

UCH-FC
DOC-@
F 954
C.1

i

**DISEÑO. SÍNTESIS Y REGULACIÓN DE PROPIEDADES DE PELÍCULAS Y
MEMBRANAS HÍBRIDAS ORGÁNO-INORGÁNICO**



Tesis

entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Química

Facultad de Ciencias

por

SANDRA PATRICIA FUENTES VILLALOBOS

Mayo, 2001

Director de Tesis: Dr. Guillermo González Moraga

Dr. Jaime Retuert de la Torre

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS



INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la tesis de Doctorado presentada por el candidato

SANDRA PATRICIA FUENTES VILLALOBOS

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el exámen de Defensa de Tesis rendido el día 25 de Abril de 2001.

Directores de Tesis.

Dr. Guillermo González Moraga

Dr. Jaime Retuert de la Torre

Comisión de Evaluación de Tesis

Dra. Elsa Abuin

Dr. Paulo Araya

Dr. Galo Cárdenas

Dr. Eduardo Soto

Dr. Octavio Vásquez

A series of handwritten signatures in blue ink, each written over a horizontal dotted line. The signatures correspond to the names listed on the left: Guillermo González Moraga, Jaime Retuert de la Torre, Elsa Abuin, Paulo Araya, Galo Cárdenas, Eduardo Soto, and Octavio Vásquez.



Dios es capaz de crear partículas de materia de distinto tamaños y formas... y quizás de densidades y fuerzas distintas, y de este modo puede variar las leyes de la naturaleza, y hacer mundos de tipos diferentes en partes diferentes del universo. Yo por lo menos no veo en esto nada contradictorio.

Isaac Newton.

Dedicado a mi familia



AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mis padres, Marina y Heriberto, por su ayuda y apoyo incondicional en la búsqueda por hacer realidad este sueño.

A mis Directores de Tesis, Don Guillermo González y a Don Jaime Retuert, por el constante apoyo e incentivo que me brindaron durante el desarrollo de esta tesis. Por todo el tiempo compartido, muchas gracias.

También quisiera reconocer a los profesores y a mis compañeros que forman parte del Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Electroquímica, con quienes he compartido toda esta etapa.

De manera muy especial deseo manifestar mis agradecimientos al Dr. Juan Fernández del departamento de Biología de la Facultad de Ciencias, por su generosa ayuda tanto en cuanto a la accesibilidad de los equipos de Microscopía Óptica como a la discusión de los resultados.

A la Dra. Clivia Sotomayor de la Universidad de Wuppertal, Alemania, por su cooperación en los estudios realizados tanto en Microscopía Electrónica como en EDAX.

A la Dra. Margarita Rinaudo de la Universidad Joseph Fourier, Francia, por su colaboración en estudios de caracterización físico-química de los quitosanos utilizados en esta tesis.

Al Dr. Galo Cárdenas de la Universidad de Concepción por las facilidades otorgadas en el uso del equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido.

A la Dra. Irma Clivelli de la Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, por su disposición ha ayudar en la discusión de algunos resultados.

Debo agradecer el financiamiento parcial de mis estudios a Conicyt (beca 1996-1999), a Fondecyt (beca 2000), proyecto 4000018, y a los proyectos 2970004, 1981082 y 1970730.

INDICE DE MATERIAS

	RESUMEN	1
	ABSTRACT	4
1	CAPITULO 1 INTRODUCCION	6
1.1	Investigación propuesta y presentación del trabajo	6
2	CAPITULO 2 ANTECEDENTES EXPERIMENTALES Y TEORICOS	11
2.1	Polímeros	11
2.2	Quitosano	14
2.2.1	Polimorfismo	16
2.2.2	Propiedades	17
2.2.3	Usos	18
2.3	Híbridos	20
2.3.1	Encapsulamiento de especies activas	24
2.4	Técnica sol-gel	26
2.5	Microondas. Aplicación en síntesis	31
2.5.1	Interacción de materiales con microondas	33

CAPITULO 3	PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1	Preparación de soluciones precursoras	38
3.1.1	Hidrólisis de APS	38
3.1.2	Purificación de quitosano	38
3.1.3	Quitosano disuelto por agitación mecánica	39
3.1.4	Quitosano disuelto por microondas	39
3.1.5	Sol presursor de sílica	39
3.2	Caracterización de precursores	40
3.2.1	Medición de viscosidad	40
3.2.2	Efecto de la irradiación microondas sobre la viscosidad	40
3.2.3	Determinación de peso molecular viscosimétrico (Mv)	41
3.4	Películas Híbridas	42
3.4.1	Preparación de películas híbridas	42
3.4.2	Formación de películas híbridas con sales de litio	44
3.4.3	Formación del complejo pAPS:Li ⁺	44
3.4.4	Películas de QO:POE:pAPS:LiClO ₄	45
3.5	Técnicas empleadas para la caracterización de películas híbridas	47
3.6	Determinación grado de acetilación	48
3.7	Deacetilación de quitosano Aldrich	49

CAPITULO 4	PREPARACION Y CARACTERIZACION DE PRECURSORES	50
4.1	Formación de soles inorgánicos	50
4.2	Caracterización de Quitosanos	54
4.2.1	Comportamiento en solución	54
4.2.2	Estructura del quitosano	58
4.2.2.1	Análisis FT-IR	59
4.2.2.2	Análisis térmico simultaneo (DSC/TGA)	62
4.2.2.3	Difracción de rayos-X	63
4.3	Disolución de quitosano asistido por microondas	64
4.3.1	Influencia de microondas sobre soluciones de quitosano	64
4.3.2	Disolución de quitosano por microondas	68
4.3.3	Evolución de la viscosidad con radiación de microondas	69
CAPITULO 5	PELICULAS HIBRIDAS	93
5.1	Quitosano Chileno (QO1)	93
5.1.1	Películas híbridas QO1/pAPS	93
5.1.2	Efecto de incorporación de sales de litio	103
5.1.3	Esquema propuesto de interacción interfacial	112
5.1.4	Otras sales de litio	115
5.1.5	Efecto del anión	116

5.1.6	Síntesis de materiales híbridos QO1/SiO ₂	118
5.2	Preparación de películas híbridas con quitosano Aldrich (QO2)	121
5.2.1	Análisis Termicogravimétrico (DTA)	121
5.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	124
5.2.3	Efecto de la incorporación de sales de litio	126
5.3	Preparación de películas híbrida con quitosano Aldrich (QO2) disuelto vía microondas	130
5.3.1	Análisis Termicogravimétrico (DTA)	130
5.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	131
5.3.3	Efecto de la incorporación de sales de litio	133
5.4	Complejo pAPS/Li ⁺	138
CAPITULO 6 PELICULAS FUNCIONALIZADAS		145
6.1	Introducción	145
6.2	Películas conductoras basados en POE y QO1/paps	146
6.2.1	Composición	146
6.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	148
6.2.3	Análisis térmico diferencial (DTA)	151
6.2.4	Difracción de rayos-X	152
6.2.5	Conductividad eléctrica	153
6.2.6	Películas conductoras basados en POE y QO1/TEOS	157

CAPITULO 7	CONCLUSIONES	160
REFERENCIAS		162
APENDICE 1		167

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estructura de quitina, quitosano y celulosa.	15
Figura 2.2	Proyecciones propuestas para las estructuras de α y β -quitosano.	16
Figura 2.3	Diagrama esquemático de orientaciones paralelas y antiparalelas presente en el quitosano.	17
Figura 2.4	Modelos de acomodamientos entre fases orgánicas e inorgánicas.	22
Figura 2.5	Encapsulamiento de una proteína en una matriz sol-gel.	25
Figura 2.6	Proceso sol-gel.	27
Figura 2.7	Esquema de entrecruzamiento de un polímero inorgánico hasta la formación de poros.	30
Figura 2.8	Representación esquemática de los métodos de calentamiento convencional y microondas.	32
Figura 3.1	Método gel casting.	43
Figura 4.1	Soles de siloxano de pAPS y TEOS.	51
Figura 4.2	Esquema de interacción de las especies precursoras.	52
Figura 4.3	FT-IR de una película de quitosano.	60
Figura 4.4	Estructura compacta del quitosano (α -quitosano) proyectada a lo largo del eje a .	61
Figura 4.5	Espectro DSC de una película de quitosano.	62
Figura 4.6	Difracción de rayos-X de una película de quitosano.	63
Figura 4.7	Expresión gráfica de las diferencias observadas en la determinación de pesos moleculares del quitosano disuelto mediante agitación mecánica o microondas.	65
Figura 4.8	Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad relativa (Falling Ball) a 25°C del quitosano disuelto mediante agitación mecánica o microondas.	66

Figura 4.9	Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad relativa (Falling Ball) a 45°C del quitosano disuelto mediante agitación mecánica o microondas.	67
Figura 4.10	Expresión gráfica de la evolución de la viscosidad del quitosano con la aplicación sucesiva de pulsos de microondas (9.900 s) disuelto mediante agitación mecánica o microondas.	71
Figura 4.11	Esquema para una posible disociación del quitosano bajo la influencia de microondas.	72
Figura 4.12	Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad del quitosano luego de ser tratado con microondas y precipitado reiteradamente.	74
Figura 4.13	Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad del quitosano luego de ser disuelto con agitación mecánica o microondas.	75
Figura 4.14	Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad de una solución de quitosano disuelto por microondas y/o con agitación mecánica.	77
Figura 4.15	Representación gráfica de las diferencias observadas en el peso molecular de QO2 con distintos tratamientos y tiempos radiación de microondas.	80
Figura 4.16	Diferencias observadas en la viscosidad del QO2 con distintos tratamientos y 660 (s) de radiación de microondas.	84
Figura 4.17	Diferencias observadas en la viscosidad del QO2 con distintos tratamientos y 4000 (s) de radiación de microondas.	85
Figura 4.18	Evolución de la viscosidad del quitosano con la aplicación sucesiva de pulsos de microondas (15.000 s).	87
Figura 4.19	Evolución de la razón de viscosidades del quitosano con la aplicación sucesiva de energía a través de pulsos de microondas (15.000 s).	90
Figura 4.20	Evolución de la razón de viscosidades del quitosano con la aplicación sucesiva de energía a través de pulsos de microondas a soluciones disueltas por agitación mecánica o microondas (9.900 s).	90

Figura 5.1	Difracción de rayos-X en películas de quitosano chileno y pAPS.	94
Figura 5.2	Patrones de difracción de películas híbridas QO1/pAPS 0.6:1 y 1:1 (razón molar).	95
Figura 5.3	DSC/TG de películas de quitosano chileno, pAPS, QO1/pAPS 1:1 y 0.6:1 (razón molar).	96
Figura 5.4	FT-IR de películas de quitosano chileno, QO1/pAPS 1:0.6, 1:1 y 0.6:1 (razón molar).	98
Figura 5.5	Micrografías SEM de películas de quitosano chileno, pAPS y QO1/pAPS 0.6:1 (razón molar).	99
Figura 5.6	Microscopía óptica de películas de QO1/pAPS 0.6:1 (razón molar).	101
Figura 5.7	Micrografía SEM de borde de la película QO1/pAPS 0.6:1(razón molar).	101
Figura 5.8	Micrografías SEM de películas QO1/pAPS 0.6:1 preparadas con proporciones crecientes de LiClO ₄ en una relación molar de 0.6:1:0.1, 0.6:1:0.5 y 0.6:1:0.8.	105
Figura 5.9	Microscopía óptica de películas de QO1/pAPS/LiClO ₄ con una relación molar de 0.6:1:0.5 y 0.6:1:0.8.	106
Figura 5.10	Esquema de evolución de una estructura esferulita durante el proceso de cristalización.	107
Figura 5.11	Diagrama que muestra los cambios estructurales durante la cristalización.	107
Figura 5.12	Espectros FT-IR de películas híbridas QO1/pAPS/LiClO ₄ .	109
Figura 5.13	Difracción de rayos-X de películas QO1/pAPS/LiClO ₄ .	111
Figura 5.14	Esquema de interacción del quitosano Chileno con el pAPS.	112
Figura 5.15	Esquema de interacción del quitosano Chileno con el TEOS.	113
Figura 5.16	Esquema de interacción del quitosano Chileno con el pAPS y el ión litio.	114
Figura 5.17	Micrografía SEM y óptica de películas QO1/TEOS.	119
Figura 5.18	Micrografías SEM de una película QO1/TEOS calcinada a 550 °C.	120
Figura 5.19	DTA de películas de QO2/pAPS 1:1, 0.6:1 y 1:0.6 (razón molar).	123

Figura 5.20	Micrografías SEM de películas QO2/pAPS 0.6:1, 1:1 y 1:0.6 (razón molar).	125
Figura 5.21	Micrografías (SEM) de películas QO2/pAPS/LiClO ₄ 1:1:0.1, 1:1:0.5 y 1:1:0.8 (razón molar).	128
Figura 5.22	Difracción de rayos-X de una película QO2/pAPS/LiClO ₄ 1:1:0.8 (razón molar).	129
Figura 5.23	DTA de películas híbridas QO2/pAPS 0.6:1, 1:1 y 1:0.6 (razón molar) preparadas usando QO2 disuelto vía microondas.	131
Figura 5.24	Micrografías SEM de películas QO2/pAPS 0.6:1, 1:1 y 1:0.6 (razón molar) preparadas vía microondas.	132
Figura 5.25	Micrografías (SEM) de películas QO2/pAPS/LiClO ₄ 1:1:0.1, 1:1:0.5 y 1:1:0.8 (razón molar) preparadas vía microondas.	134
Figura 5.26	Micrografías (SEM) de películas QO2/pAPS/CF ₃ SO ₃ Li 1:1:0.1, 1:1:0.5 y 1:1:0.8 (razón molar) preparadas vía microondas.	135
Figura 5.27	Espectros FT-IR de películas híbridas preparadas vía microondas con cantidades crecientes de LiClO ₄ .	137
Figura 5.28	Espectros FT-IR de películas híbridas preparadas vía microondas con cantidades crecientes de CF ₃ SO ₃ Li.	137
Figura 5.29	Difracción de rayos-X de una películas híbrida QO1/pAPS/LiClO ₄ 1:0.6:0.8 (razón molar).	139
Figura 5.30	Difracción de rayos-X de una películas híbrida QO1/pAPS/LiCl 1:0.6:0.8 (razón molar).	139
Figura 5.31	Difracción de rayos-X de una películas híbrida QO1/pAPS/LiCF ₃ SO ₃ 1:0.6:0.8 (razón molar).	140
Figura 5.32	Difracción de rayos-X de una películas híbrida QO1/LiClO ₄ 1:0.7 (razón molar).	141
Figura 5.33	Difracción de rayos-X de pAPS/Li ⁺ 1:0.3 (razón molar).	143
Figura 5.34	Diagrama de interacción del pAPS con el Li ⁺ .	144

Figura 6.1	Diagrama ternario que ilustra los rangos de composición preparados con POE/QO1/pAPS/Li ⁺ .	147
Figura 6.2	Micrografías SEM de la superficie y del borde de una película POE/QO1/pAPS/LiClO ₄ 1:0.5:0.6:0.2 (razón molar) con POE Mw=4*10 ⁶ .	149
Figura 6.3	Micrografías SEM de la superficie y del borde de una película POE/QO1//LiClO ₄ 1:0.5:0.2 (razón molar) con POE Mw=4*10 ⁶ .	150
Figura 6.4	DTA de muestras obtenidas de películas de Quitosano (QO1), polióxido de etileno (POE), PEO/QO1/pAPS/Li ⁺ 1:0.5:0.6:0.2 (razón molar); PEO/QO1/Li ⁺ 1:0.5:0.2 (razón molar).	151
Figura 6.5	Difractogramas de rayos-X de películas de POE/QO1/pAPS/Li ⁺ 1:0.5:0.6:0.2 (razón molar) y POE/QO1/Li ⁺ 1:0.5:0.2 (razón molar).	152
Figura 6.6	Diagrama de Nyquist para la impedancia de las películas POE/QO1/pAPS/Li ⁺ 1:0.5:0.6:0.2 (razón molar) y POE/QO1/Li ⁺ 1:0.5:0.2 (razón molar).	154
Figura 6.7	Circuito equivalente para el sistema R(RQ)(RQ).	155
Figura 6.8	Posible interacción del POE con el pAPS.	157
Figura A-1		172

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Valores de constante dieléctrica de algunos solventes comunes.	35
Tabla 3.1	Relaciones molares existentes entre el quitosano y el pAPS.	42
Tabla 3.2	Relaciones molares existentes entre el quitosano y el TEOS.	43
Tabla 3.3	Volúmenes de incorporación de sales de litio a películas híbridas.	44
Tabla 3.4	Relaciones estequiométricas de pAPS/Li ⁺ .	45
Tabla 3.5	Análisis Elemental de pAPS/Li ⁺ .	45
Tabla 3.6	Relaciones molares de películas híbridas QO1/POE/pAPS.	46
Tabla 3.7	Relaciones molares de películas híbridas QO1/POE/TEOS.	47
Tabla 4.1	Caracterización de los Quitosanos.	54
Tabla 4.2	Caracterización de quitosano por Dispersión de luz combinado con GPC.	55
Tabla 4.3	Constantes de Mark-Houwink para soluciones de Quitosano.	56
Tabla 4.4	Determinación peso molecular (M _v) por Ubbelohde a 25°C.	65
Tabla 4.5	Viscosidad de soluciones de QO por el método de Falling Ball a 25°C.	66
Tabla 4.6	Viscosidad de soluciones de QO por el método de Falling Ball a 45°C.	67
Tabla 4.7	Viscosidad de soluciones de quitosano Aldrich (QO2) preparados por agitación mecánica o microondas a 25 °C.	70
Tabla 4.8	Medidas de viscosidad por Falling Ball a 25 °C en soluciones QO2 tratado por microondas por posible cambio de asociación.	74
Tabla 4.9	Medidas de viscosidad por Falling Ball a 25 °C por posible cambio de asociación en soluciones de QO2 disueltas por agitación mecánica o microondas.	75

Tabla 4.10	Medidas de viscosidad por Falling Ball a 25 °C por posible cambio de asociación en soluciones de QO2 disueltas por microondas y agitación mecánica.	76
Tabla 4.11	Medidas de viscosidad por Falling Ball a 25 °C por posible cambio de asociación en soluciones de QO2 por microondas y redisueltas por agitación mecánica.	77
Tabla 4.12	Patrones de precipitación de soluciones de quitosano.	79
Tabla 4.13	Diferencias observadas en el peso molecular de QO2 con distintos tratamientos (P) y tiempos radiación de microondas.	70
Tabla 4.14	Posible relación existente entre los tratamientos a QO2 y su conformación.	72
Tabla 4.15	Cambios consecutivos en la viscosidad de QO2 con la aplicación de 660 (s) de microondas.	83
Tabla 4.16	Cambios consecutivos en la viscosidad de QO2 con la aplicación de 4000 (s) de microondas.	84
Tabla 4.17	Medición descenso viscosidad de QO2 por aplicación de energía en forma de microondas.	86
Tabla 5.1	Porcentaje de pérdida de peso a 550°C de quitosano, pAPS y QO/pAPS 0.6:1 razón molar.	97
Tabla 5.2	Comportamiento de películas híbridas QO1/pAPS 0.6:1 molar con diferentes sales	115
Tabla 5.3	Diferencias entre películas preparadas por agitación mecánica y microondas.	133
Tabla 6.1	Conductividad iónica con diferentes pesos moleculares de PEO.	156
Tabla 6.2	Conductividad iónica de compuestos con TEOS.	158

RESUMEN

El presente trabajo de tesis, que se inscribe en el área de la Ciencia de los materiales, y presenta una contribución al conocimiento de la química de los materiales híbridos orgáno-inorgánico y, en especial, de aquellos derivados de la interacción de quitosano con redes inorgánicas.

El estudio de estos materiales tiene interés debido a la posible sinergia de propiedades generadas de la combinación de ambos sistemas. El componente orgánico utilizado es quitosano, un polisacárido con unidad estructural $\beta(1-4)$ -2-amino-2-deoxi-D-glucosa que se obtiene mediante la desacetilación (DA) parcial de quitina, conteniendo un número variable de grupos acetilos a lo largo de la cadena. Quitina es un polímero de origen natural que se encuentra mayoritariamente en el caparazón de los crustáceos y por lo tanto abundantemente disponible en el país. Como componentes inorgánicos se utilizaron esencialmente redes de óxidos de silicio puro o sustituido.

La obtención de los híbridos se efectuó a través de procesos derivados de transiciones sol-gel. Este método se basa en producir inicialmente una solución de polímeros inorgánicos (sol) a través de reacciones de hidrólisis controlada de derivados organometálicos seguidos de una condensación de las especies parcialmente hidrolizadas. En este caso se utilizó Tetraetoxisilano (TEOS) o Aminopropilo trietoxisilano (APS) para la preparación de las soluciones que contienen los polímeros inorgánicos, precursores del derivado inorgánico final.

El método de síntesis señalado permite, además, la funcionalización de los productos mediante la incorporación tanto de moléculas simples como de

macromoléculas orgánicas en la red del polímero inorgánico en condiciones suaves; en nuestro caso se combinó con un polímero orgánico como el óxido de polietileno (POE) en busca de obtener películas con buena conducción iónica.

Se estudio la morfología de las películas híbridas orgáno-inorgánicas y los cambios que originan en ellas la adición de algunos componentes, principalmente sales de litio como LiClO_4 , LiCl , LiCF_3SO_3 y LiBF_4 . Este efecto se evaluó con dos tipos de quitosano, de diferentes orígenes y, por lo tanto, diferentes características macromoleculares.

Se realizó un estudio de los efectos de microonda sobre las propiedades de disolución del quitosano, orientado a determinar y conocer los posibles cambios conformacionales que puedan estar sufriendo estas soluciones así como los cambios morfológicos en las películas híbridas preparadas con quitosano tratado con microondas.

Entre los resultados sobresalientes de los estudios realizados se pueden mencionar los siguientes:

- (i) De la mezcla de diferentes razones molares de quitosano con pAPS se generan películas híbridas que en la relación molar QO1/pAPS 0.6:1 corresponde a una fase que puede considerarse un complejo o nanocomposito.
- (ii) Películas híbridas QO1/pAPS son capaces de incorporar otras especies iónicas y/o moleculares que cambian las propiedades físicas y estructurales. Entre ellos es interesante mencionar compuestos de QO/POE/pAPS/ LiClO_4 que originan películas transparentes y con alta conductividad iónica.

- (iii) El estado de agregación del quitosano en solución, que depende tanto de su origen así como del grado de deacetilación, puede ser alterado por irradiación de microondas que, sin producir reacciones hidrolíticas importantes, es capaz de romper puentes de hidrógeno inter y/o intra moleculares.

ABSTRACT

This work concerning the field of Materials Science aims at contributing to the knowledge on hybrid inorganic-organic materials, specifically about derivatives arising from the interaction of chitosan with inorganic networks. Most interest in these materials surges up from potential synergic features generated by the combination of the hybrid components.

The organic component is chitosan a important polysaccharide with the structural of $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amine-2-deoxy-D-glucosa unit with a variable degree of N-acetylation (DA) along the polymeric backbone. Chitosan is a product obtained by partial deacetylation of chitin which is, in turn, a natural polymer present mainly in the shells of crustaceans being, therefore, abundantly available in the country. As inorganic components pure and modified silica networks were used.

The obtainment of hybrids was performed by sol-gel transition processes. This method is based in the preparation of inorganic polymer solutions by controlled hydrolysis reactions of organometallic derivatives, followed by the condensation of the partially hydrolyzed products. In this case, tetramethylsiloxane (TEOS) or aminopropylsiloxane (APS) were used for the preparation of the solutions of the polymer precursors of the final inorganic derivatives.

The sol-gel method permits, moreover, the functionalization of the products by the incorporation of either discrete molecules or organic macromolecules in the inorganic network under rather soft conditions. In our case, the incorporation of the organic

polymers poly(ethylene oxide) was studied with the aim of obtaining films with performed ionic conductivity.

The morphology of the organo-inorganic films as well as the effects caused in their properties by the addition of some components, specially lithium salts like LiClO_4 , LiCl , LiCF_3SO_3 y LiBF_4 , were studied. Effects were evaluated with two types of chitosan from different procedence and, therefore, different macromolecular properties.

In order to determine eventual conformational changes of chitosan solutions irradiated with microwaves as well as morphological changes in the hybrid films prepared with these solutions, an study of the effect of microwave on the properties of chitosan solutions was performed.

Among the achievements of this work following results should be specially highlighted:

- (i) The reaction of chitosan with pAPS leads to hybrid films, that at the particular molar ratio QO1/pAPS 0.6:1 corresponds to a phase with properties which might be actually considered a nanocomposite or a polymer complex.
- (ii) Hybrid QO/pAPS hybrid films incorporate either ionic or molecular species changing its physical and structural properties. Among these products is interesting to mention the hybrids QO/PEO/pAPS/ LiClO_4 which are transparent films with high ionic conductivity.
- (iii) The aggregation state of chitosan in solution, which depends on both its procedence and deacetylation degree, may be altered by microwave radiation. The latter though does not produce hydrolitic reactions is able to break intra and intermolecular hydrogen bonds.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.

1.1 INVESTIGACIÓN PROPUESTA Y PRESENTACIÓN DEL TRABAJO.

Películas obtenidas a partir de soluciones de quitosano son conocidas desde hace varios años. Sin embargo, su estudio en cuanto a aspectos de porosidad, propiedades dieléctricas, mecánicas y otras es aún un campo de investigación activo. Características propias de muestras de quitosano de distinto origen, tales como grado de desacetilación, peso molecular, impurezas proteicas y forma "cristalina" predominante, tienen un efecto importante sobre la naturaleza y propiedades de las soluciones y, naturalmente, sobre las películas obtenidas a partir de éstas.

Dada la variedad y versatilidad de las propiedades del quitosano se puede esperar que al combinar este biopolímero con redes inorgánicas de distintas naturaleza y propiedades surjan nuevas aplicaciones potenciales para las películas o membranas en base de este material. Esto último ha sido uno de los objetivos de este trabajo, escogiéndose para ello polímeros inorgánico silíceos, principalmente el poli(aminopropilosiloxano). Al combinar el quitosano con otras redes poliméricas se generan, asociaciones entre ambos sistemas macromoleculares originándose, por lo general, sistemas complejos. La naturaleza y magnitud de esas asociaciones es lo que, finalmente determina la singularidad del composito generado. El efecto es mayor mientras más alta sea la compatibilidad entre los componentes; es decir, cuando se produzca una asociación extensa, ya sea a través de enlaces covalentes o vía enlaces de hidrógeno; la sinergia de las propiedades de los componentes se producirá, así, cuando la dimensión de los dominios que se asocian es del orden de los micrones o de los nanómetros; se habla entonces de micro- o *nanocompositos*, respectivamente.

Una de las características que puede esperarse de la formación de un nanocomposito es la obtención de películas con un alto grado de transparencia. Esa propiedad indica que no existe una separación de fases importante que otorgue un aspecto opaco a las películas. En forma similar, la conservación de la transparencia de las películas al ir incorporando sales inorgánicas implica una distribución homogénea y a nivel molecular de éstas en el interior de la película. La opacidad aparece aquí cuando la sal al ser segregada de la estructura del resto de los componentes de la película cristaliza separadamente. En esos casos, la película puede algunas veces actuar como plantilla para el proceso de cristalización, generando entonces la sal segregada cristales que crecen bajo direcciones preferentes, dando así origen a patrones anisotrópicos. Este tipo de fenómenos está relacionado con procesos de formación de materiales biológicos.

En tal contexto, la organización de este trabajo considera una serie de aspectos de la química del quitosano que, a pesar de su importancia tanto para el conocimiento fundamental como de su aplicación para la formación de nuevos materiales, no han sido aun estudiados suficientemente.

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de películas híbridas, preparadas con distintas proporciones de quitosano y los constituyentes inorgánicos tetraetilortosilano (TEOS) y poli(aminopropilosiloxano) (pAPS), así como de algunas de sus propiedades. Entre estas últimas, la incorporación de sales en distintas concentraciones relativas, determinándose tanto los límites de incorporación homogénea, así como la cristalización de los excesos de sal y los cambios morfológicos que se producen respecto a las películas base. En particular interesó estudiar las sales de litio por su conocida capacidad de generar propiedades de conducción iónica, y la incorporación a las películas de especies moleculares, discretas y poliméricas.

Durante el desarrollo de esta investigación se hizo notorio que muestras de quitosanos de diferentes orígenes mostraban un comportamiento muy distintos, tanto para la formación de películas híbridas como en sus propiedades. Es por ello que se realizaron algunos estudios referente a las características del quitosano complementarios a la línea principal de síntesis. Así, este trabajo considera una

serie de aspectos de la química del quitosano, de los siloxanos y del método sol-gel que se exponen en el Capítulo 4. Además, se describe la caracterización de los diferentes quitosanos utilizados en esta tesis. Las asociaciones existentes en solución, la dependencia de las mismas con el solvente, y su efecto sobre la viscosidad son aspectos que considera tal análisis. Además, en un intento de contribuir al conocimiento del quitosano, así como de la búsqueda de métodos de síntesis adecuados para la obtención de películas, se realizaron una serie de estudios sobre el efecto de irradiación de soluciones de quitosano con microondas. Por ello, también en el capítulo 4, se analizan una serie de experimentos tendientes a dilucidar si la energía de microondas produce un rompimiento hidrolítico de las cadenas del polímero, afectando la interacción inter-intramolecular de los productos, o si ésta solo influye a nivel del estado de agregación.

La parte central del trabajo, que es la preparación de películas híbridas orgáno-inorgánicas, se encuentra principalmente en el Capítulo 5. La descripción de un alto número de experimentos tendientes a ubicar las estequiometrias de los componentes más probables para la obtención de películas con propiedades óptimas en cuanto a una compatibilización de los componentes adecuada para obtener productos transparentes, flexibles y robustos se realiza allí, junto a la descripción y discusión de las características de las películas. El capítulo 5 incluye también tanto una discusión sobre la importancia que tiene para las propiedades de las películas la forma de preparación de las soluciones de los precursores inorgánicos propuestos, ya sea por agitación mecánica como por tratamiento de microondas, así como también la incorporación de iones litio.

Estudios morfológicos de microscopía óptica y electrónica se suman a determinaciones espectroscópicas y de análisis térmico en orden de caracterizar las películas obtenidas y a detectar la formación de agregados supremoleculares que impliquen algún grado de reconocimiento químico.

En el capítulo 6 se describen algunos intentos de aplicación del tipo de películas obtenidas en cuanto a su capacidad de formar compositos conductores iónicos transparentes.

Las conclusiones de este trabajo contenidas en el capítulo 7 permiten aseverar que el quitosano, debido especialmente a la funcionalidad que presentan sus constituyentes, es un material estructuralmente complejo cuyas propiedades dependen, en gran parte, de la presencia de los grupos acetamido tanto en su cantidad (grado de acetilación) como probablemente de su secuencia particular en las cadenas macromoleculares. Esa misma complejidad, sin embargo, es la que permite al quitosano originar fases homogéneas con alto grado de compatibilización al formar asociaciones con derivados silíceos. Esto es, la formación de nanocompositos que presentan una alta potencialidad como materiales.

Entre los objetivos específicos que se consideraran para llegar a los experimentos y resultados discutidos en este trabajo se pueden mencionar:

1. Obtención y caracterización mediante técnicas espectroscópicas, análisis térmico, difracción de rayos X, etc., de películas híbridas conteniendo diferentes proporciones de quitosano como componente orgánico y redes inorgánicas de sílice o de sílice funcionalizada como componente inorgánico.
2. Estudio de los cambios que se originan en la morfología de las películas híbridas con la adición de sales inorgánicas, así como el tratamiento de las soluciones de quitosano con microonda.
3. Extensión de los estudios a muestras de quitosano de diferentes orígenes y, por lo tanto, con diferentes características macromoleculares.
4. Funcionalización de los híbridos orgánico-inorgánico estudiados mediante la incorporación a las películas de polímeros tales como oxido de polietileno (POE) juntamente con sales inorgánicas que promuevan la conductividad.

PUBLICACIONES.

1. **S. Fuentes**, P.J. Retuert, G. González, E. Ruiz-hitzky.
"Chitosan based films. Synthesis and crystalline properties of nanocomposites with amine propyl siloxane".
Internacional Journal of Polymeric Mater., **35**, 61-71 (1997).

2. **S. Fuentes**, P. J. Retuert and G. Gonzalez.
"Structure-Morphology Relationships In Chitosan-Based Hybrid Films".
Biomacromolecules, **1**(2), 239-243 (2000).

3. P.J. Retuert, **S. Fuentes** and G. González.
" Microdureza de películas de Quitosano. Efecto de tratamiento térmico ".
Boletin de la Sociedad Chilena de Química. **45**(2), 323-327 (2000).

4. G. González, P. J. Retuert and **S. Fuentes**.
" On the properties of an ion conductive system incorporated in hybrid films ".
Materials Research Society. Symposium proceedings. San Francisco, California,
USA. En prensa.

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES GENERALES Y TEÓRICOS.

2.1 POLÍMEROS.

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples (monómeros), unidas por enlaces covalentes. Las moléculas así formadas poseen un alto peso molecular, por el cual son denominadas macromoléculas¹.

Dependiendo de la naturaleza de los monómeros y de los mecanismos de polimerización las macromoléculas pueden estar constituidas por diferentes clases o tipos de encadenamientos de unidades. De hecho, la repetición de las unidades puede producir macromoléculas con distintas estructuras espaciales. Así, en algunos casos, es posible la formación de macromoléculas lineales; en otros, las cadenas son ramificadas o, bien, pueden estar interconectadas formando retículos tridimensionales generando polímeros denominados "entrecruzados". Las propiedades físicas y mecánicas de polímeros químicamente similares dependen de manera fundamental de su estructura y del peso molecular. Este último concepto sólo es aplicable a polímeros lineales o ramificados sin entrecruzamiento de cadenas. En estructuras totalmente entrecruzadas, un trozo del compuesto constituye una sola y gran molécula; tal es el caso de estructuras covalentes macromoleculares inorgánicas como la sílice, la alúmina, etc.

Algunas macromoléculas se obtienen como producto de síntesis, correspondiendo entonces a polímeros orgánicos sintéticos tales como poliésteres, poliestireno, nylon, etc. También existen polímeros orgánicos de origen natural, los biopolímeros. Entre los polímeros orgánicos naturales más importantes se encuentran los polisacáridos, las proteínas, los ácidos nucleicos, y el caucho natural.

Los polímeros pueden existir en un estado amorfo, caracterizado por un arreglo desordenado de las moléculas o, bien, en un estado cristalino, en el que existe un mayor o menor orden tridimensional y en que las cadenas están interactuando mediante enlaces intermoleculares. La cristalinidad puede ser

definida como un arreglo ordenado y una repetición regular de estructuras atómicas y moleculares en el espacio. Muchos polímeros, naturales o sintéticos, tienen algún grado de cristalinidad que, medido en porcentaje, nunca alcanza a un 100%.

Si se considera la definición clásica de un cristal, las muestras de polímeros comunes pueden ser vistos como su antítesis. Gomas, fibras y plásticos no poseen las caras regulares y brillantes de los minerales cristalinos o de los cristales de sales inorgánicas. La presencia de cristalinidad aparece sólo cuando la estructura es investigada más finamente.

La cristalización de polímeros requiere la existencia de una estructura química y geoméricamente regular². La cristalización es ayudada por una constitución química que permita un empaquetamiento cerrado de cadenas, en que la molécula es fijada rígidamente en una fase favorable, originando fuerzas atractivas fuertes entre cadenas vecinas. El grado de cristalinidad depende de la facilidad con que las moléculas poliméricas se ajustan dentro de una red cristalina.

En cuanto a la regularidad de la red que pueden originar las cadenas de un polímero, se debe considerar que si las moléculas fuesen totalmente uniformes se podría obtener una super red; sin embargo, con moléculas de longitud irregular debe existir necesariamente desorden. En general, las estructuras poliméricas pueden ser caracterizadas por tres parámetros: i) la conformación de la cadena alrededor del eje lineal, ii) la forma de empaquetamiento de la cadena en un plano perpendicular a su eje principal y iii) el desplazamiento paralelo a ese mismo eje de las cadenas vecinas.

El equilibrio en una red cristalina se alcanza cuando los átomos sometidos a la influencia de fuerzas inter-atómicas adoptan las posiciones correspondientes a un mínimo de energía interna de la red como un todo. Cuando se trata de un cristal polimérico, se originan interacciones entre las macromoléculas que muchas veces conllevan algún grado de deformación interna³:

1. Dentro de la cadena del polímero.
 - Estiramiento vibracional de enlaces covalentes con un aumento en el espaciamiento entre átomos.
 - Cambio de los ángulos de enlaces covalentes adyacentes. Este es de hecho el modo de deformación más importante a lo largo de una cadena zig-zag.
 - Rotación de un enlace próximo a un enlace adyacente. Este es un importante modo de extensión de una cadena helicoidal no planar.

2. Entre cadenas.
 - Fuerzas débiles tipo Van der Waals, originadas por la interacción entre grupos no polares.
 - Fuerzas de atracción electrostáticas fuertes, generadas por la presencia de grupos polares.
 - Enlaces especiales. El más importante es el enlace por puente de hidrógeno que ofrece una alta resistencia a la deformación.

3. Fuerzas intermoleculares dentro de la cadena.
 - Cuando la cadena es una hélice u otra forma puede ocurrir que algunos grupos de átomos queden físicamente adyacentes a otros químicamente diferente. En estos casos es necesario considerar la resistencia a la deformación comenzando por fuerzas de carácter intermolecular.



2.2 QUITOSANO.

Quitosano es un hetero-polisacárido⁴ de alto peso molecular compuesto principalmente de unidades de $\beta(1,4)$ -2-amino-2-deoxi-D-glucopiranososa y parcialmente de $\beta(1,4)$ -2-acetamido-2-deoxi -D- glucopiranososa (Fig. 2.1).

El quitosano, como la quitina y la celulosa, son polisacáridos con importantes aplicaciones tecnológicas. Los dos últimos son los polisacáridos naturales más abundantes⁵. Estos tres polímeros son biodegradables y constituyen recursos renovables con propiedades químicas y físicas que les otorgan amplias posibilidades de utilización en variados campos. El peso molecular de estos polímeros, así como la pureza y morfología de los cristales, depende fuertemente de la fuente de la cual provienen. La celulosa está ampliamente distribuida en plantas superiores y, en menor grado en algas, hongos, bacterias y, ocasionalmente, se la encuentra también en animales. La quitina se puede encontrar como constituyente del *exoesqueleto* de crustáceos e insectos, en las paredes celulares de hongos y en menor cantidad, en plantas y animales inferiores. El quitosano se encuentra en algunos hongos y en tejidos especiales de algunos animales; Sin embargo es difícil de aislar debido a que se encuentra frecuentemente unido por un enlace covalente a *mucopolisacáridos* y proteínas o bien, se encuentra en cantidades muy pequeñas.

La obtención del quitosano se realiza transformando la quitina a través de una reacción de deacetilación; esto es, la eliminación del grupo N-acetilo para generar grupos aminos en C-2. Éste es un proceso difícil y requiere de reactivos enérgicos que degradan en mayor o menor medida las cadenas macromoleculares. Esta deacetilación se realiza generalmente haciendo reaccionar la quitina con álcali concentrado a temperaturas altas, ya sea en solución o por fusión. De este modo se obtiene un compuesto con eliminación en forma parcial o casi completa de los grupos acetilo dependiendo de las condiciones de reacción.

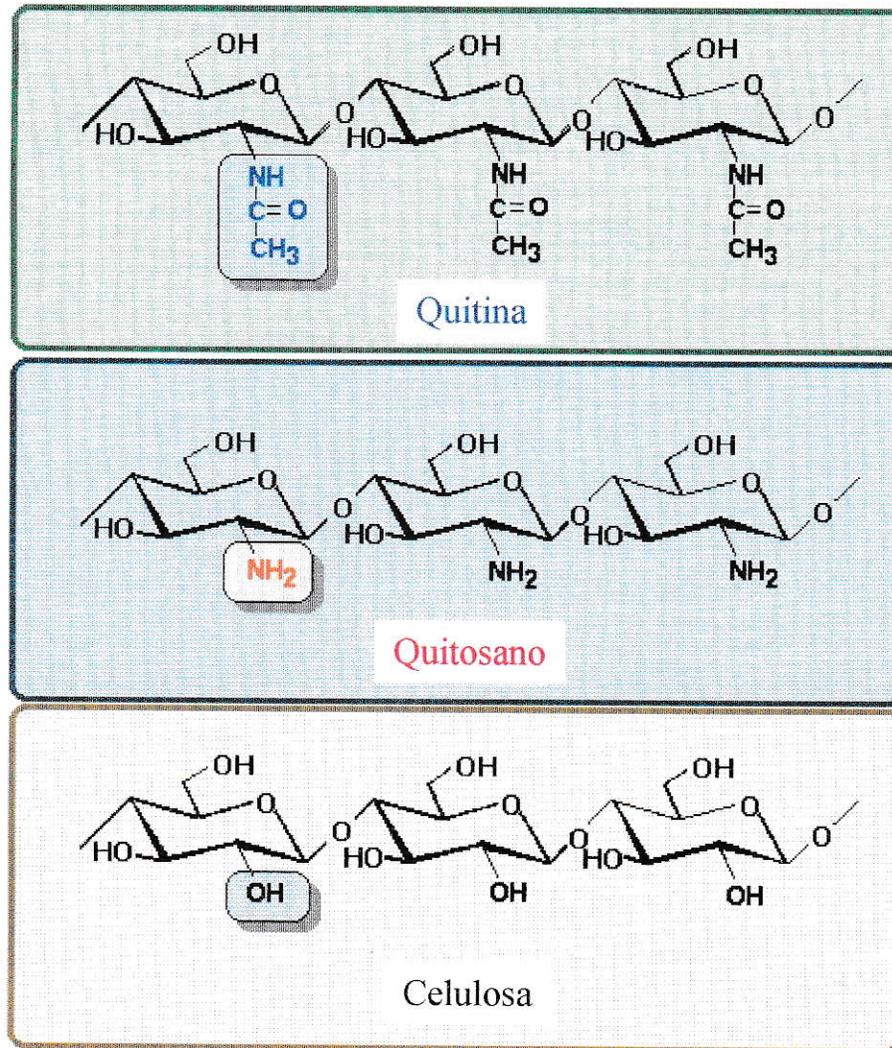


Figura 2.1. Estructura de **Quitina**, **Quitosano** y celulosa.

Las muestras de quitosano comercial normalmente tienen un grado de deacetilación entre un 70 a 90%, debido a que es conveniente que la deacetilación de la quitina no sea completa para evitar una degradación extensa del polímero durante el tratamiento.

2.2.1 Polimorfismo.

Quitosano se puede presentar naturalmente en tres formas identificadas como α -, β -, y γ -quitosano. Todas estas formas cristalinas, que pueden estar presentes simultáneamente en un mismo organismo, difieren en sus características físico-químicas. La forma α -quitosano (Fig. 2.2a) está asociada a una estructura más cristalina, presentando mayor durezas y birrefringencia. El patrón de rayos-X de la forma α -quitosano es mucho más agudo o definido que el de la forma β -quitosano (Fig. 2.2b) que está asociada a una estructura más amorfa. Esta última forma es fácilmente soluble y deacetilable, siendo también más hidrocópica⁶⁻⁷.

La conversión de forma β - a α -quitosano es rápida e irreversible cuando se le encuentra en un estado *hinchado* por un solvente. La forma α -quitosano es considerada como la forma más estable⁸.

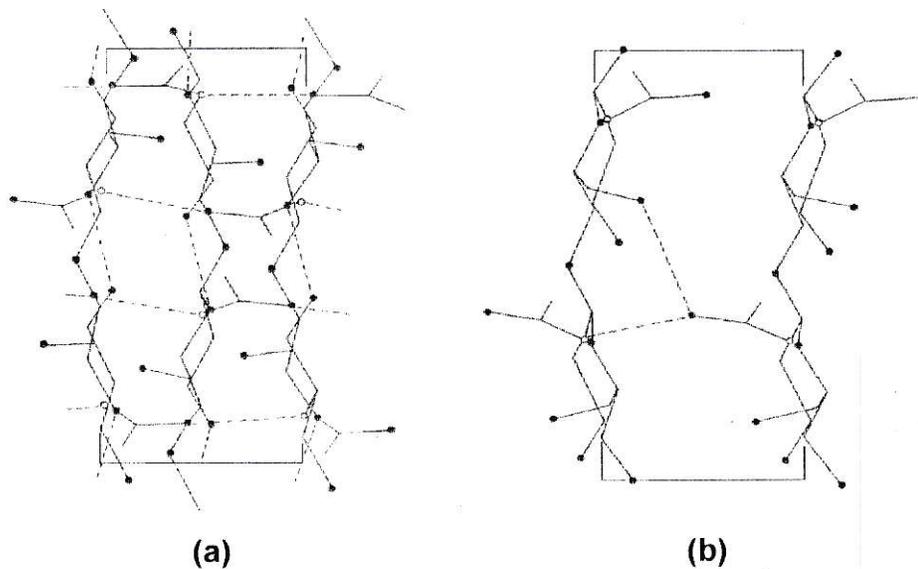


Figura 2.2. Proyecciones propuestas para las estructuras de: a) α -quitosano;
b) β -quitosano.

Las estructuras de las formas, β , α -quitosano han sido descritas como un apilamiento de celdas unitarias ordenadas en forma paralela (Fig. 2.3a) y forma antiparalela (Fig. 2.3b) respectivamente⁸.

La forma con cadenas paralelas contiene celdas unitarias en las cuales todas las cadenas del polímero están orientadas en la misma dirección, mientras que la forma de cadenas anti-paralelas cada celda esta empaquetada entre celdas vecinas formadas por cadenas paralelas orientadas en direcciones opuestas⁹.

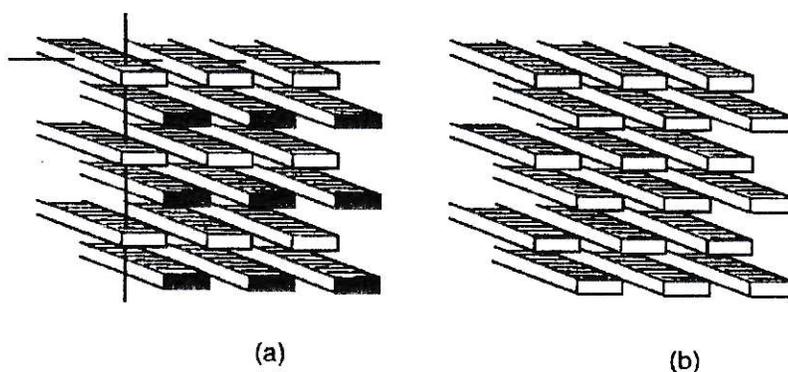


Figura 2.3. Diagrama esquemático de: a) orientación paralela y b) orientación antiparalelas presentes en el quitosano.

2.2.2 Propiedades.

Entre las propiedades físicas más importantes del quitosano están su estabilidad y resistencia a la humedad, carencia de un punto de fusión, bajo poder corrosivo frente a ciertos tipos de acero, y estabilidad hasta aproximadamente 200 °C¹⁰.

Entre las propiedades físicoquímicas del quitosano se pueden mencionar¹¹:

- Una relativa alta solubilidad en ácidos orgánicos diluidos, tales como acético, glicólico, fórmico y cítrico. Esta solubilidad se debe a la protonación de los grupos amino del quitosano, originándose así un polielectrolito catiónico.

- Solubilidad en mezclas acuosas de solventes orgánicos tales como metanol (60%), etanol (50%), en presencia de una pequeña cantidad de ácido.
- Capacidad de formar películas resistentes a partir de una solución.
- Compatibilidad de las soluciones de quitosano con polímeros solubles no iónicos, tales como dextrinas y ciertos alcoholes.

2.2.3 Usos.

El quitosano es soluble en ácidos orgánicos diluidos, lo que es aprovechado para preparar películas, recubrimientos, soportes de drogas así como para otros usos en que se aprovechan sus propiedades de biocompatibilidad, su actividad como antifúngicas, su capacidad de hinchamiento (hidrogeles), su selectividad como capturador de iones metálicos, entre otros. En el ámbito industrial es utilizado como agente floculante en el tratamiento de aguas servidas, debido a su propiedad de formar aglomerados y retener impurezas en su estructura¹²⁻¹³.

Recientemente se ha comenzado a investigar su potencialidad para la obtención de nuevos materiales al combinarlo con otras fases orgánicas o inorgánicas. Al combinarlo con fases inorgánicas, que pueden ser obtenidas a baja temperatura por el método sol-gel, se obtienen materiales híbridos con propiedades interesantes. Estos nuevos materiales son de interés por su aplicación en la fabricación de sensores, conductores iónicos para baterías secas y, sobre todo, para sintetizar materiales bio-miméticos (que imitan materiales biológicos como piel, tendones, cartílagos, etc.)¹⁴⁻¹⁶.

Es importante señalar que la quitina y el quitosano son estudiados y utilizados como medicamentos de la más alta calidad, debido a que presentan la cualidad de no ser tóxicos, de poder trabajar en el cuerpo humano y de normalizar funciones somatológicas. En el recuadro siguiente se da una reseña de las principales aplicaciones del quitosano en farmacia y cosmética.

Aplicaciones del Quitosano

Médica

- Ayuda a prevenir el estreñimiento.
- Fortalece el intercambio de calcio en los huesos.
- Reduce los niveles en la sangre de ácido
- Acción de anti-tumoral.
- Ayuda a la pérdida de peso.
- Antiácido.
- Inhibe el colesterol LDL.
- Promueve la cicatrizaciones de lesiones y úlceras.
- Antibacterial.
- Ayuda al control de la presión sanguínea.

Cosmética

- ◆ Crema de manos y cuerpo.
 - ◆ Loción de baño.
 - ◆ Hidratador
 - ◆ Reductor de peso.
-

2.3 HÍBRIDOS.

La combinación de las propiedades de compuestos orgánicos e inorgánicos abre la posibilidad de obtener materiales con propiedades especiales en lo que se refiere a su funcionalidad y resistencia física¹⁷. El concepto de materiales "híbridos" orgánico-inorgánicos es reciente¹⁸, naciendo como resultado de la búsqueda de materiales cada vez más sofisticados para aplicaciones en tecnologías de punta. La palabra híbrido se refiere precisamente a la combinación en una dispersión a nivel molecular de ambos componentes, orgánico e inorgánico¹⁹.

Estos materiales a menudo pueden considerarse como *nanocompositos* obtenidos mediante la combinación de dos o más fases a escala nanométrica. La aparición de propiedades nuevas, diferentes a las de las fases constituyentes se debe a la naturaleza de las interfaces las que debido a su gran extensión son determinantes para las propiedades de los productos. Muchos materiales biológicos como tendones, cartílagos, dientes, paredes arteriales, etc., son en rigor nanocompositos híbridos²⁰. Las excelentes propiedades mecánicas que muestran este tipo de materiales se deben a la combinación sinérgica de las propiedades de los componentes orgánicos e inorgánicos

La combinación de las propiedades de estos compuestos orgánico-inorgánicos abre la posibilidad de obtener materiales diferentes y únicos. Antiguamente, la industria de polímeros había logrado mejorar las propiedades de sus compuestos agregando rellenos inorgánicos tales como arcillas, cuarzo, talcos, etc. Estas "blendas" o compositos poliméricos se han obtenido tradicionalmente mediante un proceso de mezcla del polímero o prepolímero con partículas inorgánicas. Sin embargo, actualmente se ha logrado que la interacción entre ambas fases sea a nivel nanométrico lo que hace que la extensión de las interfases genere materiales de características propias²¹.

La estructura de óxidos metálicos puede ser considerada en general como una red tridimensional de un polímero inorgánico constituida por enlaces oxígeno-metal. La dispersión a nivel molecular de un componente orgánico en una red

inorgánica consolidada, por ejemplo, de sílice es imposible. Sin embargo, mediante hidrólisis se puede crear enlaces Si–O–Si a nivel de pequeñas moléculas que permanezcan en solución (oligómeros), los que pueden ir creciendo hasta llegar a formar macromoléculas precursoras del gel; En esta etapa es posible tener simultáneamente en la solución los precursores de la sílice y el componente orgánico (eventualmente un polímero). Al irse formando la red inorgánica, los segmentos del polímero orgánico pueden quedar ocluidos o asociados íntimamente con la matriz inorgánica²².

La naturaleza de la interacción entre un polímero orgánico y la matriz inorgánica, así como las proporciones relativas de ambos componentes, puede conducir a distintos tipos de composites. La forma de asociación y la naturaleza de las interfases es un importante desafío para la ciencia de materiales en la actualidad.

En la figura 2.4 se representan modelos de posibles acomodamientos entre las fases constituyentes de un híbrido orgánico-inorgánico polimérico²³.

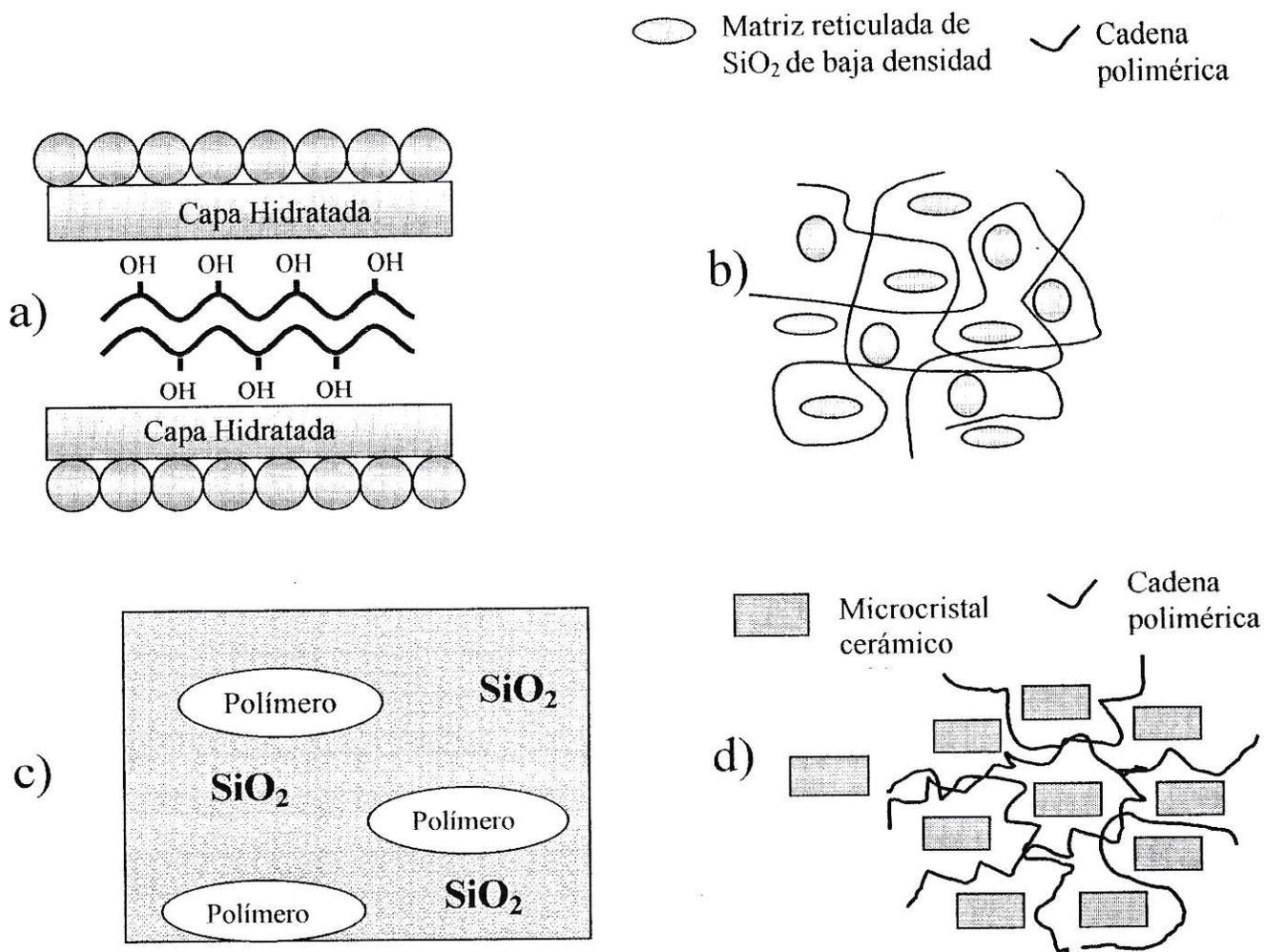


Figura 2.4. Dos cadenas de polímeros intercalados entre capas de un cristal inorgánico; b) Redes interpenetradas; c) Microdominios poliméricos distribuidos en el interior de la matriz inorgánica; d) Aglomeración de polímeros-cristales inorgánicos de un material híbrido.

Para analizar las posibles estructuras que genera el acomodamiento de las distintas fases en este tipo de compositos, es necesario considerar varios aspectos; entre ellos:

1. Las fases del composito pueden ser generadas ya sea simultáneamente, o bien, secuencialmente, con la formación "*in situ*" de la segunda fase en el interior de la primera. Si la primera fase es el polímero orgánico, entonces la segunda fase puede ser vista como un refuerzo debido a su precipitación en la matriz de polímero orgánico soportante. Cuando los dos componentes son disueltos en un solvente común, como en nuestro caso, y luego éste es evaporado, entonces, el componente presente en mayor proporción forma, presumiblemente, la fase continua con la segunda fase precipitada en él.
2. Cuando la fase inorgánica está presente en pequeña proporción, ésta aparece como partículas de forma muy definida que actúan reforzando la fase orgánica. Por otra parte, grandes proporciones de fase inorgánica pueden conducir a la formación de sistemas bicontínuos en que ambas fases son continuas, produciéndose una interpenetración de ambas. Si el polímero orgánico no está entrecruzado en forma covalente, entonces proporciones relativamente mayores de fase inorgánica pueden producir una inversión de las fases resultando una fase inorgánica continua en que el polímero queda como fase dispersa en su interior.
3. Cuando existe la posibilidad de una formación de enlaces extensa entre los componentes, ya sea covalentes o por enlaces de puentes de hidrógeno de fuerza moderada, el proceso de formación ayuda a generar estructuras con redes interpenetradas. Cuando este enlazamiento es limitado o inexistente, se tiende a formar fases dispersas de una en otra, excepto en los casos en que ambas forman fases continuas en las que una estructura en capas es posible.

Se espera que los híbridos moleculares de polímeros orgánicos y sílica gel muestren una gran potencialidad como *nuevos materiales*. Es posible que tengan propiedades intermedias entre plásticos y vidrio (cerámicas) y que, además, la composición de estos nuevos materiales pueda ser variada ampliamente²⁴.

A través de la preparación de híbridos orgánico-inorgánico se pueden lograr películas con propiedades físicas tales como resistencia, flexibilidad, transparencia, etc. Sin embargo, estas películas a menudo carecen de características que puedan otorgarle propiedades específicas tales como conductividad iónica, selectividad, propiedades ópticas, etc., que permitan su utilización como membranas para una aplicación específica. Ello se puede lograr, sin embargo, modificando químicamente su composición mediante la adición de reactivos que originen el anclaje o encapsulamiento de especies químicas determinadas en un proceso que puede denominarse dopaje o funcionalización de la película original²⁵.

2.3.1 ENCAPSULAMIENTO DE ESPECIES ACTIVAS EN MATRICES OBTENIDAS POR SOL-GEL.

Por años, vidrios y cerámicas han sido producidas vía reacciones en el estado sólido a temperaturas sobre los 1000 °C. Bajo estas condiciones de preparación era imposible pensar en encapsular especies biológicas dentro de estos óxidos refractarios²⁶; así las aplicaciones biológicas de la química estaban principalmente restringidas a compuestos orgánicos. Durante las últimas décadas se han desarrollado rutas considerando una química bajo condiciones más suaves, también conocida como "*química suave*". Esto ha permitido cambiar las condiciones experimentales y abrir nuevas posibilidades para la química de materiales²⁷⁻²⁸.

El encapsulamiento de especies biológicas dentro de matrices de sílica es un campo relativamente nuevo²⁹. Los primeros trabajos fueron reportados en 1990

por un grupo de Químicos de la Universidad de Jerusalén. Ellos mostraron que enzimas (alcalina fosfatasa) atrapadas dentro de matrices de óxidos porosos retenían su actividad biológica y podían ser usadas como biosensores o biocatalizadores. Además, los materiales silíceos son, a menudo, ópticamente transparentes, permitiendo el monitoreo óptico de los cambios de las propiedades espectroscópicas generadas por biomoléculas encapsuladas de esa manera³⁰.

Estos vidrios biofuncionales que permiten la retención específica y reactiva de moléculas biológicas en estado sólido, proporcionan también la posibilidad de controlar la morfología y la estructura de las moléculas biológicas.

Sin embargo, el proceso sol-gel tradicional implica condiciones que son aparentemente perjudiciales para la estabilidad de las proteínas³¹. En el procedimiento de encapsular proteínas, la especie activa se añade al sol sólo después de la hidrólisis del precursor³²⁻³³. A medida que el grado de entrecruzamiento de la policondensación aumenta, el gel llega a ser viscoso y solidifica. El proceso continúa durante el envejecimiento, formándose una matriz porosa alrededor de la molécula que queda atrapada en su interior³⁴ (Fig. 2.5).

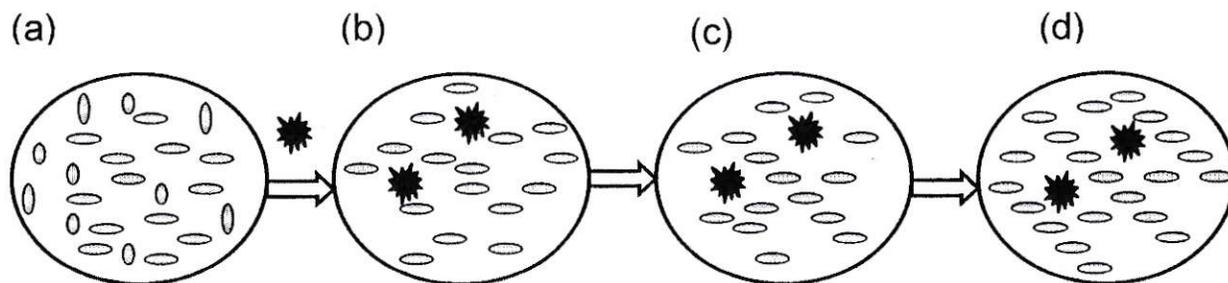


Figura 2.5. Ejemplo de una proteína encapsulada en una matriz de sílica durante polimerización sol-gel.

2.4 MÉTODO SOL- GEL.

El método sol- gel es una técnica donde uno o más elementos son usados en la formación del sol y/o gel para obtener un sólido de características homogéneas, ya sea amorfo o policristalino. La posibilidad de utilizar un proceso sol-gel depende de la disponibilidad de al menos un componente que pueda actuar como formador de gel³⁵.

La técnica sol-gel permite obtener cerámicos homogéneos de grano fino y ofrece un control sobre la pureza química de los productos; ello debido a la posibilidad de utilizar como precursores de los elementos inorgánicos compuestos volátiles o fácilmente purificables, como lo son los derivados organometálicos. Al mismo tiempo, el método ofrece la posibilidad de una síntesis gradual a partir de los precursores; ello permite también un control del proceso de síntesis a escala micro-macroscópica³⁶.

Existen dos métodos para la obtención de formadores de gel. Uno de esos métodos consiste en utilizar materias primas constituidas por partículas coloidales (sol físico), por ejemplo, las arcillas (coloides naturales). El otro método es la vía química. Por ejemplo, por precipitación tras una hidrólisis de especies inorgánicas en soluciones acuosas que lleven a la formación de óxidos coloidales; tal es el caso del ácido silícico. En estos casos, la formación del gel se produce por el acercamiento de las partículas que se origina por la eliminación del solvente de manera que se produzcan interacciones y enlaces entre ellos, generando así una estructura capaz de retener solvente residual en su interior.

Un camino equivalente está basado en la hidrólisis-policondensación (sol químico) de alcóxidos (metálicos y no metálicos, o la mezcla de varios alcóxidos). Un alcóxido es un compuesto de fórmula $M(OR)_n$ donde M es el catión y $-OR$ es un radical proveniente de un alcohol, por ejemplo, el radical etoxi: $-OCH_2CH_3$ proveniente del alcohol etílico. El término n corresponde al número de oxidación del catión M metálico o no metálico.

La transición es reversible en los geles físicos, debido a que la cohesión de las partículas es provocada por fuerzas eléctricas superficiales, mientras en los

geles químicos, los polímeros se unen entre sí a través de enlaces covalentes haciendo la transición irreversible³⁷. Estos dos métodos, utilizados en la obtención de formadores de geles, se muestran en la figura 2.6.

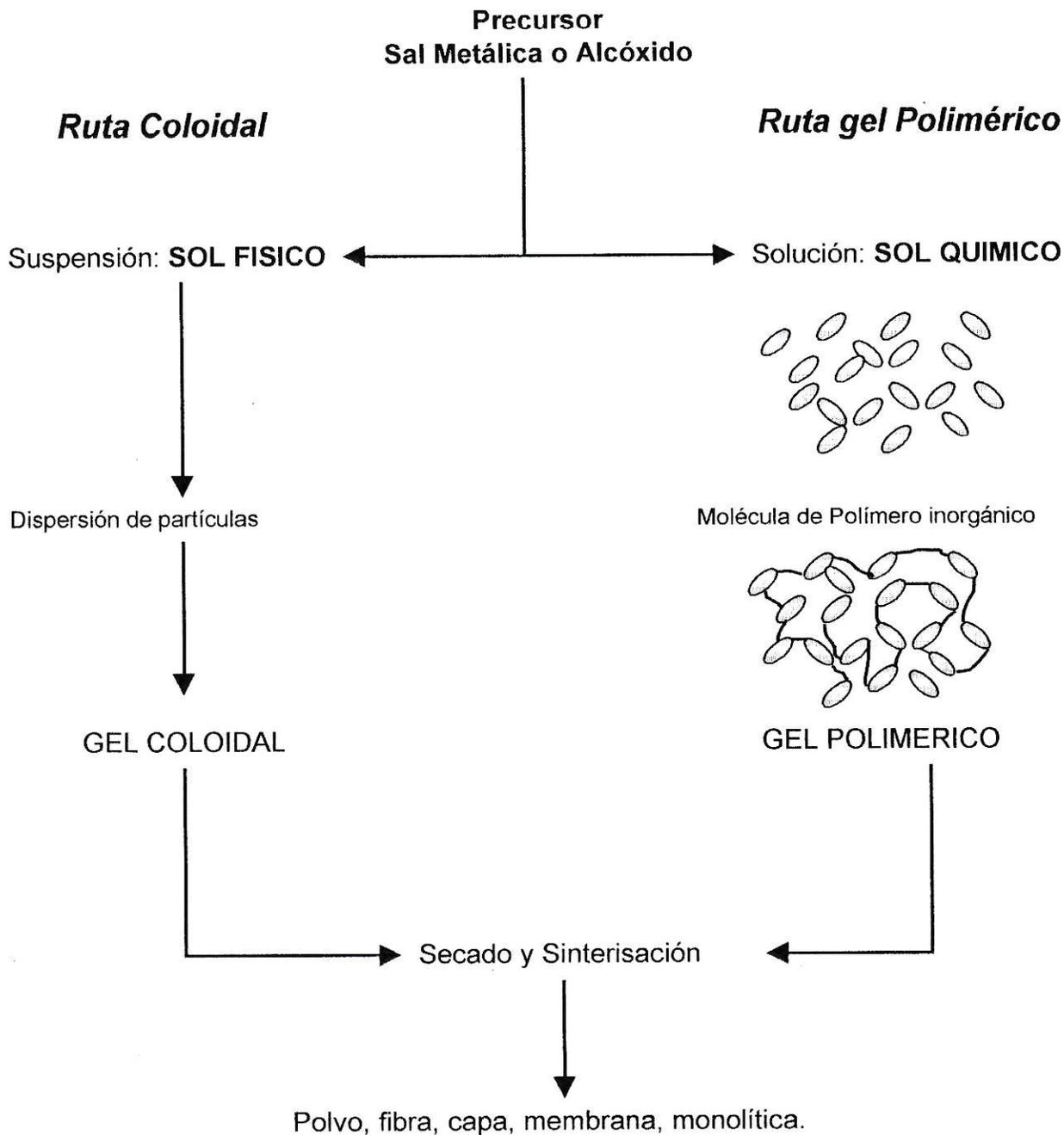
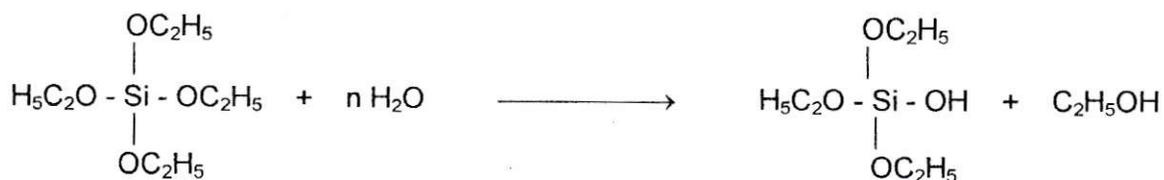


Figura 2.6. Procesos sol-gel.

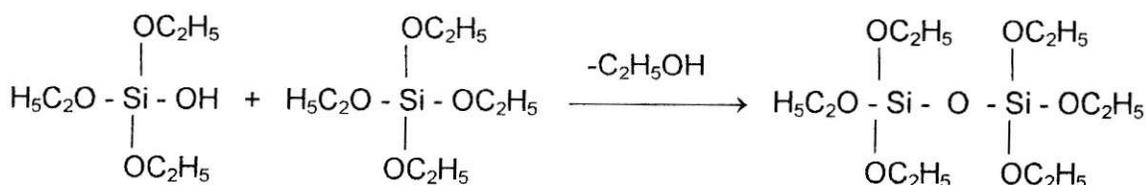
La formación de un sol, y su posterior transformación en un gel, es un proceso de hidrólisis que se efectúa controladamente. Allí, una molécula de alcóxido $M(OR)_n$, produce un número controlado de grupos $M-OH$, los que pueden condensar con grupos $M-OR$ de otra molécula similar no hidrolizada, obteniéndose así una nueva molécula con enlaces $M-O-M$ con liberación de alcohol. Reacciones consecutivas de hidrólisis-condensación de este tipo, generan cadenas moleculares que van creciendo $(M-O-M-O-M\dots)_n$, formándose así una solución de polímeros inorgánicos (sol). Se ha comprobado que los grupos $M-OR$ terminales de cadena en crecimiento son más reactivos que los grupos laterales, tanto frente a reacciones de hidrólisis como de condensación; por ello, sólo en presencia de un exceso de agua, o al final del proceso, se producen las reacciones de hidrólisis de grupos $-OR$ laterales. Así se crean grupos hidróxidos laterales que pueden condensar con grupos $-OR$ laterales de las cadenas de otros polímeros, conectando de esta manera las cadenas lineales ya existentes llevando así, a una situación de entrecruzamiento.

Un mecanismo simplificado de los procesos de hidrólisis y policondensación para un precursor alcóxido, tal como tetraetil ortosiloxano (TEOS), se describe a continuación:

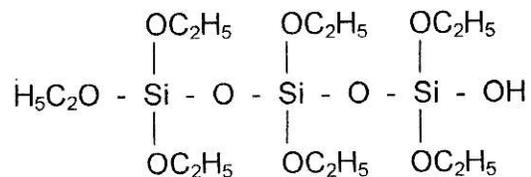
Hidrólisis



Condensación



Así, recapitulando, reacciones consecutivas de hidrólisis-condensación generan polímeros en solución (sol), los que constituyen los precursores del gel.



Reacciones consecutivas entre las cadenas llevan, a su vez, a la formación de una red tridimensional entrecruzada denominada *gel*.

Un gel es una forma de materia intermedia entre líquido y sólido. Un gel polimérico es una red tridimensional de cadenas macromoleculares entrecruzadas, la cual es hinchada por un solvente cuyas moléculas quedan retenidas en el interior de la red polimérica. Soluciones coloidales, o simplemente "sol", contienen ya sea, grandes moléculas disueltas o partículas muy pequeñas a nivel coloidal, ocupando una posición intermedia entre soluciones de especies de bajo peso molecular y las dispersiones de partículas.

Un gel se forma cuando la concentración de la especie dispersa aumenta hasta el punto que se producen contactos y uniones permanentes o semipermanentes entre las partículas creando una red tridimensional que contiene solvente en su interior. Una transición sol-gel se caracteriza por un cambio en la viscosidad la que se ve incrementada rápida y notoriamente. Las moléculas del solvente quedan atrapadas en la red de partículas y, así, la red polimérica impide que el líquido se separe; el líquido, a su vez, previene que el sólido colapse en una masa compacta.

Para obtener materiales con suficiente estabilidad química y mecánica, se debe remover el líquido intersticial ocluido en la malla sólida a través de evaporación (Fig. 2.7). De acuerdo a las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo este proceso de secado es posible obtener, en general, dos productos finales diferentes: aerogel y xerogel. Aerogel son producidos eliminando el líquido del poro bajo condiciones hipercríticas. Los geles resultantes poseen densidades

extremadamente bajas y son mecánicamente débiles. Los aero-geles se utilizan a menudo como material de aislamiento³⁸.

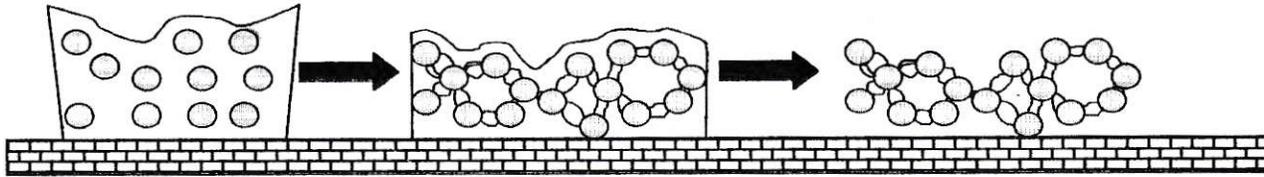


Figura 2.7. Esquema de entrecruzamiento del polímero hasta la formación de poros.

Los xerogeles son producidos eliminando el líquido del poro a temperaturas relativamente bajas y a presión ordinaria. Estos geles poseen densidades relativamente altas, buenas propiedades mecánicas, siendo además, ambientalmente estables. Estas matrices son generalmente adecuadas para la incorporación a nivel molecular de polímeros orgánicos e inorgánicos. Como se indicó la incorporación se logra normalmente preparando soluciones mixtas del sol inorgánico con soluciones de los polímeros orgánicos que luego gelifican. Así se logra, a través del método sol gel, la obtención de nuevos materiales híbridos. El moldeado de estos nuevos materiales se hace posible debido a la baja viscosidad del sol, siendo posible la obtención de piezas de formas geométricas complejas³⁹.

Las condiciones del proceso de gelificación influyen sobre la estructura, volumen y el tamaño de poro del gel. Por lo tanto, estas propiedades dependen de factores como las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis y de condensación que dependen, a su vez, de la naturaleza del alcóxido precursor específico, razón agua/alcóxido (R), concentración, pH del medio, solvente, temperatura, etc. En general, el uso de los catalizadores ácidos favorece las condensaciones (formación de polímeros lineales) de polisiloxanos, mientras que catalizadores básicos promueven la hidrólisis (formación de polímeros ramificados o agregados esféricos).

2.5 MICROONDAS: APLICACIONES EN SINTESIS.

En la química de materiales es importante encontrar nuevas rutas de síntesis de sólidos. Esto surge de la continua necesidad de contar con técnicas rápidas y eficientes, necesarias para evitar reacciones de competición existentes en procesos ya conocidos, así como también, el evitar la descomposición de los productos al trabajar en la síntesis de fases metaestables. En los últimos años, han aparecido muchos informes donde técnicas de preparación convencionales han sido sustituidas por métodos vía microondas⁴⁰.

La síntesis vía microondas es bastante rápida, simple y energéticamente muy eficiente. La naturaleza exacta de la interacción del microondas con las especies reaccionantes aun no está clara y es solo especulativa. Sin embargo, la transferencia de energía desde el microondas al material se cree que ocurre a través de resonancia o relajación del sistema, lo que repercutiría en un rápido calentamiento del material⁴¹⁻⁴².

El primer trabajo presentado por von Hippel en 1950 constituye una buena aproximación teórica al desarrollo tecnológico del microondas y proporciona una importante base de datos de propiedades dieléctricas de sustancias comunes, comestibles y materiales. Esta base de datos en la actualidad ha sido ampliada por la necesidad que surge de adelantos tecnológicos relacionados con mediciones de propiedades dieléctricas de materiales biológicos. Este hecho ha sido promovido por la necesidad de dar respuestas, tanto al público como a la comunidad científica, del riesgo a la salud que podría provocar el uso del microondas. Este riesgo podría surgir de la interacción de radiación electromagnética utilizados en el aparato de microonda doméstico con el tejido biológico.

Las microondas son radiaciones electromagnéticas (R.E.M.) con una frecuencia que oscila entre 0.3 y 300 Ghz o su correspondiente longitud de onda de 1 m a 1 mm. La energía puede transmitirse como en toda R.E.M a través de un campo eléctrico y otro magnético perpendicular en forma de ondas sinusoidales. Los hornos microondas generalmente operan a una frecuencia de 2.45 Ghz,

correspondiente a una longitud de onda de 12.2 cm y una energía de 1.02×10^{-5} eV. Como es conocido, las microondas son producidas por magnetrones, que consisten principalmente en diodos termiónicos compuestos por un cátodo y un ánodo que actúa como fuente de electrones⁴³. Desde el magnetrón la radiación de microonda es enviada directamente hacia un blanco (ubicado en un lugar llamado cavidad de microondas) a través de sustancias que actúan como guía para la radiación de microondas; estas guías son usualmente láminas de metal. En la figura 2.8 se ilustra las diferencias existentes entre el método convencional de calentamiento y el calentamiento por microondas.

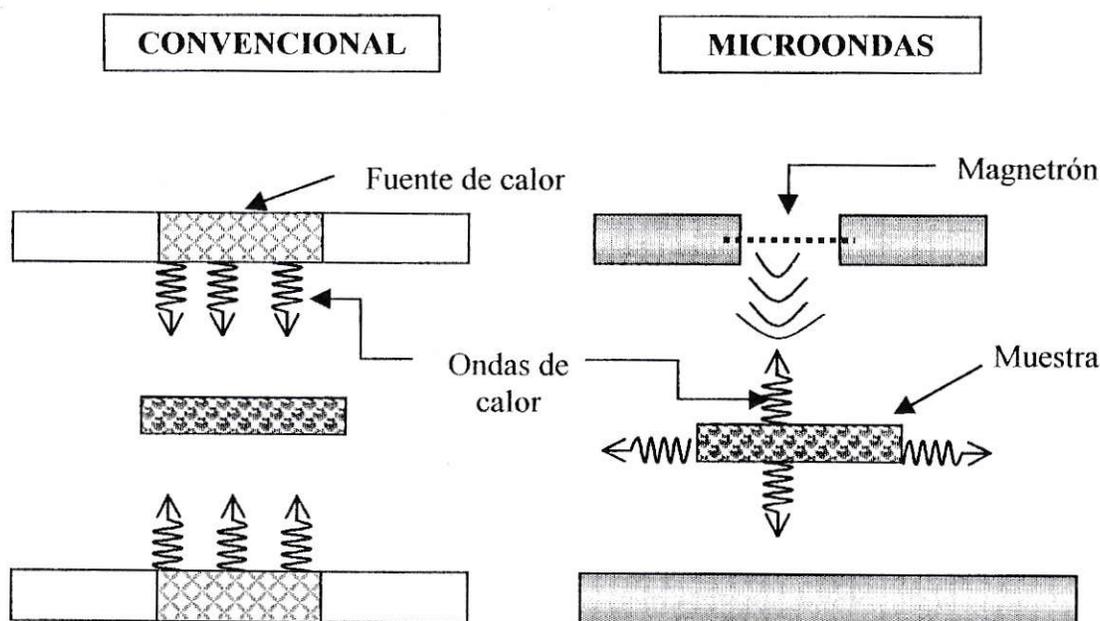


Figura 2.8. Representación esquemática de los métodos de calentamiento convencional y microondas.

Las frecuencias y longitudes de onda que definen la energía de la radiación son los principales parámetros que determinan el diseño de los equipos, así como también, la interacción de las microondas con la materia. La radiación de microondas induce conducción de cargas móviles y desplazamiento de los dipolos

moleculares (polarización dieléctrica) en el material fruto de lo cual resulta el calentamiento de éste. En los materiales dieléctricos también se provoca un campo eléctrico oscilante. Ya que en estos materiales sus electrones están ligados, el único movimiento posible es un ligero desplazamiento de las cargas; esto origina que el material se polarice, creando estos dipolos inducidos un nuevo campo eléctrico que se suma al de las cargas externas⁴⁴⁻⁴⁵.

Es importante aclarar conceptos en lo concerniente a la distinción entre Espectroscopía de microondas y Calentamiento dieléctrico por microondas. En la espectroscopía de microondas las moléculas en fase gas originan absorciones de energía por transiciones entre estados rotacionales cuantizados. Los espectros muestran bandas muy agudas. En el estado líquido y sólido las moléculas generalmente no pueden rotar libremente y el espectro de microondas aparece muy ancho para ser observado. En este caso la espectroscopía no es posible o, al menos, difícil. En esos estados la absorción de microonda origina por lo general calor. Por ello este tipo de irradiación se utiliza principalmente como método de calentamiento.

2.5.1 INTERACCIÓN DE MATERIALES CON MICROONDAS Y CALENTAMIENTO DIELECTRICO.

En general, se puede clasificar la interacción de los materiales con la energía microondas en tres categorías; (i) reflexión de microondas, que se produce en sustancias tales como metales, aleaciones y latones, estos materiales son usados en la fabricación de guías de onda; (ii) transmisión de microondas, que ocurre con materiales que son transparentes al microonda (vidrio, teflón, cerámicos, etc.) y son los utilizados para hacer recipientes y contenedores para microondas; (iii) absorción de microondas, estos materiales son capaces de tomar la energía desde el campo de microondas y convertirla en calor en forma muy rápida⁴⁶.

La polarización de dieléctricos surge del desplazamiento finito de cargas o rotación de dipolos inducidos por un campo eléctrico; ésto no debe ser confundido con la conductividad que resulta de movimientos traslacionales de las cargas cuando se aplica el campo eléctrico. La polarización a nivel molecular implica ya sea la distorsión de la distribución de electrones dentro de una molécula o la rotación física de dipolos moleculares. Este último concepto es particularmente importante para comprender el calentamiento dieléctrico por microondas.

Generalmente, compuestos que tienen momentos dipolares grandes también tienen altas constantes dieléctricas; ésto se debe a que la polarización dieléctrica depende principalmente de la habilidad de los dipolos para reorientarse en un campo eléctrico aplicado. En fase gas y en fase líquida, las moléculas rotan rápidamente y son capaces de responder a un campo alterno a 10^6 veces por segundo o más; pero, en el estado sólido, las rotaciones moleculares están generalmente restringidas y, por lo tanto, la reorientación en un campo eléctrico generalmente no contribuye a la constante dieléctrica⁴⁷⁻⁴⁸.

Si el componente del campo eléctrico es invertido muy rápidamente (e.j. 10^2 veces por segundo), puede suceder que moléculas no sean capaces de responder a la frecuencia del campo eléctrico alterno de las microondas, dando como resultado un retraso en la reorientación y provocando un aumento en la corriente de polarización que está en fase con el campo aplicado.

La permitividad de un material, ϵ , es una propiedad que describe la habilidad que posee una sustancia para el almacenamiento de carga, no importando las dimensiones de las moléculas. La permitividad de un material es dependiente de la frecuencia y para un líquido polar generalmente muestra un notorio decrecimiento cuando la frecuencia de irradiación electromagnética aumenta desde 10^6 (frecuencia de radio) a 10^{12} Hz (frecuencias de infrarrojo). La frecuencia precisa de esta baja es un reflejo de la frecuencia de las rotaciones en las moléculas. Esta depende, a su vez, del tamaño de las moléculas y de las fuerzas intermoleculares que experimenten en solución. Para moléculas polares con bajo peso molecular (menor a cien), este proceso de relajación ocurre en la

región de microondas, por ejemplo, en el rango de frecuencias de 300 MHz-300 GHz.

Como ya se señaló anteriormente, un factor importante que afecta la velocidad de una reacción realizada vía microondas es la polaridad del solvente⁴⁸. Se ha observado que moléculas polares absorben radiación microondas más fuertemente que las moléculas no polares, provocando un aumento en la rotación de estas moléculas, lo que causa un calentamiento de las soluciones por efectos de fricción. Este efecto constituye la base de la mayoría de los estudios de aplicación química de la energía de microonda. Por lo tanto, se puede esperar que la velocidad a la cual un solvente absorbe radiación microondas depende de su polaridad; es decir, de su constante dieléctrica. Solventes fuertemente polares tales como agua, alcohol y cetonas se calientan rápidamente por la acción del microondas; mientras que líquidos menos polares como éteres, aminas y haluros de alquilo muestran sólo pequeños aumentos de la temperatura. Líquidos no polares como hidrocarburos y tetracloruro de carbono no presentan calentamiento por esta acción. En la tabla 1 se muestran algunos valores representativos.

Tabla 2.1. Valores de Constante Dieléctrica a 20°C para algunos solventes comunes.

Solventes	Constante Dieléctrica (ϵ_s)
Benceno	2.3
Tetracloruro de Carbono	2.2
Cloroformo	4.8
Acetona	21.4
Etanol	25.7
Metanol	33.7
Agua	80.4

El calentamiento dieléctrico por microondas ha surgido recientemente como una herramienta para los químicos. Inicialmente, la disminución en los tiempos de

reacciones químicas realizadas con microondas fue atribuida a un llamado “*efecto de microondas*”. Se ha informado de numerosas reacciones en que la cinética de la reacción bajo microondas es similar a aquella en que el calentamiento se efectúa por métodos convencionales; ello sugiere que, en esos casos, la acción de microondas consiste simplemente en un calentamiento dieléctrico de los materiales. Sin embargo existen también trabajos que muestran un notable aceleramiento de la velocidad de reacción bajo microondas comparado con los métodos térmicos cuando se emplean altas temperaturas y otras condiciones similares⁴⁶. Ello implicaría la existencia de un efecto específico del microondas. Mediciones de velocidad de reacción más detalladas efectuadas recientemente han establecido que, en general, las reacciones químicas que se realizan bajo condiciones de irradiación con microondas son gobernadas por los mismos principios fundamentales de la termodinámica y la cinética de las reacciones que se realizan en condiciones convencionales.

Calentamiento dieléctrico de microondas presenta las siguientes ventajas⁴⁹.

1. La entrega de energía microondas a una reacción química que tiene al menos un componente capaz de acoplarse fuertemente con esa radiación permite aumentar las velocidades de calentamiento por sobre la alcanzada por métodos convencionales.
2. La energía de microondas se entrega al reactor químico en forma remota y, por lo tanto, no hay un contacto directo entre la fuente de energía y la reacción química.
3. Los materiales que se usan como recipientes para las reacciones químicas no reaccionan de igual manera que los componentes a reaccionar; por ello se puede obtener un calentamiento selectivo si se escogen los recipientes de tal manera que la energía microondas pase a través de ellos y caliente solo los reactantes.

Cuando metales en polvo son expuestos a microondas se alcanzan temperaturas muy altas. Esto se ha usado para crear *puntos calientes* los que,

como se ha demostrado, aceleran la reacción de los metales con gases, sólidos inorgánicos y sustratos orgánicos.

4. La interacción selectiva permite que el uso de microondas sea ideal para reacciones de aceleramiento químico bajo condiciones de altas presiones. Con el uso de aparatos simples basados en plásticos transparentes (e.j. teflón o vidrio) es posible aumentar la temperatura de reacción en un solvente orgánico hasta 100°C sobre el punto de ebullición convencional. Por ejemplo, etanol tiene un punto de ebullición normal de 79°C; con un calentamiento dieléctrico por microondas en un recipiente cerrado permite alcanzar una temperatura de 164°C y una presión de 12 atmósferas. Tan alta temperatura puede doblar la velocidad de las reacciones estudiadas en estos solventes.

Las ventajas descritas anteriormente han sido ampliamente usadas por los químicos en los últimos 10 años dando como resultado mas de 300 trabajos que describen estas aplicaciones. La mayoría de ellos son, sin embargo, trabajos mas bien empíricos y cualitativos.

CAPÍTULO 3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PRECURSORAS.

3.1.1 HIDRÓLISIS DE APS.

Se toman 22.8 ml de 3-amino-2-propil-trietoxisiloxano, APS, (0.1 mol) Aldrich disuelto en 20 ml de ácido fórmico 0.5M. La solución de APS se deja en agitación por dos horas, después de lo cual se introduce en un baño termostatzado a una temperatura de 45°C. Se deja en estas condiciones hasta que volumen disminuya por evaporación hasta una concentración final de aproximadamente 0,7 g de soluto por ml. Esta solución fue analizada por cromatografía de exclusión de tamaño (Bruker LC 21B con una columna Shodex OH pack Columna 803); se determinó que ella contenía oligómeros con un peso molecular de $M_w \approx 800$.

3.1.2 PURIFICACIÓN DEL QUITOSANO.

Todas las muestras de quitosano se sometieron al siguiente procedimiento. Se disuelve quitosano en ácido acético 0.2 M y se filtra en frita N° 3; luego se lleva en agitación continua, a pH 8.5 con 5 ml de hidróxido de amonio concentrado más 50 ml de agua destilada. El precipitado se lava repetidas veces con abundante agua destilada y, finalmente, con acetona; posteriormente es secado al vacío a temperatura ambiente.

Se trabajó con quitosanos de diferentes orígenes, pesos moleculares y grados de acetilación, los cuales fueron clasificados de la siguiente manera:

- 1.- QO1: Quitosano Chileno, $*M_w=3.5 \cdot 10^5$ y DA= 12.5%
- 2.- QO2: Quitosano Aldrich, $*M_w=3.5 \cdot 10^5$ y DA= 17%
- 3.- QO3: Quitosano Fluka, $*M_r= 70000*$ y DA= 16.5%
- 4.- QO4: Quitosano Fluka $*M_r= 400000*$ y DA= 17%

5.- QO5: Quitosano Fluka *Mr=600000* y DA= 13%

* Solvente utilizado en este trabajo 0.2M AcONa/0.3MacOH.

*Datos del proveedor.

3.1.3 QUITOSANO DISUELTO POR AGITACIÓN MECÁNICA (A.M.).

Se prepara una solución de Quitosano purificado al 1% en ácido fórmico al 5% y se agita mecánicamente durante 24 horas y luego se filtra (*).

3.1.4 QUITOSANO DISUELTO POR MICROONDAS (M.O).

Se disuelven 0.05 g de quitosano purificado en 5 ml de ácido fórmico 5% a través de pulsos sucesivos de microondas (Horno microondas SHARP R-450A de 1.55 kW con frecuencia de 2450 MHz) a máxima potencia, hasta obtener la disolución completa del polímero en el solvente y luego se filtra (*).

(*) Las soluciones resultantes obtenidas tanto por agitación mecánica o por microondas, se filtran en frita N°1 y N°3; posteriormente con un sistema de microfiltración Millipore con membranas de tamaño de poro de 3.0, 0.45 y 0.2 μm eliminando de este modo todo tipo de impurezas y microgeles para la formación de películas.

3.1.5 SOL PRECURSOR DE SÍLICA.

Se toman 22,3 ml ($1.88 \cdot 10^{-4}$ mol) de tetraetilortosilicato (TEOS) y se disuelven en 23,5 ml de etanol absoluto. Esta solución se agrega gota a gota con agitación constante sobre una solución de etanol con ácido fórmico diluidos de modo de alcanzar una relación molar global TEOS/Etanol/ H₂O/ HCOOH de 1:2:2:0.01. La solución se deja "madurar" en un tubo abierto de aproximadamente 15 de largo por 2.5 cm, colocado a nivel del líquido contenido en el baño termostático a 40 °C durante 3 a 4 días. Esta solución (sol) contiene

polisiloxanos (oligómeros o polímeros) precursores de una red de sílica; tal solución se almacena tapada y refrigerada.

3.2 CARACTERIZACION DE PRECURSORES.

3.2.1 MEDICIÓN DE VISCOSIDAD.

La medición de viscosidad se realizó experimentalmente midiendo el tiempo de flujo de soluciones de quitosano Aldrich, Fluka (Mr=70000), Fluka (Mr= 400000) y Fluka (Mr=600000) al 1%, preparadas en ácido fórmico 5%. Estas disoluciones se prepararon por agitación mecánica o vía microondas.

La disolución vía microondas se realiza sometiendo la muestra a pulsos sucesivos de microondas de 5 a 10 (s) a máxima potencia; esto con intervalos entre ellos para que la solución se enfríe, evitando de este modo la ebullición del solvente. El procedimiento se realiza hasta la disolución total del quitosano; ello ocurre por lo general a los 660 (s).

Las soluciones, preparadas por agitación o microondas, son filtradas según el procedimiento descrito anteriormente para eliminar de ese modo impurezas o geles sin disolver. El viscosímetro utilizado es del tipo "Falling Ball" (caída de bola), sumergido en un baño termostatzado a 25 °C ó 45 °C.

3.2.2 EFECTO DE LA IRRADIACIÓN MICROONDAS SOBRE LA VISCOSIDAD.

Se prepara una solución 1% de quitosano Aldrich purificado en ácido fórmico disolviendo por aplicación de microondas (660 s); se mide la viscosidad de la solución utilizando un viscosímetro tipo Falling Ball (caída de bola) sumergido en un baño termostatzado a 25 °C.

Luego, la solución anterior es nuevamente sometida a un régimen de pulsos de microondas por un tiempo total aproximadamente equivalente al tardado en la disolución de la misma (660 s), midiéndose nuevamente la viscosidad de esta solución. Este procedimiento se repite hasta obtener una viscosidad prácticamente constante.

En forma análoga, se prepara una solución 1% de quitosano Aldrich en ácido fórmico disolviéndolo vía agitación mecánica, y se mide la viscosidad de la misma. Posteriormente, la solución se somete a un régimen de pulsos de microondas por un tiempo aproximadamente equivalente al necesario para la disolución completa de la muestra vía microondas; posteriormente se mide la viscosidad de la solución en un baño termostatizado a 25 °C. El procedimiento se repite hasta obtener un valor de viscosidad prácticamente constante.

3.2.3 DETERMINACIÓN DE PESO MOLECULAR VISCOSIMETRICO (MV).

La solución inicial utilizada para la determinación del peso molecular viscosimétrico se prepara de la siguiente forma:

Se disuelven 0.014 g de quitosano purificado en 10 ml de solución tampón CH_3COOH 0.1M / NaCl 0.2M. Esta disolución se llevó a cabo tanto vía agitación mecánica como vía microondas.

Para la disolución vía microondas se someten las muestras a un régimen de pulsos de microondas, a máxima potencia, con breves lapsos en que se procura que la solución se enfríe, evitando de este modo la ebullición del solvente. Las soluciones fueron finalmente filtradas utilizando membranas con un tamaño de poro 0.2 y 0.45 μ .

El procedimiento anterior se utilizó en la preparación de muestras de quitosanos: Aldrich, Fluka (Mr=70000), Fluka (Mr=400000) y Fluka (Mr=600000).

La medición de las viscosidades se realizó en un baño termoregulado a 25°C, utilizando un viscosímetro tipo Ubbelohde.

3.4 PELÍCULAS HÍBRIDAS.

3.4.1 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS HÍBRIDAS.

Se trabajó principalmente con quitosano Chileno (QO1) y quitosano Aldrich (QO2). En ambos casos se prepararon soluciones de Quitosano (QO) con APS prehidrolizado (pAPS) o con TEOS prehidrolizado (sol de sílica) en varias relaciones molares de los componentes. Por medio de un estudio sistemático, variando la proporción relativa del QO, pAPS y de TEOS se buscó determinar los rangos de la relación entre el componente orgánico e inorgánico óptimo para la formación de películas con flexibilidad y robustez adecuadas. Éste varía entre las relaciones molares QO/pAPS de 0.6:1; 1:1 y 1:0.6.

Para preparar las soluciones se partió de 10 ml de quitosano (QO) al 1% (6.18×10^{-4} moles), éstos se les adicionan lentamente volúmenes de pAPS prehidrolizado (9.6×10^{-4} moles) en cantidades adecuadas para obtener las relaciones molares deseadas (Tabla 3.1). De igual manera se trabajó para las relaciones QO:TEOS (Tabla 3.2).

Tabla 3.1. Relaciones molares existentes entre el quitosano y el pAPS.

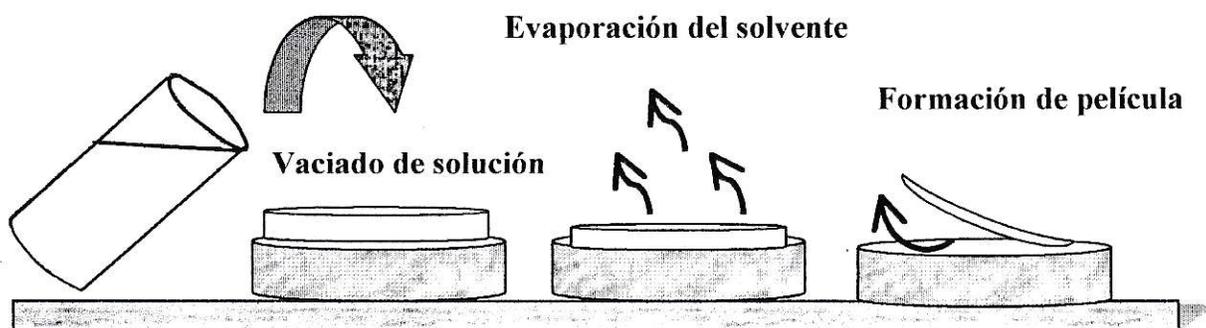
Relación Molar QO : pAPS	Volumen QO (ml)	moles QO	Volumen PAPS (ml)	moles pAPS
0.6:1	10	6.18×10^{-4}	0.14	9.6×10^{-4}
1:1	10	6.18×10^{-4}	0.09	6.2×10^{-4}
1:0.6	10	6.18×10^{-4}	0.05	3.7×10^{-4}

Tabla 3.2. Relaciones molares existentes entre el quitosano y el TEOS.

Relación Molar QO : SiO ₂	Volumen QO (ml)	Volumen SiO ₂ (ml)
0.6:1	10	0.62
1:1	10	0.37
1:0.6	10	0.22

Todas las soluciones fueron homogenizadas con agitación constante por aproximadamente 24 horas. Las películas se preparan por el método "gel casting" (Fig. 3.1) sobre un soporte de polipropileno; se trabaja al aire y, eventualmente, bajo ventilación forzada, permitiendo de este modo, la evaporación del solvente a temperatura ambiente y su posterior secado. La concentración y la cantidad de la solución utilizada determinan el espesor de la película.

Las películas se dejan secar a temperatura y puedan ser fácilmente desprendidas del soporte.



3.4.2 FORMACIÓN DE PELÍCULAS HÍBRIDAS CON SALES DE LITIO.

Se estudió sistemáticamente la adición de proporciones crecientes de sales de litio a películas híbridas QO/pAPS ó QO/TEOS de distintas composiciones. Se determinó el límite máximo de incorporación homogénea para cada una de las sales investigadas; LiClO_4 , LiBF_4 , LiO_3SCF_3 , LiCl . La Tabla 3.3 indica las proporciones utilizadas para el caso de películas con la relación molar QO/pAPS 0.6:1 a modo de ejemplo. La sal una vez disuelta en alcohol absoluto es introducida en la mezcla; la solución se trabaja bajo las condiciones ya descritas para la preparación de películas híbridas.

Tabla 3.3. Volúmenes de incorporación de sales de litio a películas híbridas.

Relación Molar QO : pAPS : Li^+	Volumen LiClO_4 (ml)	Volumen LiCl (ml)	Volumen LiCF_3SO_3 (ml)	Volumen LiBF_4 (ml)
0.6:1:0.1	0.094	0.47	0.4	0.2
0.6:1:0.3	0.28	1.40	1.1	0.6
0.6:1:0.5	0.47	2.35	1.8	0.9
0.6:1:0.8	0.75	3.75	2.9	1.5
0.6:1:1	0.94	4.70	3.7	1.9

Se comparó la morfología en las películas obtenidas con el quitosano disuelto con agitación mecánica o vía microondas y su capacidad de incorporación homogénea de sales de litio (LiCF_3SO_3 , LiCl y LiClO_4) para diversas relaciones QO2/pAPS.

3.4.3 FORMACIÓN DEL COMPLEJO pAPS: Li^+ .

El producto fue obtenido al mezclar la solución de 3-amino-2-propil-trietoxisiloxano hidrolizado (pAPS) con LiClO_4 en etanol absoluto y posterior evaporación lenta del solvente a temperatura ambiente. En este experimento se utilizaron las relaciones estequiométricas pAPS: Li^+ indicadas en la Tabla 3.4

Después de aproximadamente dos semanas de evaporación al aire se logró obtener pequeños cristales.

Tabla 3.4. Relaciones estequiométricas de pAPS/Li⁺.

Relación Molar PAPS: Li ⁺	Volumen PAPS (ml)	Volumen LiClO ₄ 1M (ml)	Volumen Etanol (ml)
1:0.3	0.1	2.8	40
1:0.5	0.1	4.7	40
1:0.8	0.1	6.5	40

El análisis elemental del compuesto pAPS/Li⁺ se indica en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Análisis Elemental de pAPS/Li⁺ para una relación molar 1:0.5.

Relación Molar pAPS: Li ⁺	Análisis Elemental (%)	Análisis Elemental (%)
	Experimental	Teórico
1:0.5	C 3.2	C 1.87
	H 4.037	H 5.1
	N 0.357	N 0.53

3.4.4 PELÍCULAS DE QO: POE: pAPS : LiClO₄.

Se estudió la incorporación de polióxido de etileno Aldrich (POE) de peso molecular $M_w=4.0 \cdot 10^6$ en las películas híbridas QO1/pAPS. Se consideró un rango relativamente amplio de relaciones estequiométricas entre los componentes para la formación de las películas que se incluyen en la tabla 3.6.

Se preparó una solución al 1% de POE disuelto en agua; tanto el QO1 como el APS fueron preparados de la forma descrita anteriormente. Se usó una solución de perclorato de litio anhidro (Merck) 1M disuelto en etanol absoluto como

patrón de dilución. Se prepararon soluciones en las relaciones molares deseadas con un rango de concentración de POE (2.2 a 0.5 M), QO (1.5 a 0 M) y pAPS (0.9 a 0 M) y, después, se añadió la sal para alcanzar una concentración total de 0.2M en todos los casos (Tabla 3.6). La solución final se agitó por 24 h a temperatura ambiente y filtró usando fritas N°1 y N°3; finalmente, se microfiltró, usando membranas con tamaño de poro de 3.0, 0.45 y 0.2 μ , eliminando de este modo todo tipo de impurezas y microgeles. Se prepararon películas de 0.07 a 1.5 mm de espesor por el método "gel casting" y se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente.

A modo comparativo se hicieron pruebas sustituyendo el pAPS por el TEOS en los sistemas que mostraban los mejores resultados (Tabla 3.7).

Tabla 3.6. Relaciones molares de los componentes en películas híbridas QO1 : POE : pAPS.

Quitosano QO1	POE	PAPS
1	0.5	0.6
1	0.5	0.3
1	0.5	0
0	0.5	0.6
0	0.5	0
1	0.65	0
1	1.4	0.7
0.4	2.2	0
0.4	0.6	0.4
0.4	0.6	0.1
0.4	0.8	0.1
0.7	1.6	0
0.6	0.5	0.1
0.3	1.5	0.7
0.2	1.5	0.4
0.7	1.5	0.1
0.3	1	0.9
1.5	0.7	0.2
1	0.6	0.4
0.3	2	0.7
0.2	2.2	0.2

Tabla 3.7. Relaciones molares de películas híbridas QO1 : POE : TEOS.

Qitosano		
QO1	POE	TEOS
0.5	1	0.6
0.5	1	0.2
0.5	1	0.4
0	1	0.6
0.5	0	0.6

3.5 TÉCNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS HÍBRIDAS.

3.5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO.

FT- IR Perkin Elmer 2000. Las medidas se tomaron directamente sobre las películas.

3.5.2 MICRÓSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM).

Philips modelo EM 300, se uso aluminio como soporte para la muestra, ya antes recubierta con una capa de oro.

3.5.3 ESPECTRÓMETRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA (RMN).

Espectrofotómetro Bruker AMX – 300.

3.5.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los diagramas de difracción de rayos-X se obtienen en un difractor Siemens D-500 con radiación Cu-K α y monocromador de grafito de 1.5418 Å. Se utilizaron portamuestras convencionales.

3.5.5 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMICOGRAVIMETRÍA.

Los análisis se realizaron simultáneamente en un analizador DSC/TGA, STA625, Polymer Laboratories y en TG/ATD NETZSCH STA 409 con registro de temperatura. Las muestras se calientan en atmósfera de argón y en crisoles de Al y alúmina, respectivamente. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min., el rango de temperatura de trabajo desde ambiente hasta 600 °C.

3.5.6 MICOSCOPIA DIFERENCIAL CON CONTRASTE DE FASES (VEC-DIC).

Aiovert 135 equipado con cámara de video Sony CCd (Modelo DXC-1).

3.5.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA (EIS).

Se uso un rango de frecuencia de 10^4 a 0.1 Hz, con una amplitud de onda de 0.05 V y 15 puntos por década. Las películas fueron doradas con un espesor de 500 Å.

3.6 DETERMINACIÓN GRADO DE ACETILACIÓN (DA).

Las muestras se prepararon disolviendo aproximadamente 0.010 g de quitosano purificado, en 1 ml de agua deuterada (D_2O), en presencia de gotas de ácido clorhídrico concentrado. La solución se mantiene en agitación continua hasta disolución total.

Las soluciones anteriores fueron congeladas con nitrógeno líquido durante 25 (min) para luego liofilizarlas hasta sequedad por 3 horas; transcurrido este tiempo, las muestras son solubilizadas en 1 ml de D_2O durante 1 hora. Después, las muestras son nuevamente liofilizadas hasta sequedad por 24 horas.

Los valores de DA son determinados por 1H RMN; para ésto las muestras anteriores son solubilizadas una vez más en 1 ml de D_2O ⁵⁰.

3.7 DEACETILACIÓN DE QUITOSANO ALDRICH.

Se disolvió 1.5 (g) de quitosano Aldrich purificado en 90 (ml) de agua con 0.6 (ml) de ácido acético glacial. Esta solución se agregó a una solución que contiene 8 (g) de hidróxido de sodio y 0.2 (g) de NaBH_4 en 32 (ml) de agua. La suspensión resultante se agitó a 100 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Se controló el tiempo de reacción hasta obtener el grado de deacetilación deseado (12%). La muestra final se lavó hasta neutralidad con agua y etanol absoluto; luego se secó el producto a vacío a 25 °C. El grado de deacetilación se determinó por NMR⁵¹.

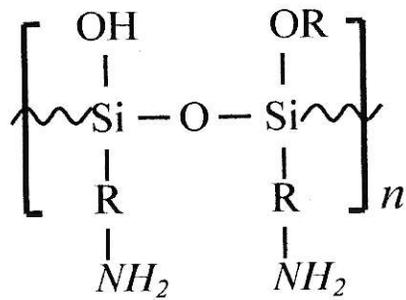
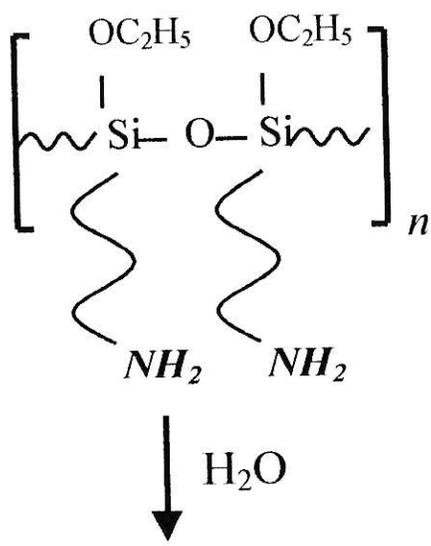
CAPÍTULO 4 FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES PRECURSORAS

4.1 FORMACIÓN DEL SOL INORGANICO.

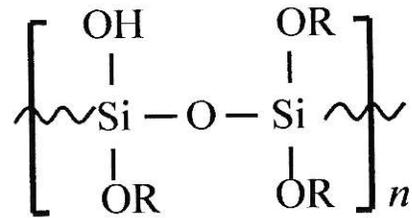
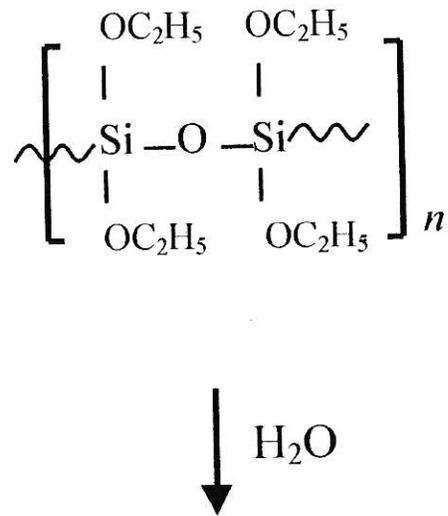
Mezclas de quitosano-pAPS forman películas altamente flexibles y con un alto grado de transparencia, superior a la que tiene una película de quitosano solo. La diferencia surge de la adición de un polímero inorgánico (pAPS) que, por sí solo, no es capaz de formar películas estables mecánicamente, porque originan vidrios muy quebradizos y sin consistencia. Esa transparencia indica que hay una buena compatibilidad entre los componentes orgánico e inorgánico, lo que sugiere que existe una combinación a un nivel íntimo entre ellos.

Ya se ha informado la existencia de una combinación del quitosano con una red de sílice obtenida por la hidrólisis del tetraetoxisilano (TEOS) por un proceso sol-gel⁵². En este trabajo se encontró que existe una diferencia significativa entre las redes generadas a partir de ambos precursores, APS y TEOS. Esta diferencia proviene de la estructura de los precursores, lo cual repercute en las propiedades de la red de sílice obtenida en la etapa de pre-hidrólisis; ello también origina diferencias en la solubilidad de las películas obtenidas.

Se podría esperar que precursores obtenidos desde la hidrólisis de pAPS tengan una estructura similar a los obtenidos por la hidrólisis del TEOS⁵³. Sin embargo, como se observa en la figura 4.1 la diferencia surge por la presencia del grupo propil-amino unido al átomo de silicio en el pAPS. Este grupo afecta una eventual reacción de policondensación entre grupos M-OR y M-OH para generar una red tridimensional del polímero inorgánico. Este impedimento no lo presentan los oligómeros de siloxanos derivados del TEOS.



a)



b)

Figura 4.1. Soles de siloxano. a) pAPS; b) TEOS.

En la primera etapa del proceso sol-gel, una vez que se han formado cadenas precursoras lineales o ligeramente ramificadas, la hidrólisis de grupos alcóxido laterales permite la formación de enlaces cruzados entre las cadenas para generar la estructura tridimensional capaz de generar un gel. En el caso de cadenas de pAPS, la interacción más favorecida es del tipo ácido/base entre un grupo amino de una cadena con el grupo silanol (Si-OH) de otra para formar un enlace de hidrógeno (fig. 4.2a). La formación de estos enlaces intermoleculares impide la reacción de los grupos silanol de una cadena con grupos etóxido de otras cadenas. Entonces, la interacción intercadenas es a través de un enlace de hidrógeno; se trata en este caso de un entrecruzamiento reversible. Además, si consideramos que la distribución de los grupos R-NH₂ es espacialmente aleatoria (ello porque la cadena del siloxano se produce a través de la unión de tetraedros con vértices compartidos), se produce un impedimento estérico importante que impide en cierta extensión las reacciones de condensación intermoleculares con un alargamiento y entrecruzamiento covalente de cadenas de pAPS aún existiendo grupos silanol libres. Sin embargo, una interacción análoga entre cadenas de TEOS conduce a un entrecruzamiento irreversible como se ilustra en la figura 4.2b.

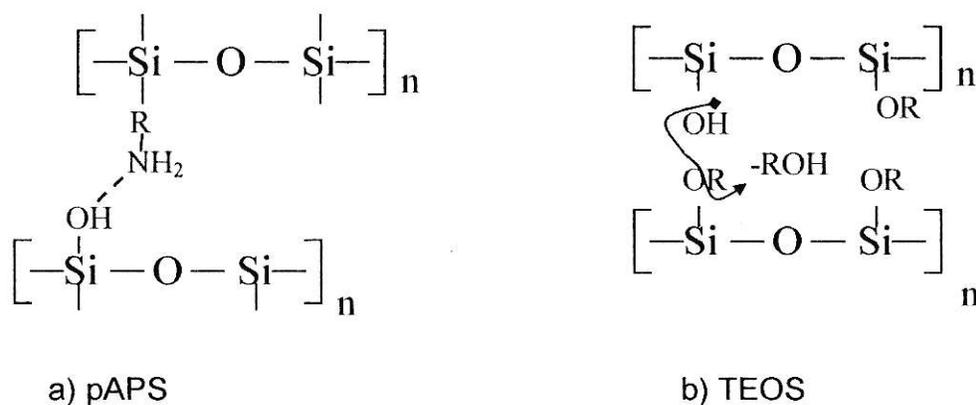
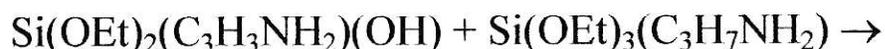
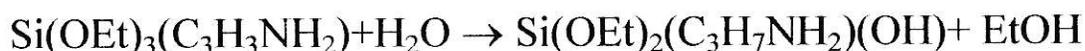


Figura 4.2 Esquema de interacción de las especies precursoras.

La secuencia de las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurre en el proceso sol-gel del APS se puede representar por las siguientes ecuaciones:



Comprobamos que la viscosidad de este polímero se mantenía prácticamente constante en el tiempo con una diferencia mínima respecto a la viscosidad inicial. El aumento aparente observado en la viscosidad se debería sólo al aumento en la concentración del polímero con el envejecimiento de la solución y evaporación parcial del solvente. Con un posterior análisis de peso molecular por Cromatografía de Exclusión de tamaño se determinó que poseía un peso molecular de aproximadamente 800. Sin embargo, estos oligómeros son capaces de generar geles y películas en una forma similar a los siloxanos obtenidos de la hidrólisis del TEOS, pero la naturaleza de ambos tipos de agregados es completamente diferente. Los geles y las películas de pAPS son completamente solubles en agua a diferencia de siloxanos obtenidos a partir de TEOS, revelando que la formación de la red en el APS es a partir de pequeños bloques unidos por enlaces puente de hidrógeno entre ellos, y no por enlaces covalentes *Si-O-Si* como en siloxanos provenientes de TEOS.

La naturaleza de gel reversible del pAPS no ha sido discutida en la literatura hasta hoy y puede resultar de gran interés p. ej. como matriz extraíble para la formación de polímeros orgánicos con morfología controlada a partir de híbridos.

De acuerdo a la discusión anterior, el pAPS parece ser una buena opción para formar películas híbridas con el quitosano; principalmente porque es un oligómero pequeño que permite un acomodo fácil para interaccionar íntimamente con el quitosano, además de ofrecer un grupo amino disponible para ser usado como una potencial funcionalidad.

4.2 CARACTERIZACION DE QUITOSANOS.

4.2.1 COMPORTAMIENTO EN SOLUCIÓN.

A través de la comparación de resultados de pruebas experimentales se estableció que quitosanos de distintos orígenes presentan comportamientos muy diferentes, lo que se atribuye principalmente a diferencias en sus pesos moleculares y su grado de acetilación⁵⁴. Por ello fue preciso caracterizar los tipos de quitosano utilizados. Los resultados obtenidos se resumen en las siguientes tablas.

Tabla 4.1. Caracterización de los Quitosanos.

Quitosanos (QO)	Grado de acetilación (%)	$[\eta]^a$ ml/g	Pesos Moleculares	
			^a M _v =	^b M _v =
Chileno (QO1) (Bio-química Austral Ltda.)	12.5	630	^a M _v = 120.000	^b M _v =1.1*10 ⁶
Aldrich (QO2)	17	837	^a M _v = 175.000	^b M _v =1.0*10 ⁶
Fluka (QO3)	16.5	222	^a M _v = 33.000	Mr= 70.000
Fluka (QO4)	17	111		Mr= 400.000
Fluka (QO5)	13	180		Mr= 600.000

M_v= Peso molecular por viscosimetría capilar.

Mr= Peso molecular por viscosímetro rotatorio (datos del proveedor).

^aObtenido en 0.2 M AcONa/0.3 M AcOH como solvente.

^bObtenido en 0.2 M NaCl / 0.1 M AcOH como solvente.

Tabla 4.2. Caracterización de quitosano por dispersión de luz combinado con GPC.

Quitosanos (QO)	Peso Molecular Mw (g/mol) ^b	Polidispersidad ^b Mw/Mn	M _L (g/mol·Å) ^b	L (Å) ^b	Rg (Å) ^b
Chileno (QO1)	3.5·10 ⁵	17.8	32.28	10843	425
Aldrich (QO2)	3.5·10 ⁵	12.6	32.65	10720	423

M_L= Masa de unidad monomérica por unidad de longitud.

L= Longitud de contorno de la molécula.

Rg= Radio de giro.

^bObtenido en 0.2 M AcONa/0.3 M AcOH como solvente.

La técnica para la caracterización de quitosanos (QO) mayormente utilizada en este trabajo fue la viscosimetría, tanto por la simplicidad de la medida así como por la buena correlación viscosidad–peso molecular que entrega sus resultados. Sin embargo, las teorías hidrodinámicas desarrolladas hasta el momento permiten relacionar sólo parcialmente la viscosidad de la solución con el peso molecular del polímero. El problema radica en la dificultad de definir exactamente la forma geométrica de los polímeros en solución; por ello es necesario recurrir a métodos empíricos en las determinaciones experimentales de pesos moleculares. Un método ampliamente utilizado es el de viscosimetría capilar en que se determina la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de un polímero a partir de la extrapolación de medidas de viscosidad de soluciones a distintas concentraciones⁵⁵.

Un factor importante a considerar en la determinación de la viscosidad intrínseca de un polímero en solución, es la dependencia de la viscosidad del solvente utilizado, así como así como también lo es la temperatura. Para un solvente dado, a una temperatura dada, $[\eta]$ del polímero aumenta con el peso molecular de la muestra.

La correlación empírica entre viscosidad intrínseca y peso molecular para polímeros lineales, se expresa a través de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K M^a$$

donde, K y a son las constantes de Mark - Houwink que dependen de la naturaleza del polímero, del solvente utilizado, así como de la temperatura.

Los valores de estas constantes se obtienen a partir de la determinación de pesos moleculares de fracciones monodispersas del polímero utilizando métodos absolutos, tales como la cromatografía de exclusión molecular (GPC) o dispersión de luz. La confrontación de los pesos moleculares de esas fracciones con las viscosidades experimentales permite determinar los valores de K y a . Estos valores tienen validez, sin embargo, sólo en los solventes en que se determinaron las viscosidades de las muestras patrón. En la tabla 4.3 se muestran algunos valores de K y a descritos en literatura para soluciones de quitosano.

Tabla 4.3. Constantes de Mark-Houwink para soluciones de Quitosano.

Solvente	T [°C]	%DA	K [-l/g]	a
0.3 M CH ₃ COOH / 0.2 M CH ₃ COONa		11	0.076	0.76 ⁵⁶
0.1M CH ₃ COOH / 0.2 M NaCl	25	20	1.81 x 10 ⁻³	0.93 ⁵⁷
0.2 M CH ₃ COOH / 0.1M NaCl/4 M urea	-	-	8.93 x 10 ⁻²	0.71
0.167 M CH ₃ COOH / 0.47 M NaCl	25	0-10	111.5	0.147
2% CH ₃ COOH / 0.1 M CH ₃ COONa	25	12-18	1.38 x 10 ²	0.85
0.2 M CH ₃ COOH / 0.1 M CH ₃ COONa	30	16	1.424 x 10 ⁻³	0.96

En la actualidad existen muchos trabajos en los que se informan valores de constantes K y a para el sistema específico quitosano-solvente. Sin embargo, existe también una gran controversia entre ellos. Como ya se ha señalado, la elección del solvente es muy importante. Si el solvente tiene una alta interacción con el polímero evita la formación de agregados cuya presencia lleva a sobreestimar los valores tanto de la viscosidad como del peso molecular viscosimétrico.

En este trabajo se determinó el peso molecular viscosimétrico de soluciones de quitosano. Para ello se utilizaron dos tipos de solventes: 0.3 M CH_3COOH / 0.2 M CH_3COONa y 0.1 M CH_3COOH / 0.2 M NaCl , ambos a una temperatura de 25°C . El primer sistema fue propuesto por Rinaudo⁵⁶ y el segundo por Robert⁵⁷. Ambos son internacionalmente aceptados para la determinación de pesos moleculares de quitosano a pesar que los resultados que se obtienen suelen ser muy diferentes. Nosotros comprobamos que para una misma muestra, medida en los dos solventes, hay una diferencia en el peso molecular de casi un orden de magnitud, siendo los valores de pesos moleculares en el sistema propuesto por Robert mayores que aquellos obtenidos de acuerdo a Rinaudo (Tabla 4.1). Ello nos hace pensar que el solvente usado en el primer caso (Robert) no tiene tan buenas propiedades termodinámicas como el solvente usado por Rinaudo. En el solvente usado por Robert la muestra no se encontraría completamente disuelta quedando microgeles que afectan los valores finales de viscosidad dando valores sobrestimados de peso molecular. Nosotros utilizamos finalmente el solvente recomendado por Rinaudo (0.3 M AcOH + 0.2 M AcONa) para todas las medidas hechas al quitosano.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización macromolecular de solución de quitosano chileno y Aldrich mediante el método de dispersión de luz combinado con cromatografía de exclusión molecular (HPLC/GPC). Se puede observar que ambos tipos de quitosano, no solo tienen el mismo peso molecular promedio (M_w), sino que, además, los parámetros conformacionales en solución son muy similares, difiriendo sólo en alguna medida los valores de polidispersidad. Sin embargo, la tabla 4.1 muestra que ambos tipos

de QO difieren en su grado de deacetilacion así como en su peso molecular viscosimétrico. Sin embargo, ambos mantienen el orden de magnitud de los valores. Naturalmente el QO2 que presenta un mayor grado de acetilacion (17%) entrega también un mayor valor de peso molecular viscosimétrico (Mv) debido a la mayor rigidez de su estructura; mientras que el QO1 muestra una menor viscosidad debido a una menor posibilidad de asociación intermolecular (menor rigidez) esperándose que presente y por consiguiente un mayor ovillamiento.

4.2.2 ESTRUCTURA DEL QUITOSANO.

La caracterización mediante DRX, FT-IR y DSC/TGA hechas a películas de quitosano de diferente procedencia, ha mostrado que éstas se comportan de manera similar; por ello, los espectros presentados aquí se consideran como información general independiente del peso molecular, del grado de deacetilación, así como de la procedencia del quitosano. Estos "patrones" de caracterización fueron obtenidos con películas de quitosano Chileno y son los que se usaran como referencia para analizar transformaciones que puedan sufrir las películas híbridas cualquiera sea el origen del quitosano usado en su preparación.

El estudio de la estructura cristalina del quitosano se basa en el conocimiento que se tiene de la estructura de la quitina; ello por cuanto lo que normalmente se denomina quitosano, es en realidad, quitina con distintos grados de deacetilación. Estos estudios han sido realizados por varios autores⁶⁻⁷, usando principalmente espectroscopía FT-IR y difracción de rayos-X. Ellos han encontrado que existen principalmente dos clases de estructuras cristalinas conocidas respectivamente como β y α -quitosano. La forma β tiene un grado de orden menor que la forma α -quitosano (Capítulo 2).



4.2.2.1 ANÁLISIS FT-IR.

La conversión de β en α -quitosano ocurre por un rearrreglo de los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre cadenas antiparalelas. Esta conversión puede ser detectada observando algunas bandas características en el espectro FT-IR⁶. La forma β -quitosano muestra una banda a 1580 cm^{-1} , un doblete en 1380 y 1350 cm^{-1} y una banda a 760 cm^{-1} . La forma α -quitosano, presenta un doblete en 1580 y 1670 cm^{-1} , una banda a 1380 cm^{-1} y un corrimiento de la banda ubicada a los 760 cm^{-1} hacia los 800 cm^{-1} . No es detectada la absorción a 1350 cm^{-1} .

Las bandas asignadas a 1350 y 1380 cm^{-1} surgen de vibraciones de estiramiento del grupo metil presente en el grupo acetamido (R-NHCOCH_3) residual (12%), que está allí debido a la deacetilación incompleta de la quitina (Fig. 4.3). La banda a 1350 cm^{-1} , asignada como se dijo a vibraciones del grupo amido- CH_3 , está fuertemente influenciada por sus grupos vecinos, especialmente cuando su grado de libertad se ve influenciado por interacciones intermoleculares vía puente de hidrógeno entre cadenas vecinas del quitosano. Así, en muestras de quitosano con un alto grado de cristalinidad (forma- α), esta banda prácticamente desaparece.

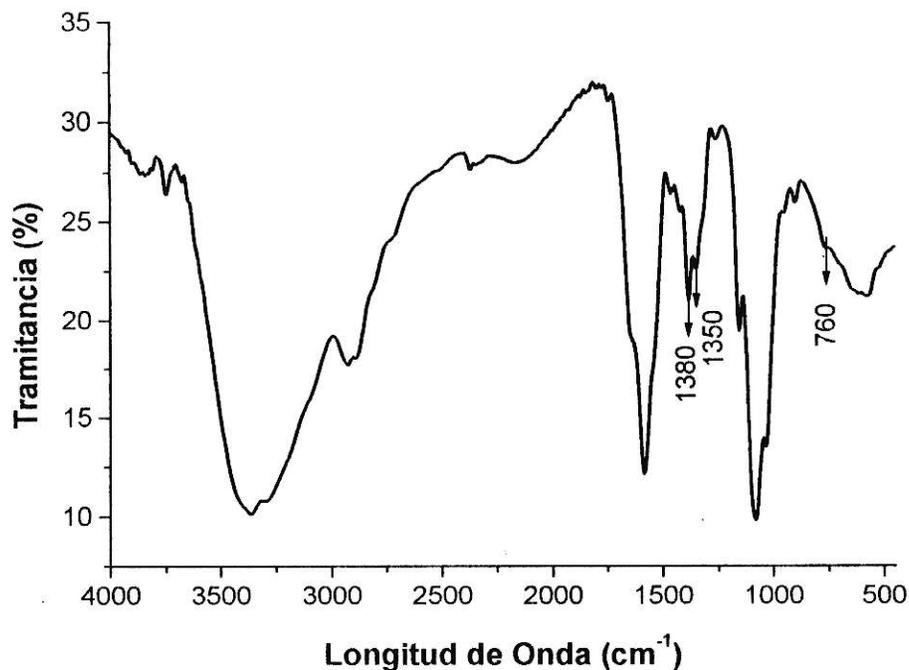


Figura 4.3. FT-IR de una película de quitosano.

La estructura α -quitina presenta los enlaces enlace $O-H\cdots O$, entre $(C_3\cdots O)$ y $(C_5\cdots O)$ de las dos unidades glucosaminas enlazadas; este enlace de puente de hidrógeno es característico de un cuerpo rígido y su largo es 2.60 \AA ; el ángulo $C^3-O^3\cdots O^5$ es 109.5° ; existen enlaces $N-H\cdots O$ entre dos cadenas antiparalelas a través de los átomos de nitrógeno del grupo amino de una de las unidades y el oxígeno perteneciente al alcohol secundario a lo largo del eje- b , originando ésto láminas constituidas por cadenas paralelas al plano bc . El grupo alcohólico primario de una cadena forma un enlace de hidrógeno intramolecular con el grupo carbonilo del residuo vecino $O^6-H\cdots O^7$. Las cadenas dentro de una lámina están dispuestas en forma paralela, mientras que láminas adyacentes están dispuestas en forma antiparalela⁵⁸. Los enlaces de hidrógeno entre láminas son las responsables de la resistencia de la α -quitina a hincharse en agua (Fig. 4.4).

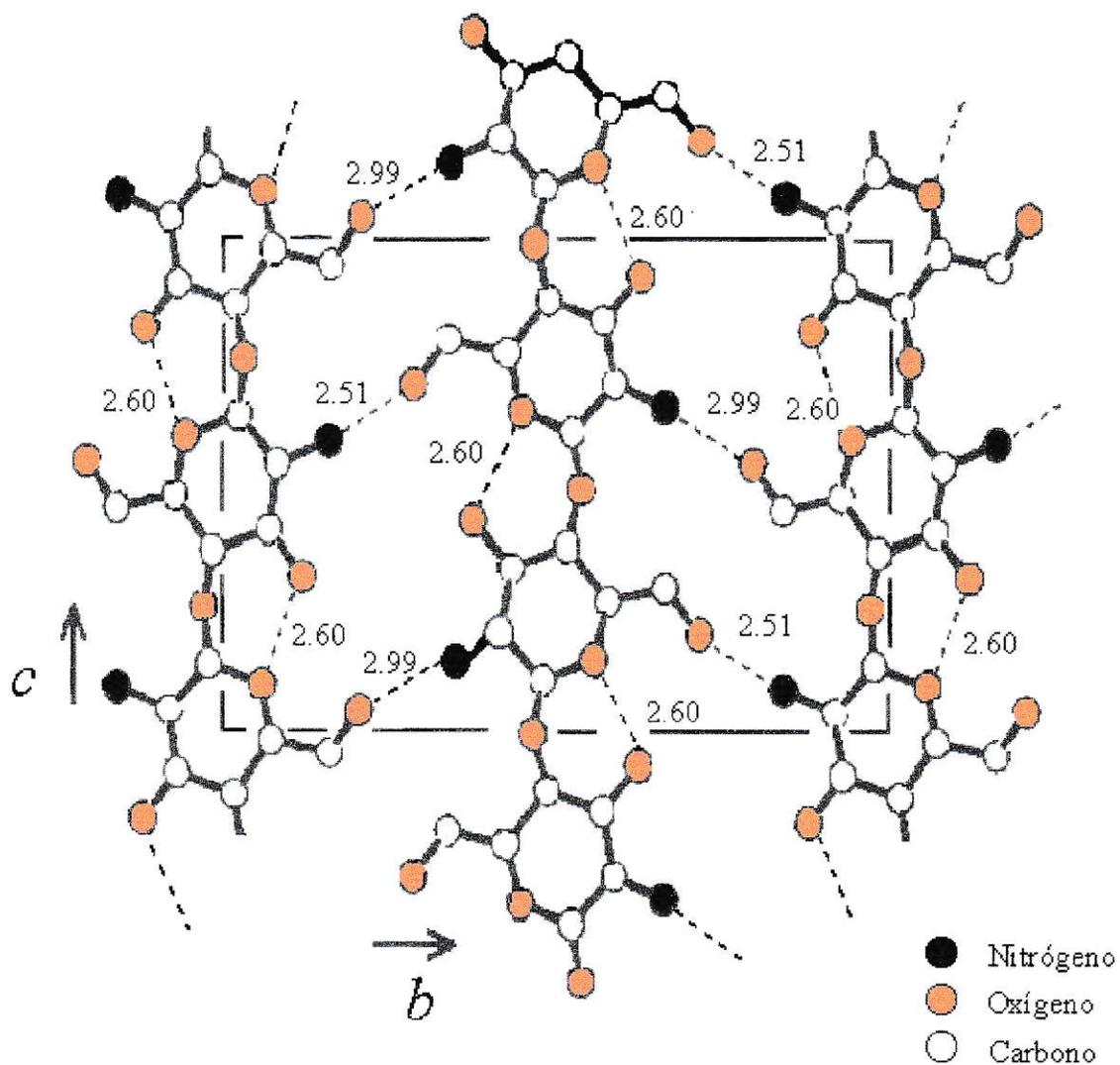


Figura 4.4. Estructura compacta del quitosano (α -quitosano) proyectada a lo largo del eje *a*. Los valores de distancia de enlaces puente de hidrógeno está dada en Å.

4.2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO SIMULTANEO (DSC/TGA).

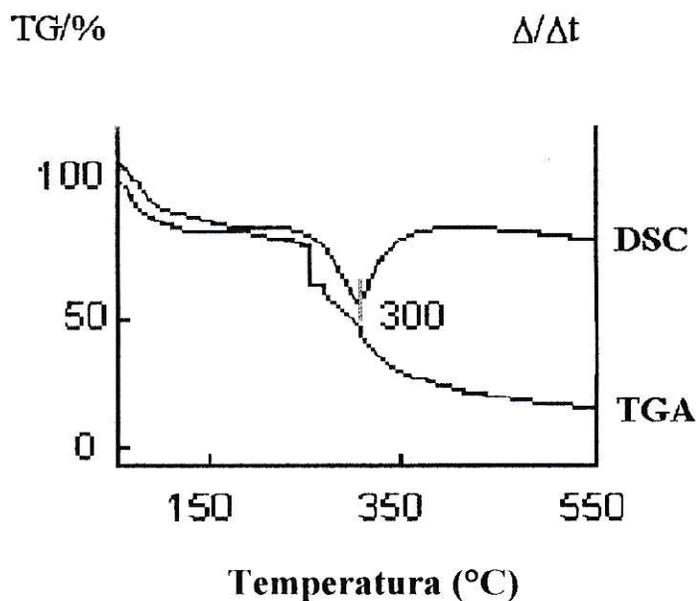


Figura 4.5. Espectro DSC/TGA de una película de quitosano.

A partir del comportamiento térmico de películas de quitosano se puede obtener información a cerca de su estabilidad térmica. La figura 4.5 muestra un diagrama DSC de una película de quitosano. Aquí se muestra que esta película tiene una temperatura de descomposición térmica (T_d) de 300°C. Debido a que el quitosano presenta generalmente un esqueleto semi-rígido, no muestra una transición vítrea antes de la descomposición⁵⁹.

4.2.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

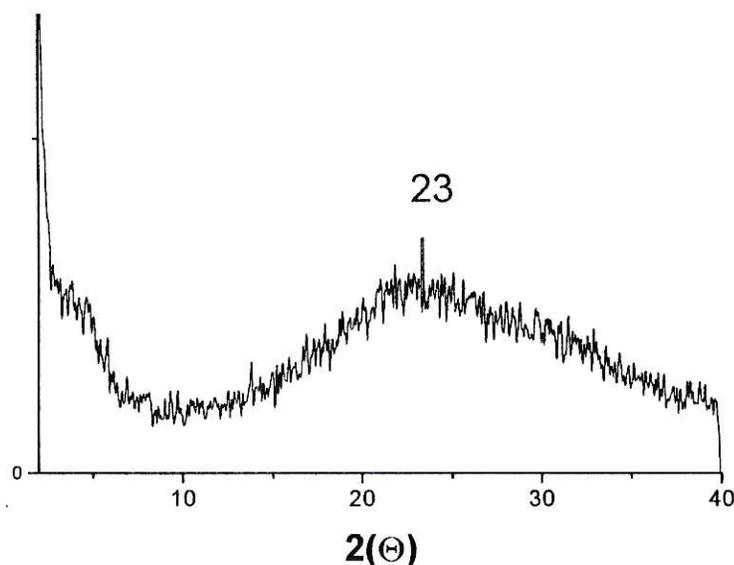


Figura 4.6. Difracción de rayos-X de una película de quitosano.

El tipo de estructura cristalina que presentan las películas de quitosano muestra diferencias marcadas en la posición e intensidad de los máximos de los patrones de difracción de rayos-X⁸. Difractogramas de las formas β -quitosano muestran un máximo muy ancho en la región comprendida entre $2\theta=25^\circ$ y 30° ; este comportamiento es típico de una forma amorfa donde casi no hay presencia de zonas cristalinas (Fig. 4.6). La forma α -quitosano muestra máximos definidos, los cuales se ubican en $2\theta=9^\circ$, 20° , 38° y 35° .

Estos datos de caracterización macromolecular fueron los que permitieron analizar comparativamente los resultados obtenidos con las películas híbridas preparadas con el quitosano Aldrich en relación al chileno y, así, evaluar el efecto de la adición de sales de litio sobre la morfología de estas películas como un factor de ordenamiento morfológico.

4.3 DISOLUCION DE QUITOSANO ASISTIDO POR MICROONDAS

4.3.1 INFLUENCIA DE MICROONDAS SOBRE SOLUCIONES DE QUITOSANO.

Para este estudio se caracterizaron adecuadamente los diferentes tipos de quitosano utilizados. Los resultados se encuentran en la tabla 4.4. En la figura 4.7 se graficó los pesos moleculares de los diferentes tipos de quitosanos según fueran disueltos por agitación mecánica o vía microondas.

Los valores obtenidos para las soluciones de quitosano Fluka muestran una notable diferencia con los valores de peso molecular rotulados por el proveedor. Se encontró que el quitosano de menor peso molecular utilizado fue, según nuestra medición, el rotulado como 400000 y no el de 70000. Para quitosano rotulado 400000 la determinación mediante viscosimetría (viscosímetro capilar tipo Ubbelohde) entregó un valor de peso molecular viscosimétrico (Mv) que alcanza sólo 180000 o 95500 según fuera disuelto vía agitación mecánica o vía microondas. Además, la determinación del quitosano rotulado 70000 entregó un peso molecular de 285000 o 206000, según fuera disuelto vía agitación mecánica o vía microondas presentando valores considerablemente mayores que el nominal.

En el caso del quitosano Fluka rotulado 600000 se encontró que existe una gran diferencia entre los valores de peso molecular que se obtuvieron según fuera el método de disolución empleado. Así, si la muestra es disuelta vía agitación mecánica, el valor de Mv determinado (903000) es casi el triple que el valor que se obtiene si esta es disuelta vía microondas (263000). Las grandes diferencias con los valores entregados por el proveedor se pueden deber a que éste determina los pesos moleculares utilizado la viscosidad de soluciones obtenidas con viscosímetro rotatorio (Mr) en el que intervienen fuerzas viscoelásticas que oponen una contrafuerza de restitución elástica al movimiento del rotor y que dependen de otros factores de asociación macromolecular⁵⁵. De hecho, las determinaciones viscosimétricas efectuadas en este trabajo mediante el método de caída de bola,

en que también se producen fuerzas de oposición viscoelásticas, muestran que el orden correlativo de las viscosidades de las muestras coincide con el orden de los pesos moleculares entregados por Fluka (tablas 4.5 y 4.6; figuras 4.8 y 4.9).

Tabla 4.4. Determinación peso molecular (M_v) en viscosímetro tipo Ubbelohde a 25°C.

Quitosano	Tipo de disolución	
	Agitación Mecánica	Microondas
Aldrich	1.200.000	1.250.000
Fluka Mr=70000	285.000	206.000
Fluka Mr=400000	180.000	95.500
Fluka Mr=600000	903.000	263.000

Solvente: CH_3COOH 0.1M / NaCl 0.2M

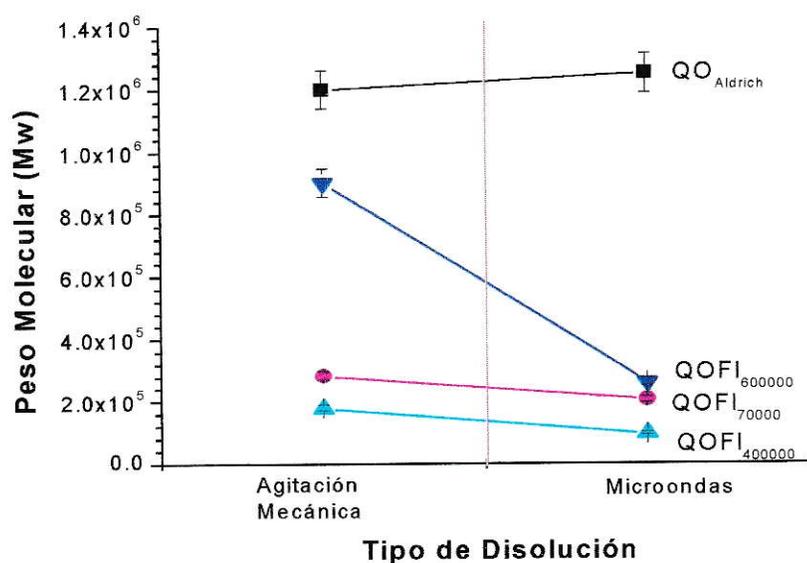


Figura 4.7. Expresión gráfica de las diferencias observadas en la determinación de pesos moleculares del quitosano disuelto mediante agitación mecánica o microondas.

Tabla 4.5. Viscosidad de soluciones de QO por el método Caída de Bola (“Falling Ball”) a 25°C.

Quitosano(QO)	Tipo de disolución	
	Agitación Mecánica η [cp]	Microondas η [cp]
Aldrich	372	179
Fluka Mr=70000	7.0	7.0
Fluka Mr=400000	111	23
Fluka Mr=600000	180	40

Solvente: Acido Fórmico 5%.

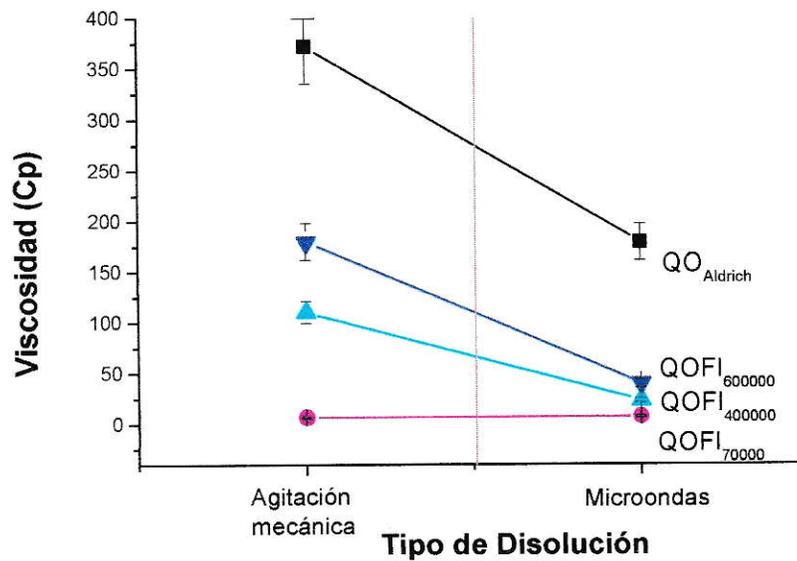


Figura 4.8. Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad relativa (Falling Ball) a 25°C del quitosano disuelto mediante agitación mecánica o microondas.

Tabla 4.6. Viscosidad de soluciones de QO por el método de Caída de Bola (“Falling Ball”) a 45°C.

Quitosano(QO)	Tipo de disolución	
	Agitación Mecánica η [cp]	Microondas η [cp]
Aldrich	153.15	82.7
Fluka Mr=70000	3.97	4.18
Fluka Mr=400000	54.06	13.48
Fluka Mr=600000	85.99	21.32

Solvente: Acido Fórmico 5%

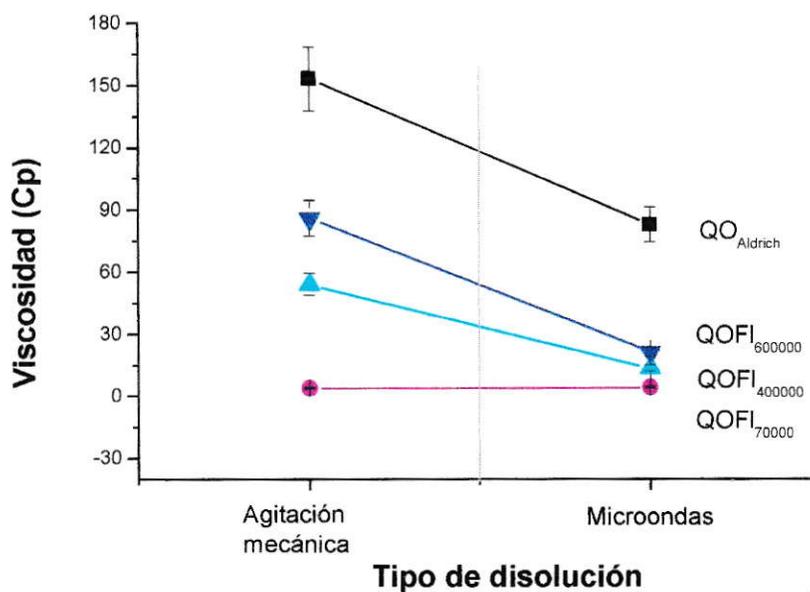


Figura 4.9. Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad relativa (Falling Ball) a 45°C del quitosano disuelto mediante agitación mecánica o microondas.

4.3.2 DISOLUCIÓN DE QUITOSANO ASISTIDO POR MICROONDAS.

En el punto anterior se hace mención a las grandes diferencias observadas entre los pesos moleculares viscosimétricos determinados en algunas muestras idénticas de quitosano disueltas mediante agitación mecánica o bien con ayuda de microondas (Fluka $M_r=400000$ y Fluka $M_r=600000$). Sin embargo, con otros tipos de quitosano la diferencia es poco relevante (Aldrich y Fluka $M_r=70000$, tabla 4.4). Resulta difícil pensar que la radiación de microondas produzca una degradación intensa con acortamiento de las cadenas macromoleculares en algunas muestras y no en otras; por ello se puede pensar que el efecto observado sobre un tipo de quitosano en particular, se debería principalmente a diferencias en la forma de asociación preexistente de las macromoléculas en su estado "sólido". Este tipo o grado de asociación puede perdurar, al menos parcialmente en solución, como sería el caso de disolución mediante agitación mecánica, pero que es alterada mas o menos significativamente por la aplicación de microondas; esto debido, probablemente, a la ruptura de enlaces de hidrógeno ínter e intramoleculares presentes en el polímero y que llevaría a una asociación diferente.

Es conocido el hecho que existen varias formas de asociación del quitosano⁸. Según Salmon and S. Hudson, estas asociaciones pueden llegar hasta ser de a 4 pares, o sea 8 cadenas, por unidad. Otro aspecto conformacional que debe tenerse presente al analizar cambios tan grandes de viscosidad en polímeros análogos es el conocido hecho que macromoléculas ovilladas en forma esférica originan soluciones con viscosidades bajas y casi independientes del peso molecular. Cualquier rearrreglo o interconversión puede verse favorecido por la acción de microondas si éstas promueven la ruptura de enlaces de hidrógeno ínter o intramoleculares como parece suceder.

4.3.3 EVOLUCIÓN DE LA VISCOSIDAD CON RADIACIÓN DE MICROONDAS.

Además de observarse mucho menor viscosidad en soluciones de quitosano Aldrich preparadas vía microondas respecto a similares preparadas utilizando agitación mecánica (tablas 4.5 y 4.6), la viscosidad de ambos sistemas una vez disueltos continúa disminuyendo con la aplicación de pulsos sucesivos de microondas hasta llegar a un valor de viscosidad constante (aparentemente corresponde a un sistema en equilibrio). Estos pasos se estudiaron registrando los cambios de viscosidad que presentaba la solución de QO2 con la aplicación de microondas. Se utilizó para ello el método de caída de bola debido a su rapidez y simplicidad experimental. Para evitar pérdidas significativas por calentamiento y evaporación de solvente, se aplicaron pulsos de microondas acumulando el tiempo de irradiación hasta un total de 9.900 (s) (tabla 4.7).

En la figura 4.10 se muestra la evolución de la viscosidad a partir de una solución obtenida disolviendo el quitosano con asistencia de microondas así como también los resultados de un experimento similar pero a partir de una solución preparada por agitación mecánica; por ello, el valor de viscosidad inicial en este último caso es considerablemente más alto. En ambos casos los resultados graficados corresponden a dos series de experimentos.

Tabla 4.7. Viscosidad de soluciones de quitosano Aldrich (QO2) preparados por agitación mecánica o microondas a 25 °C.

Solución preparada por microondas		Solución preparada por agitación mecánica	
Tiempo de radiación (s)	Viscosidad (cp)	Tiempo de radiación (s)	Viscosidad (cp)
660	198	0	345
1320	166	660	307
1920	150	1320	202
2640	129	1920	183
3300	125	2640	157
3960	120	3300	137
4620	112	3960	134
5280	106	4620	126
5940	100	5280	120
6600	99	5940	113
7260	84	6600	108
7920	74	7260	89
8580	55	7920	78
9240	50	8580	71
9900	43	9240	63

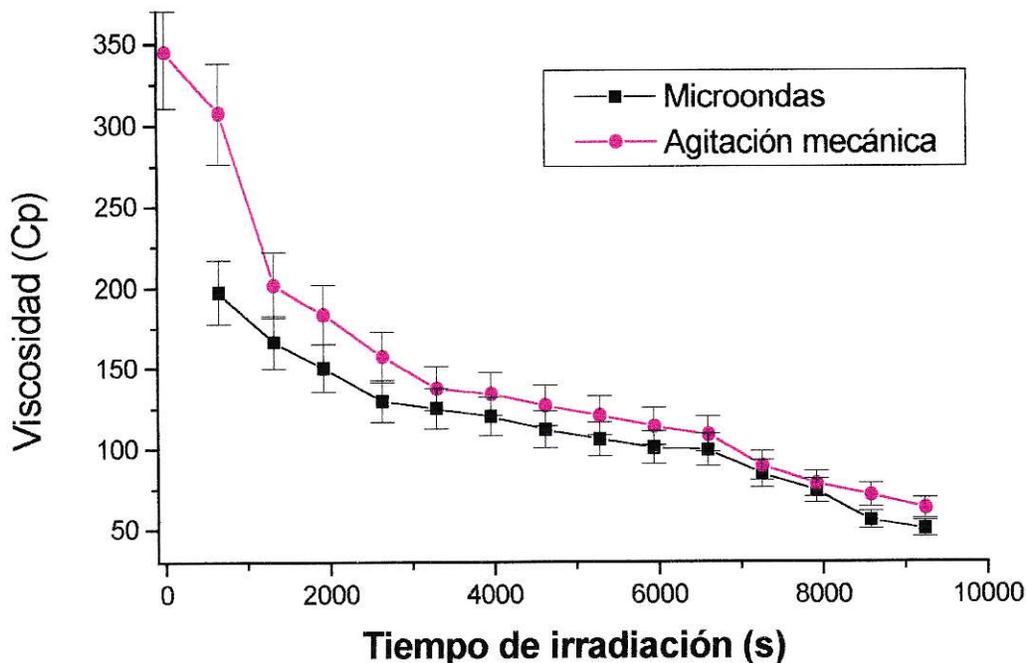


Figura 4.10. Expresión gráfica de la evolución de la viscosidad del quitosano con la aplicación sucesiva de pulsos de microondas (9.900 s) disuelto mediante agitación mecánica o microondas.

Smidrød y col. han establecido⁶⁰ que la rigidez de las cadenas de quitosano depende, como es de esperar, de su grado de asociación con otras cadenas. Por ello, la viscosidad de una solución se relaciona con el grado de esta asociación, lo cual depende, a su vez, del grado de acetilación de una muestra de quitosano en particular. Estos autores discuten la viscosidad de las soluciones en función del mayor o menor ovillamiento de las cadenas macromoleculares basadas en su rigidez. Por otra parte, Salmon y col. han determinado⁸ que el quitosano normalmente se presenta con una estructura fibrilar en forma de bloques de hasta 8 cadenas asociadas a través de enlaces de hidrógeno. La unidad menor, según estos autores, es de dos cadenas asociadas helicoidalmente.

Puede suceder que la radiación microondas provoque una separación de las cadenas ya asociadas en bloques, disminuyendo por etapas la asociación de las cadenas en estos bloques (8→6→4→2 cadenas) favoreciendo con ello su

ovillamiento en solución al disminuir la rigidez impuesta por enlaces intermoleculares. Este hecho explicaría una disminución importante de viscosidad. Aunque un proceso de degradación de cadenas por hidrólisis con disminución de peso molecular sería también puede presentar el mismo comportamiento. Naturalmente pueden presentarse ambos tipos de procesos en mayor o menor medida, simultánea o consecutivamente.

Una interpretación tentativa de la disminución de viscosidad por cambios en la asociación de cadenas de quitosano se muestra en el siguiente esquema.

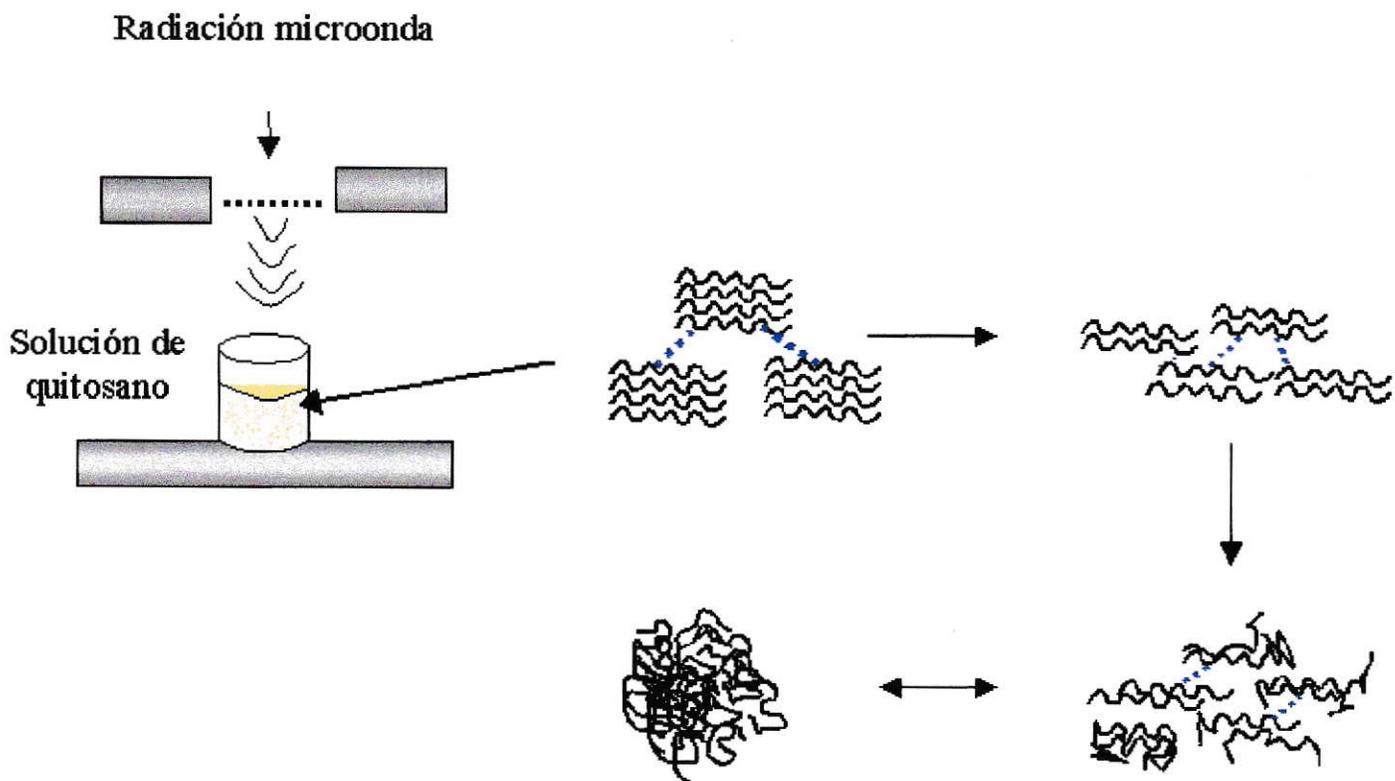


Figura 4.11. Esquema para una posible disociación del quitosano bajo la influencia de microondas.

Para tratar de establecer la importancia relativa de procesos de asociación/disociación o degradación de cadenas sobre los cambios de viscosidad, se efectuaron una serie de experimentos con muestras tratadas con microondas, determinándose la viscosidad relativa inicial, precipitándolas y redisolviéndolas para determinar nuevamente su viscosidad relativa mediante el método caída de bola. El objetivo fue establecer si efectivamente se ha originado una degradación de las cadenas o si realmente se trata sólo de una reorganización molecular. Los resultados se muestran en la tabla 4.8 y figura 4.12. Se puede observar que no siempre se logran resultados reproducibles; en algunas pruebas la viscosidad aumentó notoriamente respecto a la medida en la solución antes de su precipitación. Si se produjese una degradación de cadenas, la viscosidad de las muestras siempre debería disminuir tras el procedimiento anterior o, al menos, mantenerse. Dado que en algunos experimentos se produjo un aumento de viscosidad importante, se espera que el proceso de reorganización molecular esté presente como mecanismo influyente en cambios de viscosidad, aunque no puede descartarse que se produzcan también procesos de degradación.

Tabla 4.8. Medidas de viscosidad por Falling Ball a 25 °C en soluciones QO2 tratado por microondas por posible cambio de asociación.

Pasos	Tratamiento de la muestra	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
1	Viscosidad inicial de solución de quitosano disuelto con radiación por microondas (660 s).	203 [cp]	214 [cp]	203 [cp]
2	Viscosidad de la solución anterior, luego de tratarla con microondas (660 s).	164 [cp]	164 [cp]	200 [cp]
3	Viscosidad solución anterior, luego de precipitarla y disolverla con microondas (660 s).	210 [cp]	76 [cp]	136 [cp]
4	Viscosidad de la solución anterior nuevamente precipitada y disuelta por microondas (660 s).	19 [cp]	25 [cp]	77 [cp]

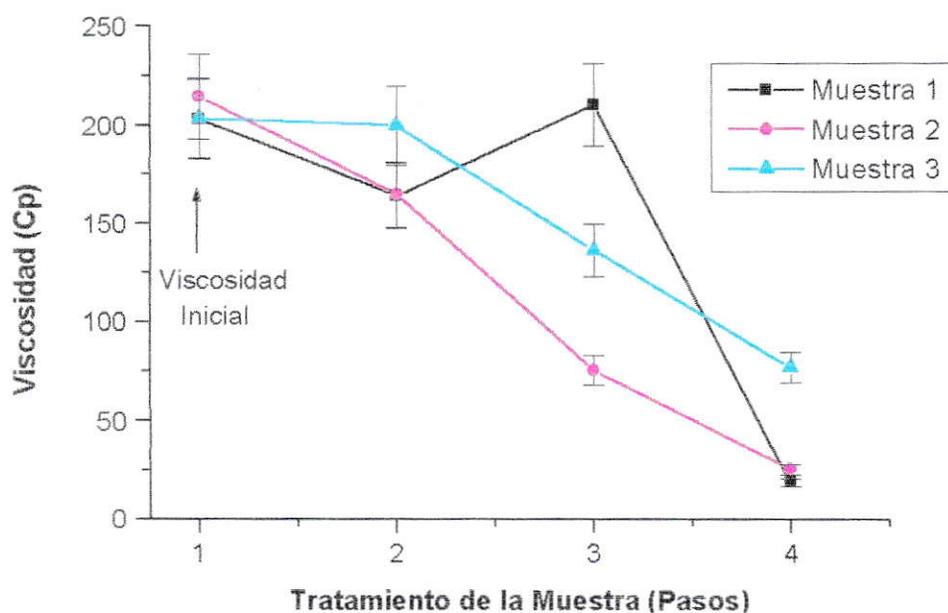


Figura 4.12. Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad del quitosano luego de ser tratado con microondas y precipitado reiteradamente según tabla 4.8.

Tabla 4.9. Medidas de viscosidad por Falling Ball a 25 °C por posible cambio de asociación en soluciones de QO2 disueltas por agitación mecánica o microondas.

Pasos	Tratamiento de la muestra	Muestra disuelta por microondas	Muestra disuelta por agitación mecánica.
1	Viscosidad inicial	171 [cp]	341 [cp]
2	Viscosidad de las muestras luego de precipitarlas y redissolverlas por agitación mecánica.	78 [cp]	58 [cp]
3	Viscosidad de las muestras luego de irradiarlas con microondas (660 s).	59 [cp]	45 [cp]

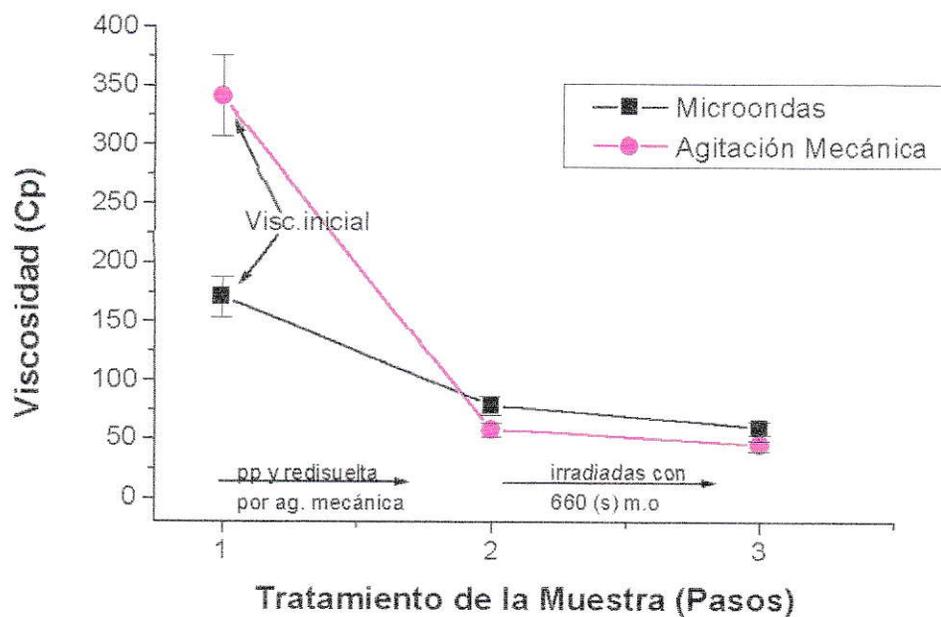


Figura 4.13. Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad del quitosano luego de ser disuelto con agitación mecánica o microondas según tabla 4.9.

La tabla 4.9 muestra que el efecto de precipitación y redisolución (paso 2) es determinante en el valor de viscosidad que presenta la muestra. Esto es debido a que la redisolución fue hecha sólo por agitación mecánica. Para la muestra que fue originalmente disuelta (paso 1) por agitación mecánica se produjo una disminución en la viscosidad del 83% contra el 46% de disminución observado para la muestra que fuera originalmente disuelta con ayuda de microondas en condiciones similares.

Tabla 4.10. Medidas de viscosidad por Falling Ball a 25 °C por posible cambio de asociación en soluciones de QO2 disueltas por microondas y agitación mecánica.

Pasos	Tratamiento de la muestra	Muestra 1	Muestra 2
1	Viscosidad solución de quitosano disuelta por radiación con microondas(660 s).	198 [cp]	195 [cp]
2	Viscosidad solución anterior luego de ser tratada con microondas (660 s), precipitada y redisuelta por agitación mecánica.	24 [cp]	17 [cp]
3	Viscosidad solución anterior luego de ser tratada con microondas (660 s), precipitada y redisuelta por microondas(660 s).	22 [cp]	15 [cp]
4	Viscosidad solución anterior nuevamente tratada con microondas (660 s), precipitada y redisuelta por microondas (660 s).	17 [cp]	11 [cp]

Tabla 4.11. Medidas de viscosidad por “Falling Ball” a 25 °C por posible cambio de asociación en soluciones de QO2 tanto por microondas como agitación mecánica.

Pasos	Tratamiento de la muestra	Muestra 1
1	Viscosidad solución de quitosano disuelto por agitación mecánica.	327 [cp]
2	Viscosidad solución anterior luego de ser tratada con microondas (660 s), precipitada y redisuelta por agitación mecánica.	20 [cp]
3	Viscosidad solución anterior luego de ser tratada con microondas (660 s), precipitada y redisuelta por agitación mecánica.	15 [cp]
4	Viscosidad solución anterior luego de ser tratada con microondas (660 s), precipitada y redisuelta por agitación mecánica.	5 [cp]

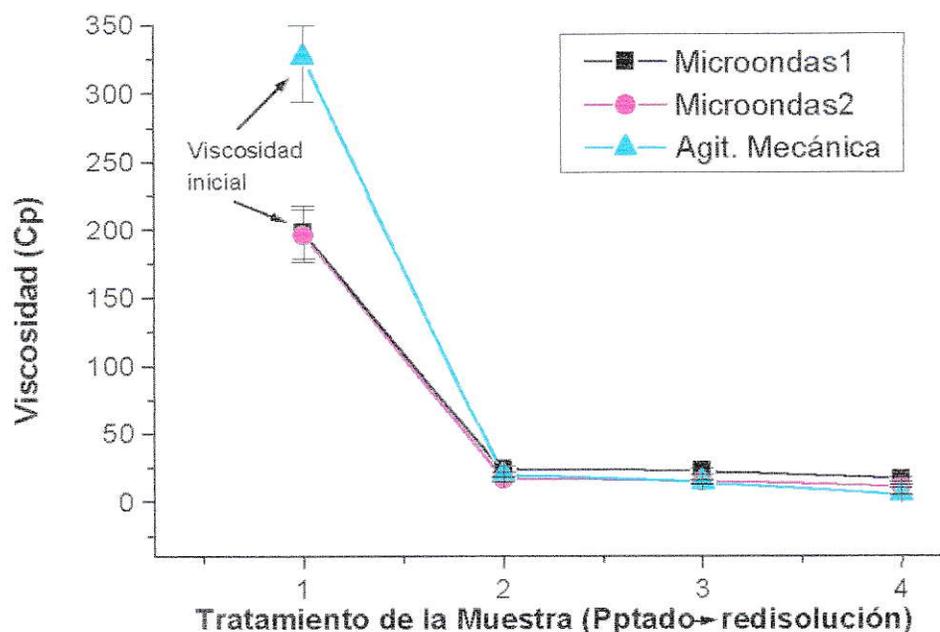


Figura 4.14. Expresión gráfica de las diferencias observadas en la viscosidad de una solución de quitosano disuelto por microondas y/o con agitación mecánica según tabla 4.10 y 4.11.

La figura 4.14 representa gráficamente los datos de las tablas 4.10 y 4.11. Aquí nuevamente se observa una gran diferencia en las viscosidades iniciales según la forma como se haya disuelto originalmente el quitosano. En todos los casos, las viscosidades son mayores cuando el QO2 se ha disuelto por agitación mecánica. Una disminución muy brusca en la viscosidad, tras una primera irradiación por microondas, se observa en la tabla 4.10, paso 2, ésta disminución alcanza al 93% del valor original; en este caso, a diferencia del tratamiento de la muestra que fue sometida a 660 (s) de radiación de microondas, precipitada y redisuelta con agitación mecánica (tabla 4.11). Después de este paso, como se puede apreciar en la figura 4.14, no importando la forma de disolución inicial, los sistemas se comportan de manera similar y ya no se aprecia una influencia marcada de la energía microondas.

En orden a dilucidar el peso de las diversas variables que pueden influir en el proceso de "degradación" observado al someter soluciones de quitosano a tratamientos térmicos y/o de microondas se diseñaron los siguientes experimentos:

1. Se prepararon soluciones de quitosano mediante aplicación de microondas.
2. Las soluciones se sometieron a diferentes tiempos de irradiación (600, 4000, 15000 s).
3. Las soluciones ya irradiadas se precipitaron por reacción con soluciones de amoníaco de cuatro formas diferentes siguiendo los patrones señalados en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Patrones de precipitación de soluciones de quitosano.

Formas de precipitación	Tipo de Precipitación	Orden de Precipitación
P1	Rápida	QO → NH ₃
P2	Rápida	NH ₃ → QO
P3	Lenta	QO → NH ₃
P4	Lenta	NH ₃ → QO

4. En los experimentos con tiempos de irradiación de 600 y 4000 (s), cada una de las muestras se precipitó y redisolvió tres veces consecutivas determinándose en cada vez la viscosidad relativa por Falling Ball a 25 °C.
5. Se determinó el peso molecular viscosimétrico de una muestra irradiada con microonda durante 4000 (s) por cuadruplicado (M1 a M4), según los patrones de precipitación de la tabla 4.12.
6. En una de las muestras de solución de quitosano se monitoreó el cambio de viscosidad por falling ball durante 15000 (s). Transcurrido ese tiempo se determinó la viscosidad intrínseca y, así, el peso molecular viscosimétrico del producto resultante.

En la tabla 4.13 se muestran los valores de peso molecular (M_v) obtenidos para las muestras M1 a M4 de QO2 con 4000 (s) de radiación de microondas; su representación se encuentra en el figura 4.15. A fin de comparar se anexaron a esta tabla los valores de M_v para el QO2 sin radiación de microondas (prístino, M6) y con 15000 (s) de radiación de microondas (M5). Todos estos valores fueron determinados en una solución buffer de AcOH 0.3M / AcONa 0.2M.

Tabla 4.13. Diferencias observadas en el peso molecular de QO2 con distintos tratamientos (P) y tiempos radiación de microondas.

Muestra	Tiempo de radiación (s)	Tipo de precipitación	Orden de Precipitación	Peso Molecular Obtenido (Mv)
M1	4000	P1 Rápida	QO → NH ₃	139600
M2	4000	P2 Rápida	NH ₃ → QO	244200
M3	4000	P3 Lenta	QO → NH ₃	236200
M4	4000	P4 Lenta	NH ₃ → QO	168200
M5	15000	P2 Rápida	NH ₃ → QO	112000
(M6)	QO Aldrich Pristino*	—	—	188700

*QO Aldrich pristino disuelto por agitación mecánica.

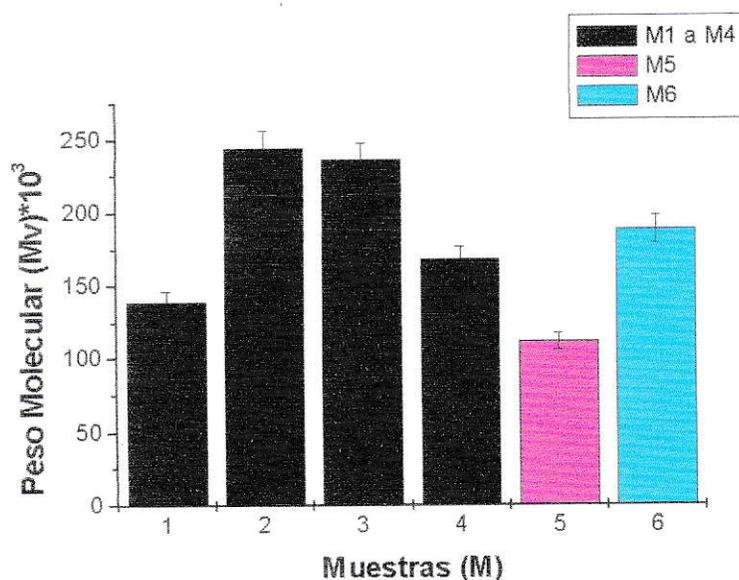


Figura 4.15. Representación gráfica de las diferencias observadas en el peso molecular de QO2 con distintos tratamientos y tiempos radiación de microondas según tabla 4.13.

Inicialmente todas las muestras (M1 a M6) estarían en la misma situación ya que todas fueron disueltas en una solución buffer AcOH 0.3M / AcONa 0.2M para determinar su peso molecular. La diferencia surge una vez que las muestras han sido irradiadas (M1 a M4), en el tipo de precipitación y la velocidad en que se efectuó el proceso. Estos patrones estarían afectando los valores de pesos moleculares obtenidos. Es conveniente recordar que los datos de viscosidad nos dan información tanto de la conformación que adopta una macromolécula así como de la extensión del polímero.

La muestra M5 se sometió a una exposición mayor de microondas (4.2 h) y presentó el menor peso molecular. Sin embargo, esta disminución sólo representa un 6% comparada con el Mv del quitosano Aldrich original (M6). Esto sugiere que las muestras sometidas a radiación microondas no estarían siendo seriamente afectadas por este tipo de radiación provocando algún tipo de degradación.

Aparentemente hay una semejanza en el comportamiento entre las muestras M1-M4 y M2-M3 a pesar que fueron tratadas en forma distinta. El efecto que estaría primando, según sea el orden y la velocidad en que se precipite el quitosano, sería el factor de *rango largo*, que da cuenta de las interacciones entre los segmentos (o átomos) que están alejados entre ellos pero que se encuentran a lo largo de la cadena y la interacción que puede surgir con el solvente (efecto de volumen excluido). A medida que se precipita el quitosano con amoníaco, según sea el orden ($QO \rightarrow NH_3$ ó $NH_3 \rightarrow QO$) así como la velocidad de adición, existirían diferentes tiempos para que las cadenas de quitosano se extiendan o plieguen para maximizar o minimizar los contactos segmento-segmento inter- o intramolecular y así dar una conformación extendida u ovillada respectivamente (tabla 4.14). El caso particular resultante, es decir, el predominio de una de las formas finalmente se ve reflejado en el aumento o disminución de la viscosidad relativa, sin que esto implique necesariamente una degradación de las cadenas moleculares.

Tabla 4.14. Posible relación existente entre los tratamientos a QO2 y su conformación.

Muestras	Tipo de precipitación	Orden de Precipitación	Peso Molecular Obtenido (Mv)	Posible Conformación
M1	Rápida	QO → NH ₃	139600	Ovillada
M2	Rápida	NH ₃ → QO	244200	Extendida
M3	Lenta	QO → NH ₃	236200	Extendida
M4	Lenta	NH ₃ → QO	168200	Ovillada

M1: precipitación rápida en medio alcalino, se activa grupos vecinales favoreciendo ovillamiento intramolecular; así como también una interacción parcial entre los ovillos provocada por el gran número de sitios no saturados existentes. Es la situación más drástica de las analizadas.

M2: precipitación rápida en medio ácido, los sitios de interacción activados se encuentran en forma dispersa en la cadena. Se tiende a una interacción intercadena produciéndose una conformación extendida.

M3: precipitación lenta en medio alcalino, se produciría una activación paulatina de los grupos vecinales favoreciendo ahora la interacción intercadena originando una conformación más extendida.

M4: precipitación lenta en medio ácido permitiría un ovillamiento debido a que habría sitios no saturados disponibles para una interacción entre ovillos.

Las tablas 4.15 y 4.16 muestran los valores de viscosidad para muestras donde se aplicó microondas (600 y 4000 (s) respectivamente). Se efectuó un seguimiento de la viscosidad relativa (viscosidad 1, 2 y 3) cuando se precipita y se recupera el quitosano tras la irradiación. Los datos graficados en las figuras 4.16 y 4.17 indican una tendencia mayoritaria a la disminución en el valor de la viscosidad relativa; esto nuevamente muestra que la radiación microonda estaría afectando los enlaces entre las cadenas del polímero, provocando un rompimiento de enlaces de hidrógeno que son los responsables de la conformación espacial final que adopta esta macromolécula. Estos datos confirman que según como sea precipitado el quitosano y la irradiación microondas, se favorece alguna conformación de la macromolécula que afecta tanto los valores de viscosidad como de peso molecular.

Tabla 4.15. Cambios consecutivos en la viscosidad de QO2 con la aplicación de 660 (s) de microondas.

Tipo de Precipitación	Muestras	Tiempo Microondas aplicado (s)	Viscosidad 1 (cp)	Viscosidad 2 (cp)	Viscosidad 3 (cp)
Rápida QO → NH ₃	M1	600	617	571	469
Rápida NH ₃ →QO	M2	600	603	547	635
Lenta QO→NH ₃	M3	600	572	505	469
Lenta NH ₃ →QO	M4	600	562	518	596

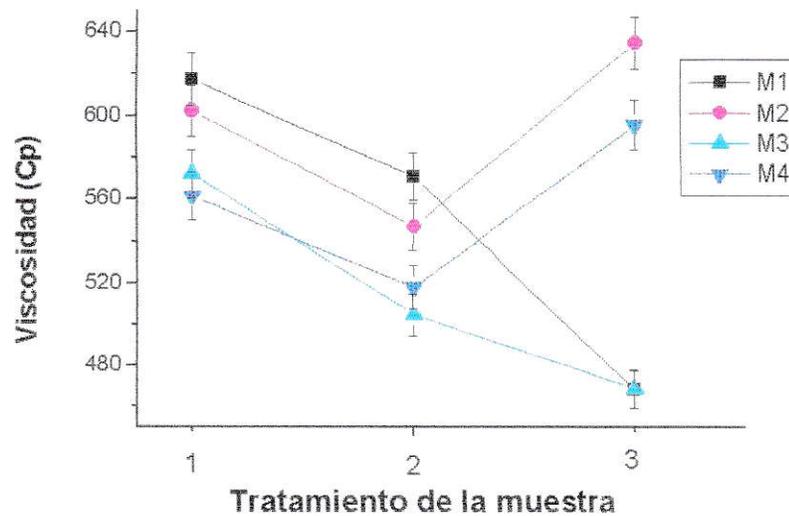


Figura 4.16. Diferencias observadas en la viscosidad del QO2 con distintos tratamientos y 660 (s) de radiación de microondas según tabla 4.15.

Tabla 4.16. Cambios consecutivos en la viscosidad de QO2 con la aplicación de 4000 (s) de microondas.

Tipo de Precipitación	Muestras	Tiempo Microonda Aplicado (s)	Viscosidad 1 (cp)	Viscosidad 2 (cp)	Viscosidad 3 (cp)
Rápida QO→NH ₃	M1	4000	643	548	437
Rápida NH ₃ →QO	M2	4000	618	575	411
Lenta QO→NH ₃	M3	4000	620	572	405
Lenta NH ₃ →QO	M4	4000	623	594	447

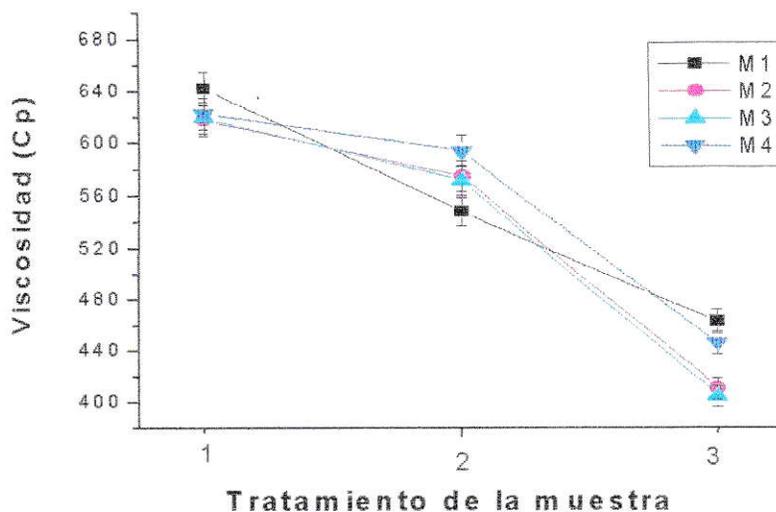


Figura 4.17. Diferencias observadas en la viscosidad del QO2 con distintos tratamientos y 4000 (s) de radiación de microondas según tabla 4.16.

La tabla 4.17 muestra los datos obtenidos de descenso de viscosidad con la aplicación de dosis de energía microondas ($2.33 \cdot 10^4$ KJ) hasta 13860 (s). Se observó que existe una disminución continua de la viscosidad con respecto a la energía entregada (al igual que la figura 4.10) por lo que se eligió este método físico para determinar la transformación de las soluciones originales; éste es, por lo tanto, un sistema abierto el que al entregarle energía va continuamente evolucionando hacia otro estado.

Tabla 4.17. Medición descenso viscosidad de QO2 por aplicación de energía en forma de microondas.

Tiempo de radiación (s)	Viscosidad (cps)
0	582
660	477
1320	420
1980	381
2640	362
3300	342
3960	298
4620	276
5280	252
5940	234
6600	206
7260	197
7920	184
8580	172
9240	155
9900	146
10560	137
11220	139
11880	135
12540	136
13200	132
13860	136

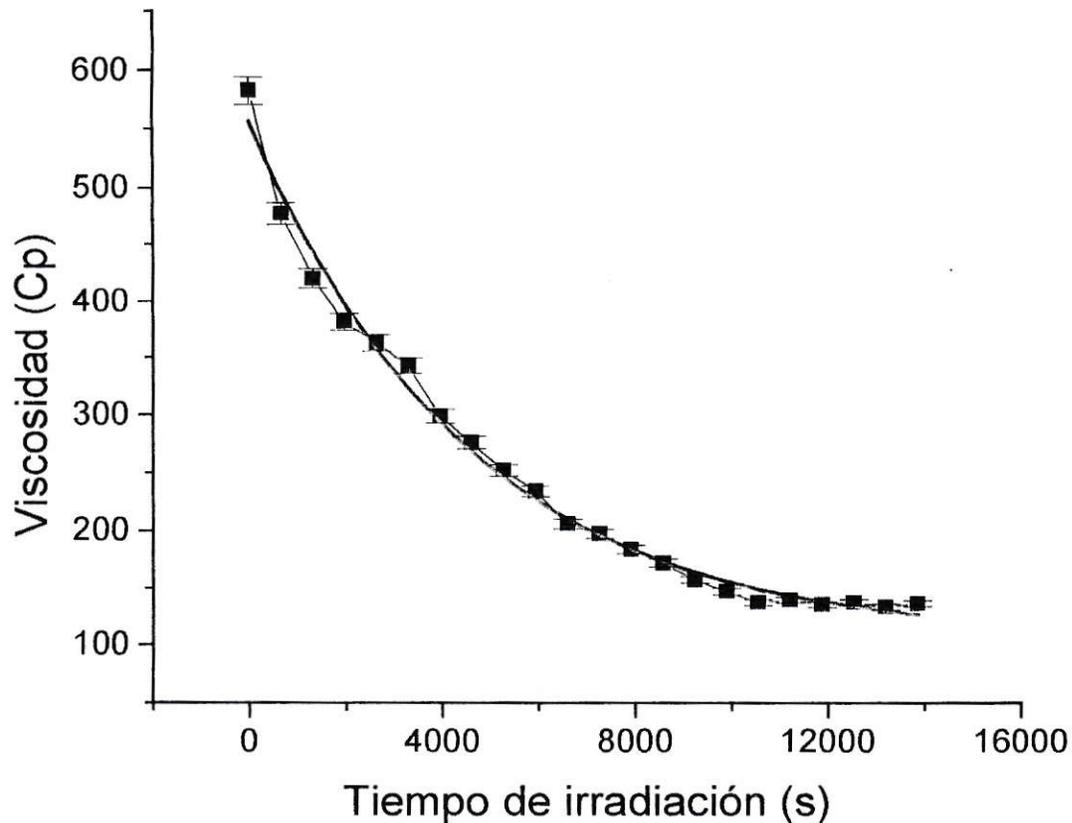


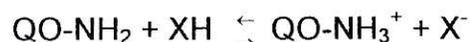
Figura 4.18. Evolución de la viscosidad del quitosano con la aplicación sucesiva de pulsos de microondas (13860 s).

Como se señaló anteriormente, entre las hipótesis que podrían explicar este proceso deben considerarse:

- 1.- Una degradación de las cadenas macromoleculares del quitosano hasta llegar a un tamaño mínimo.
- 2.- Una reorganización molecular del quitosano hacia una forma termodinámicamente más estable en las condiciones energéticas alcanzada tras la irradiación de microondas.

Para el caso del quitosano es muy importante conocer la distensión que presentan las cadenas, lo que da cuenta del grado de compactación que puede presentar la estructura. Se ha reportado que existen al menos dos tipos de estructura cristalina: Tipo 1, corresponde a dobles hélices independientes. Tipo 2, corresponde a una estructura helicoidal probablemente con plegamientos de 4 a 8 bloques de quitosano. Esta última estructura cristalina es la más aceptada y sobre ésta se centra nuestra discusión. Resulta importante relacionar la conformación en que puede estar el quitosano con el grado de acetilación que presenta; esto se traduce finalmente en la facilidad con se puede hacer cualquier transformación y en la forma de asociación de la molécula.

Cuando el quitosano se encuentra en condición neutra, el grupo glucosamina se encuentra en la forma $-\text{NH}_2$; al disolverlo en condiciones ácidas se establece el siguiente equilibrio:



Donde el contraión (X^-) depende del ácido usado para disolver el quitosano; en nuestro caso, como se ha mencionado anteriormente, se usó el ácido fórmico. Debemos recordar que el pK_0 del quitosano es cercano a 6.5; esto significa que, contrariamente a las poliaminas clásicas del tipo polilisinas, el grupo amino del quitosano presenta un comportamiento de base débil que en presencia de sales se comporta tanto como ácido y como base débil. En condiciones ácidas se obliga a que se protone la amina del quitosano, formándose un polication con una alta densidad de carga. En polímeros de cadena flexible la acumulación de carga ($-\text{NH}_3^+$) permite que la macromolécula se expanda considerablemente debido a las repulsiones electrostáticas que surgen entre las cadenas; este efecto es especialmente importante a valores de fuerza iónica bajos⁶¹.

Hay dos fenómenos que pueden afectar (o retardar) tal transformación. Uno de ellos es el efecto estérico que causa el grupo carbonilo, el cual puede hacer que la macromolécula adquiera una conformación mas extendida y, a la vez, se favorezca la rigidez de la cadena al existir una mayor interacción entre los

segmentos macromoleculares. Otro efecto es la carga positiva del grupo amino libre en soluciones ácidas.

Un efecto repulsivo importante, producto de la generación de altas densidades de carga positiva ($-\text{NH}_3^+$) a lo largo de las cadenas del quitosano, también podría llevar a una conformación más extendida. Las viscosidades fueron medidas a $\text{pH}=4.3$ en ácido fórmico; éste es un pH moderadamente bajo lo que permite pensar que no todos los grupos amino estén cargados y podamos suponer una conformación no muy extendida. Por otra parte debemos considerar el 17% de grupos amido presentes en el quitosano Aldrich el que es, como mencionamos arriba, un factor que podría aumentar la rigidez del polímero. En su estudio sobre ambos efectos Smidsrød y col. determinaron⁶⁰ que la influencia del grado de acetilación sobre el grado de distensión de las cadenas de quitosano, y por lo tanto sobre la viscosidad, es mucho más importante que el efecto electrostático de los grupos amino cargados. En nuestro caso, el cambio energético por la radiación de microondas estaría afectando principalmente las interacciones intermoleculares del tipo $\text{QO-NHCOCH}_3 \rightleftharpoons \text{HO-QO}$ lo que permite que la macromolécula vaya desasociando paulatinamente sus bloques constituidos por varias cadenas de quitosano hasta llegar a la "cadena básica" que estaría formada por dos cadenas helicoidales.

Este efecto bastaría para explicar la disminución de la viscosidad y no sería necesario recurrir a una degradación de las cadenas.

Si se considera el cambio de viscosidades observado al ir aumentando los pulsos de irradiación de microondas y, también, el hecho que las viscosidades pueden considerarse un reflejo del número de partículas existentes en la solución, los cambios observados en los gráficos de las figuras 4.19 y 4.20 corresponderían a un proceso de degradación del quitosano causado por el aumento de la energía en el sistema.

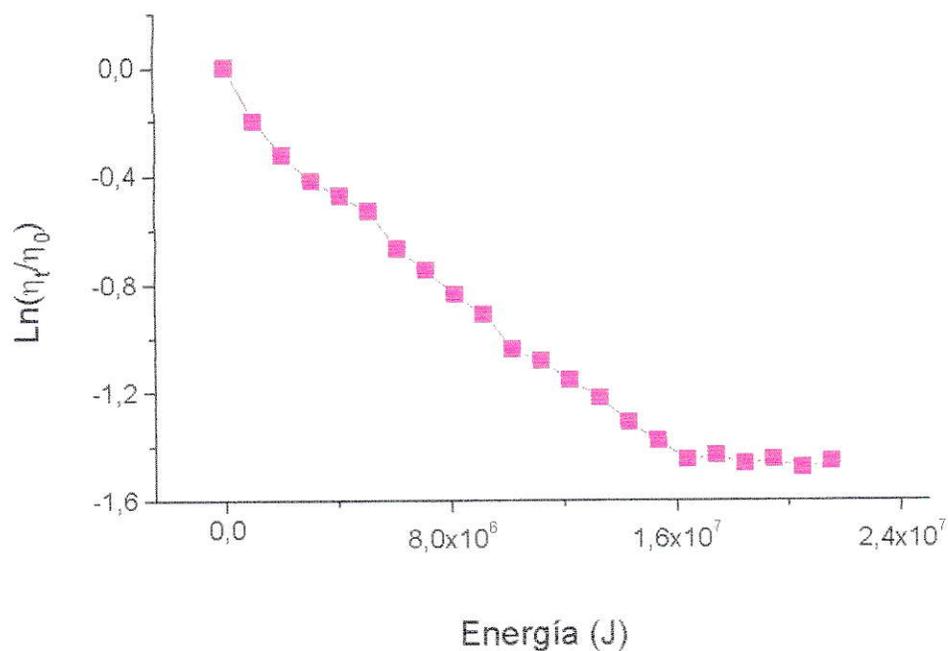


Figura 4.19. Evolución de la razón de viscosidades del quitosano con la aplicación sucesiva de energía a través de pulsos de microondas (13860 s).

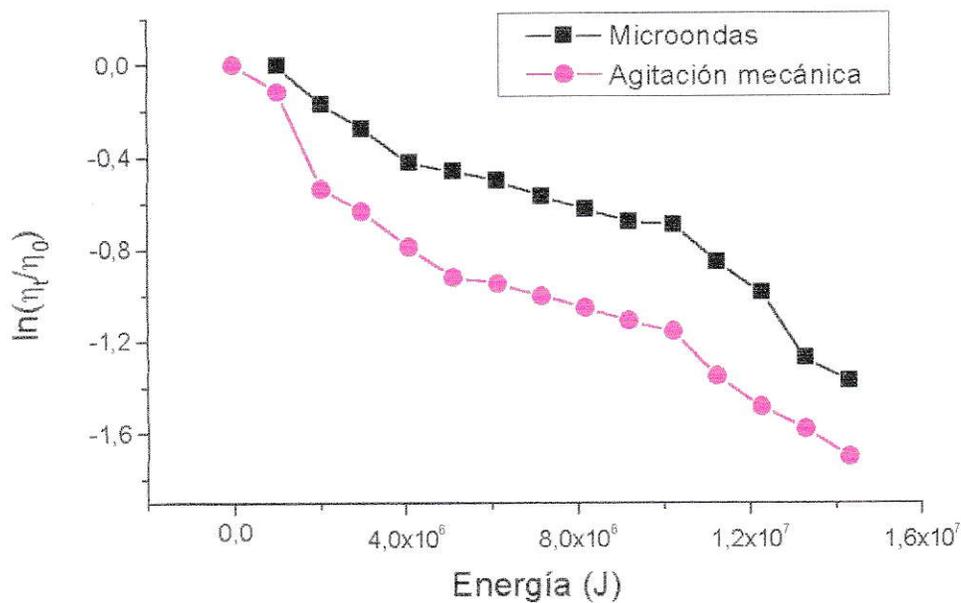


Figura 4.20. Evolución de la razón de viscosidades del quitosano con la aplicación sucesiva de energía a través de pulsos de microondas a soluciones disueltas por agitación mecánica o microondas (9.900 s).

Dado las aproximaciones realizadas y lo grueso del modelo, el análisis puede ser sólo cualitativo. Sin embargo, las tendencias observadas concuerdan con las apreciaciones que hicieramos al analizar el efecto de la forma de precipitación del quitosano sobre la estructura y viscosidad de los sólidos al ser redisueltos.

Así, se aprecia que con una primera etapa, la entrega de energía en forma de microondas podría estar afectando primordialmente interacciones por puente de hidrógeno intramoleculares dando origen a especies distendidas. Tal proceso estaría de acuerdo a lo discutido ya que va asociado a un cambio de viscosidad relativamente modesto. En un proceso más avanzado, las rupturas serían mayormente intermoleculares originando especies capaces de plegarse para formar pequeños ovillos bajando bruscamente la viscosidad del sistema. Este proceso estaría también asociado a cambios importantes de entropía provenientes del movimiento de esas partículas, así como también de un cambio de las interacciones polímero-solvente.

Es importante señalar que por mucho tiempo se ha creído que la radiación microondas a 2.45 GHz puede excitar transiciones rotacionales. Sin embargo, generalmente las frecuencias a la cual las moléculas sufren transiciones rotacionales están por encima de la frecuencia que opera el microonda doméstico (2.45 GHz) y las rotaciones de enlaces internos requieren frecuencias altas para la excitación. Estrictamente hablando, estas rotaciones son referidas a vibraciones torsionales y son excitadas por radiación IR a valores cercanos de $100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (3000-12000 GHz).

Estos datos sugieren, por lo tanto, que cuando un material polar es irradiado por una energía microondas a 2.45 GHz, el efecto que se obtiene es debido al calentamiento dieléctrico, donde esta radiación no excitaría directamente a la molécula a niveles de energía rotacionales o vibracionales más altos. Sin embargo, la energía absorbida por el material puede aumentar la energía interna que se reparte entre energía rotacional, vibracional y traslacional afectando finalmente tanto la interacción polímero-solvente como la polímero-polímero.

Antecedentes interesantes para la evaluación de los resultados de nuestro estudio son los trabajos tanto sobre el efecto de radiación ultrasónica como del tiempo de almacenamiento de soluciones de quitosano realizados por R.H.Chen y col⁶². Ellos han determinado mediante cromatografía de exclusión molecular (HPLC/GPC) que bajo ambas condiciones, pero con un efecto mucho mayor para el caso del uso de ultrasonido, se produciría una notable disminución de peso molecular así como una disminución de polidispersidad en el quitosano (10.1 a 2.1). En sus estudios, la aparente degradación de las cadenas de quitosano se detiene completamente al alcanzar un $M_w=185.000$, fenómeno para el cual no entregan una explicación. Además determinaron que el proceso era considerablemente más rápido a 4 °C que a 50 °C. Un fenómeno similar, en que se alcanza un valor límite de peso molecular para tratamientos con ultrasonido, había sido detectado en trabajos anteriores estudiando otros biopolímeros como dextrano (W.Wang and col.)⁶³.

Respecto a estos resultados aparece como poco probable que una degradación hidrolítica de las cadenas poliméricas se detenga completamente al alcanzar un peso molecular que es aún considerablemente grande. Por otra parte hay que considerar que las reacciones de hidrólisis y de degradación de cadenas que implican rompimientos de enlaces fuertes son generalmente favorecidas al aumentar la temperatura.

Al igual que en el trabajo de Chen, en nuestro estudio la disminución de la viscosidad relativa por irradiación con microondas es un proceso inicialmente muy rápido que luego llega asintóticamente a un valor constante para tiempos muy largos de exposición a la radiación. Si bien no se pudo realizar un seguimiento de pesos moleculares mediante HPLC/GPC, lo más probable es que el fenómeno investigado en este trabajo sea el mismo comunicado por Chen cambiando solo la fuente de entrega de energía. Sin embargo, el conjunto de los resultados obtenidos nos permite discutirlos bajo una perspectiva diferente, la cual podría entonces también ser aplicada a los trabajos de Chen y col. y similares.

CAPITULO 5 PELÍCULAS HÍBRIDAS ORGÁNO-INORGÁNICO.

5.1 QUITOSANO CHILENO (QO1).

5.1.1 Películas híbridas QO1/pAPS.

El trabajo en películas híbridas quitosano-aminopropilosilicato (QO1/pAPS) se comenzó utilizando solo quitosano de procedencia chilena (QO1) en la formación de películas híbridas. La caracterización del quitosano indicó un peso molecular promedio de $M_w = 3.5 \cdot 10^6$ y un grado de acetilación $DA = 12.5\%$ (tablas 4.1 y 4.2).

Mediante un estudio sistemático, variando la proporción relativa de ambos componentes, QO1 y pAPS, se determinó que en las relaciones molares QO1/pAPS 1:1, 1:0.6 y 0.6:1 había formación de películas transparente dotadas de una buena estabilidad física. Por ello estas relaciones se estudiaron con mayor detenimiento. Las características de las películas con esas composiciones se determinaron utilizando principalmente análisis de difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía FT-IR y, especialmente, análisis térmico simultáneo (DSC/TGA).

5.1.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

Las películas obtenidas de una solución de quitosano (Fig. 5.1.a) muestran un máximo muy ancho con la intensidad característicamente baja de un sustrato que se encuentra en una forma esencialmente amorfa. Por otra parte, las películas obtenidas de la hidrólisis de pAPS (Fig. 5.1.b) muestran máximos bien definidos a $2\theta = 6.7^\circ$, 11° y 22° exhibiendo un grado de orden, propio de un material más estructurado.

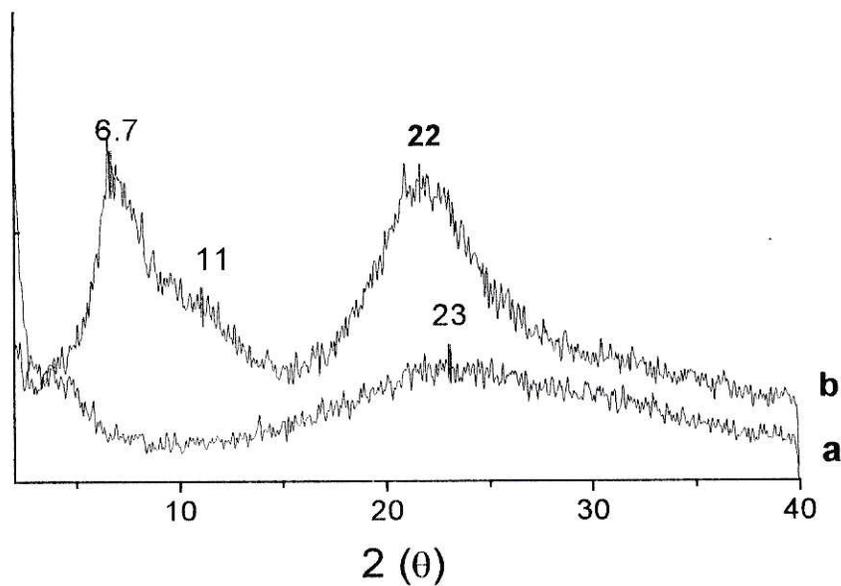


Figura 5.1. Difracción de rayos-X en películas de a) quitosano; b) pAPS.

Como se observa en la figura 5.2, la adición de pAPS al quitosano en las tres relaciones molares ya mencionadas produce algunos cambios estructurales que se reflejan en los difractogramas de rayos-X. Sin embargo, se puede apreciar que en los tres casos predominan las señales provenientes de la estructura del pAPS. Esto implicaría que la combinación de estos sistemas macromoleculares estaría ocurriendo a través de microdominios separados con algunos puntos de interconexión entre ellos, pero que son lo suficientemente grandes para ser detectados por rayos-X.

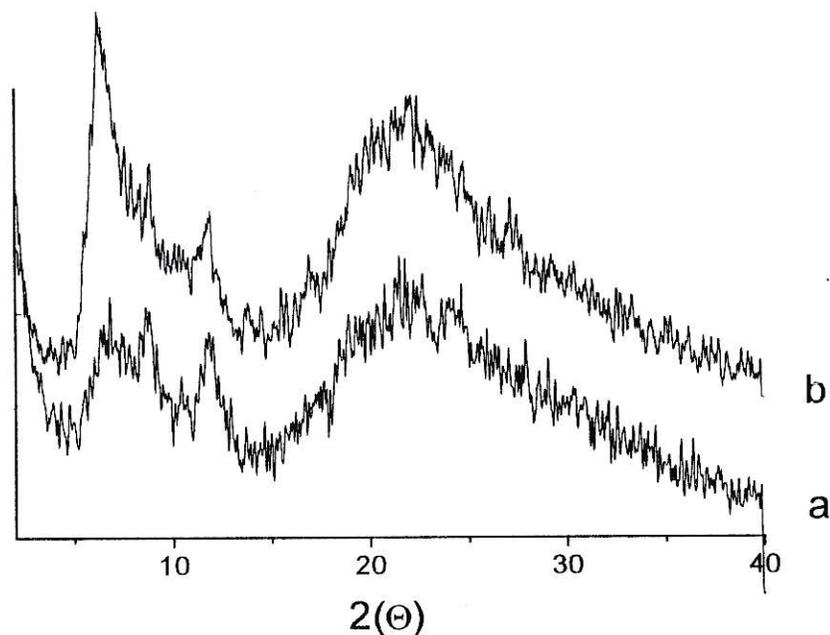


Figura 5.2. Patrones de difracción de películas híbridas QO1/pAPS
a) 0.6:1; b) 1:1 (razón molar).

5.1.1.2 ANÁLISIS TÉRMICO SIMULTANEO (DSC/TGA).

Las películas anteriormente mencionadas se muestran en la figura 5.3. Para el caso del pAPS (Fig. 5.3.b) no se observa ningún pico de descomposición hasta 500°C y el TGA muestra sólo una pequeña pérdida de peso (15%). El quitosano muestra un solo pico característico de descomposición a aprox. 300°C. Las películas híbridas QO1/pAPS 1:1 y 1:0.6 muestran un patrón DSC con dos picos, a 294 y 360°C, indicando ello la presencia de dos fases; uno de los cambios observados correspondería a la temperatura de descomposición del quitosano y el otro a una temperatura de 360°C correspondería a un sistema nuevo. En la película QO1/pAPS 0.6:1 se observa también un pico de descomposición a 360°C que no se asigna a ninguno de los componentes originales.

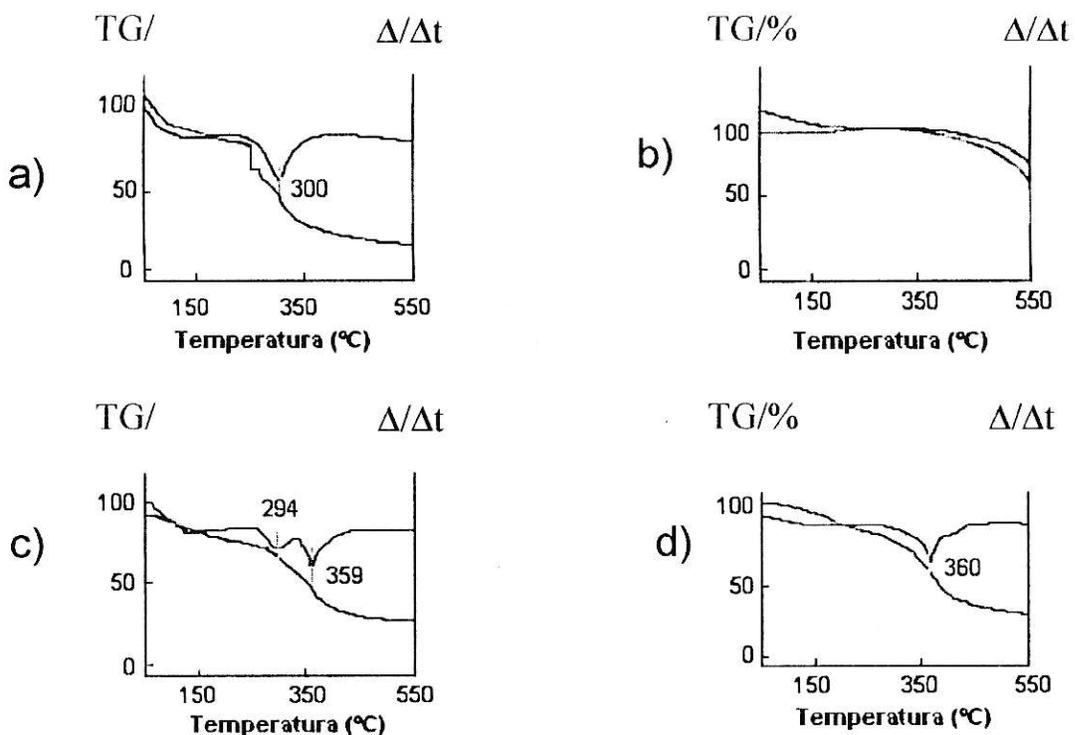


Figura 5.3. DSC/TG de películas de: a) quitosano; b) pAPS; c) QO1/pAPS 1:1; d) QO1/pAPS 0.6:1 (razón molar).

El porcentaje de pérdida de peso (tabla 5.1) de la película híbrida QO1/pAPS 0.6:1 a 550 °C es de 60%. Este valor es mucho mayor que el 45% que corresponde a la suma ponderada de las pérdidas de peso registradas en películas de ambos componentes puros, QO1 y pAPS, por separado. Este último valor fue calculado de las relaciones molares considerando el peso residual determinado después del análisis del TG de cada película. Este hecho estaría indicando que en la relación molar QO1/pAPS 0.6:1 ya no corresponde a una blenda o compuesto sino que es más bien una fase única, que puede ser considerada como un complejo inter-polimérico o *nanocomposito* entre los componentes orgánico e inorgánico.

Tabla 5.1. Porcentaje de pérdida de peso a 550°C.

Muestra	Perdida de Peso (%)
QO1	70
PAPS	30
QO1/pAPS	60

5.1.1.3 ANÁLISIS DE FT-IR.

El análisis realizado se basó principalmente en los trabajos de Samuels y Muzzarelli que discuten los cambios estructurales y de cristalinidad que presenta el quitosano^{4,6}. Como fue señalado, el quitosano puede presentar dos formas: una amorfa (β) y una algo más cristalina (α). La forma amorfa- β muestra dos bandas de absorción a 1350 y 1380 cm^{-1} y una tercera banda a 760 cm^{-1} . La forma- α muestra una sola banda a 1380 cm^{-1} y un desplazamiento de 760 a 800 cm^{-1} de la banda ubicada a frecuencias bajas. De esta manera es posible mediante FT-IR seguir la transformación de la forma β en α quitosano.

Para el caso de la relación molar QO1/pAPS 0.6:1 (Fig. 5.4), que se encontró que corresponde a un complejo o nanocomposito, el FT-IR muestra las dos bandas de absorción a 1350 y 1380 cm^{-1} . Sin embargo, la banda de 1350 cm^{-1} muestra una intensidad alta, indicando con ello que los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$ del quitosano serían los responsables de la conectividad intermolecular con el pAPS por medio de enlaces de hidrógeno, y los grupos residuales amido no estarían involucrados en ello. El quitosano permanecería entonces en la forma- β , permitiendo de esta manera que el pAPS penetre entre las cadenas del quitosano e interaccione con él íntimamente.

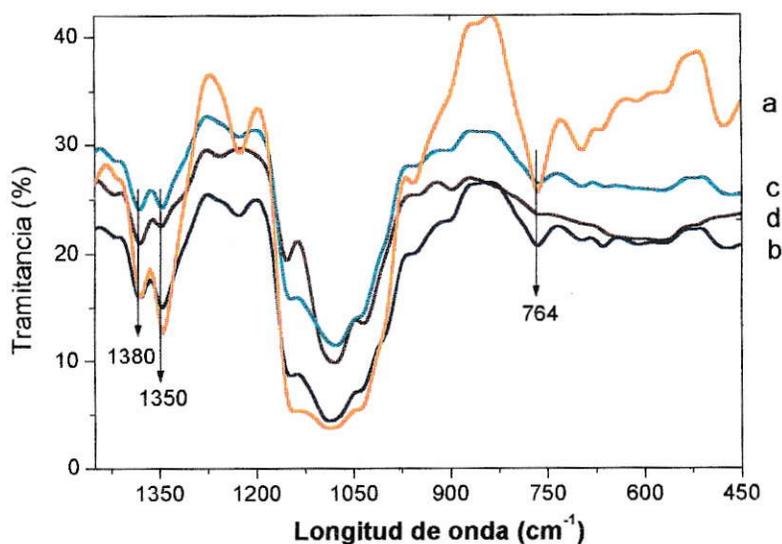


Figura 5.4. FT-IR de películas de a) quitosano; b) QO1/pAPS 1:0.6; c) QO1/pAPS 1:1 y d) QO1/pAPS 0.6:1 (razón molar).

5.1.1.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Micrografías de películas de QO1, pAPS y QO1/pAPS 0.6:1 se muestran en la figura 5.5. Como se puede apreciar la superficie del QO1 es más lisa y uniforme que la superficie del pAPS y del complejo; prácticamente no hay presencia de poros en esta película. En el caso de películas de pAPS la superficie presenta rugosidades con alguna presencia de poros (diámetro de poro $< 1\mu\text{m}$) sin otro tipo de estructuración visible. Las películas de QO1/pAPS 0.6:1 exhiben características estructurales diferentes, con elementos globulares de $20\mu\text{m}$ de diámetro y con un rearrreglo de estos elementos que dan origen a una fase irregular de mesoporos de aproximadamente de $5\mu\text{m}$ de diámetro.

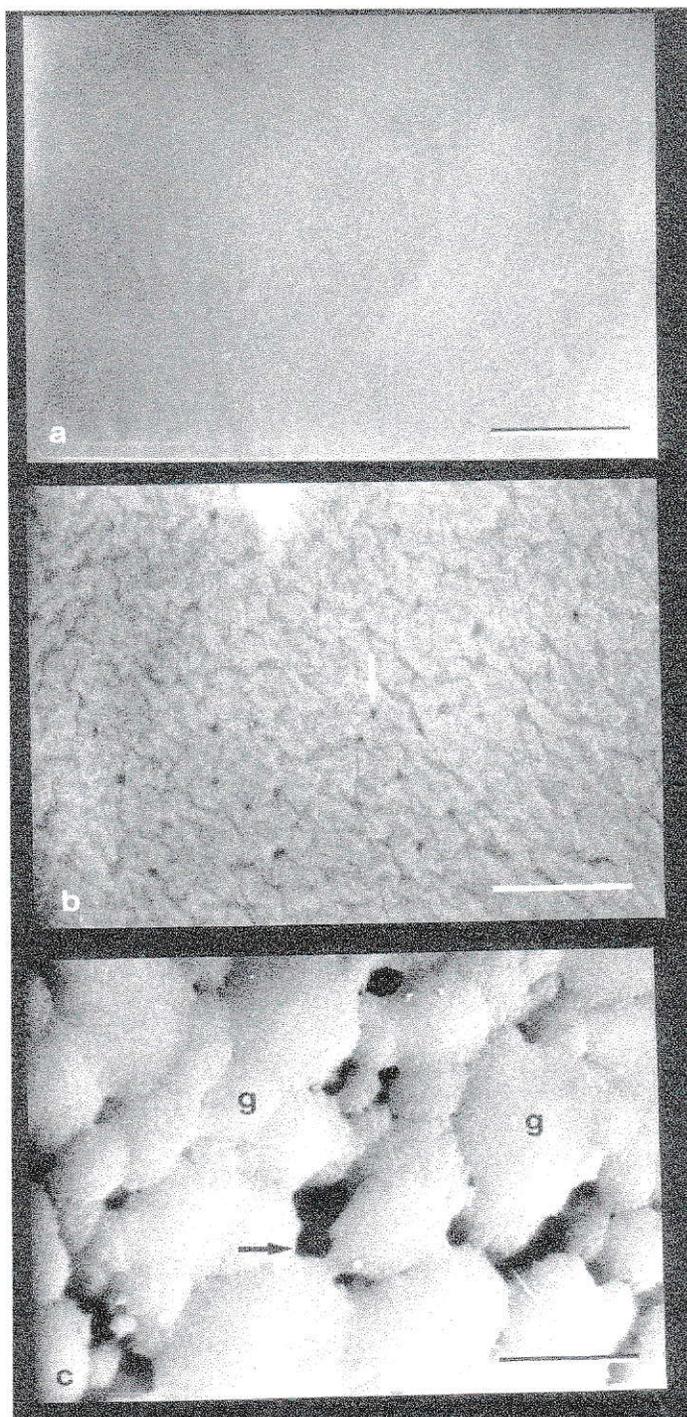


Figura 5.5. Micrografías SEM de películas: a) quitosano; b) pAPS; c) QO1/pAPS 0.6:1. Los poros son indicados por flechas. “g” indica globulos. Barra de magnificación: 10 μm .

5.1.1.5 MICROSCOPIA ÓPTICA CON INTERFERENCIA DE FASES (VEC-DIC).

Mediante esta técnica se determinó que el nanocomposito (Fig. 5.6) está organizado en capas onduladas de quitosano separadas parcialmente por estructuras globulares conformadas probablemente por dominios de pAPS. Esta estructura se puede visualizar como una superficie irregular disgregada (del tipo *caja de huevos*).

La técnica VEC-DIC es muy interesante para nuestro trabajo porque permite conocer la imagen de especies biológicas sin teñir y que con microscopia de luz ordinaria quedan invisibles. Esta técnica recoge la información en fase que queda sin detectar por la microscopia ordinaria y puede primero separar y luego, subsecuentemente, reunir los elementos de la luz transmitida de acuerdo a las diferencias en la trayectoria óptica experimentada. Esta diferencia permite conocer imágenes de muestras que presentan escaso contraste y mejorar la resolución a través de un efecto de difracción de la luz. Interferencias entre los elementos reunidos en cada caso producen diferencias notables a la imagen en amplitud e intensidad, permitiendo conocer imágenes en profundidad y no solo superficiales.

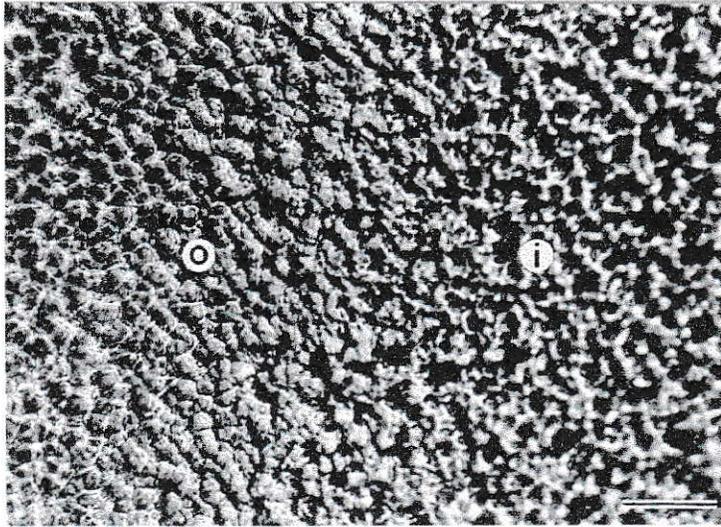


Figura 5.6. Microscopía óptica de películas de QO1/pAPS 0.6:1: (o) capa superficial y (i) capa inferior. Barra de magnificación: 40 μm .

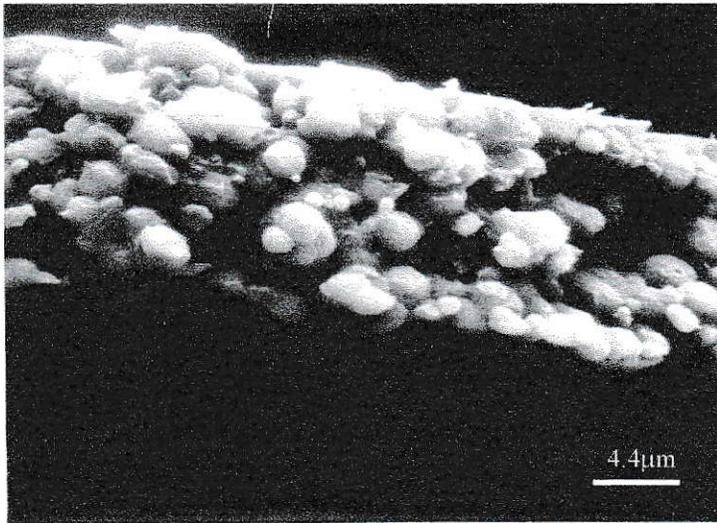
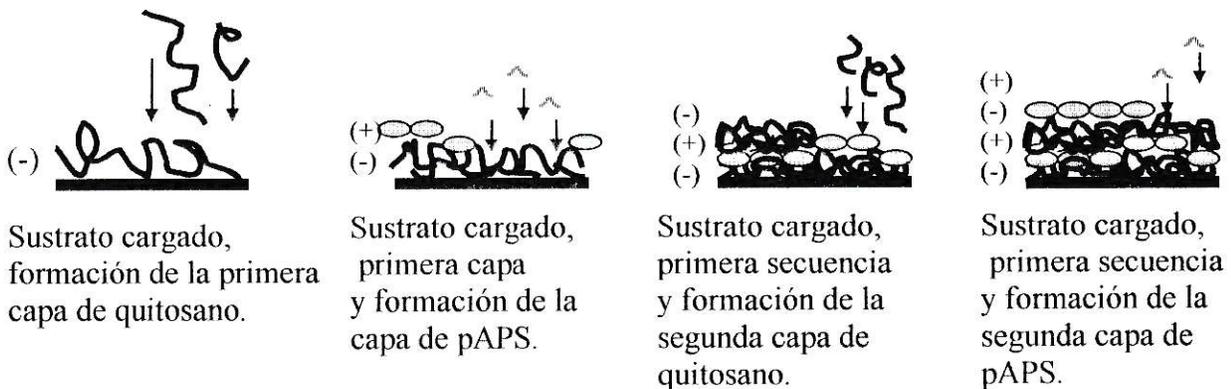


Figura 5.7. Micrografía SEM de borde de la película QO1/pAPS 0.6:1(razón molar). Espesor de la película 10 μm .

En la figura 5.7 se muestra como la película está conformada transversalmente. Aquí se puede ver que la estructura globular está presente en la totalidad de la película constituyendo un sistema formado aparentemente por apilamientos de elementos esferoides. En este sistema los glóbulos no son simplemente partículas apiladas, sino que permanecen unidos entre ellos por el polímero que hace de plantilla (quitosano). Sobre esta plantilla los oligómeros de pAPS, estarían depositados como agregados esféricos. Esto se ilustra en el siguiente esquema.



De acuerdo a los antecedentes entregados, los cambios descritos en el complejo surgen debido a la afinidad molecular de gran extensión entre el componente orgánico y el polímero inorgánico. De esta manera se forma un nanocomposito con un arreglo ordenado de una o más fases. Por lo tanto, hay diferencias notables en las propiedades tanto macroscópicas como microscópicas de la película híbrida QO1/pAPS 0.6:1 comparada con películas de sus componentes puros y con películas preparadas con las otras dos relaciones

5.1.2 EFECTO DE INCORPORACIÓN DE SALES DE LITIO.

Las películas fueron preparadas como está descrito en el capítulo 3, donde se fue adicionando una solución de la sal de litio en distintas concentraciones y con diferentes relaciones molares QO1/pAPS estudiadas. Se evaluó el efecto morfológico que produce la incorporación de la sal determinándose los límites de su incorporación para obtener películas homogéneas y transparentes.

La adición de LiClO_4 a películas del complejo QO1/pAPS 0.6:1 M citado anteriormente, produjo efectos particularmente interesante que fue observado mediante microscopía de barrido y microscopía óptica.

5.1.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Micrografías de estas películas muestran que al ir adicionando iones litio la morfología globular anteriormente descrita se va transformando paulatinamente en una estructura plana y lisa (Fig. 5.8). Es decir, la inclusión de cantidades crecientes de LiClO_4 va "aplanando" sistemáticamente las capas onduladas del complejo hasta llegar a una organización en planos para la composición QO1/pAPS 0.6:1 M.

5.1.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA CON INTERFERENCIA DE FASES (VECDIC).

Se pudo observar un ordenamiento en capas planas con un ángulo de 60° entre ellas (figura 5.9). Este ordenamiento pudo ser detectado cuando la cantidad de sal excedía ligeramente el límite de incorporación homogénea, el que fue establecido para la relación molar QO1/pAPS/ LiClO_4 0.6:1:0.8. Este hecho

permitió observar la aparición de elementos que forman patrones anisotrópicos de cristalización en estas capas.

La cristalización en un polímero usualmente ocurre a través de un proceso de nucleación y el posterior crecimiento de éste. Estos núcleos se forman a partir de materiales externos al polímero que están presentes en él. Una vez formados estos centros de nucleación ellos comienzan a crecer abarcando todo el material formando agregados cristalinos (Fig. 5.10). Éstos generalmente desarrollan simetrías esféricas preferencialmente orientadas llamadas *esferulitas*.

El desarrollo y cambio en la estructura que desarrolla un polímero comienza por la formación de estos centros de nucleaciones hasta llegar a cambios profundos en la morfología. En la figura 5.11 se muestra la formación de esferulitas y el crecimiento de éstas hasta conectarse entre ellas para abarcar todo el material. Este proceso estaría presente en el ordenamiento que sufre la película híbrida QO1/pAPS 0.6:1 con la adición de LiClO₄. Cuando se agrega una cantidad relativa de 0.3M de la sal a esta película; se observa por VEC-DIC centros de nucleación distribuidos por toda la película; con 0.5M de la sal estos centros de nucleación son más grandes y comienzan a interpenetrarse entre ellos, y con 0.8M de la sal se convierten en planos independientes con ángulos de 60° entre ellos.

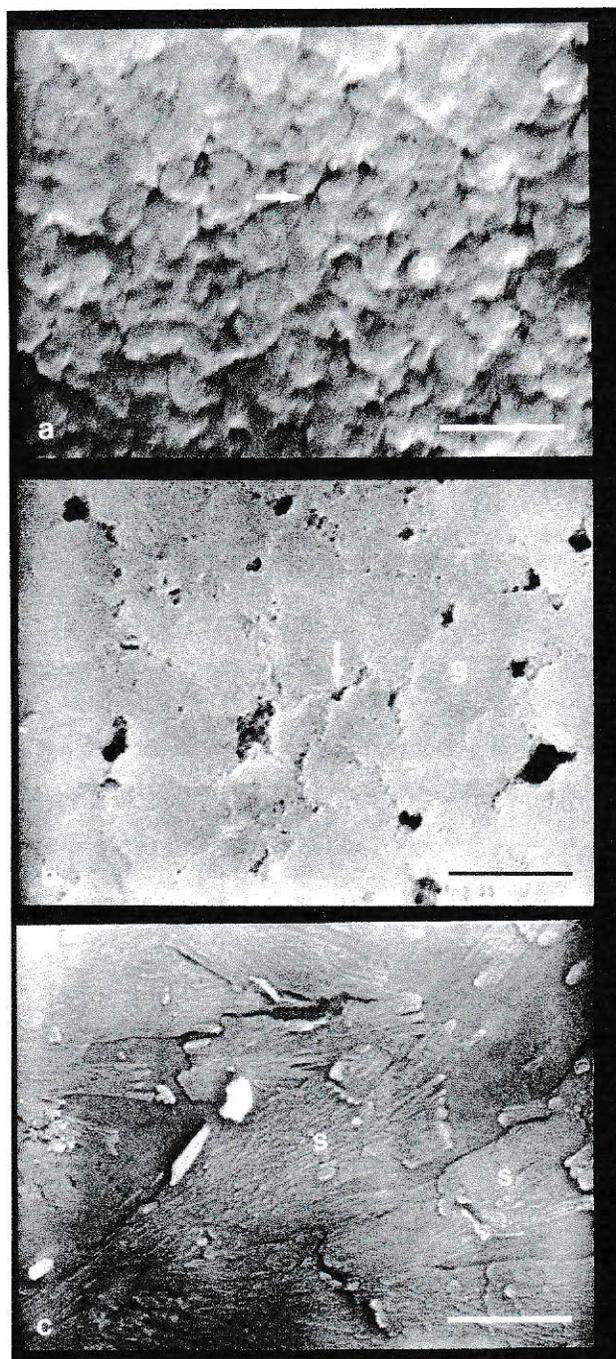


Figura 5.8. Micrografías SEM de películas preparadas con proporciones crecientes de LiClO_4 : a) QO1/pAPS/ Li^+ 0.6:1:0.1; b) QO1/pAPS/ Li^+ 0.6:1:0.5; c) QO1/pAPS/ Li^+ 0.6:1:0.8 (razón molar). Los poros son indicados por flechas. "g" indica glóbulos. Barra de magnificación: 10 μm .

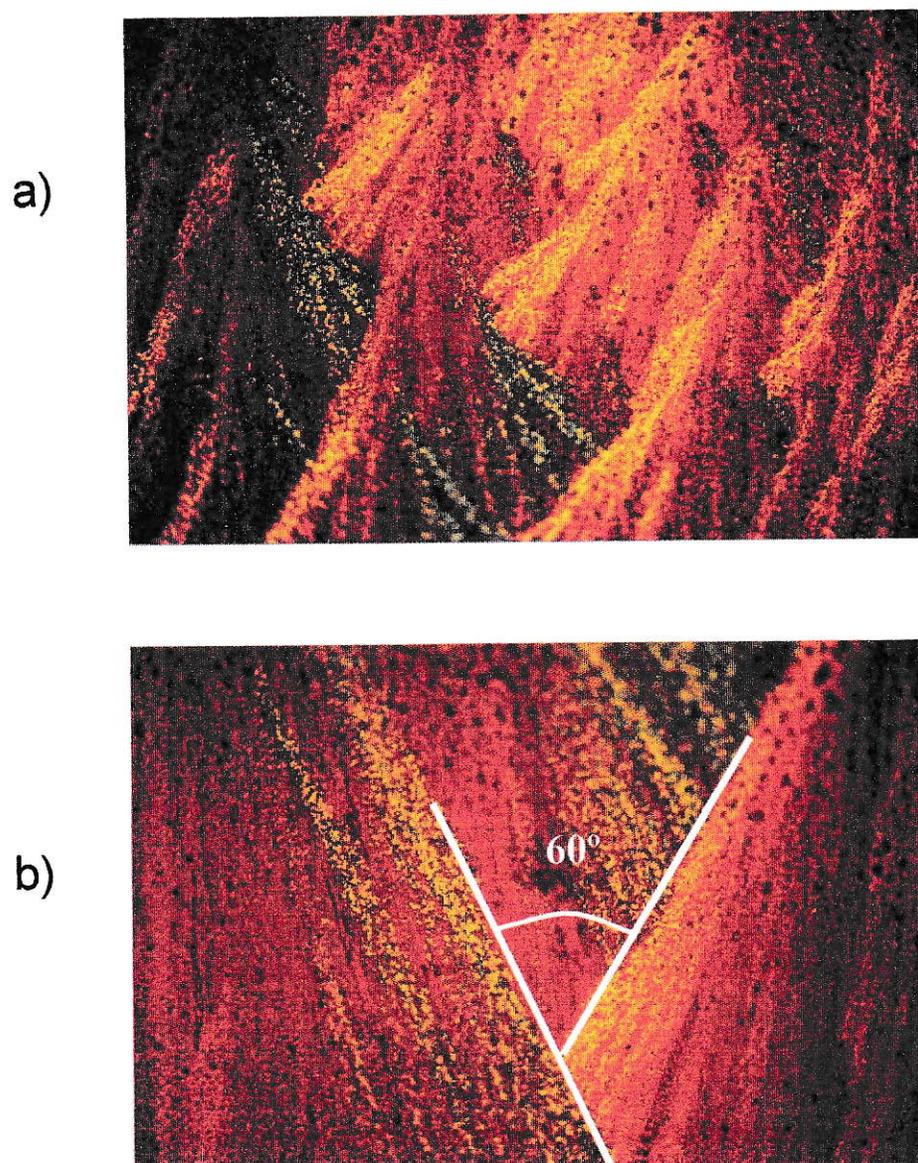


Figura 5.9. Microscopía óptica de películas (VEC-DIC) de QO1/pAPS/LiClO₄: a) 0.6:1:0.5; b) 0.6:1:0.8 (razón molar).

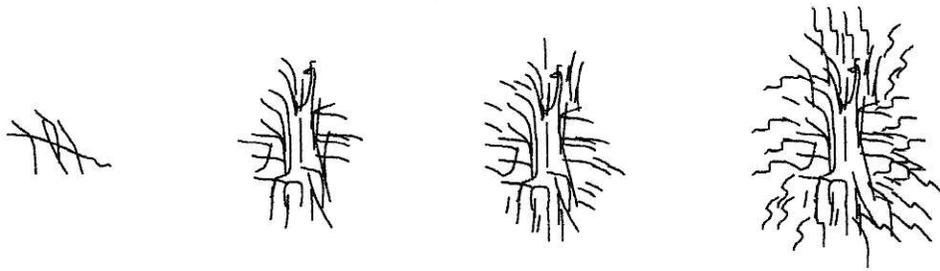


Figura 5.10. Esquema de evolución de una estructura esferulita durante el proceso de cristalización.

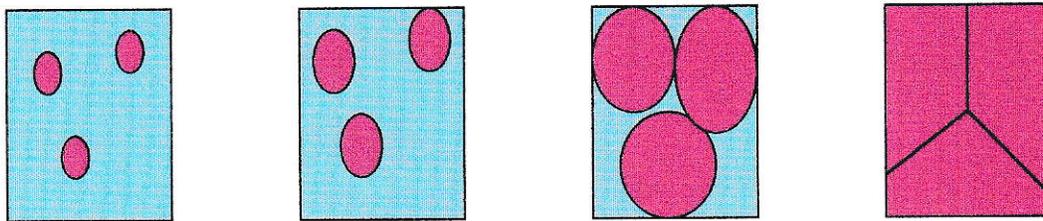


Figura 5.11. Diagrama que muestra los cambios estructurales durante la cristalización.

5.1.2.3 ANÁLISIS DE FT-IR.

Los cambios en la organización microscópica que sufren estas películas con la adición de litio fueron seguidos por FT-IR. Hay dos cambios que es importante señalar: 1) el decrecimiento gradual hasta desaparecer de la banda localizada a 1350 cm^{-1} y 2) el corrimiento de la absorción localizada a 760 cm^{-1} a 800 cm^{-1} (Fig. 5.12) con el aumento de la sal adicionada. Los puntos anteriormente nombrados están relacionados con la transformación paulatina del quitosano desde una forma amorfa (β) a una más cristalina u organizada (α).

Como ya fue mencionado, el espectro de FT-IR indicó que la interacción entre el QO1 y el pAPS en el complejo sería principalmente a través de interacciones puente de hidrógeno entre los grupos $-\text{NH}_2$ con $-\text{OH}$ presentes en ambos sistemas. Por lo tanto, las películas híbridas QO1/pAPS parecen estar constituidas por macromoléculas de QO organizadas en planos que interaccionan vía enlaces de hidrógeno con dominios globulares constituidos por la asociación de pequeñas cadenas del pAPS haciendo éste las veces de un plastificante entre los planos de QO produciendo aparentemente un aumento de la flexibilidad de las películas.

Ya que el QO1 mantiene su forma amorfa (β) en el complejo QO1/pAPS 0.6:1, se puede suponer que la interacción entre ambos sistemas no es lo suficientemente importante como para inducir un rearrreglo de las cadenas de QO para generar un cambio en la cristalinidad. La adición de litio provoca una redistribución de las interacciones presente en la película híbrida. En principio, tanto los grupos amino del QO1 como del pAPS pueden coordinar al ión Li^+ . Esto quedó de manifiesto cuando se prepararon películas binarias, por separado, de soluciones que contenían QO1/ LiClO_4 y pAPS/ LiClO_4 . Las soluciones de QO1/ LiClO_4 permiten obtener películas homogéneas hasta una composición molar máxima de 1:0.7. Para concentraciones mayores que ésta se producen películas opacas (segregación de la sal de litio) y muy quebradizas. A partir de soluciones de pAPS/ LiClO_4 se logra obtener películas homogéneas hasta una relación de 1:0.3 M; a un mayor contenido de Li^+ no hay formación de películas,

probablemente debido a que en la coordinación del Li^+ se utilizan los mismos grupos aminos que se usan para formar los enlaces de hidrógeno entre los oligómeros que generan la trama macromolecular necesaria para formar una película.

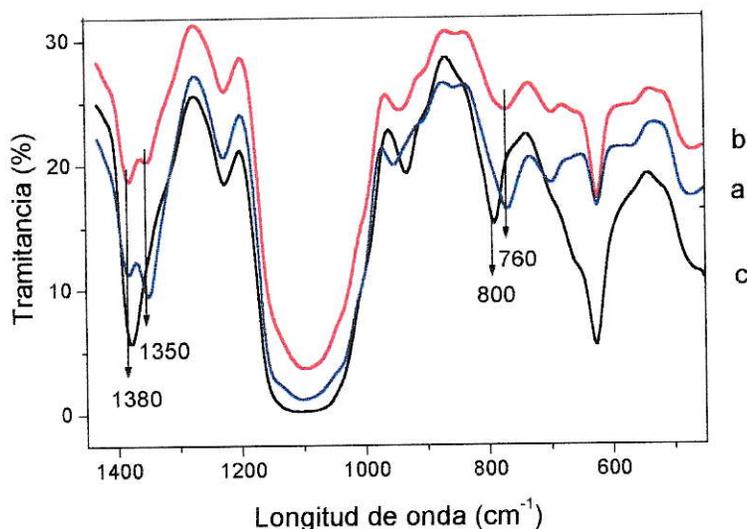


Figura 5.12. Espectros FT-IR de películas híbridas QO1/pAPS/LiClO₄:
a) 0.6:1:0.1; b) 0.6:1:0.5 y c) 0.6:1:0.8 (razón molar).

A partir del contenido máximo de litio que es posible incluir en las películas de QO1 y de pAPS se deduce que el QO1 deja aprox. 0.7 moles/mol de $-\text{NH}_2$ libre (no coordinado) y el pAPS 0.3 moles/mol. Si el complejo es QO1/pAPS 0.6:1 quedan $0.6 \cdot 0.7 = 0.42$ moles para el QO1 y $1 \cdot 0.3 = 0.3$ moles para el pAPS libre. Se calcula así en total 0.72 moles de $-\text{NH}_2$ disponibles en el complejo para ligar al litio. Este valor se acerca al máximo experimental de litio que acepta el complejo dado por la relación molar QO1/pAPS/LiClO₄ 0.6:1:0.8. Es importante señalar que al ir aumentando el Li^+ hasta esta relación, la película adquiere una morfología de capas (Fig.5.8), sugiriendo que el litio se ubicaría entre las capas macromoleculares de QO1 y pAPS produciendo una unión entre ellos. Además, todo este reordenamiento macromolecular permite que exista una re-ubicación de

las cadenas del quitosano aumentando con ello la posibilidad de la formación de enlaces de hidrógeno a partir del grupo carbonilo de la amida residual que quedaría disponible. Esto explicaría porque los glóbulos de pAPS se van aplanando hasta llegar a producir una capa plana en el límite de solubilidad de la sal en el complejo.

5.1.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

En la figura 5.13 se puede apreciar que al ir agregando cantidades pequeñas de LiClO_4 se afecta la estructura de la película QO1/pAPS 0.6:1 descrita anteriormente. El aumento progresivo de la sal afecta principalmente al máximo característico de la película de pAPS ubicado a $2\theta=22^\circ$. Este máximo va disminuyendo progresivamente hasta desaparecer. También se puede ver que en el rango de composiciones con incorporación homogénea de la sal no aparecen los picos característicos del perclorato de litio. Sin embargo, en películas con la relación molar QO1/pAPS/LiClO₄ 0.6:1:0.8 aparece un máximo localizado a $2\theta=37^\circ$, que fue interpretado como una nueva organización de la estructura compleja inducida por la participación de los grupos funcionales en la coordinación de iones litio. Estas observaciones se discuten en mayor detalle en la sección 5.4.

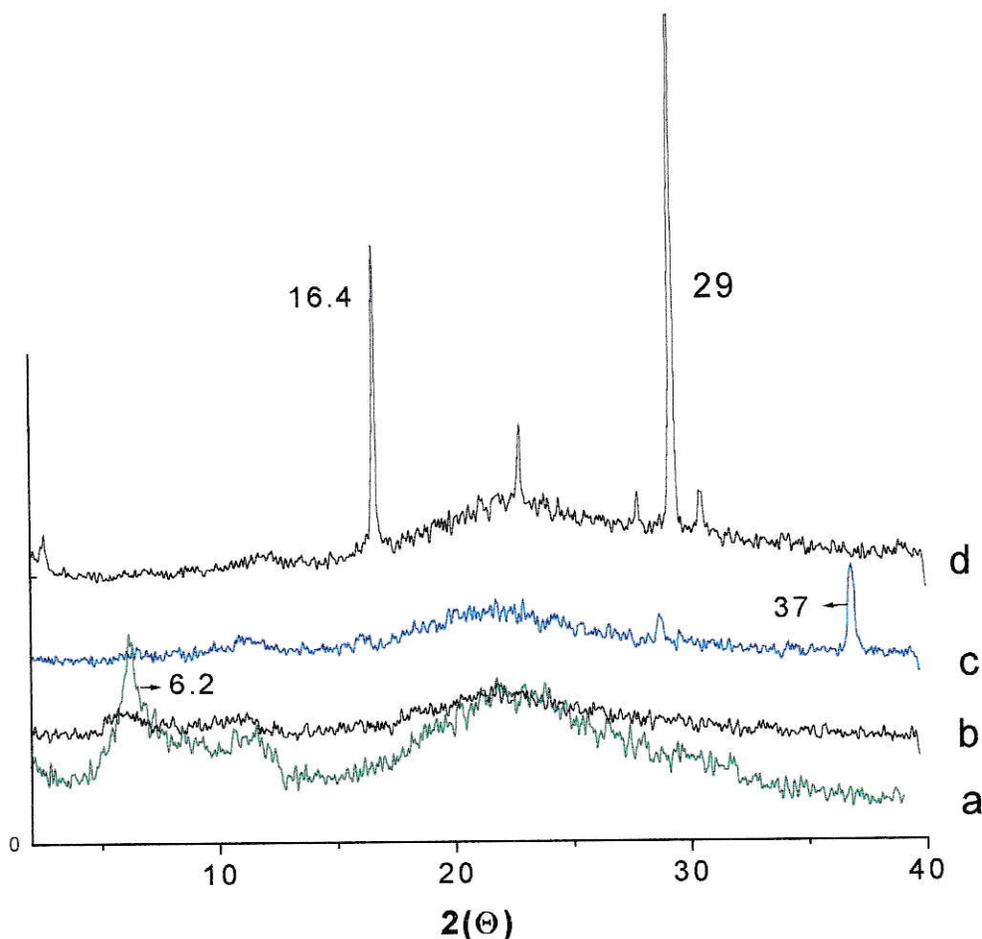


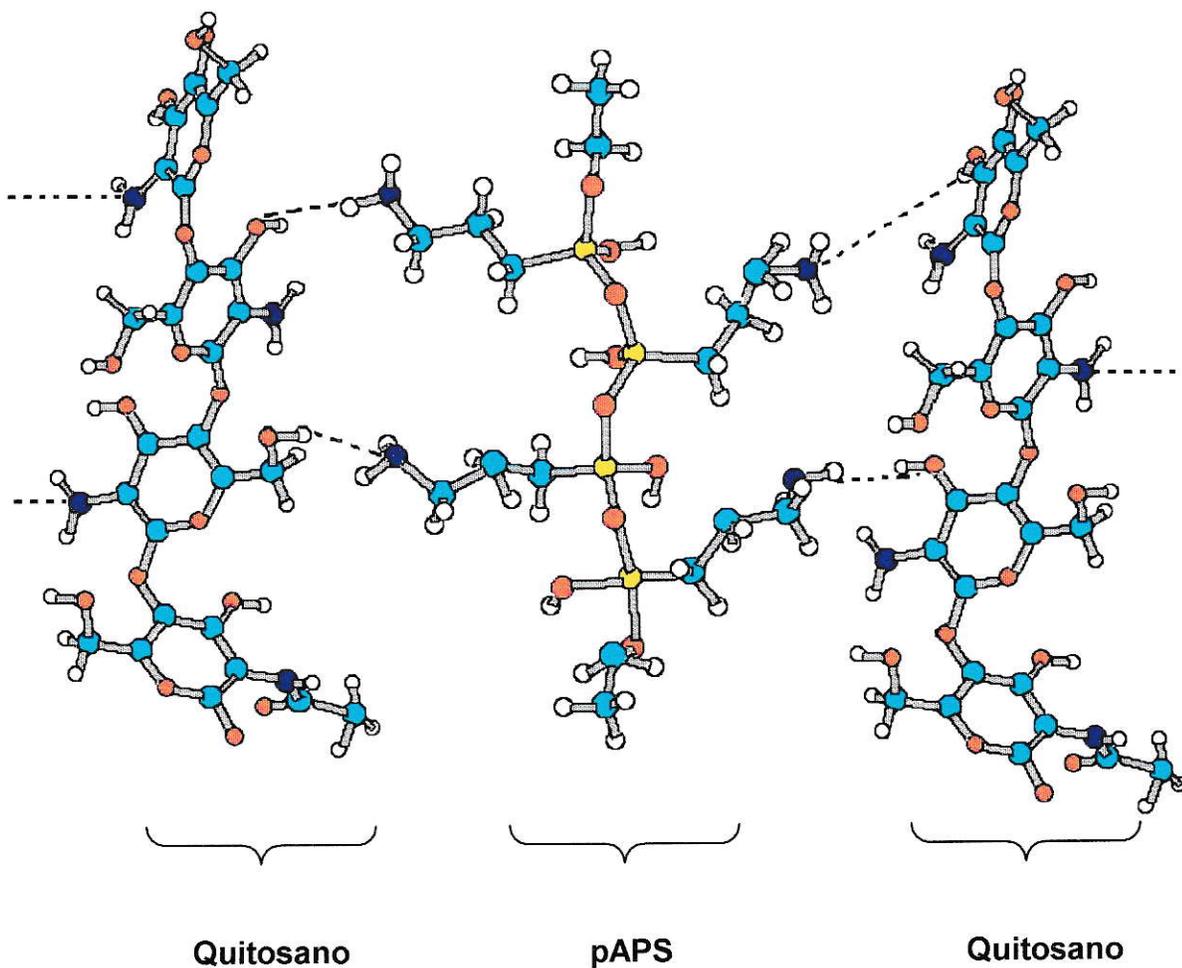
Figura 5.13. Difracción de rayos-X de películas QO1/pAPS/LiClO₄ a) 0.6:1:0.1; b) 0.6:1:0.5; c) 0.6:1:0.8; d) 0.6:1:1 (razón molar).

De acuerdo a lo aquí discutido, el aumento gradual de la proporción de la sal de litio en las películas híbridas causa cambios importantes en la morfología y estructura cristalina de las películas; además de ello, éste proceso sería responsable de la transformación progresiva del quitosano desde la forma- β a la forma- α .

En las figuras siguientes (5.14, 5.15 y 5.16) se muestran los esquemas de las posibles interacciones entre las fases presentes en las películas híbridas de interés de este trabajo.

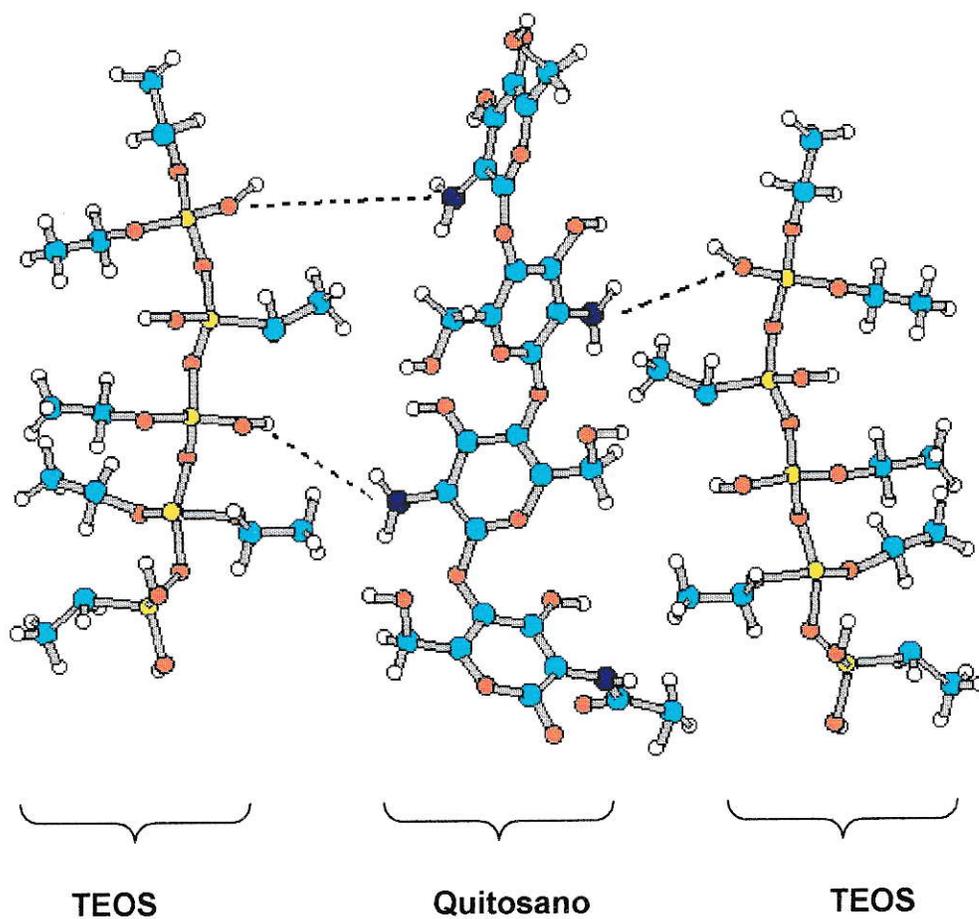
5.1.3 ESQUEMA PROPUESTO DE INTERACCION INTERFACIAL.

5.1.3.1 QO1/pAPS

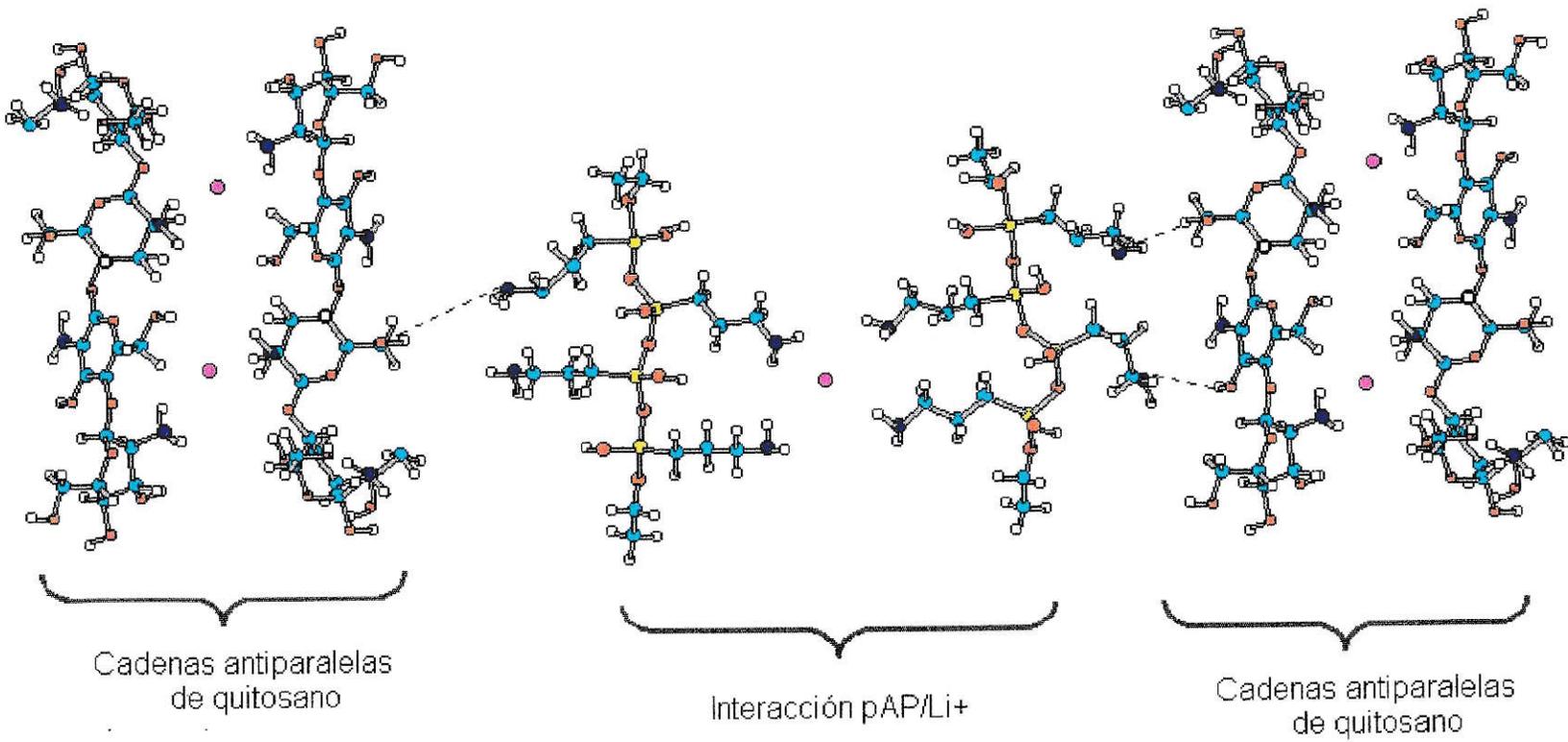


- Silicio
- Oxígeno
- Nitrógeno
- Carbono
- Hidrógeno

5.1.3.2 QO1/TEOS.



- Silicio
- Oxígeno
- Nitrógeno
- Carbono
- Hidrógeno



- Silicio
- Oxígeno
- Nitrógeno
- Carbono
- Hidrógeno
- Ión litio

5.1.4 OTRAS SALES DE LITIO.

Tabla 5.2. Comportamiento de películas híbridas QO1/pAPS 0.6:1 molar con diferentes sales.

SAL	Relación Molar	Apreciación Visual	FT-IR	SEM
CF ₃ SO ₃ Li	0.1	Opaca, no se observa en la superficie orden ni centro de nucleación, se considera sin orden.	1380-1350 760	Superficie granular imperfecta, grietas delinean la superficie.
	0.5	Semi-opaca, se observa una capa con orientación sobre la superficie granular. Se considera con orden.	1380 800	Superficie en laminas con grietas que delinean sus formas y orificios. Hay sobreposición de capas con dirección definida.
	0.8	Transparente, sobre toda la superficie se observa una capa con orientación, se considera con orden.	1380 800	Superficie con capa sobrepuesta de bastoncillos amorfos ordenados irregularmente.
LiCl	0.1	Opaca, no se observa en la superficie orden ni centro de nucleación. Se considera sin orden.	1380-1350 760	Superficie con grietas que delinean toda la superficie, tiene poros.
	0.5	Opaca, comienza una capa orientada sobre la superficie granular. Se considera con orden.	1380 800	Superficie heterogénea con bastoncillos sobrepuestos e imperfecciones.
	0.8	Opaca, sobre la superficie es posible observar una capa con orientación. Se considera con orden.	1380 800	Superficie con capa sobrepuesta de bastoncillos ordenados irregularmente.
BF ₄ Li	0.1	Quebradiza, homogénea semi-opaca	1380-1350 760	Superficie lisa sin imperfecciones
	0.5	Quebradiza, sal segregada, Opaca. Amarilla	1380-1350 760	Superficie lisa sin imperfecciones
	0.8	Quebradiza, sal segregada, Opaca. Amarilla	1380-1350 760	Superficie lisa sin imperfecciones

5.1.5 EFECTO DEL ANIÓN

5.1.5.1 PERCLORATO DE LITIO.

Como se discutió previamente, la incorporación de LiClO_4 en películas híbridas QO1/pAPS implica una coordinación entre los grupos amino de QO1 o pAPS y los iones litio; la formación de complejos con el ión metálico destruye la interconexión existente entre QO1 y pAPS.

Se encontró que, en general, las películas híbridas QO1:pAPS 0.6:1, soportan una menor inclusión de iones litio para sales donde el anión es pequeño. Esto podría deberse a una menor distancia entre los centros de carga catión/anión y, por lo tanto, la formación de la sal (por ejemplo BF_4Li , LiCl) se encuentra favorecida respecto a la tendencia a formar el complejo $-\text{H}_2\text{N} \rightarrow \text{Li}^+$ que es el proceso que permitiría incorporar homogéneamente la sal en la estructura del híbrido. Anthonsen y col.⁶¹ han estudiado la naturaleza de las interacciones presentes en películas entre el quitosano y los ácidos presentes en las soluciones de origen⁶¹. Ellos confirmaron que las interacciones son de tipo electrostático y que ocurren a través de las funciones $-\text{NH}_3^+$ y COO^- . El proceso de incorporación de sales de litio requiere también que el híbrido acepte los aniones de estas sales en su estructura en la medida que sustituya los aniones acetato asociados originalmente a los grupos amino de las cadenas macromoleculares.

5.1.4.2 TRIFLATO DE LITIO.

La adición paulatina de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ a soluciones híbridas QO/pAPS es similar a la de perclorato. Sin embargo, aquí la película híbrida acepta homogéneamente cantidades superiores de esta sal. Ello está de acuerdo a lo discutido anteriormente en relación a los tamaños relativos de los aniones respecto al catión o, también, respecto a la posible asociación de aniones con numerosos oxígenos a través de enlaces de hidrógeno con la estructura macromolecular.

5.1.4.3 CLORURO DE LITIO.

Como en el caso anterior, la incorporación de LiCl genera gradualmente morfologías superficiales llanas en las películas híbridas. También aquí se observa una disminución gradual hasta desaparición de la absorción situada en 1350 cm^{-1} en el espectro FT-IR. Con esta sal también se generan cristalitas en la superficie de la película al sobrepasar el límite de incorporación homogénea de la sal; éstos son de forma de “bastoncillos” con crecimiento en todas direcciones, incluso perpendicular al plano de la película y con aparición a concentraciones mucho menores que en el caso de la adición de LiClO_4 ($< 0.4\text{M}$). De ello puede concluirse que la película híbrida soporta una menor inclusión relativa de esta sal probablemente debido a que el anión es considerablemente más pequeño, lo que aumenta la tendencia a la unión con el catión Li^+ (para generar la sal LiCl) mayor que la tendencia a formar el complejo $-\text{H}_2\text{N} \rightarrow \text{Li}^+$ en el seno de la película. Esta morfología es similar a la observada en películas con menor proporción relativa de pAPS para concentraciones de LiClO_4 menores que 0.7 M .

5.1.4.4 TETRAFLUORBORATO DE LITIO.

Esta sal no pudo ser incorporada homogéneamente a las películas híbridas, incluso en bajas concentraciones. Las características del anión de esta sal, apoyan la discusión anterior, en que el rol del anión sería fundamental para lograr la incorporación del Li^+ a las películas. Hay que considerar que, en el caso del Cl^- , este ión tiene mayor tendencia a solvataarse que el anión BF_4^- y, por lo tanto, a ser incorporado en la estructura de las macromoléculas.

5.1.6 SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS QO1/SiO₂.

Se prepararon películas híbridas órgano-inorgánica usando ahora como componente inorgánico redes de sílica provenientes del tetraetilortosilicato (TEOS) en las relaciones molares utilizadas en las preparaciones con el pAPS como parte inorgánica QO1/SiO₂ 0.6:1, 1:0.6 y 1:1. Es importante señalar que la primera relación corresponde a un producto para el cual fue establecida la formación de un complejo cuando el componente inorgánico utilizado fue pAPS. Como ya fue señalado, el pAPS (poli-aminopropilosilicato) es un polímero de bajo peso molecular (oligómero con $M_w \approx 800$), que gelifica reversiblemente y genera películas sólo por entrecruzamiento de cadenas vía interacciones del tipo puente de hidrógeno y no por enlaces covalentes como en el caso de los siloxanos de TEOS en que la gelificación resulta así irreversible. Este hecho hace interesante conocer las diferencias que hay entre los oligómeros de pAPS y los oligómeros de siloxanos generados a partir del TEOS en su comportamiento al producir geles y después películas híbridas con el QO1.

5.1.5.1 COMPOSICIONES.

En las tres relaciones molares estudiadas se obtuvieron siempre películas transparentes y aparentemente homogéneas. Este hecho puede ser atribuido a que existe una alta compatibilidad entre ambos sistemas macromoleculares²¹⁻²².

Las micrografías SEM y las micrografías ópticas (VEC-DIC) revelan en todos los casos morfologías totalmente diferentes a las mostradas en combinaciones de quitosano con híbridos pAPS (figura 5.17).

El híbrido sílica/quitosano se puede considerar un sistema más simple, y en principio similar, que podría resultar útil para comparar su morfología y propiedades con el QO1/pAPS.

Una posible explicación a la compatibilidad que presentan estos dos sistemas se puede deber a que las macromoléculas de quitosano pueden estar

dispersas en la red tridimensional de la sílica y permanecer unidas probablemente por enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol y los amino (o amido residuales) del quitosano. En este caso se tendría un sistema de redes interpenetradas en que la transparencia se debería a que los dominios de fases compatibilizadas en el composito probablemente son del orden de los nanómetros. La otra posibilidad es el auto-acomodamiento de los dominios de las fases en capas, cada una transparente, en que estas quedarían conectadas a través de enlaces de hidrógeno.

Las micrografías (figura 5.18) muestran que este parece ser el caso ya que se observa claramente la estructura en capas. Además se ha observado que al eliminar el quitosano mediante combustión a 550°C las partículas de sílica resultantes muestran también una estructura laminar.

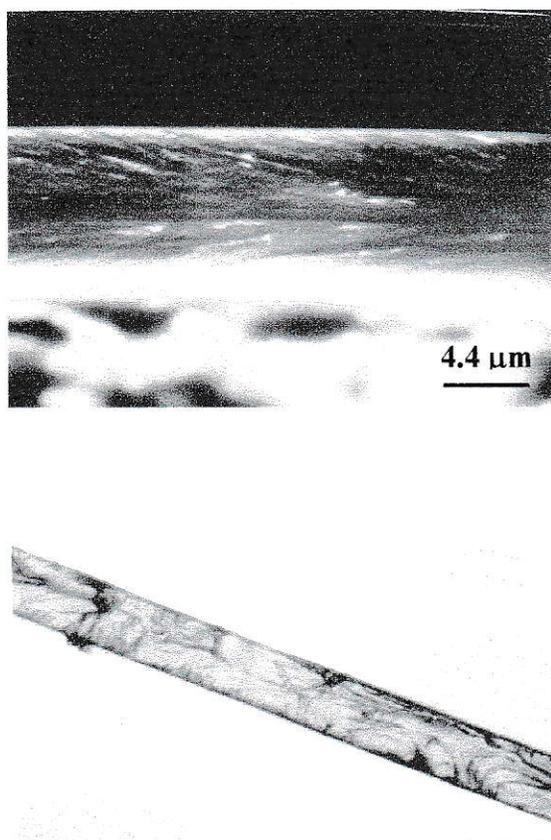


Figura 5.17 Micrografía de películas QO1/TEOS: a) SEM.
b) DIC-VEC. 40×1.6.

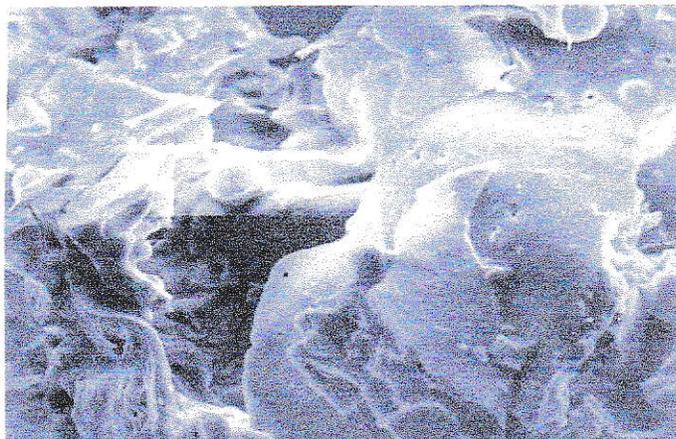


Figura 5.18 Micrografías SEM de una película QO1/TEOS calcinada a 550 °C.

Al incorporar a estas películas híbridas el sistema POE/LiClO₄, las medidas de conductividad iónica (Capítulo 6) muestran valores notablemente inferiores a los medidos al incorporar el mismo sistema a películas híbridas con pAPS. Esta diferencia se podría atribuir a la mayor rigidez de la red de sílica (SiO₂) en estas películas comparado con la red de pAPS conformada por oligómeros interconectados a través de puentes de hidrógeno y que podrían contribuir al movimiento de las cargas iónicas. Debido a lo anterior, y en base a los objetivos de la presente investigación, este híbrido QO1/SiO₂ no se estudió en mayor profundidad.

5.2 PREPARACION DE PELICULAS HIBRIDAS CON QO ALDRICH (QO2).

El trabajo continuó con el estudio de películas híbridas inorgánica-orgánica utilizando un quitosano de origen, peso molecular y grados de acetilación diferente que el Chileno. Para ello se usó el Quitosano Aldrich (QO2). Las películas fueron preparadas con las tres relaciones molares anteriormente señaladas (QO1/pAPS 1:1, 1:0.6 y 0.6:1)

El interés en estudiar el QO2 en particular y en compararlo con quitosano chileno (QO1) se debe principalmente a que ambos tienen igual peso molecular (Mw) pero diferente grado de acetilación (tabla 4.1). Además, ambos tipos de quitosano presentan grandes similitudes en la polidispersidad (Mw/Mn) y en el radio de giro (Rg) de la macromolécula (tabla 4.2). Por ello, al igual que para el QO1, se investigó también aquí la incorporación de sales inorgánicas, especialmente de litio en las películas híbridas; ello dirigido especialmente a estudiar los efectos morfológicos que producen, principalmente en las películas con la relación molar QO2/pAPS donde como ya se señaló, se forma un complejo o nanocomposito.

5.2.1 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (DTA).

Se prepararon películas con las relaciones molares anteriormente señaladas QO2/pAPS 0.6:1, 1:1 y 1:0.6. Cabe hacer notar que para la primera de estas relaciones se había demostrado previamente la formación de una estructura de complejo entre ambos sistemas, orgánico e inorgánico al trabajar con quitosano Chileno. Como se demostró previamente, la formación del complejo se manifestó en el análisis térmico simultáneo (DSC/TGA) por la aparición de una sola temperatura de descomposición, diferente a la que se obtienen en películas de quitosano y de pAPS por separado. Así se encontró que los termogramas de las

muestras preparadas con quitosano Aldrich (QO2) no muestran la formación de un complejo similar al encontrado con quitosano Chileno (QO1).

En los termogramas de la figura 5.19, el pico atribuible a la descomposición de quitosano aparece como un evento predominante en el composito con la relación molar QO2/pAPS 0.6:1 (descrita para el QO1 como un complejo). Muestras con la relación molar QO2/pAPS 1:0.6 tienen un comportamiento intermedio entre el quitosano y el nanocomposito ($T=305$ y 340 °C), lo que estaría implicando que no hay formación de un complejo puro. Por otra parte, en híbridos con la relación molar QO2/pAPS 1:1 se aprecia un comportamiento propio de la presencia de una sola especie ($T=326$ °C) y ya no aparece un pico atribuible a la temperatura de descomposición del quitosano. Lo anterior implica que este sistema es el más cercano a un complejo; ello a pesar de presentar una temperatura de descomposición inferior a la que fue establecida para el nanocomposito que contiene quitosano chileno (ver pag. 96).

La diferencia en el comportamiento de ambos quitosanos probablemente es debido a sus diferentes grados de deacetilación; es decir, a la relación existente entre grupos amino y amido presentes y su interacción con la red del polímero inorgánico.



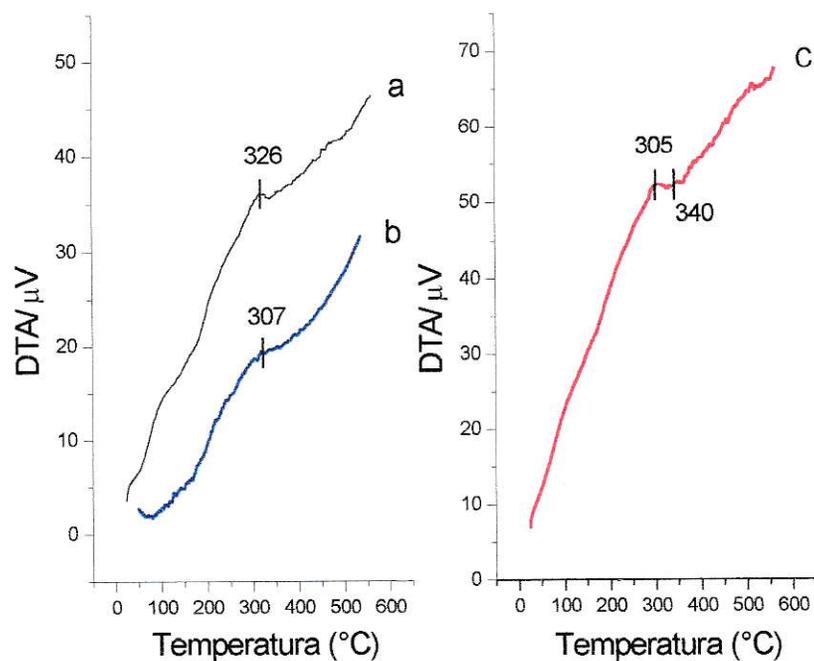


Figura 5.19. DTA de películas de: a) QO2/pAPS 1:1; b) QO2/pAPS 0.6:1; c) QO2/pAPS 1:0.6 (razón molar).

Tanto la difracción de rayos-X como el espectro FT-IR de las películas híbridas con las tres relaciones molares nombradas anteriormente, son muy similares a las mostradas para el quitosano chileno y no sirven para establecer diferencias útiles para la caracterización de estas películas por lo que no serán mostradas aquí.

5.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Micrografías de las películas híbridas con las tres relaciones molares anteriormente señaladas muestran un comportamiento ya característico de este tipo de películas. Este se puede resumir de la siguiente manera; a mayor contenido de pAPS las películas se vuelven más granulares y opacas y con un contenido mayor de QO se vuelven más lisas y homogéneas.

La relación molar en que se prestará mayor atención para el caso del quitosano Aldrich, será en la relación QO2/pAPS 1:1, debido a que como ya fue definido anteriormente es la relación que más se acerca a la formación de un complejo o nanocomposito. En esta relación molar existe un exceso del componente inorgánico comparado con el complejo que ha sido mencionado anteriormente y que fue encontrado para el caso del quitosano chileno para la relación molar de QO1/pAPS 0.6:1. En principio puede esperarse que exista un mayor número de grupos $-NH_2$ del pAPS disponibles para acomplejar iones Li^+ y/o para formar películas continuas de QO2/pAPS.

Esta película también muestra la morfología con granos esferoides como el complejo pero con una menor definición granular (figura 5.20).

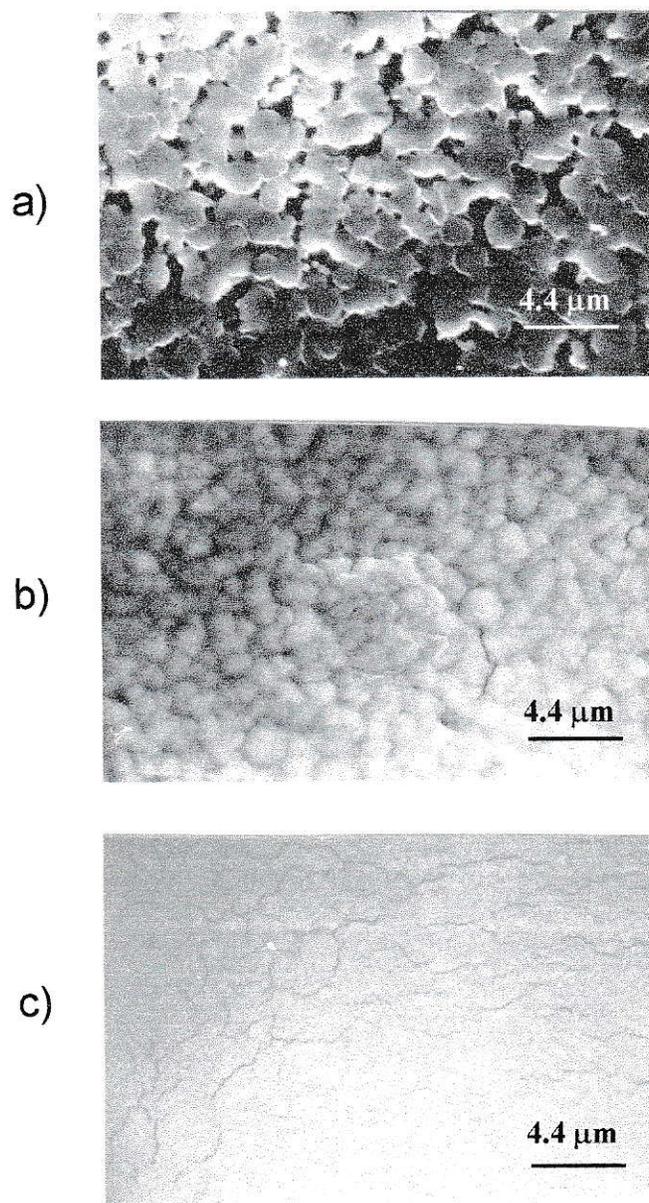


Figura 5.20. Micrografías SEM de películas: a) QO2/pAPS 0.6:1;
b) QO2/pAPS 1:1; c) QO2/pAPS 1:0.6 (razón molar).

5.2.3 EFECTO DE INCORPORACIÓN DE SALES DE LITIO.

En este caso al igual que para el quitosano chileno se evaluará el efecto que produjo principalmente la adición de LiClO_4 a las películas híbridas en la relación molar QO2/pAPS 1:1.

5.2.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Micrografías de estas películas muestran que para la relación molar QO2/pAPS 1:1, la superficie granular se pierde casi totalmente con pequeñas adiciones de sales como LiClO_4 ó LiCl . Estas micrografías muestran que películas con la incorporación de 0.3 M de LiClO_4 presentan un aspecto plano y homogéneo (figura 5.21). Esto naturalmente puede deberse al mayor número de grupos amino disponibles provenientes de la mayor proporción de quitosano presente. Un aumento de la concentración de sal (0.8 M) muestra, sin embargo, la aparición de patrones morfológicos planos, como escamas alargadas y con orientación (figura 5.21c) aparentemente producidos (o generados) por la sal incorporada homogéneamente a la película. Para el caso del $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (0.8 M) en una composición similar al LiClO_4 también aparece un patrón de ordenamiento en forma de bastoncitos con cierta orientación definida.

En el caso del LiCl , ya a una concentración de 0.4 M, aparecen segregados cristales en la superficie de la película, mostrando la poca tolerancia de esta película a la incorporación de esta sal. La sal LiBF_4 no es incorporada homogéneamente en las películas, ni aún en pequeñas proporciones al igual que para el caso de películas híbridas formadas con quitosano chileno.

5.2.3.2 ANÁLISIS ESPECTROS FT-IR.

Se pudo observar que al ir agregando LiClO_4 , como se mencionó anteriormente, se va produciendo la disminución gradual de la intensidad de la absorción situada en 1350cm^{-1} hasta su total desaparición. Esta banda ha sido asignada al metilo $-\text{CH}_3$ de grupos amido residuales de quitina. Al estar enlazado quitosano a través de enlaces de hidrógeno amídico, se inhibe la rotación de este metilo produciéndose la desaparición de esta absorción, tal como ocurre en la estructura cristalina más ordenada del QO. Lo anterior podría indicar que en el híbrido sin la sal de litio predomina la estructura menos ordenada del QO2; al agregar la sal, se produce un ordenamiento al igual que para el caso del QO1, con asociación de las cadenas de QO a través de enlaces de hidrógeno amídico para formar la estructura más ordenada o cristalina de este componente. Es posible que la coordinación de Li^+ a través de enlaces $-\text{H}_2\text{N}:\rightarrow \text{Li}^+$ requiere adecuar la geometría de disposición de cadenas de QO de modo que se produzca un ordenamiento de la estructura.

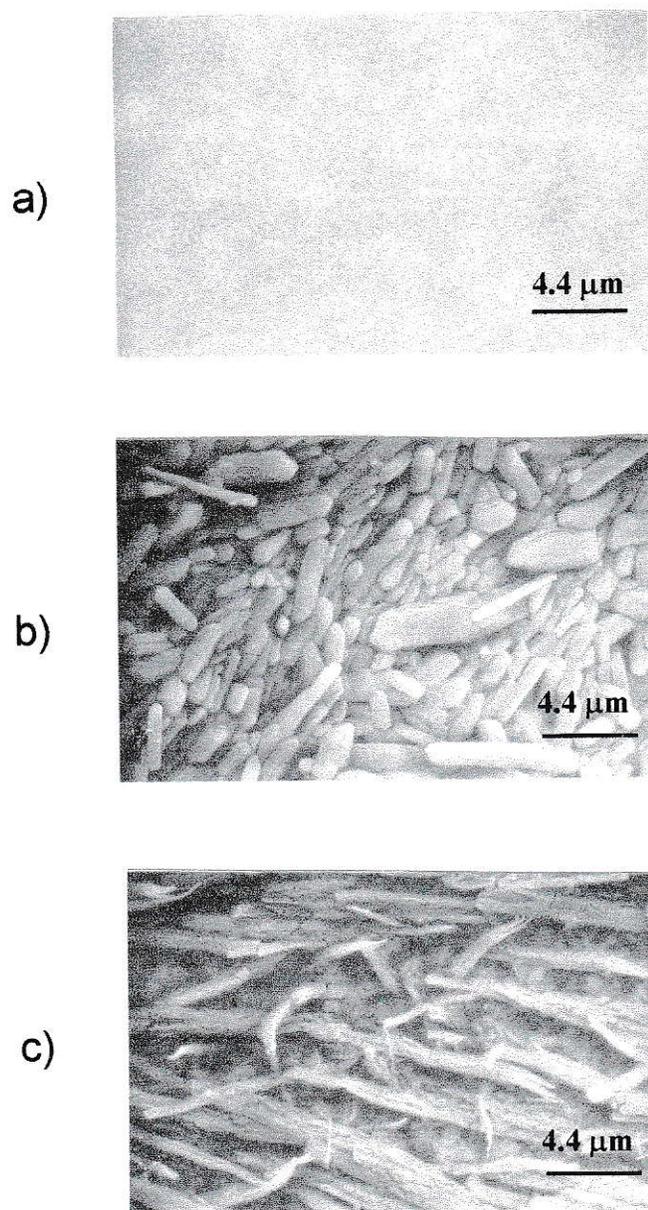


Figura 5.21. Micrografías (SEM) de películas QO₂/pAPS/LiClO₄: a) 1:1:0.1; b) 1:1:0.5; c) 1:1:0.8 (razón molar).

5.2.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

En estos difractogramas no se observan los picos característicos de las sales agregadas o incorporadas. Esto demuestra que al igual que para el caso del quitosano chileno la cristalización en la superficie de las películas no corresponden a estas sales (figura 5.22), sino que constituyen agregados u ordenamientos que forman parte de la estructura macromolecular y que surge de la interacción de las sales inorgánicas con segmentos del polímero inorgánico constituyente del híbrido. Esto se manifiesta por la aparición de máximos característicos independientemente de la sal de litio incorporada y que corresponden entonces a una misma estructura u ordenamiento entre los sistemas macromoleculares y iones litio.

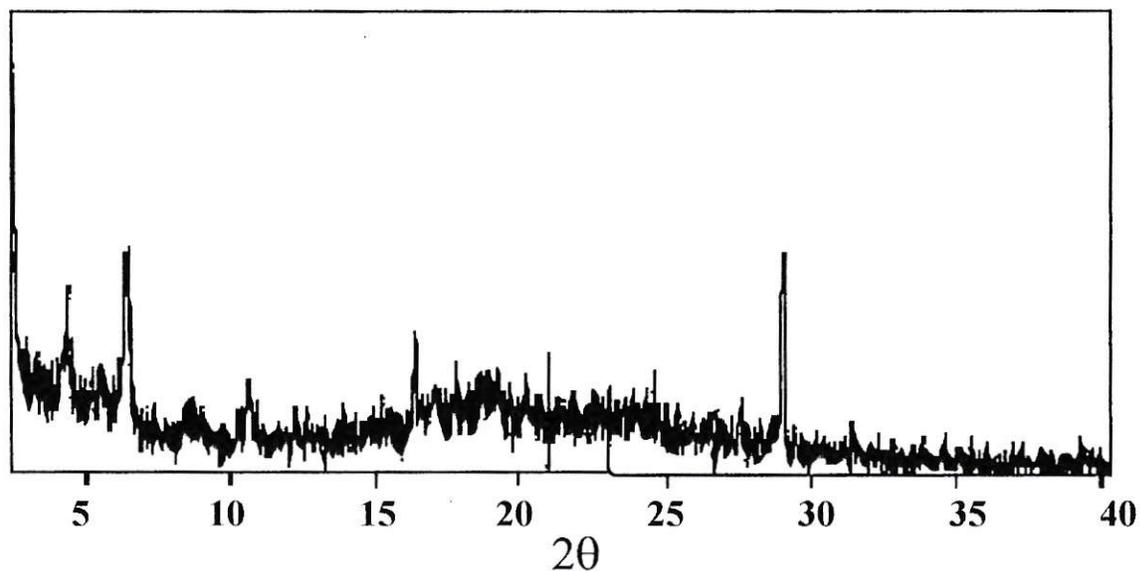


Figura 5.22. Difracción de rayos-X de películas QO2/pAPS/LiClO₄ 1:1:0.8 razón molar.

5.3 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS HÍBRIDAS CON QUITOSANO ALDRICH (QO2) DISUELTO VÍA MICROONDAS.

Se estudió la preparación y morfología de películas híbridas de quitosano Aldrich (QO2) y poliaminopropilsiloxano (pAPS) en las relaciones molares QO2/pAPS 1:1, 1:0.6 y 0.6:1, obtenidas utilizando soluciones de quitosano sometidas a radiación microondas y con adición de sales de litio, principalmente perclorato de litio (LiClO_4), cloruro de litio (LiCl) y triflato de litio ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$). Se determinaron, al igual que para el caso del quitosano Aldrich disuelto por agitación mecánica (sección 5.2), los límites de inclusión homogénea de estas sales en las películas preparadas con las composiciones señaladas y se analizaron también los cambios morfológicos que provoca la adición de sales.

5.3.1 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO (DTA).

Los termogramas de las películas con QO2 disuelto vía microondas con las relaciones molares QO2/pAPS anteriormente señaladas (figura 5.23), muestran claras diferencias con los termogramas de las películas obtenidas con QO2 disuelto por agitación mecánica. Las temperaturas de descomposición resultaron ser significativamente menores.

Hay que recordar que la absorción de microondas provoca un rápido desplazamiento de los dipolos moleculares presentes en un compuesto. Este proceso de perturbación de los momentos dipolares se considera como una agitación molecular que sería la responsable del efecto específico de microondas⁴¹. Se ha encontrado que la radiación de microondas afecta especialmente especies fuertemente asociadas por enlaces de hidrógeno, provocando, en nuestro caso, y como se discutió en sección 4.3, una disminución de la temperatura de descomposición de las películas⁴² producto del menor grado de asociación entre las cadenas de quitosano.

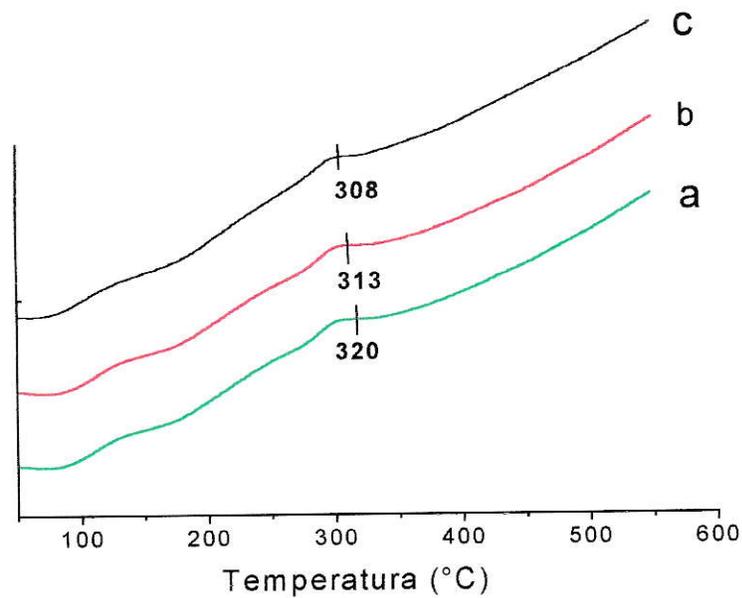


Figura 5.23. DTA de películas preparadas usando QO2 disuelto vía microondas.
a) QO2/pAPS 1:1; b) QO2/pAPS 0.6:1; c) QO2/pAPS 1:0.6 (razón molar).

5.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

En comparación con lo observado para películas obtenidas por agitación mecánica, la superficie de las películas obtenidas vía microondas aparece mucho más agrietadas y lisas; estas grietas insinúan bordes de grano, pero con muy poca definición (figura 5.24).

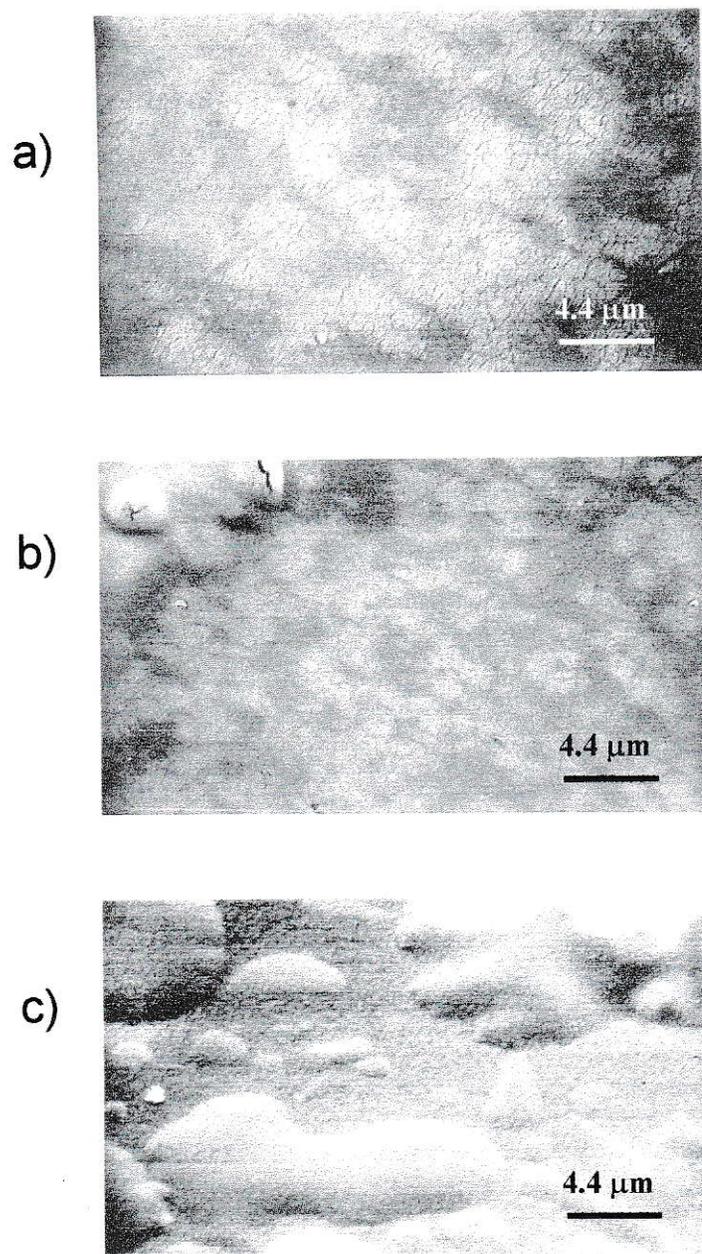


Figura 5.24 Micrografías SEM de películas: a) QO2/pAPS 0.6:1; b) QO2/pAPS 1:1; c) QO2/pAPS 1:0.6 (razón molar).

5.3.3 EFECTO DE INCORPORACIÓN DE SALES DE LITIO.

En este caso, al igual que para el quitosano chileno, se evalúa el efecto que produjo la adición de sales de litio, principalmente de LiClO_4 , a las películas híbridas con una relación molar de QO_2/pAPS 1:1 a partir del QO_2 disuelto vía microondas.

En general las películas preparadas, tanto por agitación mecánica como por microondas, presentan un comportamiento similar en relación a la aceptación de las sales utilizadas; sin embargo, se observan diferencias significativas en el comportamiento de las películas resultantes. Estas son presentadas en la tabla 5.2.

Tabla 5.3. Diferencias entre películas preparadas por agitación mecánica y microondas.

Relación $\text{QO}_2 : \text{pAPS}$	Diferencias observadas por FT-IR
0.6 : 1	<p>Sales presentes: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ o LiClO_4.</p> <p>Agitación mecánica: Se observa aumento de cristalinidad (orden) en ambos casos a partir de la relación molar 0.6:1:0.5.</p> <p>Microondas: no presentan orden al agregar $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$; comienzan a ordenarse al agregar LiClO_4 a partir de la relación 0.6:1:0.3.</p>
1 : 1	<p>Sales presentes: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ o LiCl.</p> <p>Agitación mecánica: presentan orden solo en las relaciones molares 1:1:0.5 y 1:1:0.8, respectivamente.</p> <p>Microondas: no hay orden en ninguna relación al agregar $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$. Con LiCl se ordenan a partir de la relación molar 1:1:0.5.</p>
1 : 0.6	<p>Sales presentes: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ o LiClO_4.</p> <p>Agitación mecánica: con $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ no hay orden en ninguna relación. Películas con LiClO_4 se ordenan a partir de la relación molar 1:0.6:0.5.</p> <p>Microondas presentan orden a partir de la relación molar 1:0.6:0.5 al agregar $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ y a partir de la relación molar 1:0.6:0.3 al agregar LiClO_4.</p>

5.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

En las tres relaciones molares estudiadas, la adición tanto de LiClO_4 (figura 5.25) como de LiCl tiende a afectar la morfología o aspecto superficial de las películas; la adición del triflato de litio en cambio no produce el mismo efecto. Se puede observar que la incorporación paulatina de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, en las relaciones molares QO_2/pAPS 0.6:1 y QO_2/pAPS 1:1 (figura 5.26) no produce un cambio superficial notorio.

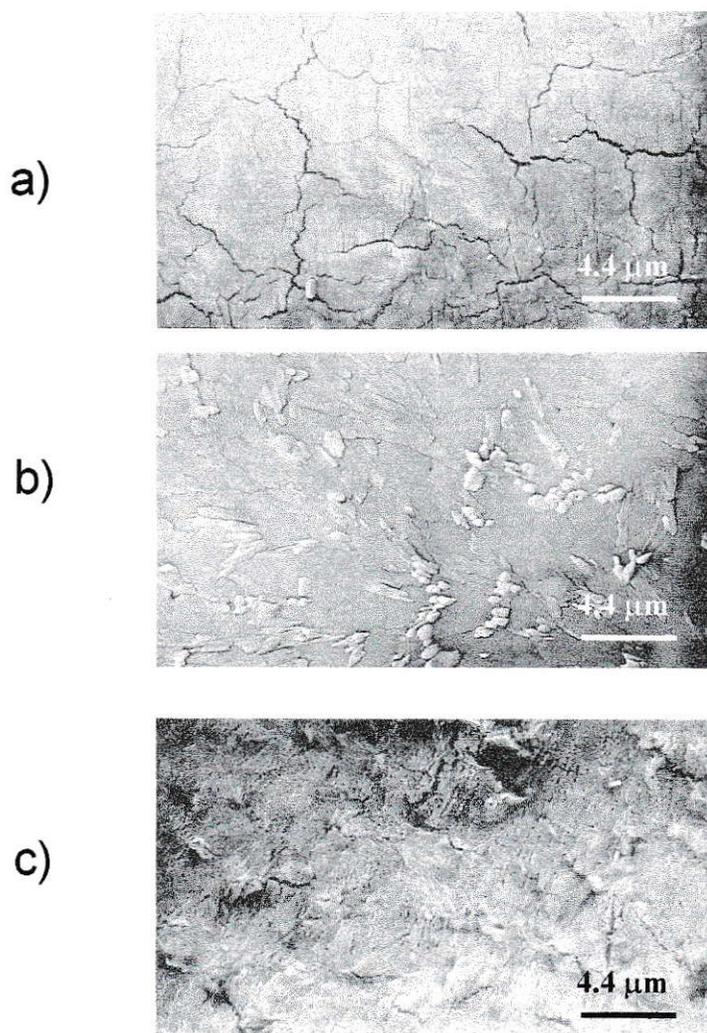


Figura 5.25. Micrografías (SEM) de películas $\text{QO}_2/\text{pAPS}/\text{LiClO}_4$:
a) 1:1:0.1; b) 1:1:0.5; c) 1:1:0.8 (razón molar).

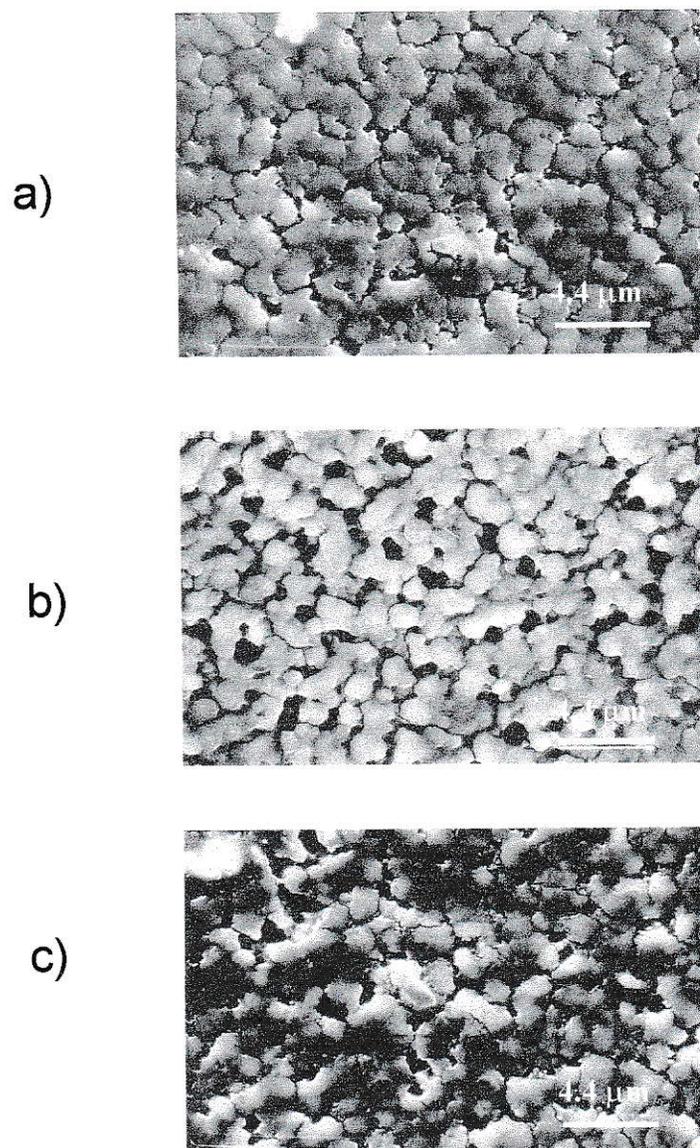


Figura 5.26. Micrografías (SEM) de películas QO₂/pAPS/CF₃SO₃Li:
a) 1:1:0.1; b) 1:1:0.5; c) 1:1:0.8 (razón molar).

Sin embargo, en la relación molar QO2/pAPS 1:0.6, la incorporación del triflato tiende a producir un ordenamiento; ésto se debería a que en esta relación existe un exceso de quitosano, quedando así una importante cantidad de grupos -NH_2 libres y disponibles para coordinar al Li^+ , disminuyendo ésto los efectos producidos por el tamaño del anión en la sal.

5.3.5 ANÁLISIS DE FT-IR.

Los espectros FT-IR muestran que al ir agregando LiClO_4 se produce, en todas las concentraciones estudiadas, una disminución gradual de la intensidad de la banda de absorción situada en 1350 cm^{-1} hasta su desaparición (figura 5.27). Ello indicaría también que el quitosano pasa de una estructura menos ordenada a una más cristalina. Lo mismo ocurre al incorporar LiCl , reforzando nuestra hipótesis que la coordinación del quitosano con el Li^+ ocurre a través de los grupos amino. La adición de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ en las relaciones molares QO/pAPS 1:1 (figura 5.28) no muestra un aumento de la cristalinidad en las películas; este hecho, que ya había sido mostrado en la micrografía mostrada (figura 5.26), fue confirmado por FT-IR al seguir mostrando el producto las bandas a 1350 y 1380 cm^{-1} características de una estructura amorfa o desordenada del quitosano, para todas las concentraciones de sal.

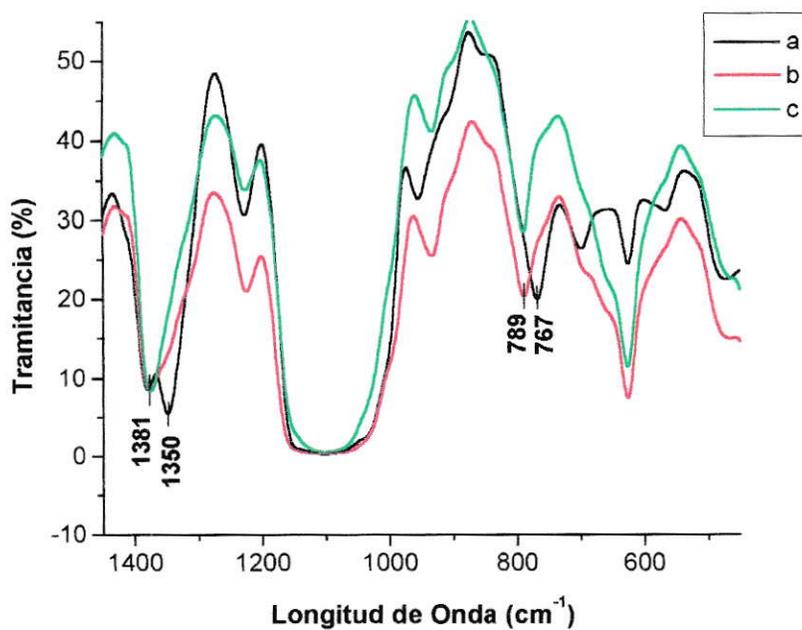


Figura 5.27. Espectros FT-IR de películas híbridas preparadas vía microondas con LiClO₄. a) 1:1:0.1; b) 1:1:0.5; c) 1:1:0.8 (razón molar).

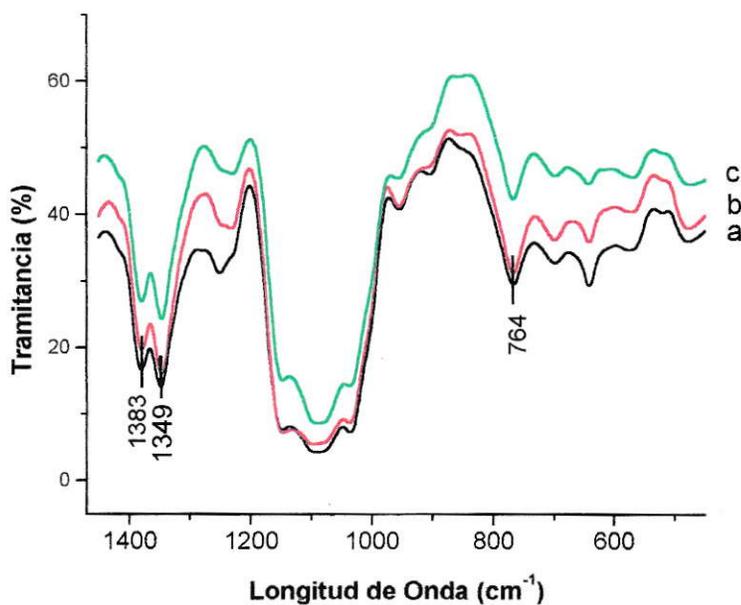


Figura 5.28. Espectros FT-IR de películas híbridas preparadas vía microondas con CF₃SO₃Li. a) 1:1:0.1; b) 1:1:0.5; c) 1:1:0.8 (razón molar).

5.4 COMPLEJO pAPS/Li⁺.

Los resultados de análisis DRX de películas híbridas, que se presentan en la página 110, indicarían que no se produce una simple combinación aditiva de la sal de litio con las fases presentes en las películas híbridas QO1/pAPS 0.6:1 sino que se forma una especie diferente a la sal agregada. La evidencia de este hecho aparece en los difractogramas de rayos-X de las figuras 5.29, 5.30 y 5.31 que corresponden a películas preparadas adicionando 0.8 moles de las sales LiClO₄, LiCl ó CF₃SO₃Li a la mezcla de componentes poliméricos.

Al superponer los difractogramas de la sal correspondiente al de cada película híbrida, no se observan picos atribuibles a las sales de litio, incluso para altos niveles de concentración de la sal (0.3 y 0.5 M por mol de QO o pAPS). Un aspecto muy notable es que los difractogramas de películas son prácticamente iguales independientemente de la sal incorporada. En las películas que incorporan LiClO₄, LiCl o CF₃SO₃Li aparece un pico bien definido en $2\theta = 29^\circ$ junto a otros de menor intensidad. Estos picos son más intensos y más definidos en películas con la composición molar del complejo (QO1/pAPS 0.6:1). Considerando que en micrografías de varias de estas películas se observa esto en mayor o menor medida, se piensa que ello podría interpretarse como la presencia de cristalitos. Sin embargo, los difractogramas no corresponden a las sales separadas sino que constituirían agregados u ordenamientos que forman parte o incorporan, junto a los iones inorgánicos, grupos o segmentos de las macromoléculas constituyentes de los híbridos. El hecho que los mismos picos aparezca al adicionar cualquiera de las sales de litio implica que la cristalinidad observada correspondería a una misma estructura u ordenamiento entre los sistemas macromoleculares compuesto por el quitosano o el pAPS y los iones Li⁺ provenientes de la sal, independientemente del anión de la sal específicamente utilizada.

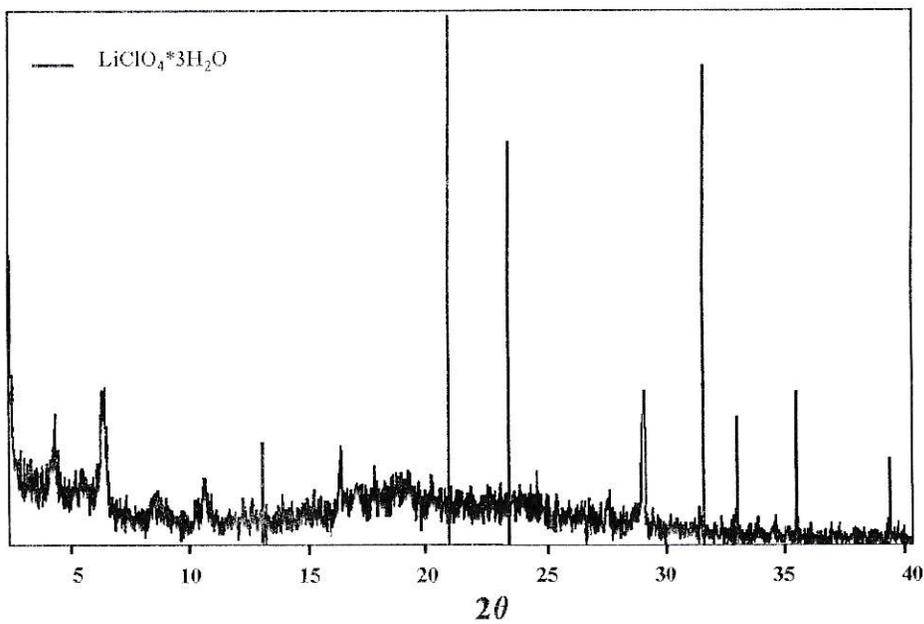


Figura 5.29. Difracción de rayos-X de una películas híbrida QO1/pAPS/ LiClO_4 1:0.6:0.8 (razón molar).

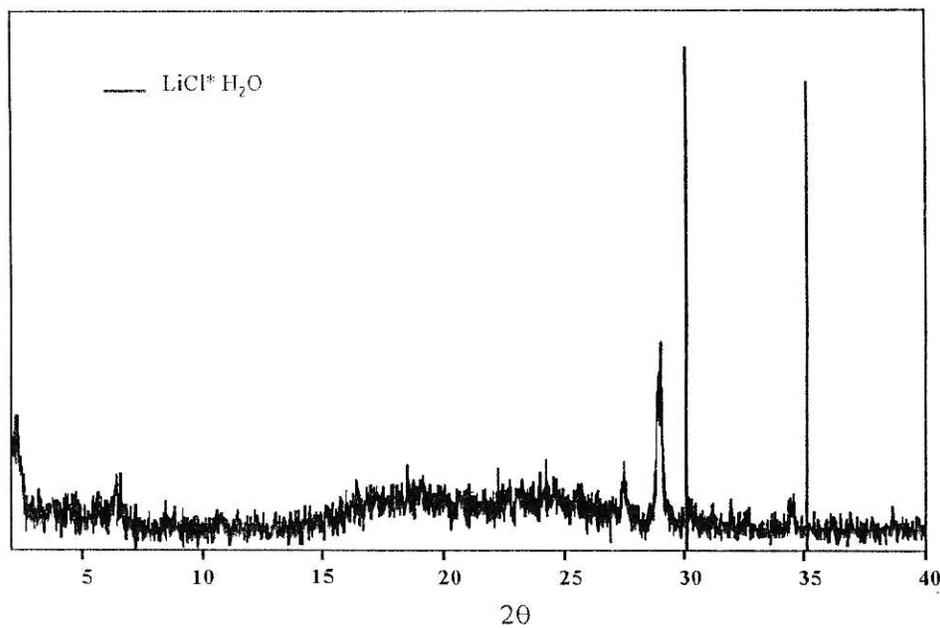


Figura 5.30. Difracción de rayos-X de una películas híbrida QO1/pAPS/ LiCl 1:0.6:0.8 (razón molar).

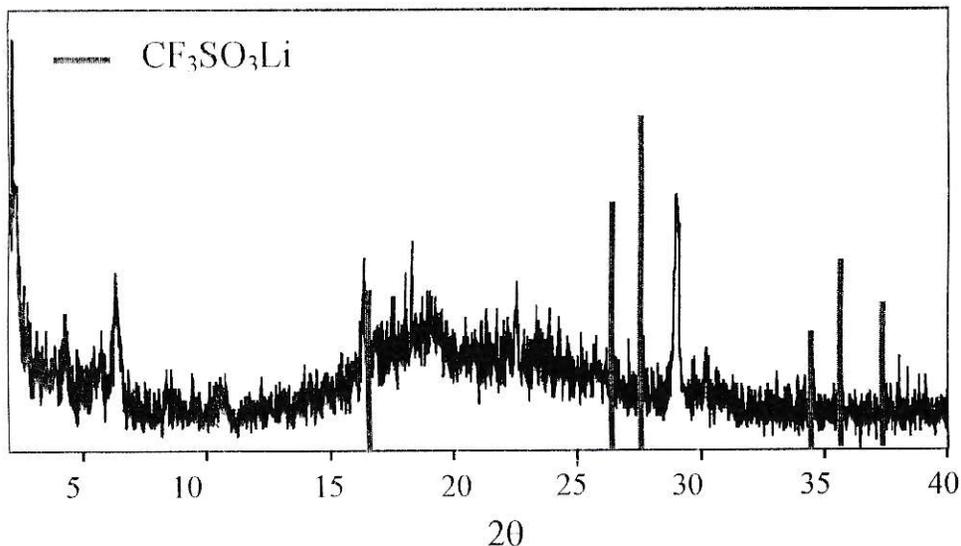


Figura 5.31. Difracción de rayos-X de una películas híbrida QO1/pAPS/Li CF_3SO_3 1:0.6:0.8 (razón molar).

Tales resultados sugieren que existe una interacción fuerte entre los componentes de la estructura híbrida y los iones Li^+ incorporados. La fase orgánica, quitosano, un grupo amino por cada unidad repetitiva en sus cadenas macromoleculares, de los cuales una parte debería estar disponible química y/o estéricamente para coordinar iones Li^+ . Los espectros FT-IR muestran que la estructura del quitosano pasa de una forma β poco ordenada con asociación de cadenas paralelas a una forma más ordenada parecida a la forma α del quitosano puro con cadenas antiparalelas; este efecto es observado en películas de quitosano al incorporar principalmente LiClO_4 (figura 5.10). Este rearrreglo que lleva a una estructura es ciertamente más estable termodinámicamente bajo esa condición, implica la ruptura de enlaces de hidrógeno intermoleculares lo que probablemente contrarrestado por la coordinación $-\text{NH}_2 \rightarrow \text{Li}^+$ hacia el lado externo de la doble hélice.

El difractograma de películas de QO1 con inclusión de LiClO_4 (Fig. 5.31) en relación molar QO1/Li^+ 1:0.7 muestra claramente la aparición de picos muy agudos situados en $2\theta = 16.4^\circ$ y 29° , que son los mismos que aparecen predominantemente en la película híbrida con sales de litio incorporadas. Se puede deducir que existe formación de un compuesto cristalino QO/Li^+ , o zonas de alta cristalinidad o cristalitos que involucran grupos amino del QO coordinados a iones Li^+ , tanto en el sistema binario QO1/Li^+ como en el ternario QO/pAPS/Li^+ .

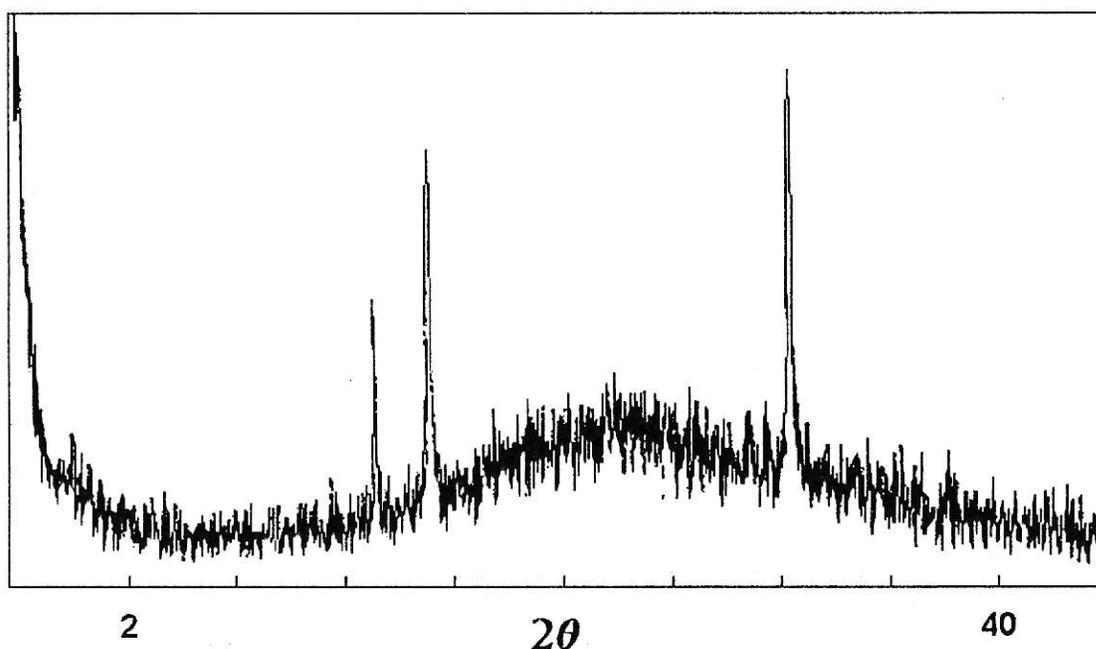


Figura 5.32. Difracción de rayos-X de una películas híbrida QO1/LiClO_4 1:0.7 (razón molar).

Por otra parte, una interacción de la fase inorgánica (pAPS) con los iones Li^+ importante pudo ser comprobada mediante experimentos de combinación de pAPS con LiClO_4 por separado. De hecho se encontró que se puede obtener un compuesto muy cristalino (agujillas) para ciertas estequiometrías determinadas. Aunque no fue posible aislar un monocristal adecuado para determinar su estructura; del diagrama de rayos-X (Fig.5.33) muestra, además de las características del difractograma propio de pAPS, picos de baja intensidad a 16.5° , 29° y 30° . La considerable intensidad relativa del pAPS indicaría que en el cristal está involucrada la estructura del pAPS original. Como se indicó, el pico a 29° es el más destacado en películas híbridas conteniendo sales de Li^+ y, en menor medida, el situado a 16.4° . Sin embargo, en estos casos, junto a estos picos agudos y bien visibles, la estructura propia de picos anchos e intensos del pAPS disminuye notoriamente apareciendo más bien la estructura de poca intensidad del quitosano.

Lo anterior hace suponer que aunque el "complejo" pAPS/ Li^+ esté presente, probablemente en su estructura el ordenamiento propio del pAPS desaparece debido a su asociación con el quitosano. Cabe hacer notar que el difractograma del complejo de QO con pAPS⁶⁴ que se ilustra en la figura 5.2 muestra algunos picos bien definidos a ángulos bajos ($2\theta=6^\circ$, 10°) pero no aparecen los picos agudos a 16.5 y 29° propios de las películas híbridas con sales de litio incorporadas. Sin embargo, los difractogramas de todas estas películas son muy similares al del sistema QO/ Li^+ . De lo anterior se puede deducir que la cristalinidad observada en estas películas implica que el ordenamiento estructural predominante es el propio de los dominios QO/ Li^+ y que la interacción pAPS/ Li^+ es menos relevante desde el punto de vista de la cristalinidad observada, lo que está de acuerdo a lo determinado respecto a la capacidad de incorporación homogénea de Li^+ por parte de cada una de las fases por separado (ver pág. 107-108).

En la figura 5.34 se muestra una parte del posible esquema de interacción entre los componentes del composito.

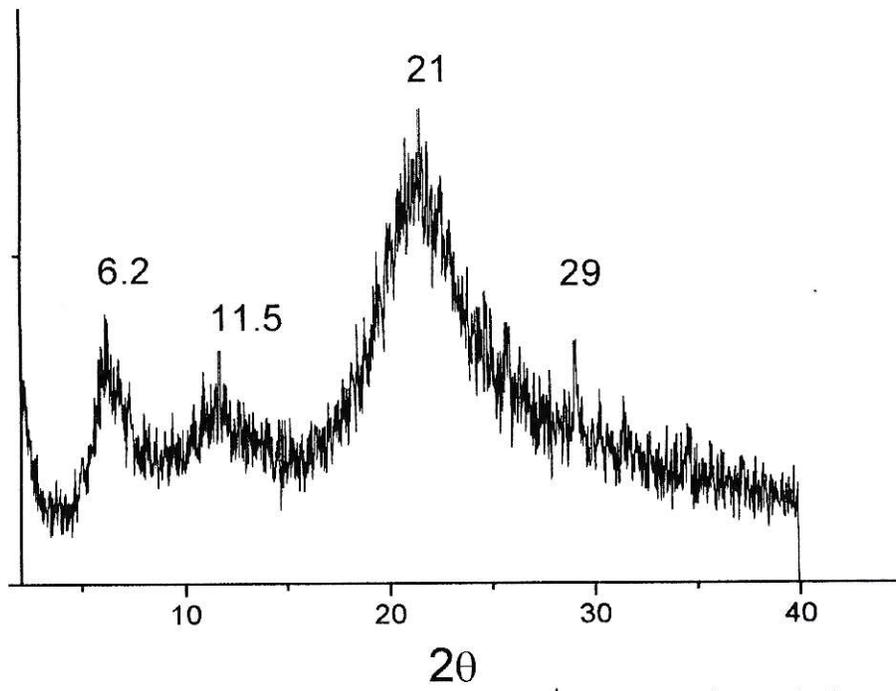


Figura 5.33 Difracción de rayos-X de pAPS/Li⁺ 1:0.3 (razón molar).

5.4.1 Diagrama de interacción pAPS/Li⁺.

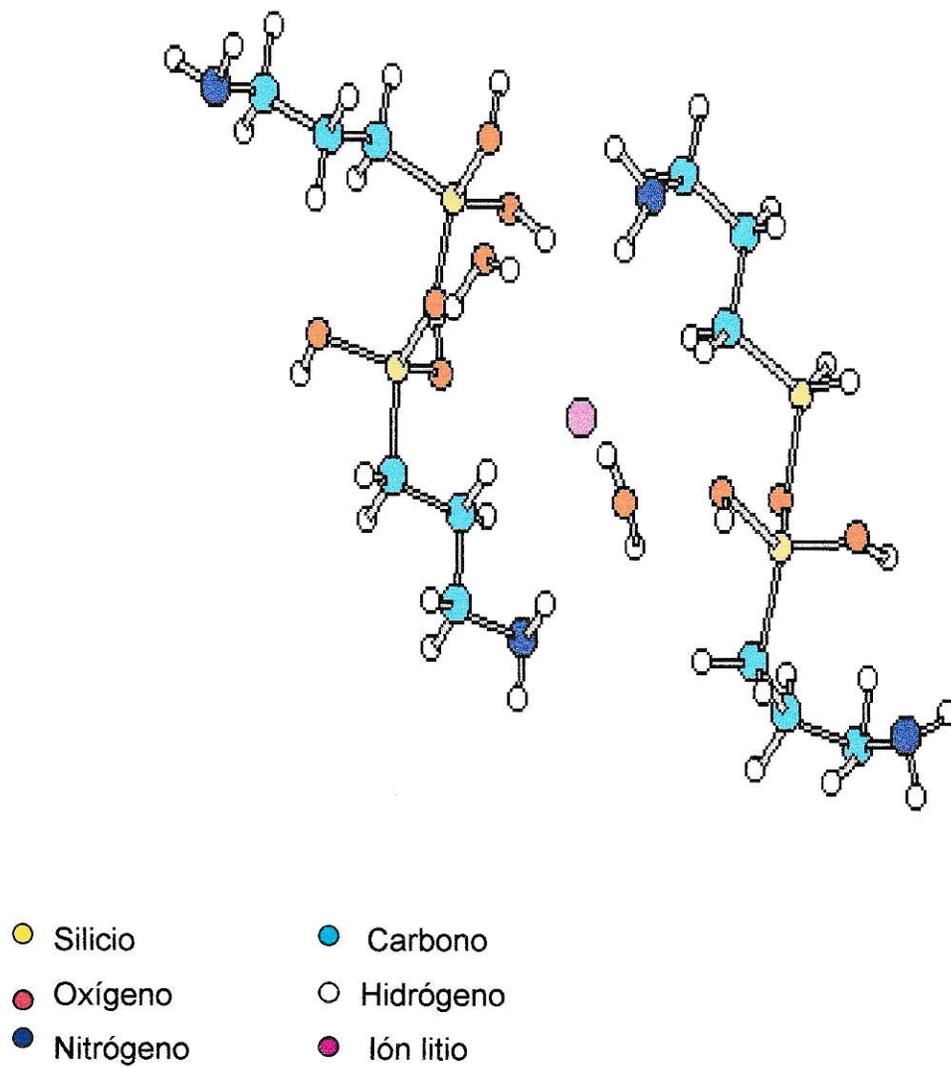


Figura 5.34. Diagrama de interacción pAPS/Li⁺.

CAPITULO 6 PELICULAS FUNCIONALIZADAS

6.1 INTRODUCCIÓN.

Muchos sistemas de compositos basados principalmente en políeteres han sido probados y utilizados durante la última década en la búsqueda de preparar polielectrolitos poliméricos con buenas propiedades eléctricas⁶⁶⁻⁶⁷. Estos materiales tienen aplicaciones tecnológicas en baterías, sensores y capacitores. La familia más importante de electrolitos poliméricos son aquellos basados en polióxido de etileno (POE) y polióxido de propileno (POP)⁶⁸. En estos electrolitos poliméricos, el átomo de oxígeno tiene un alto poder donador de pares de electrones así como una conveniente separación entre los centros coordinantes, siendo así capaces de formar múltiples enlaces coordinativos intrapoliméricamente con cationes. La cadena polimérica posee además un movimiento local de los segmentos que es parte del mecanismo para el transporte de iones⁶⁹. Sin embargo, los electrodos poliméricos sólidos basados en POE poseen valores de conductividad muy bajos (de 100 a 1000 veces) comparados con los electrolitos líquidos convencionales a temperatura ambiente. Esto se debe fundamentalmente a que este polímero a pesar de tener una longitud de cadena muy larga, es altamente cristalino; su celda unidad consiste de dos cadenas de POE unidas en forma de hélices paralelas y plegadas entre ellas⁷⁰⁻⁷¹.

Una manera de resolver el problema de la cristalinidad que presenta el POE es por la formación de películas delgadas del electrolito (100 μm de espesor); sin embargo, para aplicaciones que impliquen un alto poder se necesita una alta concentración intrínseca de carga. Otra manera es a través de la inclusión de otros componentes como sistemas plastificantes; se añaden pequeñas cantidades de un polímero o un líquido de bajo peso molecular, de tal forma que se obtenga una nueva forma del electrolito polimérico en el cual el electrolito propiamente tal se encuentra en estado líquido o casi líquido ocluido en una matriz formada por el polielectrolito de alto peso molecular⁷². Un plastificante es un material de bajo

peso molecular que puede ayudar a que aumente el movimiento local de los segmentos del polímero y la flexibilidad; este cambio también afecta la estructura del POE aumentando la conductividad iónica del sistema.

En este trabajo se buscó formular nuevos conductores iónicos sólidos combinando la alta conductividad iónica del sistema polimérico POE/LiClO₄ con la transparencia, flexibilidad y estabilidad mecánica propia de sistemas poliméricos inorgánicos investigados en la formación de películas de un composito híbrido que contiene al quitosano (QO1) y al pAPS.

6.2 PELÍCULAS CONDUCTORAS BASADOS EN POE Y QO1/pAPS.

6.2.1 COMPOSICIÓN.

Las propiedades de los productos obtenidos por la combinación de quitosano (QO1), pAPS y poli-óxido de etileno (POE) dependen básicamente de la razón en que estén esos componentes. Algunas de estas combinaciones producen películas que son mecánicamente estables, muy flexibles y con un alto grado de transparencia.

En el diagrama ternario que se observa en la figura 6.1, se muestran las concentraciones relativas de QO1, pAPS y POE utilizados en la preparación de películas. Para todas las composiciones se mantuvo constante el contenido de sal (0.2 M de LiClO₄). La zona con puntos negros muestra las relaciones molares en las cuales no fue posible formar películas. La otra zona muestra los valores gruesos de conductividad de las películas medidas a 40 °C.

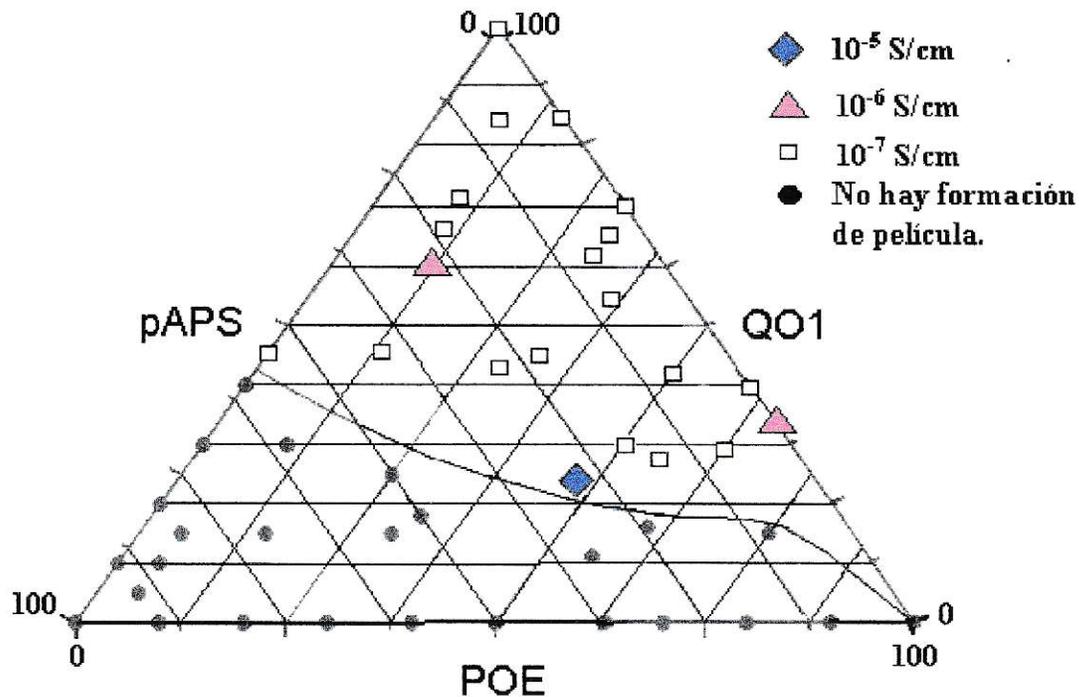


Figura 6.1. Diagrama ternario que ilustra los rangos de composición preparados con POE/QO1/pAPS/Li⁺. Concentración de LiClO₄ 0.2M.

En la figura se puede apreciar que la presencia de al menos en un 10% de quitosano es necesaria para formar una película con estabilidad física suficiente para que pueda ser fácilmente desprendida de su soporte y debidamente estable para ser caracterizada. Como se señalara en el Capítulo 5, la compatibilidad del quitosano con el pAPS es relativamente alta por lo que se obtienen películas transparentes en un rango de composiciones bastante amplio. Sin embargo, el quitosano pesar de no ser un buen conductor iónico, permite dar consistencia a las películas. Con bajos contenidos de quitosano las películas son muy quebradizas o bien constituyen líquidos viscosos.

Como se muestra en la figura 6.1, las conductividades de las películas obtenidas están en un rango relativamente estrecho ($\sim 10^7$ S/cm). Sin embargo, algunas composiciones originan películas con valores de conductividad iónica significativamente más alto; por ello todas las caracterizaciones sobre las propiedades físicas y químicas se hicieron con películas con esas composiciones: POE/QO1/pAPS/LiClO₄ 1:0.5:0.6:0.2 y POE/QO1/LiClO₄ 1:0.5:0.2 (razón molar).

6.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Como se puede apreciar en micrografías reproducidas en las figuras 6.2 y 6.3, la presencia de pAPS no solo afecta el valor de conductividad sino que, además, influye en la porosidad de las películas. La estructura de las películas corresponde a un auto-acomodamiento laminar con un considerable grado de orden. Este tipo de comportamiento ya fue descrito anteriormente para películas con la relación molar QO1/pAPS 0.6:1, donde se obtuvo un complejo supramolecular con una estructura globular tipo *caja de huevos*⁶⁴. La adición de perclorato de litio destruye ese complejo induciendo un rearrreglo en los componentes que conduce finalmente a una estructura laminar plana. Esta estructura puede ser descrita sobre la base de la inserción de un complejo pAPS/Li⁺ entre capas de quitosano⁶⁵. Debido a la alta habilidad que posee el POE para coordinar iones, este podría estar compitiendo con el pAPS por la coordinación de los iones litio.

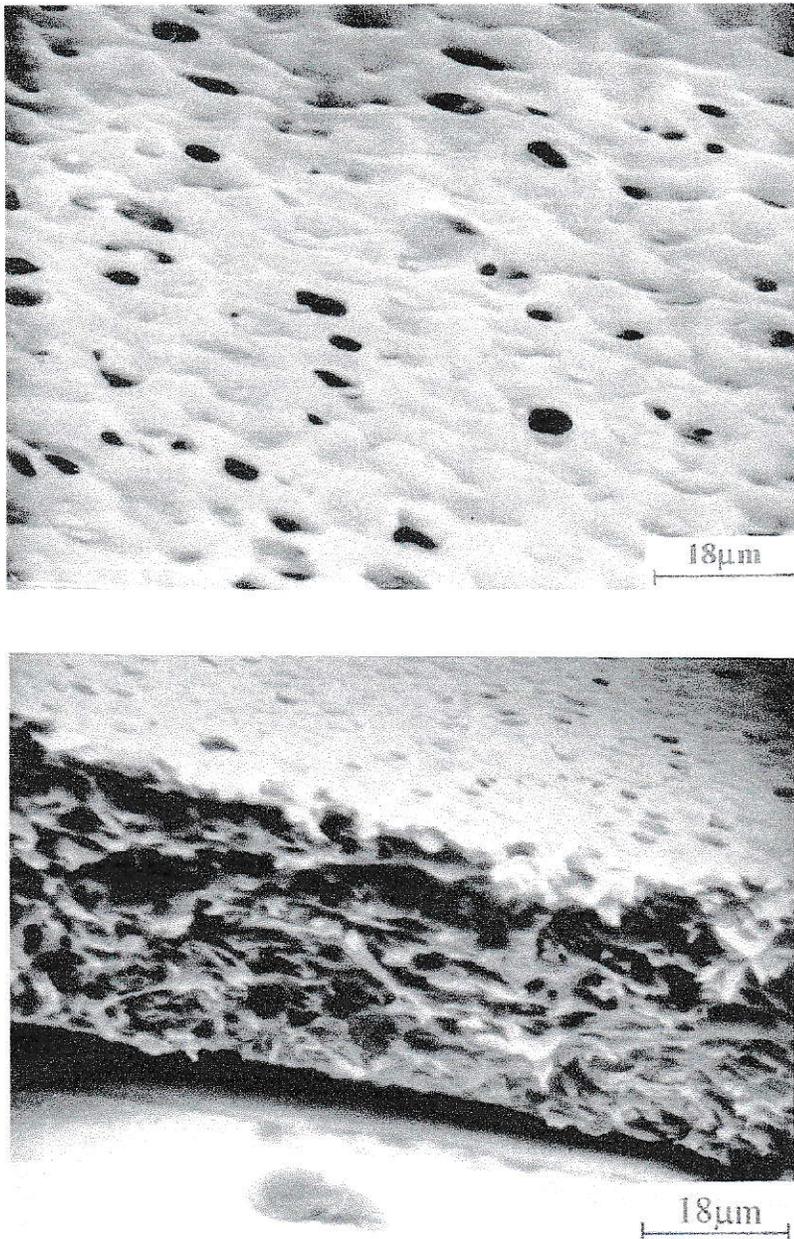


Figura 6.2. Micrografías SEM de la superficie y del borde de una película POE/QO1/pAPS/LiClO₄ 1:0.5:0.6:0.2 (razón molar) con POE Mw=4*10⁶.

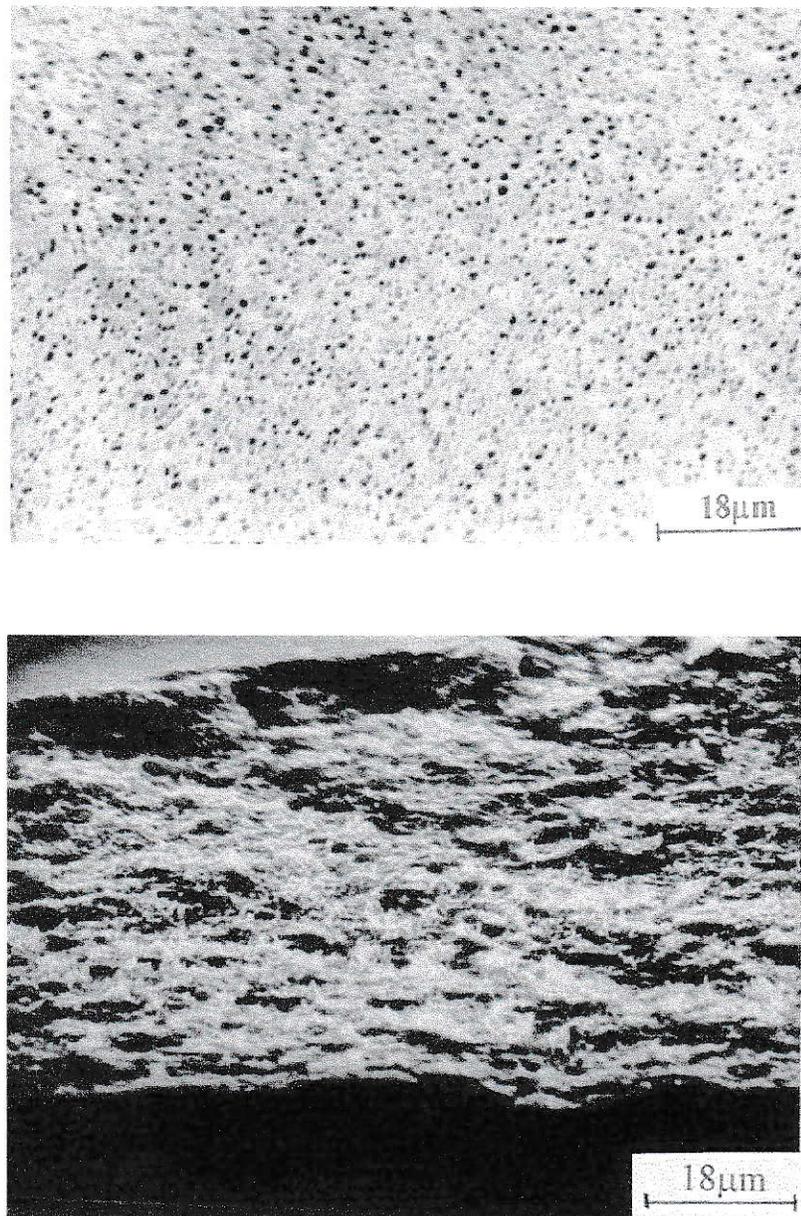


Figura 6.3. Micrografías SEM de la superficie y del borde de una película POE/QO1/LiClO₄ 1:0.5:0.2 (razón molar) con POE $M_w=4 \cdot 10^6$.

6.2.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA).

Las estabildades térmicas de los productos con las composiciones POE/QO1/pAPS/Li⁺ 1:0.5:0.6:0.2 M y POE/QO1/Li⁺ 1:0.5:0.2 M (figura 6.4) son totalmente diferentes a los que presentan las películas del quitosano y del POE separadamente. Esto sugiere la presencia de una estructura con una organización propia, diferente a la de los compuestos.

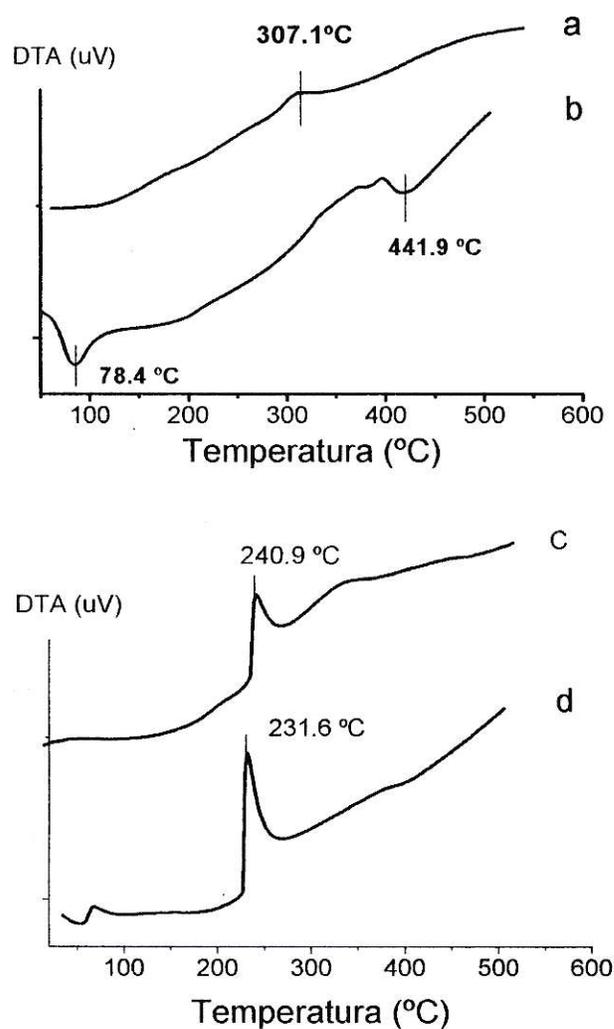


Figura 6.4. DTA de muestras obtenidas de películas de (a) Quitosano (QO); (b) polióxido de etileno (POE); (c) PEO/QO1/pAPS/Li⁺ 1:0.5:0.6:0.2 (razón molar); (d) PEO/QO1/Li⁺ 1:0.5:0.2 (razón molar).

6.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

En la figura 6.5 se muestran los difractogramas de ambas películas (POE/QO1/pAPS/LiClO₄ 1:0.5:0.6:0.2 y POE/QO1/LiClO₄ 1:0.5:0.2 (razón molar)), estos muestran un máximo muy ancho característico de películas de quitosano, también se encontró un máximo a $2\theta=29^\circ$ que coincide con uno de los picos asociados anteriormente a la formación de complejo de pAPS/Li⁺.

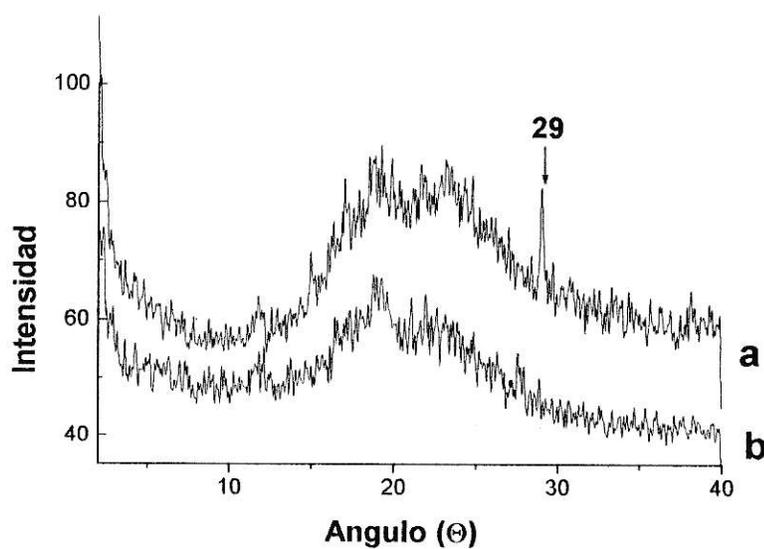


Figura 6.5. Difractogramas de rayos-X de películas:

(a) POE/QO1/pAPS/Li⁺ 1:0.5:0.6:0.2 (razón molar);

(b) (b) POE/QO1/Li⁺ 1:0.5:0.2 (razón molar).

6.2.5 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

La conductividad de estas películas depende de sus composiciones. Como se puede ver en el diagrama ternario de la figura 6.1, el máximo valor de conductividad para este sistema híbrido alcanza un valor de $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a 40 °C. Este valor es comparable a los encontrados en composites de POE/LiClO₄. También se puede apreciar en la figura 6.1 que la compatibilidad de los tres componentes es necesaria para optimizar la conductividad de este composite. En este sistema, no sólo el POE es capaz de coordinar al ion litio, sino que también compite con el pAPS y el quitosano los cuales, como ya se ha señalado en capítulos anteriores, son capaces de coordinar al litio a través de los grupos amino que ambos disponen. Sin embargo, el quitosano es un polisacárido de esqueleto rígido con un alto grado de cristalinidad y, como ha sido demostrado en muchos trabajos, el transporte de carga es más eficiente en fases amorfas más que en fases cristalinas⁷³⁻⁷⁶.

Un modelo posible para el transporte eléctrico en estas películas híbridas se observa en el diagrama de Nyquist ilustrado en la figura 6.6. Los diagramas corresponden a los de un conductor iónico puro entre electrodos metálicos bloqueadores de iones.

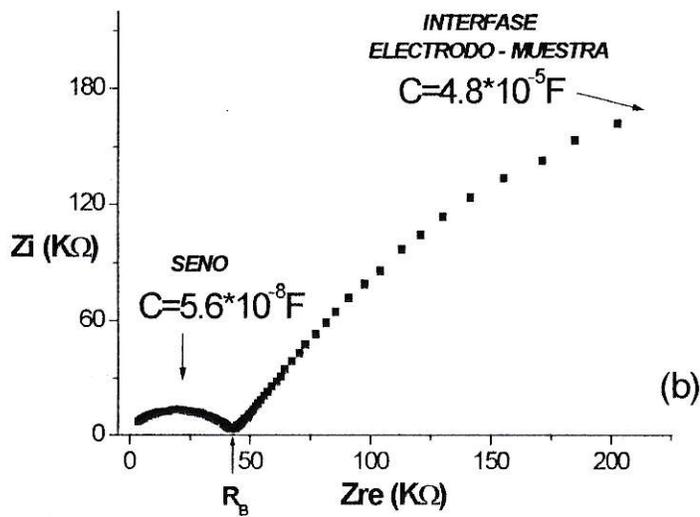
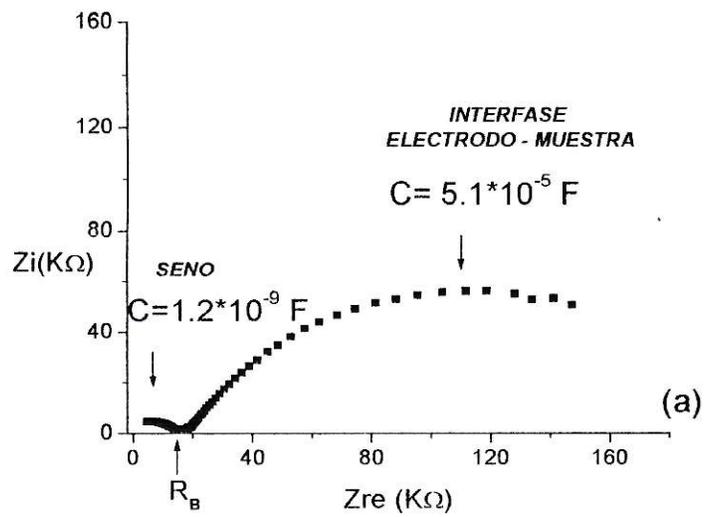


Figura 6.6. Diagrama de Nyquist para la impedancia de las películas: (a) POE/QO1/pAPS/Li⁺ 1:0.5:0.6:0.2 (razón molar); (b) POE/QO1/Li⁺ 1:0.5:0.2 (razón molar).

Existen numerosos trabajos donde el análisis de estas curvas se basa principalmente en los rangos de capacitancia⁷⁷⁻⁸¹, asignando esos rangos a los diversos procesos que pueden estar ocurriendo dentro de un material sometido a un campo eléctrico alterno.

En nuestro caso, el primer semicírculo presenta una capacitancia en el rango de 10^{-8} F (composición con pAPS) a 10^{-9} F (composición sin pAPS), lo que correspondería a un proceso de polarización en el seno de las películas. Ello permite medir directamente valores de conductividad. El segundo semicírculo presenta valores de capacitancia $\cong 10^{-5}$ F para ambas muestras y puede ser atribuido a interfaces muestra-electrodo característicos en la polarización de electrodos bloqueadores al paso de iones.

La respuesta en una celda electroquímica a una señal a.c, puede ser representada por un circuito eléctrico equivalente. Los componentes de este circuito consisten principalmente de resistores y capacitores, los que representan la migración de carga y la polarización que ocurre dentro de la celda respectivamente. El circuito equivalente asociado a nuestro caso es una resistencia (R) en serie con dos elementos en paralelo RQ (figura 6.7). La constante de elemento en fase o Q es encontrada frecuentemente en electroquímica del estado sólido. Este modelo de interfaces a sido descrito en sistemas que presentan dimensiones fraccionales o fractales de superficies porosas o arrugadas. Por lo tanto, este modelo se ajusta muy bien a nuestro sistema debido a la porosidad que fueron observados en las películas.

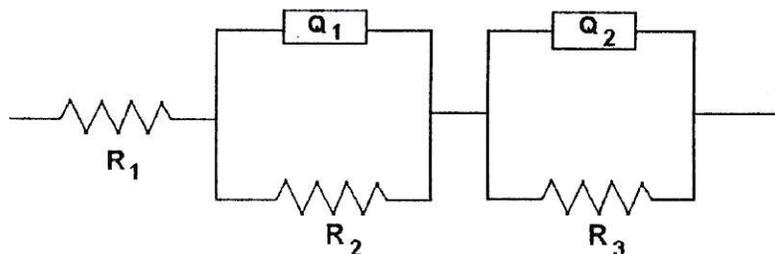


Figura 6.7. Circuito equivalente para el sistema $R(RQ)(RQ)$.

La tabla 6.1 muestra los valores de conductividad iónica para los sistemas molares descritos anteriormente obtenidas para muestras con POE de diferentes pesos moleculares ($M_w=600.000$ y 3.000). Aparentemente, el peso molecular del POE sería determinante en la conductividad iónica que presentan las películas.

Tabla 6.1. Conductividad iónica con diferentes pesos moleculares de PEO.

Razón Molar Composito POE/QO1/pAPS/LiClO ₄	$M_w=4*10^6$	$M_w=600.000$	$M_w= 3.000$
	$\sigma(S/cm)$	$\sigma(S/cm)$	$\sigma(S/cm)$
1 : 0.5 : 0.6 : 0.2	$1.7*10^{-5}$	$8.0*10^{-7}$	$6.6 * 10^{-7}$
1 : 0.5 : / : 0.2	$6.6*10^{-6}$	$6.0*10^{-7}$	$2.5*10^{-6}$

En esta tabla vemos que en todos los casos la conductividad es mayor en la presencia de pAPS. Sin embargo, los valores son superiores en compuestos con el POE de mayor peso molecular. Ello puede deberse a que la conductividad está directamente relacionada con la movilidad de los segmentos del POE que transportan los iones y, en ese proceso, los inter-espacio cuyo número es mayor en el caso de cadenas mas cortas operan negativamente. Además, como fue mencionado anteriormente, el POE es altamente cristalino ($T_m=70^\circ C$) haciéndose necesario "destruir ese orden" para que los segmentos tengan libertad de movimiento. Aparentemente, al disminuir el peso molecular del POE ese "desorden" sería más difícil de lograr. El pAPS cumple al parecer el objetivo de interactuar con el POE mediante un pseudo-entrecruzamiento (figura 6.8) ayudando a aumentar el movimiento de los segmentos del POE.

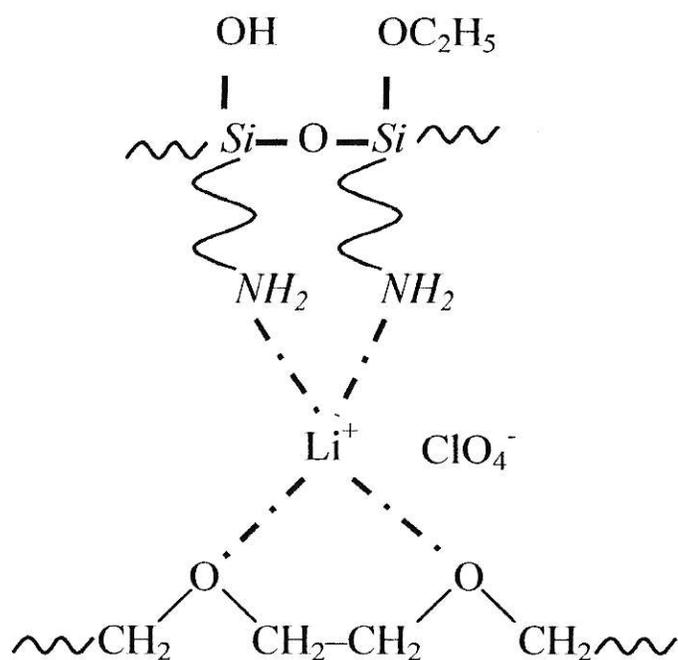


Figura 6.8. Posible interacción del POE con el pAPS.

6.2.6 PELÍCULAS CONDUCTORAS BASADOS EN POE Y QO1/TEOS.

Se prepararon de películas conductoras iónicas utilizando el TEOS como componente inorgánico en reemplazo del pAPS. Se trabajó en las relaciones molares para las que se encontraron los valores mas altos de conductividad ionica; específicamente en las relaciones molares POE/QO1/pAPS/Li⁺ 1:0.5:0.6:0.2 y POE/QO1/Li⁺ 1:0.5:0.2.

Al reemplazar el pAPS por el TEOS en la fabricación de las películas se encontró que para relaciones molares similares no fue posible obtener películas homogéneas susceptibles de ser medidas, con excepción de algunas muestras con concentraciones muy pequeñas de TEOS. Los valores de conductividad iónica en esos casos fueron muy bajos (tabla 6.2) debido seguramente a que, como fue

señalado en la sección 5.1.6, el TEOS con el QO1 forman un composito laminar de gran extensión. En este caso ya no se tiene la acción de plastificante del pAPS que ayudaba a la conductividad iónica al "aumentar el desorden interno del sistema"; el TEOS, por ser un polímero de extensión, ya no puede cumplir ese rol sino que más bien lo perjudica.

Tabla 6.2. Conductividad iónica de compuestos con TEOS.

Razón Molar Composito POE/QO1/TEOS/LiClO ₄	Apreciación visual	σ (S/cm)
1 : 0.5 : 0.6 : 0.2	No hay formación de películas	—
1 : 0.5 : 0.6 : 0.2	Película no homogénea	—
1 : 0.5 : 0.4 : 0.2	Película no homogénea	—
1 : 0.5 : 0.2 : 0.2	Película amarillenta	$7.5 \cdot 10^{-7}$
1 : 0.5 : 0.1 : 0.2	Película amarillenta	$8.3 \cdot 10^{-7}$

CONCLUSIONES

En este trabajo se abordaron algunos aspectos de la química del quitosano que consideramos importantes tanto para ampliar el conocimiento fundamental como para la aplicación de este polímero natural como un material.

De los estudios de los precursores de las películas estudiadas se pudo concluir entre otros que:

Muchas de las controversias existentes con relación a la caracterización del quitosano en solución provienen de la complejidad de las mismas provocadas por diferentes tipos de asociación. Esta variable, que por depender fuertemente del grado de acetilación y del peso molecular, es característica para cada quitosano y depende tanto del origen como del tratamiento para obtenerlo. De lo anterior, el medio, y entre ellos el solvente, es crucial para determinar el tipo de agregados existente en la solución. En este trabajo comprobamos que la aplicación de radiación de microondas contribuye a obtener un menor grado de asociación sin que se haya podido demostrar que junto a ese proceso se está produciendo una degradación de las cadenas macromoleculares del quitosano.

En la preparación de precursores inorgánicos se determinó que la hidrólisis controlada del pAPS por el método sol-gel lleva a la formación de oligómeros con un peso molecular de 800.

Soles de pAPS reaccionan con soluciones de quitosano para generar reversiblemente películas híbridas a través de enlaces por puente de hidrógeno.

Las propiedades físicas y morfológicas de las películas dependen de la proporción de los componentes utilizados. Un caso singular son las películas con la composición molar de QO1/pAPS 0.6:1 para las que tanto las propiedades físicas, su alta flexibilidad, su transparencia así como su análisis térmico (DSC/TG) muestran la formación de un complejo o nanocomposito. Esto implica que existe una gran compatibilidad de los componentes en ámbito molecular.

La superficie de estas películas híbridas es semiglobular; ello debido a que capas de quitosano se pliega onduladamente para acomodar microdomineos globulares de pAPS, produciéndose un modelo estructural ordenado en capas. Esta forma globular del pAPS parece estar ya presente tanto en el compuesto sólido puro como en un complejo cristalino con perclorato de litio.

La adición homogénea de sal de litio a películas híbridas se logra hasta la razón molar de QO1/pAPS/LiClO₄ 0.6:1:0.8. Ello provoca cambios apreciables en la cristalinidad de las películas híbridas QO1/pAPS 0.6:1. De todas las sales estudiadas, el LiClO₄ es el que afecta de manera más notoria la morfología de estas películas, pasando claramente de una estructura amorfa a una forma más ordenada de estructura.

La acción del microonda se ve reflejado durante el proceso de disolución del quitosano, éste produciría una ruptura de enlaces de hidrógeno intermoleculares en el quitosano lo que permitiría que se reacomodara en una nueva estructura. La presencia de iones de las sales de litio, en estas cadenas forman nuevas estructuras que coordinan los iones más fácilmente debido al estado intermedio de

cadena libre o reactiva durante el tratamiento con microondas. Las películas presentan así cambios en la morfología a un contenido de sal menor que la requerida para obtener la misma respuesta en películas preparadas por agitación mecánica.

La compabilización molecular de quitosano, pAPS y POE en presencia de perclorato de litio lleva a películas transparentes, flexibles y mecánicamente robustas con una conductividad eléctrica relativamente alta. Los resultados indican que el producto de mayor conductividad aparece como altamente estructurado en forma de un compuesto laminar. Este material podría tener importancia para aplicaciones eléctricas o para dispositivos optoelectrónicos.

REFERENCIAS

1. F. Bilmeyer. "Ciencia de los polímeros" Ed. Reverté S.A. España. 1975.
2. J. W. Hearle. "Polymers and their properties". Ed. Ellis Horwood Limited. Vol1. New York. 1980.
3. D.C. Bassett. "Principles of Polymer Morphology". Cambridge University Press. Cambridge. 1981.
4. R.A.A. Muzarelli. Chitin. Pergamon Press, Oxford, 1977.
5. G. A. Robert. Chitin Chemistry. Macmillan Press, London, 1992.
6. R. J. Samuels. J.Polym.Sci., Polym. Phys. 19, 1081 (1981).
7. G. W. Urbanczyk, B. Lipp-Symonowicz. J. Appl. Polym. Sci. 51, 2191 (1994).
8. S. Salmon, S.Hudson. Rev. Macromol. Chem. Phys. C37(2), 199 (1997).
9. A. Andrady and P. Xum. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics. 35, 517 (1997).
10. N. Kobuta and Y. Eguchi. Polymer Journal. 29, 123 (1997).
11. J. Desbrieres, M. Rinaudo. Macromol. Symp. 113, 135 (1997).
12. S. Hirano, A. Usutani. Carbohydrate Polymer. 33, 1 (1997).
13. K. Kurita, Polymer Degradation and Stability. 59, 117 (1999).
14. M. Migazaki, A. Shoso, M. Yamaguchi, Chem. Pharm. Bull. 36, 4033 (1989).
15. T.D. Rathke, S.M. Hudson. Rev. Macromol. Chem. Phys. C34, 375 (1994).
16. H. Jiang, W. Su, S. Caracci. J. Appl. Polym. Sci. 61, 1163 (1996).
17. Y. Chujo, T. Saegusa, Adv. Polym. Sci. 100, 11 (1992).

18. G.A. Ozin. *Adv. Mater.* 4, 612 (1992).
19. A. Makishima, T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 72 (1986).
20. D. Levy, L. Esquivias, *Adv. Mater.* 7, 120 (1995).
21. J. Mark, P. Calvert. *Mat. Sci. and Eng. C1*, 159 (1994).
22. P. Calvert, P. Rieke. *Chem. Mater.* 8, 1715 (1996).
23. M. Kurihara. *Pure Appl. Chem.* A31(11), 1791 (1994).
24. S. Bandyopadhyay, P. P. De, P. K. Tripathy. *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 1813 (1996).
25. H. J. Watzke, C. Dieschbourg. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 50, 1 (1994).
26. D. Tian, S. Blacher, J. Pirard. *Langmuir.* 14, 1905 (1998).
27. T. Aubry, B. Largenton and M. Moan. *Langmuir.* 15, 2380 (1999).
28. A.M. Klibanov. *Chemtech.* 354, 16 (1986).
29. K.A. Dill. *Biochemistry.* 29, 7133 (1990).
30. H.J. Watzke, and C. Dieschbourg. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 1, 50 (1994).
31. S. M. De Paul, J. Zwanziger, R. Ulrich. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 5727 (1999).
32. B.C. Dave, B. Dunn, J. Selverstone, J. Zink. *Analytical Chemistry.* 15, 234 (1994).
33. M. Plascheke, R. Czolk. *Thin Solids Films.* 279, 233 (1997).
34. J.C. Schrotter, M. Smahi, C. Guizard. *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 2137 (1996).
35. L. Hench, W. Vasconcelos. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20, 269 (1991).
36. L.L. Hench, J.K. West. *Chem. Rev.* 90, 33 (1996).

37. J. E Mark. The sol-gel route to inorganic-organic composites. Vol. 3, Cap. 4, 307 (1996).
38. C. Becze, G. Xu, J. Mater. Res. 2, 566 (1997).
39. I. Gill and A. Ballasteros. J. Am. Chem. Soc. 120, 8587 (1998).
40. K. Raner, C. Strauss, F. Vyskoc and L. Mokbel. J. Org. Chem. 58, 950 (1993).
41. C. Gabriel, S. Gabriel, E. Grant, B. Halstead. Chem. Soc. Rev., 27, 213 (1998).
42. S. Galema. Chem. Soc. Rev., 26, 233 (1997).
43. D. Michael, P. Mingos and R. Baghurst. Chem. Soc. Rev., 20, 1 (1991).
44. J. Jacob, L. Chia and F. Boey. J. Mater. Sci., 30, 5321 (1995).
45. S. Osaki and K. Tashiro. Macromolecules. 31, 1661 (1998).
46. Microwave Processing of Material V. Materials Research Society. Symposium Proceedings Volumen 430. San Francisco, California, U.S.A 1996.
47. K. J. Rao, B. Vaidhyathan, M. Ganguli. Chem. Mater. 11, 882 (1999).
48. H. Tagaya, J. Asiecki, M. Cais. Mater. Res. Bull. 30, 1161 (1995).
49. N. Elander, J. Jones, S. Yu-Lu. Chem. Soc. Rev. 4, 239 (2000).
50. M. Rinaudo, P. Le Dung, M. Milas. Int. J. Biol. Macromol. 15, 281 (1993).
51. P. Le Dung, M. Milas, M. Rinaudo. Carbohydrate Polymers. 24, 209 (1994).
52. J. Retuert, A. Nuñez, F. Martínez, M. Yazdani. Makromol. Chem. Rapid. Comm. 18, 163 (1997).
53. Y. Kim, W. Lee, W. Cho. Polymer International. 43, 129 (1997).

54. G. Skjak-Braek, T. Anthonsen, P. Sandford. Chitin and Chitosan. Ed. Elsevier Applied Science. London. 1989.
55. C. Tanford. Physical chemistry of macromolecular. Ed. J. Wiley and Sons. New York. 1961.
56. M. Rinaudo, P. Le Dung, C. Grey, and M. Milas, *Int. J. Biol. Macromol.* 14, 121 (1992).
57. G. Robert, J. Domszy. *Int. J. Biol. Macromol.* 4, 374, (1994).
58. K. Okuyama, K. Noguchi and T. Miyazawa. *Macromolecules.* 30, 5849 (1997).
59. K. Sreenivasan. *Polymer Degradation and Stability.* 52, 85 (1996).
60. O. Smidsrod, A. Haug. *Biopolymers.* 10, 1213 (1998).
61. M. Anthonsen, K. Varum. *Carbohydrate Polymers.* 22, 193 (1993).
62. R.H. Chen, J. Chang, J. Shii. *Carbohydrate research.* 299, 287 (1997).
63. W.Wang, S. Li, W. Quin. *Int. J. Biol. Macromol.* 13, 281 (1991).
64. S.Fuentes, P.J.Retuert, G.González, E.Ruiz-Hitzky. *International J. Polymeric Mater.* 35, 61 (1997).
65. S. Fuentes, P. Retuert, A. Ubilla, J. Fernández and G. González. *Biomacromolecules.* 1, 239 (2000).
66. A.Bishop, D. MacFarlane and M. Forsyth. *Electrochimica Acta,* 43, 1453 (1998).
67. K. Ito, H. Ohno. *Electrochimica Acta.* 43, 1247 (1998).
68. B.Scrosati and C.A.Vincent, *MRS Bull.* 25(3), 28 (2000).
69. A.Nikolova, N. Manolova, I. Rashkov. *Polymer Bulletin.* 41, 115, (1998).
70. E. Quartarone, C. Tomasi and A. Magistris. *Journal of Thermal Analysis.* 46, 235 (1996).
71. R.H. Subbam and A.K. Arof. *Physica Scripta.* 53, 382 (1996).

72. N.S. Mohamed, R.H. Subban, A.K Arof. *Journal of Power Sources*. 56, 153 (1995).
73. K. S. Kamaruddin, N. S. Mohamed, A. Arof. 2nd Asia Pacific Chitin Symposium. Bangkok, Nov. (1996).
74. L. Marchese, M. Andrei, A. Roggero. *Electrochimica Acta*. 37(9), 1559 (1992).
75. D. Ballard, P. Cheshir, T. Mann. *Macromolecules*. 23(5), 1256 (1990).
76. W. Gorecki, R. Andreani, C. Berthier. *Solid state Ionic*. 18, 295 (1986).
77. G.W. McGlashan, Y.G.Andreev and P.G.Bruce, *Nature* 398, 792 (1999).
78. M.A.Ratner, P.Johansson and D.F. Shriver, *MRS Bull*. 25(3), 31 (2000).
79. W. Gorecki, P. Donoso, C. Berthier. *Solid state Ionic*. 28, 1018 (1988).
80. F. Croce, R. Curini, B. Scrosati. *J. Phys. Chem. B*, 103, 10632 (1999).

APENDICE

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

El método de espectroscopía de impedancia compleja consiste básicamente, en la medida de un sistema a la aplicación de una señal eléctrica sinusoidal $U=U_0\text{sen}(\omega.t)$ de pequeña amplitud, U_0 , en un amplio dominio de frecuencias (10^{-3} a 10^7). Dicha respuesta, consiste en otra señal sinusoidal de igual periodo, pero de distinta amplitud y ángulo de fase $i=i_0\text{sen}(\omega.t-\delta)$. La relación entre ambas señales define totalmente la impedancia (Z) del sistema a una frecuencia dada, pudiéndose evaluar el módulo de la misma $|Z|$ mediante el cociente U_0/i_0 , siendo δ el ángulo de fase. Cada par de valores de $|Z|$ y δ determinan Z . La representación cartesiana de este vector impedancia será $Z=Z'+Z''j$, donde j es la unidad imaginaria $(-1)^{1/2}$, $Z'=|Z|\cos\delta$ y $Z''=|Z|\text{sen}\delta$.

Una de las formas de estudiar la variación de la impedancia compleja en función de la frecuencia aplicada se efectúa con ayuda de los diagramas de nyquist, (Fig. A-1 a, b y c) que consisten en la representación gráfica de la parte imaginaria Z'' (eje de ordenadas) de la impedancia frente a la parte real Z' (eje de abcisas) para las diferentes frecuencias. Así, el diagrama de Nyquist se define como el lugar geométrico de la sucesión de puntos recorrido por el extremo de los vectores obtenidos al barrer el sistema a diferentes frecuencias. A partir de los datos de estos diagramas se pueden obtener los parámetros electroquímicos de la muestra en estudio.

CONCEPTO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una celda electroquímica, conviene representar el sistema objetivo en estudio mediante un modelo integrado por elementos eléctricos ideales, que describa con gran aproximación el comportamiento de este. El modelo así propuesto, se le conoce como circuito equivalente, de tal manera que a cada modelo propuesto le corresponderá un diagrama Nyquist diferente. Generalmente, en el caso de sólidos, dicho circuito está constituido por una resistencia R_1 y un condensador C_g en paralelo (circuito tipo Randles) (Fig. A-1 d, e y f), al cual le corresponde un diagrama de Nyquist.

INFORMACION DEDUCIDA DE LOS DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA

La notación compleja se muestra como una herramienta muy útil para representar la impedancia de cada una de los componentes individuales del circuito.

Resistencia	$Z'=R; Z''=0$	R en Ohmios
Capacidad	$Z'=0; Z''=(-1/j\omega C)$	C en Faradios
Inducción	$Z'=0; Z''=j\omega L$	L en Henrios

Puede demostrarse que en el caso de un circuito tipo Randles, muy común en sólidos policristalinos, la expresión matemática de la impedancia compleja Z , toma la forma:

$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2} + \frac{\omega \cdot C_g \cdot R_1^2}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2} \cdot j \quad \text{ecuación A-1}$$

donde la parte real Z' se expresa como:

$$Z'(\omega) = \frac{R_1}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2}$$

y la parte imaginaria:

$$Z''(\omega) = \frac{\omega \cdot C_g \cdot R_1^2}{1 + \omega^2 \cdot C_g^2 \cdot R_1^2}$$

Donde:

ω es la frecuencia.

R_1 es la resistencia óhmica del material.

C_g es la capacidad del material.

J es el número imaginario $(-1)^{1/2}$.

Puesto que ambos componentes de la impedancia son función de la frecuencia, en general para cada valor de esta se obtienen un par de valores Z' y Z'' . Geométricamente el diagrama de Nyquist de este modelo corresponde con una

semicircunferencia que parte del origen (Fig. A-1a). Dicha semicircunferencia representa a la envolvente de todos los extremos del vector impedancia que se define para cada una de las frecuencias de la onda aplicada.

Es interesante fijarse en algunas de las propiedades de este diagrama. Si se hace tender la frecuencia al infinito, en la ecuación A-1 se observa que las dos componentes de la impedancia tienden a cero, lo que geoméricamente implica que la semicircunferencia parte del origen. Cuando la frecuencia tiende a cero la componente imaginaria de la impedancia Z'' tiende igualmente a cero, mientras que la parte real se hace igual a R_1 , es decir, a partir del punto de corte de la semicircunferencia con el eje de las abscisas es posible determinar la resistencia de las muestras al paso de la corriente, lo que físicamente se justifica considerando que a bajas frecuencias los condensadores no conducen corriente eléctrica, por lo que en este caso la señal aplicada pasará exclusivamente por la resistencia. Otra propiedad importante, es que en el punto más alto de la semicircunferencia se verifica la siguiente relación:

$$C_g = \frac{1}{\omega_{max} \cdot R_1}$$

Donde ω_{max} corresponde a la frecuencia del máximo de la semicircunferencia, lo que permite una determinación sencilla de la capacidad del material a una temperatura dada. Otra forma de calcular la capacidad del material sería fijándose en la propiedad de que cuando la frecuencia tiende a infinito, se verifica que:

$$C_g = \frac{1}{\omega \cdot Z''}$$

En aquellos diagramas de impedancia en que el dominio de las bajas frecuencias aparece una línea recta de pendiente igual a la unidad (fig. A-1 b), el circuito equivalente puede describirse como una modificación del circuito tipo randles, consistente en la adición de un nuevo componente en serie con la resistenciaa R_1 (fig. A-2e), que se denomina impedancia de Warburg, Z_w . Se puede demostrar que dicho componente, Z_w , cumple con la relación:

$$Z_w = \sigma(\omega)^{-1/2}(1-j)$$

Siendo σ el coeficiente de difusión de Warburg, que puede determinarse experimentalmente a partir de la pendiente de la recta que resulta al representar la parte real de la impedancia, Z_w , en función de la inversa de $\omega^{1/2}$.

Cuando se trata de conductores electrónicos puros, en muchos casos no aparece el elemento de capacitancia puesto que éste es muy pequeño y sólo podría ser visualizado a frecuencias muy grandes (fig. A-1 c). En este caso el diagrama de Nysquist revela sólo una acumulación de puntos en el eje de la impedancia real lo cual indica directamente la resistencia pura de la muestra, representado por un circuito equivalente como el mostrado en la figura A-1 f.

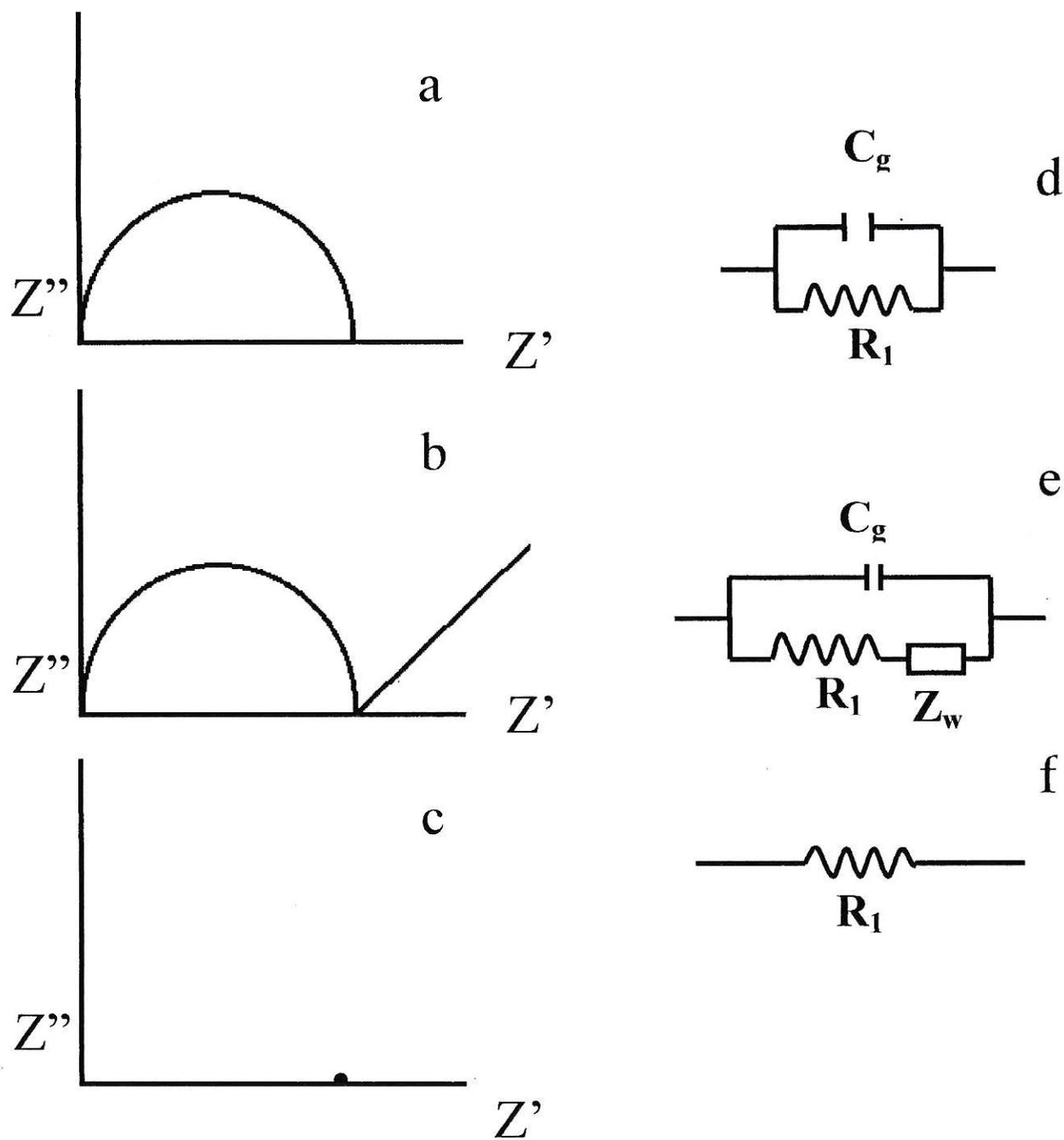


Figura A-1 Diagrama de Nysquist (a, b, c) y la representación de sus circuitos equivalentes (d, e, f) respectivamente.