

# INFLUENCIA DEL TIEMPO DE AGITACIÓN EN EL PROCESO DE MODIFICACIÓN CON QUITOSANO DE UNA ARCILLA COLOMBIANA TIPO MONTMORILLONITA

G. NEIRA ARENAS<sup>1\*</sup>; A. PINILLA PLATA<sup>1\*</sup>; J. F. PABÓN<sup>1</sup>; J. A. HENAO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente - GIMBA

<sup>2</sup>Grupo de Investigación en Química Estructural – GIQUE

Universidad Industrial de Santander

\*gneira@uis.edu.co

\*alirio.pinilla@yahoo.com

Fecha Recepción: 21 de Octubre de 2009

Fecha Aceptación: 23 de Noviembre de 2009

---

## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la modificación de una arcilla tipo montmorillonita con un biopolímero policatiónico – quitosano- y la evaluación del efecto del tiempo de contacto entre arcilla y agente modificador sobre efectividad del tratamiento. Siguiendo una metodología propia, diseñada especialmente para tal fin, se obtuvieron arcillas modificadas con quitosano de alto peso molecular, empleando tiempos de agitación de 3, 6 y 12 horas. La efectividad del tratamiento de modificación fue evaluado a través de la medición del incremento en la distancia interlamina de la arcilla, y la detección mediante FTIR de grupos funcionales característicos del quitosano en la estructura de la arcilla. En los espectros de DRX se observó que el espaciamiento interlamina aumenta al incrementar el tiempo de contacto entre la arcilla y el modificador, conduciendo a un pronunciado desplazamiento y disminución en intensidad del pico característico correspondiente al plano ( $d_{001}$ ) de la montmorillonita. La existencia de grupos activos del quitosano en la estructura de la arcilla modificada se hizo evidente por la presencia en los espectros FTIR de bandas de absorción correspondientes a los grupos CH,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{NH}_2$ .

**Palabras Claves:** Organobentonita, Biopolímero, Nanocompuesto.

## ABSTRACT

In this work, the results for the modification of a montmorillonite-type clay with a polycationic biopolymer – chitosan- are presented, along with the evaluation of the effect of contact time between clay and modifying agent on the effectiveness of the modification treatment. Modified clays were prepared using high molecular weight chitosan, following a specially designed methodology and applying stirring times of 3, 6 and 12 hours. The effectiveness of the modification process was evaluated by measuring the increase in the interlayer spacing of the clay, and the detection of characteristic functional groups from the chitosan in the structure of the clay. From the XRD spectra it was observed that the interlayer spacing increases with the increase in contact time between clay and modifier, leading to a pronounced shift and intensity decrease of the characteristic peak, which corresponds to the ( $d_{001}$ ) plane of montmorillonite. The existence of active groups from chitosan in the modified clay structure was evident from the presence in the Infrared Spectra of absorption bands corresponding to CH,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{NH}_2$ .

**Keywords:** Organobentonite, Biopolymer, Nanocomposite.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad está en auge la utilización de polímeros biodegradables como materia prima en productos como empaques, películas para uso agrícola, utensilios desechables, material biomédico y textiles entre muchos otros. Uno de los recursos que más interés ha generado en este tipo de aplicaciones es el almidón, el cual es una sustancia abundante, económica y completamente biodegradable en el agua y el suelo [1].

Se han realizado estudios para obtener materiales poliméricos a partir de almidones mediante procesos como extrusión, prensado en caliente y vertido en solución (*"solvent casting"*) [2,3]. Sin embargo, los resultados obtenidos a partir de estos polímeros, denominados almidones termoplásticos (TPS, por su sigla en inglés *"Thermoplastic Starch"*), presentan pobres propiedades mecánicas, fragilidad y sensibilidad a la humedad debido a su naturaleza hidrofílica, lo cual hace que su periodo de vida útil sea muy corto y sus aplicaciones sean limitadas.

Existen diversas maneras para modificar los TPS y mejorar su desempeño: mezclándolos con otros polímeros sintéticos o naturales, induciendo el reticulado de sus moléculas o introduciendo rellenos inorgánicos a la matriz polimérica [4]. Investigadores han utilizado arcillas como material de refuerzo de los TPS logrando mejoras en algunas de sus propiedades mecánicas, ópticas y térmicas [5,6]. Para que sea favorable la adición de este refuerzo inorgánico en la matriz polimérica es necesario modificar previamente las propiedades de la arcilla ya sea por tratamientos térmicos, químicos o físicos [7,8].

Algunos reactivos modificantes que ya han sido utilizados con éxito en el tratamiento de arcillas como lo son la hexadecilamina [9] y la octadecilamina [10], pueden perjudicar las características biodegradables en el caso particular de refuerzos para matrices poliméricas como las basadas en almidón [11,12].

En este trabajo se presenta el estudio del efecto del tiempo de agitación durante la modificación de una arcilla colombiana tipo montmorillonita con quitosano, el cual es un biopolímero que por su naturaleza policatiónica puede entrar a reemplazar los cationes presentes en los espacios interlaminares de la arcilla. Además, de acuerdo a la afinidad que existe entre este modificante y los almidones empleados como precursores para la obtención de polímeros biodegradables, por ser ambos polisacáridos, existe una mayor posibilidad de obtener películas biodegradables basadas en almidón reforzadas con esta clase de arcillas modificadas.

## METODOLOGÍA

### MATERIALES

Se ha utilizado una arcilla tipo montmorillonita (MMT) proveniente del Valle del Cauca-Colombia, con una capacidad de intercambio catiónico de 60 meq/100g, cuya composición química se muestra en la Tabla 1. Los datos acá presentados son resultado del análisis químico sobre muestra seca (valores como % en peso). [9]

Quitosano (CS) de alto peso molecular de Aldrich, con un grado de desacetilación >75% fue empleado como agente modificante de la arcilla. En la Figura 1 se muestra la estructura química de este reactivo. Como disolvente del quitosano se empleó ácido acético glacial grado analítico

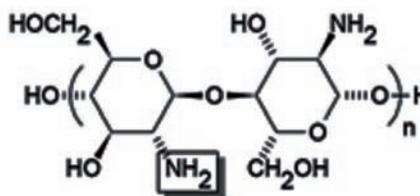


Figura 1. Estructura molecular del quitosano (Sigma-Aldrich)

Tabla 1. Composición química de la arcilla

Composición Química de la Arcilla (% peso)								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Ti <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	LOI
47,80	19,47	10,16	2,36	3,33	0,98	1,01	2,47	12,35

## PROCESO DE MODIFICACIÓN

Una solución del agente modificante fue preparada disolviendo 2 g de quitosano en 100 ml de ácido acético al 2 % v/v mediante agitación mecánica. El pH de la solución resultante fue ajustado a 4,9 con NaOH 1M.

La solución modificante se preparó con quitosano de alto peso molecular y se agregó en distintas proporciones a la arcilla en dispersión la cual se mantuvo a 60°C durante distintos periodos de tiempo con una constante y fuerte agitación. El pH de la mezcla resultante se neutralizó por medio de lavados con agua destilada, luego la arcilla modificada fue separada por centrifugación y se secó en horno a 80°C +/-5 para su posterior macerado. En la Tabla 2 se presenta la cantidad de modificante y el tiempo de agitación empleado en cada una de las muestras obtenidas de arcilla modificada (AM).

**Tabla 2.** Variables del proceso de modificación.

IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA	CANTIDAD DE QUITOSANO (% en peso respecto a la arcilla)	TIEMPO DE AGITACIÓN (Horas)
AM-25a +3h	25%	3
AM-50a +3h	50%	3
AM-50a +6h	50%	6
AM-50a +12h	50%	12
AM-100a +3h	100%	3
AM-200a +3h	200%	3

Para evaluar la influencia del tiempo de contacto entre la arcilla y el quitosano durante el proceso de modificación, se obtuvieron tres muestras con tiempos de agitación de 3, 6 y 12 horas, empleando quitosano de alto peso molecular a una concentración de 50% en peso respecto a la arcilla a modificar.

## CARACTERIZACIÓN

Las muestras de arcilla modificada con quitosano fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX) para medir la separación interlamilar en las galerías de la arcilla. Esta determinación se realizó con un difractómetro de polvo marca

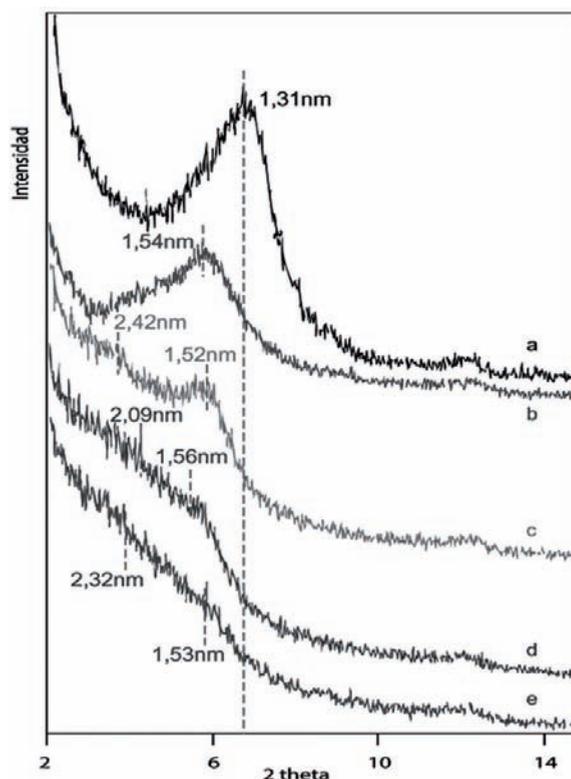
RIGAKU modelo D/MAX IIIB. Por otra parte, se hizo un análisis cualitativo de los posibles cambios estructurales en las muestras de arcilla aplicando Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) con un espectrofotómetro Bruker Tensor 27.

## RESULTADOS

### EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE QUITOSANO

El efecto de la concentración del quitosano en los resultados del tratamiento de modificación de la arcilla fue evaluado en primera instancia, midiendo el espaciamento interlamilar ( $d_{001}$ ) de la arcilla mediante DRX. La arcilla natural registró un pico característico a  $2\theta=6.72$ , correspondiente a un espaciamento de 1.316 nm determinado mediante la ecuación de Bragg.

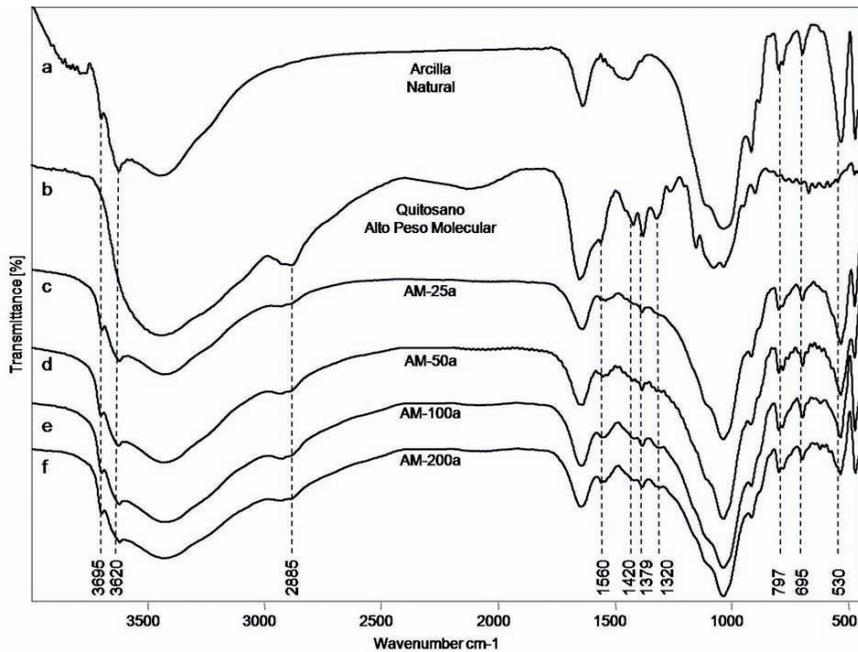
En la Figura 2 se presentan los patrones de difracción de rayos X para las arcillas modificadas con distintas concentraciones de quitosano.



**Figura 2.** Patrones de DRX de (a) Arcilla natural; Arcillas modificadas con distintas cantidades de quitosano de alto peso molecular (%p/p): (b)25%, (c)50%, (d)100%, y (e)200%.

Los resultados de DRX indican que la estructura laminar de la arcilla va perdiendo su regularidad cristalina característica a medida que aumenta la concentración del agente modificante, lo cual se ve reflejado en la desaparición progresiva del pico característico de la arcilla natural a medida que la concentración de quitosano aumenta desde el 25% hasta el 200% p/p.

Las cuatro muestras fueron caracterizadas mediante Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR); en la Figura 3 se muestran los espectros correspondientes. En todas las muestras obtenidas se detectaron frecuencias de absorción características tanto de la arcilla natural como del agente modificante, lo cual evidencia la integración del quitosano con la arcilla.



**Figura 3.** Espectros IR de (a) Arcilla natural, (b) Qitosano de alto peso molecular, y arcillas modificadas con distintas concentraciones de este quitosano (%p/p): (c) 25%, (d) 50%, (e) 100%, y (f) 200%

Las bandas de absorción características de la estructura de la arcilla en  $\sim 3695\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la tensión de los grupos hidroxilo; y las de  $\sim 797\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 695\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 530\text{ cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones de los enlaces Si-O y Al-O. [13,14]. La presencia de quitosano en la arcilla modificada se hace manifiesta por la aparición de bandas de absorción en  $\sim 2885\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1379\text{ cm}^{-1}$ , y  $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la tensión del grupo CH, flexión de  $\text{NH}_3^+$ , flexión del  $\text{CH}_2$  y tensión del  $\text{NH}_2$  respectivamente. [15, 16, 17]

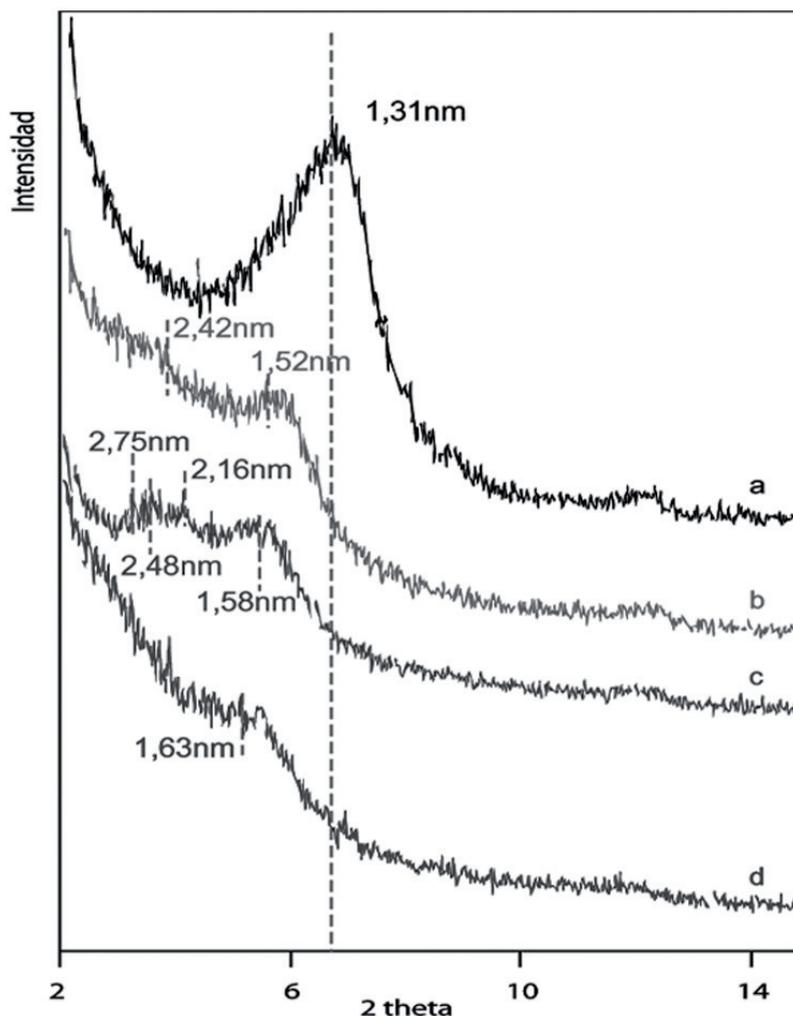
### EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO ARCILLA-QUITOSANO

La influencia del tiempo de contacto, o tiempo efectivo de modificación, de la arcilla con quitosano en los resultados obtenidos fue determinada de acuerdo al incremento en el espaciamiento

interlaminar ( $d_{001}$ ) identificado mediante DRX además de la caracterización de las muestras realizada mediante FTIR.

En la Figura 4 se presentan los patrones de difracción de rayos X para las arcillas modificadas con quitosano de alto peso molecular al 50% p/p empleando distintos tiempos de agitación: 3, 6 y 12 horas.

Los resultados indican que la estructura laminar de la arcilla va perdiendo su regularidad cristalina característica a medida que se aumenta el tiempo de contacto con el quitosano durante el proceso de modificación, lo cual se ve reflejado por el desplazamiento y disminución en intensidad del pico característico correspondiente al plano ( $d_{001}$ ) de la montmorillonita, el cual aparece en la arcilla natural a un ángulo  $2\theta = 6.72$ .



**Figura 4.** Patrones de DRX de (a) Arcilla natural; Arcillas modificadas con quitosano de alto peso molecular al 50% p/p con distintos tiempos de procesamiento: (b) 3 horas, (c) 6 horas y (d) 12 horas.

La muestra preparada con 6 horas de agitación presentó un mayor incremento en la distancia interlamilar, registrando valores de 2.48 y 2.75 nm. Sin embargo, la muestra preparada con 12 horas de agitación registró el patrón de DRX con menor evidencia de un pico característico lo cual es propio de una arcilla en la cual se ha intercalado gran cantidad de la sustancia modificante y en la que se ha perdido bastante regularidad en el ordenamiento de las láminas que conforman la montmorillonita.

La Figura 5 muestra la comparación de los espectros IR de arcilla modificada con una

misma concentración de quitosano (50% p/p) pero con distintos tiempos de agitación (3, 6 y 12 horas).

En la Tabla 3 se presentan los grupos funcionales característicos de la arcilla natural y del quitosano (CS) con su correspondiente número de onda en el espectro IR y queda evidenciada, en las tres muestras de arcilla modificada (AM), la incorporación del modificante en la arcilla debido a la presencia de bandas de absorción, características de cada uno de los componentes, en los espectros IR de las muestras de arcilla modificada.

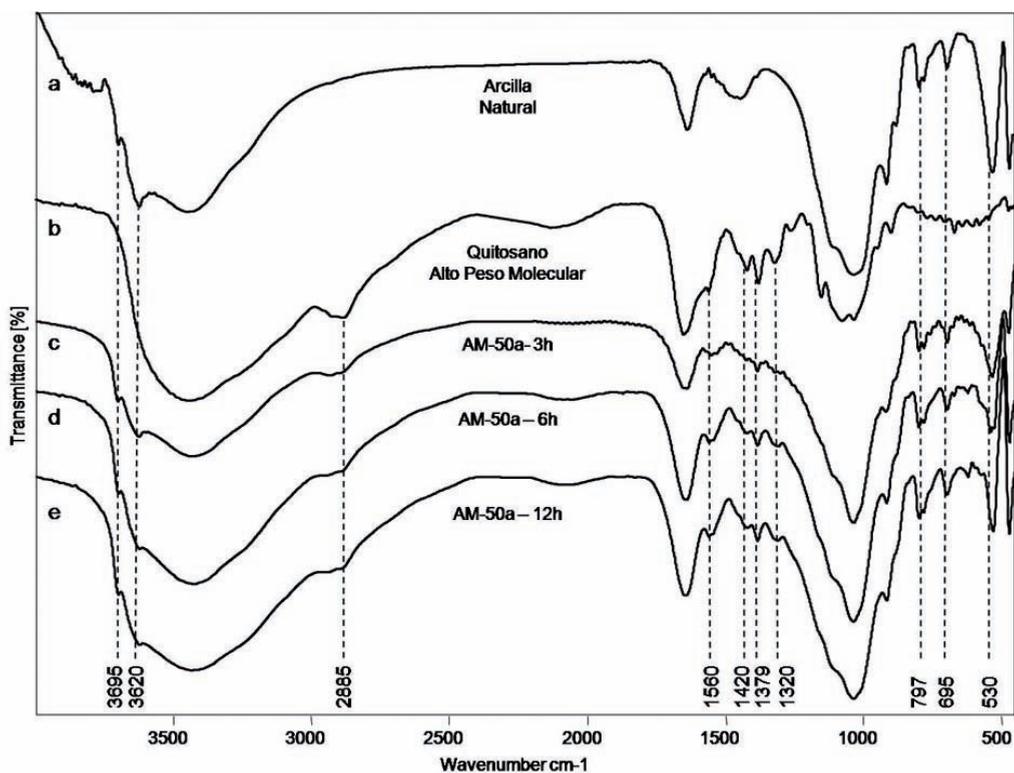


Figura 5. Espectros IR de (a) Arcilla natural, (b) Quitosano de alto peso molecular, y arcillas modificadas con este quitosano al 50% p/p con distintos tiempos de procesamiento: (c) 3 horas, (d) 6 horas, y (e) 12 horas.

Tabla 3. Grupos funcionales identificados por FTIR.

Núm. de Onda [cm <sup>-1</sup> ]	Grupo Funcional	MUESTRA				
		Arcilla Natural	CS	AM-50a		
				3h	6h	12h
3695	OH Tensión	✓	x	✓	✓	✓
3620	OH Tensión	✓	x	✓	✓	✓
2885	CH Tensión	x	✓	✓	✓	✓
1560	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Flexión	x	✓	✓	✓	✓
1420	CH Tensión	x	✓	✓	✓	✓
1379	CH <sub>2</sub> Flexión	x	✓	✓	✓	✓
1320	NH <sub>2</sub> Tensión	x	✓	✓	✓	✓
797	Si-O Tensión de Cuarzo y Silicio	✓	x	✓	✓	✓
695	Si-O, Perpendicular	✓	x	✓	✓	✓
530	Al-O-Si Deformación	✓	x	✓	✓	✓

## CONCLUSIONES

Distintas muestras de arcilla modificada fueron preparadas a partir de una arcilla colombiana tipo montmorillonita utilizando quitosano de alto peso molecular como agente modificante. Se obtuvo una mayor separación interlaminar en la arcilla a medida que se aumentaba la concentración de quitosano y se incrementaba el tiempo de agitación durante el proceso de modificación.

Debido a la presencia de bandas de absorción correspondientes a grupos funcionales propios del quitosano en los espectros de infrarrojo de las muestras de arcilla modificada, se comprueba que el incremento en la separación interlaminar de la arcilla es debido a la incorporación de moléculas de quitosano entre sus láminas.

De acuerdo a los resultados de DRX, se observó que es posible obtener similares distanciamientos interlaminares si se utiliza una menor cantidad de quitosano y si se aumenta el tiempo efectivo de contacto con la arcilla durante su proceso de modificación.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el valioso apoyo del personal del Laboratorio de Difracción de Rayos X y al Dr. Enrique Mejía, director del Laboratorio de Espectroscopía IR de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. Este trabajo fue posible también, gracias al apoyo financiero recibido del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación COLCIENCIAS, a través del Proyecto "Desarrollo y Aplicación de Organoarcillas Bentoníticas Colombianas para la Obtención de Nuevos Materiales Poliméricos y Filtros Cerámicos" identificado con código 1102-332-18536.

## REFERENCIAS

- [1] Halley, P. J. *Biodegradable polymers for industrial applications. Chapter 6: Thermoplastic starch biodegradable polymers*. Woodhead Publishing Limited. 2005, pgs. 140-162.
- [2] Restrepo, A. et al. Nano-composites reforzados con microfibrillas de celulosa aisladas de paredes celulares del raquis de banano. Universidad Tecnológica de Pereira. *Scientia et Technica* Año XIII, N° 36. 2007, pgs. 689-694.
- [3] Charles-Harris, M. *Development and Characterisation of Completely Degradable Composite Tissue Engineering Scaffolds*. PhD Thesis. Chapter 2: Development and optimisation of biodegradable composite scaffolds via Solvent Casting. Barcelona. 2007.
- [4] Mohanty, A.; Misra, M.; Drzal, L. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Chapter 20: Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products*. Taylor & Francis Group. CRC Press. 2005, pgs. 639-670.
- [5] Wilhelm, H.M.; et al. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers* 52. 2003, pgs. 101-110.
- [6] Kampeerappun, Piyaporn; et al. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers* 67. 2007, pgs. 155-163
- [7] Zhang; et al. Polymerically Modified Layered Silicates: An Effective Route to Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol.8, 2008, pgs. 1-19.
- [8] Chen, B; Evans. J.R.G. Thermo-plastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers* 61. 2005, pgs. 455-463.
- [9] Barrera, M.; Mejía, A. *Preparación de Nanocompuestos de Polímero Silicato usando bentonitas colombianas modificadas*. Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2006.
- [10] Lopez Manchado, M.A. Organobentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho. *Bol. Soc. Esp. de Cerámica y Vidrio*. Vol. 43 N°2. 2004, pgs. 514-517.
- [11] Wu, T.; Cheng-Yabg. Biodegradable Poly(lactic acid) / chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability* Vol. 91, N° 9. 2006, pgs. 2198-2204
- [12] Monvisade, P.; et al. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science*. Vol 42, N°3. 2008, pgs. 427-431

- [13] Muñoz Meneses R.A. et al. Caracterización Físicoquímica de Arcillas del Municipio de Guapí - Costa Pacífica Cauca (Colombia). *Revista Académica Colombiana de Ciencias* Vol. 31, N° 121. 2007, pgs. 537-544
- [14] Carriazo, J. et al. Caracterización Estructural y Textural de una Bentonita Colombiana. *Revista Colombiana de Química*, Vol. 36 N° 2. 2007, pgs. 213-225
- [15] Günster, E.; et al. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydrate Polymers* 67. 2007, pgs. 358–365.
- [16] Darder, M.; et al. Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. *Chem. Mater.*, Vol. 15, N° 20. 2005, pgs. 3774-3780
- [17] Lárez, C.; et al. Amidación del quitosano con cloruro de oleilo. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Vol. 8 N° 4. 2007, pgs. 229-240