

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES Y PROPIEDADES TÉRMICAS ENTRE EL QUITOSANO Y EL POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD FUNCIONALIZADO Y SU MODELAJE MOLECULAR

Juan Jiménez¹, Edgar Márquez², Blanca Rojas de Gásque^{1*}

1: Universidad de Oriente. Laboratorio de Polímeros. Instituto de Investigaciones de Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai". IIBCAUDO, Cumaná, Venezuela.

2: Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Laboratorio de Físicoquímica Orgánica, Cumaná, Venezuela.

* e-mail: blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

La síntesis y estudio de plásticos biodegradables a partir de fuentes naturales como el quitosano (Q), es uno de los retos científicos e industriales más estudiados actualmente. En este sentido, a partir del polietileno lineal de baja densidad (PELBD) se estudiaron mezclas binarias de poliolefinas/Q. Para favorecer las interacciones en las mezclas, se llevó a cabo la modificación química del PELBD con acrilamida (AAm) para emplearlo como agente compatibilizante en la preparación de mezclas PELBD/Q. Posteriormente, las mezclas PELBD/Q y PELBD/Q/PELBD-g-AAm fueron caracterizadas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Espectroscopia FTIR-ATR. Los análisis térmicos muestran que el grado de cristalinidad de la mezcla PELBD/Q (90/10) decrece con el contenido de Q, lo cual se postula que se debe a un problema de "confinamiento molecular", que interfiere con el crecimiento de los cristales. Además a través del FTIR-ATR se pudieron detectar las interacciones específicas entre la amida del agente compatibilizante y los grupos OH y NH₂ del quitosano. La comprensión de las interacciones que ocurren, pudo ser efectuada por medio del modelaje molecular, el cual se realizó con el paquete computacional Gaussian 09 W, a nivel de teoría B3LYP/6-31++G (d,p), confirmando que ocurren interacciones más fuertes al añadir un agente compatibilizante en una mezcla física entre el PELBD/Q.

Palabras Claves: Quitosano, Mezclas, Modelaje molecular, Interacciones

STUDY OF THE INTERACTIONS AND THERMAL PROPERTIES BETWEEN CHITOSAN AND LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE FUNCTIONALIZED AND MOLECULAR MODELING

ABSTRACT

Synthesis and study of biodegradable plastics from natural sources such as chitosan (Q) is one of the scientific and industrial challenges currently most studied. In this sense, from the linear low density polyethylene (LLDPE) binary blends of polyolefins/Q were studied. For promote interactions in the blends, it carried out chemical modification of LLDPE with acrylamide (AAm) for use as compatibilizing agent in the preparation of blends LLDPE/Q. Subsequently, LLDPE/Q and LLDPE/Q/LLDPE-g-AAm blends were characterized using the technique differential scanning calorimetry (DSC) and FTIR-ATR Spectroscopy. Thermal analyzes show that the degree of crystallinity of the blend PELBD/Q (90/10) decreases with Q content, it is postulated that must be a problem of "molecular confinement" which interferes with the growth of crystals. Also through the FTIR-ATR it could be detected specific interactions between amide compatibilizing agent and OH and NH₂ groups of chitosan. Understanding the interactions that occur can be effected by means of molecular modeling, which was performed with the software package Gaussian 09 W, at the level of theory B3LYP/6-31++ G (d,p), confirming that stronger interactions occur with the addition of compatibilizante agent in a physical mixture between LLDPE/Q

Keywords: Chitosan, Blends, Molecular modeling, Interactions.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas las poliolefinas se han convertido en grandes contaminantes, resistiéndose a la biodegradabilidad; entre estos materiales se encuentra el PELBD. Este problema se puede superar a través de la preparación de mezclas con polímeros naturales como el quitosano (Q) [1] con la matriz de polietileno. El Q posee propiedades catiónicas que permiten tomar ventaja de las interacciones que pueden establecer sus electrones con numerosos compuestos [1,2]. En este trabajo se llevó a cabo la modificación química del PELBD, en el cual se introdujeron grupos funcionales reactivos (AAm) [3-5], que mejoran la compatibilidad de la mezcla PELBD/Q, esperando obtener un material con propiedades mejoradas ya que las mezclas del PELBD con un biopolímero como el Q, abren su campo de aplicación en el área de la biomedicina, por sus propiedades biodegradables y biocompatibles. A partir del modelaje molecular se estudiaron las distintas interacciones en la mezcla [6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de mezclas

Se prepararon mezclas vía extrusión de PELBD/Q y de PELBD/Q/PELBD-g-AAm, donde la proporción del agente compatibilizante (PELBD-g-AAm) fue del 10% en masa respecto a la cantidad de quitosano. Para ello, se empleó una mini extrusora marca ATLAS, modelo CS-194 [3].

2.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)

Se hicieron películas a partir de las mezclas moldeadas por compresión. Luego fueron introducidas en un espectrofotómetro FTIR-ATR, marca Perkin-Elmer, modelo Frontier. Todos los espectros se obtuvieron después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en un rango entre 700 y 4000 cm^{-1} .

2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Se empleó un calorímetro diferencial de barrido marca Thermal Analysis, modelo DSC Q20. Se realizó un calentamiento desde 25 a 170 °C a una rapidez de 20 °C/min y manteniendo la muestra a la temperatura final por 3 min para borrar la historia térmica, luego se enfrió desde 170 a 25 °C a la misma rapidez.

2.4 Modelaje molecular.

El modelaje molecular se realizó con el paquete computacional Gaussian 09W, usando como conjunto funcional-base: B3LYP/6-31++G (d,p). Se realizaron cálculos de optimizaciones geométricas y frecuencias vibracionales para determinar la energía de interacción usando la teoría de la “Supermolécula” [6].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 FTIR-ATR

En los espectros infrarrojos del Q y el PELBD-g-AAm (ver Figura 1), se observan las principales vibraciones de los enlaces $\nu\text{N-H}$, $\nu\text{C=O}$ (amida I) y $\delta\text{N-H}$ (amida II) alrededor de 3280 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , respectivamente. Al comparar las mezclas, se evidenció el desplazamiento de las bandas de OH y N-H de la mezcla compatibilizada a frecuencias más bajas desde 3276 cm^{-1} a 3238 cm^{-1} . Este desplazamiento de la banda de absorción de la mezcla hacia la zona de frecuencia más baja sugiere la formación de nuevos enlaces de hidrógeno. En otra región del espectro, también se evidencia un ligero desplazamiento de la banda asociada a la flexión del enlace N-H, por lo que se postula que en la acrilamida injertada en el PELBD, la amida II tiene preferencia en la formación de enlaces de hidrógeno con el Q de la mezcla. También, se puede esperar que este interaccionando el carbonilo (C=O) de la amida con las aminas del quitosano, ya que este reflejó un ligero desplazamiento de su banda desde 1645 cm^{-1} a 1633 cm^{-1} . Estos resultados evidencian que el PELBD-g-AAm adicionado en una proporción de 3%, parece estar actuando como un puente entre las fases del PELBD y Q, favoreciendo la formación de enlaces de hidrógeno.

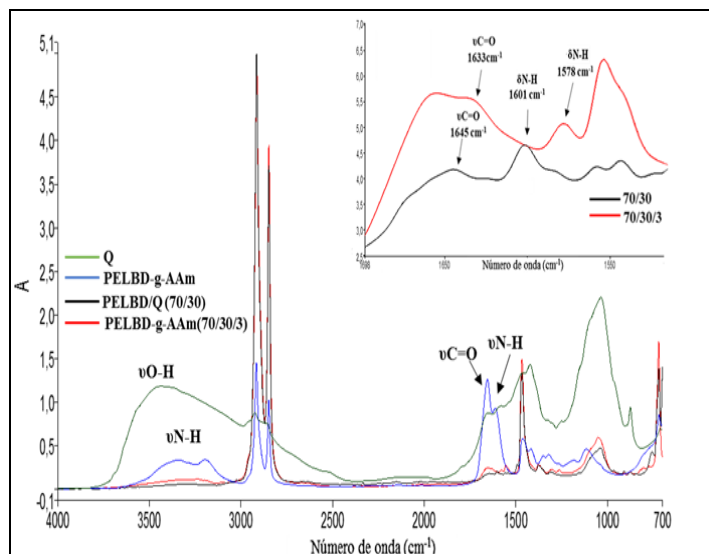


Figura 1. Espectros FTIR-ATR comparativo entre el Q, el PELBD-g-AAm y las mezclas PELBD/Q y PELBD/Q/PELBD-g-AAm con proporciones (70/30) y (70/30/3).

3.2 DSC

En la tabla 1, se evidencia que el grado de cristalinidad del PELBD decreció en la mezcla sin compatibilizar (90/10) con el contenido de Q, efectos parecidos han sido adjudicados en la literatura a un problema de “confinamiento molecular”, que interfiere con el crecimiento de los cristales [7]. A altos contenidos de Q parece dominar el efecto nucleante sobre el problema de “confinamiento molecular”. Al comparar las mezclas compatibilizadas con las que están sin compatibilizar se observaron variaciones significativas en $(1-\lambda)$, esto puede deberse a las interacciones intermoleculares generadas por el PELBD-g-AAm, evidenciadas por FTIR.

Tabla 1. Propiedades térmicas del PELBD y de las mezclas PELBD/Q/PELBD-g-AAm.

Polímero	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	$(1-\lambda)$
100/0/0	100,4	-102,4	118,1	116,2	40,0
90/10	102,5	104,7	120,2	80,9	31,1
90/10/1	103,9	-57,8	120,8	110,1	42,5
70/30	104,8	-49,6	121,5	90,1	44,5
70/30/3	105,2	-55,5	119,7	98,2	48,5

$(1-\lambda)$: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,
 T_c : temperatura de cristalización, T_f : temperatura de fusión, ΔH_f : entalpía de fusión.

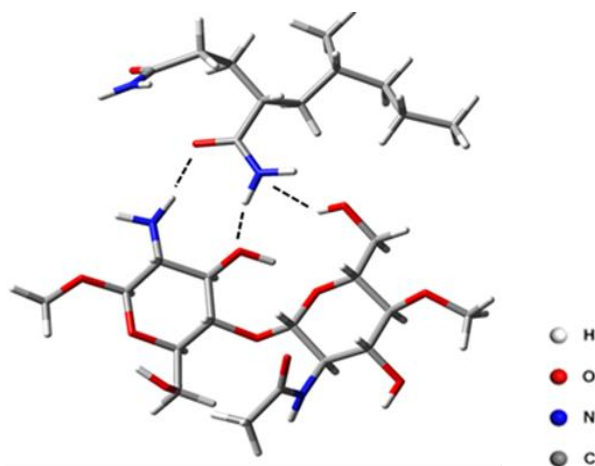
3.3 Modelaje molecular

El valor negativo del $\Delta H_{\text{interacción}}$ de la mezcla compatibilizada (PELBD/Q/PELBD-g-AAm) obtenido a partir de la teoría de la “Supermolécula” (ver Tabla 2) indica que puede estarse formando un complejo “estable”, debido a la presencia del agente compatibilizante [8].

A partir de este resultado se puede inferir que se produce la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos funcionales del Q y la amida injertada en el PELBD (ver Figura 2), lo que confirma que al añadir el agente compatibilizante aumentan las interacciones entre las fases de la mezcla como se observó en los resultados experimentales.

Tabla 2. Propiedades termodinámicas de los polímeros a 298,15 K.

Polímero	ΔH (10^3 kJ/mol)	ΔH_{inter} (10^3 kJ/mol)
PELBD	-3695,86	---
Quitosano	-3864,97	---
PELBD-g-AAm	-1713,40	---
PELBD/Q/PELBD-g-AAm	-9293,47	-19,24

**Figura 2.** Esquema representativo de las interacciones del tipo enlace de hidrógeno a partir de la estructura optimizada del Q y el PELBD-g-AAm mediante el método B3LYP/6-31G++ (d,p).

4. CONCLUSIONES

En esta investigación a través del FTIR-ATR se pudieron detectar las interacciones específicas que influyen en la frecuencia vibratoria de grupos funcionales de la mezcla. Por lo que, se pueden proponer diversas interacciones entre la amida del agente compatibilizante y los grupos OH y NH₂ del quitosano. Esto es confirmado por el modelaje molecular, el cual indica que puede estarse formando un complejo “estable”, debido a la presencia del agente compatibilizante. Además el análisis térmico muestra que la cristalinidad de las mezclas decrece en bajas proporciones de Q debido a un problema de “confinamiento molecular” y que al añadir el PELBD-g-AAm mejoraron las interacciones intermoleculares.

5. REFERENCIAS

- [1]. Colina M, Ayala A, Rincon D, Molina J, Medina J, Yncierte R, Vargas, J. & Montilla, B. *Rev. Iberoam. Polim.* 2014; 15 (1):21-43.
- [2]. Delgadillo, N.; Rangel, N.; Márquez, E. & Rojas De Gascue, B. *Quím. Nova*, 2014; 37(9): 1503-1509.
- [3]. Rojas I, Rojas de Gascue B, Rojas de Astudillo L, & Prin JL. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2012; S5:28-31
- [4]. Fedor, A. & Toda, M. *J. Chem. Edu*, 2014; 91(12):2191–2194.
- [5]. Rivero, I.; Balsamo, V. & Müller, A. *Carbohydr. Polym.* 2009; 75: 343–350.
- [6]. Leszczynski, J. New York (USA). *Handbook of Computational Chemistry*. Misquitta Alston, 2011, p. 164-166.
- [7]. Trujillo M, Arnal M, & Muller A. *Macromolecules*. 2007; 40:6268-6276.
- [8]. Jiménez, J. 2016. “Evaluación de las interacciones entre el quitosano y el polietileno lineal de baja densidad funcionalizado y su modelaje molecular”. Tesis de grado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.