásticos) a temperaturas lo suficientemente altas, al enfriarse recuperan sus propiedades originales, siendo a temperaturas normales rígidos. Se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas o monómeros y típicamente se comportan de manera plástica y dúctil<sup>2</sup>. En general son polímeros lineales con bajo punto de fusión y solubles en disolventes orgánicos. Los polímeros termoplásticos son rígidos por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y deformables por encima de esta temperatura. Estos polímeros se pueden reciclar fácilmente.

2).- Termoestables. Son aquellos que después de calentarse se convierten en sólidos más rígidos que los polímeros originales. Esto se debe normalmente a un entrecruzamiento de sus cadenas poliméricas, suelen ser insolubles en disolventes orgánicos y se descomponen a temperaturas elevadas<sup>3</sup>. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles, que los termoplásticos. Los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces cruzados.

Según su composición

Se clasifican según su composición en: orgánicos, inorgánicos e híbridos.

<sup>2</sup> Donald R. Askeland, 2001

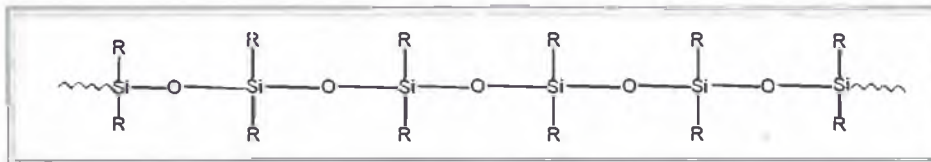
<sup>3</sup> Seymour, 1990

a).- Polímeros Orgánicos

Los polímeros orgánicos son enormes estructuras basadas en una cadena de carbono, formada por unidades llamadas monómeros que se repiten indefinidamente, se consideraban materiales de gran utilidad, debido a su bajísima conductividad eléctrica que permitía utilizarlos como aislantes eléctricos. En la actualidad se trabaja en la obtención de estructuras poliméricas que sean capaces de conducir la electricidad, para incorporarlos en dispositivos electrónicos, circuitos eléctricos como los cables de la luz, etc. La aplicación de estos polímeros ha ido aumentando hasta que prácticamente cualquiera de los utensilios que utilizamos está compuesto, al menos en alguna de sus partes, si no en su totalidad, por estos materiales. Así, la construcción, la alimentación, la medicina o la industria textil, por citar sólo algunos sectores, hacen un uso generalizado de este tipo de materiales, debido a que es posible preparar materiales bien definidos para su aplicación.

b).- Polímeros Inorgánicos

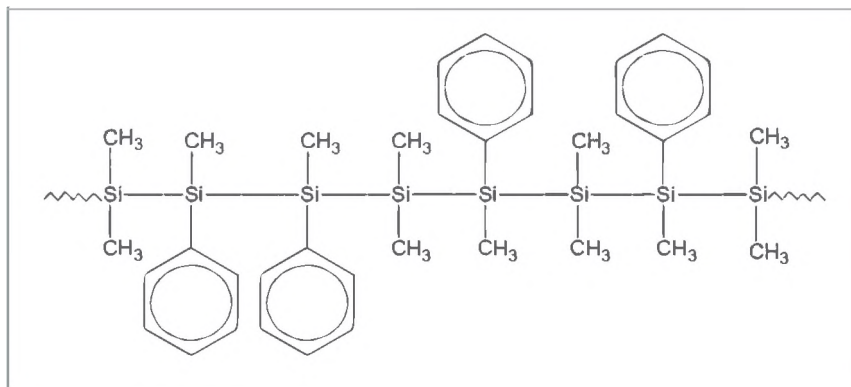
Los polímeros inorgánicos son aquellos que no poseen átomos de carbono en su cadena principal. Un ejemplo de ello es la silicona. Este polímero es muy común y su estructura se muestra en la Figura 6.



**Figura 6.** Estructura de un polímero inorgánico de silicona.

El enlace entre el silicio y el oxígeno es muy fuerte, pero flexible. Por lo tanto las siliconas pueden soportar altas temperaturas sin descomponerse, pero presentan muy bajas temperaturas de transición vítrea. Los polisilanos (PS's) se derivan del silicio y tienen las mismas propiedades del carbono para formar largas cadenas poliméricas, y son capaces de conducir la electricidad, aunque no como el cobre. También son muy resistentes al calor, hasta una temperatura de 300 oC, pero si se calientan un poco más puede producirse carburo de silicio (CS) el cual es un material abrasivo muy útil. Los primeros

polisilanos que se empezaron a desarrollar<sup>4</sup> formaban cristales de alta dureza difíciles de disolver y al calentarse por encima de 250 °C se descomponían sin fundirse, haciendo del poldimetilsilano (PDS) un producto no viable. Por lo que se hizo reaccionar el sodio metálico con diclorometilsilano (DMS); adicionando a la mezcla bajas cantidades de diclorometilfenilsilano (DMFS) obteniéndose el copolímero de la Figura 7.



**Figura 7.** Formación de un copolímero mediante la agregación del DMFS.

Los grupos fenilos que se encuentran en la cadena polimérica, entorpecen el proceso de cristalización, disminuyendo el grado de cristalinidad. Esto significa que el copolímero formado a partir DMS es mucho más soluble y más fácil su proceso y manipulación. Los materiales en estado sólido se clasifican en cristalinos, amorfos o semicristalinos. En los cristalinos, los átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos; formando estructuras tridimensionales periódicas, un ejemplo clásico son los metales y sus aleaciones. En los amorfos no existe un ordenamiento periódico; el vidrio y algunos materiales plásticos como el poliestireno son ejemplos más comunes. Los semicristalinos presentan una parte amorfa y otra cristalina, por ejemplo el polietileno y el polipropileno son algunos ejemplos típicos<sup>5</sup>. El dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), presenta una estructura amorfa o cristalina, según sea tratado térmicamente. La estructura del vidrio es similar a la de un líquido, no existe un arreglo definido. En el vidrio, el silicio es parte de la materia prima básica; el vidrio de sílica puro es más duro y más difícil de trabajar. Tiene una gran estabilidad y su temperatura de reblandecimiento es del orden de los 1500 °C. Soporta temperaturas hasta de 900 °C durante tiempo prolongado.

<sup>4</sup>Ureta, 1989

<sup>5</sup> Reyes y col. 2000

El silicio es un semiconductor; su resistividad a la corriente eléctrica a temperatura ambiente varía entre la de los metales y la de los aislantes. La conductividad del silicio puede controlarse añadiendo pequeñas cantidades de impurezas llamadas dopantes. La capacidad de controlar las propiedades eléctricas del silicio y su abundancia en la naturaleza han posibilitado el desarrollo y aplicación de los transistores y circuitos integrados que se utilizan en la industria electrónica. Los materiales nano-estructurados basados en silicatos son de particular interés en la ciencia de los materiales, especialmente cuando se requieren armazones moleculares altamente porosos, como es el caso de los catalizadores, electrolitos sólidos, materiales de soporte para aplicaciones ópticas y magnéticas<sup>6</sup>. Es obvia la importancia de los vidrios silicatos. Estos vidrios son altamente polimerizados y tienen como característica distintiva ser altamente inertes, resistentes a la corrosión, transparentes y se emplean en óptica.

#### c).- Polímeros híbridos

Los polímeros presentan diferentes propiedades físicas y químicas, algunos son duros, otros son blandos. Dos polímeros se pueden combinar con diferentes propiedades para obtener un nuevo material con las propiedades de ambos por separado. Los materiales híbridos son los que estructuralmente tienen una parte orgánica y una inorgánica. La naturaleza sintetiza muchos de estos materiales. Los biocompuestos son el mejor ejemplo de materiales híbridos orgánico-inorgánico que se generan por biomineralización. Ejemplos típicos de éstos materiales son los huesos, los dientes, conchas de animales y algún caso de hojas y tallo en plantas, en los que una matriz orgánica polimérica está reforzada por un depósito inorgánico, quizá el más notable es el hueso, que reúne cualidades como dureza y rigidez que no se encuentran en ningún material sintético.

En el mundo animal, se encuentran las conchas de los moluscos que se destaca por su dureza a la fractura. Estas consisten en capas alternativas de aragonito (polimorfo del carbonato cálcico) y matriz inorgánica, generando una de las estructuras más duras del mundo natural. Para la formación de nuevos materiales híbridos se propone incorporar tanto moléculas orgánicas discretas (aminoácidos, complejos metálicos) como polímeros (biopolímeros como quitina, quitosano, etc.) y polímeros sintéticos (polietilamina, acrilamida, etc.) en matrices inorgánicas. Estas últimas corresponden principalmente a

<sup>6</sup> Martínez y col. 2002

redes de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), titania ( $\text{TiO}_2$ ), magnesia ( $\text{MgO}$ ) y mixtas (sílica/titania) generadas a baja temperatura mediante procesos sol-gel. En trabajos recientes se ha encontrado que la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) de redes de sílica y grupos amino y/o amida de la fase orgánica, permite una buena compatibilización entre ambas fases. A partir de los diferentes comportamientos que presentan los polímeros híbridos, éstos pueden clasificarse según el control de la escala de longitudes a través de la química como:

a) Clase I. Modificadores de red, en los cuales el polímero orgánico simplemente se encuentra inmerso en la red inorgánica. No existen enlaces covalentes entre ambas fases, sólo interacciones débiles tales como fuerzas de Van der Waals o enlaces de hidrógeno.

b) Clase II. Formadores de red, en los cuales la parte orgánica y la inorgánica establecen enlaces covalentes o ión-covalentes. Los materiales híbridos que incorporan alcoxilanos funcionalizados son un ejemplo de esta clase de híbridos.

Una clasificación más específica enfocada a los derivados de la sílice<sup>7</sup>, sería:

TIPO A.- Moléculas orgánicas atrapadas: ejemplo, un colorante o pigmento se mezcla en la solución Sol-Gel, resultando un gel moldeado como lámina que presenta nuevas propiedades ópticas, mecánicas o químicas. Sin embargo, debido a la baja estabilidad térmica de las moléculas orgánicas (200-300 °C), la red de sílice permanece porosa y contiene gran cantidad de grupos OH y disolventes, por lo que la red continúa su evolución estructural.

TIPO B.- Moléculas orgánicas impregnadas. Es una forma de aprovechar la porosidad de los geles de sílice, en lo referente a su interconectividad de poros, el control de su tamaño y su distribución para utilizarlos en albergar moléculas orgánicas. Así como también la interacción entre ambas fases originando en muchas ocasiones materiales altamente transparentes.

---

<sup>7</sup> Mackenzie, 1992.

TIPO C.- Orgánico-inorgánico enlazados químicamente; en este caso las partes orgánica e inorgánica se encuentran enlazadas por medio de enlaces covalentes o ion-covalentes similar a la clase II. Dicho enlace actúa mejorando sus propiedades mecánicas. Uno de los sistemas más utilizados es en el cual se usan polímeros con terminaciones de radicales silanol (PDMS-silicona) como parte orgánica y un alcóxido de silicio (TMOS o TEOS) como parte inorgánica. En la actualidad los materiales híbridos aprovechan las ventajas que les brinda el proceso Sol-Gel, dichas ventajas son: empleo de precursores metal orgánicos, disolventes orgánicos y baja temperatura de proceso, con las características específicas de los polímeros orgánicos, como sus partes hidrofóbicas/hidrofílicas, reacciones electroquímicas, control de porosidad y entrecruzamiento entre cadenas.

Según sus propiedades físicas

Los polímeros según sus propiedades físicas se dividen en: fibras, elastómeros, plásticos y adhesivos.

a).- Fibras. Las fibras son estructuras unidimensionales, largas y delgadas. Se doblan con facilidad y su propósito es la creación de tejidos. Los polímeros útiles como las fibras son los que presentan un alto grado de cristalinidad y una fuerte interacción de cadenas adyacentes, ésta orientación incrementa la fuerza tensil. Su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y su punto de fusión son muy importantes en las fibras, una temperatura de transición vítrea demasiado baja dificulta el estiramiento, y por lo tanto, la orientación de la fibra y, si es demasiado baja, la orientación no se mantiene a temperatura ambiente. El punto de fusión debe estar por encima de los 200 °C, ya que el polímero después se moldea.

b).- Elastómeros. Incluyendo al caucho estos polímeros tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente.



c).- Plásticos. Son polímeros o resinas que han sido moldeados, por lo general son elaborados a cierta presión. Pueden ser termoplásticos o termoestables y presentan una amplia gama de propiedades que se encuentran entre la de los elastómeros y las fibras. Los plásticos presentan diferentes propiedades mecánicas, de las cuales se destacan dos: la elongación a la ruptura y la fuerza tensil límite.

d).- Adhesivos. Son polímeros que se utilizan para unir otros polímeros, metales, materiales cerámicos, compuestos o combinaciones de todos los anteriores. Los adhesivos según su naturaleza se dividen en: naturales y sintéticos. Los naturales cada vez se utilizan menos, su base son los productos naturales; los sintéticos son muy utilizados sobre todo en la industria.

## 1.8. Proceso de polimerización

La polimerización es el proceso mediante el cual moléculas más pequeñas se unen para crear moléculas gigantes.

### 1.8.1 Polímeros orgánicos

Los procesos de polimerización que podemos encontrar para los polímeros orgánicos son: Polimerización por suspensión, solución, emulsión y masa.

a).- Polimerización en suspensión. La polimerización se realiza en agua, y como el monómero y el polímero que se obtiene de él son insolubles en agua, se obtiene una suspensión. Para evitar que el polímero se aglomere en el reactor, se disuelve en el agua una pequeña cantidad de agente de suspensión, el cual cubre la superficie de las gotitas del polímero y evita que se peguen.

b).- Polimerización en solución. Además del monómero y del iniciador, se emplea un disolvente, formando un sistema homogéneo. El solvente ideal debe ser de bajo punto de ebullición y de fácil separación del polímero. La polimerización en solución se utiliza principalmente cuando se desea aplicar la propia solución polimérica, y se emplea bastante en policondensación.



c).- Polimerización en emulsión. La reacción se realiza en agua, con iniciadores solubles en agua y se añade un emulsificante, que puede ser un detergente o un jabón. En esas condiciones el monómero se emulsifica, es decir, forma gotitas a nivel micras.

d).- Polimerización en masa. En este tipo de reacción, los únicos reactivos son el monómero y el iniciador. El polímero que se obtiene es muy semejante al de suspensión, pero es más puro que éste y tiene algunas ventajas en la adsorción de aditivos porque no está contaminado con el agente de suspensión.

### 1.8.2 Polímeros inorgánicos (Sol-gel)

El método sol-gel es un proceso químico utilizado en la producción de diversos materiales, debido a su versatilidad pueden obtenerse fibras, monolitos, recubrimientos, nanoesferas y microesferas. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nanómetros ( $10^{-9}$  m). Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases donde una fase sólida forma una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones ( $<10^{-6}$  m), que atrapa e inmoviliza a una fase líquida, y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro<sup>8</sup>. Se le llama proceso sol-gel al proceso en el cual una solución o sol se somete a una transición sol-gel, en esta transición, la solución se convierte en una masa rígida y porosa mediante desestabilización, precipitación o supersaturación.

En el proceso la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos. Los precursores más comúnmente utilizados en los procesos sol-gel son los alcóxidos metálicos. La mayoría de los alcóxidos metálicos pueden reaccionar fácilmente con el agua a través de una serie de pasos de hidrólisis y condensación hasta conducir a un oxi-hidróxido metálico amorfo, el alcohol producido por la hidrólisis es fácilmente removido durante el proceso. Un ejemplo particular de un proceso sol-gel involucra el sistema

<sup>8</sup> Iler, 1979

tetraetilortosilicato (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , etanol y agua. Esta es una solución de una fase que se somete a una transición sol-gel para formar un sistema rígido de dos fases: sílica sólida ( $\text{SiO}_2$ ) y solvente contenido en los poros de la sílica<sup>9</sup>.

El producto de las transiciones sol-gel se conoce como alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel. Si se remueve a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel<sup>10</sup>. La remoción del solvente, de los poros del alcogel, tiene efectos dramáticos en las propiedades del producto final. Los aerogeles tienen baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos cuando son colocados entre placas de vidrio<sup>11</sup>.

Los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen un área superficial grande y son a menudo microporosos; estos pueden utilizarse como soporte de catalizadores, conductor iónico y como precursor para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos y fibras, dependiendo del método de preparación. El proceso sol-gel presenta muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional entre las cuales se encuentran:

- a) Control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores, y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas).
- b) La posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas.
- c) Otra importante innovación que aporta el procedimiento sol-gel es la de poder preparar a temperaturas bajas, materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

---

<sup>9</sup> Martínez, 1999

<sup>10</sup> Teicher y col. 1976

<sup>11</sup> Yoldas 1975

## 1.9. Transiciones térmicas de los polímeros

Una transición térmica es el cambio que presenta un material cuando es calentado o enfriado. Las transiciones térmicas son: temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y temperatura de degradación.

### 1.9.1 Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )

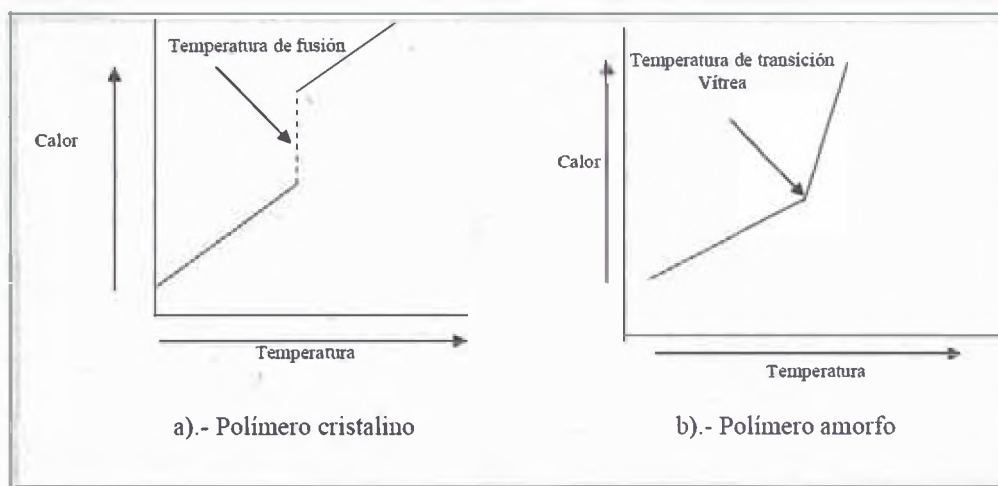
La temperatura de transición vítrea ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. La transición vítrea es la que se manifiesta en los polímeros amorfos; es decir cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino que se encuentran esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido. Incluso los polímeros cristalinos tienen alguna porción amorfa. Esta porción generalmente constituye el 40 - 70% de la muestra polimérica. Esto explica por qué una misma muestra de un polímero puede tener tanto una  $T_g$  como  $T_m$ .

### 1.9.2. Temperatura de fusión ( $T_m$ )

Cuando un polímero cristalino se funde, ocurren dos procesos: absorbe una cierta cantidad de calor, el calor latente de fusión y experimenta un cambio en su capacidad calorífica. Cualquier cambio debido al calor, ya sea fusión o congelamiento, ebullición o condensación, que involucre un cambio en la capacidad calorífica y un calor latente, se denomina transición de primer orden. Cuando se incrementa la temperatura de un polímero amorfo hasta su  $T_g$  y si la temperatura sigue aumentando, no se detiene. No hay calor latente de transición vítrea. La temperatura sigue aumentando, pero por encima de la  $T_g$ , ya no lo hace a la misma velocidad que por debajo. El polímero experimenta un incremento en su capacidad calorífica luego de alcanzar la  $T_g$ . Puesto que la transición vítrea involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, esta transición se denomina transición de segundo orden.

En la Figura 8a se muestra lo que ocurre cuando se calienta un polímero 100 % cristalino. Se observa una discontinuidad, justo donde se marca la ruptura, siendo esta la temperatura de fusión. En ese punto, se adiciona una gran cantidad de calor sin que provoque un aumento en la temperatura (calor latente de fusión). La pendiente se hace mayor una vez que se traspone la ruptura. Esta pendiente es equivalente a la capacidad

calorífica, es decir, el aumento de la misma corresponde al aumento de capacidad calorífica por encima del punto de fusión. En la Figura 8 b se muestra lo que ocurre con un polímero 100 % amorfo cuando es calentado, no se obtiene ninguna ruptura. El único cambio observado es en la temperatura de transición vítrea, en el cual se registra un incremento de la pendiente, lo que representa un aumento en la capacidad calorífica. Se observa también un cambio en la capacidad calorífica, en la Tg, pero no una ruptura, como se aprecia en el caso de un polímero cristalino. No existe calor latente involucrado en una transición vítrea, siendo simplemente la diferencia entre una transición de primer orden y una de segundo orden. Como la transición vítrea.



**Figura 8.** Gráficas de calor contra temperatura de los fenómenos que ocurren al calentar un polímero.

Una cadena polimérica que puede movilizarse fácilmente, tendrá una Tg muy baja, mientras que con bajos movimientos tendrá una Tg alta. Cuando más fácilmente pueda moverse un polímero, menor calor habrá que suministrarle para que las cadenas empiecen a contornearse para salir de un estado vítreo rígido y pasar a otro blando y flexible<sup>12</sup>.

### 1.9.3 Temperatura de degradación

La temperatura de degradación es el valor de temperatura a la que un material se descompone, lo cual se hace notorio al observar un cambio de color o señales en su

<sup>12</sup> Brandrup, 1989

superficie. Diferentes compuestos orgánicos son susceptibles de degradación cuando su temperatura interna sobrepasa cierto límite, llamada temperatura de degradación.

### 1.9.3.1 Procesos de degradación

La degradación es un proceso dirigido a modificar la estructura del polímero para hacerlo más vulnerable, perecedero y que desaparezca en forma de residuo. Los procedimientos de degradación previstos se basan en la acción de la luz (fotodegradación), en el calor (térmica), en la atmósfera (oxidativa), en la humedad (hidrolítica) y en los microorganismos (biodegradación). El primer efecto que causa la degradación es la disminución del peso molecular del polímero y en ocasiones aparece una reticulación en el mismo. En el proceso de la degradación de un polímero se observan variaciones tanto físicas como químicas. En las físicas se pueden citar la pérdida de brillo y color, la formación de grietas, la aparición de zonas pegajosas y endurecimiento con la consiguiente pérdida de las propiedades mecánicas. Los cambios químicos producidos son fundamentalmente a la aparición de nuevos grupos funcionales que facilitan la ruptura de las cadenas macromoleculares<sup>13</sup>.

Existen diversos mecanismos de degradación como son: Fotodegradación; en el cual la mayoría de los materiales plásticos sufren un envejecimiento que va asociado una pérdida de sus propiedades cuando son sometidos durante largos períodos de tiempo a la radiación luminosa. Biodegradación; se ha comprobado que aquellos plásticos que han sufrido primeramente una fotooxidación, son vulnerables a ciertos microorganismos y a las enzimas generadas por éstos. Degradación química; implica la modificación estructural del material polimérico expuesto a determinadas condiciones como puede ser la luz, la temperatura en presencia o ausencia de oxígeno, los disolventes, los diferentes tipos de radiación y diversos microorganismos. Degradación térmica; se caracteriza por la ruptura de enlaces químicos y, una vez que los enlaces químicos empiezan a romperse, se crean cadenas reactivas y radicales libres. La degradación térmica se puede clasificar en dos grupos: depolimerización o reacciones de ruptura en cadena y reacciones de sustitución o sin ruptura de cadenas. Degradación mecánica; comprende los fenómenos de fractura, así como los cambios químicos inducidos por esfuerzos mecánicos.

<sup>13</sup> Brandrup, 1989

Generalmente se refiere a efectos macroscópicos debidos a la influencia de esfuerzos cortantes, además de las rupturas de las cadenas del polímero.

### 1.9.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, existe sin embargo cambios térmicos que si se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la deserción, la adsorción y la evaporación. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico. Debido a que la masa es un atributo fundamental de un material, cualquier cambio de masa esta probablemente asociado con un cambio químico, que puede reflejar un cambio en la composición. La muestra es colocada en un horno mientras está suspendida de un brazo de una palanca de precisión. El cambio en el peso de la muestra es registrado mientras la muestra es mantenida a una temperatura de interés o se somete a un calentamiento programado. La curva TGA puede ser graficada en:

- a).- La pérdida de peso de la muestra.
- b).- En forma diferencial, como una función de la temperatura.

El análisis de TGA proporciona una medida cuantitativa de cualquier cambio de masa asociado con una transición o degradación térmica. El TGA puede directamente registrar el cambio de masa debido a la deshidratación, descomposición u oxidación de un polímero con un tiempo y una temperatura. Las curvas termogravimétricas son características para un polímero dado o un compuesto porque la única reacción fisicoquímica que ocurre sobre los rangos específicos de temperatura está en función de la estructura molecular. Los cambios en la masa son el resultado de una ruptura y/o formación de varios enlaces químicos y físicos a altas temperaturas que conllevan a la evaporación de productos volátiles o a la formación de productos de reacción más pesados.

## CAPÍTULO II: ANTECEDENTES

### 2.1. Biomineralización

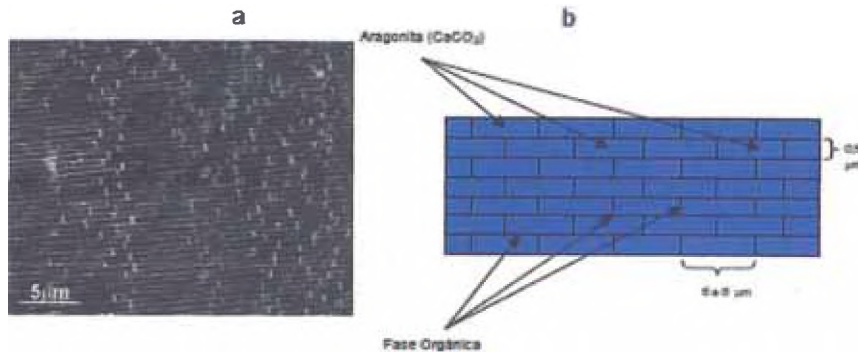
En la naturaleza los seres vivos son capaces de diseñar diferentes materiales minerales, con funciones específicas y sólo con un número limitado de elementos. Esta restricción es compensada con la capacidad de modificar sus formas para aplicaciones específicas. Este proceso se conoce como Biomineralización.

Posteriormente, en la década del 80 este proceso fue conocido como “calcificación” reflejando la preponderancia de este elemento en los materiales de origen biológico. Debido al descubrimiento de la presencia de otros cationes como componentes de materiales biogénicos, se denominó a este campo “biomineralización”. El comprender los procesos involucrados en la biomineralización nos llevaría a entender cómo los seres vivos, bajo condiciones ambientales, pueden controlar el tipo de crecimiento de una estructura cristalina además de su estabilidad termodinámica. Esto nos propondría un abanico de rutas en el cual desarrollar por vías biomiméticas la síntesis de nuevos sólidos inorgánicos.

La actual demanda en materiales avanzados con aplicaciones para las industrias de semiconductores, biomédicas, ópticas y electrónicas, requieren un control preciso de sus componentes cristalinos. Estos componentes además de ser puros deben poseer características específicas tales como tamaño, orientación y tipo de fase cristalina, por lo que el estudio detallado de los procesos de biomiméticos tendría un fuerte impacto a nivel tecnológico. Al observar lo que ocurre en la naturaleza es posible encontrar materiales producidos por los seres vivos con variadas formas, por ejemplo, cáscaras de huevos, dientes, huesos, conchas de moluscos, etc. Estos últimos, son los más estudiados, los que son conocidos como el nácar. Específicamente, este material posee propiedades mecánicas excepcionales. Con solo un 1 % de materia orgánica, el nácar posee resistencia a la fractura 3000 veces mayor que el de carbonato de calcio mineral. Esto se debe a su micro estructura ordenada, lo que dificulta la propagación de la grieta que se produce en una fractura. Por esta razón es necesario aplicar una energía adicional para la propagación de la fractura. Además cada una de las láminas se encuentra rodeada de una matriz orgánica, que tiene quitina en un porcentaje mayoritario. La capa orgánica



funciona como un adhesivo aumentando aún más la energía requerida para que ocurra una fractura. El nácar está formado por láminas poligonales de aragonita. La aragonita es uno de los polimorfos más estables del carbonato de calcio, figura9.



**Figura 9:** a) Micrografía de nácar b) esquema de la estructura de nácar.

En general, la gran mayoría de los materiales o biomateriales sintetizados por los distintos seres vivos en la naturaleza son cristalinos.

## 2.2. Revisión bibliográfica

**ARAGONITA:** El aragonito o aragonita es una de las formas cristalinas del carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), junto con la calcita. Puede encontrarse en forma de estalactitas, y también en la concha de casi todos los moluscos y en el esqueleto de los corales. Entre las variedades del aragonito destaca la llamada flos-ferri (flor de hierro), que se asemeja a un hermoso coral. El par aragonito/calcita fue el primer caso de polimorfismo mineral reconocido. Dado que ambos tienen idéntica composición química, pero diferente estructura cristalina. Debido a esta diferencia, el aragonito es más soluble en agua que la calcita e inestable a temperatura y presión ambiente. De hecho, para periodos geológicos de tiempo (de 10 millones a 100 millones de años), el aragonito tiende a transformarse en calcita. Esta última propiedad puede usarse para determinar la edad de ciertas formaciones rocosas.

El aragonito también pertenece a una serie isomorfa, esto es, un grupo de minerales que pertenecen a la misma clase y presentan la misma estructura cristalina, pero cuya composición es diferente. El aragonito contiene sustituciones isomorfas de bario (witherita), plomo (cerusita), cinc (bromlita) o estroncio (estroncianita). Estos



minerales forman el grupo del aragonito. En cuanto a las aplicaciones del aragonito, son muy limitadas debido a la inestabilidad del mineral. El aragonito sólo suele usarse como piedra ornamental o de coleccionismo. El aragonito cristaliza en el sistema ortorrómbico, en la clase bipiramidal rómbica ( $2/m\ 2/m\ 2/m$  ó  $mmm$ ).<sup>3</sup> Su grupo espacial es el  $Pm\bar{c}n$ , lo que indica que la celdilla unidad del aragonito es simple o primitiva. Las dimensiones de la celdilla unidad del aragonito son:  $a = 4.96\ \text{Å}$ ,  $b = 7.97\ \text{Å}$ ,  $c = 5.74\ \text{Å}$ ;  $Z = 4$ .



**Figura 10:** Maclas de aragonito (de unos 4 cm).

En la naturaleza, el aragonito se presenta habitualmente en cristales romboédricos, sencillos o con macla múltiple, que le confieren aspecto de prisma hexagonal (aunque el aragonito no tenga estructura cristalina hexagonal, por eso se llama pseudohexagonal). También formas hialinas coraloides (flos-ferri), fibroso o fibroso radiado, estalactítico, oolítico y pisolítico. El aragonito se forma a partir de aguas termales o géiseres, aguas filtradas que han entrado en contacto con rocas muy calientes situadas a gran profundidad y que han vuelto a emerger a la superficie. Estas aguas disuelven minerales de las rocas a su paso, entre ellos, el calcio. A medida que las aguas termales se evaporan, el calcio que contiene precipita y, cuando entra en contacto con el aire, se combina con el oxígeno y el dióxido de carbono formando los cristales de aragonito.

### 2.3. Proceso de cristalización

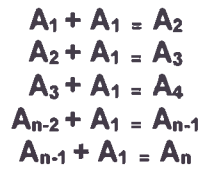
En términos muy generales es posible considerar a la cristalización como un proceso de precipitación. La diferencia fundamental es el tamaño de las partículas obtenidas. En la precipitación el tamaño de las partículas son mucho menores que en la cristalización. Otra diferencia es el tiempo en la que transcurre estos procesos. La precipitación ocurre mucho más rápido que la cristalización.

### 2.3.1. Proceso de cristalización

La condición de sobresaturación no es una causa suficiente para que un sistema comience a cristalizar. Antes de que los cristales comiencen a desarrollarse se deben existir embriones, núcleos o semillas como centros de cristalización. La nucleación puede iniciarse en forma espontánea o puede ser inducida artificialmente. Conocer el origen de este núcleo no es siempre posible pues un sistema puede haber creado un núcleo espontáneamente o se ha producido por la influencia de algún estímulo externo, como puede ser la agitación, un golpe mecánico o por fricción, en términos generales este proceso puede clasificarse como: nucleación primaria o nucleación secundaria.

La nucleación primaria está referida para todos los procesos en el cual el sistema no presenta cristales. Por otro lado la nucleación a menudo es generada en la vecindad de los cristales presentes en un sistema sobresaturado. A este último se le conoce como nucleación secundaria. Nucleación primaria (homogénea), no está comprendido cómo exactamente se forma un núcleo estable de un cristal en un líquido homogéneo. Un ejemplo simple es el proceso ocurrido durante la condensación de un vapor sobresaturado a fase líquida. La transición de vapor a la fase líquida es sólo posible después de la formación de gotas microscópicas sobre la superficie de condensación. Estos son llamados núcleos de condensación. Sin embargo, como la presión de vapor en la superficie de estas gotas es sumamente alta, estas se evaporan rápidamente aunque el vapor circundante se encuentra sobresaturado. Nuevos núcleos se forman mientras otros viejos se evaporan, hasta que finalmente se forman gotas estables ya sea por coagulación o bajo condiciones de muy alta sobresaturación del vapor.

La formación de los núcleos de cristalización es un proceso aún más difícil de prever. Esta debe tener las moléculas necesarias para coagularse, oponerse a redisolución y además orientarse para formar una red fija. El número de moléculas necesarias para formar un núcleo cristalino es variable y va desde diez a varios mil como ejemplo el agua (hielo) en los cuales los núcleos pueden contener cerca de 100 moléculas. Mirando desde el punto de vista, es poco probable que un número fijo resulte de un choque de moléculas. Es más probable que un número fijo resulte de una sucesión de adiciones bimoleculares como se observa en la figura 11.



**Figura 11:** Proceso bimolecular para la formación de un cluster crítico.

### 2.3.2. Crecimiento Cristalino

En el momento que los núcleos formados en una solución sobresaturada superan el valor crítico,  $r_{crit}$ , **Ecuación 1**, es el instante que los cristales comienzan su crecimiento y pueden ser visibles. Muchos son los mecanismos propuestos para el crecimiento cristalino, entre los cuales se destaca la teoría de superficie y la teoría de la absorción de capas. La primera se basa en que la forma que adopta un cristal en crecimiento es aquella que tiene una mínima energía superficial. Este enfoque se encuentra casi abandonado, aunque no completamente. El segundo asume que el crecimiento se sustenta en el depósito continuo en una cara del cristal en una tasa proporcional a la diferencia en la concentración entre el punto de deposición y la de la solución.

$$\text{Ecuación 1: } r_{crit} = 2v_{sl} v_m / k_B T \ln \sigma$$

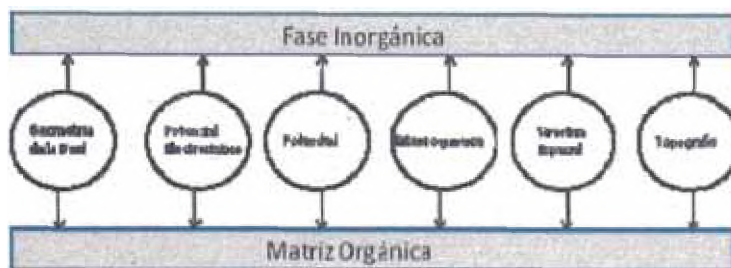
### 2.3.3. Polimorfos

Algunas moléculas pueden cristalizar con frecuencia en distintos ordenamiento o distribución formada por diferentes celdas unitarias. Cuando ocurre esta situación, a cada una de estas estructuras se les conoce como polimorfismo. Generalmente estas estructuras llamadas polimorfos no poseen la misma estabilidad termodinámica. En algunos casos estas pueden ser parte de pasos intermediarios, incluso en algunos casos hasta amorfas y por lo tanto inestables. Como resultado final de esta evolución se obtiene una estructura estable, siguiendo lo que se conoce como la regla de Ostwald, “La primera fase que se forma será aquella de mayor solubilidad. Esa fase se transforma seguidamente por disolución y recristalización en las fases menos solubles. La fase finalmente obtenida es el compuesto menos soluble”. Cada una de estos polimorfos y/o estructuras intermediarias tienen propiedades físicas y químicas distintas, que en ciertas situaciones tienen aplicaciones más interesantes que las estructuras más estables. Estos

procesos de formación de una fase u otra se encuentran controlados tanto por la termodinámica y/o la cinética, Una fase inicialmente formada puede ser resultado de efectos cinéticos y no termodinámicos pero que en un siguiente cambio de fase pueda pasar a un estado termodinámicamente más estable. Aunque puede darse el caso que la estructura no pase a un estado termodinámicamente más estable ya que es controlado cinéticamente.

#### 2.3.4. Efecto de las impurezas

El efecto de las impurezas en el proceso de cristalización y crecimiento cristalino puede generar grandes cambios en la morfología y estructura de los cristales. Algunas impurezas pueden inhibir completamente el crecimiento cristalino.



**Figura 12:** Efecto de las impurezas.

En otros casos pueden aumentar el crecimiento. También es posible tener una gran selectividad actuando sólo en ciertas caras cristalográficas inhibiendo y/o aumentando el crecimiento de estas. Algunas impurezas pueden ejercer una influencia en concentraciones muy bajas, menos de 1 parte por millón, mientras que en otros necesitan estar presentes en cantidades bastante grandes antes de tener cualquier efecto. Cualquier sustancia ajena al cristal puede ser considerada una impureza incluso en algunos casos hasta un cambio de solvente puede producir cambios en el cristal.

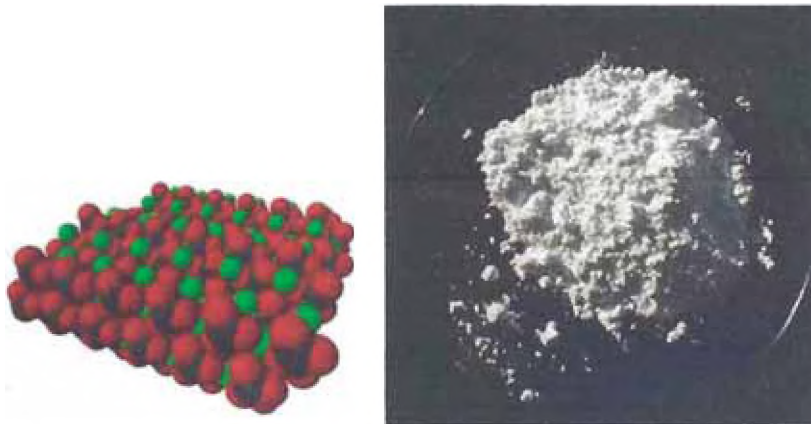
#### **Agentes externos que afectan la cristalización de $\text{CaCO}_3$**

La mayoría de los carbonatos de calcio provenientes de los procesos de biomineralización están asociados a macromoléculas orgánicas en un porcentaje en peso menor al 1 %. El crecimiento de cristales de  $\text{CaCO}_3$  in vitro y en presencia de macromoléculas orgánicas extraídas de biominerales, ha arrojado cambios en el crecimiento en planos cristalinos específicos. Se cree que la disminución específica de la energía de activación para la

nucleación, en procesos de biomineralización en presencia de una macromolécula orgánica como matriz, involucra diferentes tipos de interacciones interfaciales entre los iones de la fase mineral y los grupos funcionales de la superficie de la macromolécula. En general estas interacciones involucran algún tipo de reconocimiento molecular en la interface orgánica-inorgánica. Por ejemplo, coincidencia de cargas, polaridad, estructura y estereoquímica pueden generar cambios específicos en la energía de activación, la que puede ser ajustada para controlar la velocidad de nucleación, el crecimiento, la orientación cristalina (textura) y la estructura (morfología) del mineral.

### 2.3.5. Carbonato de Calcio

Carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) es uno de los minerales más abundantes que podemos encontrar en los seres vivos, por lo que es uno de los biominerales más estudiados. Es posible identificar cinco polimorfos para el  $\text{CaCO}_3$ . Tres de ellos son formas cristalinas anhidras: calcita, aragonita y vaterita. Además, se han identificado dos formas hidratadas del carbonato de calcio; el carbonato de calcio hexahidratado ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y monohidratado ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Es factible también encontrar el  $\text{CaCO}_3$  en estado amorfo estabilizado pero sólo en algunos organismos vivos.



*Figura 13: Estructura del carbonato de calcio.*

#### **Polimorfos de Carbonato de Calcio**

La estabilidad termodinámica de calcita es la mayor aunque muy similar a la de aragonita., Probablemente por esta razón ambas fases son comunes tanto en muestras biológicas como geológicas. El caso de la vaterita es distinto pues es la menos estable y además es

muy poco común encontrarla en muestras de origen biológico y es más factible identificarla en muestras de origen geológico. Los otros tres polimorfos de carbonato de calcio son menos abundantes.  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  puede ser producido por seres vivos y el  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sólo es posible encontrarlo en forma natural en agua de mar entre  $-3$  a  $3$  °C y el amorfo se observa en presencia de alguna fase cristalina como parte de una transición cristalina.

Calcita y aragonita tienen una estructura cristalina muy similar y como se comentó antes, con una estabilidad termodinámica parecida, aunque, la calcita es levemente más estable. Por lo tanto, según la regla de Ostwald, la solubilidad de aragonita es mayor que la de la calcita,  $4,36 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  y  $3,35 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  respectivamente. Calcita es un cristal romboédrico que pertenece al grupo espacial 3, las dimensiones y ángulos de la celda unitaria son  $a = b = 4,99 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,016 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ . Aragonita es un cristal ortorrómbico que pertenece al grupo espacial Pmcn, las dimensiones y ángulos de su celda unitaria son  $a = 4,9598 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,9641 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,7379 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Ambas estructuras cristalinas están compuestas por capas alternadas de iones calcio y iones carbonatos perpendiculares al eje c (con ab en el plano). El ión calcio ocupa casi la misma posición en la red en este plano y en las dos fases los planos moleculares de los iones carbonatos son paralelos con el plano, Sin embargo, en la aragonita, algunos de los iones del carbonato se elevan en la dirección de c para formar dos capas separadas por  $0,96 \text{ \AA}$ . Así, las orientaciones en dos capas son diferentes.

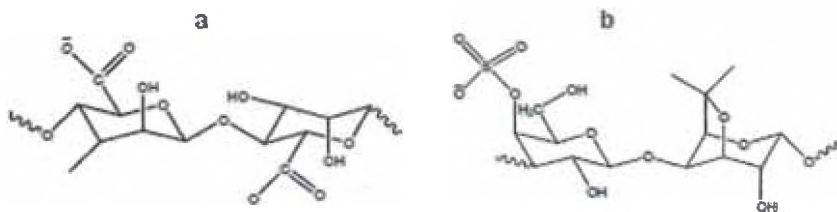
### 2.3.6. Otros biopolímeros

Muchos de los polisacáridos que existen en la naturaleza son polímeros en bloque y en algunos casos poseen dos o más monómeros glicosídicos. Un ejemplo es el ácido algínico que se obtiene por extracción desde las algas pardas. El ácido algínico está compuesto por bloques de los residuos de ácidos manúrico y gulurónico, (Figura 15). A pesar de la importancia de este biopolímero en el ámbito de la biomineralización, en donde polisacáridos aniónicos participan como "agente mineralizador" en la formación de la estructura de los cocolitos, relativamente pocos trabajos han sido reportados sobre el estudio sistemático de la influencia de simples polisacáridos en la cristalización de carbonato de calcio.



Se ha reportado que el alginato de sodio y carboximetil inulina inhiben la cristalización del carbonato de calcio por interacción directa con la superficie de los cristales en crecimiento. Carboximetil inulina genera partículas esféricas de vaterita en conjunto con calcitas romboédricas. La eficacia de la inhibición de la carboximetil inulina se incrementa con la concentración del polímero. En otros estudios diferentes polimorfos de carbonato de calcio han sido obtenidos con diferentes polisacáridos. La importancia de la estereoquímica del polisacárido (ácido algínico) y el polisacárido (ácido galacturónico) sobre la cristalización de carbonato de calcio ha sido reportada. Se encontró que el polisacárido (ácido algínico) es más efectivo que el polisacárido (ácido galacturónico) a las mismas concentraciones, a pesar de que estos polisacáridos poseen similar número de grupos carboxílicos

Algunos estudios en polisacáridos sulfatados han sido reportados. Estos trabajos han estado inspirados debido a que se ha observado la presencia de protoglicanos sulfatados en algunos sistemas biomineralizados como la cáscara de huevo. El k-carragenato ha demostrado una pequeña influencia sobre el crecimiento del carbonato de calcio. La heparina ha demostrado ser capaz de formar cristales de aragonita o calcita con arreglos helicoidales dependiendo de las condiciones experimentales. Ácido hialurónico demostró ser causante de la formación de aglomeraciones columnares de cristales de calcita, mientras el keratan sulfato produjo aglomeraciones octaédricas de calcita. El efecto de la estructura del polisacárido sobre el hábito cristalino de carbonato de calcio no ha sido analizado en estos estudios.



**Figura 14:** Estructura de biopolímeros extraídos de algas: a) alginato b) k-carragenato.



El producto de la hidrólisis del colágeno es lo que se conoce como gelatina. Su estructura está compuesta por proteínas lo que implica un gran número de grupos funcionales. Estas características lo convierten en un buen candidato para ser usado como agente mineralizador en el estudio de la cristalización de  $\text{CaCO}_3$ . Se ha reportado que el polimorfo de aragonita puede ser estabilizado usando una mezcla de gelatina y Mg, mientras la mezcla de gelatina con urea ha generado calcitas triangulares y cilíndricas y vateritas hexagonales.

#### 2.4. Objetivos

- Utilizar diferentes biopolímeros, quitosano, alginato, gelatina o  $\kappa$ -carragenato así como mezclas de quitosano con poliacrilamida como matriz directora de cristalización de carbonato de calcio.
- Obtener películas híbridas órgano-inorgánicas, empleando como componente orgánico quitosano y componentes inorgánicos basados en soles de siloxanos preparados por el método sol-gel.
- Estudiar el material híbrido obtenido, valorando los efectos de difusión e interacción de los grupos funcionales de Quitosano-  $\text{SiO}_2$ .

#### 2.5. Materiales

Los reactivos utilizados aparecen resumidos en la tabla 1.; los mismos se adquirieron comercialmente.

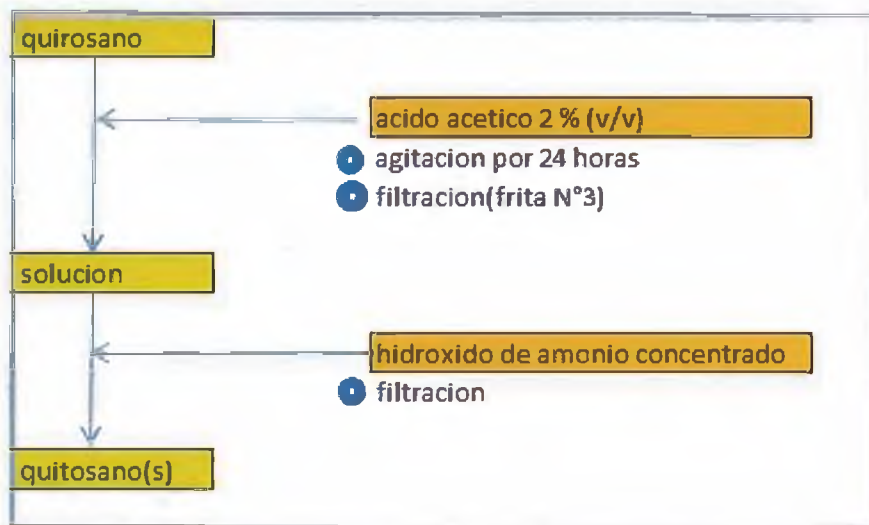
Tabla1. Reactivos empleados<sup>14</sup>

Solventes y Reactivos	Laboratorio	Pureza
• Quitosano	Sigma-Aldrich	p.a. Peso molecular promedio viscosimétrico Mv=353.000*
• Ácido sulfúrico	Riedel-de häen	95-97%, p.a.
• Éter etílico	Merck	p.a.
• Hidróxido de sodio	Merck	p.a.
• Bromuro de potasio	Merck	p.a.
• Ácido acético	Merck	Glacial 99.8%
• Persulfato de potasio	Sigma-Aldrich	p.a.
• Acrilamida	Aldrich	97%
• Acido acrílico	Aldrich	
• N,n'-metilenbisacrilamida		
• Acetona	Merck	p.a.
• Tetraetilortosilicato	Sigma Aldrich	98%
• (3-aminopropil)trietilsilano	Sigma Aldrich	p.a.
• Cloruro de calcio	Merck	p.a.
• Acetato de calcio	Merck	p.a.
• Bicarbonato de amonio	Merck	p.a.
• Hidroximetilaminometano	Merck	>99%

\* Determinado por medidas de viscosidad en solución diluida según el método propuesto por M. Rinaudo et. al.

<sup>14</sup> tomado de la referencia 4

### 2.5.1. Purificación de quitosano<sup>15</sup>.



**Figura 15:** Purificación de Quitosano.

### 2.5.2. Solución de quitosano

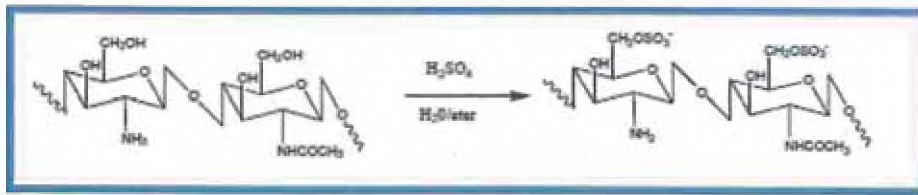
“Se disuelve 1 g de Quitosano purificado en 100 mL de ácido acético al 2 % (v/v) hasta formar una solución homogénea. Con esto se obtuvo una solución al 1 % (p/v). Las soluciones al 4 % se prepararon de la misma manera”<sup>1</sup>.

### 2.5.3. Soluciones de κ-carragenato

“Se disuelve 1 g de κ-carragenato (Car) en 100 mL de agua con agitación continua en baño a 60 °C hasta obtener una solución homogénea. Con esto se obtiene una solución al 1% (p/v). Las soluciones al 4 % se prepararan de la misma manera”<sup>1</sup>.

<sup>15</sup> Autoría propia

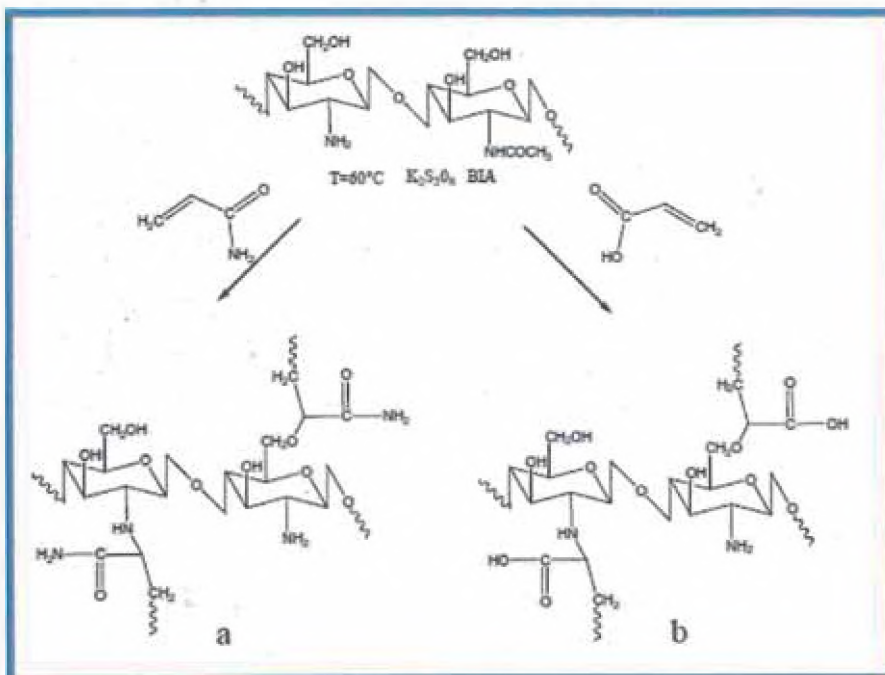




**Figura 17:** Reacción de sulfatación de quitosano.

### 2.6.1 Modificación de quitosano mediante reacciones de injerto de monómeros vinílicos.

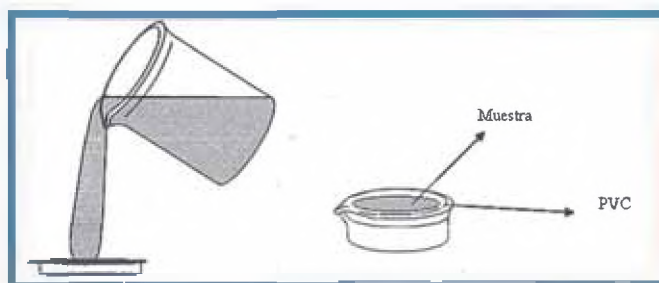
Según referencias se disolvió 1 g de Quitosano purificado en 40 mL de ácido acético al 2 % v/v en un tubo de polimerización. Paralelamente se prepara 40 mL de una solución de los monómeros, 2,4 g de acrilamida o 3,3 g de ácido acrílico, N,N-metilen-bis-acrilamida (BIA) ( 0,25 % p/p con respecto al monómero) en ácido acético al 2 % v/v que contiene como entrecruzador y persulfato de potasio como iniciador utilizado en dos concentraciones diferentes  $1 \times 10^{-2}$  y  $2 \times 10^{-2}$  molar (M). Ambas soluciones se mezclan y se polimerizan en un baño termostático a 60 °C por una hora. Posteriormente las soluciones se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se precipitaron con acetona.



**Figura 18:** Representación esquemática de la reacción de modificación de quitosano por injerto: a) quitosano injertado con poliacrilamida (Qui-g-PAAM); b) quitosano injertado con poli (ácido acrílico) (Qui-g-PAA).

## 2.6.2 Preparación de híbridos órgano-inorgánicos

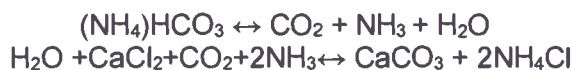
Los híbridos órgano - inorgánicos según literatura fueron obtenidas a partir de quitosano y/o sulfato de quitosano como fase orgánica y un sol precursor inorgánico, TEOS o APS, en medio ácido, con el fin de lograr la compatibilización de ambas fases. Para usar estos híbridos como agente mineralizador en el estudio de la cristalización de carbonato de calcio, fue necesario adicionar una cantidad determinada de acetato de calcio como fuente de iones  $\text{Ca}^{2+}$ . Se obtuvieron películas a partir de los híbridos órgano - inorgánicos mediante el método de vaciado gel-casting al depositar soluciones de diferentes composiciones sobre una película de polisacarido (cloruro de vinilo) (PVC) en cápsulas Petri y posterior secado.



**Figura 19:** Esquema de preparación de películas por el método de gel-casting.

## 2.7. Métodos de cristalización

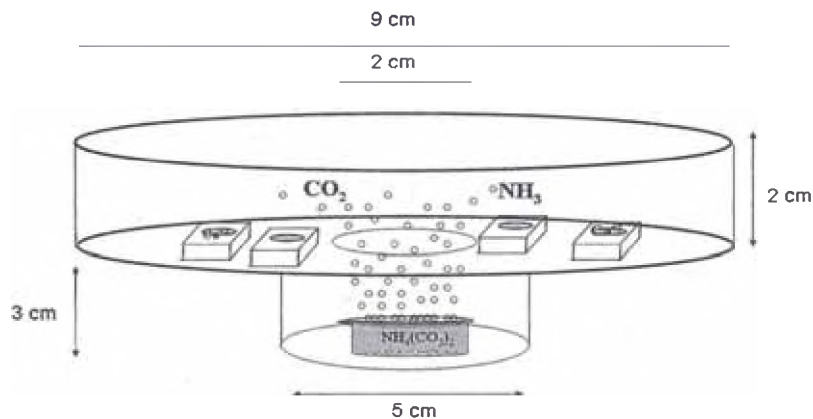
El proceso de cristalización se basa en la reacción de los iones calcio con el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) proveniente de la descomposición del bicarbonato de amonio ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), dando como resultado el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ).



**Figura 20:** Reacción de descomposición de  $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)_3$ .

### 2.7.1. Método de cristalización I

El método consiste en tomar un peso del polímero en estudio y se colocan dentro de un micro-bridge el cual contiene 35  $\mu\text{L}$  de una solución de Cloruro de Calcio 0,2 M con una solución tampón a pH 9. Luego se coloca en una cámara de cristalización, Figura 21. En la parte inferior de la cámara se coloca 3 mL de una solución de bicarbonato de amonio 0,025 M. a 25 °C por periodos de 24 y 48 horas según se requiera.



**Figura 21.** Esquema de la cámara de cristalización de carbonato de calcio usado para el Método de Cristalización I.

### 2.7.2. Método de cristalización II

Las soluciones con distintas composiciones molares del polímero en estudio con los precursores de silicio y/o homopolímeros que tienen incorporado el ión calcio en su matriz se colocan en una desecadora en un ambiente de  $\text{CO}_2$  proveniente de la descomposición de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  en estado sólido según se muestra en el esquema.

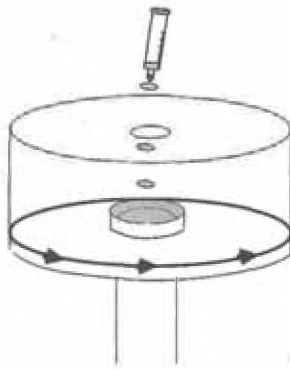


**Figura 22:** Esquema de la cámara de cristalización de carbonato de calcio usado para el Método de Cristalización II.



### 2.7.3. Método de cristalización III

Para estos resultados se utilizó el método de cristalización III, donde se emplearon 2 mL de cada una de las soluciones de biopolímeros (Qui, Alg y Carr) y se colocan en placas de petri. Estas placas se introducen en un equipo de spin-coating, Figura 23. Según referencias se adiciona gota a gota 2 mL de una solución de calcio 1 M en una solución tampón a pH 9 sobre la placa que contiene el biopolímero mientras se hacen girar a 500 revoluciones por minuto. Después las placas de petri se introducen en una desecadora con CO<sub>2</sub> por periodos de 1, 2, 4, 6, 8 24 y/o 48 horas.



**Figura 23.** Esquema equipo de spin-coating utilizado para el Método de cristalización III.

## 2.8. Discusión de resultados

### **Estudio de cristalización de CaCO<sub>3</sub> usando diferentes biopolímeros como agente mineralizador**

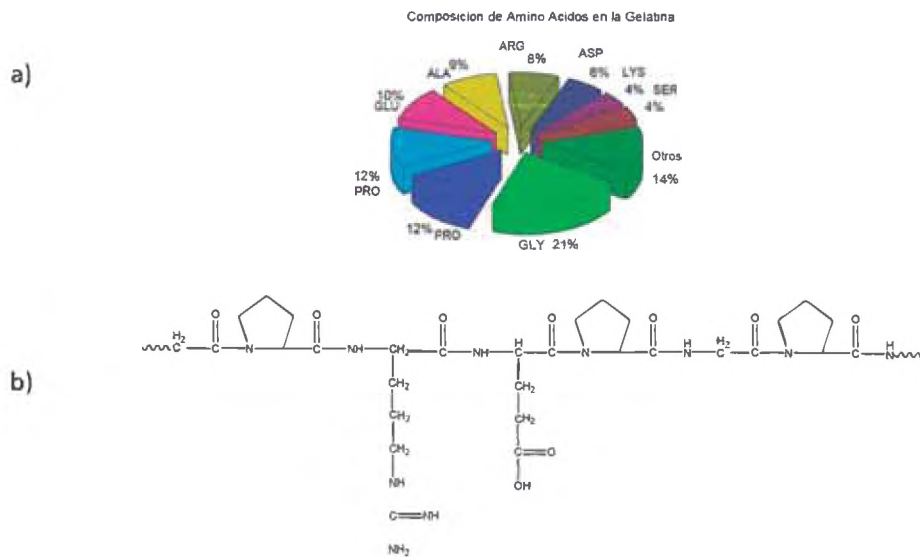
Se ha demostrado que la participación de algunos biopolímeros en los procesos de biomineralización es fundamental. Su rol en la nucleación, sobresaturación y determinación de un polimorfo específico ha sido estudiado. Esta capacidad se debe a los grupos funcionales que posee cada biopolímero.

Se revisó bibliografía de diferentes biopolímeros como agente mineralizador con el fin de estudiar sus efectos sobre la cristalización, orientación de los cristales, diferentes polimorfos y morfologías de los cristales de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>). Los biopolímeros utilizados en forma de película fueron quitosano, gelatina, alginato y k-carragenato. Además, se revisó en bibliografía matrices liofilizadas a partir de quitosano,

alginato, k-carragenato y mezclas de quitosano con alginato. También se revisó mezclas de quitosano con poliacrilamida, sulfato de quitosano, híbridos organo-inorgánico a base de quitosano y silica y quitosano injertado con poliacrilamida o poli (ácido acrílico).

### Estudio de cristalización de $\text{CaCO}_3$ usando gelatina

La Gelatina (G) está constituida por una secuencia de diferentes aminoácidos, por lo que contiene grupos funcionales aminos y carboxílos. La composición de la gelatina se presenta en la Figura 24.



**Figura 24:** a) Contenido relativo de aminoácidos en la gelatina y b) un segmento de la estructura de la gelatina.

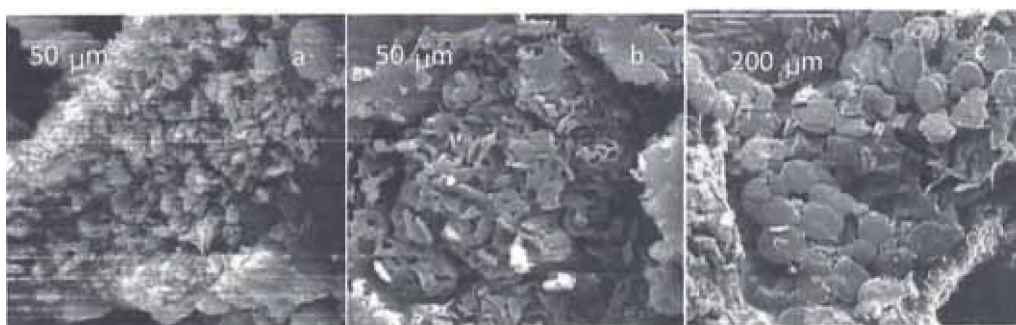
Según artículo para el estudio de la gelatina y su importancia en la biomineralización prepararon soluciones de gelatina al 1 % (G1%) y al 4 % (G4%) y se mineralizaron por Método III (Spin - Coating) por periodos de 1, 2, 4, 6, 8 y 24 horas.

El análisis de DRX y SEM muestra que para ambas concentraciones y al cabo de 1 y 2 horas de cristalización, el polimorfo formado es calcita ya que presenta la señal a  $29,5^\circ 2\theta$  característica del plano de esta fase. Además se puede observar una señal ancha en  $26^\circ 2\theta$ . La forma de este tipo de señal es indicio de un estado amorfo, el que puede ser atribuido tanto al biopolímero como o a un posible estado de transición de  $\text{CaCO}_3$ . Si bien esto último es muy difícil de pesquisar, la micrografía de los cristales formados en presencia de G4% y a 1 hora de cristalización muestra estructuras con orificios centrales,

lo cual podría deberse a carbonato de calcio amorfo. A 4 horas de cristalización la señal  $32,7^\circ 2\theta$ , señal identificada con el plano de vaterita, lo que se corrobora con lo observado en la micrografía de G1% a 4 horas en la que se observan partículas de  $\text{CaCO}_3$  de forma esférica  $< 5\mu\text{m}$  congruentes con este polimorfo.

### **Estudio de cristalización de carbonato de calcio utilizando como agente mineralizador mezclas liofilizadas de quitosano y alginato.**

Según referencias para este estudio se ha comparado mezclas de Quitosano y Alginato en las siguientes proporciones: Qui/Alg (1/1), Qui/Alg (1/2), Qui/Alg (1/3), Qui/Alg (2/1) y Qui/Alg (3/1). Se observa que la mezcla Qui/Alg (1/1) a 6 horas de cristalización las estructuras en SEM son aglomerados de cristales largos de un tamaño aproximado de  $5\mu\text{m}$ . Estos por su morfología corresponden al polimorfo aragonita, Figura 25 a. Además, se distinguen esferas formadas por cristales de calcita observadas anteriormente. A 8 horas de cristalización, las estructuras se parecen a las de 6 horas, cristales con una forma de paralelepípedo de un ancho de aproximado de  $1\mu\text{m}$  y un largo cercano a  $8\mu\text{m}$ , Figura 25 b. Estas dimensiones son cercanas a los cristales que forman el nácar pero no poseen el ordenamiento que se observa en ese material. A 24 horas, Figura 25 c, el resultado son semiesferas lisas que se ha identificado con antelación como vateritas aunque en algunas zonas se distinguen aglomerados similares a los observados a 8 horas.

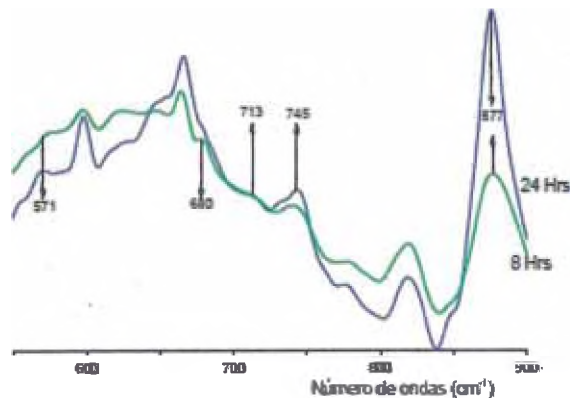


**Figura 25:** Micrografía SEM de estructuras de  $\text{CaCO}_3$  obtenidas usando como agente mineralizador la mezcla Qui/Alg (1/1) para diferentes tiempos de cristalización: a) 6 horas; b) 8 horas y c) 24 horas.

Los análisis de DRX mostraron una mala resolución pero se puede asignar a través de la morfología el tipo de polimorfo obtenido al cabo 6 horas y 24 horas de cristalización. Se encontró que es difícil asignar el polimorfo correspondiente de los cristales obtenidos a 8 horas de cristalización, (Figura 25: Un método alternativo es el análisis por FTIR). Por esta vía es posible determinar todos los polimorfos de  $\text{CaCO}_3$  tanto los anhidros como los hidratados e incluso el estado amorfo pero no es posible discernir la orientación cristalina.

En la Figura 26 se puede observar que el espectro FTIR reportado muestra una banda de absorción en  $877 \text{ cm}^{-1}$  que en conjunto con la banda que aparece en  $745 \text{ cm}^{-1}$  identifican al polimorfo vaterita obtenido para ambos tiempos de cristalización de 8 y 24 horas. La banda de absorción en  $713 \text{ cm}^{-1}$  junto con la banda de absorción en  $877 \text{ cm}^{-1}$  son características del polimorfo calcita, lo que indica que estos dos polimorfos coexisten al usar la mezcla Qui/Alg(1/1).

Además de las señales correspondientes a los polimorfos anhidros, se observan las bandas de absorción centradas en  $680 \text{ cm}^{-1}$  y  $571 \text{ cm}^{-1}$  asignada para el polimorfo hidratado  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 26:** Espectro FTIR de la mezcla Qui/Alg (1/1) usados como agente mineralizador y después de 8 y 24 horas de cristalización.

### **Mezcla Quitosano/Alginato (1/2)**

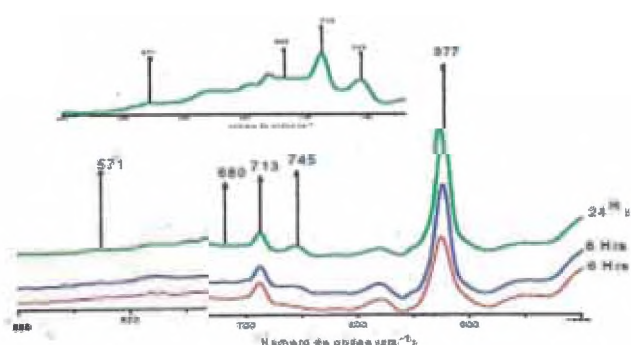
Para esta mezcla según la bibliografía se obtuvo por SEM a 6 horas de cristalización (Figura 27 a) asemejan a tabletas de forma hexagonal, aglomeradas sin un orden establecido y sin una morfología atribuible a algún polimorfo conocido, además se observan algunas calitas romboédricas.

A 8 horas (Figura 27 b) las estructuras reportadas son semiesferas lisas y otras con pequeños cristales que las rodean con una morfología no identificable. A 24 horas, Figura 27 c, las semiesferas cubren casi completamente la superficie del agente mineralizador dejando la cara plana hacia el exterior. Se observan además en un número menor algunos prismas cristalinos.



**Figura 27:** Micrografías SEM de  $\text{CaCO}_3$  obtenidas usando como agente mineralizador mezcla Qui/Alg (1/2) para diferentes tiempos de cristalización: a) 6 horas; b) 8 horas y c) 24 horas.

El análisis FTIR (Figura 28) da cuenta de que a 6 horas las estructuras hexagonales son calcitas y no se detecta algún otro polimorfo. A 8 horas y 24 horas el polimorfo predominante es vaterita, aunque también se detecta calcita en una menor proporción. Al observar en detalle las bandas de absorción entre  $500\text{ cm}^{-1}$  y  $780\text{ cm}^{-1}$ , se detecta la presencia de  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Figura 28.



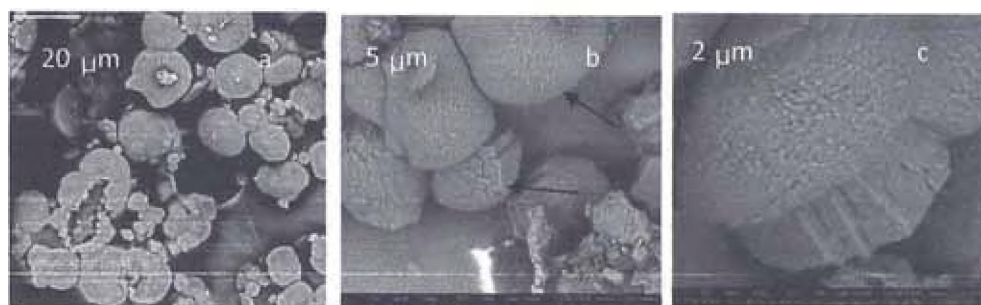
**Figura 28:** Espectro FTIR para la mezcla Qui/Alg (1/2) usado como agente mineralizador a 6, 8 y 24 horas de cristalización y una ampliación del espectro a 24 horas entre  $750\text{ cm}^{-1}$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ .



Es probable que las estructuras pequeñas correspondan a este estado hidratado de  $\text{CaCO}_3$  como un estado de transición que se estabiliza, resultado de la sobresaturación local. La mayor proporción de alginato podría contribuir a este efecto debido al mayor número de grupos carboxilos los que aumentarían la concentración de iones calcio y como consecuencia estabilizaría un estado metaestable.

### Mezcla Qui/Alg (1/3)

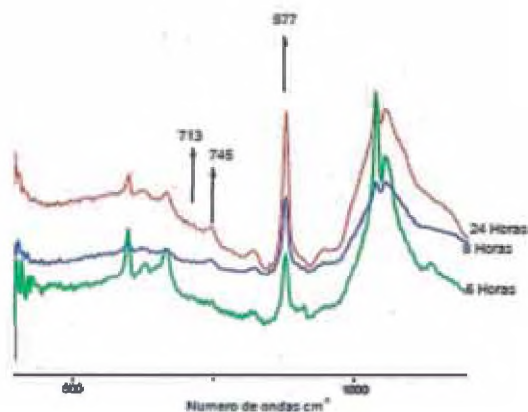
Según referencias en esta mezcla las estructuras que se observan a 6 horas, Figura 29 a, son las semiesferas anteriormente descritas e identificadas como vateritas.



**Figura 29:** Micrografía de estructura de  $\text{CaCO}_3$  obtenidas en la mezcla Qui/Alg 1/3 a distintos tiempos de exposición. a) 6 horas b) 8 horas y c) 24 horas.

A 8 horas, Figura 29 b, las estructuras son esféricas pero en algunos casos presentan caras planas que podrían asociarse a calcita. A 24 horas, Figura 29 c, las estructuras en su mayoría son esferas de vateritas pero además se detecta el crecimiento de una calcita desde una vaterita, indicio de la transición sólido-sólido. La coexistencia de dos polimorfos en una sola estructura es común en sistemas de origen biológico. La morfología de la calcita muestra características de un ordenamiento a nivel nanométrico pues está compuesta por distinto planos de un espesor en esas dimensiones.

El espectro FTIR, (Figura 30) está en concordancia con lo observado en SEM, pues para todos los tiempos de cristalización se distinguen la banda de absorción en  $877\text{ cm}^{-1}$  confirmando la presencia de  $\text{CaCO}_3$  independiente del tipo de polimorfo. La banda de absorción correspondiente a polimorfo Vaterita en  $745\text{ cm}^{-1}$  a 6 horas es muy pequeña pero a 8 horas está claramente definida confirmando definitivamente su presencia a 24 horas, donde se distingue una pequeña banda de absorción a  $713\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al polimorfo calcita.



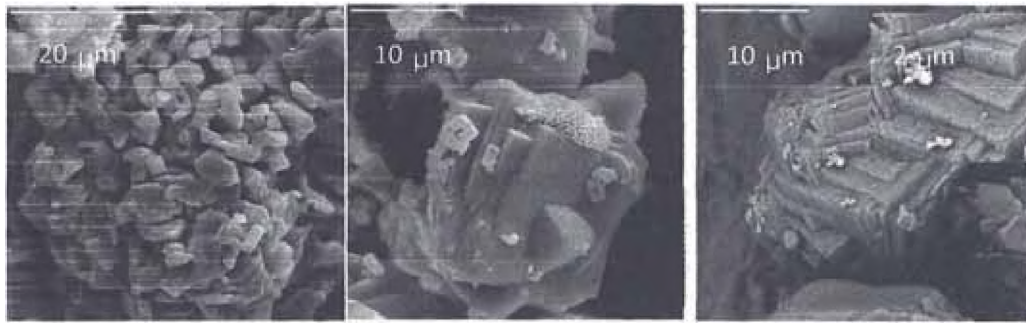
**Figura 30:** Espectro FTIR para la mezcla Qui/Alg (1/3) usado como agente mineralizador a 6, 8 y 24 horas de cristalización.

Si bien esta composición de la mezcla de quitosano y alginato puede estabilizar los polimorfos calcita y vaterita en una misma estructura y donde la presencia de calcita es minoritaria, esto tendría relación con la presencia de un mayor número de grupos carboxilos, lo que propicia la estabilización de un polimorfo metaestable.

### **Mezcla Quitosano/Alginato (2/1)**

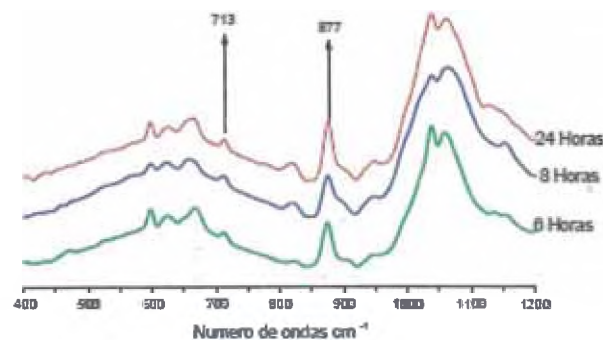
Las estructuras resultantes de carbonato de calcio al usar como agente mineralizador la mezcla Quitosano/Alginato (2/1) y para todos los tiempos de cristalización estudiados son calcitas romboédricas. A 6 horas de cristalización, Figura 31 a, los cristales tienen un tamaño aproximado de 4  $\mu\text{m}$  y en algunos casos tienen un orificio al medio, situación anteriormente observada y asignado a una transición sólido-sólido desde un estado de mayor a uno de menor densidad. Estos cristales son lisos situación distinta a la que se observa a 8 horas de cristalización, Figura 31 b, donde las estructuras romboédricas en algunas caras están redondeadas y todas las caras están formadas por planos cristalino orientados de dimensiones manométricas, semejante a lo descrito en algunas estructuras producidas por seres vivos. Este ordenamiento es responsable de su carácter rugoso. Además, dentro de uno de los planos se observa una serie de cristales de aragonita de forma de aguja que crecen desde el cristal de calcita.





**Figura 31:** Micrografías SEM de  $\text{CaCO}_3$  obtenidas usando como agente mineralizador la mezcla Qui/Alg (2/1) a diferentes tiempos de cristalización: a) 6 horas; b) 8 horas y c) 24 horas.

Los cristales obtenidos a 24 horas de cristalización, Figura 31 c, son muy parecido al los que se obtienen a 8 horas (Figura 31 b), pero en este caso, no se obtuvieron caras redondeadas pero si la misma estructura rugosa producto del tipo de crecimiento en capas nanométricas. El análisis FTIR no muestra la presencia de ningún otro tipo de polimorfo aparte de calcita aunque la imagen de SEM, Figura 31 b, muestra la presencia de aragonita, donde su concentración es muy baja para ser detectada por este método.

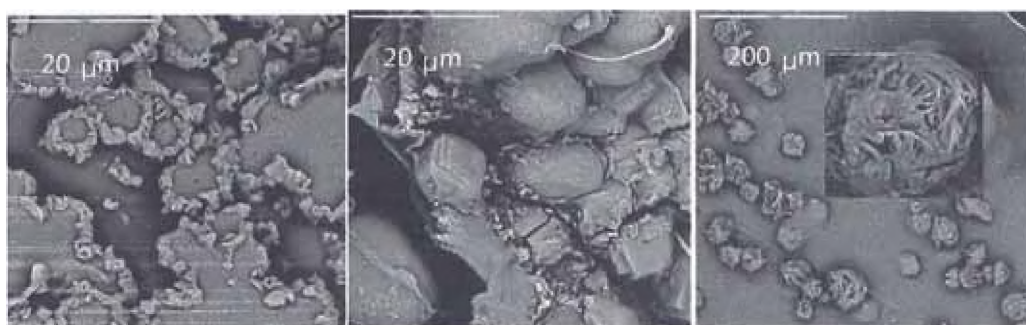


**Figura 32:** Espectro FTIR para la mezcla Qui/Alg (2/1) usado como agente mineralizador a 6, 8 y 24 horas de cristalización.

### Mezcla Quitosano/Alginato (3/1)

A 6 horas de cristalización, Figura 33 a, los aglomerados obtenidos son vateritas con estructuras semiesféricas y lisas y con un orificio en el medio. Esto indica la ocurrencia de la transición desde un estado amorfo a uno cristalino. En la circunferencia de estas esferas se distinguen aglomeraciones de cristales aciculares. Al aumentar el tiempo a 8 horas, Figura 33 b, se observan estructuras romboédricas de calcitas con una textura

granular y además las mismas semiesferas observadas a 6 horas de cristalización, pero en este caso, sin un orden predeterminado. A las 24 horas de cristalización, Figura 33 c, las estructuras obtenidas son bastante diferentes a las obtenidas a 8 horas. En ellas se observan aglomerados circulares pero que en el interior están formados por estructuras aciculares y aglomeradas de un espesor menor que 100 nm.



**Figura 33:** Micrografías SEM de  $\text{CaCO}_3$  obtenidas usando como agente mineralizador la mezcla Qui/Alg (3/1) a diferentes tiempos de cristalización: a) 6 horas; b) 8 horas y c) 24 horas.

El análisis FTIR, muestra que a 6 horas de cristalización es posible detectar las bandas de absorción a  $877\text{ cm}^{-1}$  y  $745\text{ cm}^{-1}$  características del polimorfo vaterita y a  $713\text{ cm}^{-1}$  y  $858\text{ cm}^{-1}$  características del polimorfo aragonita. Esta última banda de absorción aparece como un hombro pues se encuentra fuertemente apantallada por la banda de  $877\text{ cm}^{-1}$ . Además aparecen las bandas de absorción a  $680\text{ cm}^{-1}$ ,  $614\text{ cm}^{-1}$  y  $572\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Estos resultados hacen suponer que las estructuras que rodean a las vateritas semiesféricas están compuestas por esta última fase de  $\text{CaCO}_3$ . Los resultados para 8 horas muestran que no se observan bandas de absorción de vaterita a  $745\text{ cm}^{-1}$  pero si aparece claramente la banda de absorción a calcita a  $713\text{ cm}^{-1}$ , después de 24 horas de cristalización las bandas de absorción  $1034\text{ cm}^{-1}$  y  $1083\text{ cm}^{-1}$  se resuelven mejor ambas señales son atribuidas a aragonita, de esta forma se confirma que los aglomerados aciculares observados en la figura 33c está conformado por este polimorfo. Las siguientes tablas muestran un resumen de algunos procesos de cristalización con los demás biopolímeros mencionados.

**Tabla 2.** Resumen de la cristalización de CaCO<sub>3</sub> en presencia de la Gelatina como agente mineralizador y utilizando el método de *spin-coating*. (C=calcita, V=vaterita)<sup>17</sup>.

Concentración de la Solución de Gelatina P/V (%)	Tiempo de Cristalización (Horas)	Morfología y polimorfos	Conclusiones
1	6	Esferas lisas V	Se estabiliza V en función del tiempo
1	8	Esferas lisas V	
4	6	Aglomerados esféricos con superficie de C	Inicialmente C con el tiempo se estabiliza V
4	8	Aglomerados esféricos con superficies de estructuras romboédricas C y V lisas	Reorientación de C aglomerados de V a nivel micrométrico
4	24	Aglomerados laminares de C tipo nácar	

**Tabla 3.** Resumen de la cristalización de CaCO<sub>3</sub> en presencia de  $\kappa$ -Carragenato como agente mineralizador y utilizando el método de *spin-coating*. (C=calcita, V=vaterita)<sup>18</sup>.

Concentración de la Solución de $\kappa$ -Carragenato P/V (%)	Tiempo de Cristalización (Horas)	Morfología y polimorfos	Conclusiones
1	6	Aglomeraciones esféricas de V de 5 $\mu$ m con superficie de C	Predomina V pero se observa también C
1	24	Estructuras esféricas de V de 20 $\mu$ m con superficie de C	
4	4	Cristales vermiforme de V (300 nm – 2 $\mu$ m)	Supersaturación superficial de Ca <sup>+2</sup> lleva a la formación de V
4	6	Aglomerados de V tipo rompecabezas V	
4	8	Aglomerados Columnares	

<sup>17</sup> Tomada de la referencia bibliográfica 3

<sup>18</sup> Tomada de la referencia bibliográfica 3

**Tabla 4.** Resumen de la cristalización de CaCO<sub>3</sub> en presencia de alginato como agente mineralizador y utilizando el método de *spin-coating*. (C=calcita, V=vaterita)<sup>19</sup>.

Concentración de la Solución de Alginato P/V (%)	Tiempo de Cristalización (Horas)	Morfología y polimorfos	Conclusiones
1	4	Esferas lisas de V de 5 µm y algunas con forma de flor	Mayor tiempo de cristalización incrementa la estabilización de V por sobre C
1	6	Estructura tipo esponja de V	
4	1	Semiesferas lisas de V con un orificio al medio rodeada de cristales de C romboédricos	Estructuras muestran vestigios de transición desde CaCO <sub>3</sub> amorfo a V y finalmente a C
4	4	Semiesferas compuestas de columnas de V de 1-2 µm. Estructuras esféricas con superficie de C de < 150 nm	
4	6	Estructuras semiesféricas con cristales de C en la superficie < nm 150	
4	24	Estructuras semiesféricas de V con fracturas en su interior y cristales de calcita < 150 nm en su superficie	

<sup>19</sup> Tomada de la referencia bibliográfica 3

**Tabla 5.** Resumen de la cristalización de CaCO<sub>3</sub> en presencia de quitosano como agente mineralizador y utilizando el método de *spin-coating*. (C=calcita, V=vaterita)<sup>20</sup>.

Concentración de la Solución de Quitosano P/V (%)	Tiempo de Cristalización (Horas)	Morfología y polimorfos	Conclusiones
1	4	Semiesferas planas de V y aglomerados romboédricos de C	Crecimiento preferencial de C debido a la tendencia de Qui a un arreglo en capas
1	8	Aglomerados helicoidales de C con forma de flor de 5 μm	
1	24	Aglomerados esféricos con superficies de estructuras romboédricas de C y otras lisas de V	
4	24	Aglomerados esféricos con superficies de estructuras romboédricas de C y otras lisas de V	La alta viscosidad de la solución impide un flujo de CO <sub>2</sub> al interior de la solución restringiendo un evolución de los cristales

<sup>20</sup> Tomada de la referencia bibliográfica 3

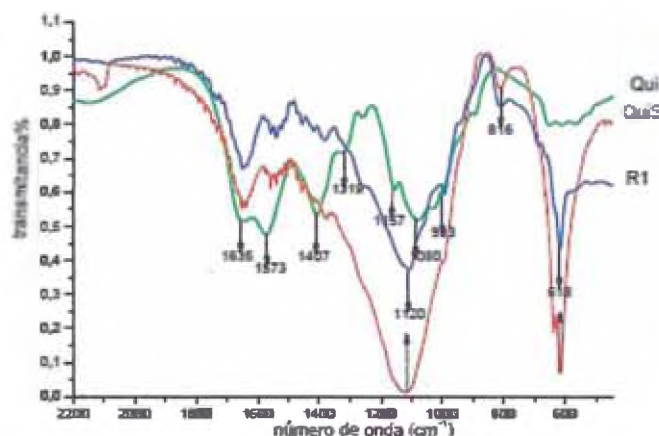
**Tabla 6.** Resumen de las morfologías y polimorfos obtenidos utilizando como agente mineralizador mezclas de quitosano y alginato liofilizados<sup>21</sup>.

Composición de mezcla de Qui/Alg usado como agente mineralizador	Tiempo de Cristalización (Horas)	Morfología	Polimorfos
1/1	6	Acicular	A
1/1	8	Placas	C, V y $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1/1	24	Semiesferas	V
1/2	6	Placas	C
1/2	8	Esferas	C y V
1/2	24	Semiesferas y romboedros	C, V y $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1/3	6	Semiesferas	V
1/3	8	Semiesferas, esferas romboedros texturado	V y C
1/3	24	Semiesferas, esferas romboedros texturado	V y C
2/1	6	Romboedros con un orificio	C
2/1	8	Romboedros con vértices curvos texturados	C
2/1	24	Romboedro texturados	C
3/1	6	Semiesferas con un orificio al medio y rodeada de laminas	V, A y $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3/1	8	Romboedros texturados, laminas y esferas	C y V
3/1	24	Estructuras aciculares esféricas	C, A

<sup>21</sup> Tomada de la referencia bibliográfica 3

## Cristalización de carbonato de calcio utilizando como agente mineralizador sulfato de quitosano

La **síntesis** del sulfato de quitosano (QuiS) se realizó por reacción con ácido sulfúrico. El proceso dio como resultado dos productos, uno soluble en agua (QuiS) y otro que precipito en la membrana de diálisis (R1) los que se estudiaron según bibliografía.



**Figura 34:** Espectro FTIR de Qui, sulfato de quitosano (QuiS) y otro producto obtenido (R1) en la síntesis de sulfato de quitosano en pastillas de KBr.

En la Figura 34, se comparan los espectros de los productos obtenidos en la reacción de sulfatación de Qui entre 2200 y 450  $\text{cm}^{-1}$ . Para el espectro FTIR de Quitosano se distinguen las bandas características en 1635  $\text{cm}^{-1}$  de la amida I, 1573  $\text{cm}^{-1}$  amida II  $\delta(\text{NH}_2)$ , 1407  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_3)$ , 1319  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{CH})$ , 1157  $\text{cm}^{-1}$  v asimétrico del enlace (C–O–C) y en 1080  $\text{cm}^{-1}$  v simétrico del enlace (C–O–C) del anillo de la piranosa.

Para R1 y QuiS las bandas de absorción en 1573  $\text{cm}^{-1}$  no se observa y la de 1319  $\text{cm}^{-1}$ , 1157  $\text{cm}^{-1}$  y 1080  $\text{cm}^{-1}$  son apantalladas por la fuerte absorción en 1120  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última se debe al stretching del grupo C–O–S. Además, la aparición de nuevas bandas de absorción en 816  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la sustitución en el carbono 6 y en 618  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al bending de grupo sulfato confirman que la reacción de sulfatación ha ocurrido efectivamente.

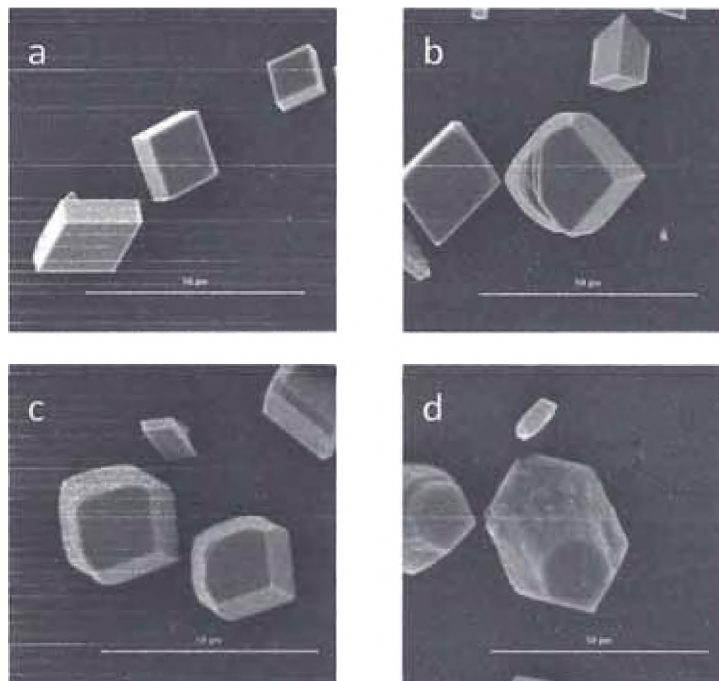
Al compara los espectros de QuiS y R1, se observa que las intensidades de las bandas de absorción en 1120  $\text{cm}^{-1}$ , 816  $\text{cm}^{-1}$  y 618  $\text{cm}^{-1}$  son menores para R1 que para QuiS, indicando que el grado de sulfatación que posee R1 es menor que el producto principal



(QuiS). Este hecho es congruente con la diferencia de solubilidad de los productos obtenidos en la reacción de sulfatación de quitosano, donde a mayor grado de sulfatación la solubilidad es mayor. El producto R1 es poco soluble en agua y corresponde a quitosano de menor grado de sulfatación, lo que está de acuerdo con que a una menor sulfatación el biopolímero sea menos soluble y por eso R1 precipite sobre la membrana de diálisis.

### Estudio de cristalización de $\text{CaCO}_3$ usando R1 y/o QuiS como agente mineralizador

Ambos productos R1 y QuiS se reportaron como agente mineralizador para la biomineralización de carbonato de calcio por un periodo de 24 horas y empleando el método I de cristalización. Los cristales obtenidos se presentan en la Figura 35.

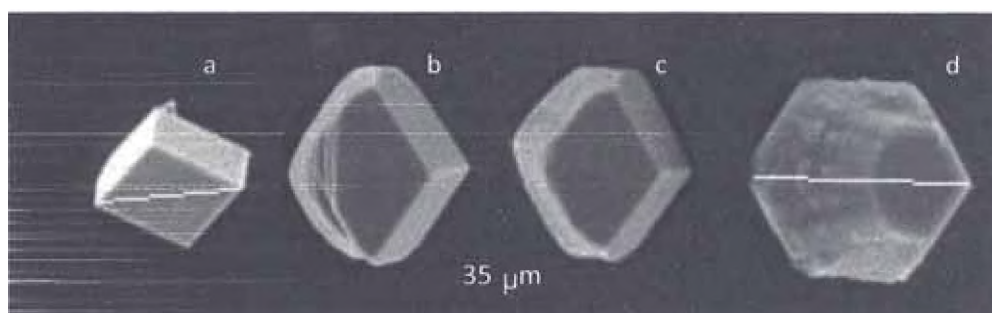


**Figura 35:** Cristales de carbonato de calcio obtenidos a 24 horas de cristalización y usando R1 o QuiS como agente mineralizador: a) Blanco; b) R1 en presencia de agua; c) R1 y d) QuiS.

Los cristales obtenidos en presencia de R1 y QuiS poseen estructuras romboédricas lo que estaría acorde con el polimorfo de calcita (Figura 35. a). Sin embargo, todos muestran modificaciones en una de las caras de los cristales (Figuras 35 b) y c). Si bien esta modificación no se incrementa al usar el producto R1 en ausencia de agua, se observa

una mayor cantidad de cristales modificados. El efecto de QuiS sobre la morfología de los cristales de carbonato de calcio es mucho más notorio en comparación con R1 (Figura 35 d). Este efecto se ve reflejado en un aumento en la longitud de la diagonal de los cristales (Figura 36). La diagonal para el blanco mide aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  al igual que los cristales obtenidos en presencia de R1, pero en el caso de QuiS es de 35  $\mu\text{m}$ . El aumento de la longitud de la diagonal está asociado al crecimiento de los planos cristalinos.

El mayor efecto generado por QuiS está directamente asociado al mayor número de grupos sulfatos que posee en comparación con R1. Modificaciones similares ha sido reportado al usar como agente mineralizador un aminoácido que posee grupos carboxilos.



**Figura 36:** Diferencia de la longitud diagonal de los cristales de carbonato de calcio obtenidos a 24 horas de cristalización en presencia de R1 y QuiS como agente mineralizador: a) Blanco b); R1 en presencia de agua: c) R1 y d) QuiS.

### **Modificación de quitosano mediante injerto y su uso como agente mineralizador**

Para el estudio de cristalización de carbonato de calcio; el rol de los grupos funcionales, existentes en las macromoléculas, que son susceptibles a ser cargados, es fundamental en los procesos de biomineralización. Este aspecto ha sido discutido anteriormente.

#### Injerto de acrilamida o ácido acrílico en quitosano

El quitosano puede ser modificado mediante reacciones de injerto de un monómero vinílico que contiene determinados grupos funcionales. El objetivo de esta modificación es introducir nuevos grupos funcionales en las cadenas de este biopolímero y al mismo tiempo incrementar el número y tipo de grupos funcionales, lo que podrían afectar el proceso de cristalización de carbonato de calcio.

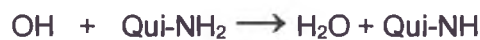
Para la síntesis de quitosano modificado por injerto se utilizaron dos monómeros distintos: ácido acrílico y acrilamida a dos concentraciones diferentes de persulfato de potasio (KPS) como iniciador de la reacción de polimerización. El persulfato es utilizado frecuentemente como iniciador redox para los procesos de polimerización en soluciones acuosas. El proceso de formación del radical está compuesto por una serie de etapas iniciadas por la descomposición térmica.



El ión radical sulfato en combinación con el agua produce el radical hidroxilo el que recombinándose produce agua.



La formación y participación de los radicales  $\cdot\text{OH}$  en reacciones de injerto de monómeros vinílicos iniciados por KPS en celulosa ha sido reportado por un gran número de investigadores. El posible mecanismo de la formación de sitios radicalarios sobre quitosano puede ser postulado por analogía con la celulosa y considerando que el quitosano puede actuar como un agente reductor débil, las principales reacciones que conducen al injerto de un monómero vinílico sobre este biopolímero, son:



Donde: Qui-NH representa al biopolímero de Quitosano, Qui $\cdot$  representa el radical del Quitosano, M es un monómero vinílico y P $\cdot$  el radical del homopolímero de M. Las reacciones que ponen término al crecimiento de las cadenas injertadas y de homopolimerización son las siguientes:

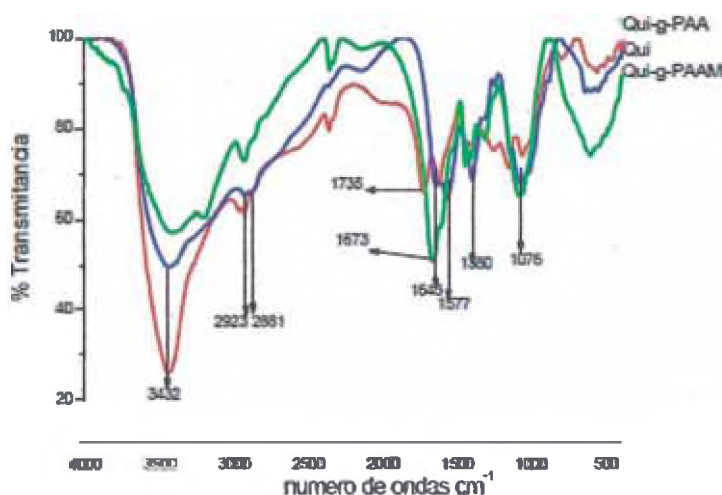


### Evidencia de injerto mediante análisis FTIR

Si bien el aumento del peso molecular del quitosano después de la reacción de injerto con respecto al peso inicial del quitosano usado como sustrato para injertar es indicio de que la reacción ha ocurrido, la existencia del injerto puede ser confirmada por análisis FTIR en base a la presencia de absorciones de grupos funcionales específicos provenientes de los grupos o cadenas injertadas.

En el espectro FTIR de Quitosano (Figura 37), se distinguen las bandas de absorción características a  $3432\text{ cm}^{-1}$  (O-H stretching apantallando al N-H),  $2923\text{ cm}^{-1}$  y  $2881\text{ cm}^{-1}$  (C-H stretching),  $1645\text{ cm}^{-1}$  (amida I, C-O stretching del grupo acetilo),  $1577\text{ cm}^{-1}$  (amida II, N-H stretching),  $1380\text{ cm}^{-1}$  (bending asimétrico del C-H del grupo  $\text{CH}_2$ ) y  $1076\text{ cm}^{-1}$  (stretching del puente de oxígeno del enlace glucosamina).

En el espectro de quitosano injertado con acrilamida (Figura 37), además de las bandas de absorción características del quitosano, aparece una nueva banda de absorción en  $1673\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo carbonilo de la poliacrilamida, lo que confirma la existencia de cadenas de poliacrilamida injertadas en quitosano. Esta misma banda de absorción aparece en  $1670\text{ cm}^{-1}$  para el homopolímero de acrilamida. Por otro lado, las bandas de absorción en  $1577\text{ cm}^{-1}$  y  $1645\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a amida I y II del quitosano son apantalladas por la fuerte absorción del grupo carbonilo de la PAAM.



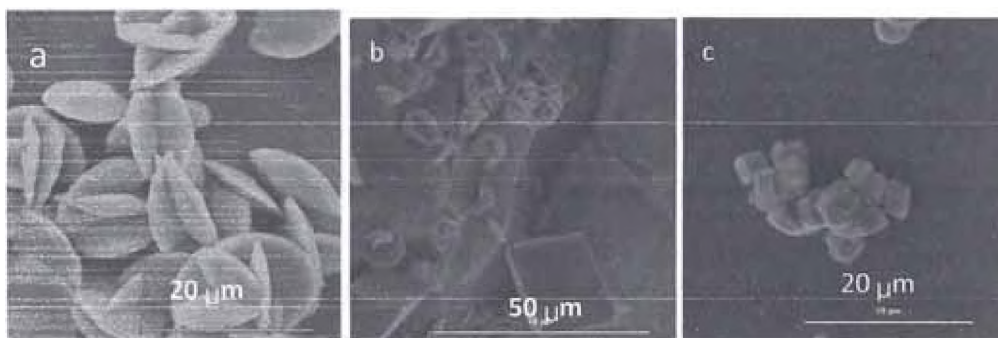
**Figura 37:** FTIR de Qui, Qui-g-PAA y Qui-g-PAAM en pastillas de KBr.

Para el quitosano injertado con poli (ácido acrílico) (PAA), la banda de absorción del grupo carbonilo del PAA aparece en  $1735\text{ cm}^{-1}$ . La aparición de esta nueva banda de absorción en el espectro de quitosano modificado con el ácido acrílico junto con el corrimiento de la banda de absorción en  $1380\text{ cm}^{-1}$  (amida II) confirma el injerto de este monómero.

## Estudio de cristalización de carbonato de calcio usando como agente

### Mineralizador quitosanos modificados por injerto

Los quitosanos modificados por injerto fueron empleados como agente mineralizador para el estudio de cristalización de carbonato de calcio utilizando el método I por periodos de 24 y 48 horas. Además, se utilizó el quitosano sin modificar como experimento de control. Los cristales obtenidos fueron observados por SEM (Figura 38).



**Figura 38:** Micrografías SEM de cristales de carbonato de calcio obtenidos usando: a) quitosano de alto peso molecular y 24 horas de cristalización; b) quitosano de alto peso molecular y 48 horas de cristalización y c) quitosano de bajo peso molecular y 24 horas de cristalización.

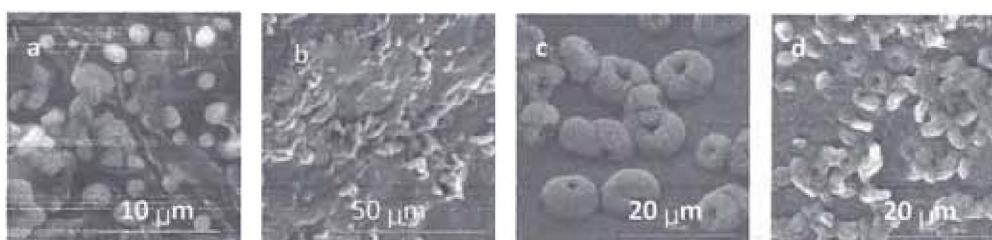
Los cristales de  $\text{CaCO}_3$  en presencia de quitosano de alto peso molecular, (QAPM), muestran una morfología similar a tabletas (Figura 38 a) esta estructura se ha caracterizado como vaterita. Además es posible observar a 48 horas no sólo vaterita sino que también calcitas romboédricas (Figura 38 b). Al usar Qui de bajo peso molecular (QBPM), no se observa vateritas, sólo calcitas aisladas. Esto hace suponer que la capacidad de mantener una alta sobresaturación disminuye con la disminución del peso molecular, lo que evitaría la estabilización de un polimorfo metaestable como la vaterita.



### **Cristalización de carbonato de calcio sobre quitosano injertado c.**

Cristalización de carbonato de calcio sobre quitosano injertado con poliamina (ácido acrílico) (Qui-g-PAA). Los cristales obtenidos en presencia de Qui-g-PAA demuestran la influencia de los grupos funcionales carboxilos sobre la cristalización. El resultado obtenido al usar QuiAPM son estructuras muy pequeñas sin una forma definida (Figura 39 a). Este efecto se incrementa al aumentar la concentración inicial del iniciador en la reacción de injerto (Figura 39 b).

El uso de un agente mineralizador obtenido mediante la modificación de un Quitosano de bajo peso molecular (QuiBPM) genera estructuras de  $\text{CaCO}_3$  con una morfología tipo toroide (Figura 39 c), las que decrecen en tamaño (Figura 39 d) al usar un agente mineralizador obtenido mediante la modificación de quitosano por injerto donde se utilizó la mayor concentración de iniciador.



**Figura 39:** Micrografías SEM de cristales de carbonato de calcio obtenidos usando como agente mineralizador: a) QuiAPM-g-PAA usando  $1 \times 10^{-2}$  M de iniciador y 24 horas de cristalización; b) QuiAPM-g-PAA usando  $2 \times 10^{-2}$  M de iniciador y 24 horas de cristalización; c) QuiBPM-g-PAA usando  $1 \times 10^{-2}$  M de iniciador y 24 horas de cristalización; d) QuiBPM-g-PAA usando  $2 \times 10^{-2}$  M de iniciador y 24 horas de cristalización.

El orificio observado en las estructuras de las Figura 39 c y d puede ser producto del proceso de transición sólido-sólido desde un fase de mayor densidad a una de menor. Si bien el análisis de DRX no muestra ninguna señal definida, esto podría sugerir que esta estructura es un tipo de aglomerado amorfo, situación difícil de comprobar debido a la baja concentración y pequeño tamaño de estos aglomerados de carbonato de calcio.

## CAPITULO III: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS A BASE DE QUITOSANO-SiO<sub>2</sub>

### 3.1 Metodología

Esta sección se revisó tres partes: 1). Desarrollo experimental para la obtención del monolito de SiO<sub>2</sub>, 2). Adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones de QT en solución HAC, temperatura y tiempo de inmersión. 3). Técnicas de medición y caracterización.

#### 3.1.1 Reactivos y solventes

Se presentan algunas características físicas y químicas de los reactivos y solventes utilizados para llevar a cabo la obtención del material híbrido QT-SiO<sub>2</sub>. Los reactivos y solventes utilizados se detallan a continuación.

En la Tabla 7 se muestran las propiedades físicas de los reactivos y solventes utilizados para la obtención del polímero híbrido; donde PM = peso molecular, b.p. = temperatura de ebullición, m.p. = temperatura de fusión, d=densidad.

Tabla7. Propiedades físicas de los reactivos<sup>22</sup>.

Reactivo	Fórmula	PM (gr/mol)	b.p, °C	m.p °C	d g/cm <sup>3</sup>	Pureza (%)
TEOS	Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	208.33	168	-85.5	0.9330	98
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	63.01	121	-42	3.3820	65.8
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.06	78	-78.25	0.7890	99.9
Agua	H <sub>2</sub> O	18	100	0	1.0	
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	60.053	117.9	16.6	1.049	
Quitosano	QT	300000				87

<sup>22</sup> Tomada de la referencia 21

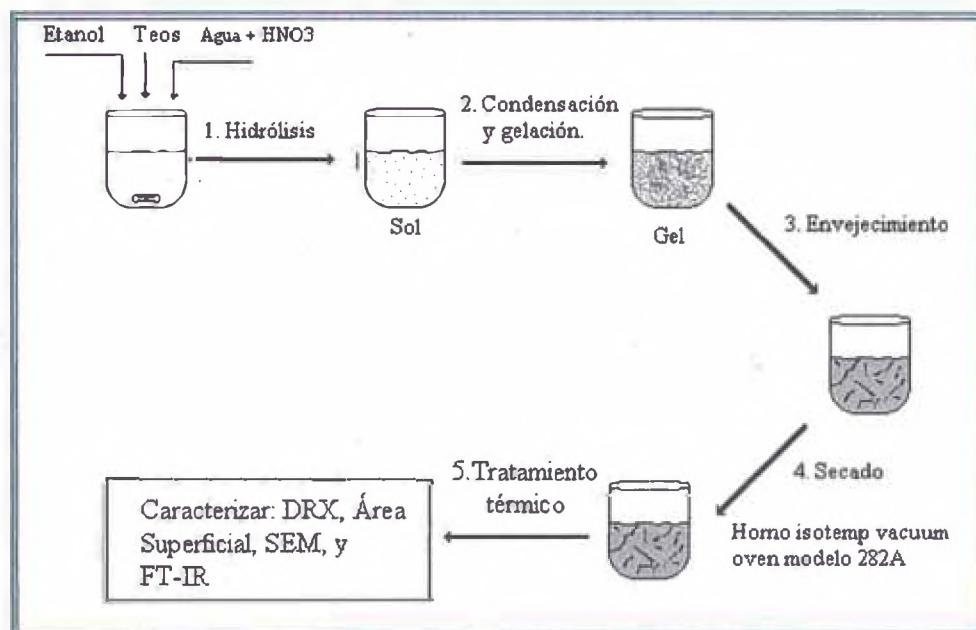


### 3.1.2 Obtención del material de SiO<sub>2</sub>

En esta etapa se describe el procedimiento para obtener el SiO<sub>2</sub> en forma de monolitos empleando el proceso Sol-Gel, el cual consta de los siguientes pasos:

- 1) Hidrólisis de TEOS.
- 2) Condensación y gelación.
- 3) Envejecimiento.
- 4) Secado.
- 5) Tratamiento térmico.

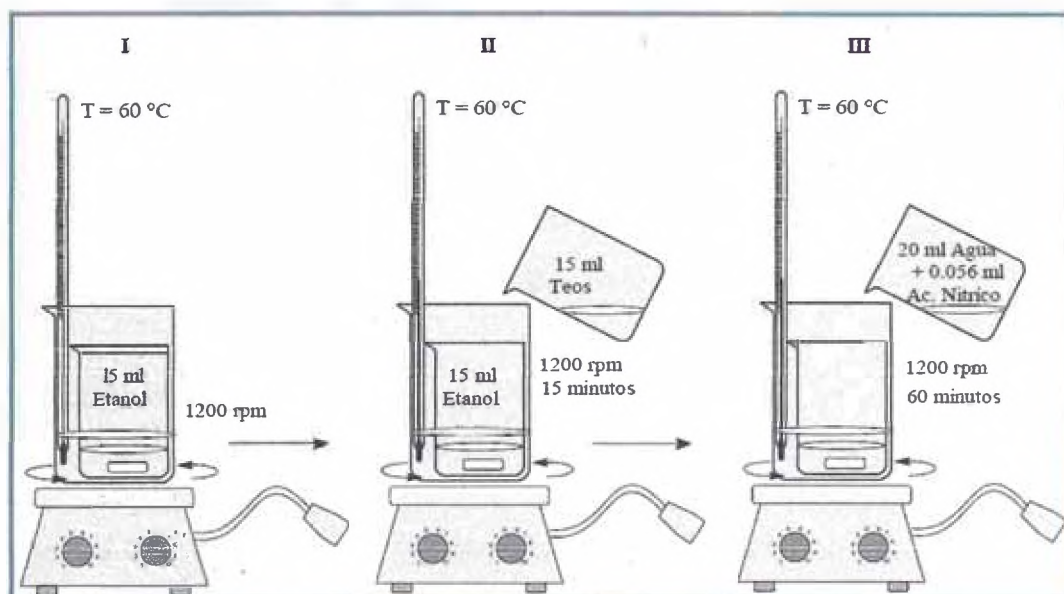
La Figura 40 muestra el procedimiento empleado para la obtención del monolito de SiO<sub>2</sub> utilizando el proceso Sol-Gel.



**Figura 40.** Obtención del monolito de SiO<sub>2</sub> mediante el proceso Sol-Gel.

### 3.1.2.1 Hidrólisis del TEOS

La primera etapa de síntesis para la obtención del monolito de SiO<sub>2</sub> consiste en la hidrólisis de TEOS tal como se muestra en la Figura 41 y de acuerdo al siguiente procedimiento tomado de la referencia<sup>23</sup>.



**Figura 41.** Sistema de reacción implementado en la primera etapa de síntesis.

La reacción de hidrólisis bajo condiciones ácidas, ocurre cuando el TEOS y el agua se mezclan en un solvente mutuo generalmente alcohol etílico, para dar como producto un hidroximetil tal como se muestra en la siguiente ecuación.



Trascurrido el tiempo de 60 minutos, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente (aproximadamente 18 °C)

<sup>23</sup> Klein 1985

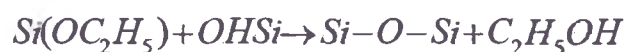
En la Figura 42 se observan las muestras a condiciones ambiente para la eliminación del solvente y otros líquidos que son producidos en la reacción de hidrólisis.



**Figura 42.** Muestras de  $\text{SiO}_2$  en proceso de gelación.

### 3.1.2.2 Condensación y gelación

En este punto se termina la reacción de condensación. El tiempo transcurrido hasta alcanzar la gelación fue de aproximadamente 12 días. La reacción de condensación permite la formación de una red polimérica tridimensional de un metal u óxido de silicón, obteniendo como subproductos moléculas de agua y alcohol, como se muestra en las Ecuaciones siguientes:



Las reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de agregados (clusters), que se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel existen muchos clusters en el sol que se unen entre sí para formar una red sólida, responsable de la elasticidad, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad. Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente y así se forma una red que puede ser controlada por la compleja interacción de las reacciones de hidrólisis y condensación.

### 3.1.2.3 Envejecimiento

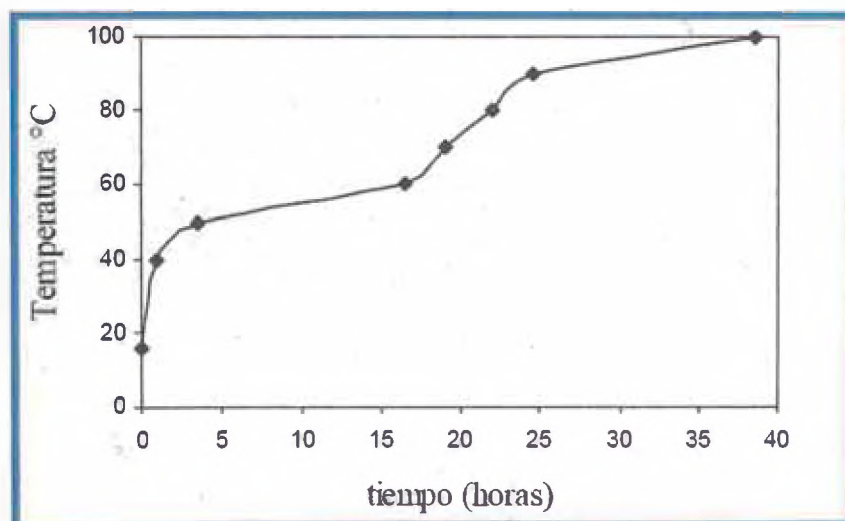
Esta etapa consiste en la incorporación de los posibles monómeros presentes en la fase líquida de la gran estructura del polímero, puesto que después de la gelación, el sistema continúa reaccionando, produciendo cambios químicos y estructurales. Los cambios químicos que se pueden producir son:

- 1) Polimerización
- 2) Sinéresis
- 3) Crecimiento
- 4) Cambios de fases

### 3.1.2.4 Secado

El objetivo del secado es eliminar en la mayor cantidad posible la fase líquida que se encuentre presente entre la estructura de la fase sólida. Con la finalidad de evitar la fractura o rompimiento de los monolitos formados durante el envejecimiento.

El perfil de temperatura utilizado por (Gómez y Col. 2005) para el secado de monolitos, La Figura 43 muestra el perfil de temperatura que se utilizó para el secado de los monolitos.



**Figura 43.** Perfil de temperatura para el secado de monolitos de  $\text{SiO}_2$ .

### 3.1.2.5 Tratamiento térmico

Con el fin de proporcionar estabilidad térmica, eliminar humedad y no afectar la presencia de algunos grupos OH en el monolito de SiO<sub>2</sub> los cuales posteriormente permitirán una mejor interacción con el quitosano, se dio tratamiento térmico a 500°C por 6 horas con velocidad de calentamiento de 5.5 °C/min en atmósfera de aire estático.

### 3.2 Preparación de sustratos

Para realizar las pruebas de adsorción de la solución QT-HAC sobre los monolitos, se prepararon soluciones acuosas con ácido acético a concentración de 0.2 molar, en la que se disolvieron 0,25, 0,5, 0,75 y 1 gramo de quitosano.



**Figura 44.** a) Quitosano en estado sólido b).- Solución de QT-HAC.

### 3.3 Adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO<sub>2</sub>

Este el procedimiento descrito en la literatura para la adsorción de la solución QT-HAC sobre el monolito de SiO<sub>2</sub> se considera los factores con sus respectivos niveles:

- a) Concentración de Quitosano en solución HAC: 0; 0,25; 0,5; 0,75 y 1 gramo.
- b) Tiempo de inmersión del monolito de SiO<sub>2</sub> en solución QT-HAC: 15, 30, 60, 90 y 120 minutos.
- c) Temperatura de 25, 50, 70 °C.

### Adsorción de la solución QT-HAC a 25 °C

Se preparo según referencias 5 muestras las cuales fueron estudiadas en los diferentes tiempos de inmersión y expuestas a 25°C, Luego se adiciona un monolito (previamente pesado con un peso P1), se resume en la siguiente tabla.

**Tabla 8.** Temperatura, concentración de QT, tiempo de inmersión y nombre de la muestra<sup>24</sup>.

mL solución QT-HAC	T°C	Concentración de QT en HAC	Tiempo de inmersión (min)					Nombre de la Muestra
			15	30	60	90	120	
10	25	0 QT	15	30	60	90	120	25/0/15
		0.25 QT	15	30	60	90	120	25/0.25/15
		0.5 QT	15	30	60	90	120	25/0.5/15
		0.75 QT	15	30	60	90	120	25/0.75/15
		1 QT	15	30	60	90	120	25/1/15

La nomenclatura de las muestras indica lo siguiente: el primer número la temperatura en grados centígrados, el segundo indica la concentración de QT en solución HAC y el tercer número indica el tiempo de inmersión en minutos.

c).- Una vez transcurrido el tiempo de inmersión de cada monolito, estos fueron pesados inmediatamente después de removerlos de la solución. Después se colocan en una caja petry para su secado a 80 °C por 24 horas en un horno isotemp vacuum oven modelo

<sup>24</sup> Tomada de la referencia 13

282. Finalmente, las muestras se pesan (peso P2) y se colocan en un desecador a 37 °C para luego caracterizarlas. De las muestras obtenidas a 25 °C, se seleccionan las que presentan mejores resultados de adsorción de QT-HAC y tiempos de inmersión con la finalidad de evaluar el efecto de la temperatura a 50 y 70 °C. Siguiendo el mismo procedimiento empleado para las muestras adsorbidas a 25 °C. Las muestras fueron etiquetadas de acuerdo a la Tabla.

**Tabla 9.** Temperatura, concentración de QT, tiempo de inmersión y nombre de la muestra<sup>25</sup>.

mL solución QT-HAC	T°C	Concentración de QT en HAC	Tiempo de inmersión (min)		Nombre de la Muestra
10	50	0 QT	90	120	50/0/90
		0.25 QT	90	120	50/0.25/90
		0.5 QT	90	120	50/0.5/90
		0.75 QT	90	90	50/0.75/90
		1 QT	90	120	50/1/90
	70	0 QT	90	120	70/0/90
		0.25 QT	90	120	70/0.25/90
		0.5 QT	90	120	70/0.5/90
		0.75 QT	90	90	70/0.75/90
		1 QT	90	120	70/1/90

### 3.4 Técnicas de medición

Las técnicas de medición utilizadas fueron: pH, densidad y viscosidad de las soluciones QT-HAC y cálculo del porcentaje de adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO<sub>2</sub>.

<sup>25</sup> Tomada de la referencia 13



#### 3.4.1 pH de las soluciones QT-HAC

La medición del pH fue llevada a cabo con el propósito de medir la concentración de los iones de hidrógeno dentro de la solución, dado que el valor de estos iones es una indicación del avance de la reacción. Para la medición del pH según referencia utilizaron un multiparamétrico marca Hanna Instruments modelo HI991300.

#### 3.4.2 Densidad y Viscosidad de las soluciones QT-HAC

La medición de densidad y viscosidad se realiza a 25, 50 y 70 °C, según referencia se utilizó un equipo stabinger viscometer SVM 3000.

#### 3.4.3 Cálculo del porcentaje de adsorción de la solución QT-HAC

El porcentaje de adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO<sub>2</sub>, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ adsorción de QT - HAC} = \frac{P_2 - P_1}{P_2} (100)$$

Dónde: P1= peso seco del monolito.

P2= peso del monolito después de secado.

#### 3.4.4 Técnicas analíticas de caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas fueron: Difracción de rayos X, Medición del Área Superficial, Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopia Infrarroja, y Análisis Termogravimétrico.

##### 3.4.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Con el fin de conocer el arreglo estructural de los monolitos obtenidos se usa difracción de rayos X, el cual se obtiene en un difractómetro marca RigakuD/max-2100 a 30 Kv de voltaje y 16 mA de corriente eléctrica. Las muestras se analizan en la región 2 $\theta$ .

#### 3.4.4.2 Medición del Área Superficial (BET)

El área superficial del material se determinó por el método de BET. El área superficial es determinada por la medición del volumen de gas nitrógeno adsorbido en equilibrio al punto normal de ebullición (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm por la superficie del material.

#### 3.4.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras son recubiertas con oro y analizadas en un microscopio electrónico XLDESEM (Phillips), provisto con un microanalizador EDS.

#### 3.4.4.4 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo de los diferentes materiales se obtienen en un equipo Nicolet 5ZDA con una lámpara de tungsteno y un detector de PbSe, con un intervalo en la región de infrarrojo medio de (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), las mediciones se realizan en placas de KBr a partir de pellets con un diámetro de 12,8 mm.

#### 3.4.4.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se obtuvo en un equipo marca Mettler TGA/STDA 851. Las mediciones termogravimétricas se realizaron con 4-5  $\mu\text{L}$ , bajo una atmósfera de argón con un flujo de 50  $\mu\text{L}/\text{min}$ . La velocidad de barrido fue de 10 °C/min.

### 3.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la presente sección se dan a conocer los resultados de la investigación de acuerdo a la bibliografía tomada.

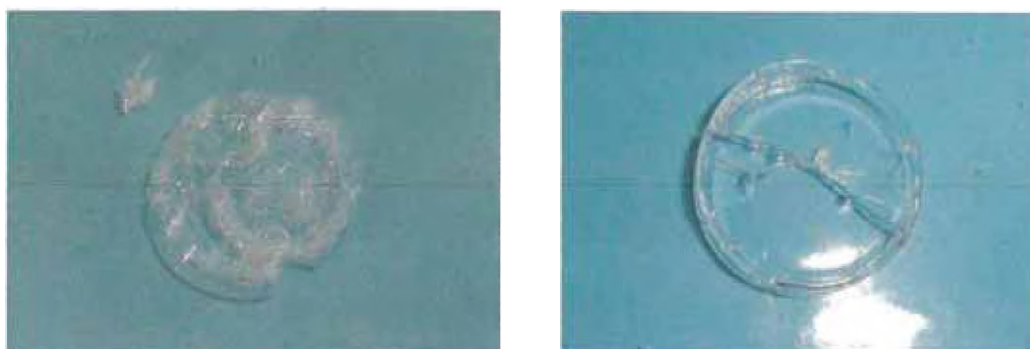
#### 3.5.1 Observaciones del proceso Sol-Gel y producto de reacción

Durante el desarrollo del proceso Sol-Gel para la obtención del monolito de  $\text{SiO}_2$ , así como en el proceso de adsorción de quitosano se presentaron algunos sucesos como se menciona a continuación.

##### 3.5.1.1 Proceso sol-gel y adsorción de la solución QT-HAC

Con la finalidad de obtener el material de  $\text{SiO}_2$  en forma de monolitos mediante el proceso Sol-Gel, se realizan algunas pruebas preliminares, se utiliza una relación molar

TEOS/AGUA=1/10 y temperatura de síntesis de 60 °C. Las muestras obtenidas son secadas a temperatura ambiente, sin embargo, las relaciones molares establecidas no son satisfactorias ya que las muestras durante el proceso de secado se fracturaban tal como se observa en la Figura 45, por lo que fue necesario seguir buscando las relaciones apropiadas de los reactantes.



**Figura 45.** Material de SiO<sub>2</sub>.

A relaciones molares de TEOS/AGUA/ETANOL de 1/16/4 y temperatura de síntesis de 60 °C se obtuvieron monolitos bien definidos tal como se muestra en la Figura 46 por lo que, se consideraron estas condiciones como las adecuadas para la preparación de los monolitos de SiO<sub>2</sub>. Con la finalidad de obtener materiales estables y con buena resistencia mecánica se realizó el tratamiento de calcinación a los monolitos de SiO<sub>2</sub>. Las temperaturas de calcinación estudiadas fueron 250, 500, y 750 °C a diferentes tiempos de calcinación, de las cuales se concluyó que las mejores condiciones de calcinación fueron a 500 °C por 6 horas, obteniendo monolitos de SiO<sub>2</sub> con mayor resistencia y bien definidos como se observa en la Figura 47.



**Figura 46.** Monolitos de SiO<sub>2</sub> después del proceso de secado.



**Figura 47.** Monolitos de SiO<sub>2</sub> después del proceso de calcinación.

Bajo estas condiciones de síntesis y calcinación se logra obtener que los monolitos de SiO<sub>2</sub> presentaran mayor resistencia para el tiempo de inmersión con la solución QT- HAC, por periodos prolongados y temperaturas elevadas. En la Figura 48 se observa el monolito de SiO<sub>2</sub> inmerso en solución QT-HAC.



**Figura 48.** Monolito de  $\text{SiO}_2$  inmerso en la solución QT-HAC.

### 3.5.2 Técnicas de medición

Las técnicas de medición utilizadas en el presente trabajo experimental fueron: Medición del pH, medición de densidad y viscosidad de las soluciones QT-HAC, y cálculo del porcentaje de adsorción de solución QT-HAC en el monolito de  $\text{SiO}_2$ .

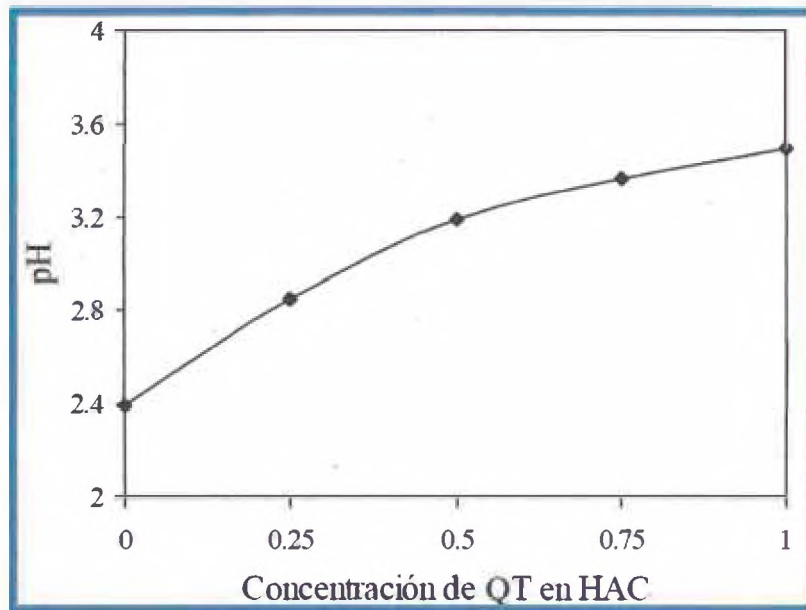
#### 3.5.2.1 pH de las soluciones QT-HAC

Los valores obtenidos de pH para las diferentes soluciones de QT-HAC se muestran en la siguiente Tabla 10.

**Tabla 10.** Valores obtenidos de pH de las soluciones QT-HAC.

Concentración de QT en HAC	pH
0 QT	2.39
0.25QT	2.85
0.5QT	3.19
0.75QT	3.36
1 QT	3.50

La Figura 49 muestra el comportamiento de pH que presentaron las diferentes soluciones, se puede observar que hay una relación directa en la disminución de la acidez de la solución QT-HAC con respecto al incremento de la concentración de quitosano. Este comportamiento permite valorar el proceso de disolución del biopolímero, al disociarse los protones del ácido acético con respecto a la concentración del quitosano.



**Figura 49.** pH contra concentración de QT en solución HAC.

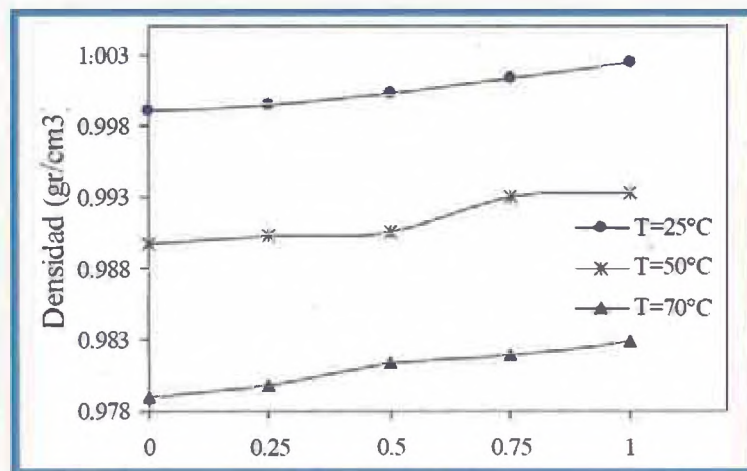
### 3.5.2.2 Densidad y Viscosidad de las soluciones QT-HAC

La Tabla 13 muestra los valores obtenidos de densidad y viscosidad. Se observa que para cada temperatura de estudio, el incremento de la densidad es proporcional a la concentración de QT en solución HAC, lo cual es razonable debido al incremento de masa por parte del biopolímero, como consecuencia se genera una disminución en la densidad, tal como se muestra en la Tabla 13 y Figura 50.

En la Figura 50 se observa que la densidad de las diferentes soluciones disminuye con el aumento de la temperatura, debido a que al incrementarse la temperatura genera un aumento en el volumen libre ocasionado por un aumento en el volumen del ovillo (del QT), lo cual propicia que la densidad disminuya.

**Tabla 11.** Valores de densidad y viscosidad de las soluciones QT-HAC.

T (°C)	Concentración de QT en HAC	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s)
25	0 QT	0.9990	0.7043
	0.25 QT	0.9995	6.6134
	0.5 QT	1.0003	25.891
	0.75 QT	1.0013	43.312
	1 QT	1.0024	87.441
50	0 QT	0.9898	0.60462
	0.25 QT	0.9903	4.0719
	0.5 QT	0.9905	6.6961
	0.75 QT	0.9930	11.759
	1 QT	0.9932	14.393
70	0 QT	0.9790	0.43185
	0.25 QT	0.9798	2.8307
	0.5 QT	0.9814	4.5054
	0.75 QT	0.9819	7.2262
	1 QT	0.9829	9.6082

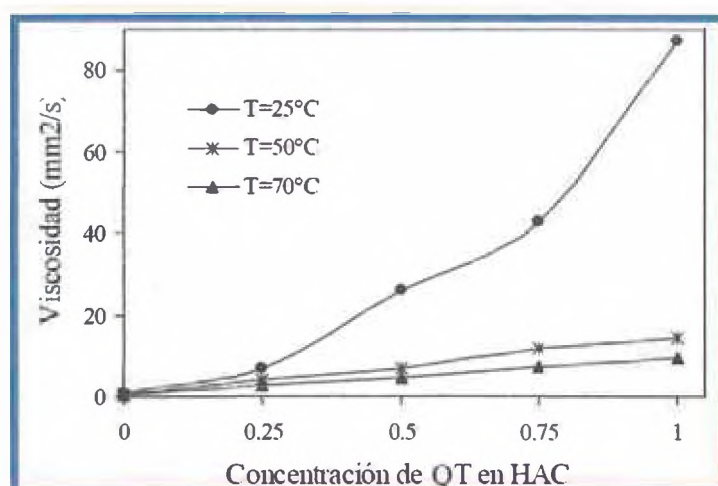


**Figura 50.** Densidad contra concentración de QT en solución HAC.

En la Figura 51 se observa que la viscosidad presenta un comportamiento similar a la densidad conforme se incrementa la temperatura. El comportamiento de ambas propiedades se debe a que el quitosano en condiciones de pH ácido se comporta como un polielectrólito y presenta mayor carga de grupos glucosaminos<sup>26</sup>.

<sup>26</sup> Dutkiewicz, 1992





**Figura 51.** Viscosidad contra concentración de QT en solución HAC.

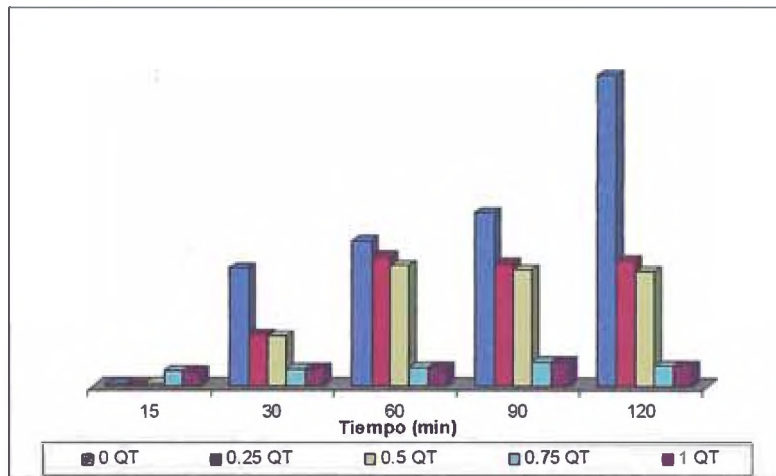
### 3.5.2.3 Cálculo del porcentaje de adsorción de la solución QT-HAC

Para el análisis del porcentaje de adsorción de la solución QT-HAC, según referencia se realizaron dos repeticiones. La tabla 12 muestra el porcentaje de adsorción de la solución QT-HAC a 25°C.

**Tabla 12.** Adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO<sub>2</sub> a 25°C.

Concentración de QT en HAC	% de Adsorción de la solución QT-HAC				
	Tiempo de Inmersión (min)				
	15	30	60	90	120
0	0.080	4.57	5.62	6.74	12.11
0.25	0.040	1.99	5.03	4.75	4.85
0.5	0.11	1.94	4.68	4.51	4.45
0.75	0.58	0.71	0.59	0.74	1.12
1	0.58	0.66	0.73	0.94	0.78

Se puede observar que a 0,75 y 1 gramo de QT en solución HAC, las soluciones son más viscosas (43,312 y 87,441 mm<sup>2</sup>/s respectivamente), provocando una menor adsorción de la solución, esto quizá debido a la baja difusión de la solución QT-HAC en el monolito. En la Figura 52 se observa el comportamiento de adsorción QT-HAC a 25 °C.



**Figura 52.** Comportamiento de adsorción de la solución QT-HAC a 25°C.

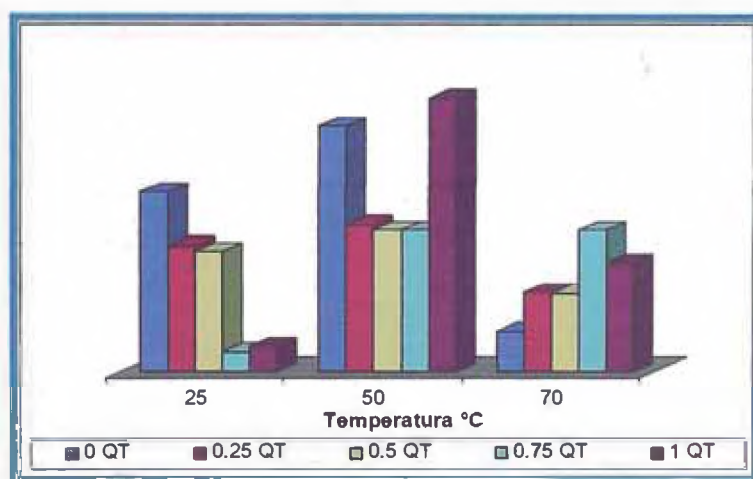
Se puede observar que las adsorciones en las muestras con concentraciones de QT en solución aumenta en los primeros tiempos hasta llegar a obtener una adsorción máxima a los 60 min, posteriormente sufre una disminución el cual puede ser atribuido al fenómeno de desorción. Para las soluciones QT-HAC con concentraciones de 0,5; 0,75 y 1 gramo de QT se observa en general que estos tratamientos presentaron problemas de difusión en los primeros tiempos de inmersión, (15 y 30 min) el cual puede deberse a la alta viscosidad que tienen estas soluciones (QT-HAC), también se puede observar que estos tratamientos presentan mayor adsorción de la solución QT-HAC a tiempos de inmersión de 90 y 120 min, debido a que el monolito de SiO<sub>2</sub> estuvo en contacto con la solución más tiempo, el cual pudo llegar a los sitios activos de la superficie del monolito. En general, los tratamientos a tiempos de inmersión de 90 y 120 minutos presentaron cambios significativos de adsorción y depende de la solución QT-HAC en uso.

Con la finalidad de obtener mayor concentración de QT en los monolitos de SiO<sub>2</sub> se lleva a cabo los tratamientos a 50 y 70 °C con tiempos de inmersión de 90 y 120 minutos esto de acuerdo a los resultados obtenidos a 25°C, donde el mayor porcentaje de adsorción se presentó a 90 y 120 min para la mayoría de las soluciones QT-HAC. En la Tabla 13 y Figura 58 se muestran los resultados de adsorción de la solución QT-HAC a 90 minutos de inmersión y temperaturas de 25, 50 y 70 °C.

**Tabla 13.** Adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO<sub>2</sub> a 90min.

Concentración de QT en HAC	% de adsorción de la solución QT-HAC		
	Temperatura °C		
	25	50	70
0 QT	6.74	9.26	1.52
0.25QT	4.75	5.53	3.0
0.5QT	4.51	5.33	2.95
0.75QT	0.74	5.31	5.29
1 QT	0.94	10.3	4.11

Como se observa en la Figura 58, todos los tratamientos llevados a cabo 50 °C con 90 min de inmersión presentan mayor porcentaje de adsorción de la solución QT-HAC, el cual es atribuido a un proceso de difusión activo que fue favorecido por la temperatura y a la disminución de la viscosidad. Sin embargo, las muestras inmersas a temperatura de 70 °C la adsorción de QT-HAC no fue favorecida, esto puede ser atribuido a que a mayor temperatura existen colisiones entre las moléculas, lo cual no permite que éstas se acomoden y por lo tanto no se fijan en el monolito de SiO<sub>2</sub>.



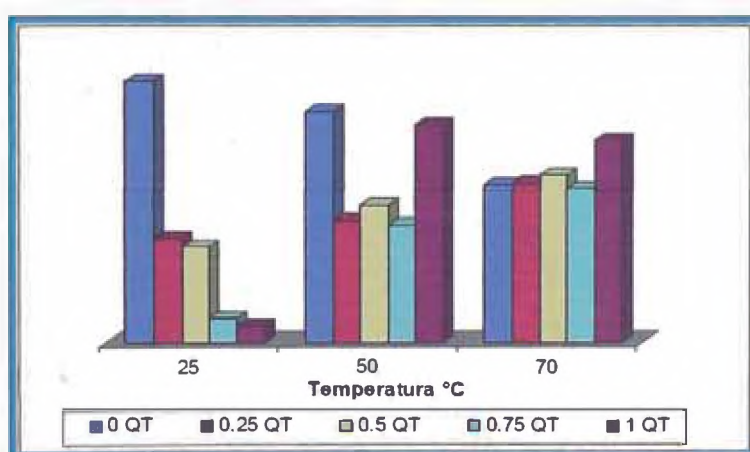
**Figura 53.** Comportamiento de adsorción de la solución QT-HAC a 90 min.

En la Tabla 14 y Figura 54 se muestran los resultados de adsorción de la solución QT-HAC obtenidos a 120 minutos y a temperaturas de 25, 50 y 70 °C.

**Tabla 14.** Adsorción de la solución QT-HAC en el monolito de SiO<sub>2</sub> a 120 min.

Concentración de QT en HAC	% de adsorción de la solución QT-HAC		
	Temperatura °C		
	25	50	70
0 QT	12.11	10.69	7.33
0.25QT	4.85	5.67	7.37
0.5QT	4.45	6.34	7.74
0.75QT	1.12	5.44	7.12
1 QT	0.78	<b>10.09</b>	9.33

En los resultados obtenidos a 120 minutos de inmersión (Figura 54) se observa que en general conforme aumenta la temperatura los monolitos presentan mayor adsorción de la solución QT-HAC excepto para el tratamiento 70/1//120 el cual presenta una ligera disminución. Los tratamientos 50/1/90 y 50/1/120 presentaron los mayores porcentajes de adsorción, lo cual pudo ser favorecido por la temperatura y la concentración de QT; esto es muy favorable considerando que el QT es el sustrato responsable de fijar enzimas. Aunado a lo anterior y enfatizando que el interés en nuestro trabajo es obtener materiales híbridos para su aplicación como soportes en la inmovilización de enzimas, el manejo de estos materiales biológicos es muy adecuado a temperaturas alrededor de 50 °C de acuerdo a lo reportado por (Berezin y col. 1975).



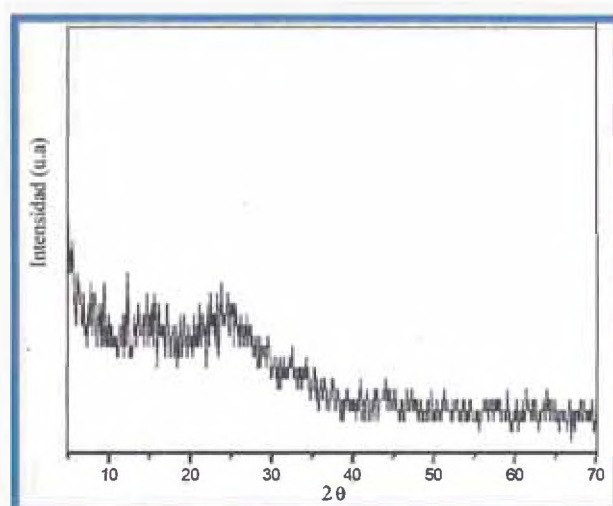
**Figura 54.** Comportamiento de la adsorción de la solución QT-HAC a 120 min.

### 3.5.3 Técnicas analíticas de caracterización

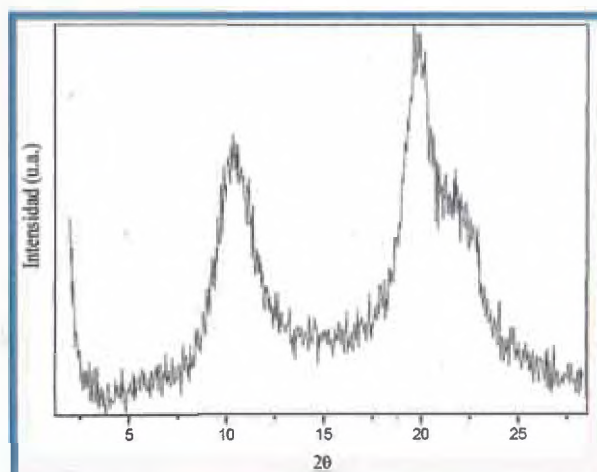
Las técnicas de caracterización a emplear son: Difracción de rayos X (DRX), medición del área superficial por el método BET, microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja (FT-IR), y análisis termogravimétrico (TGA).

#### 3.5.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 60 se observa el difractograma del monolito de  $\text{SiO}_2$  puro el cual no presenta bandas de difracción importantes, por lo que el monolito no refleja una estructura ordenada (material amorfo). En la Figura 55 se muestra el difractograma del biopolímero Quitosano.

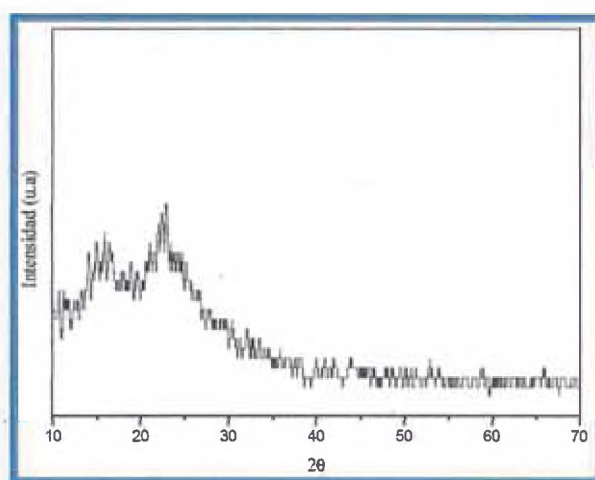


**Figura 55.** Difractograma del material de  $\text{SiO}_2$ .



**Figura 56.** Difractograma del biopolímero Quitosano.

Se puede observar que el difractograma del quitosano presenta comportamiento típico de una estructura cristalina a bajos ángulos de difracción. El difractograma muestra dos deflexiones importantes para el quitosano una aproximadamente a  $11.3^\circ$  y otra a  $20^\circ$  en un ángulo de  $2\theta$ , lo cual coincide con lo reportado por (Samuels, 1981) en donde el quitosano presenta dos formas cristalinas I y II ambas ortorrómbicas. En la Figura 57 se muestra el difractograma del material híbrido obtenido a 50/1/120, el cual presenta regiones cristalinas o agregados con alto grado de ordenamiento a bajos ángulos que corresponden al quitosano.

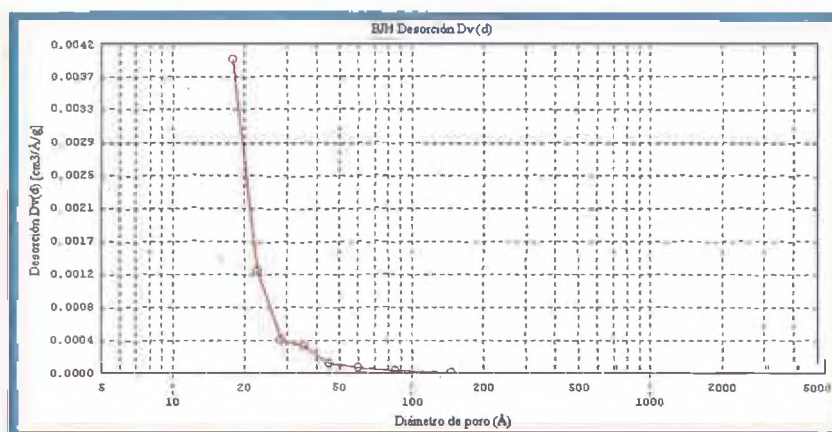


**Figura 57.** Difractograma del material híbrido 50/1/120.

### 3.5.3.2 Medición del área superficial (BET)

En la Figura 58 se observa la distribución de tamaño de poro del monolito de  $\text{SiO}_2$ , de alrededor de 18 Å. Correspondiendo a materiales micro y mesoporosos. Así mismo el área superficial específica fue de 452.99  $\text{m}^2/\text{g}$ . Los materiales con estas características ofrecen grandes ventajas para ser utilizadas en procesos de inmovilización de enzimas ya que de acuerdo a lo reportado por (Dieder Moelans, 2005), un área superficial entre 300-1500  $\text{m}^2/\text{g}$  es adecuada. Además bajo estas condiciones los materiales son inertes y estables a temperaturas elevadas.

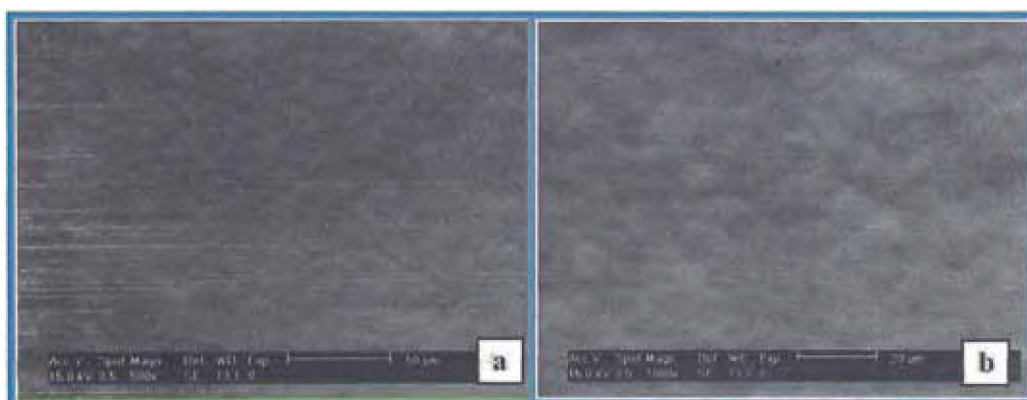




**Figura 58.** Distribución de tamaño de poro del monolito de SiO<sub>2</sub>.

### 3.5.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Químico Puntual

La Figura 59 muestra la imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido de los monolitos de SiO<sub>2</sub> con aumentos de 500X y 1000X. Se puede observar que el material presenta una topografía de tipo irregular, evidenciado por la presencia de rugosidades o pequeñas elevaciones y poros en la superficie de la matriz polimérica, lo anterior se debe al proceso de evaporación del solvente.



**Figura 59.** Micrografía del monolito de SiO<sub>2</sub>. a) 500 y b) 1000 aumentos.

En la Figura 60 se muestra la imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido correspondiente al Quitosano puro con aumento de 10000 X. Se puede observar una



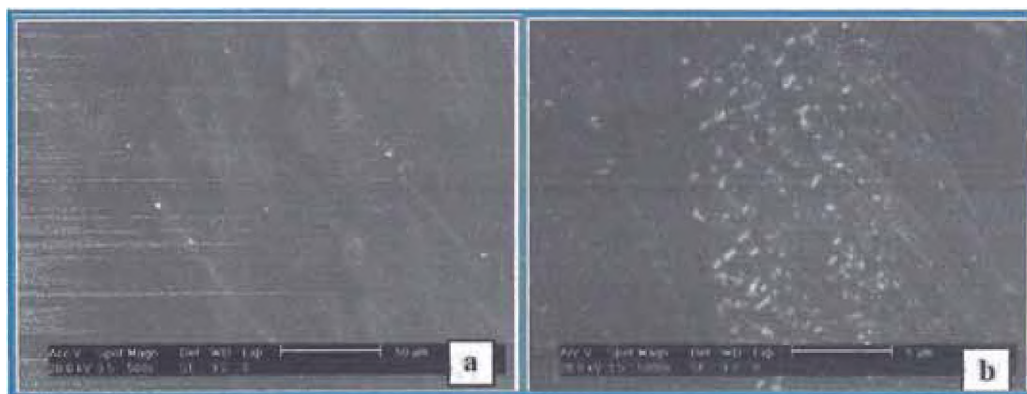
superficie con ciertas partículas de diferentes formas y tamaños distribuidas al azar, el cual puede ser atribuido al quitosano sin disolver.



**Figura 60.** Micrografía de quitosano puro a 10000 aumentos.

### 3.5.3.3.1 Influencia de la temperatura en la adsorción de QT-HAC

En las siguientes micrografías se puede ver el efecto altamente importante que presenta la temperatura en la adsorción de la solución QT-HAC sobre el monolito de  $\text{SiO}_2$ . En la Figura 61 se muestran las imágenes obtenidas del material híbrido 25/0.25/120, tomadas (a) 500X y (b) 5000X aumentos. Se puede observar la presencia de aglomerados con forma heterogénea sobre la superficie y distribuidas al azar, correspondientes a la presencia de quitosano.



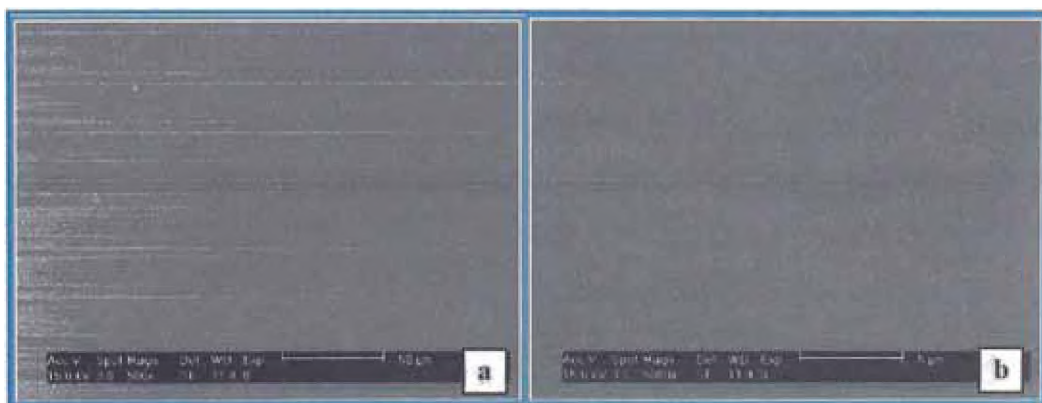
**Figura 61.** Micrografías del material híbrido 25/0.25/120. a) 500 y b) 5000 aumentos.

En la Figura 62 se muestran las micrografías obtenidas de los tratamientos a 50/0.25/120 tomadas (a) 500X y (b) 5000X aumentos, a diferencia de la muestra mostrada en la Figura 61, se puede apreciar la superficie homogénea sin la presencia de fases lo cual se relaciona con el efecto de la temperatura, sobre la difusión del quitosano a través del monolito de  $\text{SiO}_2$ , favoreciendo la integración de ambos materiales.



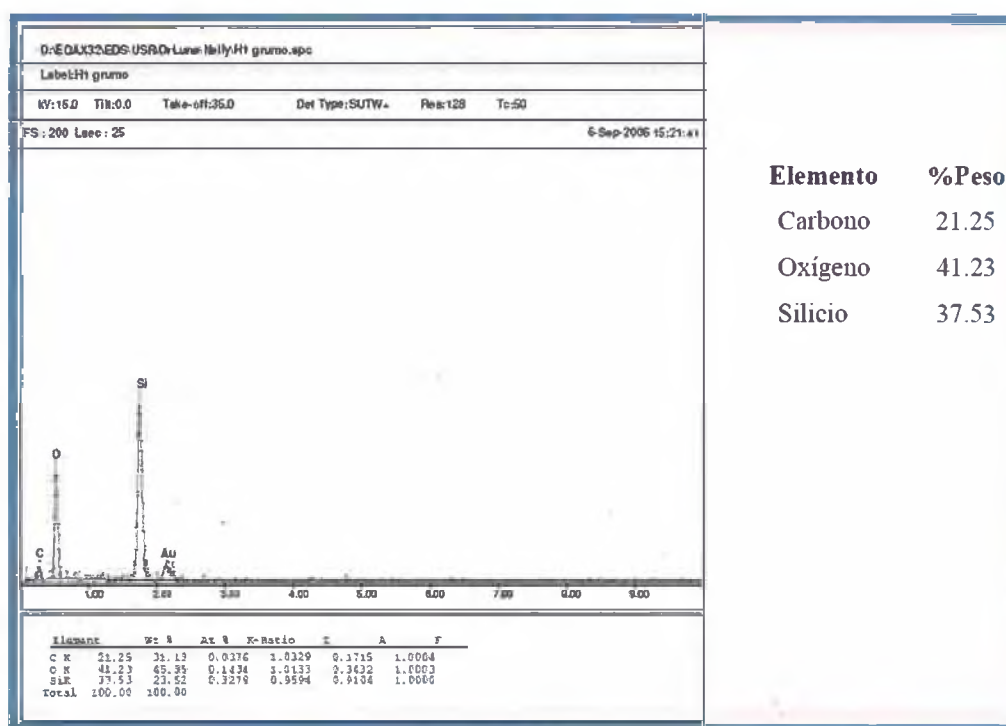
**Figura 62.** Micrografías del material híbrido 50/0.25/120. a) 500 y b) 5000 aumentos.

La Figura 63 muestra las imágenes obtenidas del polímero híbrido 70/0.25/120 tomadas (a) 500X y (b) 5000X aumentos, en la cual se puede apreciar una superficie altamente homogénea con lo que se corrobora el efecto de la temperatura sobre la disolución del quitosano y su difusión en el monolito de  $\text{SiO}_2$ . Al comparar las imágenes con las mostradas en las Figuras 61 y 62 se puede ver claramente el efecto de la temperatura en concentraciones bajas de quitosano.



**Figura 63.** Micrografías del material híbrido 70/0.25/120. a) 500 y b) 5000 aumentos.

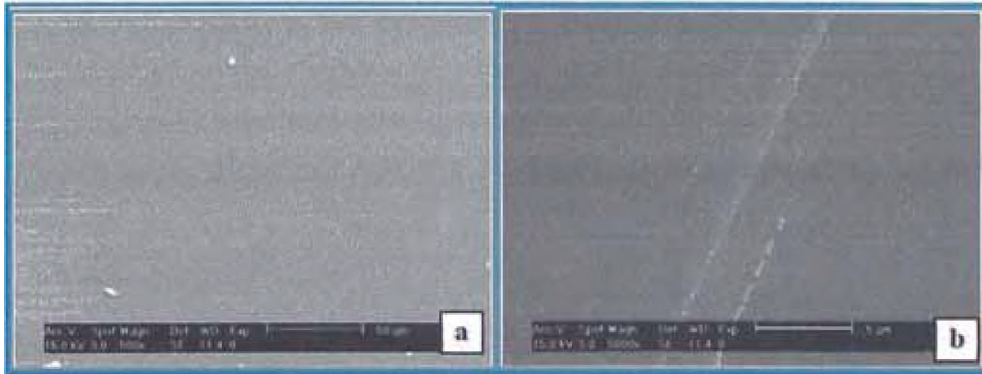
La Figura 64 muestra el análisis químico puntual para el tratamiento obtenido a 70/0.25/120, en donde se puede apreciar que la cantidad de Carbono y Oxígeno, componentes del material orgánico, se encuentran presentes en mayor proporción que el Silicio. Lo que indica que la mayor proporción de quitosano se encuentra inmerso en el monolito.



**Figura 64.** Análisis químico puntual en grumos del material híbrido a 70/0.25/120.

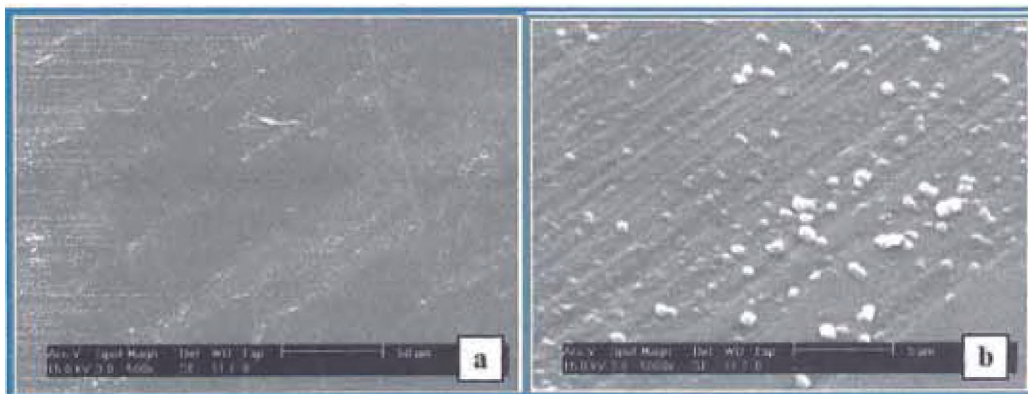
### 3.5.3.3.2 Influencia de la concentración de QT en la adsorción QT-HAC.

Las siguientes micrografías muestran el efecto que presenta la concentración de quitosano para obtener una mayor adsorción del mismo. En la Figura 65 se muestran las micrografías del material híbrido 50/0,25/90 tomadas (a) 500X y (b) 5000X aumentos. En las micrografías se pueden observar pequeñas partículas de diferentes tamaños distribuidas al azar sobre la superficie, las cuales corresponden al QT en aglomerados. Por lo tanto se puede observar que a bajas concentraciones de quitosano, se obtiene una menor adsorción de éste, de acuerdo a los resultados de adsorción de QT-HAC.



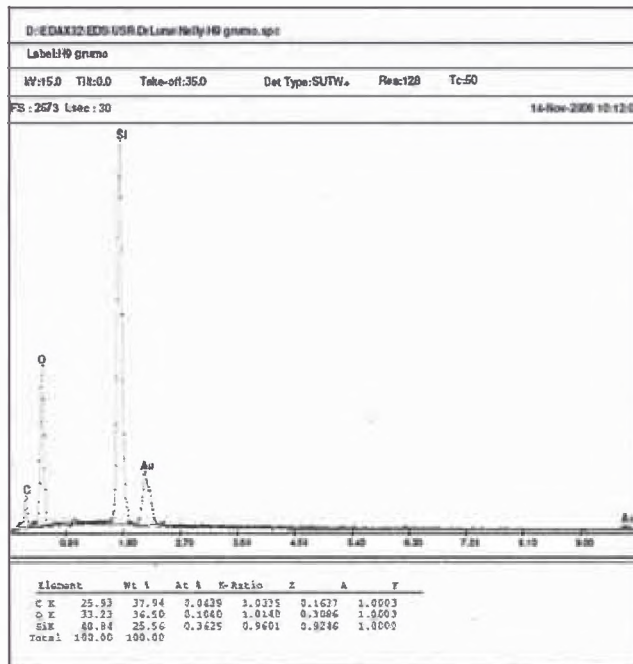
**Figura 65.** Micrografías del material híbrido 50/0.25/90. a) 500 y b) 5000 aumentos.

La Figura 66 muestra las micrografías del material híbrido 50/1/90 con aumentos de (a) 500X y (b) 5000X. En ellas se aprecian aglomerados en forma de partículas heterogéneas distribuidas al azar en gran parte de la superficie, comparando estas imágenes con las de la Figura 70, se observa que a mayor concentración de QT en solución HAC se visualiza claramente mayor cantidad de QT en la superficie del monolito de  $\text{SiO}_2$ . Es importante aclarar que el QT disuelto es transparente, sin embargo al momento de secarse cuando éste se aglomera se observa de color blanco, lo anterior fue corroborado por el análisis químico realizado en cada una de los puntos referidos.



**Figura 66.** Micrografías del material híbrido 50/1/90. a) 500 y b) 5000 aumentos.

Las Figura 67 muestra el análisis químico puntual de un grumo para el tratamiento obtenido a 50/1/90, en él se puede apreciar a los elementos químicos que corresponden a la parte orgánica como son Carbono y Oxígeno, los cuales se encuentran presentes en mayor proporción en comparación con el Silicio de la parte inorgánica.

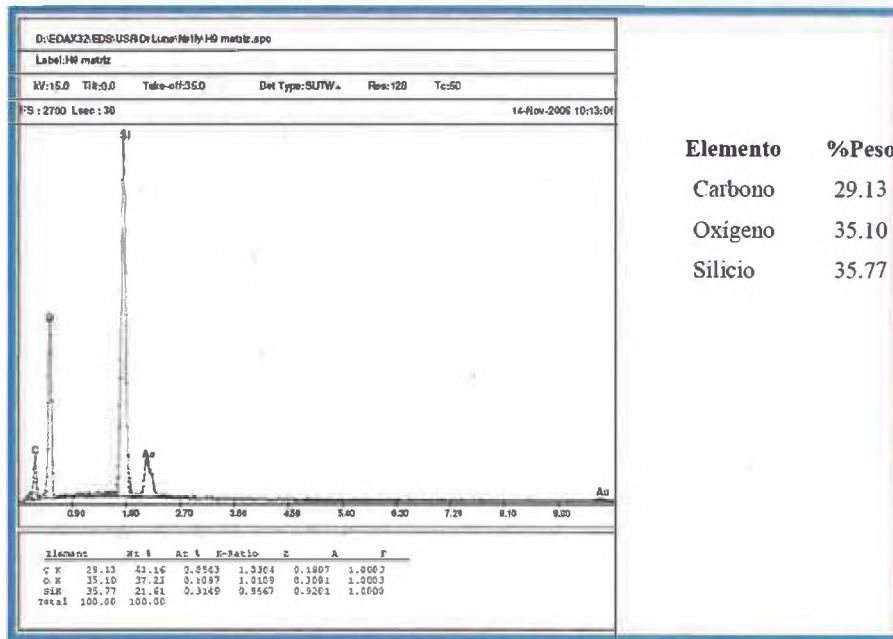


Elemento	%Pesc
Carbono	25.93
Oxígeno	33.23
Silicio	40.84

**Figura 67.** Análisis químico puntual en grumo del material híbrido a 50/1/90.

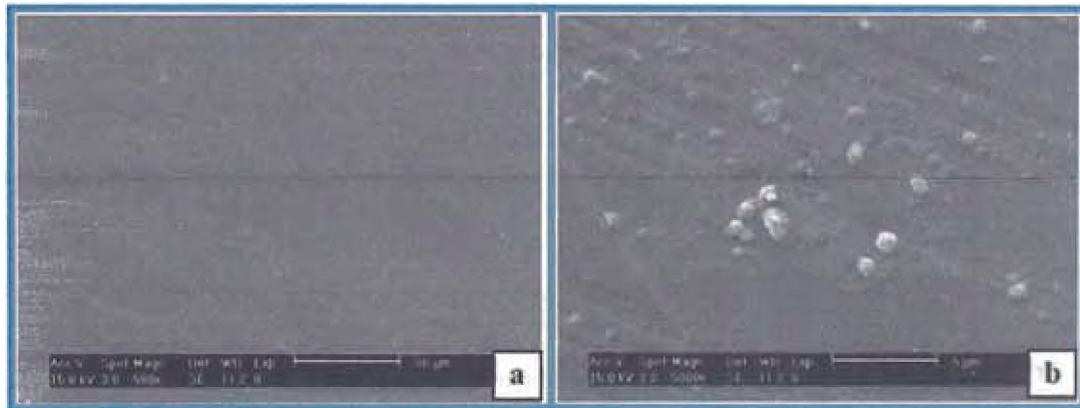
La Figura 68 muestra el análisis químico puntual de la matriz a 50/1/90. En esta Figura se aprecia la mayor cantidad de los elementos químicos como son Carbono y Oxígeno los cuales corresponden al QT, observándose en menor proporción el silicio, lo que confirma una vez más la presencia del biopolímero en el monolito de SiO<sub>2</sub>.





**Figura 68.** Análisis químico puntual en matriz del material híbrido 50/1/90.

En la Figura 69 se presentan las micrografías del material híbrido 70/1/120 con aumentos de (a) 500X y (b) 5000X.

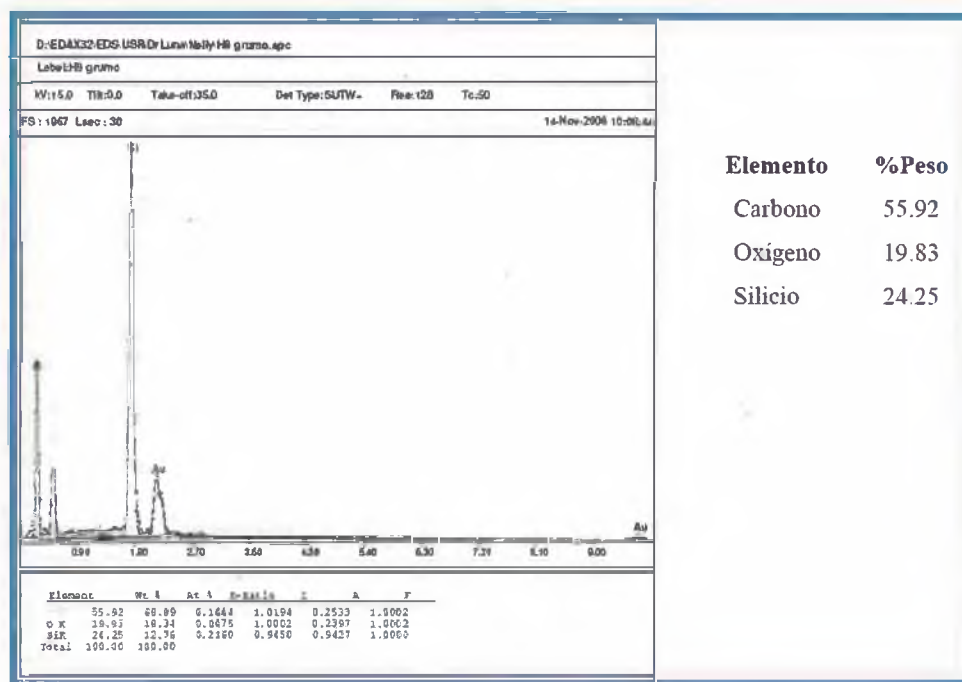


**Figura 69.** Micrografías del material híbrido 70/1/120. a) 500 y b) 5000 aumentos.

Note que estas micrografías se refiere a los tratamientos con la más alta concentración de la solución QT-HAC, el mayor tiempo de inmersión y más alta temperatura (70 °C) en ellas se observan en general una superficie homogénea con pequeñas partículas depositadas en las imperfecciones del monolito de SiO<sub>2</sub>. Al comparar estas imágenes con

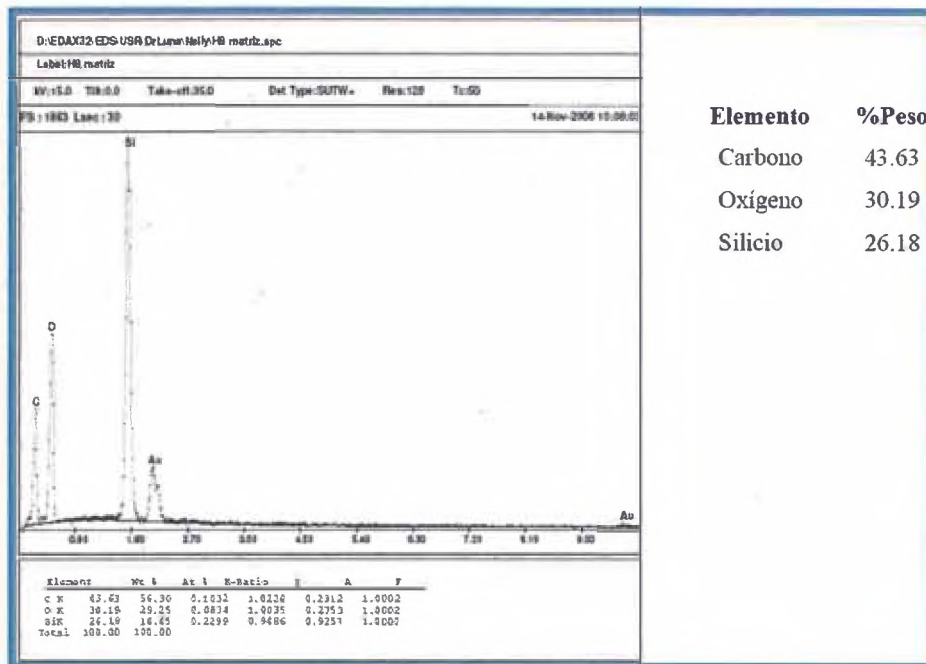
la Figura 66, se observa que ambas presentan similitud en sus superficies, esto debido a que tienen una alta concentración de la solución QT-HAC, además del importante efecto de la temperatura sobre el fenómeno de la difusión en este sistema

. La Figura 70 muestra el análisis químico puntual de un grumo del material híbrido obtenido a 70/1/120, en donde se confirma la mayor cantidad de QT presente en el monolito de SiO<sub>2</sub>, dado la cantidad de Carbono y Oxígeno que reporta el mismo. Es importante aclarar que el análisis puntual químico es una aproximación de los elementos químicos presentes en la muestra analizada, considerando que el material híbrido presenta una parte orgánica e inorgánica es razonable atribuir que el carbono y oxígeno encontrado tanto en el grumo como en la matriz corresponden al quitosano, así como el silicio que corresponde a la parte inorgánica.



**Figura 70.** Análisis químico puntual en grumo del material híbrido 70/1/120.

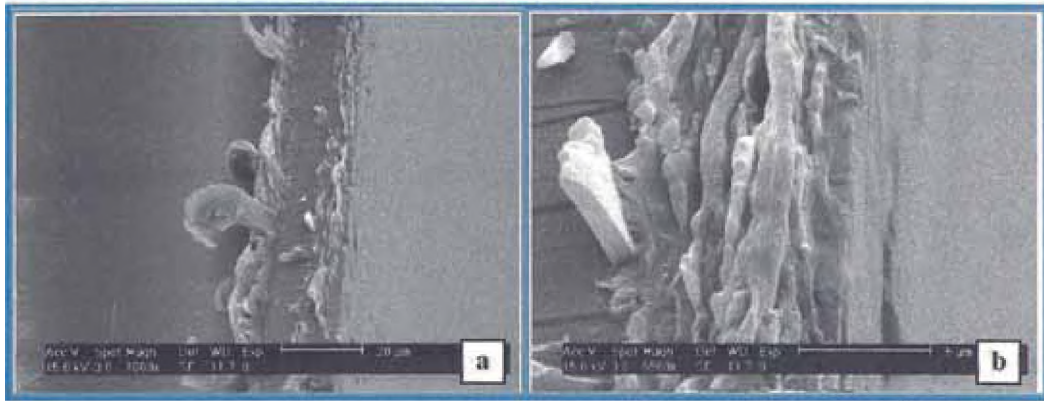




**Figura 71.** Análisis químico puntual en matriz del material híbrido 70/1/120.

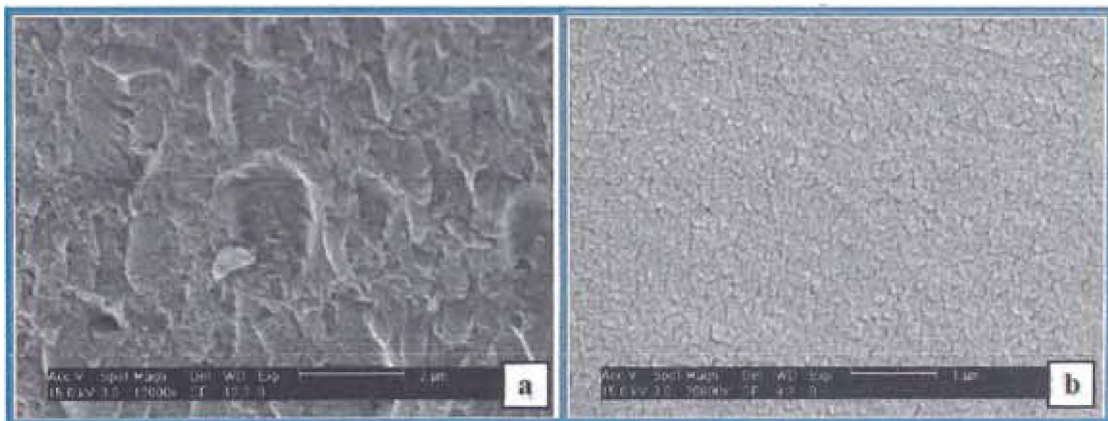
La Figura 71 muestra el análisis químico puntual de la matriz del material 70/1/120. En ella se aprecia la mayor proporción de los elementos químicos del quitosano (Carbono y Oxígeno) encontrándose en menor proporción la parte inorgánica (Silicio). Al comparar los resultados obtenidos con la Figura 70, se confirma la presencia de QT tanto en los grumos como en la matriz del SiO<sub>2</sub>.

Las siguientes Figuras muestran las micrografías de un corte transversal del material híbrido 50/1/120. La Figura 72 (a) se refiere a una micrografía tomada a 1000X aumentos en la cual se muestra la parte interna y externa del monolito en donde se identifica la fase correspondiente al quitosano en la cara lateral izquierda correspondiendo a la parte intermedia al monolito de SiO<sub>2</sub> y la fibras salientes laterales en el lado derecho a quitosano removido por el corte. En la micrografía a 6500X aumentos (Figura 72 b) se observa la mayor cantidad del biopolímero QT formando una capa sobre el SiO<sub>2</sub>. Lo anterior fue corroborado por el análisis químico puntual en la zona interna de la muestra.



**Figura 72.** Micrografías de corte transversal del material híbrido 50/1/120. a) 1000 y b) 6500 aumentos

La Figura 73 (a) con aumento de 12000X y (b), a 20000X respectivamente, muestran el acercamiento a la zona intermedia de la Figura 72 correspondiente al SiO<sub>2</sub>, esto se realizó, con la finalidad de visualizar aglomerados de QT, sin embargo solamente se observa rugosidad con una sola fase, ante esto no se descarta la presencia de QT en el interior de los monolitos, dado que el análisis químico puntual de la Figura 74 muestra la presencia del mismo aunque en bajas proporciones. Enfatizando que la mayor concentración de QT se localizó en la superficie del monolito de SiO<sub>2</sub> por lo cual se consideró como un fenómeno de adsorción.



**Figura 73.** Micrografías de corte transversal del material híbrido 50/1/120.  
a) 12000 y b) 20000 aumentos.

### 3.5.3.4 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

La Tabla 15 muestra la región de absorción de las vibraciones características del SiO<sub>2</sub> así como las absorciones experimentales, donde  $\nu$ =tensión,  $\delta$ =deformación a=asimétrica, s=simétrica.

Tabla 15. Regiones de absorción de las vibraciones del SiO<sub>2</sub> puro.

Grupo	Vibración	Posición aproximada cm <sup>-1</sup>	Frecuencias experimentales cm <sup>-1</sup>
O-H	$\nu_s$	3000-3750	3371
H-O-H	$\delta$	1620-1650	1624
Si-O-Si	$\nu_a$	1000-1250	1097
Si-OH	$\nu_s$	900-980	970
Si-O-Si	$\nu_s$	800-850	800

La Figura 74 muestra el espectro infrarrojo del monolito de SiO<sub>2</sub>, en el que se observan las bandas de absorción más características del SiO<sub>2</sub>.

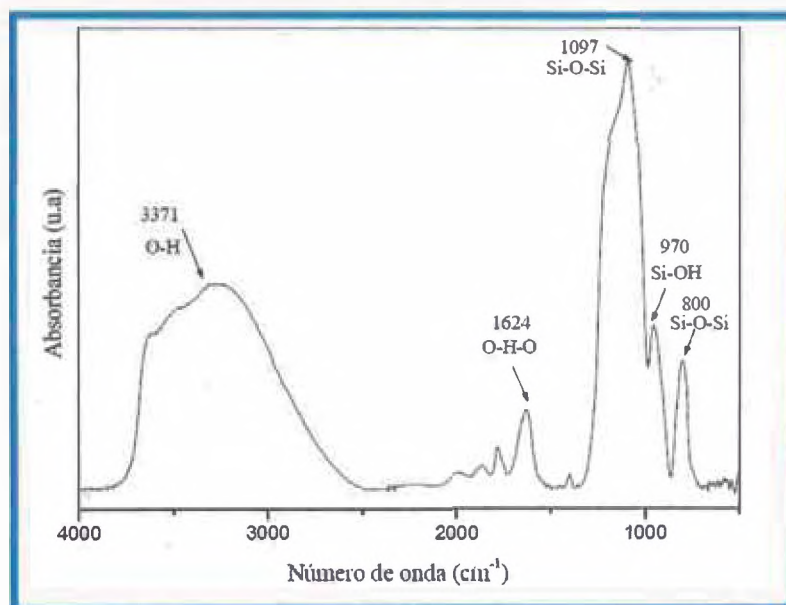


Figura 74. Espectro infrarrojo del monolito de SiO<sub>2</sub>.

A  $3371\text{cm}^{-1}$  se encuentra el grupo hidróxilo, el cual presenta una frecuencia de vibración de tensión simétrica fundamental de estiramiento, que corresponde a la presencia de humedad en las muestras. La banda de  $1624\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la deformación de agua molecular<sup>27</sup>, resultado de las deformaciones angulares de O-H en  $\text{H}_2\text{O}$ . A  $1097\text{ cm}^{-1}$  se observa claramente la banda principal y la más intensa del espectro del  $\text{SiO}_2$  que corresponde al grupo siloxano (Si-O-Si), con una vibración de tensión asimétrica. En  $970\text{ cm}^{-1}$  se encuentra un pico que está asociado con una vibración de tensión simétrica de los grupos silanoles Si-OH<sup>28</sup>. En  $800\text{ cm}^{-1}$  se localiza el grupo siloxano con una vibración de tensión simétrica del átomo de O. En la Tabla 16 se muestran las regiones de absorción más características del biopolímero (quitosano), así como las frecuencias experimentales, donde  $\nu$ =tensión,  $\delta$ =deformación,  $\omega$ =vibración de balanceo, a=asimétrica, s=simétrica.

**Tabla 16** Regiones de absorción de las vibraciones del quitosano puro.<sup>29</sup>

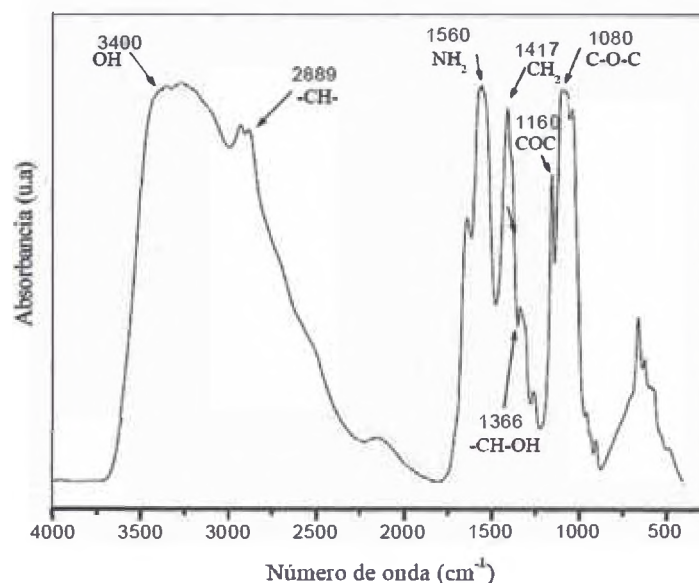
Grupo	Vibración	Posición aproximada $\text{cm}^{-1}$	Frecuencias experimentales $\text{cm}^{-1}$
OH	$\nu$	$3370\pm 50$	3400
-CH	$\nu_s$	$2870\pm 45$	2889
$\text{NH}_2$	$\delta$	$1550\pm 50$	1560
-CH <sub>2</sub> -	$\delta_a$	$1425\pm 15$	1417
-CH-	$\omega$	$1365\pm 35$	1366
-C-O-C	$\nu_a$	1150-1160	1160
-C-O-C	$\nu_a \nu_s$	1070-1140	1080

La Figura 75 muestra las bandas y picos de absorción más características correspondientes al quitosano puro.

<sup>27</sup> Orcel y col. 1986

<sup>28</sup> Gottardi, y col. 1984

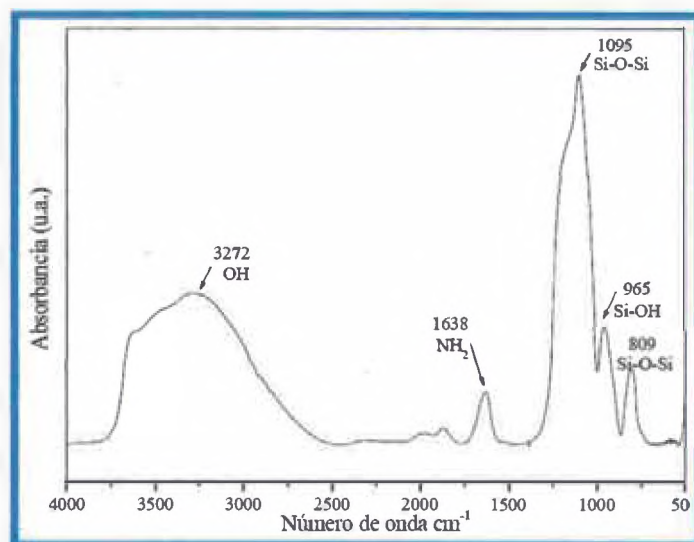
<sup>29</sup> Sócrates, 1994.



**Figura 75.** Espectro infrarrojo correspondiente al quitosano puro.

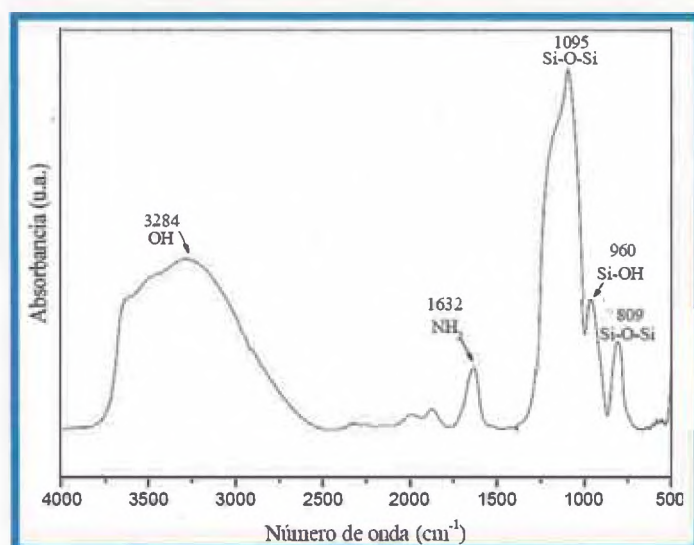
A  $3400\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el grupo hidroxilo del biopolímero, esta banda presenta una frecuencia de vibración de tensión. A  $2889\text{ cm}^{-1}$  se localiza el grupo  $\text{-CH-}$  con una frecuencia de vibración simétrica. En la señal de  $1560\text{ cm}^{-1}$  se encuentran la banda característica con modo de estiramiento correspondiente al grupo amino. A  $1417\text{ cm}^{-1}$  se localiza la señal a la cual se le atribuye un radical metileno que presenta una tensión de deformación asimétrica. En la señal  $1366\text{ cm}^{-1}$  se ubica el grupo  $\text{-CH-}$  unido al grupo hidroxilo con una frecuencia de vibración de balanceo. En la señal de  $1160\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el grupo  $\text{-C-O-C-}$  con una frecuencia de tensión asimétrica. En la banda de  $1080\text{ cm}^{-1}$  se le atribuye a un enlace de anillo cíclico  $\text{-C-O-C-}$  en el cual las frecuencias se relacionan a las vibraciones simétricas y asimétricas. La Figura 76 muestra el espectro infrarrojo del material híbrido a 25/0.25/120. La señal a  $3272\text{ cm}^{-1}$ , representa la existencia del grupo funcional OH con una vibración de tensión, el cual está presente en la fase inorgánica del material, a  $1638\text{ cm}^{-1}$  se observa un pico intenso con un modo de estiramiento, el cual corresponde al grupo  $\text{NH}_2$  del biopolímero QT. La señal en  $1095\text{ cm}^{-1}$  muestra un pico intenso que corresponde a la presencia del grupo siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ) con una frecuencia de vibración de tensión asimétrica; a  $965\text{ cm}^{-1}$  corresponde a grupos  $\text{Si-OH}$  (silanoles) con vibración de tensión simétrica Finalmente la banda localizada a  $809\text{ cm}^{-1}$  se presenta nuevamente el grupo siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ) con una vibración de tensión simétrica del átomo de O.





**Figura 76.** Espectro infrarrojo del material híbrido 25/0.25/120.

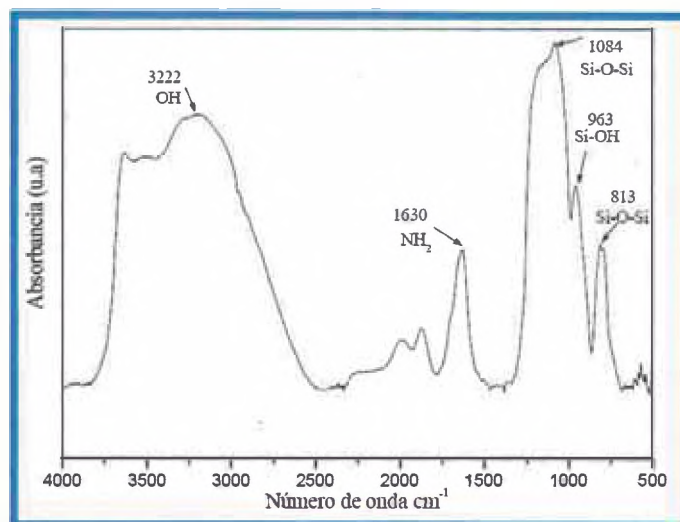
La Figura 77 muestra el espectro infrarrojo del material híbrido obtenido a 50/0.25/120.



**Figura 77.** Espectro infrarrojo del material híbrido 50/0.25/120.

La señal a  $3284\text{ cm}^{-1}$ , representa la existencia del grupo funcional OH correspondiente al material orgánico. Comparado con la muestra 25/0,25/120 (Figura 82) a  $1632\text{ cm}^{-1}$  se observa un pico intenso con modo de estiramiento, que corresponde al grupo amino lo cual corrobora una mayor adsorción de la solución QT-HAC debido al incremento de temperatura. La señal en  $1095\text{ cm}^{-1}$  muestra un pico muy intenso que corresponde a la

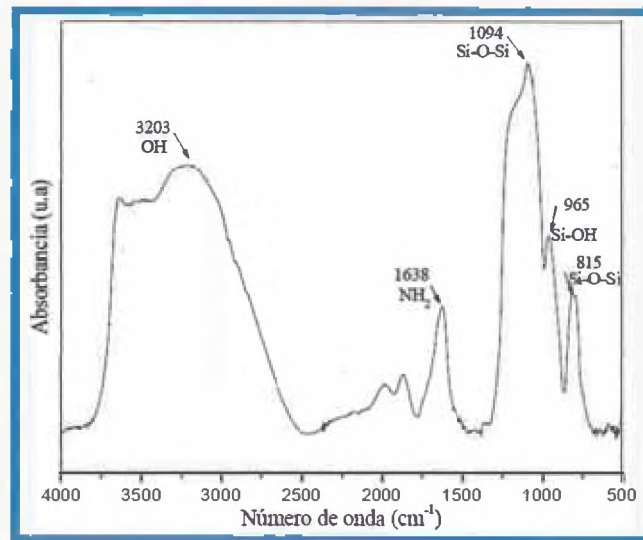
presencia del grupo siloxano (Si-O-Si). La señal a  $960\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo Si-OH con una frecuencia de vibración de tensión simétrica. Finalmente la banda localizada a  $809\text{ cm}^{-1}$  representa el grupo siloxano (Si-O-Si) con una vibración de tensión simétrica. En la Figura 78 se observan las señales más significativas del material híbrido 25/0,75/120, correspondientes a la presencia del  $\text{SiO}_2$  y QT.



**Figura 78.** Espectro infrarrojo del material híbrido 25/0.75/120.

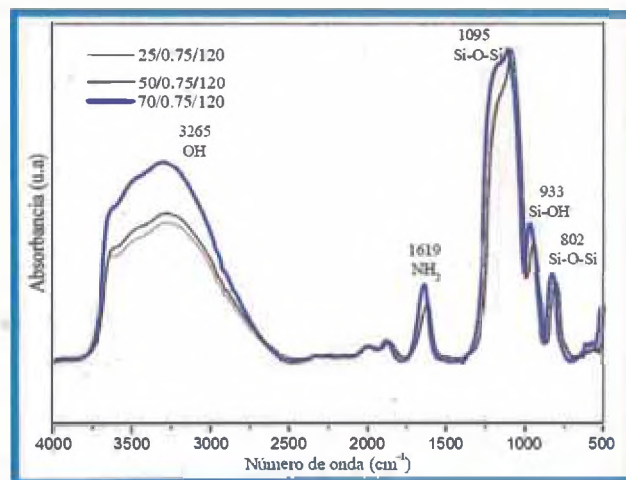
En las señales indicadas se puede establecer que el pico  $3222\text{ cm}^{-1}$ , representa la existencia del grupo funcional OH, el cual está presente en la fase orgánica y comparando esta señal con la Figura 83 se observa que presenta un pico más intenso debido a la existencia de grupos hidroxilos provenientes del quitosano. Referente al grupo  $\text{NH}_2$  cuya banda se presenta a  $1630\text{ cm}^{-1}$  la adsorción de QT-HAC es mayor comparada con la Figura 82, debido a que el tratamiento 25/0.75/120 tiene mayor concentración de QT. La presencia de la parte inorgánica en el material híbrido se puede establecer mediante el pico de absorción localizado a  $1084\text{ cm}^{-1}$ , el cual muestra la presencia del grupo Si-O-Si con una frecuencia de vibración de tensión asimétrica, y similar a los tratamientos de las Figuras 76 y 77, así mismo la banda localizada a  $963\text{ cm}^{-1}$  con una frecuencia de vibración simétrica se encuentra el grupo silanol. (Si-OH). A  $813\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el grupo siloxano con una vibración de tensión simétrica. En la Figura 79 se muestran las señales del material híbrido 25/1/120, observándose señales de absorción correspondientes a la presencia del  $\text{SiO}_2$  y quitosano.





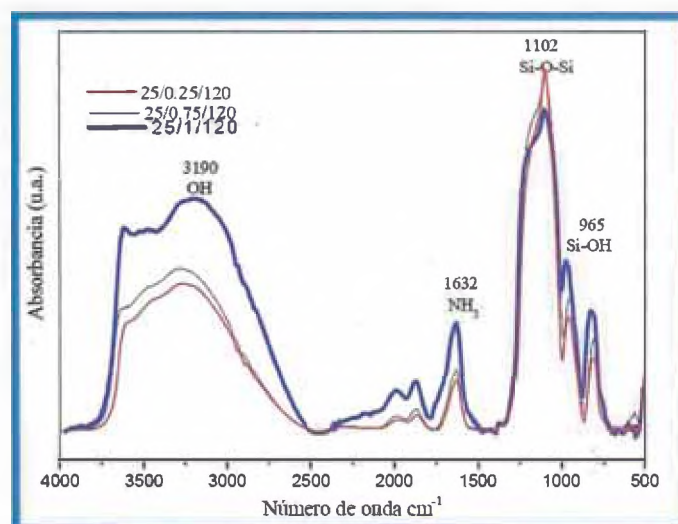
**Figura 79.** Espectro infrarrojo del material híbrido 25/1/120.

La señal localizada a  $3203\text{ cm}^{-1}$ , muestra la existencia del grupo funcional hidroxilo (OH), que corresponde a la parte orgánica e inorgánica. A  $1638\text{ cm}^{-1}$  se localiza el grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) que corresponde al biopolímero. La absorción localizada a  $1094\text{ cm}^{-1}$  y  $815\text{ cm}^{-1}$  se muestra la presencia del grupo siloxano (Si-O-Si) correspondiente a la matriz inorgánica con una frecuencia de vibración de tensión asimétrica y simétrica, en igual intensidad que la muestra descrita en la Figura 78 la banda de absorción localizada a  $965\text{ cm}^{-1}$  corresponde nuevamente al grupo Si-OH. En la Figura 80 se presenta una comparación de espectros obtenidos a la misma concentración de QT, mismo tiempo de inmersión pero diferentes temperaturas.



**Figura 80.** Comparación de temperatura en espectros de los materiales híbridos.

Como se puede observar en los espectros se mantiene constante la concentración de QT en solución HAC, los tiempos de inmersión y solamente variando la temperatura, en ellas se puede observar un efecto importante en la adsorción el cual es provocado por la temperatura ya que a más alta temperatura las intensidades correspondientes a los grupos OH, NH<sub>2</sub> se incrementan en forma proporcional a la temperatura, lo cual indica que se tiene mayor adsorción de QT en el monolito. La Figura 81 muestra los espectros obtenidos de los diferentes materiales híbridos manteniendo constante la temperatura y los tiempos de inmersión, pero variando la concentración de QT. Se puede apreciar que las bandas de absorción características correspondientes a los grupos OH, NH<sub>2</sub>, propios del quitosano son más intensas cuando se incrementa la concentración de QT, lo cual indica mayor adsorción de la solución QT-HAC sobre la superficie del monolito.

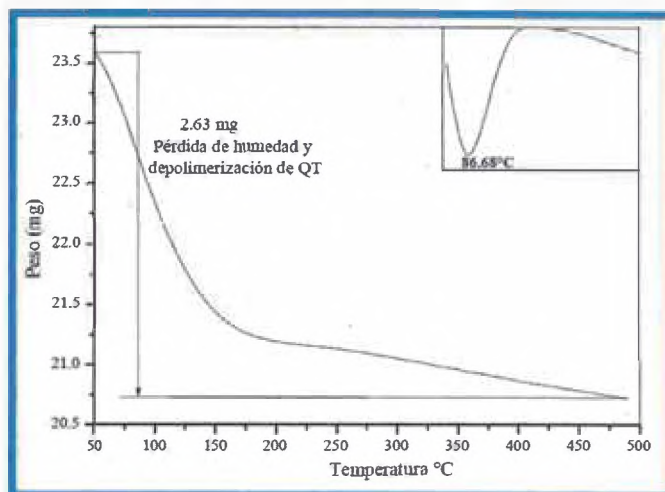


**Figura 81.** Comparación de concentración en espectros de los materiales híbridos.

### 3.5.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

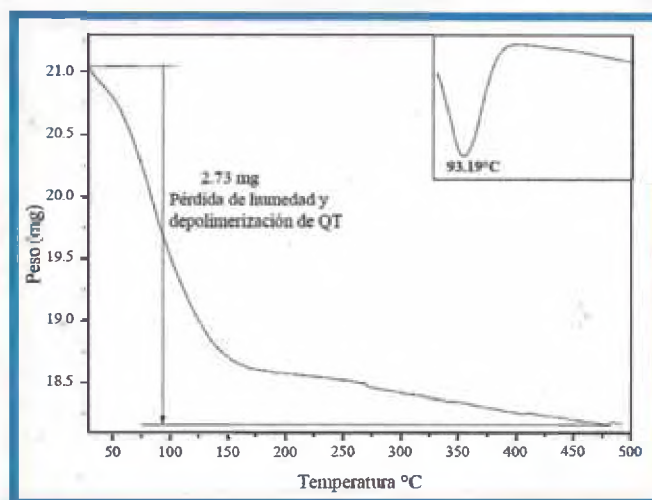
La Figura 82 muestra el termograma de TGA del material híbrido 25/1/90, en un intervalo de 50-500 °C. En él se observa una importante pérdida en peso de 2,63 mg que inicia a los 50 °C, haciéndose evidente a los 86,68 °C, que es atribuido principalmente a restos de humedad que fue adsorbida del ambiente. Después de los 110 °C hay una caída de peso la cual puede ser debida a material con menos volatilidad que el agua. Posterior a los 250 °C se localiza un descenso de peso que es atribuido al quitosano. La caída en

peso se prolonga hasta los 450 °C durante esta fase se presentan los procesos de depolimerización parcial y total del material orgánico.



**Figura 82.** Termograma del material híbrido 25/1/90.

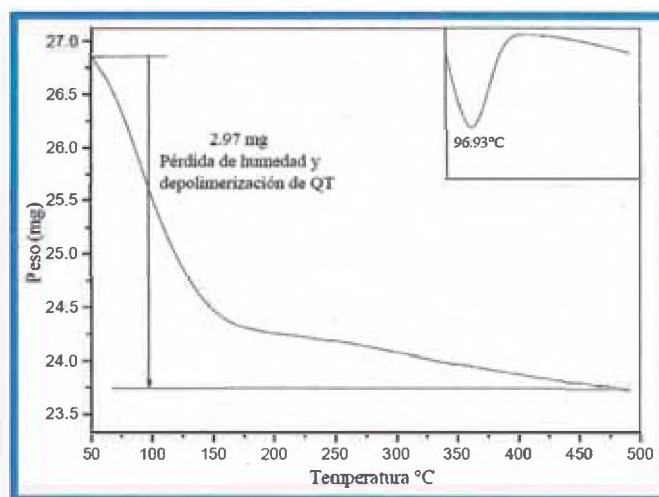
La Figura 83 muestra el termograma de TGA del material híbrido 50/1/90.



**Figura 83.** Termograma del material híbrido 50/1/90.

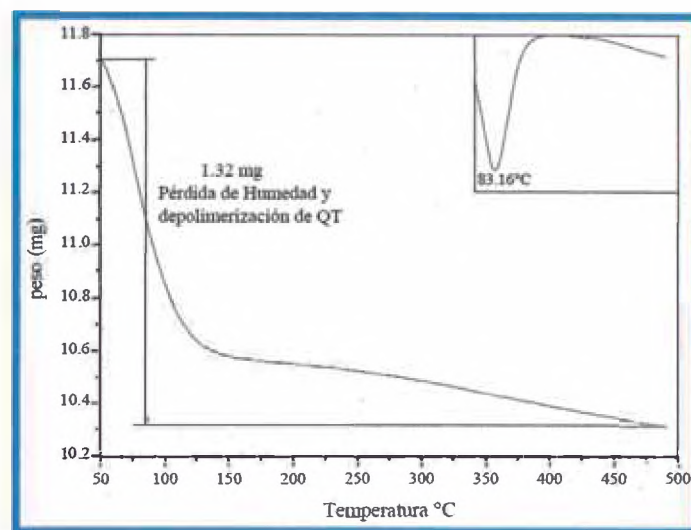
En él se observa una importante pérdida en peso de 2,73 mg los cuales se deben al remanente de agua que no se pudo extraer con el vacío y a la depolimerización del quitosano, Se puede advertir que la pérdida en peso del tratamiento 50/1/90 es mayor que la anterior, debido a que en este tratamiento a temperatura mayor se logró mayor adsorción de la solución QT-HAC. La Figura 84 muestra el termograma de TGA del

material híbrido obtenido a 70/1/90, en el cual se tuvo una pérdida en peso de 2,97 mg, que corresponde a remanente de agua y depolimerización de QT, la cual es proporcional a la concentración de QT. Al comparar este resultado con los obtenidos en los tratamientos de las Figuras 88 y 89 se puede confirmar que a mayor temperatura se logró una mejor adsorción del QT sobre el monolito de SiO<sub>2</sub>.



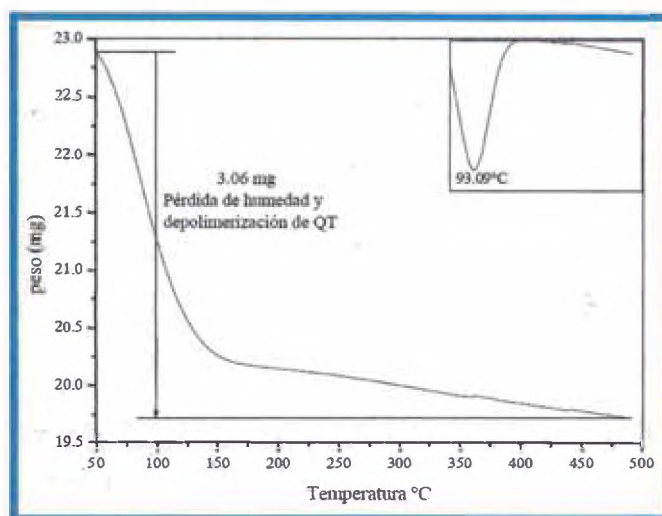
**Figura 84.** Termograma del material híbrido 70/1/90.

La Figura 85 muestra el termograma del material híbrido 50/0.25/90, al compararlo con la derivada (DTA), en el recuadro superior derecho, se puede observar que la mayor pérdida en peso se obtuvo a 83,16 °C con 1,32 mg que corresponden a residuos de humedad, depolimerización y degradación del quitosano. Si se compara este tratamiento con el mostrado en la Figura 89 (tratamiento 50/1/90) se puede observar que el monolito es capaz de adsorber una cantidad mayor de QT a las mismas condiciones de temperatura y tiempo de residencia.



**Figura 85.** Termograma del material híbrido 50/0.25/90.

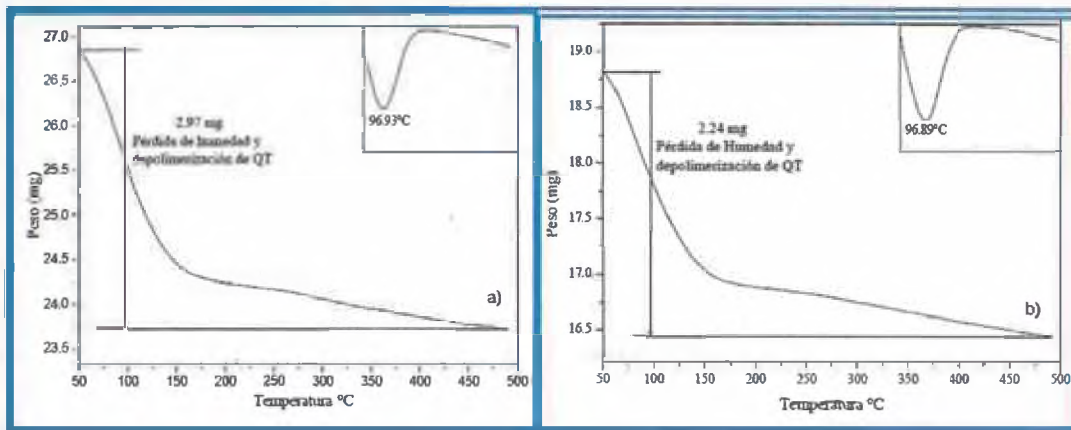
En la Figura 86 se muestra el termograma de TGA para el material híbrido obtenido a 50/0,75/90.



**Figura 86.** Termograma del material híbrido 50/0.75/90.

En él se puede observar una pérdida en peso de 3,06 mg correspondiente a la parte orgánica del material. Al comparar el resultado obtenido con la Figura 91 claramente se puede advertir una variación importante en la pérdida de quitosano, la cual indica que se pueden obtener altas adsorciones de quitosano en los monolitos de SiO<sub>2</sub>, a 50 °C sin variación del tiempo de inmersión. Lo anterior va acorde a los resultados obtenidos en los

análisis por SEM y el análisis químico puntual. La Figura 87 muestra los termogramas de TGA obtenidos de los materiales híbridos, a) 70/1/90 y b) 70/1/120. En la Figura 87a) se tiene una pérdida en peso de 2,97 mg a una temperatura de 96,93 °C. La Figura 87 b) presenta una pérdida en peso de 2,24 mg a 96,89 °C. Como se observa en ambos tratamientos la derivada (DTA) localizada en el recuadro superior derecho, la mayor pérdida se presenta a la misma temperatura (96 °C) lo que advierte que el material híbrido presenta el mismo comportamiento térmico aun cuando se varié el tiempo de inmersión. Comparando estos resultados con los obtenidos en los termogramas anteriores se puede observar que el tiempo de inmersión no tiene un efecto significativo como la temperatura y la concentración de QT.



**Figura 87.** Termogramas del material híbrido variando tiempo. a)70/1/90 y b)70/1/120.

Se puede decir, que independientemente de los tratamientos involucrados para la síntesis de los materiales híbridos, el comportamiento en pérdida de peso es similar para la mayoría de los materiales, esto se puede atribuir a la estabilidad que presenta el monolito de SiO<sub>2</sub>.



## CONCLUSIONES

En el presente trabajo, llegamos a concluir que la utilización de biopolímeros en biomineralización ayuda a definir estructuras por lo que se puede utilizar diferentes tipos de biopolímeros con diferentes grupos funcionales esto con la finalidad de entender el proceso de biomineralización dado en organismos vivos.

También concluimos que las diferentes aplicaciones que posee el quitosano no solo para biomineralización, sino también para ser insertado en la matriz de óxido de silicio para la obtención de un material híbrido es de gran importancia ya que se tiene una amplia rama para estudios del biopolímero y modificaciones en diferentes campos.

Una vez obtenidos los materiales híbridos, en el cual se estudió la influencia que tiene la concentración de la solución QT-HAC, la temperatura y el tiempo de inmersión. Y dado los resultados se pudo determinar que los tratamientos que presentaron mayor adsorción QT-HAC fueron 50/1/90, 50/1/120, 70/1 /120 lo cual indica que los efectos más importante para el fenómeno de adsorción son la temperatura y la concentración de la solución QT-HAC.

Las condiciones del proceso empleadas para llevar a cabo la reacción de síntesis para la obtención del material de SiO<sub>2</sub>, en forma de monolitos, así como el proceso de adsorción del biopolímero (QT), se puede concluir que es segura, estable, viable y muy favorable para una aplicación futura como soportes para la inmovilización de enzimas.

Se obtuvieron películas orgánicas e inorgánicas (híbridos) empleando la biopolimerización así como las obtenidas por el método Sol-Gel.

Por lo tanto se recomienda probar la biomineralización de otros compuestos utilizando quitosano y sus modificaciones.



## BIBLIOGRAFÍA

1. S. Basu "Army Develops New Combat Care Items", U.S. Medicine, December 2004
2. S. Xin-Yuan, T. Tian-Wei "New Contact Lens Based on Chitosan/Gelatin Composites", J. Bioactive and Compatible Polymers, 19(6), 467 (2004)
3. J. Mao, L. Zhao, K. De Yao, Q. Shang, G. Yang, Y. Cao "Study of novel chitosan-gelatin artificial skin in vitro", J. Biomedical Materials Research, 64A(2), 301 (2002)
4. V. Sinha, A. Singla, S. Wadhawan, R. Kaushik, R. Kumria, K. Bansal, S. Dhawan "Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs", Int. J. Pharm., 274, 1 (2004)
5. A. Ghanem, M. Katalinich "Characterization of chitosan films for tissue engineering applications", Applied Bionics & Biomechanics, 2(1), 9 (2005)
6. E. Casal, A. Montilla, F. J. Moreno, A. Olano, N. Corzo "Use of Chitosan for Selective Removal of  $\beta$ -Lactoglobulin from Whey", J. Dairy Sci., 89, 1384 (2006)
7. W. Weecharangsan, P. Opanasopit, T. Ngawhirunpat, T. Rojanarata, A. Apirakaramwong "Chitosan Lactate as a Nonviral Gene Delivery Vector in COS-1 Cells", Pharm. Sci. Tech., 7(3), E1 (2006)
8. Muzzarelli, R.A.A., Chitin and its derivatives: New trends of applied research. Carbohydrate Polymers, 1983. 3(1): p. 53-75.
9. S. Mao, X. Shuai, F. Unger F, M. Simon, D. Bi, T. Kissel "The depolymerization of chitosan: effects on physicochemical and biological properties", Int. J. Pharm., 281, 45(2004)
10. Gosele, W., et al., Feststoffbildung durch Kristallisation und Fällung. Chemie Ingenieur Technik, 1990. 62(7): p. 544-552.

11. A. Vishu, M. Varadaraj, L. Gowda, R. Tharanathan "Characterization of chito-oligosaccharides prepared by chitosan analysis with the aid of papain and Pronase, and their bactericidal action against *Bacillus cereus* and *Escherichia coli*", *Biochem. J.*, 391, 167 (2005)
12. A. Kotze, M. Thanou, H. Lueben, A. De Boer, J. Verhoef, H. Junginger "Effect of the degree of quaternization of N-trimethyl chitosan chloride on the permeability of intestinal epithelial cells (Caco-2)", *Eur. J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 47, 269 (1999)
13. T. Cerchiara, B. Luppi, F. Bigucci, I. Orienti, V. Zecchi "Physically cross-linked chitosan hydrogels as topical vehicles for hydrophilic drugs", *J. Pharmacy & Pharmacology*, 54(11), 1453 (2002)
14. Mersmann, A., *Crystallization Technology Handbook*. 1995, New York: Marcel Dekker Inc
15. L. Martin, C. Wilson, F. Koosha, I. Uchegbu "Sustained buccal delivery of the hydrophobic drug denbufylline using physically cross-linked palmitoyl glycol chitosan hydrogels", *Eur. J. Pharmaceutics & Biopharmaceutics*, 55, 35 (2003)
16. M. Yahya, A. Arof "Effect of oleic acid plasticizer on chitosan–lithium acetate solid polymer electrolytes", *Eur. Polym. J.*, 39 (5), 897 (2003)
17. H. Sommer, H. Lipp, L. Jackson "Alkylation of amines. General exhaustive alkylation method for the synthesis of quaternary ammonium compounds", *J. Organ. Chem.*, 36 (6), 824 (1971)
18. Mullin, J.W., *Crystallization*. 4 ed, ed. B. Heinemann. 1993, Oxford.
19. Wu, W. and G.H. Nancollas, Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data: a comparison with other methods. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999. 79(2-3): p. 229-279.

20. Threlfall, T., Structural and Thermodynamic Explanations of Ostwald's Rule. *Organic Process Research & Development*, 2003. 7(6): p. 1017-1027.
  
21. Meldrum, F.C., Calcium carbonate in biomineralisation and biomimetic chemistry. *International Materials Reviews*, 2003. 48: p. 18