

Efecto en las propiedades mecánicas y térmicas de películas compuestas de almidón-ZnO variando la nanoestructuración del óxido

Brian Alexis Moreno-Arellanes^a, Dr. Balter Trujillo-Navarrete^{a*}, Dra. Yadira Denisse Cerdá-Sumbarda^b, Dra. Gema Danira García-Olaiz^b, Dr. Iván Cruz-Reyes^c

^a División de estudios de posgrado e investigación, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, C.P.22430, brian.moreno193@tectijuana.edu.mx, *balter.trujillo@tectijuana.edu.mx, Tijuana, Baja California México.

^b Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, C.P. 22430, yadira.cerda@tectijuana.edu.mx, gema.garcia@tectijuana.edu.mx, Tijuana, B.C. México.

^c Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, C.P. 22430, ivan.cruz19@tectijuana.edu.mx, Tijuana, B. C. México.

Resumen

En el presente trabajo de investigación, se estudió el efecto de nanoestructuración de óxido de zinc (ZnO) en películas a base de almidón (PA) con potencial uso biomédico. La síntesis de las nanoestructuras de ZnO se realizó por vía solvotermal. Se caracterizó la morfología usando un microscopio electrónico de barrido (SEM). El método de gelatinización se usó para la síntesis de películas nanocomuestas de ZnO al 1%. Estas se caracterizaron por SEM, análisis mecánico dinámico (DMA), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja (IR). El análisis mecánico dinámico mostró que la incorporación de las nanoestructuras aumentó el porcentaje de deformación y la relación tensión-deformación incrementando el módulo elástico. El TGA demostró que la incorporación de las nanoestructuras modificó la resistencia de la PA a la descomposición conforme la variación de nanoestructuras utilizadas. A través de la espectroscopía de infrarrojo se determinaron los grupos funcionales presentes en las biopelículas compuestas.

Palabras clave- Almidón, biomédica, películas nanocomuestas, nanoestructuras, óxido de zinc (ZnO).

Abstract

In the present research work, the effect of zinc oxide (ZnO) nanostructuring on starch-based films (PA) with potential biomedical use was studied. The synthesis of ZnO nanostructures was carried out by a solvothermal route. The morphology was characterized using a scanning electron microscope (SEM). The gelatinization method was used for the synthesis of 1% ZnO nanocomposite films. These were characterized by SEM, dynamic mechanical analysis (DMA), thermogravimetric analysis (TGA), and infrared spectroscopy (IR). Dynamic mechanical analysis showed that the incorporation of nanostructures increased the percentage of deformation and the stress-strain ratio, increasing the Young's modulus. TGA showed that the incorporation of nanostructures modified their resistance to decomposition according to the variation of nanostructures used. Through infrared

spectroscopy, the functional groups present in the composite bio-films were determined.

Keywords: starch, biomedical, nanocomposite film, nanostructures, zinc oxide (ZnO).

1. INTRODUCCIÓN

La diabetes es una enfermedad crónica degenerativa (ECG), la cual ocasiona la tasa mayor de amputación de miembros inferiores (i.e., piernas, pies y los tobillos). Esto se atribuye a heridas crónicas que producen los niveles altos de azúcar en la sangre, generando complicaciones, p. ej., infecciones, gangrena de miembros (i.e., enfermedad que se produce cuando el tejido corporal muere debido a la falta de riego sanguíneo), y daño nervioso [1]. El uso de PA como material biomédico para el tratamiento de heridas crónicas generadas o asociadas a la diabetes, muestran un potencial de uso, lo cual es debido a que puede actuar como un agente protector de microorganismos dañinos (i.e., una barrera antiséptica para el paso de bacterias, hongos y virus), y deriven en una complicación [2].

En la literatura, se han reportado biopelículas mejoradas para su uso en EGG, empleando nanomateriales con propiedades antimicrobianas, antioxidante, anti-rozaduras, astringente y/o promotora de regeneración de tejidos. Las nanopartículas son dispersadas en la matriz polimérica, generando la alteración de sus propiedades originales. En la última década, la nanoestructuración de óxidos metálicos (M_2O_x , donde M es un metal) ha permitido mejorar de forma significativa sus propiedades fisicoquímicas. El uso de nanoestructuras M_2O_x en PA ha sido reportado recientemente, p. ej., Navaf et al. (2023) sintetizaron nanoestructuras de CuO, Fe₂O₃ y TiO₂ las cuales fueron usadas en EGG, indicando una mejora significativa de las propiedades antimicrobianas y antiinflamatorias [3].

Un óxido metálico que ha llamado la atención por sus aplicaciones en áreas relacionadas a la salud e higiene personal es el ZnO. P. ej., los cristales de ZnO han sido utilizado como ingrediente activo, desodorantes, pastas para rozaduras y productos para el cuidado de la piel. Sin embargo, una búsqueda en la literatura reveló pocos estudios de nanoestructuras de ZnO usadas para mejorar PA, p. ej., Varghese et al. (2007) reportaron el uso de partículas de ZnO sin una nanoestructuración para tratar las heridas infectadas en una ECG [4]. Es evidente que aún falta una comprensión sistemática de cómo la formación de estructuras jerárquicas contribuye a mejorar las propiedades de las PA nanocomuestas (PAN). El objetivo principal de este estudio es investigar las diferencias entre nanoestructuras de ZnO (p. ej., varillas, flores, láminas, y monocristales) y su efecto en las propiedades mecánicas (el módulo elástico) y térmicas (fases de descomposición) de PAN, contribuyendo a mejorar su comprensión.

2. CONTENIDO

2.1. Metodología:

Todos los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich®, utilizándose tal como se recibieron, sin purificación adicional: acetato de zinc dihidratado ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$, 98%), almidón

((C₆H₁₀O₅)_n, 98%), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C₁₉H₄₂BrN, 99%), etilendiamina (C₂H₈N₂, 99%), glicerol (C₃H₈O₃, 99%), hexametilentetramina (C₆H₁₂N₄, 99%) y Triton X-100 (*t*-Oct-C₆H₄-(OCH₂CH₂)_xOH, *x*= 9-10, 99%), etanol (C₂H₆O, 99%), metanol (CH₃OH). Todas las soluciones se realizaron usando agua Milli-Q.

2.1.1. Preparación de películas de almidón

Las PA se sintetizaron mediante el método de gelatinización que consiste en la absorción de agua por parte de los gránulos de almidón, provocando que se rompan y formen una pasta. Se colocaron 2.5 g de almidón en un matraz bola de 250 ml, añadiendo 50 ml de agua y manteniéndose en agitación constante, después, se le añadió 45 % p/p de almidón en glicerol. La mezcla resultante se calentó en un baño de aceite a 80 °C, manteniendo la agitación constante por 5 min, favoreciendo el desdoblamiento de las cadenas de amilosa y amilopectina, resultando en un polímero de apariencia viscosa de color blanca. Se transfirió 10 g del polímero en cajas Petri, colocando en un horno convección a 50 °C por 24 h.

2.1.2. Preparación de nanovarillas de ZnO

Las nanovarillas de ZnO se sintetizaron vía método solvotermal. Se preparó una solución C₄H₆O₄Zn·2H₂O a 1.37 mM en 4 ml de metanol, añadiendo 1.5 ml de Tritón X-100, la cual se ajustó a un pH de 14 usando KOH a 1.0 M. La solución resultante se dejó en agitación constante por 2 horas, después, se transfirió a un vaso de teflón y se dejó en un reactor de síntesis solvotermal, colocándose en un horno de convección a 200 °C por 4 h. Finalmente, se procedió a realizar los lavados con agua/etanol para eliminar los residuos de las sales precursoras. Las nanoestructuras de ZnO sintetizadas fueron flores, láminas, varillas y cristales, variando las metodologías reportadas en la literatura, por Neenu Varghese et al. (2007), Baomei Wen et al. (2007), María Gramajo et al. (2021), Sidra Sabir et al. (2014) respectivamente [5-8].

2.1.3. Preparación de las películas nanocompuestas

Las PAN se realizaron siguiendo los procedimientos previamente establecidos. Solamente, se añadió 1 % p/p en nanoestructuras de ZnO en la etapa de calentamiento en baño aceite, dispersando de forma homogénea en la matriz polimérica. Las películas nanocompuestas se etiquetaron como REF para el blanco y NP-ZnO-I a NP-ZnO-IV (nanoflores, nanolaminas, nanovarillas y nanocristales) para las distintas morfologías analizadas.

2.2. Caracterización fisicoquímica

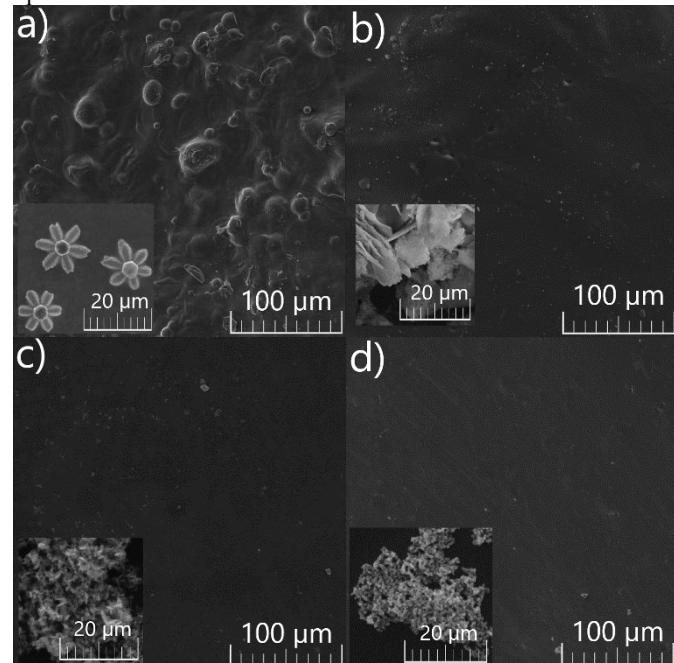
La morfología de las nanoestructuras de ZnO y la composición de las películas nanocompuestas, se determinó empleando un equipo (Tescan®, Vega 3) operado a 11 kV en modo alta resolución. Los grupos funcionales presentes en las películas nanocompuestas, se analizaron empleando un equipo (PekinElmer®, Espectrofotómetro Spectrum FT-MIR y FT-NIR 400 Series). El rango de análisis se estableció en la región del infrarrojo medio (600 a 4500 cm⁻¹). El módulo de elasticidad por tensión de las películas nanocompuestas se analizó a través

de la técnica de tensión – deformación empleando un equipo (TA Instruments®, DMA Q800). La rampa de tensión se estableció en 1 N/min hasta 18 N con una temperatura de trabajo de 25 °C constantes. Las muestras se recortaron en tiras rectangulares con dimensiones de 39 mm x 5.9 mm x 0.1 mm. Las fases de descomposición de las películas nanocompuestas, se determinaron empleando un equipo (TA Instruments, Discovery TGA). La rampa de calentamiento se estableció en 20 °C/min hasta los 600 °C. Se utilizaron muestras de 5 mg con forma cuadrada.

2.3. Resultados y discusiones

Se observó que las diferentes metodologías empleadas para la síntesis de las nanoestructuras de ZnO arrojaron diversas morfologías. Con la metodología reportada por Neenu Varghese et al. (2007), se obtuvieron mayormente nanoestructuras tipo flor de seis pétalos y otras morfologías (Imagen 1a). La metodología de Baomei Wen et al. (2007), se produjeron nanoestructuras tipo lámina con una alta homogeneidad entre las partículas obtenidas por esta vía (Imagen 1b). En cuanto a la metodología de María Gramajo et al. (2021), se lograron formar nanoestructuras de tipo varilla con una alta homogeneidad en tamaños y formas (Imagen 1c). Por último, al emplear la metodología por Sidra Sabir et al. (2014), se obtuvieron cristales amorfos de tamaños homogéneos (Imagen 1d). Por otro lado, las nanoestructuras tipo flor y tipo lámina presentaron una dimensionalidad 3D (al menos una dimensión nanométrica), mientras que las nanoestructuras tipo varilla y tipo cristal son 0D (todas sus dimensiones son nanométricas).

Imagen 1. Micrografías SEM de las PAN y su respectiva nanoestructura de ZnO a) tipo flor, b) tipo lámina, c) tipo varilla, d) tipo cristal.

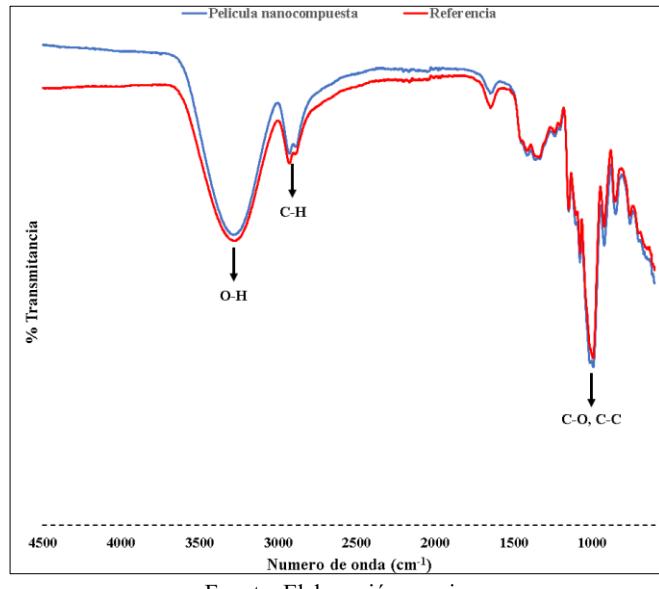


Fuente: Elaboración propia.

Al analizar las superficies de las PAN se observó que las flores (NP-ZnO-I) presentaron superficies con irregularidades mayores con respecto a las demás, mientras que el resto de las películas presentaron una superficie lisa con incrustaciones apenas visibles. Esta diferencia en la superficies, se atribuye a la variación de temperatura, produciendo la falta de desdoblamiento por completo de las cadenas de amilosa y amilopectina en la polimerización de almidón . Por otro lado, las micrografías de las PAN mostraron pequeños puntos de color blanco inmersos dentro de la matriz polimérica.

En el análisis FT-IR, se analizaron los grupos funcionales presentes en los PAN con el fin de validar la incorporación de las nanoestructuras a las matrices poliméricas con el método de síntesis empleado (Imagen 2). La banda a 3300 cm^{-1} corresponde al grupo O-H, la señal mostrada a 2924 cm^{-1} está asociada al grupo alquilo C-H, y las bandas a 1100 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} están relacionada a la flexión de los enlaces C-C y C-O, respectivamente, sin embargo, dado que los enlaces M-O no se observaron, solamente, se compararon PAN contra su referencia. El análisis de resultados de FT-IR fue coincidente con lo reportado por Santiago Estevez et al. (2020), ellos realizaron un análisis FT-IR en películas bicapa a base de almidón con nanovarillas de ZnO incorporadas, obteniendo resultados similares de FT-IR [9]. La ausencia del enlace M-O se puede atribuir a que la banda característica ZnO es visible entre los 520 y 500 cm^{-1} de acuerdo a lo reportado por Senthilkumar et al. (2017), los cuales efectuaron la caracterización fisicoquímica de nanopartículas de ZnO similares [10].

Imagen 2. Espectro FTIR de pelicula nanocompuesta y pelicula de referencia.



Fuente: Elaboración propia.

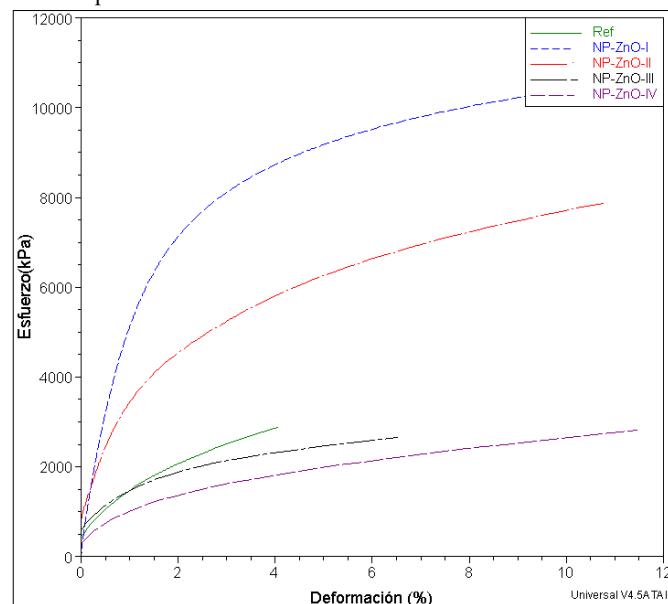
El análisis mecánico reveló los cambios en la relación esfuerzo-deformación de las PAN con respecto a la muestra de referencia (Imagen 3). Se observó que todas las muestras presentan un aumento en la deformación antes de la ruptura respecto a la

referencia. Las muestras NP-ZnO-I y NP-ZnO-II, obtuvieron un aumento significativo en el módulo elástico de poco más del triple y el doble respectivamente. Por su parte las muestras NP-ZnO-III y NP-ZnO-IV, mostraron un ligero decremento en la tensión que provoca una deformación, sin embargo, estas también aumentaron su capacidad de deformación (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de módulo de elasticidad y deformación a la ruptura de las películas nanocompuestas.

Muestra	Compuesto	E (MPa)	$\epsilon_{ruptura}\%$
Ref	No aplica	90 ± 34	8 ± 2
NP-ZnO-I	Flores	237 ± 91	10 ± 1
NP-ZnO-II	Laminas	165 ± 38	14 ± 2
NP-ZnO-III	Varillas	59 ± 13	12 ± 4
NP-ZnO-IV	Cristales	67 ± 38	11 ± 1

Imagen 3. Gráfico de tensión – deformación de las películas nanocompuestas.



Fuente: Elaboración propia.

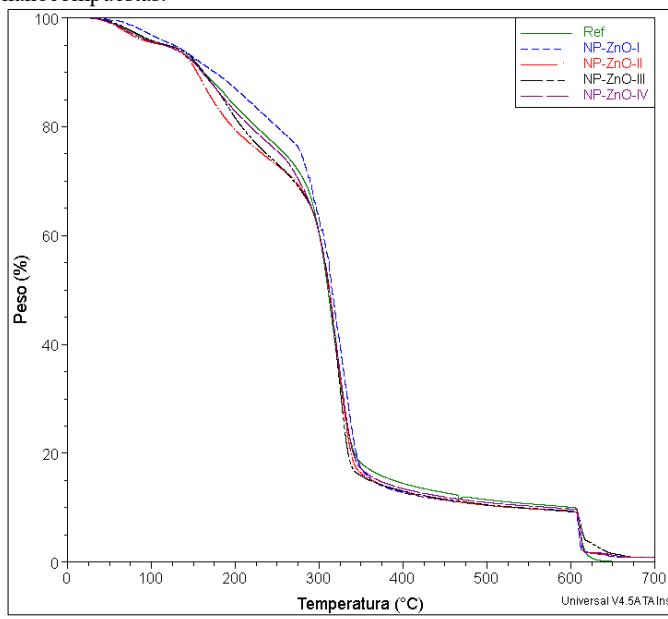
Los resultados coinciden con lo que reportó Amalia Cano et al. (2016), los cuales evaluaron las propiedades mecánicas de PA de guisante reforzada con nanopartículas de plata, obteniendo que el módulo elástico y la resistencia a la tensión aumentaron en concentraciones bajas de nanopartículas y disminuyeron conforme se aumentaba la concentración de nanopartículas [11]. De igual forma con Xiuting Hu et al. (2019) evaluaron las propiedades mecánicas de PA de maíz reforzado con nanopartículas de ZnO -quitosano, obteniendo que la resistencia a la tensión aumentó hasta 12.79 MPa con un 3 \% p/p de nanopartículas ZnO -quitosano [12].

El análisis térmico por TGA mostró un comportamiento similar en las fases de degradación de las PAN con respecto a la muestra de referencia (Imagen 3). La primera fase de degradación ocurrió desde los $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $253\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, donde empezó la degradación del polímero

y se perdió un 25 % del peso total de la muestra. La segunda fase se dio desde los 253 °C hasta los 351 °C y mostró una mayor pérdida de peso, debido a que hubo una mayor degradación del polímero y se evaporó el glicerol presente en la muestra, perdiendo aproximadamente un 59 % del peso total. La tercera fase se presentó desde los 351°C hasta los 600°C en esta fase se terminó de descomponer el polímero. Finalmente, de los 600 °C a los 700°C quedó un residuo del 1 % del peso total de la muestra, el cual corresponde al 1 % p/p de nanoestructuras de ZnO añadidas a la película.

El análisis de resultados térmicos concuerda con lo presentado por Venkata Kotharangannagari et al. (2016), los cuales evaluaron las propiedades térmicas películas de almidón/lisinas reforzadas con nanopartículas de ZnO, obteniendo rangos de temperatura similares entre fases, concordando en que el residuo después de los 600°C corresponde a las nanopartículas de ZnO [13]. Por otra parte, Valera Zaragoza et al. (2020), evaluaron las propiedades térmicas de películas nanocompuestas de plata, donde los resultados mostraron un aumento en la temperatura de descomposición del almidón conforme se aumenta la concentración de nanopartículas de plata [14].

Imagen 4. Termograma de fases de descomposición de las películas nanocompuestas.



Fuente: Elaboración propia.

Los resultados obtenidos de las pruebas fisicoquímicas sugieren que la nanoestructuración de las PA conlleva a interacciones intermoleculares, lo cual impacta directamente en sus propiedades mecánicas y térmicas. Los cambios en el módulo elástico se deben a que las nanoestructuras actúan como puntos de refuerzo. La tensión ejercida sobre el polímero se distribuye sobre las nanoestructuras, esto permite que la película aumente su porcentaje de deformación y su tensión máxima. Por otro lado, debido a que las nanoestructuras también actúan como barrera térmica y agente estabilizante, permitiendo que el flujo de calor se absorbiera en las nanoestructuras lo que ocasiona un

retardo en la desintegración de las cadenas poliméricas y aumenta la temperatura de descomposición de las PAN.

Si bien, todas las nanoestructuras actúan de manera similar, el tamaño de nanopartícula influye en la cantidad de tensión o flujo de calor máximo que es capaz de redistribuir o absorber en la PA. En cambio, la morfología impacta en la manera en que redistribuye la tensión o el flujo de calor sobre las cadenas poliméricas de la PAN. Las nanoflores y nanocristales tienen múltiples direcciones en la cual pueden redistribuir la tensión y el flujo de calor, las nanovarillas lo redistribuye de manera longitudinal, y las nanolaminas lo redistribuyen sobre el plano [15 - 16].

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se logró sintetizar y adicionar exitosamente nanoestructuras de ZnO en PA plastificadas con glicerol. La caracterización fisicoquímica de las películas nanocompuestas mostró que las nanoestructuras se integraron y dispersaron de forma homogénea dentro de la matriz polimérica. El módulo elástico de PA se vio afectado por el tipo y tamaño de nanoestructura, las nanoflores mejoraron la relación tensión/deformación comparada con las nanolaminas, nanovarillas y nanocristales, además, incrementaron su resistencia y durabilidad. Conjuntamente, se aumentó la resistencia térmica de PA, las cuales mostraron una menor degradación, manteniendo sus propiedades funcionales. Estos resultados son prometedores en el desarrollo de PAN como un material biomédico para el tratamiento de úlceras crónicas para personas con ECG, y proteger la herida de daños externos.

4. REFERENCIAS

1. Gutiérrez-Valverde, J. M., Gallegos-García, A., Guevara-Valtier, M. C., Vega-Grimaldo, M. Ángel, Santos-Flores, J. M., & Paz-Morales, M. De los angeles. (2016). Caracterización de las personas con pie diabético. Monterrey, Mexico. Revista Enfermería Herediana, 8(2), 81. doi: <https://doi.org/10.20453/renh.v8i2.2686>
2. Abotbina, W., Sapuan, S. M., Sultan, M. T. H., Alkbir, M. F. M., & Ilyas, R. A. (2021). Development and Characterization of Cornstarch-Based Bioplastics Packaging Film Using a Combination of Different Plasticizers. Polymers, 13(20), 3487. doi: <https://doi.org/10.3390/polym13203487>
3. Navaf, M., Sunoj, K. V., Aaliya, B., Akhila, P. P., Sudheesh, C., Mir, S. A., & George, J. (2023). Impact of metal and metal oxide nanoparticles on functional and antimicrobial activity of starch nanocomposite film; A review. Measurement: Food, 11(100099), 100099. doi: <https://doi.org/10.1016/j.meafoo.2023.100099>
4. Senthilkumar, N., Nandhakumar, E., Priya, P., Soni, D., Vimalan, M., & Vetha Potheher, I (2017). Synthesis of ZnO nanoparticles using leaf extract of *Tectona grandis* (L.) And their anti-bacterial, anti-arthritis, anti-oxidant and in vitro cytotoxicity activities. New Journal of Chemistry, 41(18), 10347–10356. doi: <https://doi.org/10.1039/c7nj02664a>

5. Varghese, N., Panchakarla, L. S., Hanapi, M., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. (2007). Solvothermal synthesis of nanorods of zno, N-doped zno and cdo. Materials Research Bulletin, 42(12), 2117–2124. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.01.017>
6. Wen, B., Huang, Y., & Boland, J. J. (2007). Controllable Growth of zno Nanostructures by a Simple Solvothermal Process. The Journal of Physical Chemistry C, 112(1), 106–111. Doi: <https://doi.org/10.1021/jp076789i>
7. Gramajo, M. L. (2021). Parámetros que afectan el crecimiento de nanoestructuras de ZnO por síntesis hidrotermal [UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN]. https://www.facet.unt.edu.ar/licfisica/wpcontent/uploads/sites/57/2022/02/Tesis_Gramajo.ML_nanoznohidrotermal.pdf
8. Sabir, Sidra, Arshad, Muhammad, Chaudhari, Sunbal Khalil, Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications, The Scientific World Journal, 2014, 925494, 8 pages, 2014. doi: <https://doi.org/10.1155/2014/925494>
9. S. Estevez-Areco, L. Guz, R. Candal, S. Goyanes, Active bilayer films based on cassava starch incorporating zno nanorods and PVA electrospun mats containing rosemary extract, Food Hydrocolloids 108 (2020) 106054, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106054>
10. Senthilkumar, N., Nandhakumar, E., Priya, P., Soni, D., Vimalan, M., & Vetha Potheher, I. (2017). Synthesis of ZnO nanoparticles using leaf extract of *Tectona grandis* (L.) and their anti-bacterial, anti-arthritis, anti-oxidant and in vitro cytotoxicity activities. New Journal of Chemistry, 41(18), 10347–10356. doi: <https://doi.org/10.1039/c7nj02664a>
11. Cano, M. Cháfer, A. Chiralt, C. González-Martínez, Development and characterization of active films based on starch-PVA, containing silver nanoparticles, Food Packaging and Shelf Life 10 (2016) 16–24 doi: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.07.002>.
12. X. Hu, X. Jia, C. Zhi, Z. Jin, M. Miao, Improving the properties of starch-based an-timicrobial composite films using ZnO-chitosan nanoparticles, Carbohydr. Polym. 210 (2019) 204–209, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.043>
13. V.K. Kotharangannagari, K. Krishnan, Biodegradable hybrid nanocomposites of starch/lysine and zno nanoparticles with shape memory properties, Mater. Des. 109 (2016) 590–595, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.046>.
14. Valera-Zaragoza, M., Huerta-Heredia, A. A., Peña-Rico, M. A., Juarez-Arellano, E. A., Navarro-Mtz, A. K., Ramírez-Vargas, E., & Sánchez-Valdes, S. (2020). Morphological, structural and cytotoxic behavior of starch/silver nanocomposites with synthesized silver nanoparticles using Stevia rebaudiana extracts. Polymer Bulletin, 78(3), 1683–1701. doi: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03184-6>
15. Newell, J. (2010). Ciencia de materiales-aplicaciones en ingeniería. Alfaomega Grupo Editor.
16. Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). Ciencia e ingeniería de materiales. México, DF: CENGAGE learning.