

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**POSGRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
MATERIALES**



**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOMATERIALES POLIMÉRICOS A BASE DE
QUITOSANO Y NYLON EMPLEANDO
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO**

TESIS

POR:

Q. JOSÉ JUAN CEDILLO PORTILLO

Presentada como Requisito para Obtener el Grado de
Maestro en Ciencia y Tecnología de Materiales

Saltillo, Coahuila

Julio 2019



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
COAHUILA**

**FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS**



**POSGRADO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA DE MATERIALES**



**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOMATERIALES POLIMÉRICOS A BASE DE
QUITOSANO Y NYLON EMPLEANDO
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO**

TESIS

POR:

Q. José Juan Cedillo Portillo

Ha sido Aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

Maestro en Ciencia y Tecnología de Materiales

Dirigido por:

Dra. Aidé Sáenz Galindo
Directora

Dra. Adali O. Castañeda Facio
Co-Directora

Dra. Sandra C. Esparza González
Asesora

Dra. Lluvia Izzel López López
Asesora

Saltillo, Coahuila

Julio 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
POSGRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
MATERIALES



DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES
POLIMÉRICOS A BASE DE QUITOSANO Y NYLON EMPLEANDO
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

TESIS

POR:

Q. José Juan Cedillo Portillo

Ha sido Aceptada por el jurado examinador como Requisito Parcial para Obtener
el Grado de:

Maestro en Ciencia y Tecnología de Materiales


En Virtud de haber cumplido con el reglamento de tesis vigente:



Dra. Elia Martha Múzquiz Ramos
Presidente



Dra. Lorena Farías Cepeda
Secretario



Dra. Sonia Yesenia Silva Belmares
Vocal

Saltillo, Coahuila

Julio 2019

Declaración

Declaro que la información contenida en la presente Tesis, así como la Parte Experimental y Resultados que surgieron del presente trabajo de investigación, forma parte de las actividades de investigación desarrolladas por un servidor durante el periodo que realicé los estudios de maestría en el Posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila.

José Juan
Cedillo Portillo

Q. José Juan Cedillo Portillo

Dedicatoria

A Dios quien siempre me ha guiado para salir adelante cada día de mi vida.

A mis Padres quienes sin escatimar esfuerzos siempre me han apoyado en cada decisión que he tomado, además, de inculcarme la importancia de la educación y el libre pensamiento.

A Alejandro por siempre motivarme y apoyarme a continuar superándome en todos los ámbitos de mi vida.

A Carlos Daniel quien espero que vea la educación y el esfuerzo como la llave del éxito.

A Miguel Ángel quien siempre ha sido un pilar muy importante en mi para continuar cada día esforzándome más.

A Luis Manuel por enseñarme el valor de la responsabilidad.

A mis sobrinas y sobrinos para quienes deseo un mundo libre de ignorancia.

A mi gran amiga Lorena Nava quien siempre me ha motivado a seguir adelante y a luchar por lograr mis sueños.

Agradecimientos

A Dios por enseñarme el camino y sobre todo por dejarme terminar esta etapa de mi formación académica.

A la Dra. Aidé Sáenz Galindo por el tiempo brindado y sobre todo a la dedicación que le pone a su trabajo, además, de motivarnos a seguir adelante.

A la Dra. Sandra Cecilia Esparza González y a la Dra. Adali Oliva Castañeda Facio por el tiempo invertido en esta investigación, así como el compartir sus conocimientos en este grupo de trabajo.

Al comité de evaluación por sus consejos y observaciones para este trabajo de investigación la Dra. Elia Martha Múzquiz Ramos, Dra. Lorena Farías Cepeda y Dra. Sonia Yesenia Silva Belmares.

Al Ph.D. José Fernando Solanilla Duque por la ayuda brindada en la estancia académica, así como, al grupo de trabajo CYTBIA.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico.

Nada de este trabajo podría haberse concretado sin el valioso apoyo de:

Lic. Dora Irma Contreras Alvarado por la asistencia brindada en todos los procedimientos administrativos.

Dra. Claudia Magdalena López Badillo por la asistencia en la Difracción de Rayos X.

M.C. José Guadalupe Fuentes Avilés por la asistencia en la Espectroscopia Infrarroja.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada por la asistencia en los Análisis Térmicos.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN US por la asistencia en las Micrografías.

A la Coordinación del Posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales, así como, a la Facultad de Ciencias Químicas UAdeC.

Extiendo mis agradecimientos a mis entrañables amigos Karen García, Zirahuén Rodríguez, Katya Castillo, Erika Camarillo, Alicia del Bosque, Karla González y a todos aquellos con quienes tuve la fortuna de coincidir.

"Podrán los jóvenes cansarse y fatigarse, podrán tambalearse los muchachos, pero los que esperan al Señor renuevan sus fuerzas, remontan el vuelo como águilas, corren sin fatigarse y caminan sin cansarse."

[Isaías, 40:30-31](#)

Tabla de contenido

Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	vii
Listado de abreviaciones.....	viii
1. Resumen.....	9
2. Abstract	11
3. Introducción.....	13
4. Antecedentes.....	15
4.1 Nanoestructuras a base de carbono	15
4.1.2 Grafeno	15
4.1.3 Aplicaciones del grafeno.....	15
4.2 Nanotubos de Carbono	17
4.2.1 Clasificación de NTC.....	18
4.2.3 Aplicaciones de nanotubos de carbono.....	18
4.2.4 Modificación Superficial	19
4.3 Metodologías verdes: fuentes alternativas	21
4.4 Polímeros	24
4.4.1 Polímeros naturales. Quitosano	24
4.4.2 Aplicaciones quitosano	26
4.5 Entrecruzamiento.....	26
4.6 Procesamiento de quitosano	28
4.6.1 Casting.....	28
4.7 Aplicaciones del nanocompuesto de quitosano con NTCPM	29
4.8 Polímeros sintéticos. Nylon	30
4.8.1 Obtención del Nylon	31
4.8.2 Aplicaciones del nylon.....	31
5. Justificación	33
6. Hipótesis.....	33
7. Objetivo.....	34
8. Objetivos específicos	34
9. Desarrollo Experimental	35

10. Metodología	36
10.1 Modificación superficial de NTCPM con anilina asistido con energía ultrasónica	36
10.2 Caracterización	36
10.2.1 Pruebas de dispersión en diferentes disolventes a temperatura ambiente	36
10.3 Pruebas de distribución de tamaño de partícula	36
10.4 Espectroscopia infrarroja FTIR (KBr) (ATR)	37
10.5 Difracción de Rayos X	37
10.6 Microscopía electrónica de Barrido	37
10.7 Preparación del nanocompuesto de quitosano	37
10.8 Preparación del nanocompuesto de poliamida	38
10.9 Caracterización de los nanocompuestos	38
10.10 Determinación de color	38
10.11 Determinación de Actividad de Agua (Aw)	39
10.12 Pruebas de permeabilidad al vapor de agua	39
10.13 Pruebas de Biodegradación	40
10.14 Análisis térmicos	40
10.15 Estudios <i>In Vitro</i>	40
10.15.1 Ensayo de viabilidad celular por MTT en microplaca	40
10.15.2 Ensayo de liberación de Lactato deshidrogenasa	41
10.16 Determinación de actividad antimicrobiana de nanomateriales	42
11. Técnicas de Caracterización	43
12. Presentación y discusión de resultados	45
12.1 Modificación superficial de NTCPM	45
12.1.2 Pruebas de dispersión a temperatura ambiente	45
12.2 Pruebas de dispersión de luz para los NTCPM	48
12.3 Espectroscopia infrarroja FTIR (KBr), (ATR)	48
12.4 Difracción de Rayos X	52
12.5 Resultados de la caracterización de los nanocompuestos de quitosano	55
12.7 Difracción de Rayos X	62
12.8 Determinación del color de los nanocompuestos	65
12.9 Pruebas de actividad de agua	69
12.10 Pruebas de permeabilidad al vapor de agua	71

12.11 Pruebas de biodegradación	72
12.12 Análisis térmicos.....	74
12.13 Cultivo Celular.....	78
12.14 Pruebas antimicrobianas	80
12.15 Resultados de la caracterización de los nanocompuestos a base de Nylon con NTCPM	85
12.16 Espectroscopia infrarroja FTIR (KBr) de los nanocompuestos a base de Nylon con NTCPM.....	85
12.17 Difracción de rayos X de los nanocompuestos a base de Nylon con NTCPM	87
13. Conclusiones.....	88
14. Perspectivas	91
15. Referencias Bibliográficas	92
16. APÉNDICE	101

Índice de Figuras

Figura 1. A) Fullerenos, B) Nanotubos de carbono C) Lamina de grafeno (Geim et al., en 2007).....	17
Figura 2. A) Nanotubos de carbono de pared sencilla B) Nanotubo de carbono pared múltiple (Reilly, 2007).....	19
Figura 3. Modificación de los NTCPs: A) Modificación a través de defectos, B) Modificación covalente en las paredes, C) Modificación no covalente con surfactantes D) Modificación no covalente con polímeros, E) Modificación (por ejemplo, C60) (Salgueirino et al., en 2010).	21
Figura 4. Estructura química del quitosano.	24
Figura 5. Procesamiento por casting.	28
Figura 6. Estructura química del Nylon 6.....	31
Figura 7. Reacción general de obtención del Nylon 6,6.....	31
Figura 8. Representación del método de copa húmeda.	39
Figura 9. Pruebas de dispersión NTCPM modificados con anilina a) acetona y b) hexano.	47
Figura 10. Gráficos de la distribución de tamaño de partícula de a) NTCPM prístinos sin modificar b) NTCPM-Anilina.....	48
Figura 11. Espectro de FTIR (KBr) para los NTCPM sin modificar.....	49
Figura 12. Espectro de FTIR (KBr) para el grafeno oxidado.....	50
Figura 13. Espectro de FTIR (ATR) para la anilina.	51
Figura 14. Espectros de FTIR (KBr) para los NTCPM modificados con anilina en diferentes tiempos de irradiación ultrasónica 15, 30 y 60 min.	52
Figura 15. Difractogramas de DRX para los NTCPM modificados con anilina en diferentes tiempos de irradiación ultrasónica.....	53
Figura 16. Microscopía por SEM de los NTCPM sin modificar y modificados.....	54
Figura 17. Espectros de FTIR (ATR) para los nanomateriales obtenidos a base de quitosano y quitosano con NTCPM a 0.05, 0.10, 0.5, 1, 1.5, 2.5, 5 y 10%.	57
Figura 18. Espectros de FTIR (ATR) para los nanomateriales obtenidos de quitosano entrecruzados con ácido cítrico (A) y glicerina (G) en concentraciones de 2, 4, 6% para cada uno de los agentes.	59
Figura 19. Estructuras químicas de a) ácido cítrico y b) glicerina.....	60

Figura 20. Esquema hipotético del entrecruzamiento del quitosano con el agente de entrecruzamiento.....	60
Figura 21. Espectros de FTIR (ATR) para los nanomateriales obtenidos de quitosano con grafeno.....	61
Figura 22. Espectros de FTIR (ATR) para los nanomateriales obtenidos de quitosano con NTCPM- modificados al 0.5, 1, 1.5% y entrecruzados con 2, 4, 6% de ácido cítrico.....	62
Figura 23. Difractogramas de los nanocompuestos a diferentes concentraciones.	64
Figura 24. Actividad de agua para los nanocompuestos de quitosano y quitosano con NTCPM-sin modificar al (1.5%) y entrecruzados con ácido cítrico al (6%).	70
Figura 25. Gráfico de permeabilidad al vapor de agua para los nanocompuestos de quitosano con NTCPM- sin modifica, NTCPM-modificados, grafeno y entrecruzados con ácido cítrico (AC) y glicerina (Gli).....	72
Figura 26. Gráfico de biodegradación para las películas de quitosano con NTCPM-sin modificar y NTCPM-modificados (ANY) al 0.5, 1 y 1.5% respectivamente y quitosano entrecruzado con ácido cítrico al 6%.	73
Figura 27. Gráfico de biodegradación para las películas de quitosano con NTCPM-sin modificar a 0.5, 1 y 1.5% y entrecruzados con ácido cítrico al 6% y con glicerina al 6%. .	74
Figura 28. Termograma para las películas compuestas de quitosano con NTCPM-sin modificar al 0.5, 1, y 1.5%.	75
Figura 29. Termograma para las películas compuestas de quitosano con grafeno a concentraciones de 1 y 1.5%.	75
Figura 30. Termogramas para las películas compuestas de quitosano entrecruzadas con ácido cítrico y glicerina a concentraciones de 2, 4, y 6% respectivamente.	76
Figura 31. Termogramas para las películas compuestas la A) corresponde a películas de quitosano entrecruzadas con ácido cítrico (6%) y nanotubos de NTCPM-sin modificar a 0.5, 1 y 1.5% y la B) quitosano entrecruzado con glicerina (6%) y NTCPM-sin modificar 0.5, 1 y 1.5%.	77
Figura 32. Termogramas para las películas compuestas la A) corresponde a películas de quitosano entrecruzadas con ácido cítrico (6%) y nanotubos de NTCPM-modificados a 0.5, 1 y 1.5% y la B) quitosano entrecruzado con glicerina (6%) y NTCPM-modificados 0.5, 1 y 1.5%.	78
Figura 33. Gráfico de la prueba de viabilidad celular MTT para la línea celular de fibroblastos murinos (3T3) para cada nanocompuesto de quitosano con NTCPM modificados, sin modificar y grafeno.	79

Figura 34. Gráfico de citotoxicidad celular LDH para la línea celular de fibroblastos murinos (3T3) para cada nanocompuesto entrecruzados y sin entrecruzar de quitosano con NTCPM modificados y sin modificar.	80
Figura 35. Fotografías de pruebas antimicrobianas de nanocompuestos de quitosano con NTCPM en diferentes concentraciones contra <i>C. albicans</i>	81
Figura 36. Fotografías de antimicrobianas de nanocompuestos de quitosano con NTCPM en diferentes concentraciones contra <i>E. coli</i>	82
Figura 37. Fotografías de pruebas antimicrobianas de nanocompuestos de quitosano con NTCPM en diferentes concentraciones contra <i>S. aureus</i>	83
Figura 38. Fotografías de pruebas antimicrobianas de nanocompuestos de quitosano con NTCPM-modificados al 0.5, 1 y 1.5% entrecruzados con ácido cítrico contra y glicerina <i>C. albicans</i>	84
Figura 39. Espectros de FTIR (ATR) para los nanocompuestos obtenidos de Nylon con NTCPM-sin modificar 1.5% y NTCPM- modificados 1.5%.	86
Figura 40. Difractogramas de DRX para los nanocompuestos de Nylon con NTCPM-sin modificas 1.5% y con NTCPM-modificados 1.5%.	87

Índice de Tablas

Tabla 1. Resultados de las pruebas cualitativas de dispersiones a temperatura ambiente en diferentes disolventes polares y no polares de NTCPM prístinos sin modificar.	46
Tabla 2. Resultados de las pruebas de dispersión a temperatura ambiente en diferentes disolventes polares y no polares de NTCPM- Anilina	47
Tabla 3. Variables de los nanocompuestos de quitosano	55
Tabla 4. Índice de blancura para nanocompuestos de quitosano con NTCPM.....	66
Tabla 5. Índice de blancura para nanocompuestos de quitosano con entrecruzados a diferentes concentraciones.	67
Tabla 6. Índice de blancura para nanocompuestos de quitosano con NTCPM.....	68
Tabla 7. Índice de blancura para nanocompuestos de quitosano con grafeno.	69
Tabla 8. Formulación de los nanocompuestos de Nylon y NTCPM.....	85

Listado de abreviaciones

A549	Línea celular de cáncer de pulmón humano
AC	Ácido cítrico
ANI	Anilina
ATR	Reflexión total atenuada
CPT	Camptotecina
DMSO	Dimetilsulfóxido
DOX	Doxorrubicina
DRX	Difracción de rayos X
ELISA	Enzyme-Linked Immunosorbent Assay
FTIR	Microscopía infrarroja por transformadas de Fourier
GLI	Glicerina
HPLC	High performance liquid chromatography
KBr	Bromuro de potasio
LDH	Lacto deshidrogenasa
MDCK	Línea celular del riñón canino Madin-Darby
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
MTT	Bromuro de 3-(4,5 dimetil-2- tiazolil)-2,5 difeniltetrazólico
NTC	Nanotubos de carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de pared múltiple
NTCPS	Nanotubos de carbono de pared sencilla
PBS	Phosphate buffered saline
PEG	Polietilenglicol
pH	Potencial de hidrógeno
PNIPAM	Poli, N-isopropil acrilamida
PVC	Poli (cloruro de vinilo)
S110	Agar para estafilococos No.110
VERO	Línea celular de riñón de mono verde africano
VSA	Vapor sorption analyzer
WI	Índice de blancura
3T3	Línea celular fibroblastos murinos

1. Resumen

En la presente investigación se estudió la obtención de diferentes nanocompuestos a base de quitosano y Nylon con nanotubos de carbono de pared múltiples (NTCPM), modificados superficialmente con anilina, empleando dos agentes de entrecruzamiento: glicerina y ácido cítrico. Se inició con la etapa de modificación superficial de los NTCPM con anilina asistido por ultrasonido, una vez que se obtuvieron los NTCPM modificados se caracterizaron, mediante pruebas de dispersión a temperatura ambiente, logrando dispersiones estables en disolventes polares, lo que es indicativo de la obtención de NTCPM hidrofílicos, seguido de la caracterización mediante espectroscopia FTIR, se observó la presencia de los anilina, encontrando bandas de estiramientos de aminas secundarias N-H 3350 cm^{-1} y la señal de 1400 cm^{-1} correspondiente a estiramientos débiles del enlace C-N, en difracción de rayos X (DRX) se presentaron los picos característicos en $2\theta = 26, 43$ y 44° , para los NTCPM correspondientes al patrón de difracción, destacando que no se ve modificada la estructura química de los NTCPM, mediante microscopía (MEB), se logró obtener imágenes de NTCPM presentando un recubrimiento. La segunda etapa, consistió en la integración de las nanoestructuras modificadas al quitosano y Nylon teniendo como variantes los tiempos sonicación, la concentración de los NTCPM y los agentes de entrecruzamiento con sus correspondientes variables, respecto a los resultados obtenidos, se inició con la prueba de color, encontrando que esta caracterización física está ligada directamente con la concentración de las nanoestructuras y el agente de entrecruzamiento, en las pruebas de permeabilidad de vapor de agua se obtuvo que los nanocompuestos a base de quitosano entrecruzadas con ácido cítrico y con NTCPM-modificados dieron una menor permeabilidad, así mismo mediante la prueba de actividad de agua se obtuvo que este tipo de nanocompuestos corresponden a isotermas de tipo I, lo cual indica que adsorben agua en la monocapa y están ligados por fisisorción, mediante interacciones de Van der Waals. Respecto a las pruebas de biodegradación se obtuvo que los agentes de entrecruzamiento tanto la glicerina como el ácido cítrico son de suma importancia debido a que favorece la biodegradación en compostaje. Mediante las pruebas de MTT y comparado con la prueba de LDH, se corroboró que los nanocompuestos entran dentro de la norma (ISO 10993-5:2009) para los límites permisibles de citotoxicidad encontrando que la mayoría de los ensayos cuenta con menos del 30% de citotoxicidad.

El efecto antimicrobiano del nanocompuesto sobre *E. coli*, *C. albicans* y *S. aureus*, se evaluó por el método Kirby-Bauer. Los resultados mostraron que los nanocompuestos tienen actividad antifúngica, ya que se observó la formación de una zona de inhibición en la caja de Petri inoculada con *C. albicans*, mediante la técnica de difusión en agar. Por último se realizó la caracterización a los nanocompuestos a base de Nylon con nanoestructuras modificadas y sin modificar, mediante espectroscopia FTIR, se observó la presencia de anilina, encontrando bandas de estiramientos de aminas secundarias N-H en 3350 cm^{-1} y la señal de 1400 cm^{-1} correspondiente a estiramientos débiles del enlace C-N, en DRX se presentaron los picos característicos en $2\theta = 20, 23, 38$ y 41° , para Nylon correspondientes al patrón de difracción, destacando que no se observa un cambio en la estructura química del Nylon.

2. Abstract

In the present investigation we studied the obtaining of different nanocomposites based on chitosan and Nylon with multiple wall carbon nanotubes (MWCNT), superficially modified with aniline using two crosslinking agents: glycerin and citric acid. It began with the stage of superficial modification of the MWCNT with aniline assisted by ultrasound, once the modified MWCNT were obtained, they were characterized, by means of dispersion tests at room temperature, achieving stable dispersions in polar solvents, which is indicative of obtaining of hydrophilic MWCNT, followed by the characterization by FTIR spectroscopy, the presence of the amino groups was observed, finding secondary amine stretching bands $\text{NH } 3350 \text{ cm}^{-1}$ and the 1400 cm^{-1} signal corresponding to weak stretches of the CN bond, in X-ray diffraction (XRD) presented the characteristic peaks at $2\theta = 26, 43$ and 44° , for the NTCPM corresponding to the diffraction pattern, highlighting that the chemical structure of the MWCNT is not modified, using (SEM) microscopy, it was achieved Obtain MWCNT images by presenting a coating. The second stage, consisted of the integration of the nanostructures modified to chitosan and Nylon having as variants the sonication times, the concentration of the MWCNT and the cross-linking agents with their corresponding variables, with respect to the results obtained, began with the test of color, finding that this physical characterization is directly linked to the concentration of the nanostructures and the crosslinking agent, in the water vapor permeability tests it was obtained that the chitosan-based nanocomposites cross-linked with citric acid and with NTCPM-modified gave a lower permeability, likewise by means of the water activity test, it was obtained that this type of nanocomposites correspond to type I isotherms, which indicates that they absorb water in the monolayer and are linked by fisisorción, through Van der Waals interactions. Regarding biodegradation tests, it was obtained that the crosslinking agents, both glycerin and citric acid, are of the utmost importance because it favors biodegradation in composting. Through the MTT tests and compared with the LDH test, it was corroborated that the nanocomposites fall within the standard (ISO 10993-5: 2009) for the permissible limits of cytotoxicity, finding that most of the tests have less than 30% Cytotoxicity. The antimicrobial effect of the nanocomposite on *E. coli*, *C. albicans* and *S. aureus*, was evaluated by the Kirby-Bauer method. The results showed that the nanocomposites have antifungal activity, since the formation of an inhibition zone in the Petri dish inoculated with *C. albicans* was observed,

using the agar diffusion technique. Finally, the characterization of the Nylon-based nanocomposites with modified and unmodified nanostructures was performed, using FTIR spectroscopy, the presence of the amine groups was observed, finding stretching bands of secondary amines NH 3350 cm^{-1} and the signal of 1400 cm^{-1} corresponding to weak stretches of the CN bond, in XRD the characteristic peaks were presented at $2\theta = 20, 23, 38$ and 41° , for Nylon corresponding to the diffraction pattern, noting that a change in the chemical structure of Nylon.