

SÍNTESIS DE POLÍMEROS HÍBRIDOS BIODEGRADABLES A PARTIR DE FIBRAS DE NYLON Y MOLÉCULAS DE QUERATINA Y COLÁGENO.

Vela Huitrón M.J.⁽¹⁾; Ramírez Fuentes R.⁽²⁾; Martínez Hernández A.L.^(1,3); Martínez Sánchez K.I.⁽⁴⁾;

⁽¹⁾Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico de Querétaro.

⁽²⁾Universidad Autónoma de Guanajuato.

⁽³⁾Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM.

⁽⁴⁾Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes.

RESUMEN:

Las combinaciones de moléculas naturales con polímeros sintéticos son una alternativa que ha sido planteada en trabajos anteriores, en los que se han combinado las propiedades de los polímeros con las de las biomoléculas. En este trabajo, moléculas naturales de Queratina, obtenidas de pluma de pollo, son injertadas sobre fibras de Nylon 6-8 por un método novedoso. Las fibras de Nylon son tratadas con radiación ultravioleta (UV) para la generación de sitios activos a los que se unen las moléculas de queratina lo que se ha observado por medio de ensayos de tensión antes y después de un proceso de degradación, obteniendo resultados prometedores.

INTRODUCCIÓN:

Los polímeros naturales han llamado la atención debido a su habilidad para adaptarse a diferentes condiciones con cambios a nivel molecular. El estudio y uso de estas estructuras es importante para desarrollar nuevos materiales con diversas propiedades, tales como resistencia mecánica, biocompatibilidad y un tiempo de degradación del material que no permita la acumulación de desechos por cientos de años. Por otro lado existe actualmente un gran interés en la biodegradación de polímeros sintéticos, los cuales presentan un sinnúmero de aplicaciones pero sus tiempos de degradación son muy prolongados ya que debido al gran tamaño de sus moléculas los microorganismos responsables de la degradación de muchos desechos sólidos no son capaces de atacar a los plásticos.

El nylon es uno de los polímeros sintéticos más comunes, es usado como fibra, estructuralmente se considera una poliamida con grupos terminales amino y carboxilo los cuales son polares, lo que les permite a las cadenas unirse entre si mediante puentes de hidrógeno; por esta razón es común verlo utilizado en mezclas de polímeros. Existen varios tipos de Nylon dependiendo de la cantidad de CH₂ que existan en la cadena principal (Jo,E. et al 2005).

La Queratina es una proteína resistente, insoluble, no es reactiva químicamente, y es adecuada para estar expuesta a condiciones ambientales severas; además de que sus fibras son flexibles y después de repetidas deformaciones se recuperan presentando solo pequeños cambios en sus propiedades. Lo que la distingue de otras proteínas es la cisteína un aminoácido que contiene azufre, lo que provoca que las cadenas de Queratina se encuentren unidas por enlaces bisulfuro proporcionándoles gran estabilidad física y química. Esta proteína puede presentarse principalmente de dos maneras: enrollada de forma helicoidal (alfa-queratina); mediante la aplicación de agentes reductores los puentes bisulfuros se rompen generando Beta-queratina (queratina blanda) (Mark H. et al 1988).

En este trabajo se presenta el injerto de polímeros naturales, colágeno y queratina en polímeros sintéticos utilizando un método de modificación de polímeros, en el que moléculas generadas biológicamente son unidas a una cadena polimérica con el objetivo de formar nuevos polímero

con menores tiempos de degradación. El injerto se lleva a cabo mediante el desarrollo de una técnica novedosa en la que el polímero sintético es tratado con radiación UV, generando modificaciones en la estructura química del material. (Fernández MJ. Et al, 1990.).

La caracterización de estos polímeros híbridos sintético-natural fue realizada, mediante espectroscopia Infrarroja y Raman para comprobar las interacciones y presencia de los polímeros naturales injertados. Por otro lado a las muestras se les realizó análisis térmico diferencial y termogravimétrico así como la caracterización mecánica a polímeros con diferentes condiciones de injerto. Como resultado se obtienen materiales con mejores tiempos de degradación pero con propiedades relevantes que pueden permitir su uso de estos polímeros híbridos en diferentes aplicaciones, abriendo de este modo posibilidades en el campo de nuevos materiales ecológicos.

METODOLOGÍA:

Entre los métodos de modificación de polímeros el injerto es uno de los más prometedores. En la reacción por injerto los monómeros son unidos de manera covalente en una cadena polimérica mediante una variedad de grupos funcionales existentes en el polímero.

Para obtener la solución de las moléculas de queratina que fueron injertadas, las biofibras obtenidas a partir de la pluma de pollo, fueron disueltas en una mezcla de urea al 98%, sal disódica de ácido etilendinitrilo-tetracético al 90%, 2-Mercaptoetanol al 98% e hidroximetil aminometano al 97% disueltos en 75 ml de agua destilada para cada gramo de biofibras, con agitación controlada y a temperatura ambiente. (Todos los reactivos utilizados proceden de la marca Sigma-Aldrich).

La fibra de nylon recibe un pre tratamiento de activación por radiación ultravioleta (UV) generando radicales libres mediante la apertura de enlaces debido a que la energía UV tiene un alcance energético que logra este efecto sin la adición de reactivos ni agentes contaminantes. Las fibras son irradiadas durante 48 horas para posteriormente ser injertadas.

Se injerta queratina disuelta en solución sobre las fibras de nylon por medio de una reacción de óxido reducción con permanganato de potasio y ácido sulfúrico. En este proceso químico el permanganato reacciona con el agente reductor para proporcionar iones altamente reactivos (Mn III) que a su vez reaccionan para generar radicales libres en la queratina. Estos radicales pueden ser -NH, -COOH, -CH y -OH que podrán dejar los sitios activos para el injerto con el nylon.

Con la intención de observar la importancia de las variables como la concentración de permanganato y la temperatura se realizó la siguiente serie experimental.

Q/A	Temperatura 50°C			Temperatura 75°C			Temperatura 100°C		
	KMnO ₄	KMnO ₄	KMnO ₄	KMnO ₄	KMnO ₄	KMnO ₄	KMnO ₄	KMnO ₄	KMnO ₄
	0%	.006M	.012M	0%	.006M	.012M	0%	.006M	.012M
50/50	Exp 1	Exp 7	Exp 13	Exp 4	Exp 10	Exp 16	Exp 19	Exp 22	Exp 25
40/60	Exp 2	Exp 8	Exp 14	Exp 5	Exp 11	Exp 17	Exp 20	Exp 23	Exp 26
60/40	Exp 3	Exp 9	Exp 15	Exp 6	Exp 12	Exp 18	Exp 21	Exp 24	Exp 27

Tabla 1.- Descripción de las Condiciones Empleadas en la Serie Experimental

La reacción de injerto se lleva a cabo en un matraz de vidrio donde se mezclan 15 fibras de nylon de aproximadamente 15 cm cada una equivalentes a 0.15 gr, 10 ml de biopolímero en solución acuosa con agua desionizada con porcentajes en volumen que varían de 50/50, 40/60, y 60/40 con

permanganato de potasio en proporciones de 0.0095 y 0.190 gr y 0.08 ml de ácido sulfúrico. El sistema se mantuvo a reflujo y agitación constante variando la temperatura tal como se describe en la serie experimental.

Para la observación de los resultados se utilizó el ensayo de tensión, para detectar cambios en las propiedades físicas de las fibras injertadas causados por la modificación de su estructura. Los resultados se presentan en una curva de esfuerzo deformación y la tabla 2.

El equipo utilizado para esta prueba fue una Máquina Universal Adamel Lhomagy DY.22 a una velocidad de 10 milímetros por minuto. Tomando el promedio de cinco muestras por cada experimento para las fibras antes y después del proceso de degradación.

El proceso de degradación se realizó en una autoclave Hirayama modelo HA-40MN con capacidad de 0.0234 m³. Las muestras se expusieron a una temperatura de 120°C, una presión de 1.1 Kg/m² y condiciones de humedad al 100% por 5 días, para simular un proceso de degradación con lo que debería observarse una disminución considerable de las propiedades mecánicas de las fibras injertadas sometidas a dicho proceso debido a la incorporación de las biomoléculas al nylon.

RESULTADOS:

A partir de los ensayos realizados a las fibras se obtuvieron los siguientes resultados: en primer lugar se compararon los esfuerzos máximos para el nylon irradiado y sin irradiar antes del proceso de injerto y posteriormente se seleccionaron los experimentos en los que se determinó que había un mayor injerto de queratina, cuyas fibras se seleccionaron para ensayarlas antes y después de la degradación.

Tipo de Fibra	σ Máximo (MPa) Sin Degradar	σ Máximo (MPa) Degradadas
Nylon sin Irradiar	799.19	795.807
Nylon Irradiado	762.605	660.490

Tabla 2 .- Comparación de los Esfuerzos Máximos Promedio del Nylon y el Nylon Irradiado Antes y Después del Proceso de Degradación.

Tipo de Fibra	σ Máximo (MPa) Sin Degradar	σ Máximo (MPa) Degradadas
Exp 3	714.451	704.286
Exp 8	716.563	697.360
Exp 9	693.150	617.817
Exp 10	731.611	663.484
Exp 19	710.162	685.757
Exp 20	725.323	628.486
Exp 23	654.127	669.474
Exp 26	729.477	688.751

Tabla 3.- Comparación de los Esfuerzos Máximos Promedio Antes y Después del Proceso de Degradación para los Experimentos Seleccionados.

Los cambios observados en los esfuerzos máximos para las fibras injertadas reflejan una influencia significativa de las biomoléculas en la cadena del nylon. Se puede deducir que la queratina produce un efecto que hace que la fibra injertada sea sensible a las condiciones a las que fue sometida en la autoclave disminuyendo su tiempo de degradación.

CONCLUSIONES:

El injerto de fibras naturales a los polímeros sintéticos para disminuir su tiempo de degradación es una alternativa que factible como ha podido comprobarse mediante los resultados obtenidos por pruebas mecánicas. La ruta que se ha seguido en éste trabajo permite realizar éste injerto por un método sencillo y económico lo que sugiere continuar con el análisis del mismo.

REFERENCIAS:

Fernández M.J. Casinos I., Guzman G.M, 1990, Effect of the way of addition of the reactants in the graft copolymerization.
Journal of Polymer Science . Vol 28, pp 2275-2292.

Jo E., Hage, E., Carvalho A, 2005, Morphological , mechanical and thermal properties of nylon 6/ABS blends.
Journal of Materials Science. Vol 40 No. 16 pp 4239-4246.

Mark Herman, Bilkales Norbert, et al 1988, Biopolymers, encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol 2 pp 286-287.