

PELÍCULAS NANOCOMPUESTAS A BASE DE ALMIDÓN: EFECTO DEL TIPO DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN SUS PROPIEDADES RELEVANTES

Ortega, Florencia^{1,2}; García, M. Alejandra^{1,2}; Arce, Valeria B.^{2,3}

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CONICET-UNLP-CIC, Buenos Aires, Argentina

2 Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

3 CIOp, CONICET-CIC-UNLP, Camino Centenario y 506 (B1897), Gonnet, Buenos Aires, Argentina

fortega@biol.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: Películas nanocompuestas, nanopartículas de plata, técnicas de síntesis químicas y física.

STARCH-BASED NANOCOMPOSITE FILMS: EFFECT OF THE SYNTHESIS METHOD OF SILVER NANOPARTICLES ON THEIR RELEVANT PROPERTIES

KEYWORDS: Nanocomposite films, silver nanoparticles, chemical and physical synthesis techniques.

La generación de nanopartículas (NPs) puede darse por “estrategias” *bottom-up* o *top-down*. La primera incluye síntesis química en donde la forma y tamaño de las NPs están controlados por los parámetros de reacción. Entre las estrategias *top-down* se ha investigado la ablación láser de blancos sólidos en medios líquidos. Una ventaja de ésta es la obtención de suspensiones libres de residuos químicos y su rapidez. Asimismo, las AgNPs poseen inherentes propiedades antimicrobianas por lo que su inclusión en materiales nanocompuestos resulta interesante para su aplicación en diversas áreas como la de envases, médica y textil. En este trabajo, se compararon las propiedades de películas a base de almidón de maíz con nanopartículas de plata (AgNPs) obtenidas: por una técnica del tipo *top-down* (NPs asistidas con un láser de Ti:Za de pulsos ultracortos; AgNP F), y por dos tipos de síntesis químicas amigables con el medioambiente (a partir de los compuestos activos del jugo de limón, AgNP L, e *in situ* en la suspensión filmogénica, AgNP *in situ*).

Las películas con AgNP *in situ* y AgNP L se obtuvieron según lo descrito en Ortega y col.^[1,2]. Para las muestras con AgNP F, una moneda de plata de alta pureza (99,99%) fue sumergida en una solución de almidón soluble 1% p/v, y las NPs se sintetizaron utilizando un sistema amplificador de pulsos de un láser de Ti:Za (Titanio:Zafiro) aplicando un pulso de 500 μ J. Las NPs obtenidas se caracterizaron por espectrofotometría UV-Vis, microscopía electrónica (SEM y TEM) y potencial Z, como se describe en en Ortega y col.^[1,2] A continuación las nanopartículas se incluyeron satisfactoriamente en una suspensión filmogénica de almidón de maíz al 3% p/v, la cual se gelatinizó 20 min a 90 °C, se plaqueó y secó en estufa para obtener las correspondientes películas. Se realizó la caracterización microestructural de las películas nanocompuestas^[1,2] mediante espectroscopía ATR-FTIR así como también se determinaron sus propiedades ópticas (entre ellas la diferencia de color (ΔE)), se evaluó su comportamiento mecánico con un texturómetro TA.XT2i-Stable Micro Systems utilizando mordazas de tracción A/TG según el método ASTM D882-91^[1] y la permeabilidad al vapor de agua (WVP) siguiendo la norma ASTM E96.

En la Figura 1 se comparan los espectros UV-visible normalizados de las suspensiones de AgNPs obtenidas por las diferentes técnicas ensayadas. La suspensión de AgNP F presenta el pico del plasmón a 402 nm,

mientras que para las suspensiones sintetizadas químicamente se observa un corrimiento hacia mayores longitudes de onda, siendo de 431 nm y 470 nm para las AgNP *in situ* y AgNP L, respectivamente. La diferencia en el ancho de estos permite inferir que las AgNP F presentan mayor monodispersidad y estabilidad^[2]. Esta última propiedad coincide con su mayor valor de potencial Z. El diámetro de las NPs se obtuvo a partir de las imágenes de TEM y se muestra en la tabla de la Figura 1.

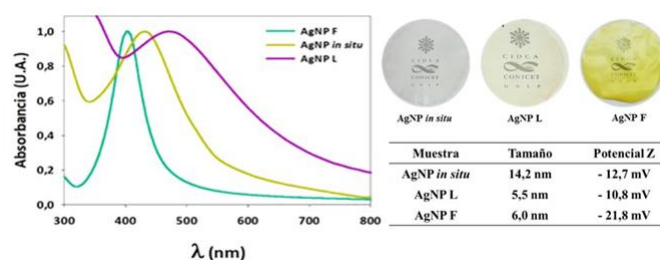


Figura 1. Espectros UV-vis, características de las AgNPs y las películas nanocompuestas correspondientes.

Las suspensiones de almidón gelatinizadas no se vieron afectadas por la incorporación de las nanopartículas de plata y mantuvieron su capacidad filmogénica. El agregado de AgNP F a las películas del almidón les confirió un color amarillo intenso, el cual puede verse reflejado en el parámetro ΔE (Tabla 1). Comparando con las otras películas nanocompuestas éste se incrementó significativamente. La síntesis *in situ* de AgNPs en la matriz polimérica, genera un refuerzo de la matriz el cual se ve reflejado por un aumento en el esfuerzo mecánico del material (Tabla 1). Al comparar los espectros FTIR de las películas nanocompuestas respecto al control se observan sutiles diferencias en las zonas de las bandas 2930-2850 cm^{-1} y 1200-1050 cm^{-1} indicando una interacción entre las NPs presentes y la matriz de almidón. Por otro lado, la disminución significativa de la WVP (Tabla 1) se vio favorecida en las películas conteniendo AgNP L debido a la acción entrecruzante del ácido cítrico presente en el jugo de limón y un aumento en la tortuosidad de la matriz por la presencia de NPs^[2].

Muestra	ΔE	Esfuerzo (MPa)	WVP (10^{-10} g/m s Pa)
Control	$1,8 \pm 0,2^a$	$1,6 \pm 0,3^a$	$2,9 \pm 0,2^c$
AgNP <i>in situ</i>	$2,8 \pm 0,3^b$	$5,8 \pm 0,3^c$	$1,9 \pm 0,1^b$
AgNP L	$10,8 \pm 0,7^c$	$4,0 \pm 0,6^b$	$0,63 \pm 0,07^a$
AgNP F	$32,9 \pm 1,8^d$	$4,4 \pm 0,9^b$	$1,6 \pm 0,2^b$

Tabla 1. Propiedades relevantes de las películas nanocompuestas obtenidas.

Fue posible obtener AgNPs mediante técnicas físicas y de síntesis química utilizando agentes reductores naturales. Se obtuvieron materiales nanocompuestos homogéneos, con coloración amarilla en el caso de AgNP F. Cuando la síntesis se realizó *in situ* se observó el mayor refuerzo

de la matriz polimérica, mientras que las mejores propiedades de barrera se registraron en los materiales nanocompuestos conteniendo AgNP L.

REFERENCIAS

- [1] Ortega, F., Giannuzzi, L., Arce, V., & García, M.A. (2017). Active composite starch films containing green synthesized silver nanoparticles, *Food Hydrocolloids*, (70), 152–162.
- [2] Ortega, F., Arce, V., & García, M.A. (2021). Nanocomposite starch-based films containing silver nanoparticles synthesized with lemon juice as reducing and stabilizing agent, *Carbohydrate Polymers*, 252, 117208.