

Bionanocomposites Quitosano-Vermiculita: Propiedades de Adsorción de Cadmio

/ ERIKA PADILLA-ORTEGA (1, 2*), MARGARITA DARDER (1), PILAR ARANDA (1), ROBERTO LEYVA-RAMOS (2), EDUARDO RUIZ-HITZKY (1)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049, Madrid (España)

(2) Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78810, San Luis Potosí (México)

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha despertado un creciente interés en la obtención de materiales híbridos nanoestructurados con novedosas propiedades estructurales y funcionales (Ruiz-Hitzky et al., 2008 b). Dentro de éstos se encuentran los denominados "bionanocomposites", que se forman mediante combinación de un polímero de origen natural (biopolímero) y un sólido inorgánico, con al menos una dimensión en la escala nanométrica (Ruiz-Hitzky et al., 2008 a). Algunas de las aplicaciones más relevantes se refieren a bioplásticos y otros materiales de barrera para la protección de alimentos, retardantes de llama, componentes en dispositivos ópticos, eléctricos y electroquímicos, así como en diversas aplicaciones biomédicas (Darder et al., 2007).

El quitosano (QT) es un polisacárido que se obtiene de la desacetilación en medio básico de la quitina, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza, presente en los esqueletos de los crustáceos e insectos. El QT presenta en su estructura grupos amino protonados ($-NH_3^+$) e hidroxilos ($-OH$), los cuales son altamente reactivos con diversos iones metálicos (Fig. 1) (Agboh y Qin, 1996). Las esmectitas y las arcillas fibrosas como la sepiolita han sido combinadas con este polisacárido resultando bionanocomposites de interés en diversas aplicaciones (Darder et al., 2003, 2006, 2007).

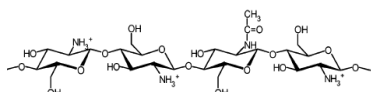


Fig 1. Estructura del quitosano

La vermiculita es un filosilicato de alta carga, provisto de elevada capacidad de intercambio catiónico (>100

meq/100g). Debido a estas características el acceso al espacio interlamilar de diversas especies orgánicas y especialmente de polímeros está fuertemente limitado, siendo por tanto difícil la formación de nanocomposites basados en este tipo de arcilla. Debido a este inconveniente pocos estudios se han publicado sobre la obtención de bionanocomposites basados en QT-vermiculita (Zhang et al., 2009).

El objetivo del presente estudio se ha centrado en la preparación y caracterización de nuevos bionanocomposites basados en quitosano, empleando vermiculita natural y vermiculita intercambiada con especies orgánicas (hexadeciltrimetil-amonio, HDTMA). Asimismo, se ha estudiado la aplicación de los nuevos bionanocomposites en la adsorción de Cd(II) en soluciones acuosas.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se ha empleado una vermiculita natural procedente de un yacimiento de Louisa (USA), suministrada por la empresa Virginia Vermiculite. Esta muestra de vermiculita (VNAT) se lavó, molió y tamizó a < 53µm.

El cloruro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA) y QT (peso molecular medio: PM \approx 190000 - 310000 Dalton) fueron suministrados por Sigma Aldrich. El QT se disolvió en ácido acético acuoso al 1%. Una vez disuelto, se ajustó el pH de la disolución a aproximadamente 5. Las diferentes soluciones de Cd (II) se prepararon a partir de una solución patrón de 10000 mg/L.

Preparación de la Órgano-Vermiculita

A una suspensión de vermiculita al 2% se le añadió la cantidad necesaria de

una disolución de cloruro de HDTMA para obtener las concentraciones de 5, 10, 25, 50 y 100 mmol/L de HDTMA. Esta mezcla se mantuvo en agitación continua durante 5 días a $T=30^\circ\text{C}$. Pasado este tiempo, se retiró el excedente de solución de HDTMA y el sólido se lavó repetidas veces con agua bidestilada, hasta descartar la presencia de cloruros en la superficie de las órgano-vermiculitas. Finalmente, se secó en una estufa a 40°C y se almacenó. Las órgano-vermiculitas se han denominado VH5, VH10, VH25, VH50 y VH100, respectivamente.

Preparación de los Bionanocomposites

Soluciones de QT a distintas concentraciones (entre 10 y 0,5 g/L) se agregaron lentamente a suspensiones de VNAT ó VH5 a VH100 al 4% y se mantuvieron bajo agitación magnética durante unos minutos a $T=50^\circ\text{C}$. Después se sometió a irradiación con ultrasonidos para asegurar la dispersión de las partículas de vermiculita en el QT. Seguidamente, la mezcla se mantuvo bajo agitación magnética continua a $T=50^\circ\text{C}$ durante 3 días. Finalmente se centrifugó para recuperar el sólido.

Caracterización

Los bionanocomposites resultantes fueron caracterizados por análisis químico (analizador elemental CNHS Perkin-Elmer 2400), DRX (Bruker D8 con ánodo de Cu y filtro de Ni), Espectroscopía de infrarrojo por ATR (Shimadzu, GladiATR10) y análisis térmico (TG y DTA) (SSC/5200 Seiko analyzer).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cuantificación de HDTMA adsorbido sobre la VNAT se determinó mediante análisis elemental. El modelo de la isoterma de Langmuir correlacionó

adecuadamente los datos experimentales del equilibrio de adsorción de HDTMA sobre VNAT a T=30°C (resultados no mostrados). La máxima capacidad de adsorción de la VNAT fue de $q_{max} = 0,58$ mmol/g. Además, se aprecia que los sitios de adsorción de la VNAT se saturan a partir de una concentración en el equilibrio de 10 mmol/L de HDTMA. La comparación de los difractogramas de las muestras VNAT, VH5 y VH100 (Fig. 2) corroboraron la presencia del HDTMA en el espacio interlaminar en estas dos últimas, ya que el espacio interlaminar de la VH5 y VH100 duplicó el de la VNAT (3,64 y 1,48 nm, respectivamente). Por otro lado, los espectros infrarrojos de las muestras VH5 y VH100 (Fig. 3), mostraron bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H (2859 y 2910 cm^{-1}), atribuidos al HDTMA presente en su estructura.

Las isothermas de adsorción a 50°C de QT a pH= 5.5 sobre VNAT, VH5 y VH100 (no mostradas), revelaron que a una concentración inicial de 1 g/L de QT, la masa adsorbida fue de 60,6, 85,1 y 92,3 mg/g, respectivamente. No obstante, cuando la concentración inicial es de 10 g/L de QT la masa adsorbida es muy elevada (superior a 6 g/g). Asimismo, parece ser que la presencia del HDTMA en el espacio interlaminar de la vermiculita favorece la adsorción del QT. En el caso de la muestra V100 se observa una adsorción superior al 50% de la VNAT (en una concentración en el equilibrio de QT de 3 g/L), que se puede atribuir al hecho de que la muestra VH100 presenta una distancia basal mayor a la de la VNAT, lo que facilita el acceso del QT.

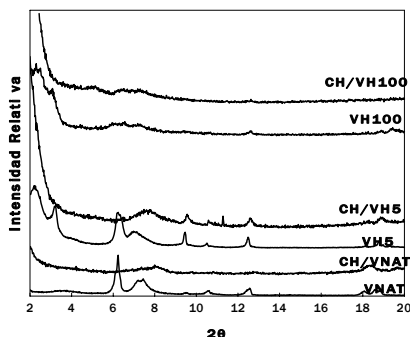


Fig. 2. Difractogramas de las muestras VNAT, QT/VNAT, VH5, QT/VH5, VH100 y QT/VH100.

Los difractogramas de los bionanocomposites de QT/VNAT, QT/VH5 y QT/VH100 preparados con cantidades de QT-vermiculita al 50% en peso (Fig.

2) muestran una pérdida de reflexiones 00l de la vermiculita lo que sugiere que el QT se ha intercalado y puede lograr la exfoliación de las láminas del silicato. En cuanto a los espectros infrarrojo de estas muestras (Fig. 3) revelan las bandas atribuibles a la presencia del QT, especialmente en el caso de la muestra QT/VNAT.

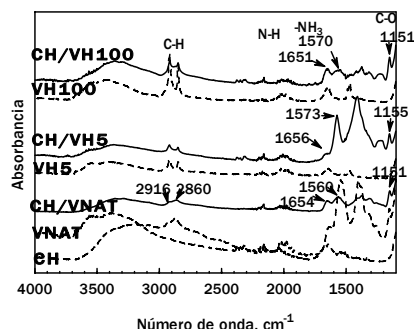


Fig. 3. Espectros IR de las muestras QT, VNAT, QT/VNAT, VH5, QT/VH5, VH100 y QT/VH100.

El estudio de adsorción de cadmio a 30°C a partir de soluciones acuosas a pH=7 sobre QT/VNAT, QT/VH5 y QT/VH100 muestra que los bionanocomposites son adecuados para la retención de este ion. Las isothermas (no mostradas) se ajustan al modelo de la isoterma de Langmuir revelándose que la capacidad del bionanocomposite basado en la vermiculita natural (QT/VNAT) es más eficaz que los basados en órgano-vermiculitas. Para una concentración en el equilibrio de Cd(II) de 200 mg/L la masa adsorbida de VNAT, QT/VNAT, QT/VH100 y QT/VH5 fue de 42, 82, 68 y 40 mg/g, respectivamente.

CONCLUSIONES

Se ha logrado preparar nuevos bionanocomposites basados en quitosano y vermiculita natural o modificada con cationes alquil-amonio del tipo de la HDTMA. Operando bajo determinadas condiciones experimentales la incorporación interlaminar del QT puede llegar a exfoliar la vermiculita. Estos bionanocomposites pueden tener diversas aplicaciones, habiéndose mostrado en este trabajo preliminar su capacidad de retención de cadmio en solución acuosa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de la CICYT (proyecto MAT2009-09960) y del CSIC (proyecto CSIC-Academie

Hassan II de Marruecos 2010MA0003). E.P.-O. agradece la financiación de CONACYT No. de Beca Mixta 208313.

REFERENCIAS

Agboh, O.C. & Qin, Y. (1996): Chitin and chitosan fibers. *Polym. Adv. Technol.*, **8**, 335-365.

Darder, M., Collila, M., Ruiz-Hitzky, E. (2003): Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem. Mater.*, **15**, 3774-3780.

Darder, M., López-Blanco, M., Aranda, P., Aznar, A.J., Bravo, J., Ruiz-Hitzky, E. (2006): Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites. *Chem. Mater.*, **18**, 1602-1610.

Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2007): Bionanocomposites: a new concept of ecological, biospired and functional hybrid materials. *Adv. Mater.*, **19**, 1309-1319.

Ruiz-Hitzky E., Aranda, P., Darder, M. (2008a): Bionanocomposites. in: "Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology", ed., John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 1-28. DOI: 10.1002/0471238961.bionruiz.a01.

Ruiz-Hitzky, E. Ariga K., Lvov, Y.M. (2008 b): Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials, Strategies, Syntheses, Characterization and Applications, Wiley-VCH, Weinheim. 503 p. DOI: 10.1002/9783527621446

Zhang, K., Wang, K.Y., Cheng L., Wang, J., Liu, B. (2009): Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 2121-2127.