

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS BIOINSPIRADOS CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS APLICADOS A LA DESINFECCIÓN DE SUPERFICIES

Harón, Samuel

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Directora: Casis, Natalia

Co-Director: Busatto, Carlos

Área: Ciencias Exactas

Palabras clave: polímeros bioinspirados, recubrimientos, propiedades antimicrobianas.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la contaminación inducida por microorganismos es motivo de gran preocupación en diversas áreas, tales como salud, saneamiento, y envasado de alimentos. Este problema se destaca además por el brote de la pandemia de la enfermedad por coronavirus (COVID-19), que causó pérdidas económicas incalculables. En los últimos años, los polímeros bioinspirados han recibido un creciente interés debido a que constituyen materiales reciclables y benignos. Estos materiales se inspiran en la reacción de dimerización que pueden sufrir las bases de timina en el ADN en presencia de luz UV. Además, es posible obtener materiales que permitan la inmovilización de compuestos con propiedades antimicrobianas en un recubrimiento polimérico (Barbarini, A.L.; Estenoz, D.A.; Martino, D.M. 2015). Este tipo de materiales ofrece la ventaja medioambiental de evitar la liberación de los antimicrobianos, lo que contribuye a la disminución en la aparición de cepas resistentes. Se obtienen mediante co-polimerización de monómeros funcionales y su posterior entrecruzamiento inducido por luz UV, y sus propiedades antimicrobianas se encuentran dadas por la diferente composición química de los co-polímeros (El-Hayek, R.M.; Dye, K.; Warner, J.C, 2006). En este trabajo se abordaron diferentes estrategias para la preparación de materiales bioinspirados a partir de monómeros de vinilbencil timina (VBT) y monómeros iónicos conteniendo grupos funcionales de amonio cuaternario (Barbarini, A.L.; Estenoz, D.A.; Martino, D.M. 2010), con el fin de obtener materiales con diferentes funcionalidades antimicrobianas capaces de lograr procesos de desinfección eficientes.

OBJETIVOS

El objetivo del estudio es desarrollar nuevos recubrimientos basados en polímeros bioinspirados para su aplicación en sanitización de superficies. Los objetivos específicos incluyen: i) la síntesis de los monómeros de 1-(4-vinilbencil)timina (VBT) y monómeros iónicos tales como el 1-(4-vinil)triethylamonio (VBA); ii) la síntesis y caracterización de los polímeros basados en timina mediante la co-polimerización de los monómeros de VBT y VBA (Figura 1) con diferentes composiciones; iii) el estudio del proceso de curado mediante irradiación de las películas de co-polímero con luz UV.

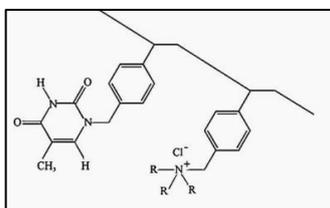


Figura 1: Estructura química del co-polímero VBT/VBA

Título del proyecto: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS BIOINSPIRADOS CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS APLICADOS A LA DESINFECCIÓN DE SUPERFICIES.

Año convocatoria: 2022

Organismo financiador: ASaCTel

Director/a: Casis, Natalia; Busatto, Carlos

METODOLOGÍA

Síntesis del monómero de VBT

Para la síntesis de la sal de timina, se disolvió NaOH (0,08 mol) en agua destilada a 50°C y luego se agregó la timina (0,08 mol) bajo agitación constante hasta obtener una solución traslúcida. Se dejó enfriar la solución y se agregó etanol hasta obtener un precipitado de color blanco que se filtró bajo vacío y se secó en estufa a 80°C bajo vacío. Para la síntesis del monómero de VBT, en un balón se disolvió la sal de timina (0,02 mol) en 20 mL de dimetilformamida (DMF). Se burbujeó la solución con N₂, y luego se vertieron el butilhidroxitolueno (BHT) y el VBC, tornándose la solución de un color amarillo. Se dejó reaccionar en agitación durante 24 h a 70°C. Por último, la DMF se evaporó empleando un rotavapor bajo vacío.

Síntesis del monómero VBA

Se hizo reaccionar el VBC (0,18 mol) y la trietilamina (0,18 mol) en un balón conteniendo 100 mL de acetona. En primer lugar se agregó el 1-(4-vinilbencil)cloro (VBC) y luego se agregó la trietilamina bajo agitación a 60°C, formando una solución amarilla. Luego de una hora se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente y bajo reflujo por 24 h. Para la síntesis del co-polímero VBT/VBA relación molar 1:8, en un balón se agregó alcohol isopropílico (IPA), se calentó a 85°C y se burbujeó N₂. A esta solución se le agregó el 1-(4-vinilbencil)triethylamonio (VBA) (0,1648 mol) y el iniciador azobisisobutironitrilo (AIBN) (0,00155 mol). La solución se dejó reaccionar en atmósfera de N₂ a 70°C y 200 rpm durante 24 h.

Cinética de entrecruzamiento

Se disolvió el co-polímero obtenido en agua ultrapura y luego se colocaron gotas de 15 µL sobre soportes de PET, los cuales se secaron en estufa a 50°C. Una vez secos los soportes, se irradiaron con luz UV a 254 nm por diferentes lapsos de tiempo. Luego, los films obtenidos se sumergieron en agua destilada, disolviendo así el co-polímero no entrecruzado. Las diferentes soluciones de co-polímero no entrecruzado se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis a fin de estudiar la cinética de curado.

Caracterización de los monómeros y del co-polímero

Los monómeros (VBT y VBA) se caracterizaron por FTIR y RMN-H. El co-polímero lineal y el co-polímero entrecruzado se caracterizaron por FTIR. Los films del co-polímero entrecruzado se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) a fin de estudiar su morfología.

RESULTADOS

En la Figura 2 se muestran los espectros de FTIR de los monómeros sintetizados: VBT y VBA, observándose la presencia de las señales características de los grupos funcionales de cada compuesto.

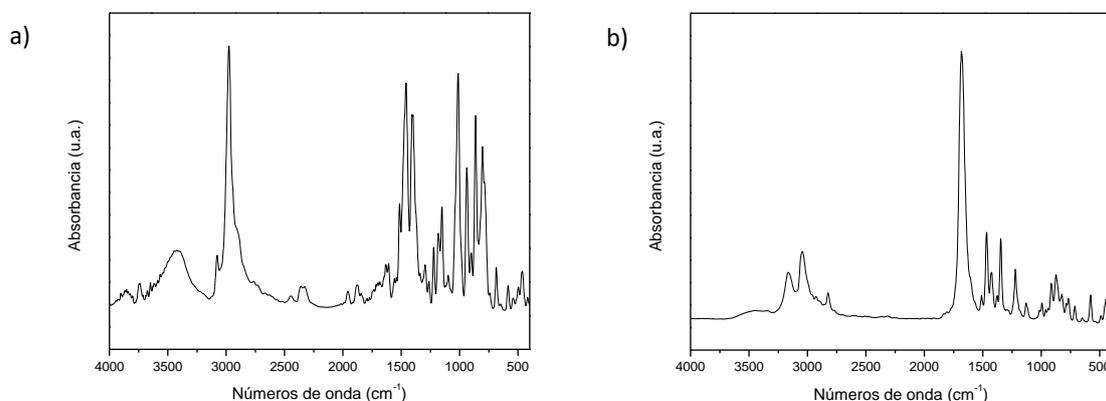


Figura 2: a) Espectro del monómero VBA; b) Espectro del monómero VBT.

Análisis de los espectros:

VBT: (KBr, cm^{-1}): 3100-3000 C-H (aromático y vinílico), 3000-2850 C-H (alifático), 1680-1620 C=C (vinílico), 1600-1500 C=C (aromático), 1250-1020 N-C (estiramiento), 950-900 N-CH₃, 900-690 C-H (estiramiento fuera del plano, aromático).

VBA: (KBr, cm^{-1}): 3600-3200 N-H (amida secundaria), 3100-3000 C-H (aromático y vinílico), 3000-2850 C-H (alifático), 1700-1600 C=O (carbonilo), 1680-1620 C=C (vinílico), 1600-1500 C=C (aromático), 1500-1400 N-H (amida secundaria), 1400-1000 C-N (amida) y C-H (estiramiento fuera del plano, aromático y vinílico), 900-700 C-H (estiramiento fuera del plano, aromático).

En la Figura 3 se muestran los espectros obtenidos por RMN-H para los monómeros. Se observan los picos correspondientes y, además, se comprueba un alto grado de pureza de los mismos.

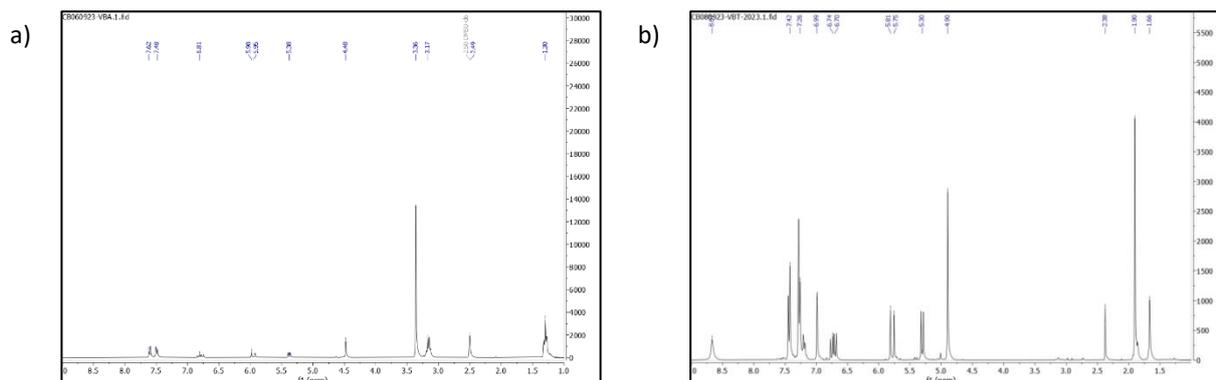


Figura 3: a) Espectro de H-RMN del monómero VBA; b) Espectro de H-RMN del monómero VBT.

Análisis de los espectros:

VBT: (300 MHz, CDCl₃, δ en ppm): 8.67 (s, 1H, vinilo), 7.42 (s, 2H), 7.26 (s, 4H), 6.99 (s, 1H), 6.72 (d, J = 11.3 Hz, 1H), 5.78 (d, J = 17.6 Hz, 1H), 5.30 (s, 1H), 4.90 (s, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.66 (s, 1H).

VBA: (300 MHz, DMSO, δ en ppm) 7.78 – 7.26 (m, 4H), 6.81 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 5.38 (s, 1H), 4.48 (s, 2H), 3.17 (s, 6H), 1.30 (s, 9H).

La Figura 4a muestra los espectros UV-vis para los diferentes tiempos de irradiación del co-polímero.

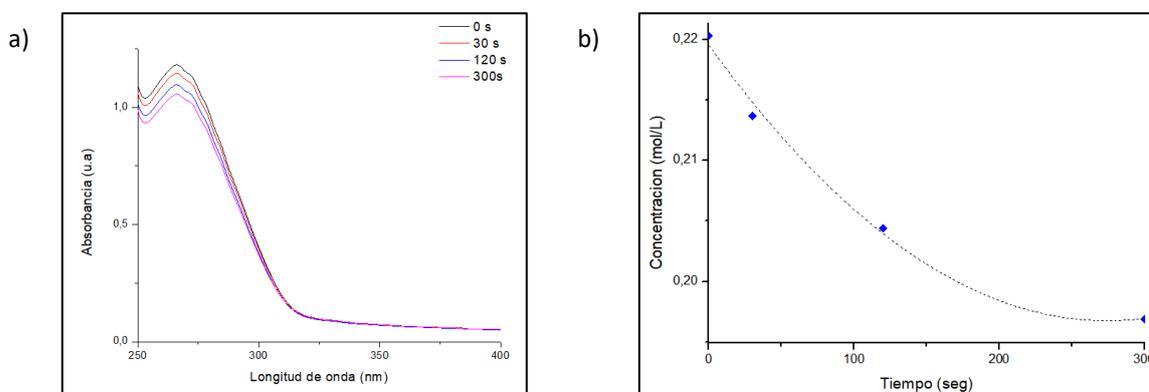


Figura.4: a) Espectro UV-Vis del co-polímero no entrecruzado para los diferentes tiempos de irradiación, desde 30 s hasta 5 min. Pico de absorbancia: 265 nm; b) Concentración del co-polímero no entrecruzado en función del tiempo.

En la Figura 4b se gráfica la concentración del co-polímero no entrecruzado en función del tiempo. Se observa que a medida que avanza el tiempo de reacción, disminuye la concentración del co-polímero no entrecruzado, hasta alcanzar un punto mínimo que corresponde al punto gel. La Figura 5 muestra las micrografías de los films de co-polímero entrecruzado obtenidas por SEM. La Tabla 1 muestra los resultados de la composición atómica y másica del co-polímero. Los resultados indican la presencia en la muestra del monómero conteniendo grupos de amonio cuaternario.

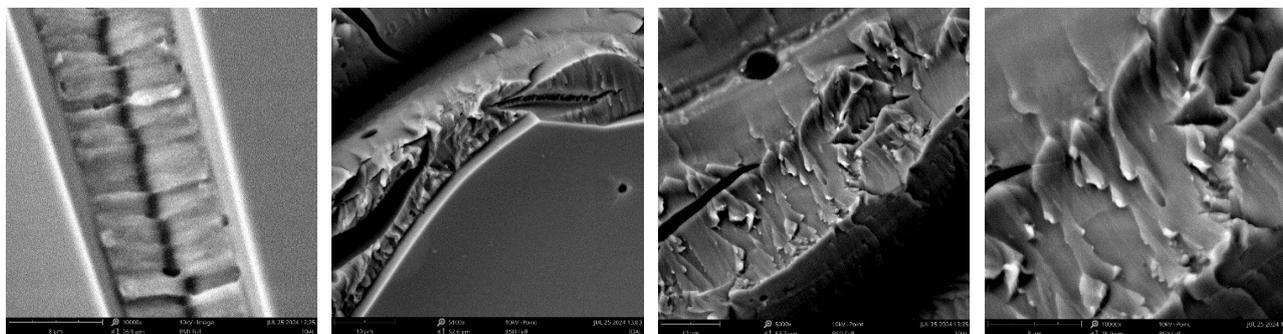


Figura 5: Micrografías obtenidas por SEM del co-polímero VBA/VBT.

Tabla.1: Composición atómica y másica en la muestra del co-polímero VBA/VBT.

Número del elemento	Símbolo del elemento	Nombre del elemento	Composición atómica	Composición másica
6	C	Carbono	39,34	25,60
8	O	Oxígeno	27,84	24,14
17	Cl	Cloro	21,80	41,89
7	N	Nitrógeno	11,02	8,36

CONCLUSIÓN

Se sintetizaron y caracterizaron exitosamente los monómeros de VBT y VBA, los cuales fueron empleados para sintetizar y caracterizar sus co-polímero. Se caracterizó por diferentes técnicas el entrecruzamiento del co-polímero debido a los grupos vinilo presentes en ambos monómeros. Se pretende continuar con el estudio de estos materiales a fin de evaluar diferentes composiciones químicas del co-polímero y sus propiedades antimicrobianas.

BIBLIOGRAFÍA

- [I]. Barbarini, **A.L.**; Estenoz, **D.A.**; Martino, **D.M.** 2010, Wiley InterScience, Macromolecular Journals.
- [II]. Barbarini, **A.L.**; Estenoz, **D.A.**; Martino, **D.M.** 2015, Wiley InterScience, Journal of Applied Polymer Science.
- [III]. El-Hayek, **R.M**; Dye, **K.**; Warner, **J.C**, 2006, Wiley InterScience.