

Materiales híbridos de grenetina reforzada con grafenos decorados con Au, Ag y Cu, obtenidos por aspersión



Colaboración

Lexli Ortega-Rosas; Edgar García-Hernández; Cinthya Dinorah Arrieta-González; Alfredo Olarte-Paredes; Areli Marlén Salgado-Delgado, Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Zacatepec

Fecha de recepción: 17 de noviembre de 2022

Fecha de aceptación: 18 de diciembre de 2022

RESUMEN: En este trabajo de investigación se presentan los avances más recientes en el desarrollo de nuevos materiales híbridos, formulados a base de grenetina y grafenos, decorados con partículas de Au, Ag y Cu, adicionando también glicerol como agente plastificante. Para la preparación de la solución formadora de película, se utilizó un equipo de baño ultrasónico, para mejorar la exfoliación y dispersión del grafeno. La solución formadora de película (SFP) fue aplicada por la técnica de aspersión, utilizando un mini aerógrafo. Se realizaron ocho aspersiones sobre una bolsa polietileno, en una base firme. A todos los materiales obtenidos, se les ha evaluado su espesor promedio, se les ha caracterizado por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-ATR), se les ha analizado su morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM) y se les han realizado pruebas de solubilidad en agua. Los resultados obtenidos hasta ahora, para los 6 materiales híbridos, de acuerdo con lo reportado en la literatura, permite pensar que son candidatos potenciales para ser utilizados como recubrimientos para protección de otros materiales o en el desarrollo de sensores para la detección de gases.

PALABRAS CLAVE: Biopolímeros, grafeno decorado, grenetina, materiales híbridos, películas.

ABSTRACT: This research paper presents the most recent advances in the development of new hybrid materials, formulated based on gelatin and graphene, decorated with Au, Ag and Cu particles, also adding glycerol as a plasticizing agent. For the preparation of the film-forming solution, ultrasonic bath equipment was used to improve the exfoliation and dispersion of graphene. The film-forming solution (SFP) was applied by the spray technique, using a mini airbrush. Eight sprays were made on a polyethylene bag, on a firm base. All the materials obtained, their average thickness has been evaluated, they have been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), their morphology has been analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and they have been carried out. water solubility tests. The results obtained so far for the 6 hybrid materials, according to what has been reported in the literature, allow us to think that they are potential candidates to be used as coatings to protect other materials or in the development of sensors for gas detection.

KEYWORDS: biopolymers, decorated graphene, gelatin, hybrid materials, films.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, con el desarrollo de la nanotecnología, se han fabricado una gran cantidad de materiales híbridos, utilizando nanomateriales de carbono (NMC), debido a sus propiedades únicas como su capacidad antimicrobiana, capacidad de administración y liberación de fármacos, sus propiedades biotecnológicas, biosensoriales y también su capacidad para mejorar significativamente las propiedades mecánicas de biopolímeros como polisacáridos, proteínas y polímeros biodegradables, utilizando concentraciones por debajo del 6% con respecto al biopolímero [1]. Sin embargo, una limitación de los NMC es su aglomeración, debido a las interacciones intermoleculares de Van der Waals y a las interacciones dipolo-dipolo [2].

Por otro lado, en los últimos años, una de las áreas de gran interés a nivel mundial, es la producción de materiales híbridos, utilizando un biopolímero como fase continua y nanomateriales de grafeno como fase dispersa, para su aplicación en diferentes campos, tales como adsorción y separación de compuestos orgánicos e inorgánicos, degradación fotocatalítica de materias orgánicas, desinfección y compuestos antimicrobianos, almacenamiento y producción de hidrógeno, biosensores electroquímicos, etc. [3].

Por lo anterior, en el presente trabajo se obtuvieron nuevos materiales híbridos formulados a base de grenetina comercial, reforzados con grafenos reducido decorados con oro, plata, cobre, adicionando glicerol como agente plastificante y utilizando la técnica de aspersión para la formación de una película. Con la finalidad de caracterizar las propiedades de los materiales obtenidos, se utilizó la técnica de caracterización de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, para analizar las señales de los modos de vibración de los grupos funcionales de los componentes. La morfología y compatibilidad de los materiales fue analizada por microscopía electrónica de barrido, se evaluó también la solubilidad en agua y se determinaron los espesores de cada película. Los resultados de la caracterización sirvieron para comparar las propiedades entre las diferentes formulaciones y también con respecto a una película de grenetina sin grafeno.

MATERIAL Y MÉTODOS

Materiales

Para la elaboración de los materiales híbridos se utilizó como matriz biopolimérica la grenetina de grado alimenticio marca "Duche" y 3 tipos de grafenos reducidos, decorados con Au, Ag y Cu (ver Figura 1). Como disolvente alcohol etílico y agua destilada en una relación 1:1. Además, se utilizó glicerol como agente plastificante.

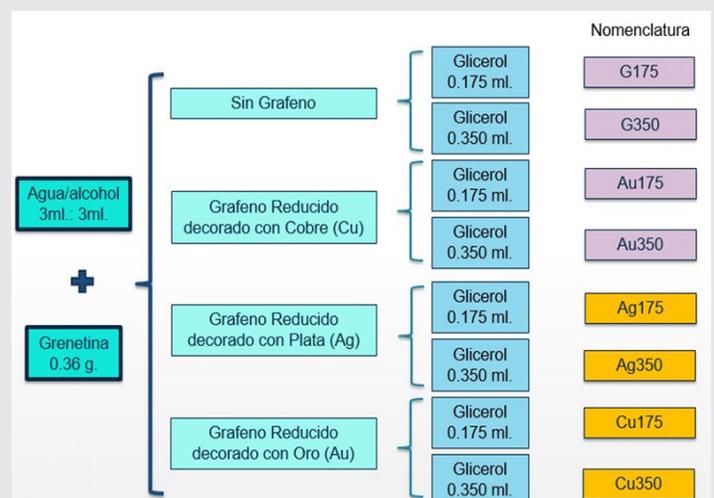


Figura 1. Matriz de Trabajo.
Fuente: Elaboración propia.

Obtención de los materiales híbridos

Para la solución formadora de película (SFP), se adicionaron 6 ml de una solución 1:1 (V/V) etanol: agua en un matraz Erlenmeyer y se adicionaron 0.0125 g de grafeno decorado. 0.36 g de grenetina comercial y glicerol (0.175 y 0.350 ml), esta mezcla se mantuvo 2 horas en un baño ultrasónico marca Elmasonic S 30 H, a una temperatura de 50°C y una frecuencia de 60 Hz, hasta obtener una suspensión homogénea.

En una base firme de acero inoxidable se pegó una bolsa de polietileno de baja densidad, y con ayuda de una cinta masking, se hicieron moldes de 1 cm de ancho por 10 cm de largo, esto con el fin de poder desprender con facilidad los materiales híbridos.

La solución formadora de película (SFP) se vació inmediatamente en un mini aerógrafo para obtener los materiales híbridos. Se aplicaron ocho capas de la SFP, dejando lapsos de 1 minuto entre cada capa aplicada. Los materiales se mantuvieron a 30°C, se desprendieron de la bolsa de polietileno, después de 14 horas y se almacenaron en bolsas de polietileno para su posterior caracterización. Por cada 6 ml de SFP se obtuvieron 6 películas de 10 cm de largo por 1 cm de ancho.

Espesores de los materiales híbridos

Para determinar el espesor promedio de los materiales híbridos, se realizaron 10 mediciones aleatorias, utilizando un Micrómetro Digimatic IP65 MITUTOYO, modelo MDC-1" MJ, con un error permisible de ± 0.00005 ".

Caracterización por FTIR-ATR

Las Biopelículas obtenidas se analizaron mediante espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier en el espectrómetro marca Perkin Elmer Spectrum Two con software Spectrum® y ATR. Los espectros se obtuvieron en el modo de transmitancia, en un intervalo de 4000 a 550 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 16 barridos, utilizando el accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

Caracterización por SEM

Se determinó la morfología de los materiales utilizando una muestra de cada película, a cada una se le realizó un recubrimiento con oro, para después observar las muestras en un microscopio electrónico de barrido (marca JEOL modelo JSM-6010LA), utilizando 3 Kv y magnificaciones de 500x, 1,000x, 5,000x y 10,000x.

Prueba de solubilidad en agua

Para la determinación del porcentaje de solubilidad en agua de los materiales, se utilizó la norma ASTM D 570-98, para lo cual, se utilizaron dos muestras de cada formulación con dimensiones de 2X2 cm (C. L. Weller, 2006). Las muestras se pesaron y se colocaron en viales de plástico de 50 ml, posteriormente se

adicionaron 30 ml de agua desionizada en cada vial y se dejaron en reposo durante 24 horas a 21.4 °C. Al concluir el tiempo, se realizó la decantación del agua de los viales y los residuos de cada vial se colocaron en una charola de aluminio, la cual se llevó a una estufa para su secado durante 24 horas a 100 °C. Finalmente, las muestras secas se pesaron y se procedió a realizar el cálculo el porcentaje de solubilidad.

RESULTADOS

El aspecto de los materiales obtenidos, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Materiales obtenidos.

			
G175	Cu175	Ag175	Au175
			
G350	Cu350	Ag350	Au350

Fuente: Elaboración propia.

Espesores de los materiales híbridos

Los espesores obtenidos, se muestran en la Tabla 2 y la Figura 2.

Tabla 2. Espesor promedio de los materiales obtenidos.

Material	Espesor promedio (mm)
G175	0.10343 ±0.01350
G350	0.11313 ±0.00842
Cu175	0.19980 ±0.04225
Cu350	0.21243 ±0.04043
Ag175	0.18173 ±0.03087
Ag350	0.18980 ±0.01801
Au175	0.19083 ±0.01681
Au350	0.20240 ±0.03269

Fuente: Elaboración propia.

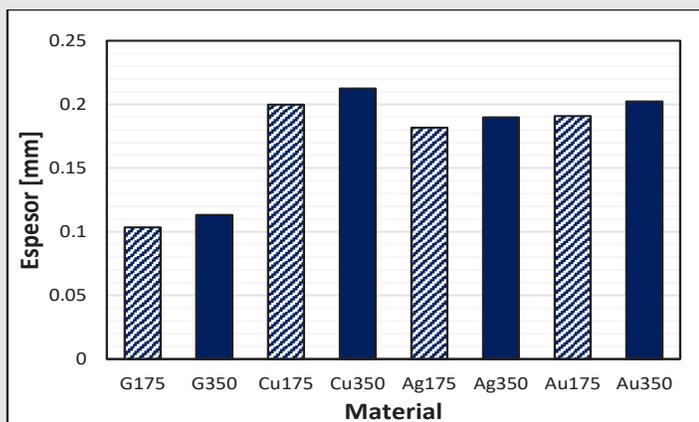


Figura 2. Espesores de los materiales híbridos obtenidos.

Fuente: Elaboración propia.

Se puede observar que las películas de grenetina sin grafeno, tienen espesores menores. la diferencia promedio entre los espesores de los materiales con grafeno y sin grafeno es de 0.08 mm. También se aprecia que los materiales con mayor cantidad de glicerol tienen espesores ligeramente más grandes que sus análogos con menor cantidad.

Caracterización por FTIR-ATR

En la Figura 3, se muestran los espectros de FTIR de la grenetina y de los materiales híbridos.

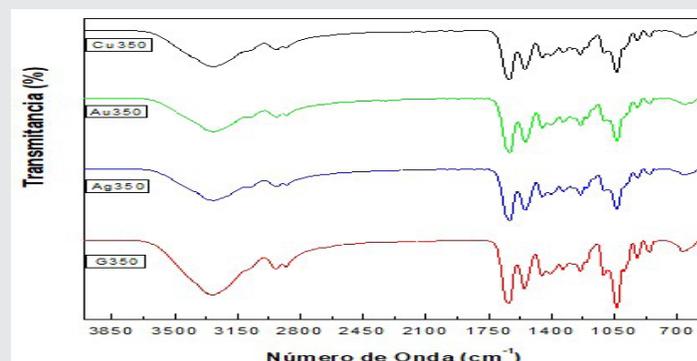


Figura 3. Espectros de FTIR de la grenetina y de los materiales híbridos obtenidos.

Fuente: Elaboración propia.

Se puede observar que predominan las señales de los grupos funcionales de la grenetina. De 3,000 a 3,500 cm^{-1} , se observa el estiramiento del O-H, en 2,900 a 2,999 cm^{-1} , se observan los estiramientos asimétricos y simétricos de los enlaces C-H, en la región de la huella dactilar, que comprende de los 2,000 a 500 cm^{-1} , se observan las siguientes señales: 1629 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del C=O, presente en la grenetina y los grafenos, a 1,523 cm^{-1} , se observa la flexión del enlace N-H de la grenetina y a 1,430 cm^{-1} el estiramiento simétrico de grupos -COOH) y C-N. También se observa la señal entre 1,600-1,660 cm^{-1} , que corresponde a los enlaces C=C aromáticos, presentes en los grafenos.

Caracterización por SEM

Los resultados obtenidos por el análisis SEM se muestran en las Figuras 4 y 5. Las micrografías de la Figura 4, muestran las secciones de corte transversal para los materiales sin grafeno, G175 (Figura 4A) y G350 (Figura 4B), ambas a 5,000X. Es posible observar la disposición laminar, que corresponde con las 8 aspersiones realizadas para su formulación.

En la Figura 5 se muestran las secciones de corte transversal para los materiales híbridos Cu350 (Figura 5A), Ag350 (Figura 5B) y Au350 (Figura 5C), a 1000X. Se puede observar que el espesor del material C350, es mayor que las de los materiales Ag350 y Au350, lo que está acorde con lo observado en la caracterización del espesor de los materiales, de hecho, el material Cu350, es el de mayor espesor de todos los

materiales obtenidos, seguido después por el material Au350 (ver Figura 2). Se observa también que, el grafeno permite una mayor compatibilidad en el material obtenido, pues a diferencia de los materiales G175 y G350, en ellos no es posible apreciar las láminas de cada aspersion realizada para su obtención. Se observa en el material Au350, la presencia de huecos o poros, esto puede deberse a que la solución formadora de este material presenta la mayor viscosidad, comparada con las soluciones formadoras de los demás materiales, y es posible que, durante el proceso de dispersión en el ultrasonido, hayan quedado atrapadas unas microburbujas de aire, provocando así esta morfología en el material obtenido.

que, al incrementar la concentración de glicerol en los materiales G350, Ag350 y Au350, hay una disminución en su porcentaje de solubilidad en agua, lo que no ocurre para el material Cu350, ya que este presenta el mismo porcentaje de solubilidad que el G350. El material menos soluble en agua, es el Cu175.

Tabla 3. Resultados de solubilidad

Material	Solubilidad			% Solubilidad
	Peso inicial W_i	Peso Final W_f	$W_i - W_f$	
G175	0.0162	0.0011	0.0151	93.2099
G350	0.0167	0.0059	0.0108	64.6707
Cu175	0.0270	0.0149	0.0121	44.8148
Cu350	0.0401	0.0141	0.0260	64.8379
Ag175	0.0231	0.0096	0.0135	58.4416
Ag350	0.0176	0.0092	0.0084	47.7273
Au175	0.0245	0.0110	0.0135	55.1020
Au350	0.0285	0.0130	0.0155	54.3860

Fuente: Elaboración propia.

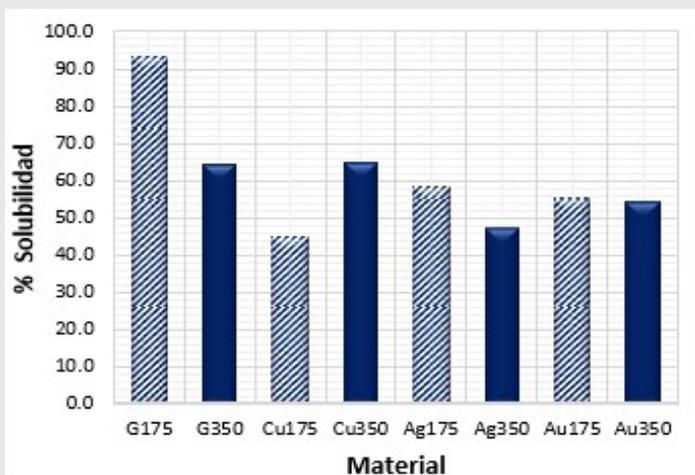


Figura 6. Solubilidad de los materiales obtenidos.

Fuente: Elaboración propia.

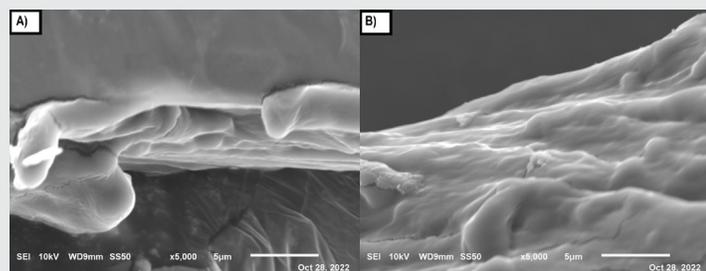


Figura 4. Micrografías de la sección transversal del material A) G175 y B) G350, a 5,000X.

Fuente: Elaboración propia.

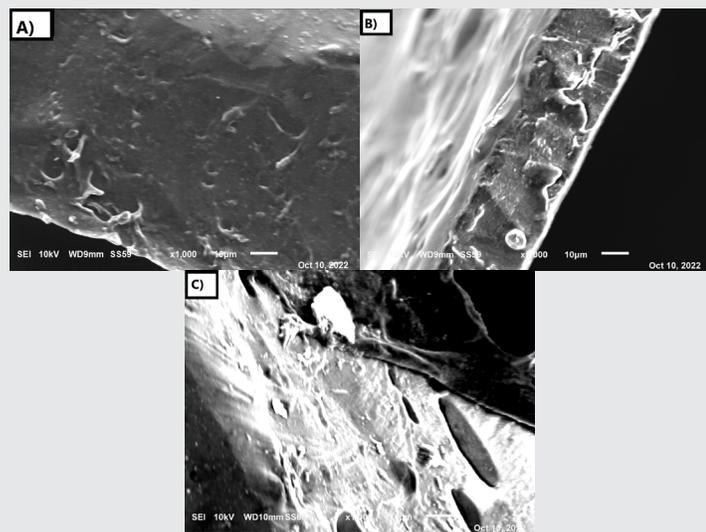


Figura 5. Micrografías a 1,000X de las secciones transversales de los materiales híbridos: A) Cu350, B) Ag350 y C) Au350.

Fuente: Elaboración propia.

Prueba de solubilidad en agua de los materiales híbridos

La Tabla 3 y la Figura 6, muestran los porcentajes promedios de solubilidad en agua, obtenidos para todos los materiales.

Los resultados de esta prueba, muestran que, el material más soluble en agua, es el G175, el cual no contiene grafeno y contiene la menor cantidad de glicerol en su formulación. La adición de grafenos disminuye de manera significativa el porcentaje de solubilidad en agua para todos los materiales. También se observa

CONCLUSIONES

Se lograron obtener 6 materiales híbridos de grafeno decorado con Cu, Ag y Au, en una matriz de grenetina comercial, con dos concentraciones diferentes de glicerol, como agente plastificante, y dos biopelículas de referencia, de grenetina y glicerol, sin la adición de grafeno.

Los materiales obtenidos presentaron espesores por debajo de 0.22 mm, siendo los materiales sin grafeno

no en su composición, los materiales más delgados, mientras que, el material Cu350, fue el más grueso.

La caracterización por FTIR mostró que predominan las señales características de la grenetina, esto debido a que esta representa el 96.56% de la composición del material, con respecto al grafeno.

Por SEM se pudo observar que, los materiales con grafeno en su composición, presentan una mayor homogeneidad y compatibilidad, pues a diferencia de los materiales sin grafeno, en estos no se observó el arreglo laminar generado por cada aspersión.

Los resultados de solubilidad en agua, mostraron que, los materiales menos solubles son aquellos con grafeno en su composición y con mayor concentración de glicerol, obteniendo que, el material más soluble es el G175 con un 93.2099% de solubilidad y el menos soluble es el Cu175, con 44.8148% de solubilidad.

Los resultados obtenidos hasta ahora, permiten afirmar que, es viable obtener materiales híbridos homogéneos, de grenetina comercial y grafenos decorados con Cu, Ag y Au, por la técnica de aspersión, utilizando, además, muy bajas concentraciones de estos, lo que permitiría tener costos bajos en la producción de estos materiales.

Un área potencial de aplicación de estos materiales híbridos es en el desarrollo de sensores para la detección de gases y también como películas de protección anticorrosiva y antimicrobiana de otros materiales.

AGRADECIMIENTOS

Se extiende un agradecimiento al TecNM / Instituto Tecnológico de Zacatepec, por permitir el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto y al CONACYT por la beca otorgada bajo el programa Maestría en Ciencias de la Ingeniería, para el desarrollo del estudio de posgrado.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Azizi-Lalabadi, M., & Jafari, S. M. (2021). *Bio-nanocomposites of graphene with biopolymers; fabrication, properties, and applications. Advances in Colloid and Interface Science*, 292. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102416>.

[2] Punetha VD, Rana S, Yoo HJ, Chaurasia A, McLeskey Jr JT, Ramasamy MS, et al. *Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: a comparison study between CNT and graphene. Prog Polym Sci*. 2017;67:1-47.

[3] Pachaiappan, R., Rajendran, S., Show, P. L., Manavalan, K., & Naushad, M. (2021). *Metal/me-*

tal oxide nanocomposites for bactericidal effect: A review. Chemosphere, 272(xxxx),128607.

[4] Balandin AA, Ghosh S, BaoW, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. *Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano Lett*. 2008;8:902-7.

[5] Barra, A., Santos, J. D. C., Silva, M. R. F., Nunes, C., Ruiz-Hitzky, E., Gonçalves, I., Yildirim, S., Ferreira, P., & Marques, P. A. A. P. (2020). *Graphene derivatives in biopolymer-based composites for food packaging applications. Nanomaterials*, 10(10),1-32. <https://doi.org/10.3390/nano10102077>.

[6] Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, et al. *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. Solid State Commun*. 2008;146:351-5.

[7] ChoiW, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang YS. *Synthesis of graphene and its applications: a review. Crit Rev Solid State Mater Sci*. 2010;35:52-71.

[8] Díez-Pascual, A. M., & Luceño-Sánchez, J. A. (2021). *Antibacterial activity of polymer nanocomposites incorporating graphene and its derivatives: A state of art. Polymers*, 13(13).

[9] Du Y, Dong N, Zhang M, Zhu K, Na R, Zhang S, et al. *Covalent functionalization of graphene oxide with porphyrin and porphyrin incorporated polymers for optical limiting. Phys Chem Chem Phys*. 2017;19:2252-60.

[10] Eigler S. *Graphene. An introduction to the fundamentals and industrial applications edited by Madhuri Sharon and Maheshwar Sharon. Angew Chem Int Ed*. 2016;55:5122.

[11] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: buckminsterfullerene. *Nature*. 1985;318:162-3.

[12] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354:56-8.

[13] Liu W-W, Chai S-P, Mohamed AR, Hashim U. *Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: a review on the past and recent developments. J Ind Eng Chem*. 2014;20:1171-85.

[14] Madni A, Noreen S, Maqbool I, Rehman F, Bafool A, Kashif PM, et al. *Graphenebased nanocomposites: synthesis and their theranostic applications. J Drug Target*. 2018;26:858-83.

[15] Rajabi H, Jafari SM, Feizi J, Ghorbani M, Mohajeri SA. Preparation and characterization of 3D graphene oxide nanostructures embedded with nanocomplexes of chitosan-gum Arabic biopolymers. *Int J Biol Macromol.* 2020;162:163-74.

[16] Rocha C, Rummeli M, Ibrahim I, Sevincli H, Bonnert F, Kunstmann J, et al. Tailoring the physical properties of graphene. In: Choi W, Lee JW, editors. *Graphene: Synthesis and applications. Nanomaterials and their applications.* Boca Raton: CRC Press; 2012.

[17] Shinohara H, Tiwari A. *Graphene: An introduction to the fundamentals and industrial applications.* John Wiley & Sons; 2015.

[18] Xiong R, Hu K, Grant AM, Ma R, Xu W, Lu C, et al. Ultrarobust transparent cellulose nanocrystal-graphene membranes with high electrical conductivity. *Adv Mater.* 2016;28:1501-9.

[19] Xu B, Yue S, Sui Z, Zhang X, Hou S, Cao G, et al. What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide? *Energ Environ Sci.* 2011;4: 2826-30.

[20] Yin PT, Shah S, Chhowalla M, Lee K-B. Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications. *Chem Rev.* 2015; 115:2483-531.

[21] Zhao H, Ding R, Zhao X, Li Y, Qu L, Pei H, et al. Graphene-based nanomaterials for drug and/or gene delivery, bioimaging, and tissue engineering. *Drug Discov Today.* 2017;22:1302-17.

[22] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv Mater.* 2010;22:3906-24.