

Propiedades Estructurales y Funcionales de Nanocomposites Gelatina-Arcilla

/ MARGARITA DARDER (1,2), FRANCISCO M. FERNANDES (1), ANA ISABEL RUIZ (3), PILAR ARANDA (1), EDUARDO RUIZ-HITZKY (1)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3. 28049 Madrid (España)

(2) Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Materiales, (IMDEA-Materiales), C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid (España)

(3) Departamento de Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049-Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

El ensamblaje de sólidos inorgánicos con dimensiones en la escala nanométrica a compuestos de origen biológico, constituye una estrategia de síntesis muy ventajosa para el desarrollo de nuevos materiales bio-híbridos nanoestructurados con propiedades funcionales y estructurales de interés en campos diversos de aplicación. Así, inciden en campos científicos y tecnológicos tan relevantes como son los llamados plásticos “verdes”, materiales para ingeniería de tejidos, sistemas de liberación controlada de fármacos o como fases activas de dispositivos electroquímicos. Dentro de los materiales bio-híbridos uno de los grupos más relevantes es el de los denominados **bio-nanocomposites**, compuestos formados por la combinación a escala nanométrica de polímeros naturales con distintos sólidos inorgánicos.

La naturaleza muestra ejemplos muy importantes de bio-nanocomposites en los que el metabolismo de determinados organismos vivos es capaz de producir materiales naturales que presentan propiedades estructurales excepcionales. Algunos de los ejemplos más característicos de estos bio-nanocomposites se basan en la combinación de fosfatos y carbonatos con proteínas como, por ejemplo, el colágeno, presente en huesos, dientes, marfil y nácar (perlas y conchas).

En el trabajo que aquí se presenta se muestran ejemplos de bio-nanocomposites preparados a partir de arcillas laminares de la familia de las esmectitas, así como arcillas microfibrosas como la sepiolita, con la proteína gelatina, junto con el estudio de algunas de las propiedades estructurales y funcionales de los mismos. Así, se mostrará por ejemplo la posibilidad de obtener bio-nanocomposites gelatina-sepiolita que

presentan valores de módulo de Young aceptables para diversas aplicaciones. También, se mostrará que la incorporación previa de un colorante indicador de pH a la arcilla hace que el bio-nanocomposite resultante pueda ser procesado en forma de películas autoportadas con propiedades indicadoras de pH.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Bio-nanocomposites funcionales

Se ha utilizado una muestra homoiónica de montmorillonita sódica < 2 µm (SWy-1-Na) preparada a partir de la montmorillonita de Wyoming SWy-1 (County Creek, Wyoming, EEUU) suministrada por el Source Clay Repository de la Clay Minerals Society (Columbia, Missouri, USA) y cuya fórmula mineralógica es: $(\text{Si}_{7,98}\text{Al}_{0,02})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3,01}\text{Fe}_{0,41}\text{Mn}_{0,01}\text{Mg}_{0,54}\text{Ti}_{0,02})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot (\text{Ca}_{0,12}\text{Na}_{0,32}\text{K}_{0,05})$.

La gelatina, un polipéptido generado por desnaturalización parcial del colágeno, ha sido elegida por sus propiedades de absorción de agua, gelificación, cambio iónico, biocompatibilidad y biodegradabilidad. Esta proteína estructural presenta capacidad de generar hidrogeles termo-reversibles, pasando de una conformación de tipo ovillo estadístico a una conformación de triple hélice a temperaturas inferiores a unos 35°C. Se ha utilizado gelatina tipo A de origen porcino, con un índice Bloom de 300 (aprox.), suministrada por la empresa SigmaAldrich.

Como colorante indicador de pH se ha utilizado el 2-(4-dimetilaminofenil) diazenilbenzoato sódico (rojo de metilo, MR) que se ha intercalado en SWy-1-Na así como en la organoarcilla SWy-1-CTA preparada a partir de aquella por intercambio catiónico con cetiltrimetil amonio (CTA). Los nanocomposites SWy-1-gelatina se han preparado mezclando

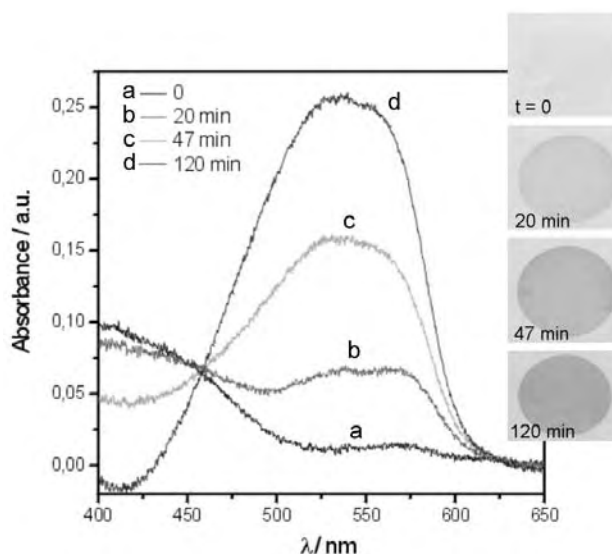


fig 1. Espectros de absorción a distintos tiempos de contacto con una atmósfera de vapores ácidos (HCl) de una película autoportada del bio-nanocomposite SWy-Na-MR/gelatina 1:1 procesada para su uso en la determinación óptica del pH.

palabras clave: bio-nanocomposites, montmorillonita, sepiolita, gelatina, ensamblaje macromolecular

key words: bio-nanocomposites, montmorillonite, sepiolite, gelatin, macromolecular assembly

resumen SEM/SEA 2008

* corresponding author: darder@icmm.csic.es

2ml de una disolución al 1% en masa de gelatina con 2ml de una suspensión de arcilla a 50°C durante 2 h o bajo ultrasonidos. Los films de los bio-híbridos preparados se obtuvieron por evaporación lenta a temperatura ambiente en atmósfera con 60% de humedad relativa. Se han preparado films gelatina-arcilla con composición de 1:1 y 1:2. La caracterización de los bio-nanocomposites obtenidos por la combinación de SWy-1-Na, SWy-1-CTA con gelatina, así como los derivados que incorporaron MR, se efectuó por difracción de rayos-X en polvo (Bruker D8, ánodo de Cu, filtro de Ni desde 2° a 60° en 2θ), espectroscopía FTIR (Bruker, ISS 66V-S) y microscopía electrónica de barrido (ZEISS DSM-960 operando a un voltaje de 15 kV). Para la caracterización de la actividad de los bio-nanocomposites como dispositivos indicadores de pH, se utilizó la espectroscopia de UV-Vis (Shimadzu UV-2401 PC), midiendo la absorbancia en las bandas características del MR tanto en su forma molecular como desprotonada, 540 y 410 nm respectivamente.

Bio-nanocomposites estructurales gelatina-sepiolita

Los nanocomposites estructurales se han desarrollado combinando sepiolita procedente del yacimiento de Vallecas-Vicálvaro, de fórmula $\text{Si}_{12}\text{O}_3\text{OMg}_3(\text{OH},\text{F})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ suministrada por Tolsa S.A con el nombre comercial de Pangel S9®, con la gelatina anteriormente descrita. Se han mezclado cantidades variables de gelatina y sepiolita en seco hasta obtener una mezcla de masa total 1,2g, variando la concentración de arcilla entre 0 y 50% (GSep0 a GSep50). A dicha mezcla se ha añadido un volumen de 40 ml de agua bidestilada y se han puesto en contacto a 60°C durante 24h. Después de un breve tratamiento ultrasónico (5 min.) se han enfriado las soluciones GSep-X a 4°C durante 12h en moldes de PMMA. Finalmente las muestras se han secado a temperatura ambiente durante 48h para obtener láminas adecuadas para los ensayos de tracción.

DISCUSIÓN.

Las combinaciones de montmorillonita y gelatina dan lugar a films homogéneos y transparentes, observándose la intercalación del biopolímero sólo cuando se emplea la arcilla intercambiada con iones Na^+ . Tanto en

los nanocomposites basados en SWy-1-Na como en los que incorporan MR se ha observado una variación del espaciado basal de 1,12 a 1,6nm con la introducción de gelatina, probablemente debido a la formación de una monocapa de la proteína en el espacio interlamilar del filosilicato. Sin embargo, los sistemas que combinan gelatina con SWy-1-CTA o SWy-1-CTA-MR, no muestran ninguna variación del espaciado basal más allá de 1,69nm, similar al observado para la organoarcilla inicial preparada por intercambio con CTA. Las películas de los bio-nanocomposites montmorillonita-gelatina que incorporan el colorante MR, muestran una respuesta cuando se ponen en contacto con atmósferas ácidas o básicas mostrando un cambio de color, que resulta ser reversible, según el equilibrio del indicador de pH incorporado (fig.1). Los nanocomposites estructurales gelatina-sepiolita presentan homogeneidad a nivel macro y microscópico cuando se preparan en forma de películas. Una consecuencia de esta homogeneidad es el importante aumento del módulo de Young, el cual puede aumentar hasta 250% con respecto al módulo de la gelatina sin refuerzo cuando se incorpora un 50% sepiolita (Fig. 2).

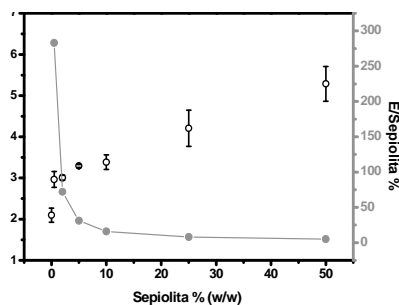


fig 2. Variación del módulo de Young en los bio-nano composites GSep en función de la carga de sepiolita (●) y eficiencia de refuerzo (▲).

Se puede también inferir de la figura 2 que la eficiencia de refuerzo de la sepiolita es considerablemente superior a bajos niveles de carga, posiblemente debido a que el grado de individualización de las microfibras sea el factor clave para explicar dicho efecto.

CONCLUSIONES.

La combinación de minerales de la arcilla con la proteína gelatina permite obtener materiales bio-híbridos que resultan ser atractivos, tanto por su efecto como refuerzo de las propiedades

mecánicas del biopolímero como por la posibilidad de obtener nuevos materiales con propiedades funcionales. En concreto con los ejemplos seleccionados se muestra como la combinación de gelatina con sepiolita resulta en la formación de bio-nanocomposites en los que la introducción de sepiolita puede llegar a producir mejoras muy elevadas en las propiedades mecánicas. Por otro lado, se ha mostrado como también es posible desarrollar bio-nanocomposites funcionales combinando gelatina con una montmorillonita que incorpora el colorante sensible al pH rojo de metilo, los cuales tienen posible aplicación en dispositivos del tipo de los optodos.

AGRADECIMIENTOS.

El trabajo presentado ha sido financiado por la CICYT (proyecto MAT2006-03356) y por la Comunidad de Madrid (proyecto S-0505/MAT/0027). M.D. y A.I.R. agradecen sus contratos posdoctorales al CSIC y Universidad Autónoma de Madrid respectivamente. F.M.F. agradece la financiación de su beca predoctoral a la CICYT.

REFERENCIAS.

- Darder M., Aranda P. & Ruiz-Hitzky E. (2007): *Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials*, *Adv. Mater.* **19**, 1309-1319.
- Darder M., Ruiz A.I., Aranda P., Van Damme H. & Ruiz-Hitzky E. (2006): *Bio-nanohybrids based on layered inorganic solids: Gelatin nanocomposites*, *Curr. Nanosci.* **2**, 231-241.
- Dujardin E. & Mann S. (2002): *Bio-inspired materials chemistry* *Adv. Mater.* **14**, 775-788.
- Fernandes F.M., Ruiz A.I., Darder M., Aranda P. & Ruiz-Hitzky E., (2008): *Gelatin-clay bio-nanocomposites: structural and functional properties as advanced materials*, *J. Nanosci. Nanotech.* (en prensa).
- Fratzl P., Gupta H.S., Paschalis E.P. & Roschger P.J (2004): *Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone*, *J. Mater. Chem.* **14**, 2115-2123.
- Ruiz-Hitzky E., Ariga K. & Lvov Y. (2007): *Bio-Inorganic Hybrid Materials*, Wiley-VCH Weinheim, 503p.
- Ruiz-Hitzky E., Darder M. & Aranda P. (2005): *Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids*, *J. Mater. Chem.* **15**, 3650-3662.