

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS DE  
ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO/ARCILLA MODIFICADA CON QUITOSANO**

**MONICA ROCIO CABALLERO REY**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS DE  
ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO/ARCILLA MODIFICADA CON QUITOSANO**

**MONICA ROCIO CABALLERO REY**

**Trabajo de Grado presentado para optar al título de  
Ingeniera Química**

**Director**

**Ph. D. GUSTAVO NEIRA ARENAS**

**Codirector**

**ALIRIO JOSÉ PINILLA PLATA**

**Diseñador Industrial**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

*A Dios porque sus bendiciones me han  
acompañado a lo largo de mi vida  
A mi mamá querida, su apoyo y su perseverancia  
se ven reflejados en la culminación de mi carrera  
A mi padre quien ha estado siempre a mi lado  
dispuesto a darme un consejo  
A mi esposo adorado, quien con sacrificio me ha esperado  
todos estos años como muestra de amor  
A mi hermana por sentirse orgullosa de mí  
A todos ellos por creer en mí*

*Mónica Caballero*

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos:

Al Doctor Gustavo Neira Arenas, director del proyecto por la confianza brindada, su tiempo y su orientación para la realización de este proyecto

Al estudiante de maestría en Ingeniería de Materiales Alirio José Pinilla Plata, codirector del proyecto por sus valiosos aportes, no sólo para el desarrollo del proyecto, sino del diario vivir

Al químico Arley Villamizar del laboratorio de GIMBA, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, por su colaboración

Al estudiante de maestría en Ingeniería de Materiales Edgar Farfán del Laboratorio de Biomateriales por sus aportes en el desarrollo del proyecto

A Jorge Alonso del Laboratorio CICELPA, por sus consejos y disposición en la realización del proyecto

A los integrantes del Laboratorio de Difracción de Rayos X, por su constante colaboración en el desarrollo del proyecto

A los integrantes del Laboratorio de Instrumentación Química por la ayuda prestada en la realización del proyecto

A todos los miembros del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalúrgia y Ambiente, en especial a Laura por su colaboración en el desarrollo del proyecto

## LISTA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
1.1. EL ALMIDÓN	4
1.1.1. Estructura y composición	4
1.2. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS ARCILLAS	6
1.2.1. El Quitosano	7
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	9
2.1. SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN ARCILLOSA	11
2.2. MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA DE REFUERZO	11
2.3. OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS POLIMÉRICAS ALMIDÓN/ARCILLA	11
2.3.1. Caracterización de las películas poliméricas almidón/arcilla	12
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	14
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS CON DISTINTOS PORCENTAJES DE ARCILLA	14
3.1.1. Propiedades Mecánicas	14
3.1.2. Absorción de agua	16
3.2. INFLUENCIA DEL ORDEN DE MEZCLADO SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS	19
3.2.1. Propiedades Mecánicas	19
3.2.2. Absorción de agua.	20
3.2.3. Espectroscopia UV-VIS.	21
3.2.4. Difracción de Rayos X.	22

3.2.5. Espectroscopia de Infrarrojo	23
4. CONCLUSIONES	24
5. RECOMENDACIONES	25
BIBLIOGRAFÍA	26
ANEXOS	29

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Segmento lineal de la amilosa	5
Figura 2. Segmento de cadena ramificada de la amilopectina	5
Figura 3. Estructura general de las arcillas	6
Figura 4. Estructura del Quitosano	7
Figura 5. Espectroscopia de IR de la arcilla natural, el quitosano y la organoarcilla	8
Figura 6. Diagrama de bloques de la metodología experimental desarrollada	10
Figura 7. Ensayo de tensión de las películas obtenidas con distintos porcentajes de arcilla modificada	15
Figura 8. Porcentaje de absorción de agua de las películas obtenidas con distintos porcentajes de arcilla modificada	16
Figura 9. Porcentaje de absorción de agua para películas con refuerzo de arcilla natural y arcilla modificada	17
Figura 10. Ensayo de tensión para películas con refuerzo de arcilla natural y modificada	18
Figura 11. Ensayo de tensión de las películas obtenidas con distinto orden de mezclado	19
Figura 12. Porcentaje de absorción de agua de las películas obtenidas con distintos órdenes de mezclado	20
Figura 13. Transmitancias relativas de las películas obtenidas con distintos órdenes de mezclado	21
Figura 14. Patrones de Difracción de Rayos X de la arcilla modificada y las películas con y sin refuerzo	22
Figura 15. Espectroscopia de Infrarrojo de las películas de almidón con y sin refuerzo	23

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. MONTAJE DEL EXPERIMENTO	30
ANEXO B. REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LAS PROBETAS	31
ANEXO C. CÁLCULOS PROPIEDADES MECÁNICAS	32
ANEXO D. MONTAJE DE LA PRUEBA DE ABSORCIÓN DE AGUA	33
ANEXO E. ENSAYO DE TENSIÓN DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS CON DIFERENTES PORCENTAJES DE ARCILLA MODIFICADA	35
ANEXO F. ENSAYO DE TENSIÓN DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS CON DISTINTO ORDEN DE MEZCLADO	37

## RESUMEN

**TÍTULO:** OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO/ARCILLA MODIFICADA CON QUITOSANO\*

**AUTORA:** Mónica Rocío Caballero Rey \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Organobentonita, almidón, material compuesto, quitosano, TPS

### DESCRIPCIÓN:

Se preparó un material compuesto de matriz polimérica de almidón con refuerzos de organobentonita. La arcilla natural fue modificada orgánicamente con un polisacárido policatiónico – quitosano – para ser compatible con el polímero. La preparación del material compuesto se efectuó a través de la técnica Solvent Casting y se realizó vertiendo la dispersión de almidón termoplástico (TPS) y arcilla modificada con quitosano sobre un molde de acrílico. Se siguieron dos órdenes diferentes de adición de los componentes de la película: arcilla – almidón ó almidón – arcilla. Se realizaron ensayos de tensión, determinando el esfuerzo máximo, la elongación a la ruptura y el módulo de Young; ensayos de absorción de agua y Espectroscopía UV-vis para determinar la transparencia de las películas. Además, se realizó un análisis físico y estructural evaluando la dispersión de las partículas de refuerzo en la matriz del polímero utilizando Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Difracción de Rayos X (DRX), lográndose verificar la delaminación de la arcilla, debido al alto nivel de integración entre la arcilla y el polímero. Los resultados mostraron un aumento en la resistencia máxima a la tensión y una disminución tanto en el porcentaje de absorción de agua como en la transmitancia relativa en el espectro ultravioleta de la película con refuerzo con respecto a la película de almidón sin refuerzo, lográndose un material versátil con amplias posibilidades de aplicación.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Gustavo Neira Arenas, Ph.D.

## SUMMARY

**TITLE:** OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC FILMS OF THERMOPLASTIC STARCH/MODIFIED CLAY WITH CHITOSAN \*

**AUTHOR:** Mónica Rocío Caballero Rey \*\*

**KEYWORDS:** Organoclay, starch, composite material, chitosan, TPS

### DESCRIPTION:

A composite material of polymeric base has been prepared, using starch and reinforcements of organobentonite. The natural clay was modified with a polycationic polysaccharide – chitosan – to make it compatible with the polymer matrix. The preparation of the composite material was achieved by Solvent Casting technique and it was carried out by thermoplastic starch (TPS) and modified clay with chitosan dispersion on an acrylic mold. Two different orders of addition of the film components were followed: clay – starch or starch – clay. Tensile strength tests were performed, measuring the maximum load, elongation to rupture and Young's modulus; water absorption test and UV-vis Spectroscopy to determinate the film's transparency. In addition to this, physical and structural analysis were carried out evaluating the dispersion of the reinforcement particles in the polymer matrix, using Infrared Spectroscopy (IR) and X-Ray Diffraction (XRD), showing delamination of the clay, due to a high integration level between the clay and the polymer. The results showed an increase in the maximum tensile strength and a decrease in water absorption percentage and relative transmittance in the ultraviolet spectra of the reinforcement film with respect to starch film without reinforcement, being possible to obtain a versatile material with wide possibilities of application.

---

\*B. Sc. Thesis

\*\* Physical - Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School.  
Director: Gustavo Neira Arenas, Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un creciente interés en el uso de polímeros biodegradables con el fin de reducir la contaminación ambiental causada por los desechos de plásticos derivados del petróleo debido, entre otras cosas, a la falta de una verdadera solución para su eliminación. Los polímeros biodegradables son polímeros que sufren un cambio significativo en su estructura química bajo la acción de microorganismos naturales tales como bacterias, hongos y algas, en condiciones ambientales específicas. El resultado de esta degradación es la pérdida de algunas de sus características<sup>[1]</sup>.

Los plásticos convencionales al ser desechados ocasionan la contaminación de efluentes y depósitos naturales de aguas, emisiones de gases tóxicos y venenosos al incinerarlos, taponamiento de alcantarillados que aumenta el riesgo de inundaciones, muertes de miles de animales como aves, tortugas, leones marinos y muchos peces que los ingieren porque los confunden con alimento, entre otras consecuencias.

Las tendencias que guían la elaboración de los plásticos convencionales deben estar direccionadas hacia la reutilización, reducción, reciclaje, recuperación, y la posibilidad de ser renovables que estos materiales presenten, tendencias importantes usadas por las industrias de plásticos actuales para reducir el impacto ambiental y maximizar la continuidad de sus negocios.

El desarrollo y producción de Almidón Termoplástico (Thermoplastic Starch, TPS) se ha presentado como una alternativa en la sustitución de los plásticos convencionales, debido a que el almidón es completamente biodegradable en la tierra y en el agua, y es a la vez económico. Sin embargo, las películas de almidón

tienen propiedades mecánicas pobres, presentan fragilidad, y mayor sensibilidad a la humedad comparadas con los plásticos convencionales, debido a su naturaleza hidrofílica<sup>[2,3]</sup>.

Con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas y la sensibilidad a la humedad del almidón, la posibilidad de reforzar este polímero mediante el uso de arcilla tipo montmorillonita ha sido propuesta por otros investigadores en sus publicaciones, por el tamaño de partícula pequeño, área de superficie extremadamente grande y propiedades de intercalación que este silicato presenta<sup>[4, 5, 6]</sup>. El Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente ha llevado a cabo importantes avances en el desarrollo e incorporación de partículas de arcilla como refuerzo de materiales poliméricos tales como Polietilen Tereftalato (PET) y Polietileno de alta densidad (PEAD)<sup>[7,8]</sup>.

Trabajos previos de investigación han demostrado que porcentajes bajos en peso de arcilla produce una mejor compatibilidad con la matriz de almidón, debido a que las partículas de arcilla son fácilmente dispersadas<sup>[9]</sup>. Por otro lado, un exceso de contenido de arcilla será la causa de la separación de fases y una pobre distribución de partículas que repercuten en unas pobres propiedades mecánicas, lo cual se verifica con un decrecimiento en la resistencia máxima a la tracción de la película<sup>[9]</sup>.

En este trabajo se desarrolló una metodología para la obtención de películas de almidón termoplástico/arcilla por la técnica Solvent Casting, para lo cual se estableció el orden apropiado de mezcla de los componentes y la cantidad de arcilla modificada de refuerzo, con el fin de definir una formulación del proceso y obtener un material compuesto con propiedades mecánicas mejoradas. Con este proyecto se da continuidad a un proyecto previo llevado a cabo en el grupo de investigación, en el cual se estudió la modificación de la arcilla con quitosano, y

ahora se estudia la posibilidad de utilizarla en películas poliméricas biodegradables.

El interés de usar quitosano como agente modificador se da porque es un polisacárido biodegradable que se obtiene de forma natural y abundante y, además posee buenas propiedades mecánicas y de biocompatibilidad. El tratamiento orgánico de modificación de la arcilla se hace para mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica, lo cual ha demostrado ser efectivo para lograr un aumento en la resistencia máxima a la tracción de la película y en su estabilidad térmica<sup>[9, 22]</sup>.

Este trabajo hace parte del proyecto de investigación titulado “Desarrollo y aplicación de organoarcillas bentoníticas colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos” código 1102-332-18536, realizado con el apoyo financiero de Colciencias y la Universidad Industrial de Santander, y ejecutado por el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente –GIMBA.

## 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 1.1. EL ALMIDÓN

El almidón es el carbohidrato más importante en la actividad humana por su función alimenticia y por sus múltiples aplicaciones en la industria y el comercio. El almidón se halla en forma de gránulos con la forma y tamaño característicos de la planta de la cual se obtiene. Cuando los gránulos están intactos, son insolubles en agua fría; si su membrana externa se rompe al ser molidos, estos gránulos se hinchan en agua fría y si se calientan por encima de 55 °C, forma un gel<sup>[10]</sup>.

El almidón es un polvo blanco, semicristalino, plástico, cuya densidad es 1,6 g/mL, que a veces se caracteriza por un brillo peculiar. Es insoluble en agua, alcohol y éter. Al microscopio presenta características definidas, pudiéndose identificar fácilmente. Químicamente, es un hidrato del carbono (oxígeno, nitrógeno y carbono).

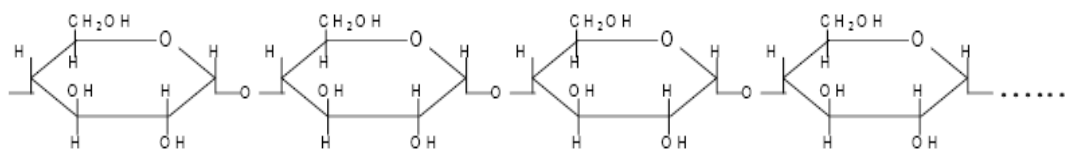
#### 1.1.1. Estructura y composición

El almidón contiene alrededor del 20% de una fracción soluble en agua llamada amilosa y el 80% de una insoluble conocida como amilopectina. Dependiendo de la fuente a partir de la cual se obtiene el almidón, estos porcentajes pueden variar. En el maíz, por ejemplo, el contenido de amilosa está entre 24 y 36%; para la papa, entre 18 y 23% y para la yuca, entre 16 y 19%<sup>[2, 12]</sup>.

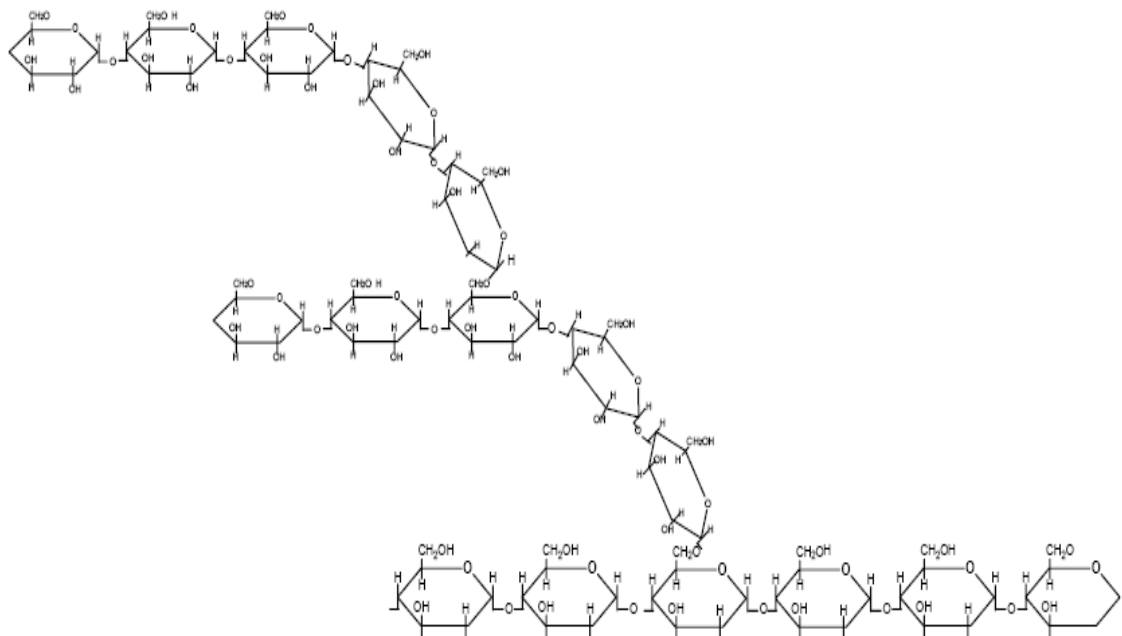
La amilosa está constituida por cadenas largas no ramificadas en las que todas las unidades de D-glucosa se encuentran unidas mediante enlaces glucosídicos alfa

(1,4); por lo tanto la unidad que se repite es la maltosa (Figura 1). El peso molecular de la amilosa depende de su origen botánico y el método utilizado para su aislamiento. Entre los valores aceptados para la amilosa están entre 1,1 y 1,9 millones de daltons<sup>[11,12]</sup>.

La amilopectina presenta una cadena lineal de tipo alfa (1,4) como en la amilosa; además tiene alrededor de 4,5% de las unidades de glucosa unidas por enlaces alfa (1,6) dando una estructura ramificada creciente (Figura 2). El peso molecular de la amilopectina es muy variable; las mejores valoraciones del peso molecular promedio (por difracción) es de 10 a más de 20 millones de daltons<sup>[11,12]</sup>.



**Figura 1. Segmento lineal de la amilosa [12].**



**Figura 2. Segmento de cadena ramificada de la amilopectina [12].**

## 1.2. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS ARCILLAS

En general las arcillas poseen tamaños muy finos y algunas fuentes reportan que puede estar alrededor de los 2  $\mu\text{m}$  [13,14]. Las arcillas presentan una estructura basada en el asocio de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Están compuestas principalmente de silicio, aluminio, oxígeno e hidrógeno arreglados en unidades tetraédricas u octaédricas. Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas en las cuales pueden existir algunos iones de  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , que están ubicados en el centro de la estructura y por grupos  $(\text{OH})^-$  que se encuentran en las esquinas (Figura 3). El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que no están compartiendo con otros tetraedros, y por grupos  $(\text{OH})^-$  de los octaedros de forma que en este plano, quede un grupo  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono.

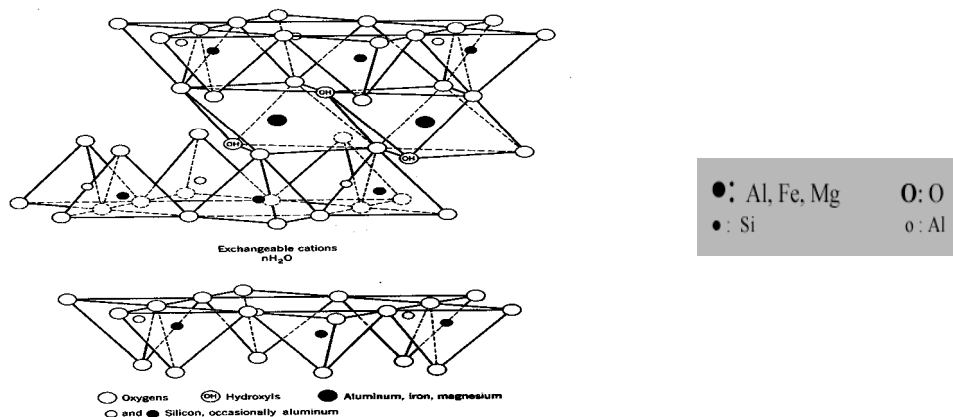
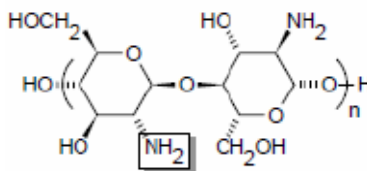


Figura 3. Estructura general de las arcillas [16]

Las arcillas han sido utilizadas como materiales de refuerzo para polímeros debido a su alta capacidad de intercalación y exfoliación. El requisito fundamental para que ocurra la intercalación y la dispersión de la arcilla en el polímero es que ella tenga naturaleza organofílica, lo cual se puede lograr mediante un tratamiento de modificación de las características estructurales y fisicoquímicas del mineral [15].

### 1.2.1. El Quitosano

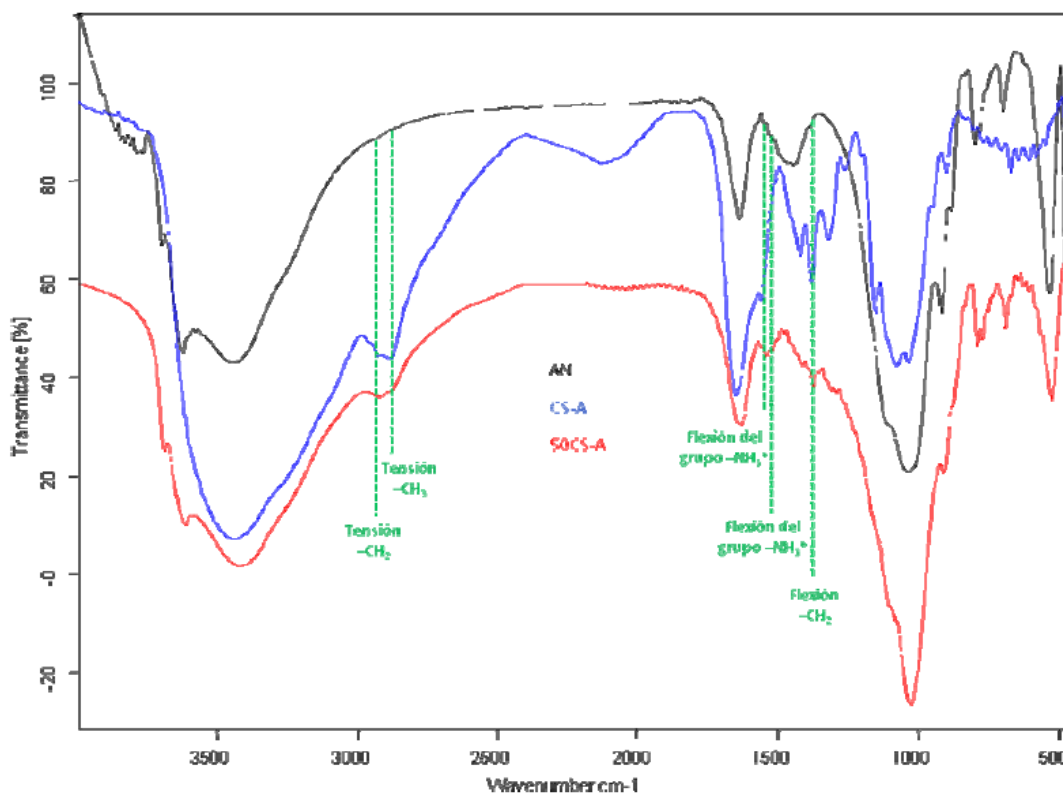
El principal derivado de la quitina es el quitosano, producido por la desacetilación alcalina de la misma. La quitina es el principal constituyente del exoesqueleto de crustáceos e insectos y de la pared celular de hongos y microorganismos. El quitosano también se produce naturalmente en algunos hongos, pero su ocurrencia es mucho menos extendida que la de la quitina. El quitosano es poli [beta (1 → 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosamina] y su estructura idealizada se muestra en la figura 4. Comercialmente el quitosano tiene aproximadamente un 85% de desacetilación <sup>[19, 22]</sup>.



**Figura 4. Estructura del Quitosano** <sup>[19]</sup>

Estudios previos han demostrado que el quitosano es una sustancia que bajo condiciones adecuadas puede producir una modificación de las propiedades superficiales y estructurales de las arcillas bentoníticas, al ser puestas en contacto con una disolución de ese modificante <sup>[20]</sup>. En soluciones ácidas, el quitosano muestra una amplia estructura debido a su naturaleza hidrofílica y policatiónica que se traduce en una buena miscibilidad con la arcilla y una posible intercalación por medio de intercambio catiónico <sup>[17]</sup>, a diferencia de otros polisacáridos análogos, con estructuras enrolladas o helicoidales, que sólo son absorbidos en la superficie exterior de la arcilla. Por otro lado, es necesario un pH ácido para formar grupos  $\text{-NH}_3^+$  en la estructura del quitosano <sup>[18]</sup>.

En la Figura 5 se muestran los espectros de infrarrojo (FTIR) de la arcilla natural (AN), quitosano de alto peso molecular (CS-A) y la arcilla modificada con 50% en peso de quitosano (50CS-A).



**Figura 5. Espectroscopia de IR de la arcilla natural, el quitosano y la organoarcilla [20]**

De acuerdo con la figura anterior, la arcilla natural muestra dos bandas de absorción en  $1038$  y  $1090\text{ cm}^{-1}$  características de una montmorillonita sódica, mineral componente de la arcilla destinada para este proyecto. En el caso de la arcilla modificada, se evidencia la aparición de modos de vibración correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{NH}_3$ , que concuerdan con los picos característicos para estos grupos funcionales presentes en el quitosano, lo cual indica la integración del agente modificador en la estructura de la arcilla [20].

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el desarrollo de este proyecto se cumplieron las siguientes etapas:

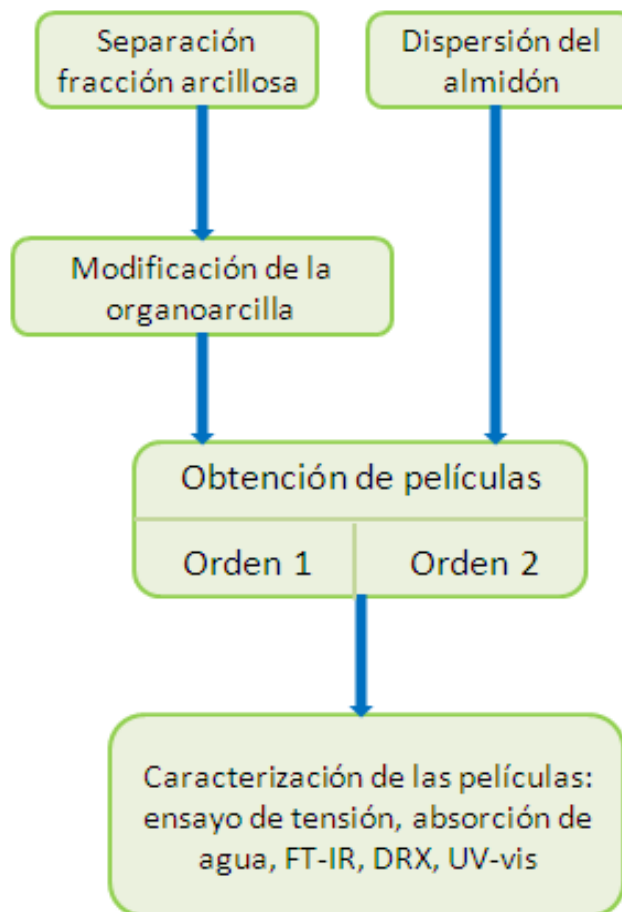
- a. Revisión bibliográfica
- b. Modificación orgánica de la arcilla natural con quitosano (organoarcilla).
- c. Pruebas preliminares y desarrollo experimental: obtención de las películas de TPS/arcilla modificada variando el porcentaje en peso de arcilla (0, 1, 3 y 5%) y según dos órdenes de mezclado (almidón - arcilla; arcilla - almidón)
- d. Caracterización mecánica y fisicoquímica de las películas obtenidas a partir de TPS/arcilla modificada mediante la combinación ensayos mecánicos y físicos: ensayo de tensión, ensayo de absorción de agua. La estructura y composición de la arcilla, así como de las películas fueron verificadas mediante las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo, Difracción de Rayos X y Espectroscopía UV-VIS
- e. Comparación de los cambios en las propiedades físicas y mecánicas de la película obtenida a partir de TPS/arcilla modificada y el polímero original
- f. Elaboración del informe final

Este trabajo de investigación se orientó a definir el porcentaje de arcilla modificada de refuerzo y el orden de mezcla de los componentes para la obtención de películas de TPS/arcilla.

El diseño de experimentos que se planteó se basa en dos variables críticas dentro del proceso: el porcentaje de arcilla modificada y el orden de mezcla de los componentes. Este diseño de experimentos se hizo en dos pasos: primero se definió el porcentaje de arcilla modificada y el segundo paso consistió en definir el orden de mezclado teniendo en cuenta las propiedades que se midieron en el ensayo de tensión, el porcentaje de absorción de agua y la transparencia de las

películas como variables de respuesta. El orden de mezclado se refiere al orden de adición de los componentes de la película: en el orden 1 se tiene inicialmente una suspensión de arcilla en agua y en ella se prepara la película polimérica o, en el orden 2 se prepara inicialmente la película polimérica y luego se adiciona el refuerzo de arcilla.

En la siguiente figura se muestra un esquema general de la metodología aplicada en el proyecto.



**Figura 6. Diagrama de bloques de la metodología experimental desarrollada**

## **2.1. SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN ARCILLOSA**

La muestra de arcilla colombiana que se utilizó para el desarrollo de este proyecto fue suministrada por la empresa de BENTOCOL Ltda y corresponde a una arcilla montmorillonítica sódica, que contiene aproximadamente 76.51% de montmorillonita, 15.14% cuarzo y 8.35 de compuestos amorfos.

La fracción arcillosa empleada en este proyecto se encuentra concentrada en los tamaños más finos, pasante malla #400 Tyler, equivalente a 38 micrones.

## **2.2. MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA DE REFUERZO**

Para la modificación de la arcilla se utilizó quitosano de alto peso molecular, grado analítico, suministrado por químicos ALDRICH como agente orgánico modificador. La relación arcilla: quitosano fue de 50% en peso, con lo cual se obtienen resultados efectivos de modificación e integración estructural a la arcilla <sup>[20]</sup>.

## **2.3. OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS POLIMÉRICAS ALMIDÓN/ARCILLA**

La obtención de las películas poliméricas se llevó a cabo por la técnica Solvent Casting utilizando arcilla natural y modificada, empleando un procedimiento similar. En el caso de arcilla modificada, se disolvió el almidón en agua destilada, se añadió el plastificante (glicerina) y se mezcló con cantidades variables de arcilla modificada (0, 1%, 3% y 5%). Se tuvo en cuenta dos órdenes de mezclado para el proceso de elaboración de las películas: almidón + arcilla modificada y arcilla modificada + almidón. Las condiciones de mezclado fueron 1000 rpm de agitación mecánica a 70°C durante una hora. La mezcla se vertió sobre un molde de acetato dispuesto sobre una base de vidrio y un marco de acrílico (ver Anexo A). Para su

secado, las películas se almacenaron en un stand de madera en el laboratorio, a temperatura ambiente, por un tiempo aproximado de dos días. Una vez secas, estas películas fueron desmoldadas y cortadas las probetas de acuerdo con los ensayos a realizar (ver Anexo B). El espesor de las probetas varió entre 0,9 y 1,1 mm y fue medido utilizando un micrómetro modelo 549 marca micrometer con una precisión de  $10^{-5}$  pulgadas.

### **2.3.1. Caracterización de las películas poliméricas almidón/arcilla**

Las películas poliméricas de TPS/arcilla obtenidas fueron caracterizadas mediante ensayos mecánicos (Ensayo de tensión), físicos (absorción de agua, espectroscopia UV-VIS) y estructurales (DRX, FT-IR)

#### **Ensayos Mecánicos de Tensión**

Las probetas para las pruebas de tensión fueron ensayadas en una máquina de ensayos Tinius Olsen H25KS a temperatura ambiente (23 °C). Se llevó a cabo en el Laboratorio de Biomateriales de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander. Siguiendo la norma ASTM D882 se realizaron pruebas para cada muestra a una velocidad de 10 mm/min, utilizando una celda de carga de 500 N. A partir de los registros tensión-elongación obtenidos se determinaron las siguientes propiedades: Esfuerzo Máximo (MPa), % Elongación y módulo de Young (MPa). En el Anexo C se encuentra consignado el procedimiento para el cálculo de estas propiedades

**Absorción de agua.** La prueba de absorción de agua se realizó bajo las condiciones especificadas por la norma ASTM D570 y las dimensiones de las probetas fueron de 10 x 2,5 cm. Se hizo un acondicionamiento de las películas antes de sumergirlas en agua. En un recipiente se llevó a cabo la inmersión de las probetas y después de 30 minutos fueron removidas, secadas ligeramente con

una toalla suave y después pesadas inmediatamente para obtener el peso final (Ver anexo D)

**Espectroscopia UV-VIS.** La transparencia de la película polimérica almidón/arcilla fue determinada usando un Espectrómetro de UV-Vis marca Shimadzu 2401, modo transmitancia en un rango de longitud de onda desde 200 a 700 nm. Se llevó a cabo en el laboratorio de la Escuela de Química de la Universidad de Santander.

**Análisis de Difracción de Rayos X.** Se realizó con un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB. El equipo se encuentra en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

**Espectroscopia de Infrarrojo (IR).** Los espectros de IR se determinaron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo FT-IR 8400s. La muestra sólida (fracción de película) fue depositada en un portamuestras desechable para finalmente tomar el espectro de IR. El equipo fue facilitado por la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Tabla 1 se presenta la identificación de las muestras de películas de almidón (ALM) con diferentes porcentajes de arcilla modificada (AM), así como los dos órdenes de mezclado utilizados en los experimentos

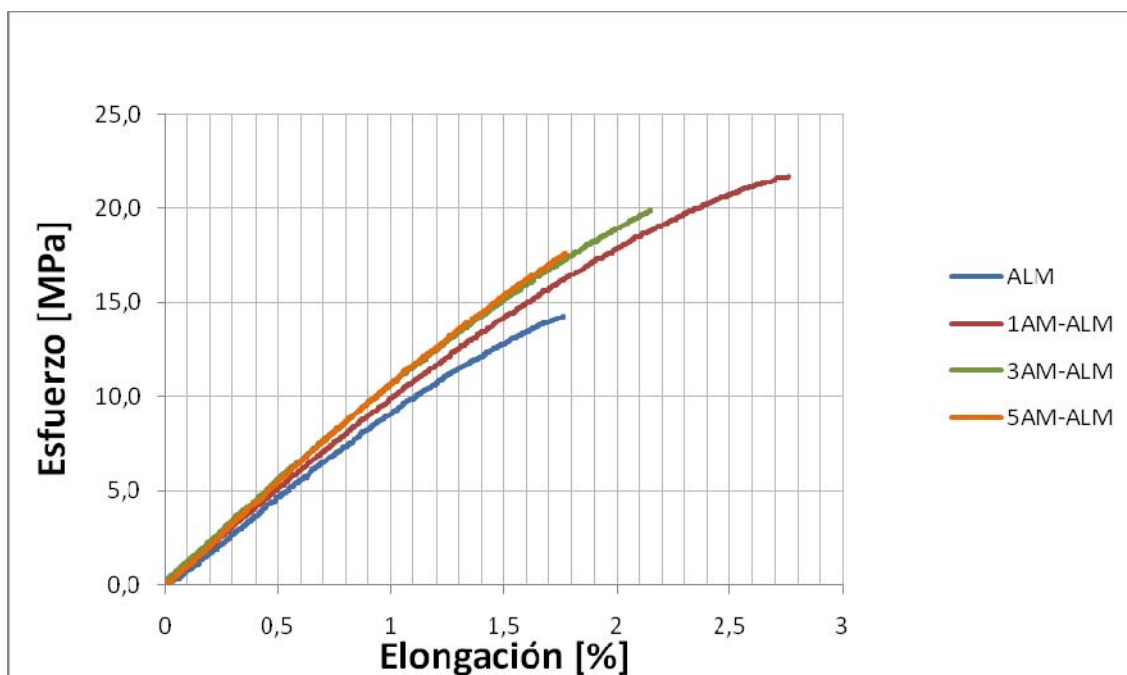
**Tabla 1. Identificación de las muestras (porcentajes en peso)**

<b>MUESTRA</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>ORDEN DE MEZCLA</b>
ALM	Almidón - 0%Arcilla Mod	No aplica
1AM - ALM	1%Arcilla Mod – Almidón	Orden 1 Arcilla – Almidón
3AM - ALM	3%Arcilla Mod – Almidón	
5AM - ALM	5%Arcilla Mod – Almidón	
ALM – 1AM	Almidón - 1% Arcilla Mod	Orden 2 Almidón – Arcilla
ALM – 3AM	Almidón - 3% Arcilla Mod	
ALM – 5AM	Almidón - 5% Arcilla Mod	

*\* porcentajes en peso*

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS CON DISTINTOS PORCENTAJES DE ARCILLA

**3.1.1. Propiedades Mecánicas.** Los valores promedio de los resultados de las propiedades mecánicas en tensión de las películas poliméricas con distintos porcentajes de arcilla modificada se muestran en la Figura 7. Por cada muestra de película obtenida se ensayaron seis probetas, según lo establecido por la norma.

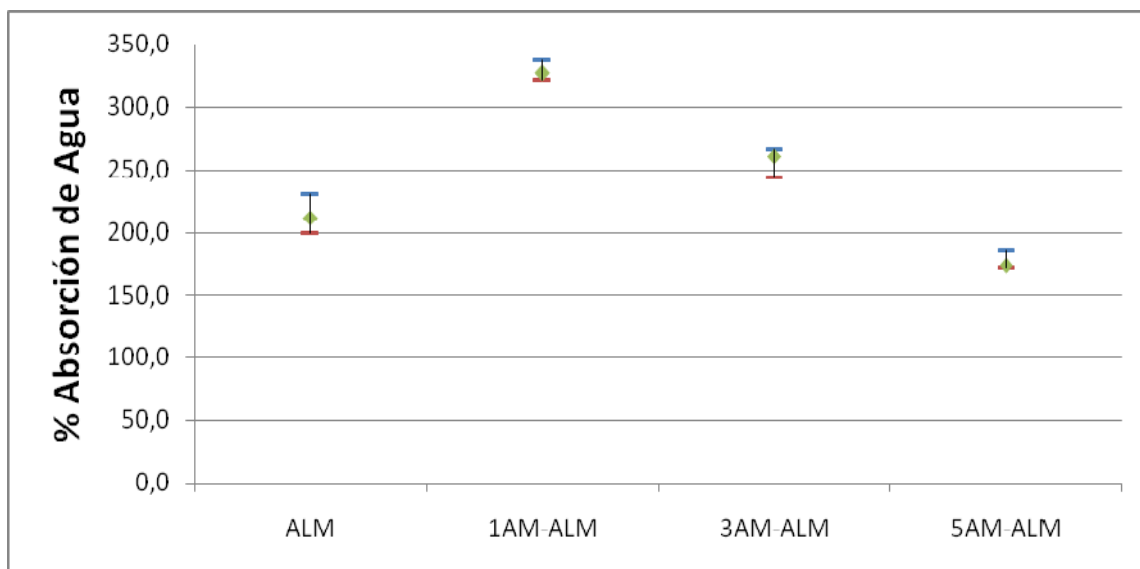


**Figura 7. Ensayo de tensión de las películas obtenidas con distintos porcentajes de arcilla modificada**

Como se puede observar en la figura anterior, todas las muestras presentaron comportamientos frágiles, aunque es notable el aumento en la elongación de la película debido a la presencia de arcilla modificada, especialmente a bajos porcentajes. El máximo porcentaje de elongación (aproximadamente 2,75%) se logró en el caso de la película con 1% de arcilla modificada, la cual reportó también una resistencia máxima a la tensión (esfuerzo máximo) significativamente superior a la película de almidón sin refuerzo. Al comparar las películas con los distintos porcentajes de arcilla modificada y la película sin refuerzo, se logró un incremento en los valores promedios de resistencia máxima a la tensión de las películas desde 15,86 MPa hasta 23,61; 19,75 y 17,07 MPa para contenidos de 1, 3 y 5% de arcilla modificada, respectivamente. La misma tendencia se presenta en los valores promedios del módulo de Young, cuyos valores son: 956,5 MPa, 1071,2 MPa, 1081,5 MPa y 1076,2 MPa para la película sin refuerzo y para los

porcentajes de 1, 3 y 5% de arcilla modificada, respectivamente. Sin embargo, el mejoramiento de alguna propiedad debido a la presencia de refuerzos puede tener efecto contrario en otras, y en este caso se observa una disminución de 2,3% a 2,0% en el porcentaje de elongación en la muestra con 5% de arcilla modificada. Los resultados de las propiedades mecánicas para las seis probetas de cada película se encuentran en el Anexo E.

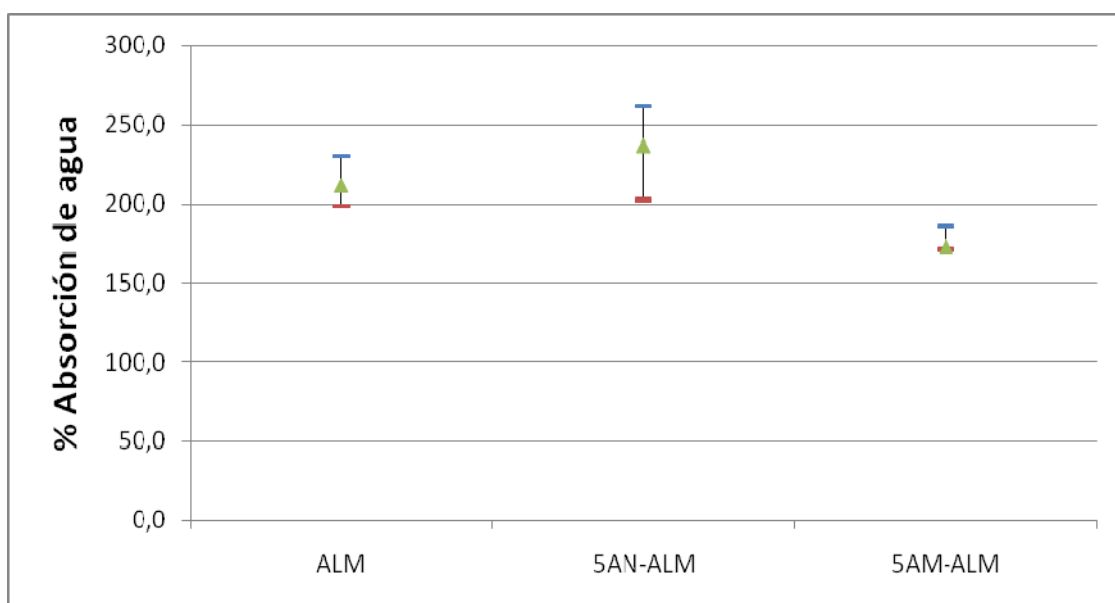
**3.1.2. Absorción de agua.** En la Figura 8 se presentan los valores promedio de los resultados de la prueba de absorción de agua de las películas. Se observa que el nivel de absorción de agua de la película sin refuerzo disminuye sólo si se adiciona un 5% de arcilla modificada, cuyo porcentaje es de 172,9% comparado con el de la película sin refuerzo que es de 211,5%. Los valores promedios de los porcentajes de absorción de agua correspondientes a las otras dos concentraciones (1 y 3%) son mayores que los de la película sin refuerzo.



**Figura 8. Porcentaje de absorción de agua de las películas obtenidas con distintos porcentajes de arcilla modificada**

Como se describe más adelante, para estudiar el efecto de orden de mezclado, se decidió trabajar con una concentración de arcilla modificada de 5%, debido a que esta presentó un equilibrio entre las distintas propiedades evaluadas.

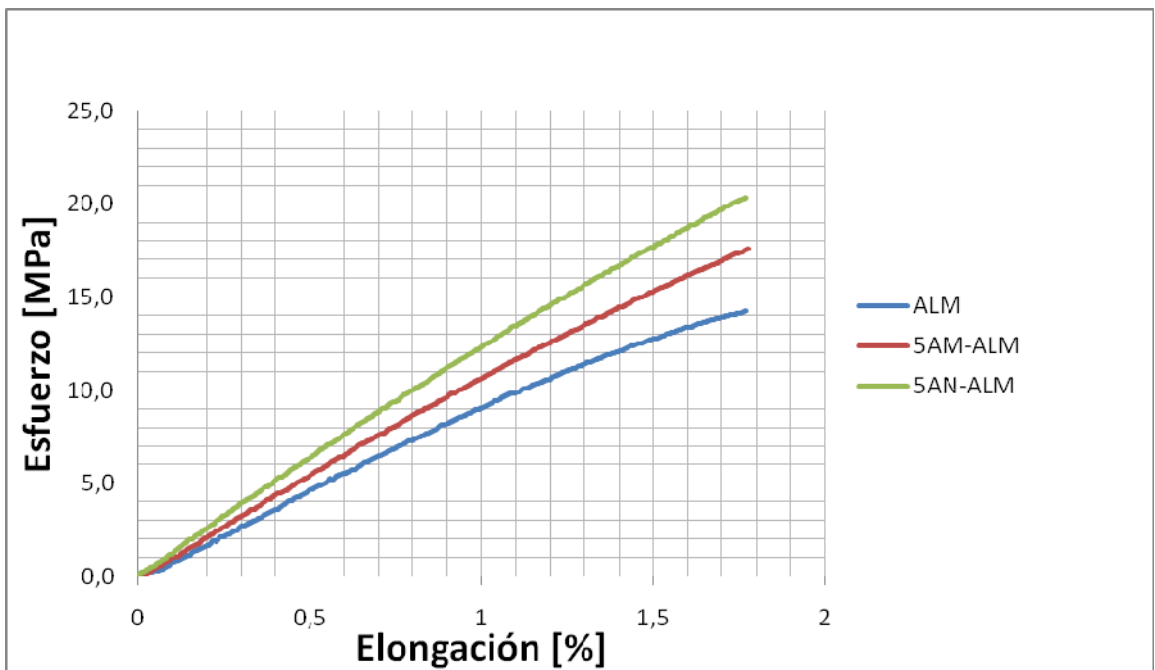
A continuación se realizó un análisis de la absorción de agua por parte de las películas con refuerzo de arcilla natural y arcilla modificada. La Figura 9 muestra los resultados de la prueba de absorción de agua para la película sin refuerzo (ALM), con refuerzo de arcilla natural y refuerzo de arcilla modificada



**Figura 9. Porcentaje de absorción de agua para películas con refuerzo de arcilla natural y arcilla modificada**

Como se observa, el porcentaje de absorción de agua de la película de almidón aumenta desde 211,5% hasta 236,6% si se refuerza el polímero con arcilla natural. Por otra parte, la arcilla modificada produce un efecto contrario, al disminuir la absorción de agua de la película de almidón desde 211,5% hasta 172,9%.

Si se realiza la misma comparación para analizar el comportamiento de las propiedades mecánicas entre la película sin refuerzo, con refuerzo de arcilla natural y con arcilla modificada (Figura 10), la arcilla natural incrementa el valor de resistencia máxima a la tensión y módulo de Young de la película de almidón, manteniendo porcentajes de elongación similares en todos los casos.

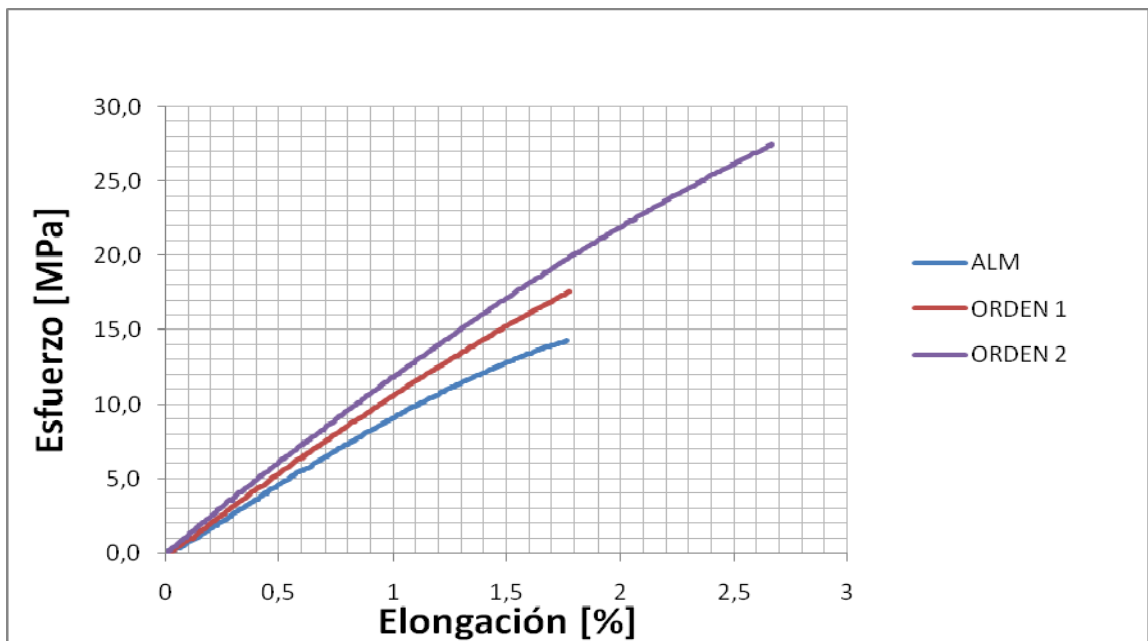


**Figura 10. Ensayo de tensión para películas con refuerzo de arcilla natural y modificada**

De acuerdo con los resultados obtenidos, al comparar las películas reforzadas y sin reforzar, se puede observar que la utilización de arcilla natural da los mayores valores para resistencia máxima a la tensión y módulo de Young, pero este tipo de arcilla aumenta los niveles de absorción de agua. En cambio, las películas reforzadas con arcilla modificada además de presentar un aumento en las propiedades mecánicas, poseen menores porcentajes de absorción de agua.

### 3.2. INFLUENCIA DEL ORDEN DE MEZCLADO SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS

**3.2.1. Propiedades Mecánicas.** Los valores promedio de los resultados de los ensayos de tensión de las películas obtenidas con distinto orden de mezclado se muestran en la Figura 11, donde orden 1 corresponde al mezclado almidón + arcilla modificada y orden 2 al mezclado arcilla modificada + almidón.

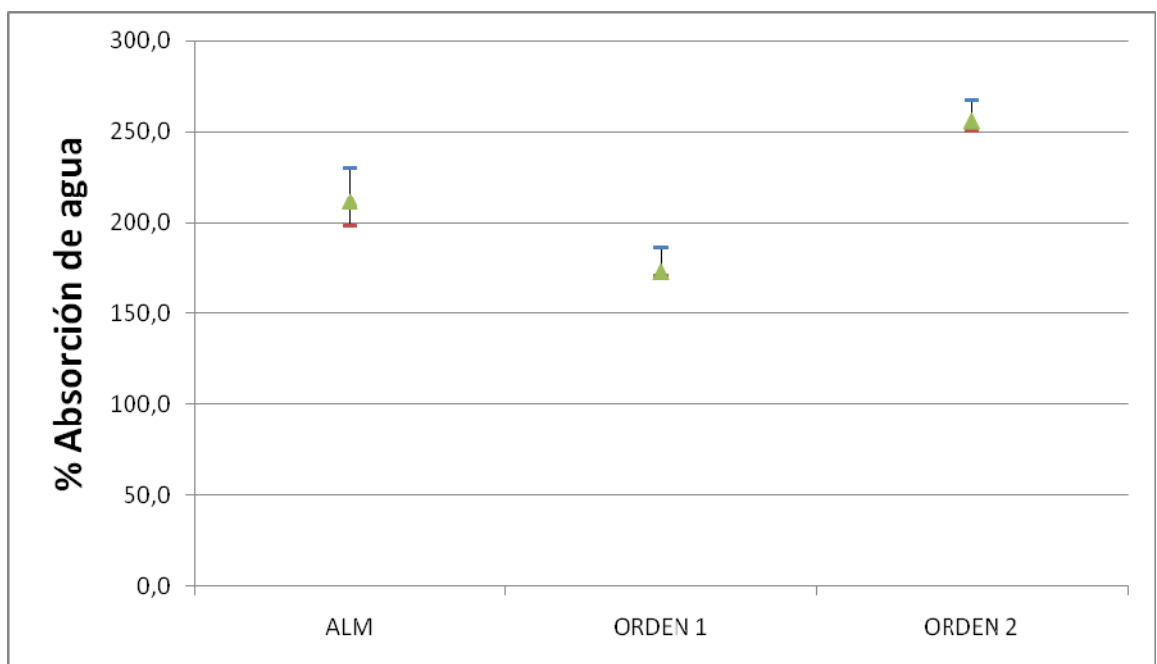


**Figura 11. Ensayo de tensión de las películas obtenidas con distinto orden de mezclado**

Con base en los resultados de la figura anterior, se observa que los valores del módulo de Young, resistencia máxima a la tensión y porcentaje de elongación son más altos para el orden 2, comparados tanto con el orden 1 como con la película de almidón. El incremento en los valores promedio del módulo de Young va desde 956,5 MPa (ALM) y 1076,2 MPa (orden 1) hasta 1231,7 MPa (orden 2); en la resistencia máxima a la tensión, desde 15,86 MPa (ALM) y 17,07 MPa (orden 1)

hasta 27,26 MPa (orden 2); y en el porcentaje de elongación desde 2,3% (ALM) y 2% (orden 1) hasta 2,8% (orden 2). Los resultados de las propiedades mecánicas para las seis probetas de cada película se encuentran en el Anexo F.

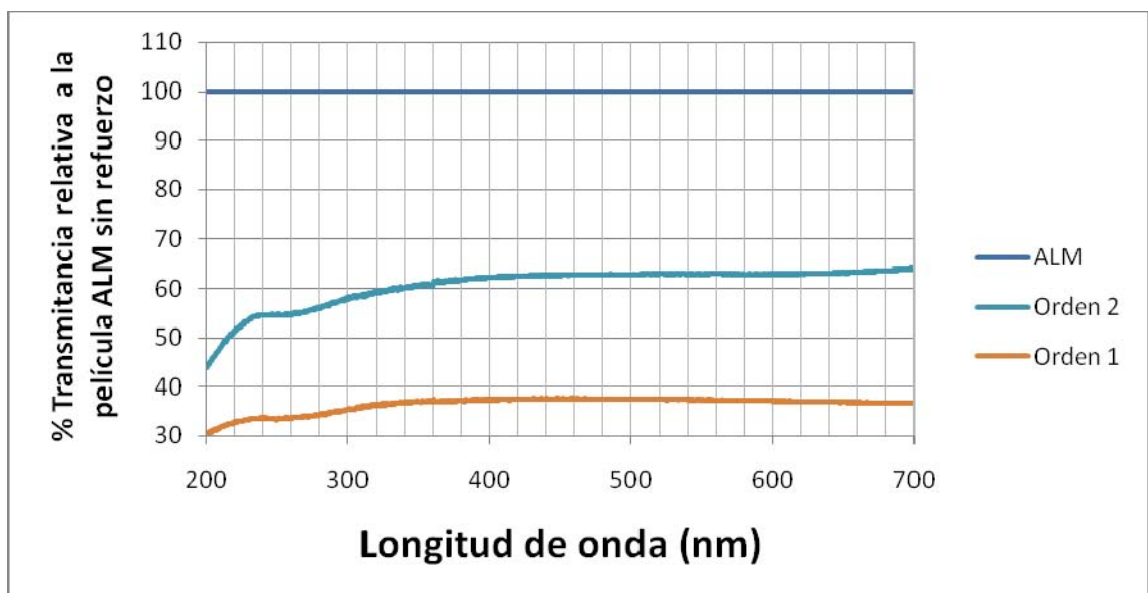
**3.2.2. Absorción de agua.** La Figura 12 reporta los valores promedio de la prueba de absorción de agua para las películas poliméricas elaboradas a partir de dos órdenes de mezclado.



**Figura 12. Porcentaje de absorción de agua de las películas obtenidas con distintos órdenes de mezclado**

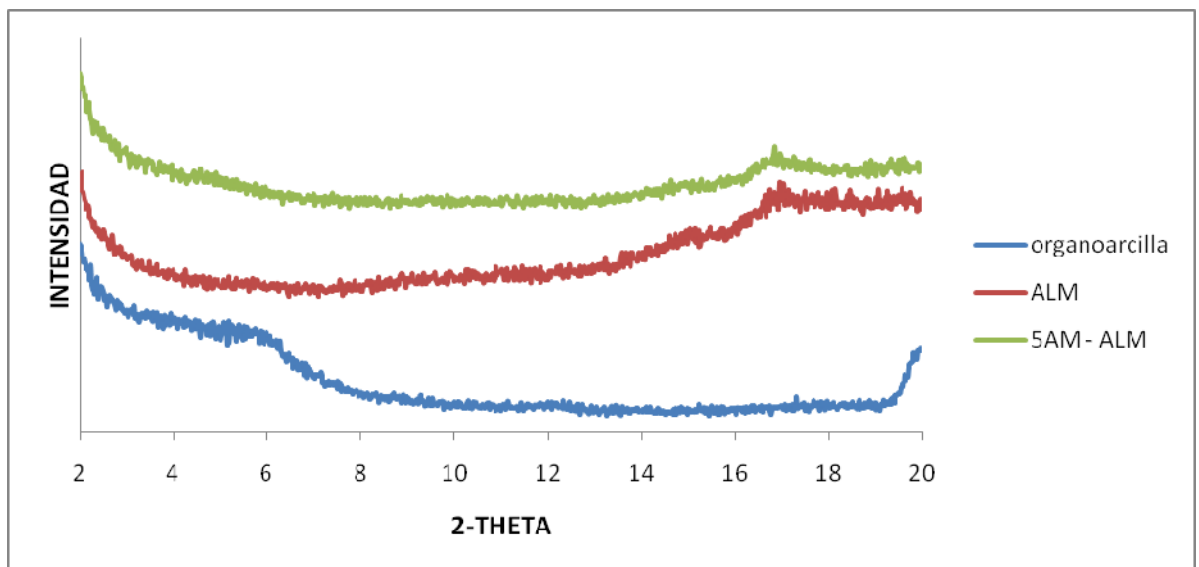
Según la figura anterior, se observa que el nivel de absorción de agua de la película sin refuerzo disminuye si se utiliza el orden 1, cuyo porcentaje de absorción de agua es de 172,9% comparado con el porcentaje de la película de almidón que es de 211,5%. El orden 2 incrementa el porcentaje de absorción de agua para la película sin refuerzo desde 211,5% hasta 255,7%.

**3.2.3. Espectroscopia UV-VIS.** En la Figura 13 el espectro del almidón sin refuerzo se tomó como patrón de comparación, asignándole un valor de transmitancia de 100%, y con respecto a él se calcularon las transmitancias relativas de las demás películas que corresponden a las curvas que muestra la figura. Analizando el comportamiento de los espectros en la región de la luz visible (longitud de onda mayor a 380 nm), la transmitancia relativa de la película preparada con orden 2 baja aproximadamente a un 63%, mientras que la transmitancia relativa de la película preparada con orden 1 baja a un 38%. En la región ultravioleta (longitud de onda entre 280-380 nm), el refuerzo de arcilla, tanto en el orden 1 como en el orden 2, está actuando como un filtro selectivo para los rayos ultravioleta, puesto que se observa una mayor reducción en este rango que en el visible, si se compara con la película de almidón sin refuerzo. En términos de transparencia, la película sin refuerzo es más transparente que la película preparada con el orden 2 y ésta a su vez es más transparente que la película preparada con el orden 1.



**Figura 13. Transmitancias relativas de las películas obtenidas con distintos órdenes de mezclado**

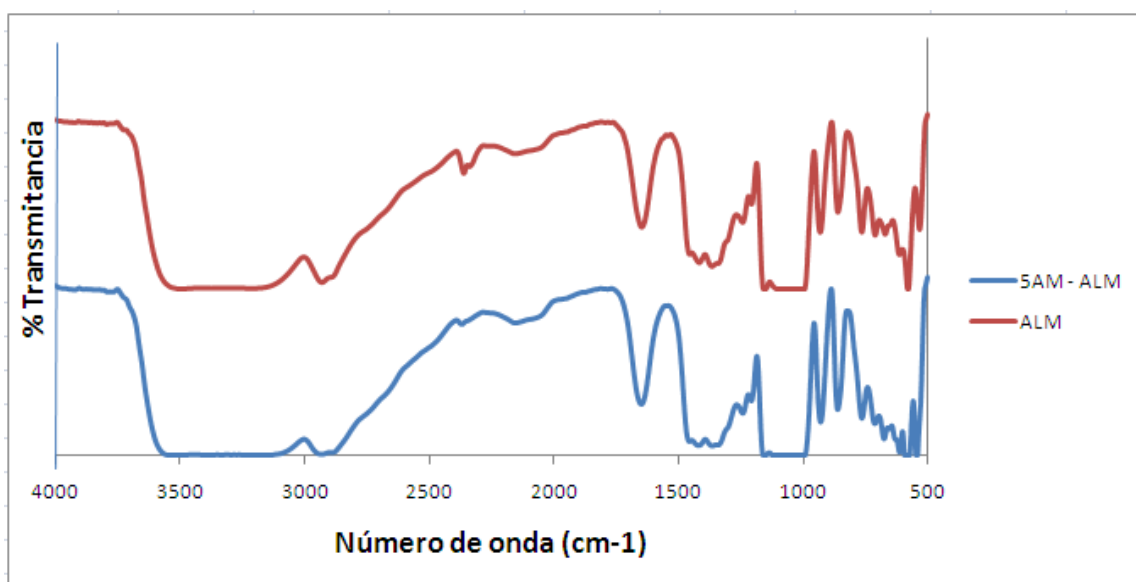
**3.2.4. Difracción de Rayos X.** Los resultados del análisis por Difracción de Rayos X para la organoarcilla, la película de almidón y la película con 5% de arcilla modificada y preparada con el orden 1, se presentan en la Figura 14.



**Figura 14. Patrones de Difracción de Rayos X de la arcilla modificada y las películas con y sin refuerzo**

Se realizó un análisis para ángulos de  $2\theta = 2^\circ$  a  $20^\circ$  para la organoarcilla, la película sin refuerzo y la película con 5% de arcilla modificada y orden 1. Como se puede observar el pico característico de la arcilla a ángulos de  $2\theta$  aproximado a  $6^\circ$  no es identificable en el espectro de la película con refuerzo, lo cual se puede relacionar con la delaminación de la arcilla, indicando un alto nivel de integración entre el refuerzo y la matriz [7, 20]. La curva de la película sin refuerzo muestra un pico de difracción aproximadamente a los  $17^\circ$  ( $2\theta$ ). Este pico aparece también en la película con refuerzo, como era de esperarse.

**3.2.5. Espectroscopia de Infrarrojo.** En la Figura 15 se presentan los espectros de Infrarrojo de la película de almidón y la película con 5% de arcilla modificada y preparada con el orden 1.



**Figura 15. Espectroscopia de Infrarrojo de las películas de almidón con y sin refuerzo**

Según la figura anterior, algunos autores <sup>[2, 21]</sup> coinciden en que ambos espectros poseen una banda de absorción ancha entre 3200 y 3800  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los estiramientos de los grupos OH. La amplitud de la banda indica la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares. Las absorbancias entre 2925 y 2930  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de extensión C-H. A 1650  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra una banda de flexión del OH del agua, lo cual indica que el polímero es higroscópico. A 1459 y 1350 están las vibraciones de flexión C-H. Y a 1022 y 1155  $\text{cm}^{-1}$  se observa una amplia banda la cual es característica de los polisacáridos y es atribuida a las deformaciones de tensión del C-O-C y a flexión del OH. Los picos característicos del quitosano que se observan en la Figura 5 no aparecen en el espectro de la película reforzada, posiblemente, porque la cantidad de quitosano utilizado como modificante de la arcilla es pequeña.

#### 4. CONCLUSIONES

A través del trabajo realizado fue posible obtener películas poliméricas uniformes de almidón utilizando refuerzos de arcilla modificada orgánicamente con el polisacárido quitosano por la técnica Solvent Casting. Los resultados demostraron que existe una integración efectiva de arcilla con la película polimérica de almidón, produciendo una combinación adecuada de propiedades que hacen a la película potencialmente útil en aplicaciones que requieran aumento en la resistencia mecánica y disminución tanto en la absorción de agua como en la transmitancia relativa en la región ultravioleta.

La absorción de agua disminuye cuando se emplea una concentración de 5% de arcilla modificada comparada con la película de almidón, desde 211,5% hasta 172,9%; mientras que las concentraciones de 1 y 3% aumentan el porcentaje de absorción de agua de la película sin refuerzo desde 211,5% hasta 326,9% y 260,6% respectivamente.

Las propiedades mecánicas de la película de almidón sin refuerzo mejoran en mayor proporción si se utilizan porcentajes de arcilla modificada de 1 y 3% como refuerzo y en menor proporción con un 5%.

Al analizar el efecto del orden de mezclado, se halló que siguiendo el orden 1 de mezclado (arcilla – almidón) con 5% de arcilla modificada, se incrementan las propiedades mecánicas y disminuyen los niveles de absorción de agua y de transparencia de la película.

## **5. RECOMENDACIONES**

Realizar una investigación que permita evaluar los posibles usos de la película polimérica almidón/arcilla modificada obtenida con base en la caracterización realizada y otras propiedades físicas y mecánicas.

La utilización de un refuerzo con 3% de arcilla modificada no debería descartarse para la elaboración de las películas, debido a que esta concentración muestra un incremento significativo en las propiedades mecánicas de la película sin refuerzo. El porcentaje de arcilla modificada utilizado como refuerzo sería un factor a optimizar en estudios posteriores.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Norma ASTM D 883-00. Standard Terminology Relating to Plastics. October 2000.
- [2] RUIZ AVILÉS, Gladys. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia, volumen 2, número 4. 2006.
- [3] GARCÍA, N.L.; et al. Influencia del tipo de almidón empleado como matriz en las propiedades físico-químicas de nanocompuestos biodegradables. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2004
- [4] CHEN, B; J.R.G. Evans. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. Carbohydrate Polymers 61. 2005.
- [5] ROMERO G. Emilia; Barrios S, Mercedes. Las arcillas: propiedades y usos. Madrid, España. 2000. Universidad de Complutense y Salamanca respectivamente. 4-6.
- [6] WILHEM, H.M.; et al. Starch films reinforced with mineral clay. Carbohydrate Polymers 52. 2003.
- [7] BARRERA C, Marcy; Mejía R, Adriana. Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas colombianas modificadas. Bucaramanga, 2006. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

[8] PALACIOS, Jhon Freddy. Desarrollo de materiales compuestos a partir de bentonitas colombianas modificadas embebidas en una matriz polimérica de polietilen-tereftalato (P.E.T). Bucaramanga, 2008. Tesis de maestría. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

[9] KAMPEERAPAPPUN, Piyaporn; et al. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. Carbohydrate Polymers 67, 2007.

[10] FERMENA, O, Química de los alimentos. Segunda Edición. Editorial Acribia, Zaragoza, España. 2000.

[11] LANDAZÁBAL DELGADO, Paola. Obtención de etanol a partir de almidón de yuca variedad Chile en un proceso de dos etapas: hidrólisis y fermentación. Bucaramanga, 2004. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander, Laboratorio de Biotecnología, Escuela de Química.

[12] MORRISON, Robert T., BOYD Robert N., Química orgánica. Quinta Edición. Addison-Wesley Iberoamericana. USA, 1996.

[13] SAAVEDRA BOLIVAR, Daisy Ximena. Evaluación de una arcilla bentonítica modificada para flocular aceites presentes en efluentes industriales. Bucaramanga, 2009. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

[14] REYES, José. Adsorción de  $Ni^{2+}$  presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Bucaramanga, 2007. Tesis de maestría. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

[15] GARCÍA L. I., Fernández J.F., Merino J.M., Modificación de bentonitas para la obtención de nanocompuestos poliméricos. Revista de plásticos modernos, Vol 86 No. 567, 219-241 (2003)

[16] GARCÍA, E; Suárez, M. Las arcillas: propiedades y usos, 2004. [la red]  
<http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/Arcillas.htm>

[17] WANG, S.F; et al. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. 2005. Institute of Materials Research and Engineering and Fujian Normal University, Department of Chemistry

[18] DARDER, Margarita; et al. Biopolymer – Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. Madrid, España. 2003. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), Cantoblanco

[19] ALDRICH ®. Chitosan – A Technologically Important Biomaterial. Disponible en:[http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Technical\\_Ads/al\\_ms\\_ad8\\_chitosan.Par.0001.File.tmp/al\\_ms\\_ad8\\_chitosan.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Technical_Ads/al_ms_ad8_chitosan.Par.0001.File.tmp/al_ms_ad8_chitosan.pdf)

[20] PABÓN SÁNCHEZ, Jhon Freddy. Obtención y caracterización de una arcilla bentonítica colombiana modificada con quitosano con potencial aplicación como refuerzo de materiales compuestos poliméricos. Bucaramanga, 2009. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

[21] LILICHENKO, N; et al. A biodegradable polymer nanocomposite: mechanical and barrier properties. Mechanics of Composite Materials, Vol. 44, No 1, 2008.

[22] BANGYEKAN, Cholwasa; et al. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. Carbohydrate Polymers 63, 2006.

# **ANEXOS**

## ANEXO A. MONTAJE DEL EXPERIMENTO



## ANEXO B. REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LAS PROBETAS



ALM

ORDEN 2

ORDEN 1

En la figura anterior se puede ver las transparencias de las probetas elaboradas con 5% de arcilla de refuerzo y almidón sin refuerzo



En la figura anterior se puede ver las probetas utilizadas para el ensayo de tensión. El tamaño va de acuerdo a la Norma ASTM D 882

## ANEXO C. CÁLCULOS PROPIEDADES MECÁNICAS

- **Esfuerzo Máximo (MPa)**

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{\text{Fuerza (N)}}{\text{Área (mm}^2\text{)}}$$

- **Elongación (%)**

$$\epsilon(\%) = \frac{\text{Extensión (mm)}}{\text{distancia entre mordazas (mm)}} \times 100$$

- **Módulo de Young (MPa)**

$$E = \frac{\sigma \left( \frac{N}{mm^2} \right)}{\epsilon (\%)}$$

## ANEXO D. MONTAJE DE LA PRUEBA DE ABSORCIÓN DE AGUA

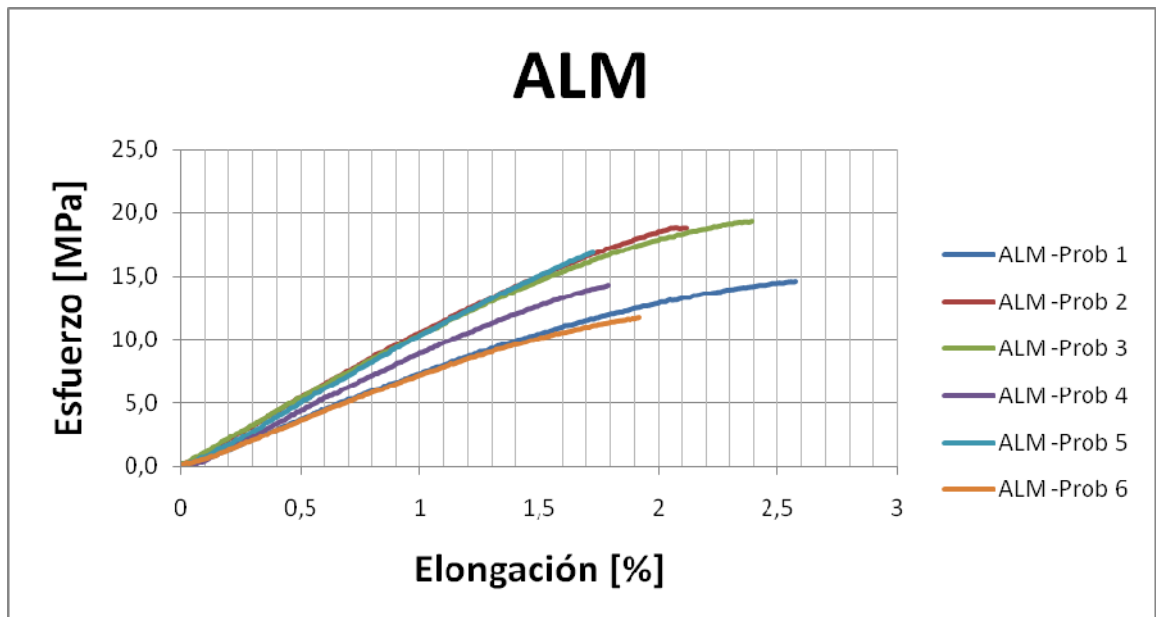
### ACONDICIONAMIENTO DE LAS PROBETAS

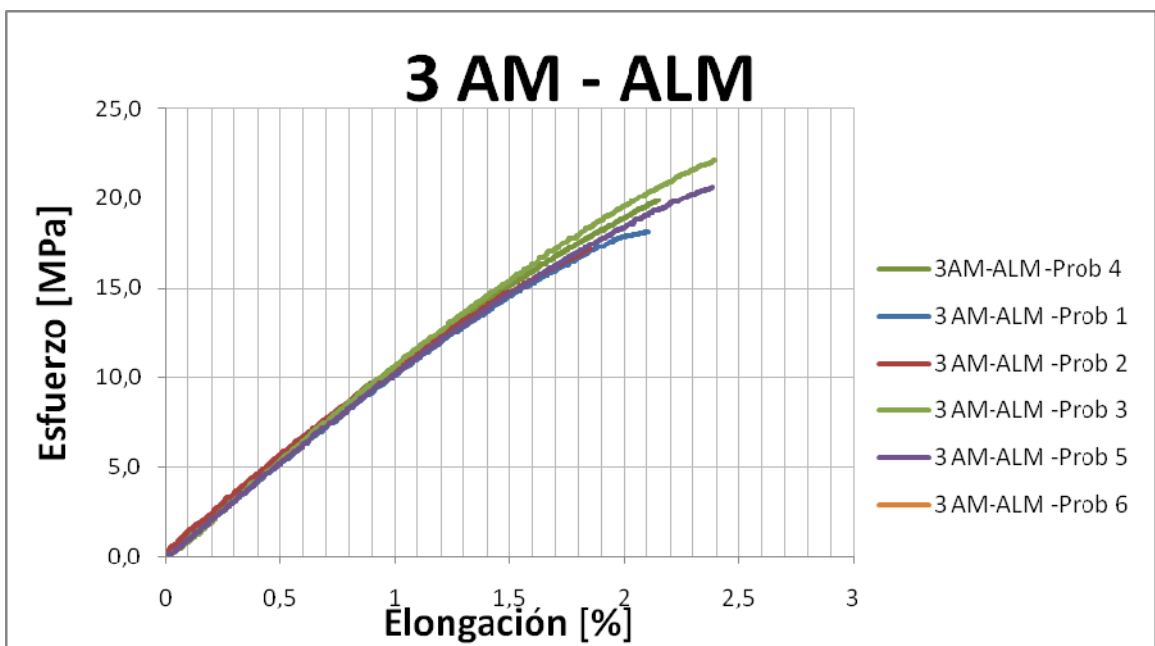
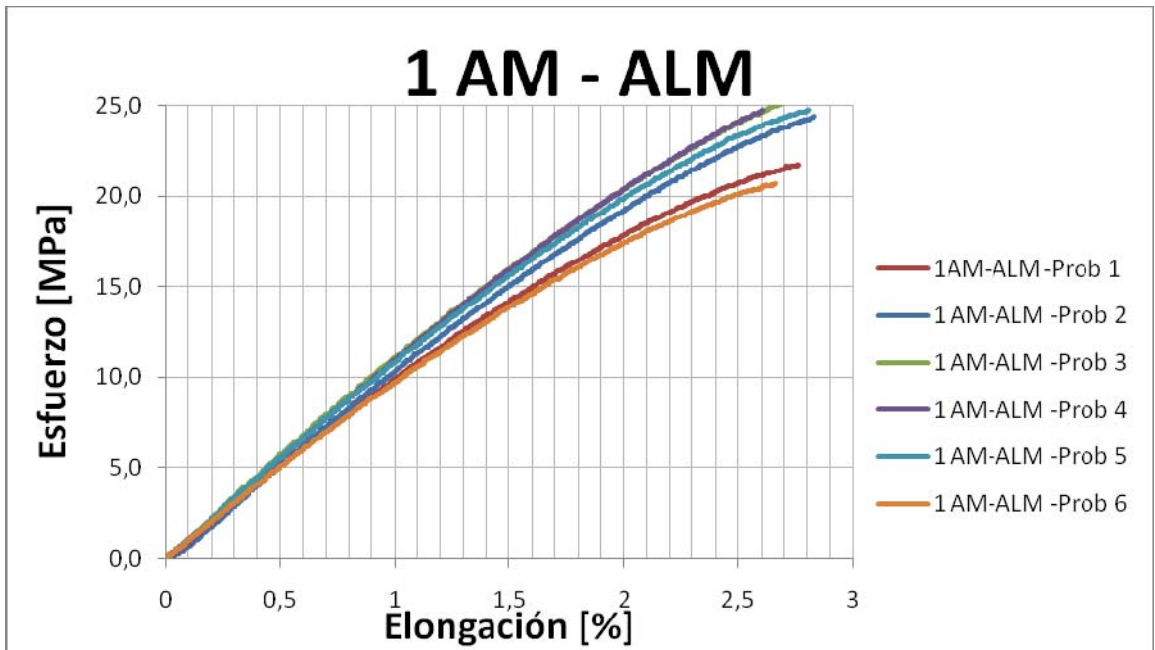


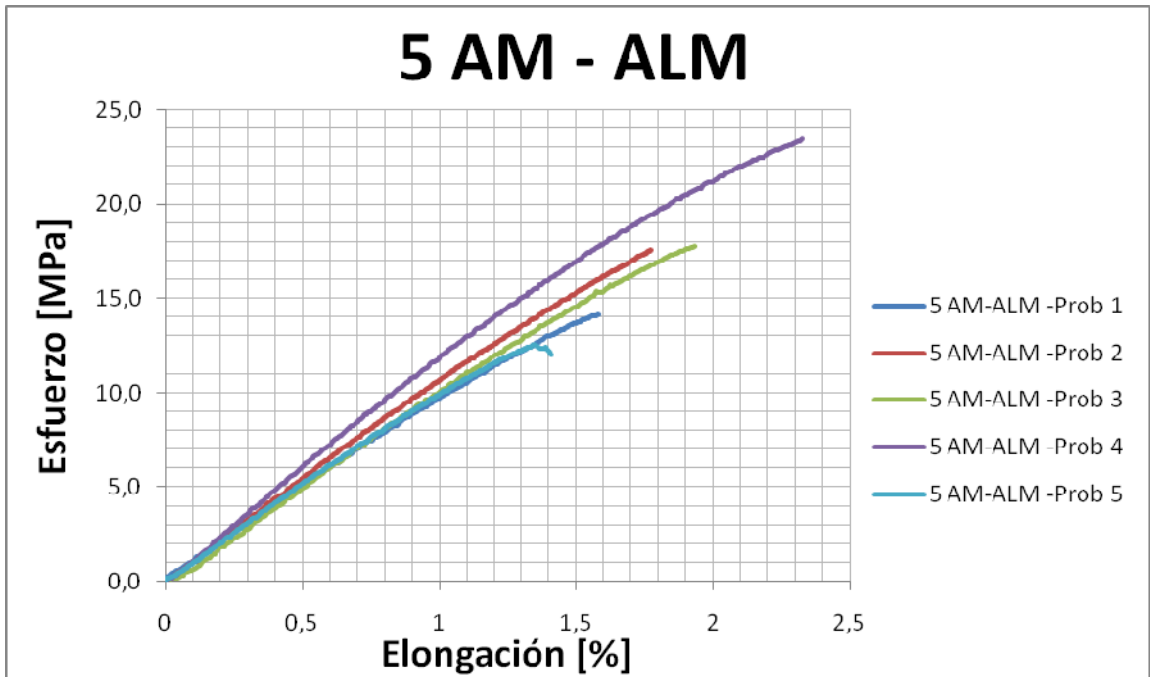
### INMERSIÓN DE LAS PROBETAS EN EL RECIPIENTE CON AGUA



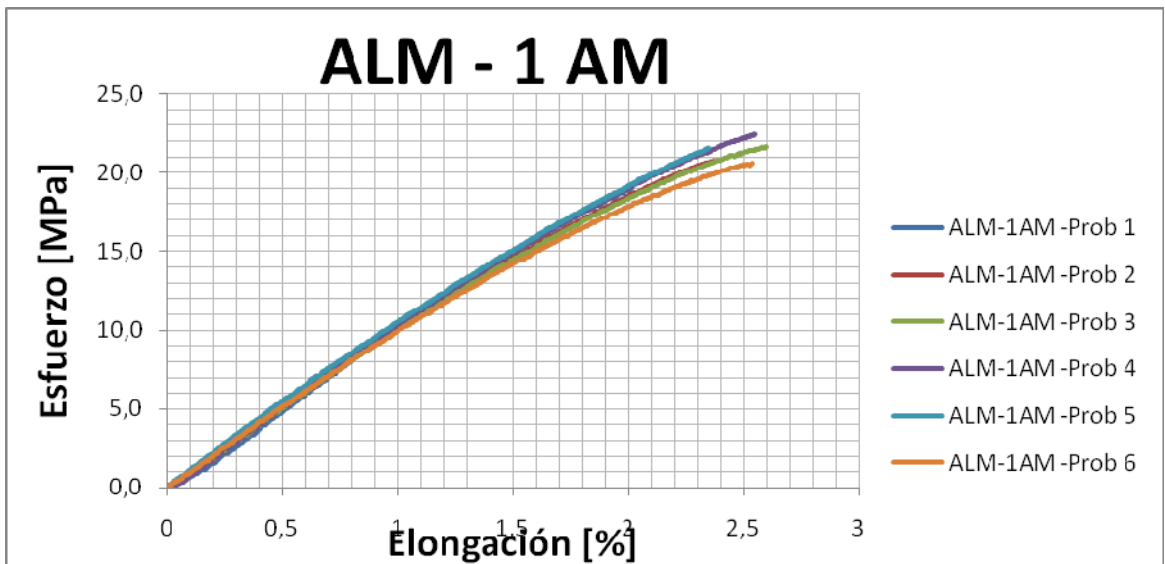
**ANEXO E. ENSAYO DE TENSIÓN DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS CON  
DIFERENTES PORCENTAJES DE ARCILLA MODIFICADA**

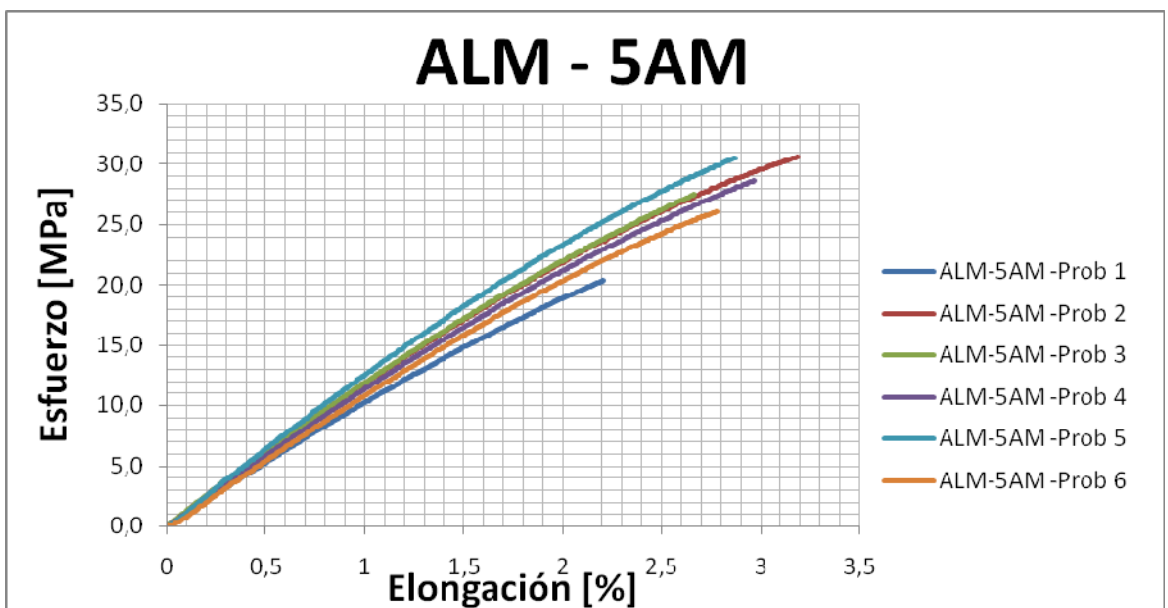
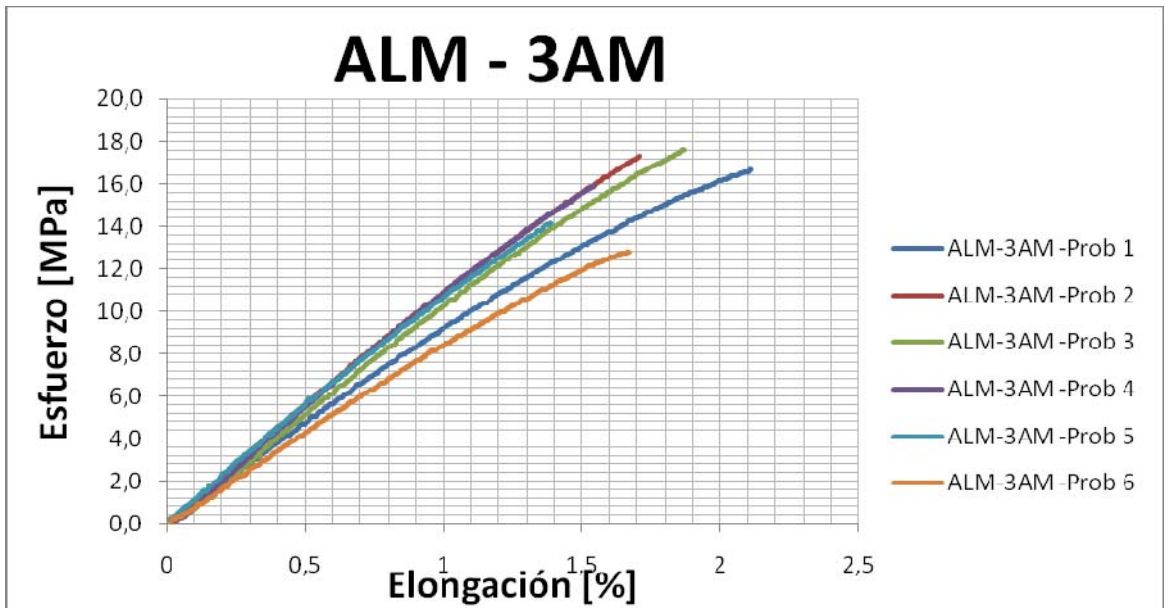






**ANEXO F. ENSAYO DE TENSIÓN DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS CON  
DISTINTO ORDEN DE MEZCLADO**





A continuación se presentan los valores promedio para el módulo de Young, la resistencia máxima a la tensión y el porcentaje de elongación de cada película y su desviación estándar

	MODULO DE YOUNG (MPa)		RESISTENCIA MAX (MPa)		ELONGACIÓN (%)	
	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
ALM	956.5	142.7	15.86	2.91	2.3	0.4
1AM- ALM	1071.2	64.2	23.61	1.93	2.9	0.1
3AM - ALM	1081.5	29.8	19.75	1.79	2.5	0.2
5AM- ALM	1076.2	73.4	17.07	4.19	2	0.4
ALM- 1AM	1051.8	36.2	21.02	1.14	2.6	0.2
ALM- 3AM	1069.5	139.4	15.74	1.92	2	0.3
ALM- 5AM	1231.7	103.8	27.26	3.8	2.8	0.3

