

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE QUITOSANO MODIFICADAS CON NANOARCILLAS

Torrelles E.H.¹, Anbinder P.S.¹, Peruzzo P.J.¹, Amalvy J.I.^{*1,2}

Resumen

En este trabajo se presenta la preparación y caracterización de sistemas formados por nanoarcillas (Nanofil[®]116 y Cloisite[®]30B) y quitosano. Las películas con distintos contenidos de arcillas (2, 5, y 10% p/p) se obtuvieron por moldeo ("casting") de las dispersiones preparadas mediante la incorporación de la arcilla dispersada en medio acuoso sobre soluciones de quitosano en solución acuosa de ácido acético al 2% p/v. Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante FTIR, UV-Visible, SEM y DRX. En adición se realizaron ensayos de propiedades mecánicas e hinchamiento de las películas en agua. Las propiedades de los sistemas formados por nanoarcilla/quitosano dependieron del tipo y contenido de arcilla. La incorporación de nanoarcillas a una matriz polimérica de quitosano produjo un material con propiedades mejoradas (reducción de la absorción de agua) con potenciales aplicaciones en recubrimientos transparentes ecológicos. Mediante un procedimiento sencillo de mezcla-sonicación, se obtuvo la formación de nanocom-

puestos poliméricos intercalados sólo en el caso de quitosano conteniendo 2% p/p de Nanofil[®]116.

1- Introducción

El sector de los materiales poliméricos es uno de los que se ha visto afectado por la crisis mundial petrolera debido a que empiezan a escasear los hidrocarburos derivados de la industria petrolera y con ellos las materias primas de las que se obtienen los polímeros tradicionales [1]. Esta es una de las razones por las cuales los nuevos polímeros deberán desarrollarse con materias primas de fuentes renovables, además de apuntar hacia materiales que contribuyan a disminuir el impacto ambiental hoy generado debido a la descontrolada acumulación de plásticos. Por tal motivo, se han realizado planteamientos frente al futuro de las materias primas y de sus fuentes para continuar con la producción masiva de materiales poliméricos, para lo cual se han desarrollado alternativas empleando materias primas derivadas de fuentes renovables tales como el almidón, adaptando sus propie-

dades mediante la plastificación o empleándose como aditivo en poliolefinas con el fin de promover la biodegradación. También se ha impulsado el uso de otros polímeros biodegradables, sin embargo el alto costo actual ha limitado las aplicaciones industriales lo que ha llevado a una continua investigación con el objetivo de reducir costos [2]. La producción de polímeros a partir de fuentes alternativas renovables contribuye a la solución de algunas de las preocupaciones originadas por la crisis mundial petrolera y se suma a las áreas productivas que buscan la disminución en el impacto al medio ambiente como son el uso de fuentes alternativas y la producción limpia. El término degradable engloba a todos aquellos polímeros que pueden degradarse debido a la acción de diferentes medios o agentes. En particular los polímeros biodegradables son aquellos que se degradan por la acción enzimática de ciertas bacterias o microorganismos los cuales consumen y asimilan totalmente el polímero hasta transformarlo en energía, metano, agua y dióxido de carbono. En lo que se refiere al término biopolímeros, se define como

*1) Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). (UNLP - CCT La Plata CONICET). Diagonal 113 y calle 64 (1900) La Plata, Argentina.

2) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CCT La Plata CONICET), Av. 52 entre 121 y 122; Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata (Universidad Tecnológica Nacional) 60 y 124 y Cátedra de Materiales Poliméricos de la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Calle 1 y 47. (1900) La Plata, Argentina.

*jamalvy@inifta.unlp.edu.ar

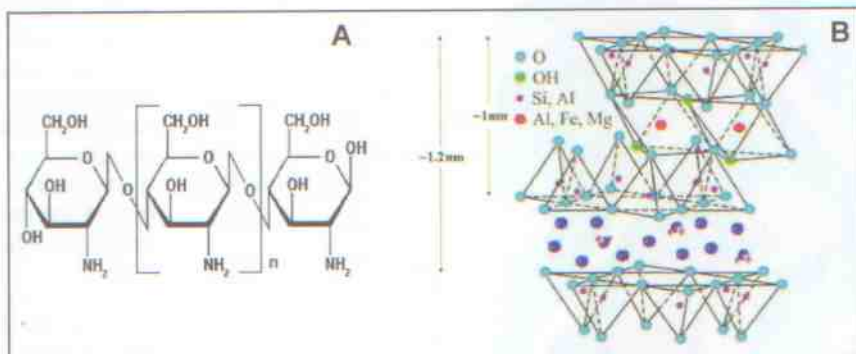


Figura 1. Estructuras del quitosano (A) y de la montmorillonita (MMT, B).

aquéllos que se obtienen a partir de fuentes renovables y/o que pueden ser biodegradables. Los biopolímeros se utilizan como materia prima para la producción de bioplásticos [3]. En este contexto, el quitosano (Figura 1a) es un biopolímero con un gran potencial, que puede ser utilizado en una amplia gama de aplicaciones ya que posee propiedades biológicas únicas, entre las que se incluyen su biocompatibilidad, su biodegradación y su marcada actividad antibacteriana.

El quitosano, también llamado chitosán (del griego χιτών "coraza"), es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de β -(1-4) D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada). Esta sustancia, que tiene gran cantidad de aplicaciones comerciales y biomédicas, se descubrió en el año 1859. El quitosano se produce mediante la desacetilación de la quitina, que es un elemento estructural que se obtiene del exoesqueleto de los crustáceos (cangrejos, gambas, langostas, etc.), y más recientemente a partir de la pluma de

calamar [4]. A diferencia de los polímeros sintéticos, el quitosano no presenta limitaciones en cuanto a la biocompatibilidad, biodegradabilidad y toxicidad, además de ser naturalmente abundante y renovable. El quitosano puede considerarse como un nuevo tipo de material polimérico bio-funcional que es ambientalmente benigno [5].

Si bien los productos obtenidos a partir de quitosano han encontrado un gran número de aplicaciones industriales en diversas áreas, tienen hasta el presente propiedades de resistencia en general inferiores a las de los productos tradicionales, lo cual en consecuencia ha limitado sus aplicaciones. Esto derivó en el estudio de la incorporación de otros materiales (orgánicos o inorgánicos) al quitosano puro, en un intento por combinar las características de los materiales de origen, explorar posibles sinergias entre ellas y/o acceder a nuevas propiedades [6] obteniéndose de esta manera un material compuesto de matriz polimérica.

Un material compuesto de matriz polimérica está formado por una matriz de

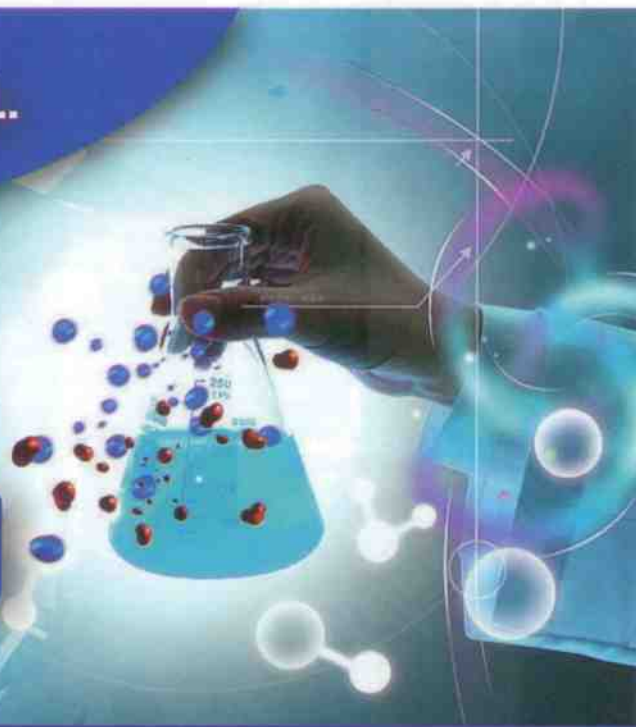
un polímero y otro material, ya sea en forma de fibras o partículas orgánicas o inorgánicas. En los últimos años ha habido un interés creciente en el uso de partículas o materiales inorgánicos ya sea como simples cargas o como refuerzo de polímeros. Con el impulso que cobró la nanotecnología en los últimos años, la síntesis y estudio de materiales con dimensiones en la escala del nanómetro se ha insertado en diversos campos de la ciencia, y los materiales poliméricos no fueron ajenos a esta tendencia. En este contexto, un nanocompuesto polimérico consiste de un material polimérico (termoestable, termoplástico o elastomérico) y de otro material que tiene al menos una dimensión en el rango de la nanoescala (nanopartículas, nanofases, nanohilos, etc.), que puede ser también un polímero. Referirse sólo al tamaño para caracterizarlos conduciría a una visión incompleta y parcial de estos sistemas ya que, como se mencionó anteriormente, presentan propiedades inusuales muy diferentes a las que presentan en la macroescala y en general mejoradas en diversos aspectos

CASAL DE REY & CIA. S.R.L.

PRODUCTOS QUIMICOS

SECANTES PARA PINTURAS Y TINTAS

ACEITES VEGETALES Y DERIVADOS



Administración: Av. Pres. Roque Sáenz Peña 943, 8° Piso, Oficina 83 - C1035AAE
 Ciudad de Buenos Aires - Tel/Fax: +54 +11 4326-0471 / 0949/ 3368/ 0957 4393-7243
 Planta Industrial: Ruta 8 Km. 60 Pilar - (1629) - Prov. de Buenos Aires
 e-mail: julio@casalderey.com - Página web: www.casalderey.com

tales como las propiedades mecánicas, la capacidad de barrera a gases, la estabilidad térmica, la resistencia al fuego, y otras [7]. Un ejemplo de nano-refuerzo comúnmente empleado son las nanoarcillas. La *montmorillonita* (MMT) (Figura 1b) es la arcilla más usada para nanocompuestos debido a su alta área superficial, reactividad y la capacidad para hincharse al incorporar grandes cantidades de agua en su espacio interlamilar. La estructura cristalina está formada por tetraedros (T) y octaedros (O) en una relación 2:1, donde el aluminio se encuentra en un octaedro en medio de dos capas tetraédricas con silicio.

Los nanocompuestos polímero/silicato en los últimos años han sido de interés debido particularmente al refuerzo mecánico con bajos niveles de carga, como resultado de su alta relación de aspecto al introducir estos silicatos, bien sea a nivel intercalado o exfoliado en la matriz polimérica. Para que los silicatos sean compatibles con la matriz polimérica es conveniente emplear arcillas modificadas mediante un compuesto organofílico que permita la intercalación [8].

Como en el caso de otros biopolímeros, se ha estudiado la incorporación de arcilla a la matriz polimérica a base de quitosano, con el objeto de mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de las películas obtenidas. Recientemente, se ha encontrado que la inclusión de montmorillonita (MMT) mejora las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocompuestos quitosano/MMT [9].

Las dimensiones de las nanocargas también juegan un rol preponderante afectando las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera del material [10]. Por otra parte, tanto la estructura como la estabilidad térmica de los nanocompuestos quitosano/MMT se ven fuertemente afectadas por el procedimiento empleado para obtener las películas [11], así como también se ha demostrado que el ácido acético residual acelera la descomposición térmica de quitosano y disminuye su nivel de cristalinidad en este tipo de materiales compuestos [12]. De lo expuesto surge que existe interés actual en desarrollar nuevos materiales basados en quitosano/arcilla dado la importancia significativa en aplicaciones de la vida cotidiana. Tales materiales están destinados principalmente a aplicaciones biomédicas pero existen otras aplicaciones como en el campo de los envases, en agricultura, en dispositivos higiénicos y en sensores [13-15]. Estos sistemas representan por lo tanto una respuesta hacia la obtención de materiales de altas prestaciones y ami-

gables con el medio ambiente, representando una alternativa interesante frente a los polímeros tradicionales.

En particular el quitosano ha encontrado aplicaciones diversas en el ámbito de las pinturas y recubrimientos. Se lo ha empleado para reducir la adhesión residual en pinturas que se aplican con pulverizadores [16-17], para preparar pinturas auto-reparables en combinación con poliuretano [18] o con una resina epoxídica [19] y para preparar pinturas anti-incrustantes ("antifouling") [20].

Sin embargo, en ciertas aplicaciones las propiedades mecánicas no son las adecuadas y el agregado de nanoarcillas mejora notablemente dichas propiedades [21].

En el presente trabajo se presenta la preparación de materiales compuestos basados en quitosano con el agregado de dos tipos de arcilla, una arcilla sin modificar (Nanofil®116) y una órgano-modificada (Cloisite®30B) en diferentes proporciones. Se estudiaron diferentes propiedades, tanto estructurales como funcionales para determinar si, mediante la técnica preparativa empleada, se pudieron obtener nanocompuestos poliméricos verdaderos.

2- Parte experimental

2.1- Reactivos

En el presente trabajo se empleó quitosano marca Parafarm con un peso molecular viscosimétrico de 310 KDa y un grado de desacetilación (GD) de 95,2%. Las arcillas empleadas fueron Nanofil®116 y Cloisite®30B de Southern Clay Products. Se empleó hidróxido de sodio y ácido acético de Anedra.

2.2- Preparación de las películas

La cantidad requerida de nanoarcilla (0,010; 0,025 y 0,050 g) fue dispersada en

10 ml de ácido acético 1% v/v durante 30 minutos mediante agitación magnética y posteriormente se sonicó durante 15 min a 80 Watts (Testlab modelo TB02TDCD). La dispersión obtenida se adicionó sobre 25 ml de una solución de quitosano al 2% p/v en ácido acético 1% v/v con agitación magnética durante 30 min y posteriormente se sonicó durante 15 min en las condiciones indicadas anteriormente. Las dispersiones resultantes fueron trasvasadas a cajas de Petri de vidrio y se colocaron en estufa a 60 °C durante 24 horas. Las películas fueron removidas mediante el lavado con solución de NaOH al 10% p/v y posteriormente lavadas con agua destilada. Las películas se dejaron secar a temperatura ambiente y se reservaron para su posterior caracterización. Se preparó una película de quitosano sin nanoarcilla a modo de material de referencia.

2.3- Caracterización

Se realizaron espectros de FTIR de las películas de quitosano y los compuestos utilizando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 380, empleando el accesorio de reflectancia total atenuada monoreflexión (ATR). Se adquirieron 64 barridos por experiencia, con una resolución de 4 cm⁻¹. Los espectros UV-Visible de las películas (de aproximadamente 50 µm de espesor) fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro Genesys10S (Thermo Scientific), en el rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. Para realizar los ensayos de absorción de agua, se recortaron círculos de 20 mm de diámetro de cada película (masa m₀) y se sumergieron en 15 ml de agua destilada. Luego de su inmersión, las muestras se retiraron del recipiente, se secaron superficialmente y se pesaron (m₁) antes de ser colocadas nuevamente en agua. Inicialmente, las determinaciones se realizaron a intervalos de tiempo

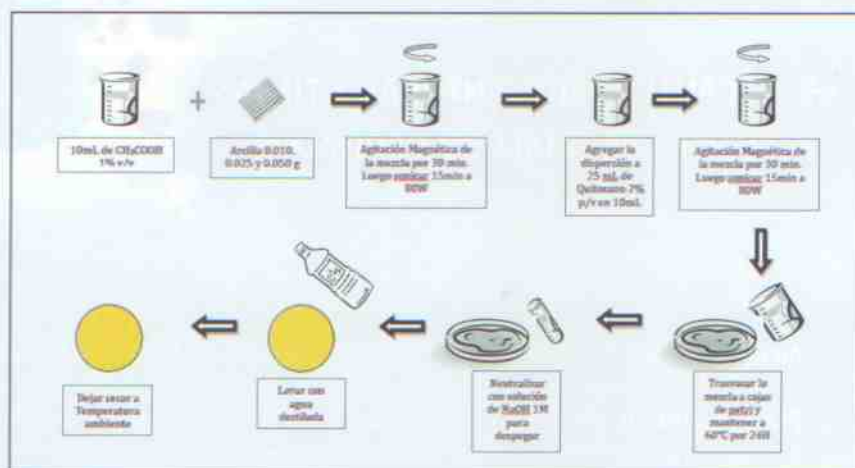


Figura 2. Esquema de la preparación de las películas de quitosano

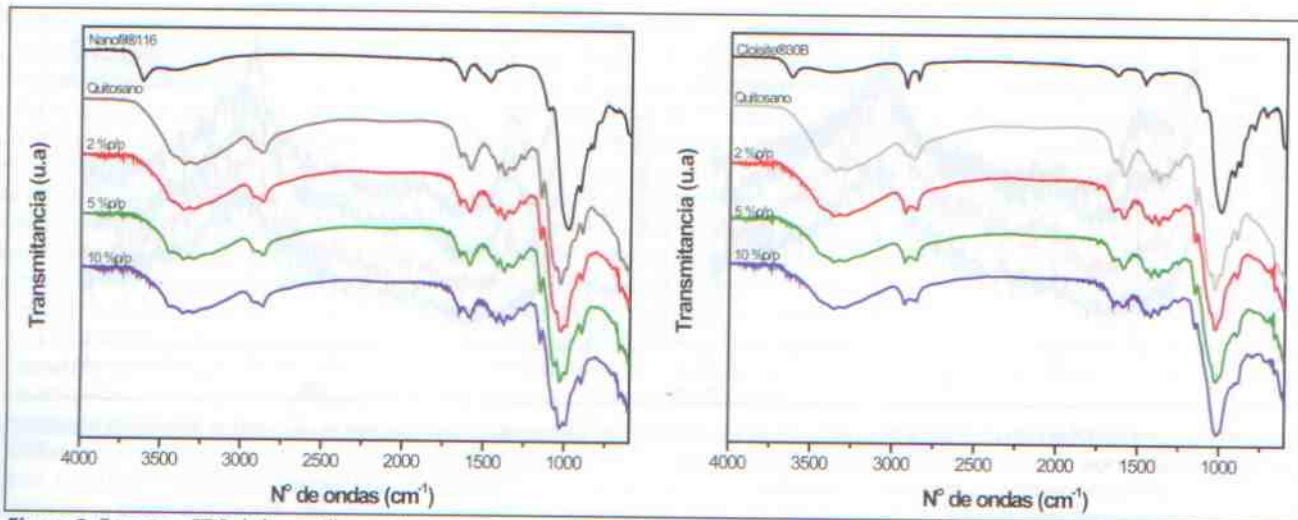


Figura 3. Espectros FTIR de las arcillas, quitosano y sus compuestos. Los espectros se encuentran desplazados en transmitancia para una mejor visualización

de 5 minutos durante 20 minutos y posteriormente cada 10 minutos hasta completar una hora. El valor final se tomó a las 24 horas de inmersión. El porcentaje de absorción relativo de agua se calculó en base a la ecuación:

$$AA\% = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \times 100$$

Los estudios de difracción de rayos X se realizaron empleando un equipo de difracción de polvos Philips PW1710 (radiación Cu K α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente. Las muestras fueron previamente trituradas para lograr una distribución espacial homogénea.

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) fueron obtenidas em-

pleando un microscopio FEI - Quanta 200 (Holanda), aplicando un voltaje de aceleración de 15 y 20 kV. Se registraron imágenes del corte transversal y de la superficie de las películas con varios aumentos. Las muestras fueron previamente metalizadas con una capa de oro (aprox. 10 nm). Se realizaron ensayos de tracción longitudinal sobre probetas rectangulares

SOWER



Molino Horizontal de Pernos

Dispersores de Alta Velocidad con Disco Cowless

Envasadoras Automáticas y Semiautomáticas

Proyectos "llave en mano"



►► www.sowergroup.es / es@sowerchina.com

Agente Exclusivo de Sower en Argentina
Color Mixing Argentina S.A.

ventas@color-mixing.com www.color-mixing.com

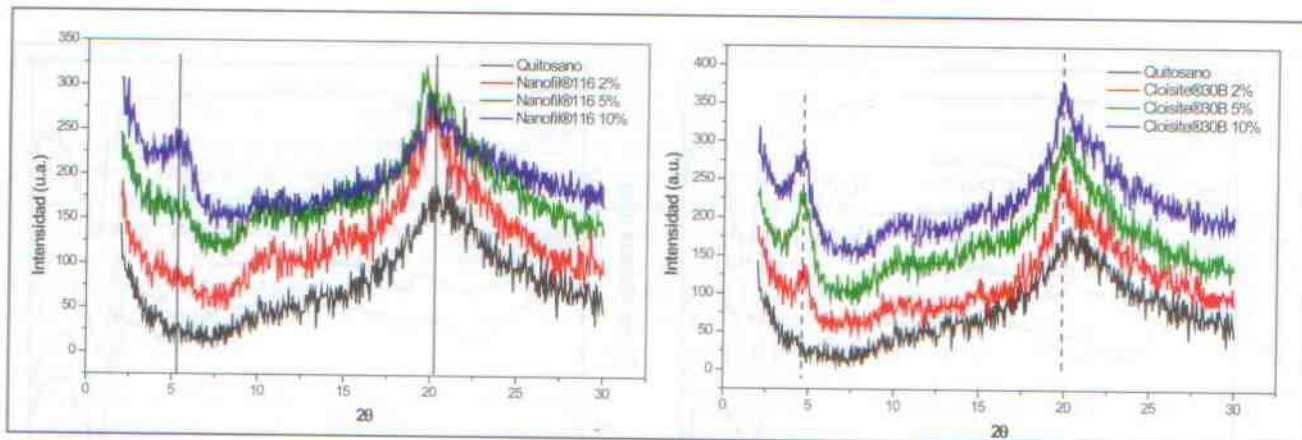


Figura 4. Espectros de difracción de rayos X de quitosano, de las arcillas y sus compuestos. Los espectros se encuentran desplazados para una mejor visualización

siguiendo el método ASTM D638-77a "Tensile Properties of Plastic", utilizando un texturómetro TA-XT2i (Stable Micro Systems Ltd., GB), a una velocidad de 0,1 mm/seg., obteniéndose los valores de resistencia a la tensión máxima, la elongación porcentual y el módulo elástico.

3- Resultados y discusión

3.1- Espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR de las arcillas, del quitosano y de los compuestos pueden observarse en la Figura 3a y 3b. En el espectro de las arcillas puras se identifican la banda correspondiente al estiramiento O-H de los oxidrilos libres en la superficie de la arcilla a 3620 cm^{-1} ; a 1632 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} el modo de flexión ("bending") de las moléculas de agua adsorbida; característico de las arcillas, a 990 cm^{-1} para el estiramiento Si-O y 916 y 837 cm^{-1} para vibraciones Al-OH y (Mg,Al)-OH, respectivamente. En la arcilla órgano-modificada (Figura 3b), aparecen también los picos a 2925 y 2850 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos C-H simétrico y anti-simétrico de los metilenos presentes en el modificador [22-23].

El quitosano puro presenta bandas entre 3000 y 3700 cm^{-1} correspondientes a la superposición de bandas de estiramiento de O-H y N-H, estiramientos de C-H de los grupos -CH_2 y -CH_3 (2920 y 2875 cm^{-1} , respectivamente), 1650 y 1590 cm^{-1} para los grupos amida y amina protonado, 1375 cm^{-1} para flexión de C-H y 1026 cm^{-1} asignado al estiramiento del grupo C-O. En los materiales compuestos se identifica la contribución de las arcillas en el espectro, en especial mediante la relación de intensidades entre las bandas a 1026 cm^{-1} (estiramiento C-O correspondiente al quitosano) y a 990 cm^{-1} (estiramiento Si-O correspondiente a la arcilla).

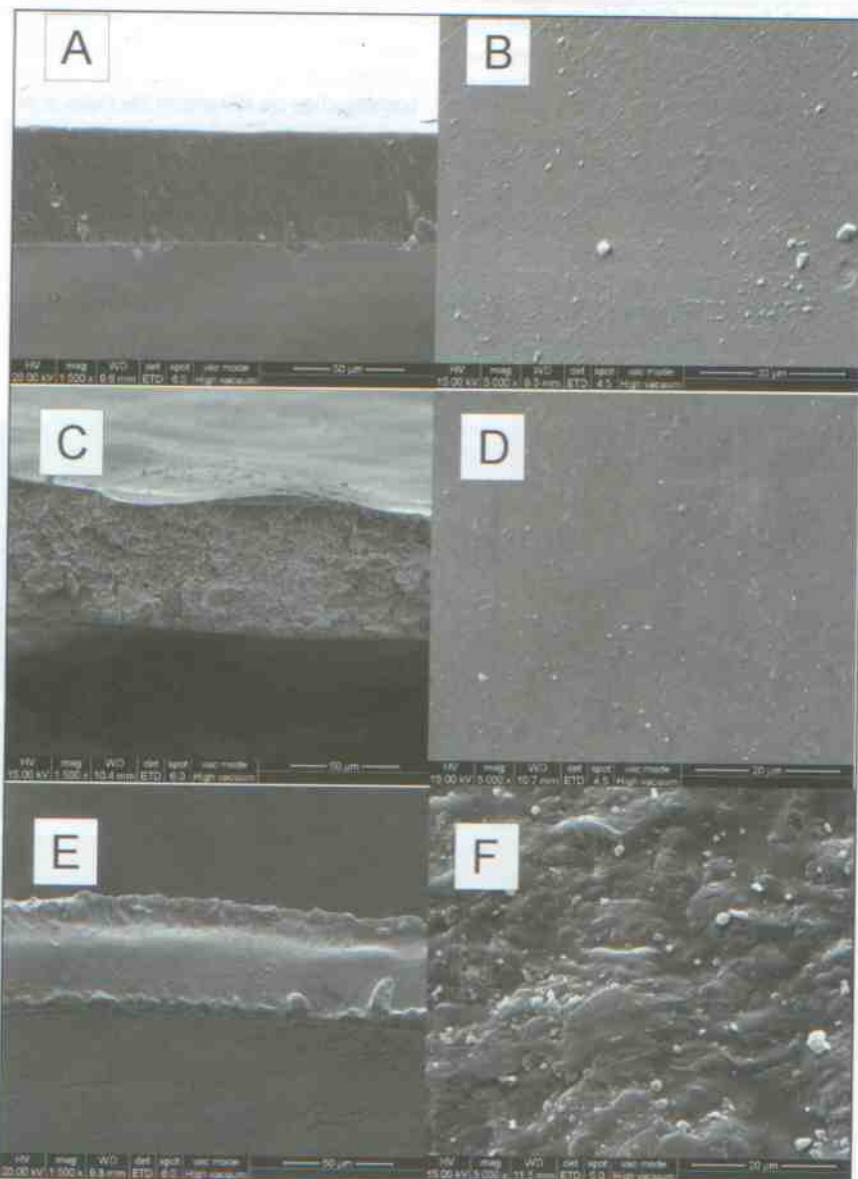


Figura 5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido. A) Vista del corte de la película de quitosano; B) Vista superficial de la película de quitosano con 10% de Nanofil®116; C) Corte de la película de quitosano con 10% de Nanofil®116; D) Vista superficial de la película de quitosano con 10% de Cloisite® 30B; E) Corte de la película de quitosano con 10% de Cloisite® 30B; F) Vista superficial de la película de quitosano con 10% de Cloisite® 30B

3.2- Difracción de rayos-X

La Figura 4 muestra los resultados de DRX de quitosano y de los materiales compuestos preparados en este trabajo. La arcilla sin modificar (Nanofil®116) presenta un pico de difracción a $2\theta = 7,06^\circ$. El ángulo de difracción de la arcilla modificada disminuye a $2\theta = 4,77^\circ$. A partir de estos datos, y utilizando la ecuación de Bragg, se determina que el espacio interplanar aumenta de 12,5 Å a 18,5 Å, debido al intercambio catiónico de los iones de la arcilla original por las moléculas del modificador [24]. En el caso del quitosano, se observó un pico de difracción a $2\theta = 20^\circ$, correspondiente al plano (110) [25-26].

En las películas conteniendo Nanofil®116, si bien no se observa el pico de difracción correspondiente a la arcilla en la muestra con menor contenido de refuerzo, el mismo empieza a ser notable en la muestra con contenido de arcilla de 5% p/p, el cual aparece a $2\theta = 5^\circ$. Esto significa que durante la preparación de las películas algunas cadenas de polímero se intercalan entre las láminas de arcilla aumentando el espacio inter-laminar entre éstas. De esta manera, se obtiene una estructura intercalada, aunque la presencia del pico de difracción indica que no se ha alcanzado una exfoliación total del material inorgá-

nico. Por otra parte, en las muestras preparadas con Cloisite®30B aparece un pico de difracción en iguales valores de 2θ que la arcilla pura en todas las muestras, independientemente del contenido de nanorefuerto. Esto indica que no se produce ni una intercalación del polímero dentro del espacio inter-laminar de las arcillas ni una exfoliación del material inorgánico. Dicho comportamiento puede deberse a la naturaleza del medio acuoso donde fueron preparadas las películas el cual no favorece la exfoliación de la arcilla órgano-modificada, de naturaleza más hidrofóbica que la arcilla sin modificar.

Tanto en las muestras conteniendo arcilla Nanofil®116 como en las que contienen Cloisite®30B aparece un pico de difracción alrededor de $2\theta=10,5^\circ$. Según varios autores [27-28], este pico se asocia a la reflexión del plano (020) correspondiente a una estructura cristalina hidratada del quitosano. En nuestro caso en particular este pico no está presente en el quitosano puro, debido posiblemente a su origen y peso molecular [29-30]. Esto indicaría que la presencia de la arcilla induce la formación de esta fase cristalina.

El índice de cristalinidad (IC) de quitosano puede calcularse sobre la base de estudios de difracción de polisacáridos [31], a

partir de las intensidades de la señales de difracción de rayos-X del plano (110) y del componente amorfo. Para determinar el IC se utilizaron las intensidades de los picos a $2\theta = 20^\circ$ (I_{110}) y a $2\theta = 16^\circ$ (I_{am} , difracción amorfo) en base a la ecuación de Klug y Alexander [32-33]:

$$IC_{110} = \frac{(I_{110} - I_{am})}{I_{110}}$$

Los resultados pueden verse en la Tabla 1. En la misma puede observarse que la cristalinidad de las muestras conteniendo arcilla aumenta, en concordancia con lo observado también en la señal que aparece a $2\theta = 10^\circ$. Este incremento en la cristalinidad fue reportado también por Wang (2006) [26]. La cristalinidad de las muestras conteniendo Nanofil®116 es mayor que la de las muestras conteniendo Cloisite®30B, indicando una tendencia hacia la formación de una estructura más ordenada a mayor afinidad carga/polímero.

3.3- Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para la observación de la morfología de las películas de quitosano y de los materiales compuestos preparados

Un socio. Muchos expertos.

Soluciones Integrales para la Industria de Recubrimientos.

Contáctenos.

infoargentina@evonik.com

AEROSIL® ACEMATT® SIPERNAT® DYNASYLAN®
DEGALAN® DYNAPOL® VESTANAT® VESTAMIN®
VESTASOL® VESTAGON® VESTOWAX® VISIOMER®



en este trabajo. La *Figura 5* muestra las imágenes obtenidas para la película de quitosano y las películas conteniendo 10 %p/p de nanoarcilla, tanto de su superficie como de la superficie de fractura. Se puede apreciar que la película preparada con 10% de Nanofil®116 (*Figura 5d*) presenta una superficie similar a la película de quitosano puro, y más homogénea en comparación con la película conteniendo 10% p/p de Cloisite®30B (*Figura 5f*), lo que puede relacionarse con una mejor dispersión del nano-refuerzo en la matriz polimérica. Analizando las superficies de fractura, puede observarse que la muestra preparada a base de Nanofil®116 presenta una superficie de fractura más rugosa en comparación con la de la muestra preparada a base de Cloisite®30B, la cual presenta una baja rugosidad, similar a la superficie de fractura de la película de quitosano. Esto indica una distribución más homogénea del material inorgánico dentro de la película cuando el nano-refuerzo incluido posee una naturaleza más hidrofílica, dejando de esta manera una superficie expuesta similar a la de la matriz polimérica sin modificar. Por el contrario, la superficie de fractura más homogénea en la muestra conteniendo el nano-refuerzo órgano-modificado (Cloisite®30B) sugiere que la carga inorgánica no se ha incorporado adecuadamente a la matriz polimérica, localizándose posiblemente en zonas cercanas al exterior de las películas, produciendo en consecuencia superficies más rugosas.

3.4- Absorción de agua

Las curvas de absorción de agua en función del tiempo para el material de referencia (quitosano) y las películas de nanocompuestos se muestran en la *Figura*

6. Todas las muestras presentaron curvas con un comportamiento similar, comenzando con una rápida absorción de agua en los minutos iniciales seguido de una suave nivelación de la curva a su nivel de saturación a mayores tiempos de inmersión. Sin embargo, los niveles de absorción de agua en el nivel de saturación ($AA\%_{24h}$) fueron menores en las muestras conteniendo arcilla (*Tabla 1*). La disminución de la absorción de agua de los nanocompuestos en comparación con la matriz polimérica se debe principalmente al efecto barrera asociado a la presencia de las láminas de arcilla que limitan o retrasan la difusión de las moléculas de agua. Las muestras preparadas con Nanofil®116 mostraron una disminución del valor de AA% con el aumento del contenido de nano-refuerzo, aunque la mayor tasa de cambio se observó para la muestra conteniendo 2% p/p de arcilla, debido posiblemente a que a bajos contenidos de arcilla se favorece una buena exfoliación/distribución del material inorgánico (en acuerdo con los resultados de DRX) que hace más efectivo su efecto barrera. Por otra parte, para la nanoarcilla órgano-modificada, se observó una disminución inicial de AA% hasta la muestra conteniendo 5% p/p de nanoreforzamiento, pero este valor aumentó con la incorporación de arcilla adicional debido probablemente a la formación de agregados del material inorgánico, lo que indica que un intento de incorporar este tipo de arcilla en contenidos mayores al 5% p/p no resulta beneficioso para el comportamiento de esta propiedad.

3.5- Espectroscopia visible

La película de quitosano puro presenta una alta transmitancia en la región visible

del espectro, pero al incorporarlas arcillas se encuentra una disminución significativa de la misma en esa región. En la *Tabla 1* se presenta el valor de transmitancia de las muestras a $\lambda = 600 \text{ nm}$ ($T_{600 \text{ nm}}$). En la misma se observa que la transmitancia de las películas conteniendo arcilla disminuye desde aproximadamente 90% en el quitosano puro a aproximadamente 65 y 55% en los materiales conteniendo Nanofil®116 y Cloisite®30B, respectivamente. Esto indica que, si bien existe una disminución importante de este parámetro para los materiales conteniendo arcilla, éstos aún siguen siendo sistemas con buena transparencia. Es importante marcar que las películas preparadas con Nanofil®116 presentan una transmitancia mayor que las preparadas con Cloisite®30B, lo que indicaría, para estas últimas, la presencia de agregados que provocan la dispersión de la radiación y por ende una disminución de las transparencia de estos sistemas, de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X presentados anteriormente.

3.6- Propiedades mecánicas de tracción

La *Tabla 1* muestra los valores obtenidos en los ensayos de tracción para las muestras de quitosano y los compuestos poliméricos. El quitosano muestra valores de tensión y elongación máxima similares a los obtenidos por otros autores [30,34], para quitosano de similar peso molecular y grado de desacetilación. Algunos trabajos han reportado incrementos muy significativos en los valores de tensión máxima para mezclas de quitosano/arcillas debido a un posible alineamiento de las láminas, inducido por la tracción [35] o por una fuerte interacción mediante puentes de hidrógeno entre el refuerzo y

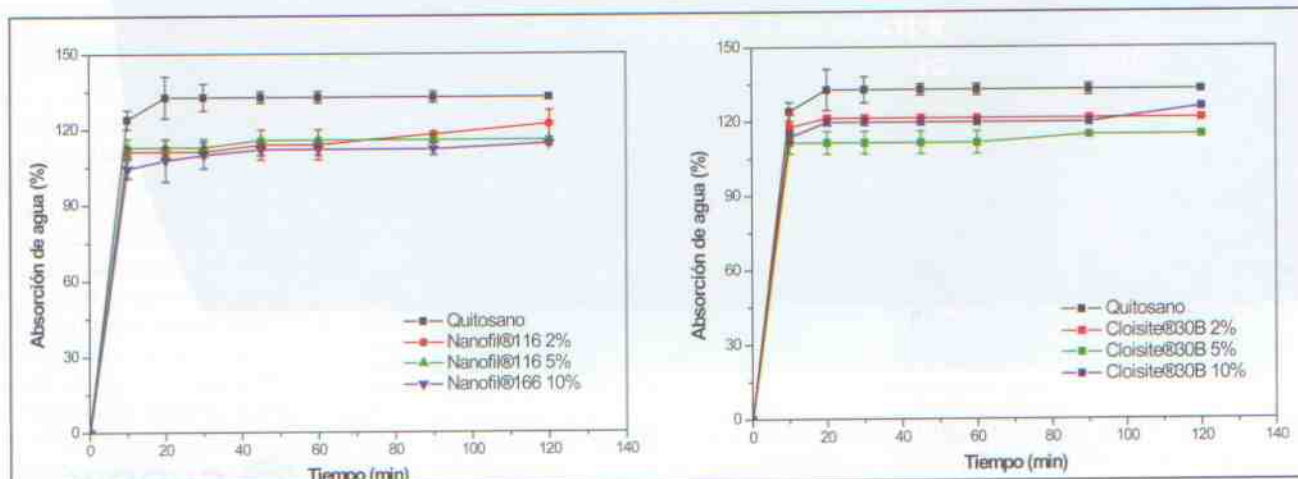


Figura 6. Absorción de agua de las películas compuestas quitosano/arcilla

Muestra	TS (MPa)	E (%)	ME (MPa)	T600 nm (%)	IC (%)	AA%24h
Quitosano	65,8a ± 10,65	49,3a ± 16,07	10,8a ± 1,34	88	40,3	132,78
2% Nanofil®116	41,0b ± 9,11	14,9bc ± 0,55	5,6b ± 2,23	66	58,7	122,09
5% Nanofil®116	62,6a ± 3,83	30,8bc ± 15,76	12,8a ± 2,05	64	51,0	115,69
10% Nanofil®116	45,6b ± 3,64	9,5c ± 1,80	11,7a ± 1,35	61	61,1	114,25
2% Cloisite®30B	54,4ab ± 10,51	24,4abc ± 9,79	9,8ab ± 3,32	66	52,5	128,68
5% Cloisite®30B	46,3ab ± 10,99	14,4bc ± 4,10	10,2a ± 2,08	55	48,8	114,47
10% Cloisite®30B	46,2b ± 5,33	13,8bc ± 2,69	9,7ab ± 4,18	56	51,4	125,74

*Letras disímiles indican diferencias significativas

Tabla 1. Valores de Tensión Máxima (TS), Elongación Máxima (E), Módulo Elástico (ME), Transmitancia a 600 nm (T600 nm), Índice de Cristalinidad (IC) y porcentaje de absorción de agua en el nivel de saturación (AA%, 24 h) para los materiales preparados en este trabajo

el biopolímero [36]. En el presente trabajo no se ha observado dicho efecto. La elongación máxima de los sistemas se ve afectada negativamente con la inclusión de los nano-refuerzos. Este comportamiento es esperable en el caso que las arcillas no se encuentran perfectamente exfoliadas o distribuidas, evitando la aparición de puntos de inicio de ruptura. Si la arcilla se encuentra dispersada en la matriz sin exfoliación o intercalada, el sis-

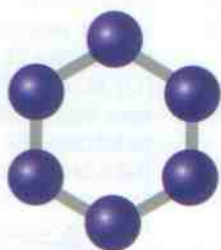
tema actúa como un micro-compuesto, aportando propiedades similares a un relleno convencional [37].

En cuanto al módulo elástico, es interesante apreciar cómo el valor aumenta con el agregado de 5 y 10% de Nanofil®116, dando cuenta de una cierta interacción positiva con la matriz. El hecho de que la muestra con 10% p/p de arcilla presente un valor menor de tensión máxima puede asociarse al diferente grado de exfolia-

ción que presenta dicha muestra respecto a los otros porcentajes preparados (ver sección 3.2).

Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo, tomados en su conjunto, demuestran que la incorporación de nanoarcillas a una matriz polimérica de quitosano produce un material con propiedades mejoradas



VARKEM

Más de 25 años en el mercado, dedicada a la producción, comercialización y distribución de resinas sintéticas para el mercado nacional e internacional.

- ▶ RESINAS ACRÍLICAS
- ▶ RESINAS ALQUÍDICAS
- ▶ RESINAS COLOFÓNICAS
- ▶ RESINAS EPOXI
- ▶ POLIAMIDAS
- ▶ RESINAS AMÍNICAS
- ▶ RESINAS UREICAS
- ▶ RESINAS POLIESTER
- ▶ RESINAS FENÓLICAS BUTILADAS
- ▶ POLIURETANOS

Oficina Comercial: Av. Roque Saenz Peña 710. 7°D (1035) Buenos Aires. Argentina.
Teléfono/Fax: (54 11) 4328 6107 - www.varkem.com



y con potenciales aplicaciones en recubrimientos, debido a la interacción positiva entre las cadenas de polímero y el material inorgánico. Las láminas de arcilla presentes dentro del material polimérico actúan como una barrera contra el ingreso de moléculas de agua, reduciendo su absorción sin afectar negativamente sus propiedades mecánicas. Se observó que los sistemas que presentaron mejor desempeño global fueron los preparados en base a la nanoarcilla sin modificar con un contenido de nano-refuerzo entre 2 y 5% p/p. Esto estaría relacionado con el método de preparación de las películas, el cual favorece la exfoliación del material inorgánico más hidrofílico en el medio acuoso donde se dispersa, además de que un aumento del contenido de material inorgánico puede conducir a un fenómeno de agregación parcial de la carga inorgánica, produciendo un efecto negativo sobre las propiedades y por consiguiente, sobre las prestaciones finales de estos materiales. De los resultados de DRX se desprende también que el método preparativo usado en este trabajo conduce a la formación de nanocompuestos sólo en el caso de quitosano conteniendo 2% p/p de Nanofil®116. Una caracterización de las propiedades térmicas podría contribuir a confirmar este resultado.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT, PICT2011 - 0238) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo económico recibido. JIA es Investigador Principal de

la CICPBA y Profesor-Investigador de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, y de la Facultad Regional La Plata de la Universidad Tecnológica Nacional. PJP y PSA son Investigadores del CONICET. HT es estudiante avanzado de la carrera de Ingeniería en Materiales de la Facultad de Ingeniería de la UNLP.

Referencias

- [1] *Annual Energy Outlook 2014 Early Release Overview*, U.S. Energy Information Administration, 2014.
- [2] Yu L., Dean K., Li L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 31 (2006), p. 576.
- [3] Ernesto Silva. Énfasis Packaging on line, 2008. www.packaging.enfasis.com/notas/11269-biodegradables-sentido-sustentable.
- [4] C.F. Berghoff. Desarrollo y caracterización de matrices compuestas quitosano/polímero sintético para regeneración de tejido óseo. Trabajo de Tesis Doctoral UNLP, 2011.
- [5] K. Kurita, Y. Kaji, T. Mori, Y. Nishiyama. Enzymatic degradation of beta-chitin: susceptibility and the influence of deacetylation. *Carbohydrate Polymer*, Vol. 42 (2000), p. 19.
- [6] A. Downing-Perrault. Polymer Nanocomposites are the Future. University of Wisconsin - Stout, 2005. (www.iopp.org/files/public/DowningPerraultAlyssaUWStoutNanoStructures.pdf).
- [7] J.H. Koo. Polymer Nanocomposites. Processing, characterization, and applications. McGraw-Hill, USA, 2006.
- [8] Y.C. Ke and P. Stroeve. Polymer-layered silicate and silica nanocomposites. Elsevier, Netherlands, 2005.

- [9] Y. Xu, X. Ren, M.A. Hanna. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 99 (2006), p. 1684.
- [10] C. Tang, N. Chen, Q. Zhang, K. Wang, Q. Fu, X. Zhang. Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions. *Polym. Degrad. Stab. Vol. 94* (2009), p. 124.
- [11] E. Gunster, D. Pestreli, C.H. Unlu, O. Atici, N. Gungor. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydr. Polym. Vol. 67* (2007), p. 358.
- [12] S.F. Wang, L. Shen, Y.J. Tong, L. Chen, I.Y. Phang, P.Q. Lim. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polym. Degrad. Stab. Vol.90* (2005), p. 123.
- [13] Y-S. Han, S-H. Lee, K.H. Choi, I. Park. Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 71 (2010), p. 464.
- [14] S. Pandey and S.B. Mishra. Organic-inorganic hybrid of chitosan/organoclay nanocomposites for hexavalent chromium uptake. *J. Colloid Interface. Sci.*, Vol. 361 (2011), p. 509.
- [15] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky. Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. *Chem. Mater*, Vol. 15 (2003), p. 3774.
- [16] M. Albu and N. Bui. The Use of Chitosan in Paint Detackification. *Paint & Coatings Industry*; Vol. 23 (2007), p. 40.
- [17] M. Albu, Ph. Beauchamp. Compositions incorporating chitosan for paint detackification. EP 1409582 A1.
- [18] B. Ghosh and M.W. Urban. Self-Repairing Oxetane-Substituted Chitosan Polyurethane Networks, *Science*; Vol. 323 (2009) p. 1458.



Tecnología del Color

Equipos para el Control de la Calidad

Empresa Certificada ISO 9001:2000



BYK
Color, Apariencia
y Ensayos Físicos





QLAB
Cámaras de
envejecimiento
acelerado



gti true light
true color
Cabinas para
comparación visual

Balanzas **OHAUS**
Aglutadores **IKA**
Dosificadores **HERO**
Dispersores **DISPERMAT**
Abrasímetros **TABER**

Certificaciones y calibraciones
Mantenimientos y reparaciones
Cursos de Color
Asesoramientos

**Ventas y Servicio también en
Chile, Uruguay y Paraguay**

España 2053 - B16368LA Olivos - Buenos Aires - República Argentina - Tel/Fax: (54-11) 4797-0555
E-mail: info@coloryapariencia.com - www.coloryapariencia.com



- [19] H.Y. Atay, L.E. Dogan and E. Çelik. Investigations of Self-Healing Property of Chitosan-Reinforced Epoxy Dye Composite Coatings. *J. Mater.* Vol 2013, Article ID 613717.
- [20] M. Heuser, C. Rivera, C. Nuñez, G. Cárdenas. Chitosan-Copper Paint Types As Antifouling. *J. Chilean. Chem. Soc.* Vol. 54 (2009), p. 448.
- [21] J. Vartiainen, M. Tuominen and K. Nättinen. Bio-hybrid nanocomposite coatings from sonicated chitosan and nanoclay. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 116 (2010), p. 3638.
- [22] M. Lavorgna, F. Piscitelli, P. Mangiacapra, G. Buonocore. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydr. Polym.* Vol. 82 (2010), p. 291.
- [23] P. Daraei, S.S. Madaeni, E. Salehi, N. Ghaemi, H.S. Ghari, M.A. Khadivi, E. Rostami. Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support: Preparation, characterization and performance in dye removal. *J. Memb. Sci.* Vol. 436 (2013), p. 97.
- [24] L.B. Manfredi, H. De Santis, A. Vázquez. Influence of the addition of montmorillonite to the matrix of unidirectional glass fibre/epoxy composites on their mechanical and water absorption properties. *Composites: Part A*, Vol. 39 (2008), p. 1726.
- [25] A. Yamamoto, J. Kawada, T. Yui, and K. Ogawa. Conformational behavior of chitosan in the acetate salt: an X-ray study. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* Vol. 61 (1997), p. 1230.
- [26] S. Wang, L. Chen and Y. Tong. Structure-Property Relationship in Chitosan-Based Biopolymer/Montmorillonite Nanocomposites. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* Vol. 4 (2006), p. 686.
- [27] B.W.S. Souza, M.A. Cerqueira, J.T. Martins, A. Casariego, J.A. Teixeira, A.A. Vicente. Influence of electric fields on the structure of chitosan edible coatings. *Food Hydrocoll.* Vol. 24 (2010), p. 330.
- [28] K. Ogawa and T. Yui, Crystallinity of Partially N-Acetylated Chitosan. *Biosci. Biotech. Biochem.* Vol. 57 (1993), p. 1466.
- [29] J. H. W. S. Long. Synthesis and characterization of chitosan from shrimp shells. Trabajo de Tesis Doctoral, Faculty of Engineering and Science, Universiti Tunku Abdul Rahman (April 2013).
- [30] M-T. Yen, J.-H. Yang, J.-L. Mauc. Physico-chemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. *Carbohydr. Polym.* Vol. 75 (2009), p. 15.
- [31] B. Foher, P.L. Beltrame, A. Naggi and G. Torri. Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments. Reaction kinetics and structure modifications. *Carbohydr. Polym.* Vol. 12 (1990), p. 405.
- [32] F. A. Al Sagheer, M. A. Al-Sughayer, S. Muslim and M.Z. Elsabee. Extration and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydr. Polym.* Vol. 77 (2009), p. 410.
- [33] H.P. Klug and L.E. Alexander. X-ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials (2nd edition). New York, 1974.
- [34] Y. Peng and Y. Li. Combined effects of two kinds of essential oils on physical, mechanical and structural properties of chitosan films. *Food Hydrocoll.* Vol. 39 (2014), p. 287.
- [35] E.P. Giannelis. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv. Mater.* Vol. 8 (1996), p. 29.
- [36] S. S. Ray and M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* Vol. 28 (2003), p. 1539.
- [37] Y. Xu, X. Ren, M.A. Hanna. Chitosan/Clay Nanocomposite Film Preparation and Characterization Wiley InterScience. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 99, (2006), p. 1684.



INDUR

Resinas Sintéticas

www.INDUR.com

La amplia paleta de productos que INDUR S.A. elabora y comercializa está presente como principal insumo en el mercado de las pinturas y revestimientos especiales.

INDUR S.A. representa firmas líderes internacionales, reconocidas en la fabricación de sistemas poliméricos para revestimientos de alta performance.

Los Ceibos 455 Boulogne (B1 609AVI) Buenos Aires - Argentina
Tel: (54 11) 4766-1252 Ventas (54 11) 4766-5222