

## SÍNTESIS DE QUITOSANO MODIFICADO CON POLI (ÁCIDO ACRÍLICO) VÍA POLIMERIZACIÓN POR TRANSFERENCIA ATÓMICA INICIADA DESDE LA SUPERFICIE (SIP-ATRP)

**Carlos David Grande, Fawzy Alí y Fabio Zuluaga\***  
Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali (Colombia)  
Correo electrónico: [fazulu@univalle.edu.co](mailto:fazulu@univalle.edu.co)

### RESUMEN

En este trabajo se reporta la funcionalización de la superficie de quitosano a través de la técnica de polimerización ATRP usando ácido acrílico. Las condiciones de polimerización fueron optimizadas para poder realizar de manera efectiva la reacción usando la sal sódica del monómero. El quitosano se depositó sobre una superficie de sílica ("silicon wafer") usando "spin coating" y posteriormente se evidenció la funcionalización a través de técnicas como elipsometría, ángulo de contacto, XPS, AFM a través de cambios en el espesor de la película polimérica, su morfología y su carácter hidrófobo. El quitosano también fue caracterizado directamente a través de técnicas como FTIR, análisis térmico y análisis elemental, que permitieron determinar la densidad de anclamiento.

**Palabras claves:** ATRP, Anclamiento superficial, quitosano, poli ácido acrílico.

### ABSTRACT

In this work, chitosan surface modification through ATRP using acrylic acid is reported. Polymerization conditions were optimized to synthesize effectively the polymer using the sodium monomer salt. Chitosan was deposited onto silicon wafer surface using the spin coating technique and followed the surface functionalization that was studied by techniques such as ellipsometry, contact angle, XPS and AFM following thickness changes, morphology and hydrophobic character of the surface. Chitosan was directly analyzed by FTIR, thermal and elemental analysis that also allowing the grafting density study.

**Key words:** ATRP, Surface Grafting, Chitosan, Poly(acrylic acid).

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la polimerización iniciada desde la superficie ha emergido como una de las más importantes técnicas para modificar las propiedades superficiales de muchas partículas híbridas, con importantes efectos en los campos de la optoelectrónica [1], biociencias [2] e ingeniería [3]. Las técnicas de polimerización controladas, (CLRPS), tales como la polimerización mediada por nitróxidos (NMP) [4-10], el proceso de la Adición-Fragmentación, y transferencia de cadena reversibles, RAFT [11], y particularmente un nuevo proceso radical controlado llamado polimerización por transferencia radical atómica (ATRP) [12,13], han sido exhibidas como técnicas versátiles para la polimerización de diversos monómeros vinílicos, especialmente acrilatos, estireno y metacrilatos [14-18]. ATRP no requiere de condiciones experimentales exigentes como otras técnicas de polimerización vivientes como la polimerización aniónica o la catiónica y con una ventaja adicional como lo es su alta versatilidad para la polimerización de diferentes monómeros. Se ha aplicado para la modificación de superficies como oro, sílica y polímeros sintéticos [16-20]. En este trabajo, se reporta la modificación superficial de un quitosano con un alto grado de

desacetilación (> 80%), de un peso molecular alrededor de 80.000 g/mol, mediante ATRP con poli(ácido acrílico).

## 2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** Los reactivos químicos se adquirieron de *Aldrich* y se usaron sin posterior purificación a menos que se diga lo contrario. El quitosano utilizado fue adquirido de *Koyo Chemical Co.* con  $M_w = 233$  K,  $M_n = 105$  K, PDI = 2,2, determinado por GPC. Los sustratos de óxido de sílica (*wafers* de sílica: capas de  $\text{SiO}_2$  de 200 nm; dopadas con boro; cara 100; tipo p) se compraron en *KST World Co. (Fukui, Japon)*, y se cortaron en el tamaño conveniente (típicamente  $4 \text{ cm}^2$ ), sumergidos en una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno [solución piraña (3:1)] para un lavado de 10 minutos, y lavado con agua desionizada posteriormente (18,2 MΩ.cm). El bromuro de 2-bromo isobutirilo (2-BIB, 97%) y el CuBr se adquirieron en *Alfa-Aesar*, el CuBr<sub>2</sub> y la *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilenotriamina (PMDETA), y la trietilamina (99,5%) se adquirieron en *Sigma-Aldrich* y se usaron como se recibieron. El poli(ácido acrílico) (99%) es de *Sigma-Aldrich* y se uso como se recibió en una caja seca.

**2.2. Caracterización.** Los espectros de FT-IR se obtuvieron con un espectrofotómetro *Shimadzu FTIR Affinity*, equipado con un detector de HgCdTe de  $400$  a  $4.000 \text{ cm}^{-1}$ , la composición porcentual del quitosano se obtuvo con un analizador elemental *Thermo Electron FlashEA 1112 Serie*. Las propiedades térmicas de los polímeros se midieron por análisis termogravimétrico. Las muestras se calentaron a  $700^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $5$  grados/min bajo atmósfera de nitrógeno puro en un analizador termogravimétrico *TA Instruments 2950*. Las mediciones de absorción atómica se llevaron a cabo en un equipo *Perkin Elmer Analyst 200* por el método de llama para la determinación de la concentración de ion metálico remanente en solución. El pH de las soluciones se determinó en un pH-metro *Schott Gerate CG820*. El análisis de la superficie del quitosano se llevó a cabo con ayuda de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Un espectrómetro *Kratos Axis 165 Multitechnique* con un analizador radio promedio hemisférico concéntrico de  $165 \text{ mm}$  se operó en el modo de analizador de transmisión (FAT) y se uso para adquirir los espectros de análisis superficial (energía de paso  $160 \text{ eV}$ ) y de alta resolución (energía de paso  $40 \text{ eV}$ ) para cada muestra. Se usó una fuente de Al  $k_\alpha$  monocromática ( $1.486,6 \text{ eV}$ ) para excitar los fotoelectrones desde la superficie de la muestra.

**2.3. Síntesis.** Antes de la polimerización del poli(ácido acrílico) desde la superficie del quitosano, se inmovilizó primero el iniciador 2-BIB. Una cantidad correspondiente a  $5 \text{ g}$  de quitosano se adicionaron en un tubo *Schlenk* de  $50 \text{ mL}$  completamente seco conteniendo una

solución de 25 mL de THF seco y 0,5 mL de trietilamina (TEA). El tubo se sumergió en un baño de hielo y se selló con ayuda de un septum. Se agitó lentamente la solución con ayuda de un agitador magnético. El tubo se purgó con N<sub>2</sub> y luego se adicionaron lentamente 0,5 mL de 2-BIB bajo atmosfera de nitrógeno. La reacción se retiró del baño de hielo y se dejó calentar a temperatura ambiente y reaccionar durante toda la noche. El quitosano funcionalizado al final se separó por filtración y se lavó extensivamente con THF, metanol, y agua desionizada, DI, y se dejó secar en un horno desecador al vacío a 40°C por 48 horas.

A continuación se describen las condiciones de polimerización ATRP del poli(ácido acrílico) sobre el quitosano: en un tubo *Schlenk* se adicionaron 0,5 g de quitosano modificado con 2-BIB, 21,51 mg (150 μmol) de CuBr y 3,35 mg (15 μmol) de CuBr<sub>2</sub>, se selló con la ayuda de un septum y se purgó con N<sub>2</sub> durante 40 minutos. En un segundo tubo *Schlenk*, se adicionó 1,0 g (10,63 mmol) de acrilato de sodio, y 111 μL (0,530 mmol) de PMDETA, en 17,5 mL de agua DI. El contenido se agitó levemente y se degasificó con nitrógeno por 40 minutos y entonces, se transfirió vía cánula el contenido al primer tubo con agitación suave. La polimerización procedió por 24 horas, y después de este tiempo, el quitosano modificado se filtró y se lavó con agua DI en un baño de ultrasonido, se centrifugó el contenido y se descartó el agua. El ciclo de lavado se repitió 10 veces y el contenido fue lavado exhaustivamente con EDTA 0,1 M. Finalmente, el quitosano obtenido se secó en un horno al vacío a 40°C por 48 horas y almacenado en un desecador para posteriormente ser usado en los análisis de adsorción de metales.

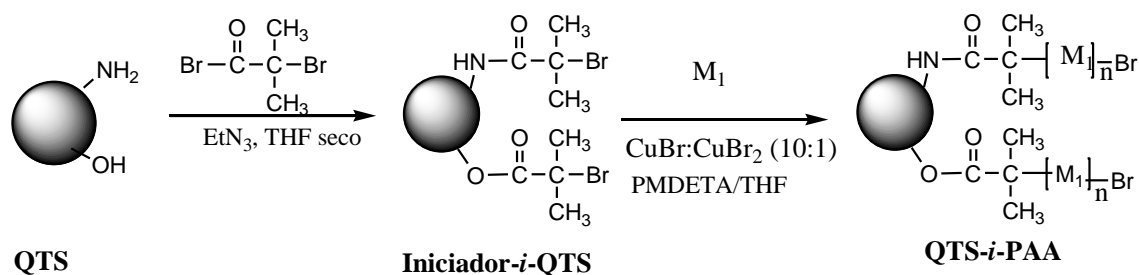


Figura 1. Representación esquemática para la síntesis del quitosano modificado con poli(ácido acrílico) a partir del quitosano modificado con el iniciador ATRP.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

**3.1. Síntesis de quitosano-PAA.** Inicialmente, se calculó el grado de desacetilación del quitosano a través de un método confiable, y se eligió usar el método basado en el análisis elemental, en donde la fracción C/N se analiza cuidadosamente mediante la ecuación (1) [21]

$$\% DD = 1 - \left( \frac{\frac{C}{N} - 5.145}{1.716} \right) \times 100 \quad (1)$$

donde C/N es la relación de los porcentajes de carbono y nitrógeno del quitosano, que oscila entre 5,145 y 6,861, este último valor corresponde a quitosano 100% desacetilado, para la muestra el grado de desacetilación es de 87,3%. El valor obtenido demostró un alto grado de desacetilación, de modo que la reacción de modificación con el 2-BIB se pudo llevar a cabo en un alto porcentaje de efectividad, ya que numerosos grupos –OH y NH<sub>2</sub> libres estaban presentes en el sistema. La polimerización ATRP de monómeros ácidos directa se puede dificultar debido a la reacción del monómero con el complejo metálico para formar carboxilatos metálicos catalíticamente inefectivos [22,23]; muchos autores han sintetizado cepillos poliméricos de poli(ácido metacrílico) y poli(ácido acrílico) usando acrilato de tert-butilo y metacrilato de tert-butilo vía SI-ATRP, usando la hidrólisis o pirólisis del grupo protector ter-butil ester [24-25]. Además de introducir un paso adicional en el proceso sintético por la desprotección, el proceso prolongado durante varias horas puede liberar algunas cadenas que ya se han insertado a la superficie [24,27,28]. Parece claro que la inserción directa de las cadenas poliméricas acídicas es un hecho atractivo mediante el proceso ATRP. Una posibilidad sería usar el método de *Billingham* y colaboradores quienes fueron los primeros en reportar la síntesis directa de cepillos poliméricos de poli(ácido metacrílico) mediante el uso de su sal sódica, al igual que el grupo de *Tugulu y col.* quienes emplearon un proceso similar para la obtención de cepillos poliméricos de poli(ácido metacrílico) para la mineralización de carbonato de calcio [29].

En la Figura 1 se puede resumir esquemáticamente la reacción de modificación de la superficie del quitosano con el poli(acrilato de sodio) por medio de la técnica de polimerización ATRP. La polimerización SIP del NaAA se llevó a cabo en solución acuosa usando un sistema catalítico compuesto por CuBr/CuBr<sub>2</sub>/bipy, sistema que es idéntico al empleado por *Huck et al.* [29] y *Tugulu et al.* [30]. La Figura 2 resume el espesor de la película polimérica obtenida a través de elipsometría en función del tiempo de polimerización, usando las condiciones mencionadas anteriormente a 60 y 90°C; pH 8 y 9, respectivamente. Como se puede apreciar en la figura, el grosor de las películas estuvo en promedio entre 4 y 6 nm, con una dispersión relativamente alta; dicho espesor disminuyó al aumentar la temperatura de 60 a 90° C, sugiriendo que estos factores no son los determinantes en el grosor de los cepillos poliméricos. En un segundo intento por aumentar la longitud de las cadenas poliméricas, se estudiaron tres concentraciones poliméricas, para ver si este factor influenciaba el grosor de la película polimérica, como en el caso de *Tugulu et al.* [30] se

incrementó la cantidad molar relativa desde 100 hasta 300, manteniendo las cantidades de los otros componentes constante.

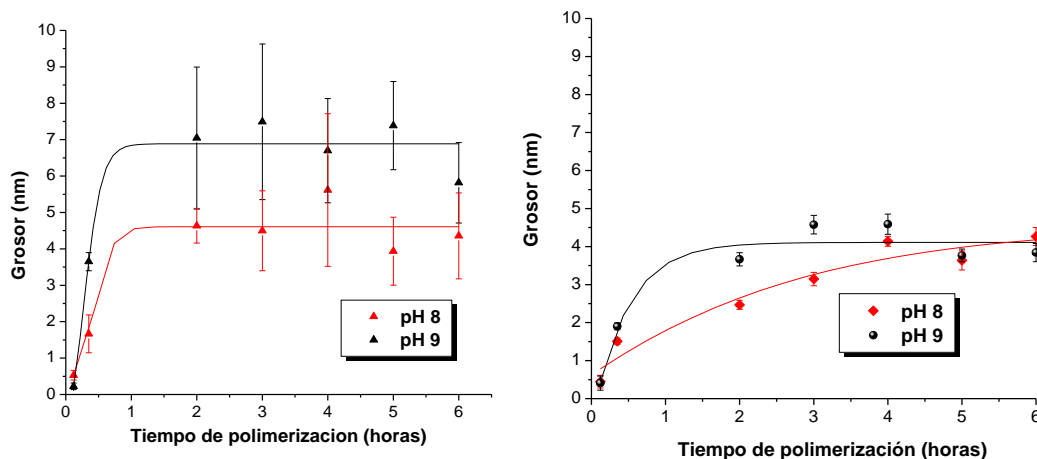


Figura 2. Evolución del grosor de la película polimérica del SI-NaAA como función del tiempo de polimerización variando el pH: (a) 60°C y (b) 90°C. Las condiciones usadas fueron: 100:2:0.4:5:1400 para NaAA: CuBr: CuBr<sub>2</sub>: bipy: agua.

De la Figura 3, se puede observar un incremento en el grosor de los cepillos poliméricos compuestos por PAA, luego de 0,36 horas desde 3,96 a 44,2 y luego a 112,1 nm, al incrementar la concentración del monómero desde 100 hasta 300 respectivamente (Figura 3a). Sin embargo, después de una hora de reacción, el grosor disminuyó considerablemente, para las concentraciones mayores de 100, lo cual se atribuyó básicamente a una liberación parcial de las cadenas producto de las condiciones de reacción, especialmente, en condiciones fuertemente básicas (aumentando el pH, se aumenta el efecto) [30], de modo que una alta densidad de los cepillos “activaría mecánicamente” las cadenas y se estimularía la liberación forzada de las cadenas producto de la hidrólisis del poli(ácido acrílico). El efecto de la liberación de cadenas se atribuyó más a las condiciones de hidrólisis que se evidenciaron al realizar una reacción a pH 10, en donde drásticamente se redujo el espesor de la película, de modo que la hipótesis de las condiciones fuertemente básicas favorece la hidrólisis de los grupos siloxano de la superficie. Por ello, se decidió disminuir la temperatura de polimerización, como se sugirió previamente, para disminuir las posibilidades de liberación de las cadenas poliméricas de la superficie usando 300 equivalentes de monómero, a temperatura ambiente, encontrando un incremento considerable en el grosor de la película, con un valor de 325 nm aproximadamente, y hasta 7 horas de reacción, en donde además no se observó ninguna disminución en el grosor de la película (Figura 3b).

Para la modificación del quitosano con el iniciador ATRP, se tomaron todas las precauciones necesarias para llevar a cabo de manera efectiva esta reacción, usando atmosfera

inerte, adición lenta del iniciador sobre el quitosano en una temperatura baja para evitar la descomposición del material. El espectro de FTIR del quitosano modificado en solución, muestra en la Figura 4a una banda característica a  $1.667\text{ cm}^{-1}$  de la vibración de estiramiento del C=O típico de amidas, luego de funcionalizar el quitosano, que se solapa con la deformación N-H. A  $3.400\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha y fuerte debida al estiramiento del -OH típico de alcoholes que solapa el estiramiento N-H típico de amidas, entre  $2.927$  y  $2.864\text{ cm}^{-1}$  se observa el estiramiento debido a la vibración de tensión -C-H alifáticos; a  $1.719\text{ cm}^{-1}$  se aprecia de manera muy débil, una banda debida a la tensión de vibración de estiramiento del C=O típico de esterres, que confirma la reacción de los grupos -OH del quitosano con el iniciador ATRP, pero la debilidad de la señal puede indicar que la reacción se dio preferencialmente por los grupos amino. Entre  $1.620$  y  $1.590\text{ cm}^{-1}$  se observan dos bandas fuertes debidas a la deformación de los enlaces N-H, característico de amidas primarias; entre  $1.442$  y  $1.323\text{ cm}^{-1}$  la vibración de deformación del -O-H; entre  $1.158$  y  $1.100\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento C-O típico de esterres se puede apreciar con unas bandas de intensidad moderada que podrían solaparse con la vibración de estiramiento del enlace C-N típica de aminas (debido a los grupos amino que no reaccionaron con el iniciador ATRP) [31].

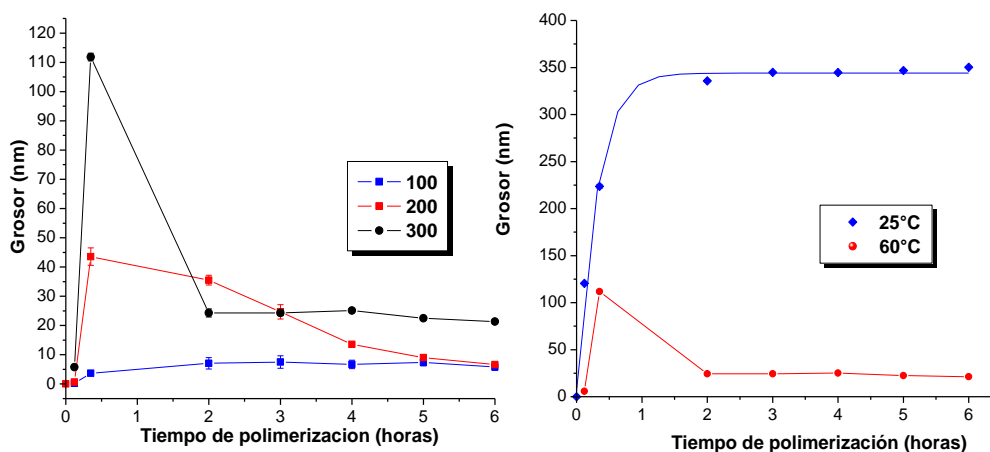


Figura 3. Evolución del grosor de la película polimérica del SI-NaAA como función del tiempo de polimerización variando la concentración del monómero: (a) 100, 200 y 300, respectivamente. Las condiciones usadas fueron: 100/200/300:2:0.4:5:1400 para NaAA: CuBr: CuBr<sub>2</sub>: bipy: agua, respectivamente, a 60°C, pH = 9 y (b) variando la temperatura del sistema. Las condiciones usadas fueron: 300:2:0.4:5:1400 para NaAA: CuBr: CuBr<sub>2</sub>: bipy: agua, pH = 9.

En la Figura 4b, se puede observar claramente dos hechos fundamentales atribuibles a la polimerización del ácido acrílico. En primer lugar, el ensanchamiento de la banda debida a la vibración de los enlaces -OH y NH de amidas, indicando la presencia de más grupos -OH típico de ácidos carboxílicos. Por otro lado, la presencia de más átomos de carbono en el polímero injertado

sobre la superficie del quitosano, provoca un aumento en la banda debida al estiramiento de  $-CH$  alifáticos, presentes en el ácido acrílico. Un ensanchamiento en la banda de vibración de estiramiento del  $C=O$  podría reflejar la presencia del  $C=O$  de ácidos carboxílicos, aunque no es claramente apreciable. Una nueva banda ancha presente a  $1.545\text{ cm}^{-1}$  se debe a los aniones carboxilato de ácidos carboxílicos (que es el estado al pH de la reacción del polímero) como consecuencia de la inmovilización del PAA en la superficie del quitosano. Entre  $1.083$  y  $1.008\text{ cm}^{-1}$ , se ven dos bandas que pueden ser asignadas a las vibraciones de estiramiento  $C-O$  de los ácidos carboxílicos, sugiriendo la inmovilización efectiva del PAA a través de la reacción de polimerización ATRP. Se ve una reducción en la banda debida a los grupos amino primarios de aminas a  $1.158\text{ cm}^{-1}$  hecho que se atribuye a la efectiva formación del copolímero injerto sobre la superficie del quitosano. Estos resultados sugieren que la formación del quitosano modificado con poli(ácido acrílico) se llevó a cabo de manera exitosa y que la reacción de modificación entre los grupos amino e hidroxilo del quitosano y el grupo  $-C=O-Br$  del 2-BIB fue llevada a cabo de manera efectiva, como se sugiere en la Figura 1.

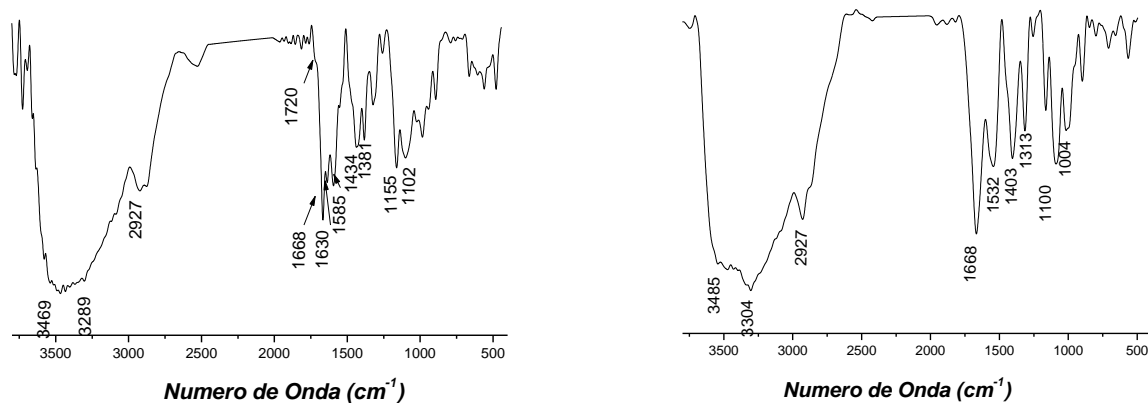


Figura 4. Espectro FTIR en KBr del (a) quitosano-BIB (QTS-BIB), y (b) quitosano-PAA (QTS-PAA).

La técnica XPS se usó además para caracterizar el proceso de modificación superficial vía ATRP usando poli(ácido acrílico). En este caso, se depositó mediante la técnica de *spin-coating* una solución de  $1\text{ mg/mL}$  de quitosano sobre una superficie de silica wafer y se evaporó girando a  $2.300\text{ rpm}$  durante  $30$  segundos. La superficie de silica resultante fue usada para realizar el proceso de modificación con el iniciador ATRP tal cual como fue descrito en la parte experimental y posteriormente se realizó la polimerización de la misma forma descrita anteriormente para las partículas de quitosano. Esto con el fin de facilitar su análisis por XPS, en donde se realizó un

seguimiento de las intensidades de las energías de enlace de los electrones internos de los átomos. La Figura 5 muestra un espectro típico de barrido amplio. Además de los picos típicos de energía de enlace para el quitosano a 286,1 eV para C 1s (69,13%), 534 eV para O 1s (24,66%), y 399 eV para N 1s (4,96%), el pico a 70 eV para Br 3d (1,25%) se ve claramente para el quitosano modificado con el iniciador ATRP 2-BIB, demostrando su inmovilización sobre la superficie del quitosano pues el quitosano no posee átomos de bromo y su presencia confirma la inmovilización con el iniciador ATRP [32].

Sin embargo, para el quitosano modificado con PAA, el pico para el bromo ya no se ve, y en cambio, el pico debido al O1s, se incrementó hasta un 33,89%, como consecuencia de la inmovilización del poli(ácido acrílico), mientras que el pico del C1s disminuyó hasta 56,26%. La predicción de la composición porcentual de una superficie modificada con quitosano, mostraría que para carbono, estaría alrededor de 54,53 y para el oxígeno 36,32%, muy cercanos a los valores obtenidos para el QTS-PAA, mientras difiere considerablemente del QTS solo, cuyos valores de C1s y de O1s así lo demuestran. La ausencia de Br 3d aún en el análisis de alta resolución, demuestra que la polimerización se llevó a cabo efectivamente y que se eliminó todo el Br y el Cu residuales. Más aún, en un intento por confirmar lo expuesto anteriormente, se modificó el QTS con PMMA de la misma forma que se hizo con el PAA y se analizó la superficie mediante XPS, cuya composición porcentual dio para el C1s 66,07, N1s 4,33, y para el O1s 29,60%, muy cercanas a las predicciones de una superficie modificada con PMMA que daría para el carbono 58,80, y 31,33% para el oxígeno de manera teórica. Estos resultados concuerdan también con los hallazgos por espectroscopia IR, confirmando la inmovilización del polímero sobre la superficie del quitosano en polvo. Otro hecho importante, es la ausencia de cobre en el análisis, lo cual confirma la completa remoción del catalizador del quitosano modificado usando EDTA 0,1 M.

Del análisis elemental del quitosano modificado, se pudo corroborar también la inmovilización del 2-BIB (iniciador ATRP) y del PAA, obteniéndose para el quitosano un valor de 37,65 para el carbono, 7,02 para el nitrógeno y 6,68% para el hidrógeno (48,65% para el oxígeno); para el quitosano modificado con 2-BIB se obtuvo un valor de 39,77 para el carbono, 7,22 para el nitrógeno, 6,87 para el hidrógeno y 3,44% para el bromo (una carga de 0,431 mmol/g) (42,7% oxígeno), mientras que para el quitosano modificado con PAA se obtuvo para el carbono 36,68, 7,30 para el nitrógeno y 6,20% para el hidrógeno (49,82% oxígeno), demostrando la inmovilización del PAA que hizo que se incrementara el porcentaje de oxígeno, mientras que el de bromo prácticamente se anuló.



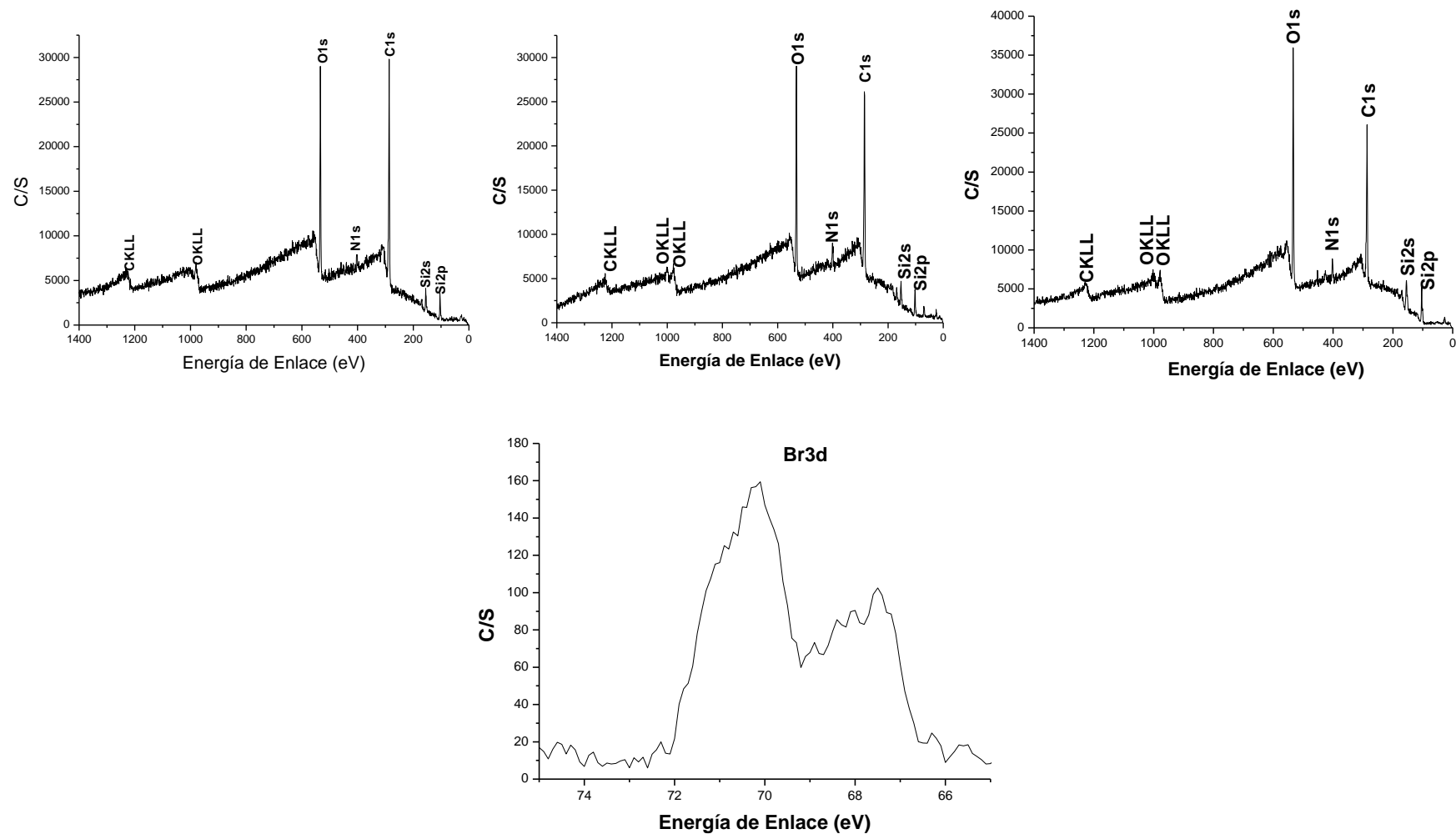


Figura 5. Espectro de fotoelectrones de barrido general del (a) QTS, (b) QTS-Br iniciador (c) QTS-PAA y (d) espectro de alta resolución del Br en el QTS-Br iniciador (QTS-BIB).

Las razones en peso (Gr) y molar (Gp) de inserción de las cadenas poliméricas en la fase sólida, fueron determinadas por análisis termogravimétrico (TGA, Figura 6) acorde con la siguiente ecuación [33,34]

$$Gr = \frac{W\%CTS - PAA}{100 - W\%CTS - PAA} - \frac{W\%CTS - BIB}{100 - W\%BIB} \quad (2)$$

donde W%CTS-PAA y W%CTS-BIB son los porcentajes de pérdida de peso del quitosano modificado con PAA y del quitosano modificado con el iniciador ATRP 2-BIB, respectivamente, entre la temperatura ambiente y 500°C correspondientes a la descomposición del quitosano-injertado PAA (QTS-PAA) y al quitosano-injertado con el 2-BIB (QTS-BIB). Del análisis, se pudo concluir una razón en peso (Gr) de 20%.

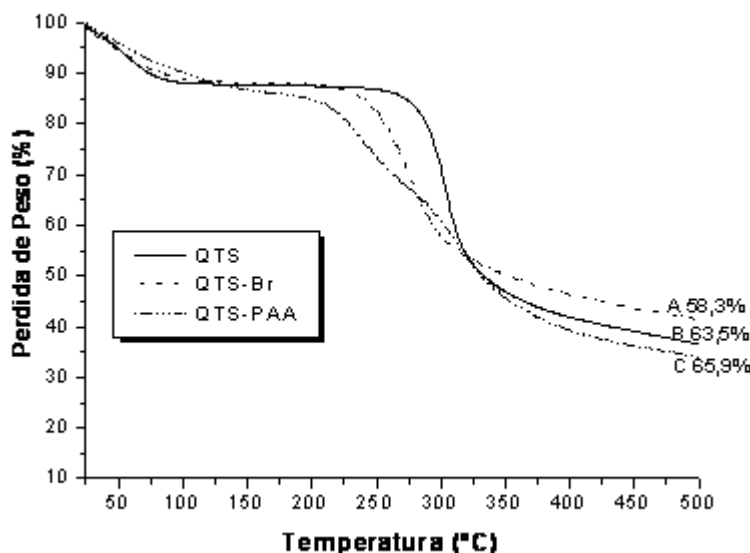


Figura 6. TGA del (A) quitosano, (B) quitosano-*i*-BIB, (C) quitosano-*i*-PAA, respectivamente.

La morfología superficial de la sílica con QTS y QTS-PAA modificada, se estudió por microscopía de fuerza atómica, AFM, en el modo “*tapping*” de imagen. Como se puede observar de la Figura 7, el tamaño de los rasgos globulares se incrementó luego de la funcionalización de la superficie con QTS-PAA, además de que se ve que la superficie se encuentra cubierta en mayor proporción comparado con la funcionalización con QTS.

El tamaño de las cadenas poliméricas injertadas sobre el quitosano vía ATRP, debe ser la causa fundamental para el incremento en el tamaño y en el área cubierta. También es posible, que algo del iniciador ATRP reaccionara con la superficie no cubierta con QTS, por lo cual no se ve gran homogeneidad de la película polimérica. El propósito del estudio sin embargo, fue demostrar

el cambio en la morfología de la superficie, el cual se puede distinguir claramente de las micrografías. Se utilizaron las superficies de sílica modificadas con la técnica de capa por capa mediante la deposición alternada de los polielectrolitos de carga opuesta quitosano y poli(ácido acrílico), luego de funcionalizar la superficie de sílica como se indicó arriba. Una solución de quitosano (1 mg/mL, 1% (v/v) en ácido acético) y una de poli(ácido acrílico) (1 mg/mL,  $M_n = 60.000$  g/mol) se prepararon en agua desionizada. Un mL de la solución de quitosano como la primera capa fue depositada sobre el sustrato de sílica, y se rotó a 4.500 rpm durante 15-20 segundos. El sustrato se lavó dos veces con DI, y se secó a 4.500 rpm, durante 30 s. Seguidamente, se depositó un 1 mL de cada solución de polielectrolito (4.500 rpm, durante 15 s para cada polielectrolito) y lavados con agua fueron llevados a cabo. El proceso terminó luego de la deposición de 7 capas (3,5 bicapas). Luego de secar el sustrato al vacío, las películas de los polielectrolitos sobre el sustrato de  $\text{SiO}_2$  se funcionalizaron con el iniciador ATRP de la misma forma que se describió en la parte experimental. Finalmente, se llevó a cabo la polimerización del PAA bajo las condiciones mencionadas arriba.

Puede ser visto claramente, que después del proceso de deposición de capa por capa por recubrimiento de espín con QTS, este tiende a agregarse debido a que interacciona con el poliácido acrílico, neutralizando las posibles cargas generadas, por tanto adquiriendo un carácter altamente hidrofóbico, reforzado por el tamaño de sus cadenas. Esto minimizaría las interacciones con la superficie hidrófila de la sílica. El promedio de altura determinado para este caso fue aproximadamente  $44 \pm 1,2$  nm y una rugosidad de 0,50 rms (raíz cuadrada promedio).

Después de realizar la reacción de anclamiento del iniciador ATRP (BIB), se observa claramente una mayor presencia de pequeñas partículas, que se pueden deber a la inmovilización de iniciador sobre la superficie, pero un hecho interesante es que la inmovilización del BIB le da un mayor carácter hidrófobo al QTS y dado que muchos de los grupos OH de la superficie de la sílica pudieron también reaccionar, existe un mayor carácter hidrófobo de la superficie, por lo que la altura promedio de la superficie disminuyó hasta  $4,6 \pm 0,6$  nm. Sin embargo, es lógico pensar que también se deba a que la superficie no es totalmente homogénea, debido a que el área estudiada no corresponde exactamente a la misma área estudiada previamente. Sin embargo, cuando se llevó a cabo la reacción de polimerización del ácido acrílico, una diferencia fundamental se apreció, pues una mayor área se cubrió como se puede comprobar por la micrografía, así como la cantidad y el tamaño de los agregados que se formaron, producto de la polimerización sobre la superficie del quitosano. La altura promedio de la superficie se determinó alrededor de  $107,6 \pm 0,9$  nm y una rugosidad de 0,78 rms. Adicionalmente, el estudio del ángulo de contacto de agua estático, también

mostró claras diferencias desde el QTS sin funcionalizar, hasta el QTS-PAA depositados sobre la superficie silíceo. Se ve una clara disminución en el carácter hidrófobo de la superficie del quitosano, pues el ángulo de contacto disminuyó desde 72 hasta 26°, hecho influenciado fundamentalmente por la presencia del PAA al final, el cual le confiere un alto grado de hidrofília a este compuesto. Sin embargo, el hecho de que presente cierto grado de agregación, deja entrever que muchas cadenas de PAA se formaron por lo cual tienden a agregarse entre sí y alejarse al máximo para evitar interacciones no favorables, hecho único de los cepillos poliméricos [28].

Finalmente, se puede apreciar que en la superficie de sílica con el QTS-PAA hay mayor número de agregados brillantes y no brillantes, hecho que refleja una separación de fases debida fundamentalmente a la diferencia del carácter hidrófobo entre el QTS y el PAA injertado sobre él.

#### 4. CONCLUSIONES

Por medio de la polimerización ATRP, es posible inmovilizar y anclar sobre la superficie del quitosano, poli(ácido acrílico), usando la sal del monómero, en condiciones básicas como se demostró inicialmente. Es necesario llevar a cabo la reacción de polimerización a temperatura ambiente para optimizar la cantidad de polímero que se puede inmovilizar sobre el quitosano, como se evidenció al seguir la reacción sobre una superficie de sílica modificada con quitosano, en donde el crecimiento máximo del espesor de la película se evidenció con condiciones de pH de 9, temperatura ambiente y una cantidad molar relativa de monómero 300. Bajo estas condiciones, fue posible realizar la síntesis de poli(ácido acrílico) sobre la superficie de quitosano vía ATRP. Por primera vez se reporta la funcionalización de partículas de sílica con poli(ácido acrílico) a través de la polimerización directa ATRP con ácido acrílico usando su sal sódica. La polimerización es efectiva, pero a condiciones de temperatura mayores de 25°C y pH por encima de 8, se da la reacción de hidrólisis de los grupos acrilatos.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, por el apoyo financiero a la investigación y al *Instituto Colombiano de Investigaciones Científicas, COLCIENCIAS*, por el apoyo económico a C.D.G a través de una BECA de estudios. Agradecimiento especial al grupo de nanomateriales del *Dr. Rigoberto Advincula* en la *Universidad de Houston* por el apoyo logístico y económico a esta investigación.

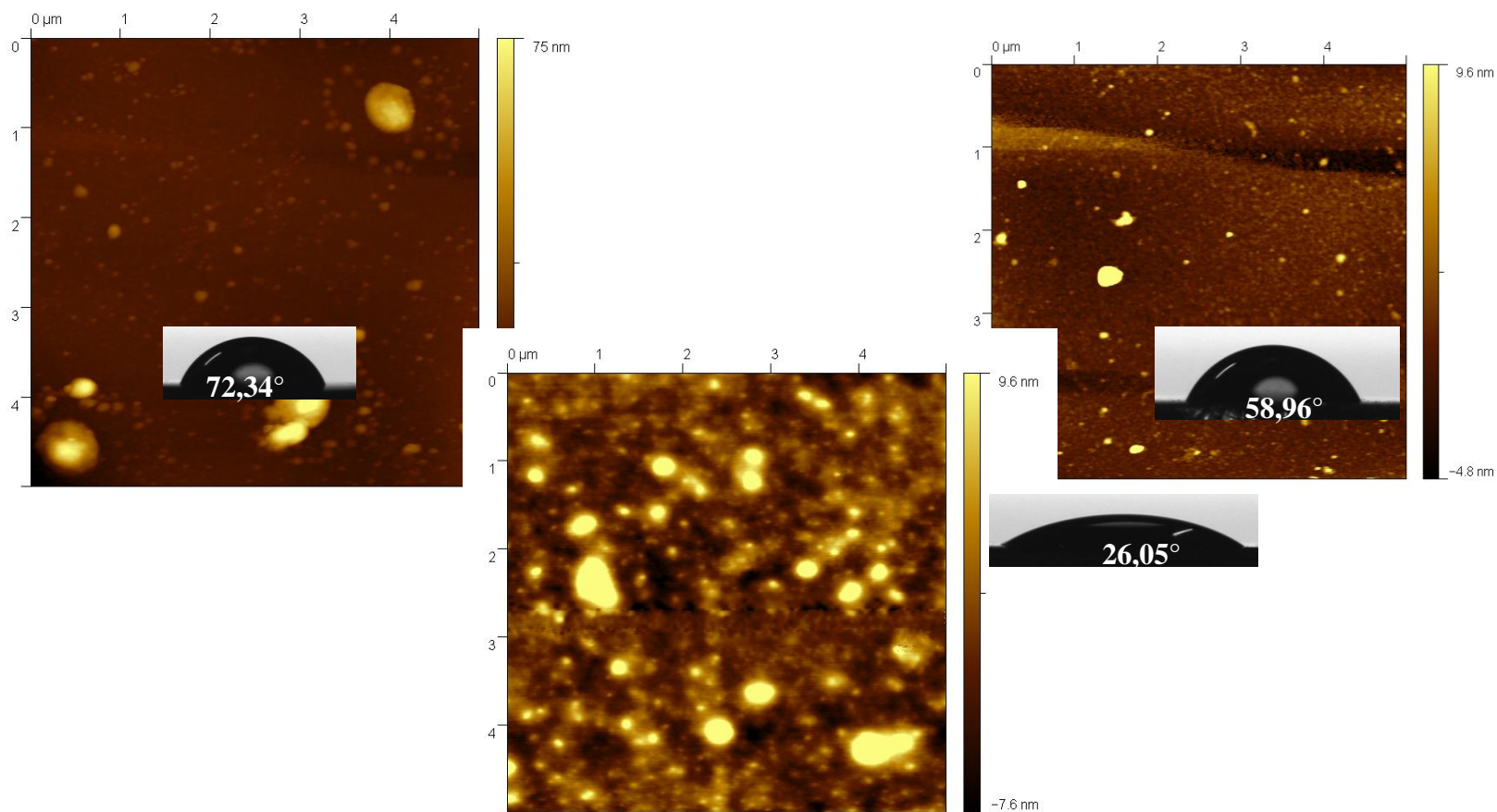


Figura 7. AFM de la superficie de SiO<sub>2</sub> funcionalizada con: (A) QTS, (B) QTS-i-BIB, (C) QTS-i-PAA, respectivamente. El tamaño del barrido es 4 X 4 μm

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tong H, Wang L, Jing X Wang F, *Macromolecules*, **36**(8), 2584 (2003)
- [2] de Soler-Illia G, Sanchez C, Lebeau B, Patarin J, *Chem. Rev.*, **102**, 4093 (2002)
- [3] Wang X, Kim Y, Drew C, Ku B-C, Kumar J, Samuelson L, *Nano Lett.*, **4**, 331 (2004)
- [4] Murphy C, Zhang Y, Troxler T, Ferry V, Martin J, Jones Jr, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 1537 (2004)
- [5] Matyjaszewski K, Controlled/Living Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP, and RAFT; American Chemical Society, 2000.
- [6] Matyjaszewski K “Advances in Controlled/Living Radical Polymerization”. American Chemical Society, 2003
- [7] Moad G, Rizzardo E, Solomon D, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, **3**, 533 (1982)
- [8] Moad G, Rizzardo E, Solomon D, *Macromolecules*, **15**, 909 (1982)
- [9] Moad G, Rizzardo E, Solomon D, *Polymer Bulletin*, **6**, 589 (1982)
- [10] Fischer H, *Chem. Rev.*, **101**, 3581 (2001)
- [11] Chiefari J, Chong Y, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T, Mayadunne A, Meijs G, Moad C, Moad G, Rizzardo E, Thang S, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998)
- [12] Matyjaszewski K, Xia J, *J. Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
- [13] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
- [14] Percec V, Barboiu B, Kim H-J, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 305 (1998)
- [15] Teodorescu M, Matyjaszewski K, *Macromolecules*, **32**, 4826 (1999)
- [16] Kim J-B, Bruening M, Baker G, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7616 (2000)
- [17] Xiao D, Zhang H, Wirth M, *Langmuir*, **18**, 9971 (2002)
- [18] Cai Q, Fu G, Zhu F, Kang E, Neoh K, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2 (2005)
- [19] Feng W, Zhu S, Ishihara K, Brash J, *Langmuir*, **21**, 5980 (2005)
- [20] Xiao D, Wirth M, *Macromolecules*, **35**, 2919 (2002)
- [21] Shetty A, *Biomacromol.*, **3**, 579 (2002)
- [22] Patten T, Matyjaszewski K, *Adv. Mater.*, **10**, 901 (1998)
- [23] Sankhe A, Husson S, Kilbey S, *Macromolecules*, **39**, 1376 (2006)
- [24] Boyes SG, Akgun B, Brittain WJ, Foster MD, *Macromolecules*, **36**, 9539 (2003)
- [25] Matyjaszewski K, Miller PJ, Shukla N, Immaraporn B, Gelman A, Luokala BB, Siclován TM, Kikelbick G, Vallant T, Hoffmann H, Pakula T, *Macromolecules*, **32**, 8716 (1999)
- [26] Treat N, Ayres N, Boyes S, Brittain W, *Macromolecules*, **39**, 26 (2006)
- [27] Wang J, Wang Y, Liao L, Zhang B, Cao G, Song X, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 534 (2010)
- [28] Advincula R, Brittain W, Caster K, Ruhe J, *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*; Wiley-VCH: New York, 2004

- [29] Ashford EJ, Naldi V, O'Dell R, Billingham NC, Armes SP, *Chem. Commun.*, 1285 (1999)
- [30] Tugulu S, Barbey R, Harms M, Fricke M, Volkmer D, Rossi A, Klok H, *Macromolecules*, **40**, 168 (2007)
- [31] Nalva H, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers; Spectroscopy and Physical Properties*; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 1997; Vol. 3, Chapter 3.
- [32] Beamson G, Briggs D "High-Resolution XPS of Organic Polymers": The Scienta ESCA300 Database; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 1992; Chapter 15. Save, M.; Granvorka, G.; Bernard J, Charleux B, Boissière C, Grosso D, Sanchez C, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 393 (2006)
- [33] Guo T, Liu P, Zhu J, Song M, Zhang B, *Biomacromolecules*, **7**, 1196 (2006)
- [34] Li N, Bai R, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7897 (2006)