ReArCAT | Núm .1 (2025)
e-ISSN 3072-905X | https://revistas.unlp.edu.ar/ReArCAT
Perlas de quitosano con nanopartículas de plata: un sistema híbrido versátil para aplicaciones en catálisis heterogénea
Huggias, Belluzo y Casella
Artículos científicos de investigación, e002 | https://doi.org/10.24215/3072905Xe002
Recibido: 20/08/2025 - Aceptado: 22/08/2025 - Publicado:13/03/2026

Revista Argentina de Ciencias Aplicadas y Tecnología

Perlas de quitosano con nanopartículas de plata: un sistema híbrido versátil para aplicaciones en catálisis heterogénea

Chitosan beads with silver nanoparticles: A versatile hybrid system for heterogeneous catalysis applications

Huggias, Sofia[1], Belluzo, Soledad[2], Casella, Mónica L.[1*]

[1]Universidad Nacional de La Plata, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina
[2]Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

* casella@quimica.unlp.edu.ar

Resumen

El quitosano (Q) es un biopolímero derivado de la quitina, con una estructura rica en grupos amino e hidroxilo que le otorgan propiedades como hidrofilicidad y capacidad de quelación. Estas características permiten procesarlo en diversas formas, como escamas o fibras, y lo hacen ideal para aplicaciones como catalizadores heterogéneos. Al incorporar nanopartículas metálicas, como las de plata (AgNP), el Q actúa como agente reductor, estabilizante y controlador del tamaño, mejorando la eficiencia en reacciones como la hidrogenación de nitroarenos. Las perlas Ag/Q se prepararon mediante reticulación iónica, controlando el tamaño y forma al variar el diámetro de la aguja de goteo. Se optimizaron condiciones de preparación para obtener esferas de tamaño y resistencia deseados, con un diámetro medio de 2 y 3 mm. La espectroscopía UV-vis mostró un pico a 410 nm, confirmando la presencia de AgNP esféricas. Las micrografías electrónicas revelaron nanopartículas de plata con un tamaño de 1,8 nm. La espectroscopía infrarroja mostró el papel de los grupos -OH y -NH_2 del Q en la reducción y estabilización de las AgNP. Las esferas Ag/Q demostraron alta eficiencia catalítica en la reducción de *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol, con buena reutilización hasta cinco ciclos sin pérdida de actividad.

Palabras clave: quitosano; nanopartículas de plata; perlas; hidrogenación; nitroarenos.

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional

Revista Argentina de Ciencias Aplicadas y Tecnología

Abstract

Chitosan (Q) is a biopolymer derived from chitin, with a structure rich in amino and hydroxyl groups that give it properties such as hydrophilicity and chelating capacity. These characteristics allow it to be processed in various forms, such as flakes or fibers, and make it ideal for applications such as heterogeneous catalysts. By incorporating metal nanoparticles, such as silver (AgNP), Q acts as a reducing agent, stabilizer, and size controller, improving efficiency in reactions such as the hydrogenation of nitroarenes. Ag/Q beads were prepared by ionic cross-linking, controlling the size and shape by varying the diameter of the dropper needle. Preparation conditions were optimized to obtain spheres of the desired size and strength, with an average diameter of 2 and 3 mm. UV-vis spectroscopy showed a peak at 410 nm, confirming the presence of spherical AgNPs. Electron micrographs revealed silver nanoparticles with a size of 1.8 nm. Infrared spectroscopy showed the role of the -OH and -NH_2 groups of Q in the reduction and stabilization of AgNPs. Ag/Q spheres demonstrated high catalytic efficiency in the reduction of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol, with good reuse up to five cycles without loss of activity.

Keywords: chitosan; silver nanoparticles; pearls; hydrogenation; nitroarenes.

1. INTRODUCCIÓN

El quitosano (Q) es un biopolímero obtenido por desacetilación de quitina, presente en los caparazones de crustáceos (Alnazza Alhamad et al., 2023). Su origen renovable, nula toxicidad, alta biodegradabilidad y disponibilidad lo convierten en un candidato versátil dentro de la economía circular, ofreciendo un reemplazo a materiales sintéticos y promoviendo la reutilización de desechos (Kumar, 2000). Una de las características tecnológicas más notables del quitosano es su estructura molecular rica en grupos amino e hidroxilo (como puede observarse en la Fig. 1), lo que le confiere una alta capacidad para formar enlaces con distintos metales (Quignard *et al.*, 2000).

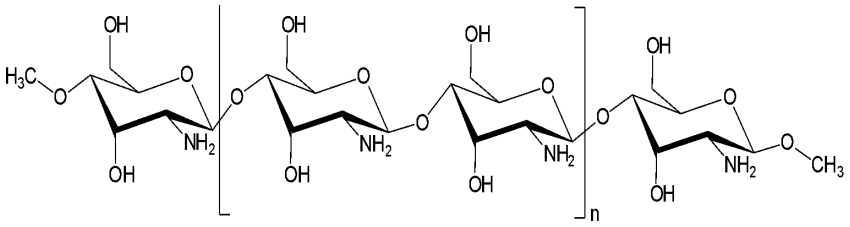

Figura 1. Estructura del quitosano

Además, sus propiedades fisicoquímicas como la solubilidad en medio ácido e insolubilidad en medio neutro y básico le confieren versatilidad de formas físicas logradas por gelificación iónica, como películas, membranas, perlas o fibras (Guibal *et al.*, 2014). Esta multifuncionalidad es especialmente relevante cuando se exploran sus posibles aplicaciones en catálisis heterogénea. En el ámbito catalítico, el quitosano ha demostrado ser un soporte eficaz para nanopartículas metálicas (MNP) de Ag, Au, Pt, Pd y Cu obteniéndose sistemas eficientes y estables, con buen desempeño en reacciones, como hidrogenaciones, oxidaciones, acoplamientos C-C y epoxidación de alquenos (Molnár, 2019). Durante la síntesis de MNP, el quitosano no solo actúa como soporte, sino también como estabilizador, reductor y controlador del tamaño, lo que refuerza las propiedades catalíticas del sistema. Químicamente, su elevada densidad de grupos amino permite la formación de complejos metálicos y, además, facilita la interacción con reactivos y productos de reacción, optimizando también el proceso catalítico (Valentin *et al.*, 2003). Por otro lado, físicamente, la matriz de quitosano actúa como un andamio poroso, ofreciendo

un ingreso accesible a los reactivos y facilitando el egreso de los productos de reacción, pero constituyendo una plataforma compacta que retiene las MNP incluso en condiciones de reacción severas (Guibal, 2005). Sin embargo, el uso de Q como soporte catalítico presenta aún ciertos desafíos. Uno de los principales problemas reportados empleando formulaciones coloidales es la lixiviación metálica, lo cual afecta tanto la actividad catalítica como la recuperación del catalizador, disminuyendo su eficiencia en procesos continuos (Adlim *et al.*, 2004). Además, estas formulaciones presentan dificultades vinculadas con la estabilidad por aglomeración/sedimentación polimérica, lo que conlleva la pérdida de la dispersión homogénea y la disminución de la eficiencia del sistema catalítico (Sin *et al.*, 2010). El tamaño de las partículas de quitosano tiene un papel crucial en su eficiencia como material catalítico. Si bien un menor tamaño mejora las propiedades de sorción y la accesibilidad a los sitios activos, la dispersión de las MNP en sistemas coloidales puede generar restricciones de difusión y problemas de separación post-reacción (Laghrib *et al.*, 2019). Esto plantea un desafío importante para el diseño de catalizadores a gran escala, especialmente en aplicaciones industriales. Para superar estas limitaciones, se propone el diseño de sistemas gelificados, en los cuales el quitosano en forma de esferas ofrece una estructura más estable y controlada. Estos sistemas gelificados reducirían la aglomeración y la lixiviación de las MNP, además de mejorar la accesibilidad a los sitios activos y facilitar la recuperación y reutilización del catalizador aplicado a la hidrogenación de nitroarenos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis de nanopartículas de plata (AgNP) incluidas en una matriz esférica de quitosano

Se preparó una solución disolviendo 1.00 g de quitosano (160 KDa) en 50.0 ml de ácido acético 1% v/v. Posteriormente, la solución se goteó en una solución de NaOH al 20% p/v empleando una bomba peristáltica y dos agujas de diferente diámetro (21G y 24G). Las esferas producidas (Q_{21} y Q_{24}) se lavaron repetidamente con agua mQ. Por otro lado, se preparó una nueva solución de quitosano de igual concentración adicionándole 0.065 mL de $AgNO_3$ 0.25% p/v ($R_{Ag/Q}$=0.005). La mezcla se goteó sobre una solución de NaOH como se mencionó anteriormente. Las esferas resultantes se sumergieron en $NaBH_4$ 0.001 M y luego fueron lavadas repetidamente con agua mQ obteniéndose por coprecipitación las esferas denominadas Ag_c/Q_{21} y Ag_c/Q_{24}. Por otro lado, las esferas de quitosano (Q_{21} y Q_{24}) se contactaron por 24 h. con una solución $AgNO_3$ ($R_{Ag/Q}$=0.005) idéntico al empleado en la metodología anterior. Posteriormente las esferas fueron lavadas y se sumergieron en NaBH4 0.001 M obteniéndose por precipitación los sistemas denominados Ag_p/Q_{21} y Ag_p/Q_{24}.

2.2 Caracterización de las esferas de quitosano conteniendo AgNP

Las esferas fueron caracterizadas por microscopía óptica, empleando un microscopio óptico Olympus BX51, equipado con una cámara digital Olympus DP73 y por microscopía de transmisión electrónica, empleando un microscopio FEI-THERMO Talos F200x operado a 200 kV. Se realizó un análisis por espectroscopía UV-vis empleando un equipo Perkin Elmer (Lambda 35), obteniendo los espectros en el rango 200-700 nm. El contenido metálico de los catalizadores se determinó mediante Espectroscopía de Absorción Atómica utilizando un equipo Varian AA240 FLAME AA. La caracterización por FTIR se realizó empleando un equipo Thermo, Nicolet Avatar 370 DTGS equipado con un accesorio DRIFT Smart Collector.

2.3 Evaluación del desempeño catalítico de las esferas de quitosano conteniendo AgNP frente a la reducción de *p*-nitrofenol (*p*-NF)

La mezcla de reacción para evaluar la hidrogenación de *p*-NF se conformó con 0.5 mL de *p*-NF 5×10^{-4} M, 0.7 mL de $NaBH_4$ 0.02 M y una o dos esferas de quitosano conteniendo AgNP manteniendo un volumen final de 3.00 mL ($R_{mol:p\text{-}NF/Ag}$=300). El progreso de la reacción se monitoreó mediante espectroscopia UV-vis a través del decaimiento en la absorción a 400 nm. La conversión (X%) se determinó según la Ec. (1):

$$X(\%) = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} 100 \quad (1)$$

Donde A_0 es la absorbancia inicial de la mezcla y A_t es la absorbancia de esta a un tiempo t. De la linealización $\ln(A_t/A_0)$ vs t a tiempos iniciales se determinó la constante de velocidad inicial K_{app}.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y caracterización de AgNP incluidas en una matriz esférica de quitosano

Producto de la síntesis, se obtuvieron esferas de distintos tamaños: 2.2±0.2 y 3.1±0.5 mm para Q_{21} y Q_{24} respectivamente. Las esferas de Q presentaron una coloración blanquecina mientras que, al adicionar $AgNO_3$, se obtuvieron esferas con coloración parda, lo cual es un indicador de la formación de AgNP en la matriz polimérica. Al observar las esferas mediante microscopía óptica (Fig. 2A y 2B) se percibe una superficie lisa y suave, mientras que la sección transversal de las mismas revela una coloración y porosidad homogéneas. Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión para el sistema Ag_p/Q_{24} se pueden observar en la Fig. 2C. En ellas se aprecian nanopartículas metálicas de forma esférica con un d_{TEM} de 1.8 nm (Fig. 2D). En las imágenes presentadas se puede observar la dispersión homogénea en la matriz polimérica que presentan las AgNP, obteniéndose para las mismas una dispersión metálica de 64% (Huggias *et al.*, 2020).

La Fig. 3 (A) muestra los espectros de absorción UV-vis de las esferas Q_{24}, Q_{21}, Ag_c/Q_{24} y Ag_c/Q_{21}. Se observa que la máxima absorción en las esferas conteniendo AgNP ocurre a 410 nm, mientras que las esferas Q no presentan absorción en la región 300-700 nm (debido a que Q absorbe por debajo de los 275 nm) (Wang *et al.*, 2015). Este resultado concuerda con reportes previos que indican que las AgNP esféricas con un diámetro promedio menor a 45 nm presentan un único plasmón de resonancia superficial (LSPR) localizado aproximadamente a 400 nm. Por otro lado, la banda asociada al LSPR es simétrica y no presenta bandas adicionales a 600 nm, lo cual se relaciona con nanopartículas que poseen una distribución de tamaños estrecha y no presentan agregados de gran tamaño (Sharma *et al.*, 2012).

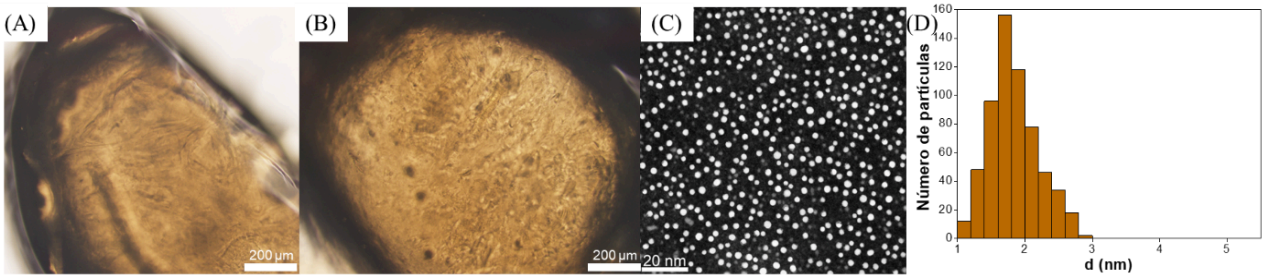

Figura 2. (A) y (B) Micrografías ópticas, (C) Imágenes TEM y (D) histograma de las esferas Ag_p/Q_{24}

La Fig. 3 (B) muestra los espectros FTIR de Q_{24}, Q_{21}, Ag_c/Q_{24} y Ag_c/Q_{21}. En ellos, la señal a 3440 cm^{-1} suele asociarse con la superposición del estiramiento ν_{N-H} y ν_{O-H}. Sin embargo, la banda ancha y fuerte observada es más característica del ν_{N-H}. Por otro lado, la absorción a 2915 cm^{-1} corresponde al ν_{C-H}. Las señales a 1648 cm^{-1} y 1591 cm^{-1} corresponden al ν_{C-N} del enlace amida. Las absorciones a 1427 y 1421 cm^{-1} provienen de estiramientos del grupo $-CH_2$ y la absorción centrada en 1258 cm^{-1} corresponde al ν_{C-O} del grupo carboxílico.

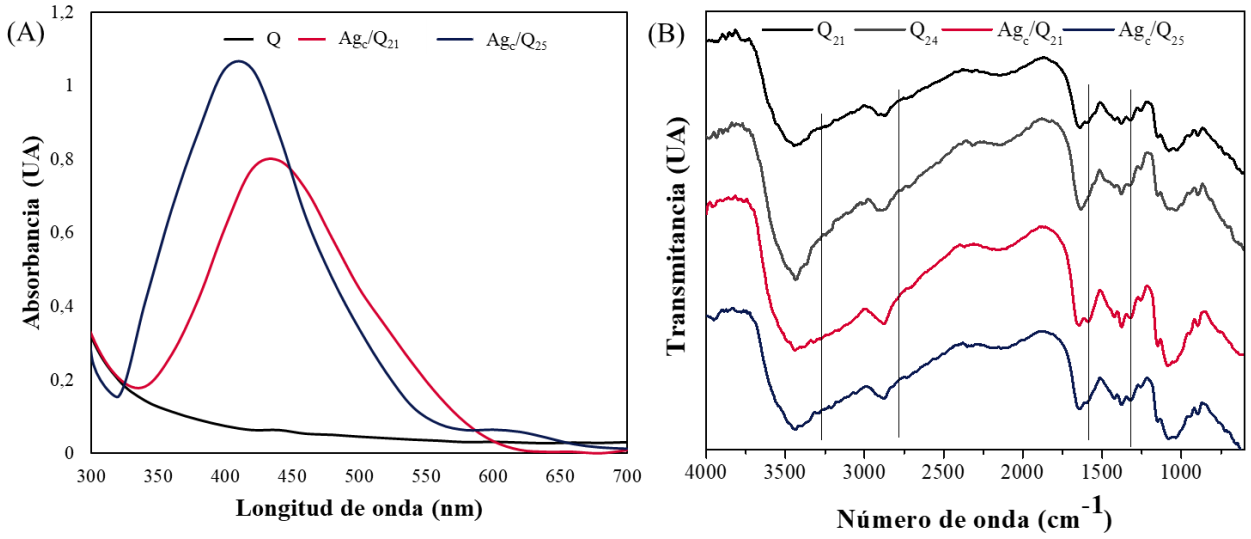

Figura 3. (A) Espectros UV-vis y (B) Espectros FTIR de las esferas de quitosano obtenidas

La modificación de la forma de la banda a 3440 cm^{-1} en los espectros de Ag/Q respecto al de Q, indicaría que la vibración N-H es afectada por la interacción metálica. A su vez, la banda de flexión N-H (originalmente a 1592 cm^{-1}) se desplaza a 1580 cm^{-1}, modificándose también su forma. Esto sugiere el anclaje de las AgNP a los átomos de nitrógeno, lo que altera la vibración N-H debido al aumento del peso molecular por la unión con la plata (Chandran *et al.*, 2006). Otro cambio se puede observar en la banda localizada a 2915 cm^{-1} luego de la formación de AgNP. Esta banda suele asignarse tanto a estiramientos $\nu_{C\text{-}H}$ como $\nu_{O\text{-}H}$. Dado que es improbable que la plata se una a átomos de carbono, las modificaciones podrían sugerir que los átomos de oxígeno de los hidroxilos podrían estar involucrados en la formación y estabilización de AgNP, pero su efecto sería menos significativo que el de los átomos de nitrógeno (Jin & Bai, 2002). Estas observaciones permiten remarcar el rol del quitosano como agente reductor y estabilizante de AgNP. Resultados análogos en cuanto a la caracterización, se obtuvieron para los sistemas obtenidos por precipitación (Ag_p/Q_{24} y Ag_p/Q_{21}).

3.2 Evaluación del desempeño catalítico de Ag/Q frente a la reducción de *p*-nitrofenol

Para evaluar la eficacia catalítica de los sistemas obtenidos, se estudió la reducción de *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol con $NaBH_4$. Como se muestra en la Fig. 4, en todos los casos se alcanzó conversión total en alrededor de 10 minutos, sin períodos de inducción. Esto contrasta con sistemas Ag/quitosano en polvo o en forma coloidal, para los que se han reportado inducciones prolongadas y la necesidad de emplear hasta 400 veces más catalizador (Murugadoss & Chattopadhyay, 2008). Esta diferencia podría atribuirse a una mayor accesibilidad a los sitios activos en las perlas. Asimismo, las constantes de velocidad y la reutilización superan lo reportado para geles rígidos obtenidos con entrecruzantes químicos, posiblemente debido a menores restricciones difusionales en las perlas menos compactas (Khan *et al.*, 2020). Por último, el buen desempeño tras varios ciclos de reacción contrasta con sistemas coloidales que presentaron pérdida de actividad por lixiviación (Hasan *et al.*, 2019) o desestabilización del sistema (Bibi *et al.*, 2021). Entre los sistemas diseñados, las esferas de menor tamaño mostraron el mejor desempeño catalítico, como era esperable por su mayor superficie expuesta. En cuanto al método de incorporación de las AgNP, los sistemas obtenidos por precipitación superaron ampliamente a los preparados por coprecipitación. Aunque este enfoque no ha sido explorado en profundidad en la bibliografía, estudios con AgNP preformadas han mostrado un comportamiento similar, con mayor eficiencia en sistemas obtenidos *ex situ* frente a los *in situ*, atribuido a una mayor accesibilidad de las

AgNP (Gogoi & Chowdhury, 2014). Sin embargo, dichos trabajos también reportan pérdida de AgNP por falta de estabilización electrostática, fenómeno que no se observa en este caso, ya que se impregnaron las esferas con el precursor metálico en lugar de incorporar directamente las AgNP preformadas.

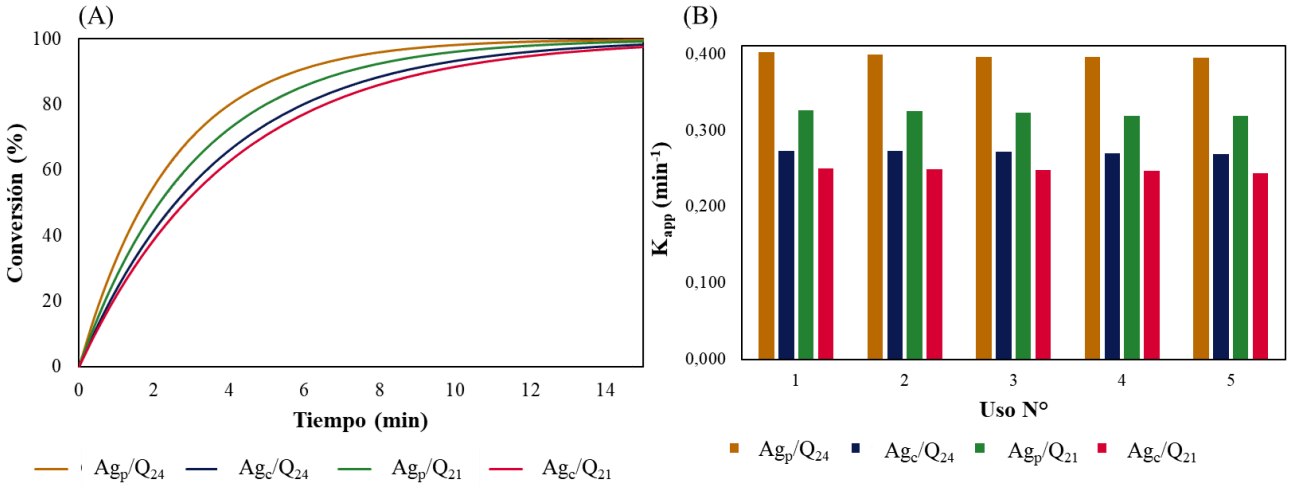

Figura 4. (A) Curvas de conversión y (B) Reutilización de los sistemas catalíticos obtenidos

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló con éxito un método sencillo para la obtención de esferas de quitosano conteniendo nanopartículas de plata mediante dos procesos, coprecipitación metálica durante la reticulación iónica y precipitación metálica post-gelificación. Las esferas obtenidas, Q_{21} y Q_{24}, presentaron diámetros promedio de 2.2±0.2 y 3.1±0.5 mm respectivamente, y mostraron buena homogeneidad estructural. La formación y estabilización de las AgNP dentro de la matriz polimérica fue confirmada por FTIR, TEM y UV-vis, observándose una banda característica en 410 nm y partículas metálicas con un tamaño medio de 1.8 nm. Las esferas mostraron una notable estabilidad química y mecánica, lo que permitió su aplicación como catalizadores heterogéneos en la reducción de *p*-nitrofenol en presencia de $NaBH_4$. El sistema mostró una alta eficiencia catalítica, alcanzando una conversión del 99% en menos de 10 minutos con constantes de velocidad aparente de alrededor de 0.4 min^{-1}. Además, los catalizadores fueron fácilmente recuperables y reutilizables, manteniendo más del 95% de su actividad tras cinco ciclos consecutivos. En función de estos resultados, se propone este sistema como una alternativa accesible, eficiente y sustentable para procesos catalíticos, con potencial aplicación en distintas reacciones catalíticas de interés.

Referencias

Adlim, M., Abu Bakar, M., Liew, K. Y. y Ismail, J. (2004). Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *212*(1–2), 141–149. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.08.012

Alnazza Alhamad, A., Zeghoud, S., Ben Amor, I. y Hemmami, H. (2023). Chitosan-based hydrogels for wound healing: correspondence. *International Journal of Surgery*, *109*(6), 1821–1822. https://doi.org/10.1097/JS9.0000000000000414

Bibi, A., Rehman, S. ur, Akhtar, T., Akhter, K. y Shahzad, M. I. (2021). Use of alginate-chitosan/MWCNTS as a novel support for Ag2O immobilization in catalytic reduction of 4-NP. *Desalination and Water Treatment*, *228*, 261–275.

https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27336

Chandran, S. P., Chaudhary, M., Pasricha, R., Ahmad, A. y Sastry, M. (2006). Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract. *Biotechnology Progress*, *22*(2), 577–583. ttps://doi.org/10.1021/bp0501423

Gogoi, N. y Chowdhury, D. (2014). In-Situ and Ex-Situ chitosan-silver nanoparticle composite: Comparison of storage/release and catalytic properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *14*(6), 4147–4155. https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8222

Guibal, E. (2005). Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: A review. *Progress in Polymer Science,* 30(1), 71–109. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.12.001

Guibal, E., Vincent, T. y Navarro, R. (2014). Metal ion biosorption on chitosan for the synthesis of advanced materials. *Journal of Materials Science, 49*(16), 5505–5518. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8301-5

Hasan, K., Shehadi, I. A., Al-Bab, N. D. y Elgamouz, A. (2019). Magnetic chitosan-supported silver nanoparticles: A heterogeneous catalyst for the reduction of 4-nitrophenol. *Catalysts*, *9*(10), 839. https://doi.org/10.3390/catal9100839

Huggias, S., Bolla, P. A., Serradell, M. A., Casella, M. y Peruzzo, P. J. (2020). Platinum nanoparticles obtained at mild conditions on S-Layer protein/polymer particle supports. *Langmuir*, *36*(5), 1201–1211. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02868

Jin, L. y Bai, R. (2002). Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads. *Langmuir*, *18*(25), 9765–9770. https://doi.org/10.1021/la025917l

Khan, M. S. J., Khan, S. B., Kamal, T. y Asiri, A. M. (2020). Catalytic application of silver nanoparticles in chitosan hydrogel prepared by a facile method. *Journal of Polymers and the Environment*, *28*(3), 962–972. https://doi.org/10.1007/s10924-020-01657-3

Kumar, M. N. V. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers, 46*(1), 1-27. https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00038-9

Laghrib, F., Ajermoun, N., Bakasse, M., Lahrich, S. y El Mhammedi, M. A. (2019). Synthesis of silver nanoparticles assisted by chitosan and its application to catalyze the reduction of 4-nitroaniline. *International Journal of Biological Macromolecules*, *135*, 752–759. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.209

Molnár, Á. (2019). The use of chitosan-based metal catalysts in organic transformations. *Coordination Chemistry Reviews,* 338, 126–171. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.018

Murugadoss, A. y Chattopadhyay, A. (2008). A "green" chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. *Nanotechnology*, *19*(1). https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/01/015603

Quignard, F., Choplin, A. y Domard, A. (2000). Chitosan: A natural polymeric support of catalysts for the synthesis of fine chemicals. *Langmuir*, *16*(24), 9106–9108. https://doi.org/10.1021/la000937d

Sharma, S., Sanpui, P., Chattopadhyay, A. y Ghosh, S. S. (2012). Fabrication of antibacterial silver nanoparticle - Sodium alginate-chitosan composite films. *RSC Advances*, *2*(13), 5837–5843. https://doi.org/10.1039/c2ra00006g

Sin, E., Yi, S. S. y Lee, Y. S. (2010). Chitosan-g-mPEG-supported palladium (0) catalyst for Suzuki cross-coupling reaction in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *315*(1), 99–104. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.09.007

Valentin, R., Molvinger, K., Quignard, F. y Brunel, D. (2003). Supercritical CO2 dried chitosan: An efficient intrinsic heterogeneous catalyst in fine chemistry. *New Journal of Chemistry*, *27*(12), 1690–1692. https://doi.org/10.1039/b310109f

Wang, L. S., Wang, C. Y., Yang, C. H., Hsieh, C. L., Chen, S. Y., Shen, C. Y., Wang, J. J. y Huang, K. S. (2015). Synthesis and anti-fungal effect of silver nanoparticles–chitosan composite particles. *International Journal of Nanomedicine*, *10*, 2685–2696. https://doi.org/10.2147/IJN.S77410