

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA ARCILLA BENTONÍTICA  
COLOMBIANA MODIFICADA CON QUITOSANO CON POTENCIAL  
APLICACIÓN COMO REFUERZO DE MATERIALES COMPUESTOS  
POLIMÉRICOS**

**JHON FREDDY PABÓN SÁNCHEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA ARCILLA BENTONÍTICA  
COLOMBIANA MODIFICADA CON QUITOSANO CON POTENCIAL  
APLICACIÓN COMO REFUERZO DE MATERIALES COMPUESTOS  
POLIMÉRICOS**

**JHON FREDDY PABÓN SÁNCHEZ**

**Proyecto de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director**

**Ph. D. GUSTAVO NEIRA ARENAS**

**Codirector**

**ALIRIO JOSÉ PINILLA PLATA**

**Diseñador Industrial**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

*Mi trabajo de grado lo dedico con todo amor y todo cariño...*

A **DIOS**, por lo que tengo, lo que soy y lo que viene.

A la **MUSIK** por ser lo más grande que me ha ocurrido en la vida y la ha marcado para siempre, que me ha brindado tantas oportunidades y enseñanzas.

A mi madre **BLANCA MERCEDES**, quien con su inmenso amor y confianza ha sido una inagotable fuente de fortaleza para cumplir con mis metas de vida.

A mi padre **IVAN**, por su amor y apoyo, por su constante lucha en pro de ser mejores personas día a día y su constante perseverancia hacia la importancia del estudio como parte fundamental de la vida.

A mi hermana **BRIGITTE**, por su constante cariño y su incondicional apoyo.

A todos ellos por creer en mí...

*Jhon Freddy*

## **AGRADECIMIENTOS**

Mis más sinceros agradecimientos:

Al Doctor Gustavo Neira Arenas, director del proyecto por su colaboración y apoyo para la realización del presente proyecto.

Al estudiante de maestría en Ingeniería de Materiales Alirio José Pinilla Plata, codirector del proyecto por su constante seguimiento y apoyo en la ejecución del mismo.

Al químico Olger Mendoza del laboratorio GIMBA, Escuela de Ingeniería Metalúrgica por su colaboración en el desarrollo del proyecto.

A los integrantes del Laboratorio de Difracción de Rayos X, por su constante ayuda en la realización del proyecto.

A todos los miembros del Grupo de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente por su colaboración en el desarrollo del proyecto.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
1.1 ESTRUCTURA DE LOS MINERALES ARCILLOSOS	5
1.2 QUITINA Y QUITOSANO	7
1.2.1 Peso Molecular Del Quitosano	8
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	9
2.1 SELECCIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA	11
2.2 SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN ARCILLOSA	11
2.3 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN MODIFICANTE	11
2.4 DISPERSIÓN Y MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA	11
2.5 LAVADO DE LA ORGANOARCILLA	12
2.6 SECADO Y MACERADO	12
2.7 CARACTERIZACIÓN DE LA ORGANOARCILLA Y LA ARCILLA NATURAL	12
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	14
3.1 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	15
3.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)	17
3.3 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)	20
3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	22
3.5 ANÁLISIS DE POTENCIAL ZETA (ZPC)	24
4. CONCLUSIONES	27
5. RECOMENDACIONES	28
6. BIBLIOGRAFÍA	29
ANEXOS	33

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructura laminar de montmorillonita tipo 2:1 (T:O:T)	6
Figura 2. Estructura del Quitosano	7
Figura 3. Metodología experimental desarrollada para el tratamiento de modificación de arcilla bentonítica con quitosano	10
Figura 4. Intercalación del quitosano en la arcilla	17
Figura 5. Interacción electrostática entre el quitosano y la arcilla	20
Figura 6. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	21
Figura 7. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de intercambio catiónico	22
Figura 8. TGA organoarcillas comparando concentraciones diferentes	23
Figura 9. Análisis Termogravimétrico del quitosano de alto peso molecular y organoarcillas obtenidas con distintas concentraciones de quitosano	23
Figura 10. Potencial Zeta de las arcillas modificadas con quitosano de alto y bajo peso molecular	25
Figura 11. Potencial Zeta de la arcilla natural y las modificadas con quitosano de alto peso molecular comparando concentraciones distintas de modificante	25

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composición Química de la montmorillonita.	6
Tabla 2. Grado de Desacetilación y Viscosidad de Quitina y Quitosanos comerciales .	8
Tabla 3. Diseño de experimentos para la modificación orgánica de la arcilla	10
Tabla 4. Identificación de las muestras	14
Tabla 5. Efecto de la modificación con quitosano sobre el espaciamiento interlaminar de la bentonita.	15
Tabla 6. Tipos de enlaces presentes en la arcilla	18
Tabla 7. Tipos de enlaces presentes en el quitosano de alto peso molecular	19
Tabla 8. Tipos de enlaces presentes en el quitosano de bajo peso molecular	19

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X	33
ANEXO B. ANÁLISIS DE ESPECTROS INFRARROJOS	43

## RESUMEN

### TITULO:

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA ARCILLA BENTONÍTICA COLOMBIANA MODIFICADA CON QUITOSANO CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO REFUERZO DE MATERIALES COMPUESTOS POLIMÉRICOS\***

### AUTOR:

Jhon Freddy Pabón Sánchez\*\*

### PALABRAS CLAVES:

Bentonita, quitosano, organoarcilla, biopolímeros.

### DESCRIPCIÓN:

Se estableció un método a nivel de laboratorio para la obtención de una organoarcilla a partir de una arcilla bentonítica colombiana utilizando como agente modificador un polisacárido policatiónico – quitosano - de alto y de bajo peso molecular. La organoarcilla y la bentonita natural se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) y Análisis Termogravimétrico (TGA), además de determinar sus propiedades físico-químicas superficiales mediante análisis de capacidad de intercambio catiónico (CIC) y potencial Z (ZPC), confirmando la efectividad del tratamiento de modificación, lo cual la hace potencialmente útil como refuerzo de materiales compuestos de base polimérica.

Se encontró que al utilizar quitosano de alto peso molecular, en una proporción [g] quitosano / [g] arcilla (0.5:1) y con un tiempo total de contacto en la mezcla arcilla-quitosano de 6 horas se observó mediante DRX una variación del espaciamiento interlaminar de la bentonita natural de 13.1582Å a 15.7965Å. También se detectaron variaciones de espaciamiento interlaminar a 21.6494Å y 24.8611Å, que pueden estar relacionadas con series de capas del modificador ubicadas entre las láminas de arcilla. Según los resultados, se concluyó también que existe una relación directa entre el tiempo de modificación de la arcilla y el espaciamiento interlaminar resultante, lo cual permitiría obtener un grado de modificación similar con una menor cantidad de quitosano empleando mayor tiempo de contacto durante el proceso de modificación.

---

\* Trabajo de Grado

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

Director: Ph.D. Gustavo Neira Arenas

## ABSTRACT

### TITLE:

**OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF A COLOMBIAN MODIFIED BENTONITE CLAY WITH CHITOSAN WITH POTENTIAL APPLICATION AS REINFORCING POLYMER COMPOSITE<sup>\*\*</sup>**

### AUTHOR:

Jhon Freddy Pabón Sánchez<sup>\*\*</sup>

### KEY WORDS:

Bentonite, chitosan, organoclay, biopolymer.

### DESCRIPTION:

A laboratory method to obtain an organoclay from a Colombian bentonite using a high and low molecular weight polycationic polysaccharide - chitosan - as a modifier agent was established. The organoclay and the natural bentonite were characterized by means of X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Thermogravimetric Analysis (TGA), and their surface physico-chemical properties were determined by Cation Exchange Capacity (CEC) and Z Potential (ZPC). The effectivity of the modification process was confirmed, making the clay potentially useful as a reinforcement of polymer based composite materials.

It was found by XDR that using high molecular weight chitosan, in a proportion of [g] chitosan / [g] clay (0.5:1), and with a total contact time in the mixture of 6 hours, the interlayer spacing of bentonite changes from 13.1582Å to 15.7965Å. Variations of interlayer spacing of 21.6494Å and 24.8611Å were also observed, which may be related to series of modifier layers located in between the layers of clay. According to the results, there is also a direct relationship between the time of modification of the clay and the resulting interlayer spacing, which would allow a similar degree of modification with a lower amount of chitosan using more contact time during the process of modification.

---

\* Work of degree.

\*\* Faculty of Physicist Chemical Engineering, School of Chemical Engineering.  
Director: Ph.D. Gustavo Neira Arenas

## INTRODUCCIÓN

En años recientes ha sido demostrado plenamente que los polímeros tradicionales están produciendo daño al ambiente ya que al ser arrojados producen un alto grado de contaminación y potenciales daños a la vida silvestre. Además, se constituyen en un importante pasivo ambiental cuando se les confina en rellenos sanitarios ó son fuente de gases altamente nocivos si se lleva a cabo la incineración de los residuos que los contienen. Por esta razón, hay una necesidad urgente de desarrollar materiales poliméricos renovables, que no involucren el uso de componentes tóxicos ó contaminantes en su fabricación para permitir así su degradación como un proceso de descomposición natural.

Entre los materiales de más reciente desarrollo se encuentran los bioplásticos <sup>(7)</sup>, que son materiales originados de la síntesis de polímeros a partir de materias primas vegetales, en contraposición a los polímeros tradicionales derivados del petróleo. Por su origen natural, es de esperarse que su descomposición al ser expuestos al ambiente produzcan residuos fácilmente asimilables por el mismo, con un mínimo de sustancias liberadas y contaminantes.

Entre los más ambiciosos campos de aplicación de los biopolímeros se encuentra la producción de empaques de alimentos y películas poliméricas para uso en agroindustria. Uno de los principales problemas con el uso de bioplásticos, no obstante, es su naturaleza frágil causada por su relativamente baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la falta de relajación debido al encadenamiento molecular <sup>(14)</sup>. Adicionalmente, la migración eventual de ciertas sustancias plastificantes al ambiente aumenta la fragilidad del material a causa de la inestabilidad estructural, que se incrementa con el tiempo.

A causa de estas debilidades de los biopolímeros, existe la necesidad de identificar alternativas que permitan mejorar la resistencia y, por ende, la durabilidad del material sin afectar su carácter casi completamente natural.

Ingenierilmente, una de las alternativas más apropiadas para aumentar la resistencia de un material consiste en la incorporación de refuerzos en la forma de fibras ó partículas. A este respecto, el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente ha llevado a cabo importantes avances en el desarrollo é incorporación de partículas de arcilla como refuerzo de materiales poliméricos tales como Polietilen Tereftalato (PET) y Polietileno de alta densidad (PEAD) <sup>(2, 19)</sup>. El empleo de estas partículas de arcilla, que deben ser sometidas a un tratamiento orgánico de modificación con, por ejemplo, aminas cuaternarias para mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica, ha demostrado ser efectivo para lograr un aumento en la resistencia a la tensión del material y en su estabilidad térmica.

Teniendo en cuenta que el uso de partículas de arcilla modificadas con compuestos de amina como refuerzo puede no ser apropiado en el caso de biopolímeros, se hace necesario identificar métodos de modificación empleando sustancias alternativas, para lo cual se ha realizado el presente trabajo que tuvo como objetivos los siguientes:

- Establecer un procedimiento a nivel de laboratorio para la obtención de organoarcilla a partir de una arcilla bentonítica colombiana mediante su modificación con quitosano de alto y de bajo peso molecular.
- Determinar las propiedades físico-químicas superficiales (CIC y Potencial Superficial) de la organoarcilla obtenida.
- Analizar los cambios producidos en el espacio interlaminar de la estructura de la arcilla por efecto de la modificación y relacionarlos con la posible aplicación de la organoarcilla en la producción de materiales compuestos de base polimérica.

El interés de usar quitosano como agente modificador se da porque es un polisacárido biodegradable que se obtiene de forma natural y abundantemente; además de poseer buenas propiedades mecánicas, de biocompatibilidad y múltiples grupos funcionales <sup>(9)</sup>. Por otra parte, en este trabajo se empleó una arcilla bentonítica colombiana, procedente del Valle del Cauca, y cuyas características físico-químicas y estructurales fueron determinadas antes y después de la modificación.

El trabajo aquí presentado fue posible gracias al auspicio de Colciencias, la Universidad Industrial de Santander y el “Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente - GIMBA”, a través del proyecto de investigación titulado *“Desarrollo y aplicación de organoarcilla bentonítica colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos”* código Colciencias 1102-332-18536.

Hasta el momento se han obtenido con éxito materiales compuestos de arcilla modificada en una variedad de matrices poliméricas. BARRERA (2006) <sup>(2)</sup> hace referencia a la modificación de la arcilla bentonítica con hexadecilamina grado analítico observando que la distancia interlaminar de la arcilla modificada aumentó respecto a la natural, empleando un tiempo de contacto en la mezcla arcilla-hexadecilamina de 1 hora. La arcilla obtenida se utilizó como refuerzo de PET, y el material resultante se caracterizó mediante Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), arrojando como resultado la intercalación del agente modificante en el espacio interlaminar de la arcilla y una integración apropiada matriz-refuerzo.

Con respecto a la utilización de quitosano como agente modificador, DARDER (2003) <sup>(8)</sup> estudió los nanocompuestos biopolímero-arcilla a base de quitosano de alto peso molecular intercalado en la montmorillonita, observando que a mayor

concentración del modificante aumenta la distancia interlaminar de la arcilla. El tiempo de contacto en la mezcla arcilla-quitosano fue 48 horas manteniendo constantes todas las demás variables y relaciones experimentales, confrontando los resultados obtenidos respecto a la arcilla natural con Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (ATD) y microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM); WANG, S.F. (2005) <sup>(9)</sup> estudió los nanocompuestos biopoliméricos quitosano/montmorillonita; Utilizó quitosano de medio peso molecular observando que la distancia interlaminar de la arcilla modificada aumentó respecto a la natural. El tiempo de contacto en la mezcla arcilla-quitosano fue 6 horas y analizó los resultados obtenidos con Difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), y microscopía electrónica de transmisión (TEM). GÜNISTER (2006) <sup>(10)</sup> y MONVISADE (2007) <sup>(11)</sup> estudiaron la intercalación quitosano/montmorillonita, empleando en sus trabajos quitosano grado práctico y quitosano de bajo peso molecular, respectivamente, destacando también que a mayor concentración de modificante se aumenta la distancia interlaminar de la arcilla, con un tiempo de contacto en la mezcla arcilla-quitosano de 24 horas para MONVISADE mientras que GÜNISTER no se registra este dato.

En la bibliografía consultada, se pueden identificar ciertos vacíos en el conocimiento relacionados con el proceso de modificación de arcilla con quitosano. En primer lugar no se conoce claramente la influencia del peso molecular del quitosano en los resultados al modificar arcilla. En segundo lugar, existen grandes diferencias en la concentración de quitosano y en los tiempos de modificación o tiempo de contacto arcilla-quitosano, lo cual hace necesario estudiar el efecto de estas variables en el proceso de modificación, en función de la distancia interlaminar resultante.

## 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

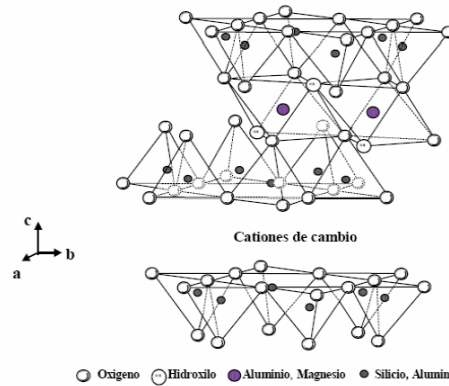
### 1.1 ESTRUCTURA DE LOS MINERALES ARCILLOSOS

Las arcillas pertenecen al grupo mineral de los aluminosilicatos. Su principal constituyente son las formaciones bidimensionales de Si-O tetraédricas (T) y las formaciones bidimensionales de Al o Mg-O-OH octaédrica (O), las cuales pueden formar estructuras de capas como se observa en la figura 1, donde se esquematiza la estructura de un mineral arcilloso tipo montmorillonita. En la capa (T) el átomo de Silicio está coordinado con cuatro átomos de Oxígeno. Los átomos de Oxígeno están localizados en las cuatro esquinas de un tetraedro regular con el átomo de Silicio en el centro. En esta misma capa, tres de los cuatro átomos de Oxígeno de cada tetraedro están compartidos con tres tetraedros vecinos. En la capa (O), el átomo de Al o Mg está coordinado con seis átomos de Oxígeno o grupos OH los cuales están localizados alrededor del átomo de Al o Mg con los centros de los átomos de Oxígeno o grupos OH sobre las seis esquinas de un octaedro regular. La simetría y las dimensiones casi idénticas de las capa (T) y (O) permiten que los átomos de Oxígeno sean compartidos entre éstas <sup>(1)</sup>.

En este tipo de estructura, cada capa se denomina lámina, existiendo diferentes configuraciones. Cuando existen tres capas, organizadas en una configuración T:O:T, la estructura se denomina trilaminar, tipo 2:1, a la cual corresponde la montmorillonita, principal constituyente arcilloso de la bentonita.

Muchas de las propiedades más importantes de las arcillas desde el punto de vista industrial se deben a la capacidad de alojar é intercambiar iones a lo largo y ancho de su espacio interlaminar. Además, debido a que las cargas originadas por la presencia de efusiones no están balanceadas, las arcillas también presentan un alto nivel de interacción en los bordes y superficies externas de las láminas.

Figura 1. Estructura laminar de montmorillonita tipo 2:1 (T:O:T) <sup>(24)</sup>



Fuente. Tomado de GARCÍA J. Materiales compuestos: clasificación, métodos de preparación y propiedades. 2007.

Las arcillas naturales son organofóbicas; sin embargo, cuando son modificadas orgánicamente presentan afinidad por las moléculas orgánicas, hecho que es aprovechado para lograr su incorporación como refuerzo en una amplia variedad de polímeros <sup>(2, 16, 19, 21)</sup>.

La composición química de una montmorillonita típica puede verse en la tabla 1, y debido a su variación se han propuesto diferentes fórmulas para expresarla, tales como:

- $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- 

Tabla 1. Composición Química de la montmorillonita. <sup>(2)</sup>

ARCILLA	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Na <sub>2</sub> O	%MgO	%CaO	%Ti <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O
MONTMORILLONITA TÍPICA	57,50	20,59	3,94	2,87	2,45	1,22	0,11	0,75
ARSIL <sup>®</sup>	47,80	19,47	10,16	2,36	3,33	0,98	1,01	2,47

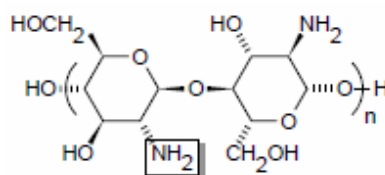
Fuente. Tomado de BARRERA C, Marcy. Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas colombianas modificadas. 2006.

En la tabla 1 también se muestra la arcilla bentonítica usada en este trabajo, suministrada por una empresa nacional (Bentocol S.A.) y cuya composición se aproxima a los valores típicos. El espesor de la capa es de alrededor de 1 nm y las dimensiones laterales oscilan entre los 300 Å y varias micras. Estas capas se organizan entre sí formando apilamientos con un espacio regular entre ellas conocido como intercalas o galerías. En este espacio se encuentran cationes metálicos de Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup> que pueden intercambiarse por los cationes del modificante, en un proceso denominado organomodificación <sup>(2)</sup>. Este proceso tiene por objeto proporcionar el carácter organofílico a las partículas de arcilla, haciéndolas aptas para integrarse como refuerzo en la matriz del polímero.

## 1.2 QUITINA Y 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 [β (1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosamina] y su estructura idealizada se muestra en la figura 2. Comercialmente el quitosano tiene aproximadamente un 85% de desacetilación <sup>(4)</sup>.

Figura 2. Estructura del Quitosano <sup>(6)</sup>.



Fuente. Tomado de ALDRICH, chemists. [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)

### 1.2.1 Peso Molecular Del Quitosano

El nombre quitosano es en realidad un término colectivo para las quitinas desacetilizadas diferentes en términos de cristalinidad, características ópticas, el grado de acetilación, impurezas, y el promedio de pesos moleculares. Los orígenes y métodos de producción son los principales responsables de estas diferencias, que se encuentran en los diversos quitosanos. Un método fiable de determinación del peso molecular es el basado en mediciones viscométricas <sup>(4)</sup>. En la tabla 2 se relacionan los distintos pesos moleculares del quitosano.

Tabla 2. Grado de Desacetilación y Viscosidad de Quitina y Quitosanos comerciales <sup>(6)</sup>.

<b>Descripción del producto</b>	<b>% de Desacetilación</b>	<b>Viscosidad (cps)</b>
Quitina	0	-
Quitosano, bajo peso molecular	75-85	20-200
Quitosano, medio peso molecular	75-85	200-800
Quitosano, alto peso molecular	>75	800-2000
Quitosano, grado práctico, puede impurezas	≥85	>200

Fuente. Tomado de ALDRICH, chemists. [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)

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>(9)</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  $-NH_3^+$  en la estructura del quitosano <sup>(8)</sup>.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proyecto se desarrolló a través de una serie de etapas, que consistieron en:

- Revisión bibliográfica.
- Pruebas preliminares y desarrollo experimental de la modificación orgánica de la arcilla, empleando quitosano de alto y bajo peso molecular.
- Caracterización físico-química y estructural de la arcilla modificada con quitosano mediante la combinación de una serie de técnicas, a saber: Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo, Análisis Termogravimétrico, Capacidad de Intercambio Catiónico y Análisis de Potencial Z (ZPC).
- Comparación de los cambios estructurales de la arcilla modificada con quitosano con respecto a la arcilla natural.
- Elaboración del informe final.

En este trabajo se estudió con mayor detalle cómo la arcilla natural es modificada orgánicamente con el polisacárido (quitosano), y se identificaron las condiciones adecuadas de las variables que hacen parte del proceso. En la figura 3, se esquematiza de manera simplificada la metodología experimental que se desarrolló.

Tomando como base de investigación la bibliografía consultada previamente, se planteó un diseño de experimentos comparando tres variables críticas dentro del proceso y relacionándolas mutuamente: el tipo de quitosano (alto o bajo peso molecular), el tiempo total de contacto en la mezcla arcilla-quitosano y la concentración del agente modificante. Dichas variables se estudiaron con base en la distancia interlaminar resultante, medida por DRX, como variable respuesta.

El diseño planteado requirió la realización de 10 diferentes experimentos de modificación, con réplica, tal como se describen en la siguiente tabla (Tabla 3).

Figura 3. Metodología experimental desarrollada para el tratamiento de modificación de arcilla bentonítica con quitosano

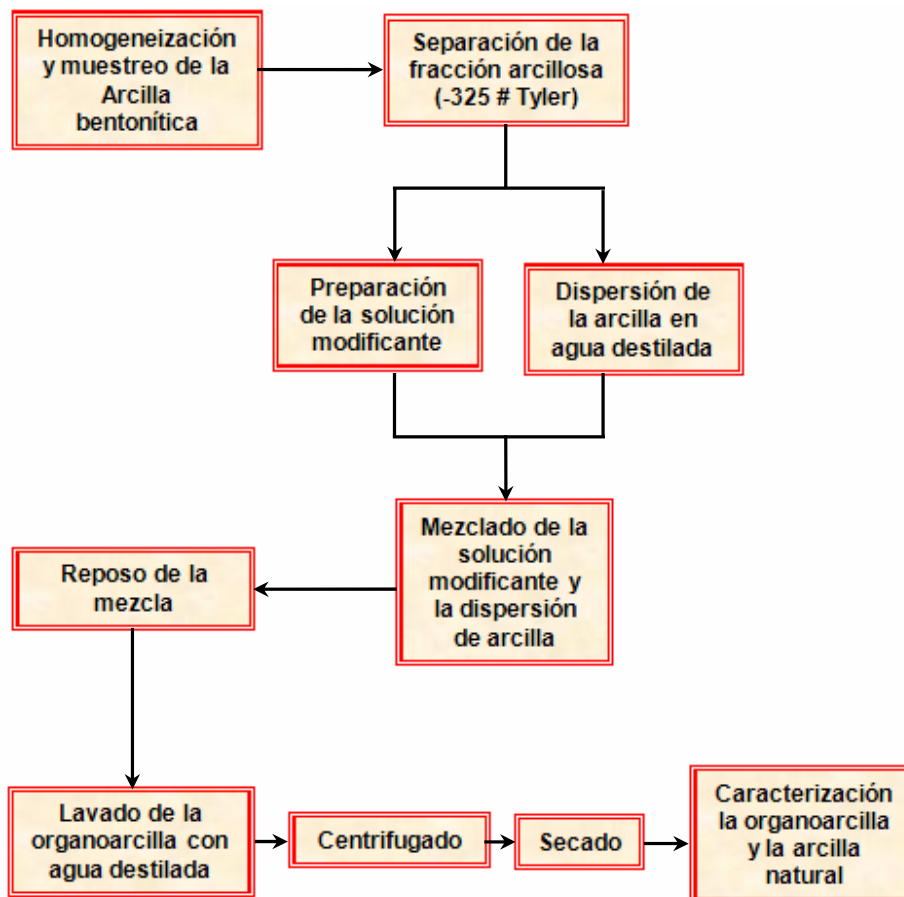


Tabla 3. Diseño de experimentos para la modificación orgánica de la arcilla

PESO MOLECULAR DEL QUITOSANO	PROPORCIÓN [g] QUITOSANO / [g] ARCILLA	TIEMPO TOTAL DE CONTACTO EN LA MEZCLA ARCILLA-QUITOSANO [h]
Alto peso molecular (HMW)	0,25:1	3
	0,5:1	3
	0,5:1	6
	0,5:1	12
	1:1	3
	2:1	3
Bajo peso molecular (LMW)	0,25:1	3
	0,5:1	3
	1:1	3
	2:1	3

## **2.1 SELECCIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA**

La arcilla bentonítica que se utilizó para esta investigación fue *Arsil®*, suministrada por la empresa Bentocol Ltda., La cual según análisis de DRX, contiene una cantidad importante de fracción arcillosa (mayor al 96%) y contiene cantidades apropiadas de montmorillonita (99%), además de presentar un valor alto de capacidad de intercambio catiónico (60 meq/100g) indicando sus buenas características para la modificación. Las impurezas presentes en esta arcilla consistieron solamente de cuarzo y albita <sup>(2)</sup>.

## **2.2 SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN ARCILLOSA**

Se consideró que la fracción arcillosa se encuentra concentrada en los tamaños más finos, menores a 325 malla Tyler (equivalente a 45 micrones) <sup>(2)</sup>.

## **2.3 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN MODIFICANTE**

El polisacárido utilizado para la organomodificación fue el quitosano de alto y de bajo peso molecular, grado analítico suministrado por químicos ALDRICH <sup>(6)</sup>. Como solvente del quitosano se utilizó ácido acético glacial, grado analítico, a una concentración de 2% (v/v). El quitosano se agregó lentamente a la solución ácida verificando que no se formaran grumos. El pH del quitosano diluido en la solución ácida se ajustó a 4.9 con NaOH en concentración 1M a fin de evitar cualquier cambio estructural de la montmorillonita, <sup>(11)</sup> el pH se midió con un pHmetro 751 GPD Titrino marca Metrohm.

## **2.4 DISPERSIÓN Y MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA**

Para la dispersión de la arcilla se tomó una relación de 100 ml de agua destilada por cada 5 g de arcilla con agitación de 100 rpm por una hora. <sup>(11)</sup> Posteriormente, el modificante disuelto se agregó a la dispersión que se encontraba a una

temperatura de 60°C con agitación de 2000 rpm, teniendo en cuenta el tiempo total de contacto arcilla-quitosano que varía de acuerdo al experimento que se realizó. Luego, la mezcla se dejó en reposo y se realizó la filtración.

## **2.5 LAVADO DE LA ORGANOARCILLA**

La mezcla arcilla-quitosano se lavó con agua destilada repetidas veces hasta quedar libre del ión acetato, utilizando generalmente el doble de volumen respecto al resultante del proceso anterior. La arcilla modificada se separó del agua por centrifugado a 10000 rpm durante un ciclo de 10 min, utilizando una centrifuga Labofuge 15000.

## **2.6 SECADO Y MACERADO**

La organoarcilla se secó a 80°C durante doce horas, utilizando una estufa marca Heraeus. Transcurrido ese tiempo se maceró y se almacenó en bolsas plásticas herméticas, rotulándolas de acuerdo con la convención establecida para su identificación.

## **2.7 CARACTERIZACIÓN DE LA ORGANOARCILLA Y LA ARCILLA NATURAL**

Después de modificar la arcilla bentonítica con quitosano, se procedió a caracterizarla mediante una combinación de técnicas como: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Capacidad de intercambio Catiónico (CIC) y análisis de Potencial Zeta (ZPC). Estas técnicas también fueron aplicadas al análisis de la arcilla natural, sin tratamiento de modificación. El análisis por DRX permitió determinar el cambio en el espacio interlamilar de la montmorillonita <sup>(1)</sup>. Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química de la

Universidad Industrial de Santander, empleando un difractor de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB.

La Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), Proporcionó información sobre la presencia de grupos característicos, buscando determinar enlaces correspondientes a la modificación orgánica. Los espectros de IR se obtuvieron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR 8400s de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

Mediante el análisis de Capacidad de intercambio Catiónico (CIC), fue posible verificar en qué medida fueron reemplazados los cationes de arcilla por unidades iónicas del quitosano. Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio químico de suelos de la Universidad Industrial de Santander.

Por otro lado, el análisis termogravimétrico (TGA), permitió determinar la estabilidad térmica de la organoarcilla, y del reactivo modificador. El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

Finalmente, las características eléctricas superficiales de las arcillas fueron determinadas mediante análisis de Potencial Zeta (ZPC), llevado a cabo en el equipo Zetameter System 3.0+ del Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) de la UIS.

Los resultados de cada una de las técnicas empleadas fueron analizadas de manera integral, y contrastados con las características correspondientes de la arcilla natural. Así, la presencia de grupos funcionales del reactivo modificador (quitosano) en la estructura de la arcilla, evidenciada mediante FT-IR, fué contrastada con el desplazamiento efectivo en el plano basal de la arcilla (DRX). Este desplazamiento establecido a través del método de Rietvelt modificado se comparó con los datos reportados en la literatura para arcillas modificadas con quitosano, aplicados como refuerzo en materiales poliméricos.

Los análisis TGA, CIC y ZPC suministraron detalles adicionales del resultado efectivo del método de modificación desarrollado en este proyecto.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la tabla 4 se presenta la identificación de las muestras de arcilla, natural y modificada con diferentes concentraciones de quitosano, así como el tiempo total de contacto con el reactivo modificador.

Tabla 4. Identificación de las muestras

MUESTRA	DESCRIPCIÓN	TIEMPO TOTAL DE CONTACTO [h]
<b>AN</b>	Arcilla Natural	3
<b>CS-A</b>	Quitosano de alto peso molecular	3
<b>CS-B</b>	Quitosano de bajo peso molecular	3
<b>25CS-A</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (0,25:1) de alto peso molecular	3
<b>50CS-A</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (0,5:1) de alto peso molecular	3
<b>100CS-A</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (1:1) de alto peso molecular	3
<b>200CS-A</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (2:1) de alto peso molecular	3
<b>50CS-A-6</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (0,5:1) de alto peso molecular	6
<b>50CS-A-12</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (0,5:1) de alto peso molecular	12
<b>25CS-B</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (0,25:1) de bajo peso molecular	3
<b>50CS-B</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (0,5:1) de bajo peso molecular	3
<b>100CS-B</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (1:1) de bajo peso molecular	3
<b>200CS-B</b>	Arcilla modificada proporción [g] Quitosano / [g] Arcilla (2:1) de bajo peso molecular	3

A continuación se presentan los resultados de cada uno de los análisis realizados a las muestras, empleando la nomenclatura descrita.

### 3.1 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La variable respuesta al tratamiento de modificación de la arcilla bentonítica con quitosano fue el espaciamiento interlaminar, medida por medio de Difracción de rayos X (DRX) y los resultados se presentan en el Anexo A y la tabla 5.

Tabla 5. Efecto de la modificación con quitosano sobre el espaciamiento interlaminar de la bentonita.

MUESTRA	DESPLAZAMIENTO INTERLAMINAR 1 [Å]	DESPLAZAMIENTO INTERLAMINAR 2 [Å]	DESPLAZAMIENTO INTERLAMINAR 3 [Å]
AN	13,1582		
25CS-A	15,4190		
50CS-A	15,1754	24,2334	
100CS-A	15,6068	20,946	
200CS-A	15,2962	23,2142	
50CS-A-6	15,7965	21,6494	24,8611
50CS-A-12	16,2646		
25CS-B	16,1281	19,9660	
50CS-B	15,4190	19,8672	23,9314
100CS-B	16,9804	23,9314	
200CS-B	-	-	-

Como se puede observar en los difractogramas para las muestras modificadas con cantidades crecientes de quitosano de alto peso molecular, existe un desplazamiento interlaminar en la arcilla por efecto de la modificación. Se puede decir, no obstante que el desplazamiento de las láminas no es uniforme, sino que el análisis por DRX arroja desplazamientos del pico característico de la montmorillonita (que corresponde a una distancia de 13.1582 Å) a valores cada vez menores del ángulo  $2\theta$ . Así, la distancia interlaminar de la arcilla alcanza valores de 20.946 Å para soluciones de quitosano: arcilla de 1:1 y de 23.2142 Å

cuando se aplicaron relaciones 2:1, empleando quitosano de alto peso molecular y tiempos de contacto de 3 horas.

Cuando el tiempo de contacto se amplió a 6 horas empleando una relación 0,5:1, se observaron dos diferentes espaciamentos interlaminares, obteniéndose para estas condiciones la mayor distancia interlaminar, de 24.8611 Å.

El tratamiento de modificación de la arcilla con quitosano de bajo peso molecular produjo un comportamiento similar en el desplazamiento entre láminas. Así, fué posible lograr una abertura máxima entre láminas de 23.9314 Å al emplear una solución 0,5:1 de quitosano de bajo peso molecular: arcilla, y 3 horas de contacto.

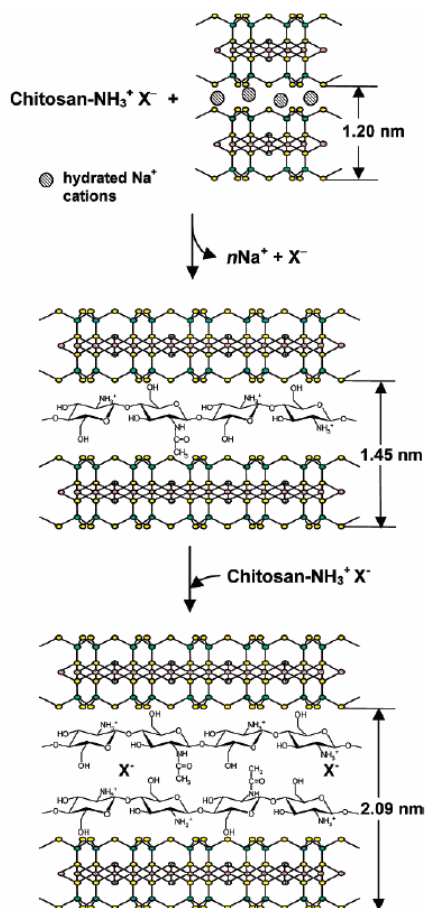
La muestra modificada con 0,5:1 de quitosano de alto peso molecular: arcilla y 12 horas de contacto muestra un desplazamiento que corresponde tan sólo a una abertura de 16.2646 Å, aunque el aspecto del difractograma sugiera un alto grado de exfoliación (separación máxima) de las láminas de arcilla. Aún más evidente es el caso de la modificación realizada con quitosano de bajo peso molecular, relación 2:1. En este caso, no fué posible medir el desplazamiento y, como se observa en el difractograma correspondiente a esta muestra, se sugiere un alto grado de exfoliación.

De acuerdo con los resultados, se puede notar que tanto la concentración relativa de quitosano en la solución modificante así como el tiempo de contacto y el peso molecular del agente modificador ejercen una gran influencia sobre el nivel de desplazamiento entre láminas de la arcilla, lo cual seguramente está relacionado tanto con la complejidad química del proceso de sustitución é intercalación iónica durante la modificación, como con las propiedades físicas y químicas de cada variedad de quitosano presentadas en la tabla 2.

Los diferentes espaciamentos interlaminares registrados en los difractogramas pueden ser atribuidos a diferentes cantidades de quitosano, de manera similar a los resultados obtenidos por DARDER <sup>(8)</sup>, estas variaciones pueden ser debido a una serie de capas ubicadas entre las laminas de arcilla. En la figura 4 se esquematiza la intercalación del modificante en la arcilla propuesto por este autor según el cual el quitosano se compone de conjuntos de hojas paralelas de una

manera similar a la quitina, dando origen a los distintos picos presentes en los difractogramas del Anexo A.

Figura 4. Intercalación del quitosano en la arcilla <sup>(8)</sup>.



Fuente: tomado de DARDER. Byopolymer - Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. 2003.

### 3.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (FT-IR)

El análisis de los espectros obtenidos por Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) para las muestras de arcilla natural y modificada con quitosano es evidente la aparición de modos de vibración en el sólido que corresponden a grupos funcionales de las moléculas de quitosano. Como se observa en el Anexo B, se

evidencia la aparición de modos de vibración correspondientes a los grupos  $-CH_2$ ,  $-CH_3$  y  $-NH_3^+$  en la arcilla modificada, que concuerdan con los picos característicos para estos grupos funcionales en el quitosano. Los demás espectros también mostraron estos efectos, y los tipos de enlace presentes se resumen en las tablas 6, 7 y 8.

Tabla 6. Tipos de enlaces presentes en la arcilla

FRECUENCIA ( $cm^{-1}$ )	ASIGNACIÓN
3450,01	Agua absorbida en la montmorillonita - Tensión OH adheridos al H
1638,18	Agua absorbida en la montmorillonita - Vibración de deformación H-O-H
1445,23	Tensión Si-O
1034,14	Tensión Si-O
914,66	Tensión Al-OH
797,38	Vibración (Al, Mg)-OH
695,27	Tensión Al-OH
530,52	Tensión Si-O
469,61	Tensión Si-O

Fuente. Tomado de RODRÍGUEZ <sup>(12)</sup> y BARRERA <sup>(2)</sup>.

Según la espectroscopía de Infrarrojo las muestras de quitosano de alto y de bajo peso molecular presentan bandas de absorción afines entre sí exceptuando un pico de absorción que no aparece en el quitosano de bajo peso molecular a  $1320.74\text{ cm}^{-1}$  y dos picos  $1259.79$  y  $896.73\text{ cm}^{-1}$  que no aparecen en el de alto, como se ve en las tablas 7 y 8, respectivamente.

Tabla 7. Tipos de enlaces presentes en el quitosano de alto peso molecular

<b>FRECUENCIA (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>ASIGNACIÓN</b>
3446,53	Tensión de los grupos -OH y -NH <sub>2</sub>
2885,32	Tensión C-H alifáticos
2133,63	Vibraciones de deformación -NH <sub>2</sub>
1650,63	Tensión -NH <sub>2</sub>
1420,29	Tensión C-H
1379,21	Tensión -CH <sub>2</sub>
1320,74	Tensión -NH <sub>2</sub>
1151,62	Tensión antisimétrica del puente C-O-C
1076,53	Vibraciones propias de su estructura - Estiramiento C-O
668,66	Vibraciones de deformación fuera del plano C-H

Fuente. Tomado de DARDER <sup>(8)</sup> y MONVISADE <sup>(11)</sup>.

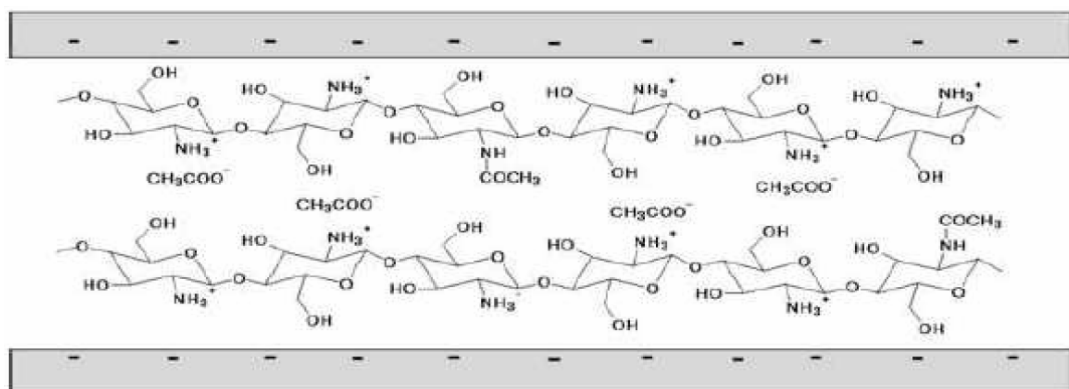
Tabla 8. Tipos de enlaces presentes en el quitosano de bajo peso molecular

<b>FRECUENCIA (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>ASIGNACIÓN</b>
3432,00	Tensión de los grupos -OH y -NH <sub>2</sub>
2882,36	Tensión C-H alifáticos
2129,26	Vibraciones de deformación -NH <sub>2</sub>
1651,36	Tensión -NH <sub>2</sub>
1422,77	Tensión C-H
1380,83	Tensión -CH <sub>2</sub>
1259,79	Tensión del grupo -NH <sub>2</sub>
1153,70	Tensión antisimétrica del puente C-O-C
1081,99	Vibraciones propias de su estructura - Estiramiento C-O
896,73	Vibraciones de deformación -NH <sub>2</sub> fuera del plano
666,76	Vibraciones de deformación fuera del plano C-H

Fuente. Tomado de DARDER <sup>(8)</sup> y MONVISADE <sup>(11)</sup>.

Al agregar el modificante quitosano, se presentan en todos los espectros nuevos picos de absorción a 2931 y 1380  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces  $-\text{CH}_2$ . A 2885  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace  $-\text{CH}_3$  y el pico de absorción 1650  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo  $-\text{NH}_2$  del quitosano se trasladó a 1520 y 1550  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de la organoarcilla, correspondiendo a la deformación vibracional de los enlaces  $-\text{NH}_3$  protonados del grupo amino en el quitosano ( $-\text{NH}_3^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Esto puede estar relacionado con la interacción electrostática entre dicho grupo y los sitios negativamente cargados en la estructura de la arcilla, descrita por MONVISADE <sup>(11)</sup> y que se presenta en la figura 5. Éste resultado está de acuerdo con los resultados de DRX, revelando la intercalación de quitosano en la estructura de la arcilla y evidenciando, por lo tanto, la efectividad del tratamiento de modificación orgánica desarrollado en este trabajo.

Figura 5. Interacción electrostática entre el quitosano y la arcilla <sup>(11)</sup>.



Fuente. Tomado de MONVISADE, Pathavuth. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. 2008.

### 3.3 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO (CIC)

Con el análisis de los resultados obtenidos, se puede afirmar que debido a la naturaleza policatiónica del quitosano en un medio ácido, este biopolímero

aparece como un excelente candidato para la intercalación en la montmorillonita a través de un proceso de intercambio catiónico.

La arcilla natural es organofóbica; sin embargo, cuando es modificada orgánicamente presenta afinidad por las moléculas orgánicas. En todos los resultados de modificación realizados la arcilla presentó una disminución evidente en su CIC, desde 60 meq/100g hasta valores de entre 20 y 40 meq/100g. Este resultado está de acuerdo con los resultados de FT-IR, teniendo en cuenta la sustitución de iones intercambiables de la arcilla por cationes del modificador orgánico. En la figura 6 se observan los resultados de capacidad de intercambio catiónico en función de la concentración de modificante y su peso molecular y en la figura 7 se aprecia cómo afecta el tiempo de contacto arcilla-quitosano a la capacidad de intercambio catiónico.

Figura 6. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

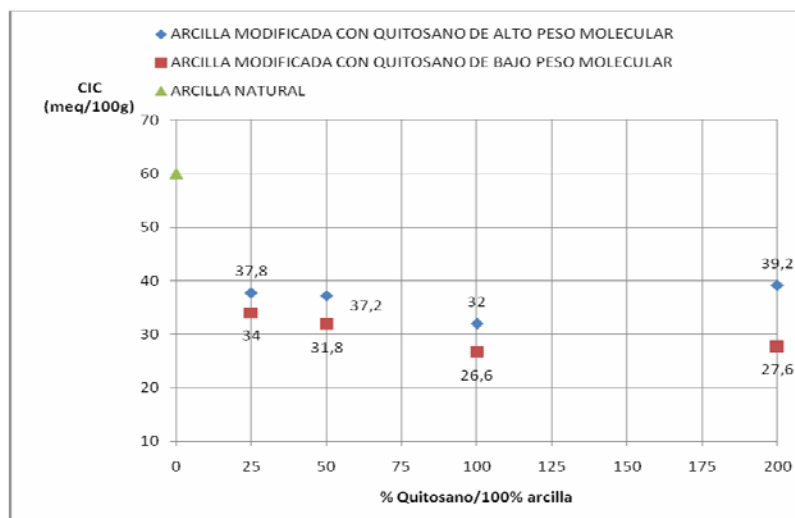
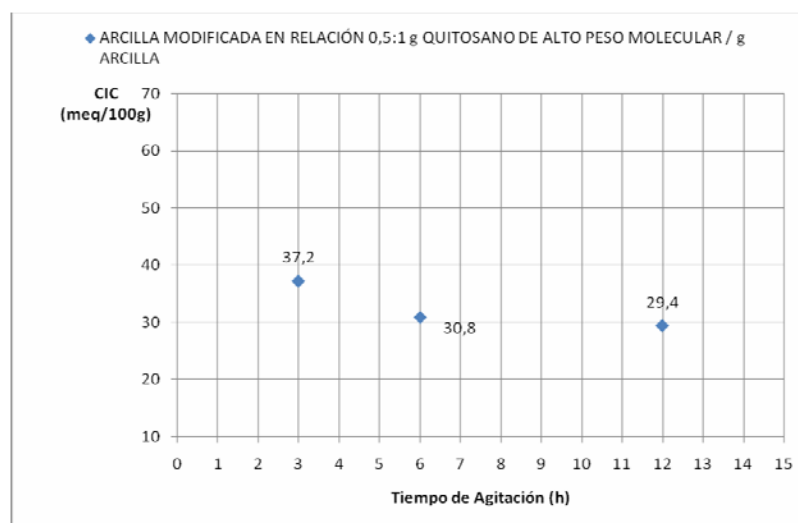


Figura 7. Influencia del tiempo de contacto en la capacidad de intercambio catiónico

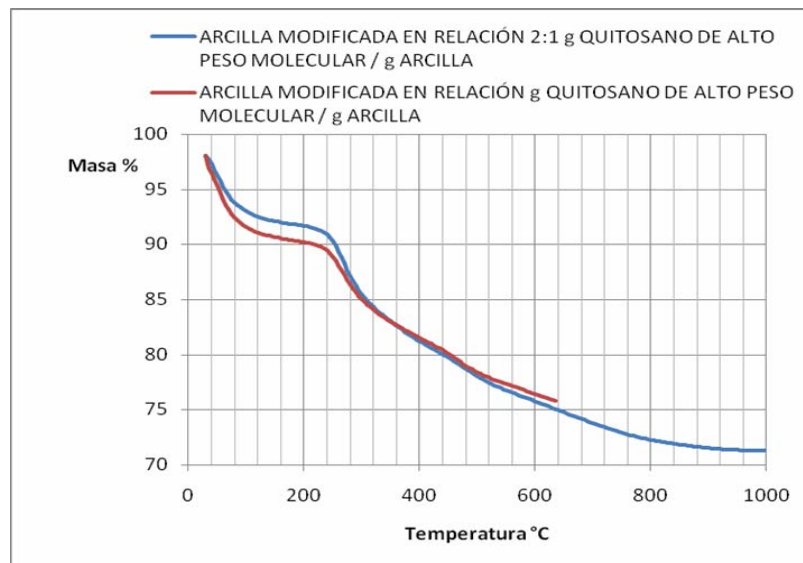


Con respecto a la CIC, se observa que en general se logran mayores niveles de intercambio iónico durante el proceso de modificación cuando se emplean tiempos de contacto más prolongados y quitosano de bajo peso molecular. Esto sugiere, nuevamente, que factores tales como la viscosidad del quitosano pueden influenciar el nivel de modificación alcanzado en la arcilla.

### 3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

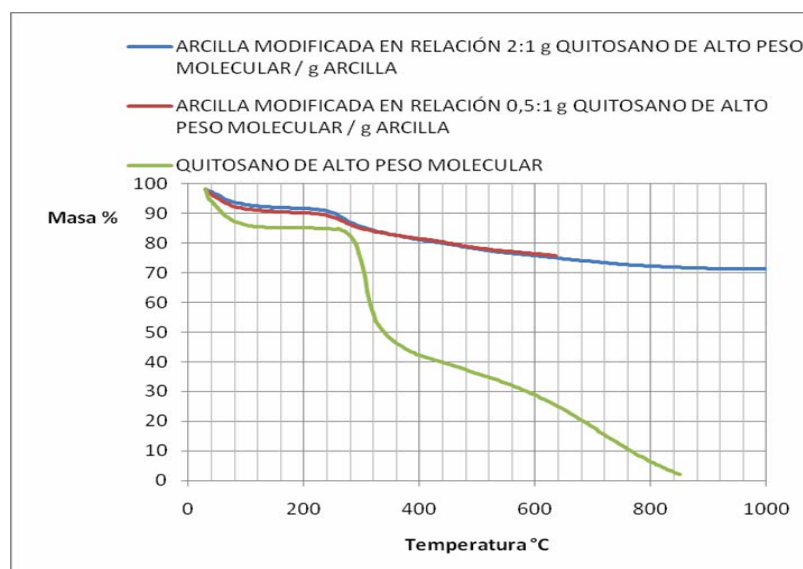
Con los resultados obtenidos mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) es posible observar que las muestras de arcilla bajo atmósfera inerte presentan dos rangos de degradación. El primer rango que está entre (30-100°C) está asociado con la pérdida de agua, en un 8-10% en peso, mientras que un segundo rango (250-500°C) correspondería posiblemente a la degradación del quitosano, resultando en una pérdida en peso de hasta el 30% a una temperatura aproximada de 800°C (ver figura 8).

Figura 8. TGA organoarcillas comparando concentraciones diferentes



Esta pérdida en peso se corroboró a través del análisis individual por TGA del quitosano, como se observa en la figura 9, según la cual se produce la pérdida total de quitosano de alto peso molecular a una temperatura cercana a 850°C.

Figura 9. Análisis Termogravimétrico del quitosano de alto peso molecular y organoarcillas obtenidas con distintas concentraciones de quitosano



Como se puede observar, la intercalación del quitosano en la estructura de la arcilla se refleja en la pérdida de peso de esta última, especialmente a altas temperaturas ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) como se puede ver en la figura 9. Una vez se produce la volatilización del quitosano,  $T>800^{\circ}\text{C}$ , no se observan pérdidas adicionales de peso en la arcilla. La alta estabilidad térmica de estos materiales se pone de manifiesto por la elevada temperatura necesaria para eliminar la materia orgánica asociada a la arcilla en comparación con el quitosano puro <sup>(8)</sup>. Por otra parte, la estabilidad de la arcilla modificada a temperaturas de hasta  $280^{\circ}\text{C}$  la hace apropiada para su aplicación como refuerzo de materiales como los biopolímeros teniendo en cuenta que estos se procesan a temperaturas entre  $60$  y  $80^{\circ}\text{C}$  en el caso de polímeros basados en almidón y a temperaturas que no alcanzan los  $200^{\circ}\text{C}$  en otros polímeros.

### **3.5 ANÁLISIS DE POTENCIAL ZETA (ZPC)**

Los resultados obtenidos de la propiedad Potencial Zeta (ZPC), dan a entender que la aplicación de modificante en relación 2:1 en peso de quitosano de alto peso molecular-arcilla conduce a que en la superficie de la arcilla modificada predominen los cationes del modificante. Por otra parte, una disminución de modificante a la mitad en relación a la arcilla 0,5:1 produce una disminución en los valores de potencial zeta (ver la figura 11), desplazándolo a menores valores de pH. Este comportamiento del potencial zeta deja ver que la carga superficial depende de la acidez del medio en el que se dispersa.

Las figuras 10 y 11 muestran el comportamiento del potencial zeta de arcillas con modificante de diferente peso molecular y distintas concentraciones, comparado con la arcilla natural.

Figura 10. Potencial Zeta de las arcillas modificadas con quitosano de alto y bajo peso molecular

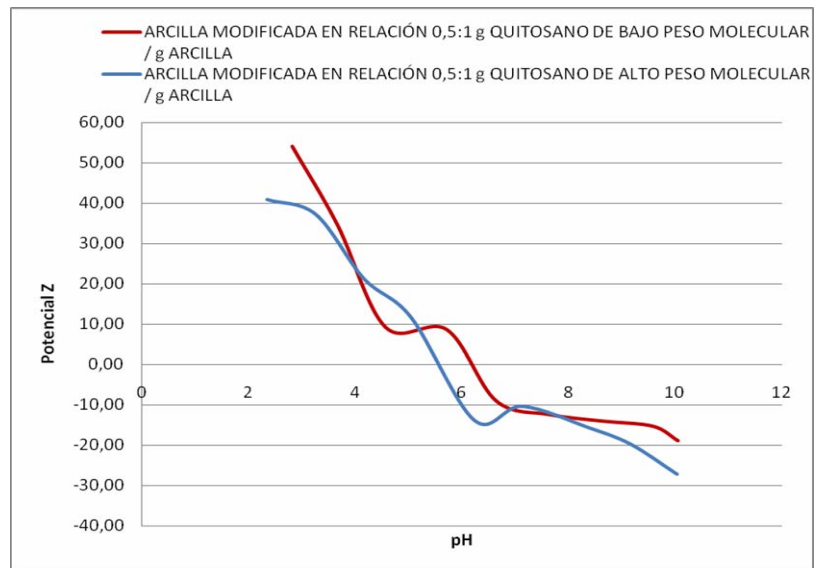
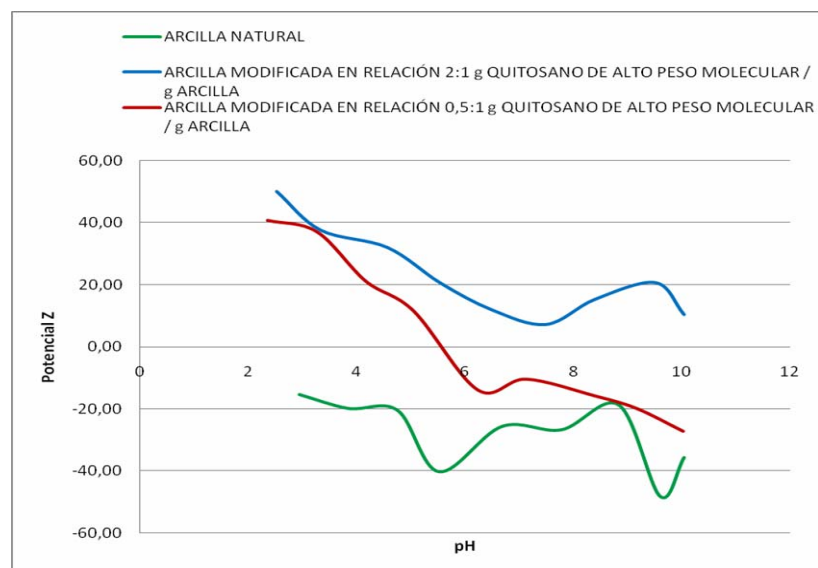


Figura 11. Potencial Zeta de la arcilla natural y las modificadas con quitosano de alto peso molecular comparando concentraciones distintas de modificante



Se puede observar de la figura 10 que las arcillas modificadas en una relación peso a peso 0,5:1 con quitosano de alto y bajo peso molecular, presentan punto de carga cero a un pH aproximado entre 6 y 6,8. Esto permite señalar que estas

organoarcillas mantendrían su afinidad hacia cationes en solución por encima de este pH debido a su comportamiento de carga superficial <sup>(1)</sup>.

En la figura 11 se puede observar que los valores de potencial zeta son todos positivos para la organoarcilla modificada en relación 2:1 con quitosano de alto peso molecular en el intervalo de pH comprendido entre 2-10. Esta arcilla no muestra punto isoeléctrico, lo cual puede explicarse por la carga positiva predominante de los cationes del quitosano que se disolvieron en el ácido acético cuando se preparó la solución modificante. En esta figura también se observa que en el intervalo de pH medido, los valores de potencial zeta son negativos para la bentonita natural, mostrando una ligera tendencia a disminuir con el aumento de pH. En dicho intervalo esta arcilla no muestra puntos isoeléctricos lo cual puede explicarse por la carga neta negativa que presentan las partículas <sup>(2)</sup>.

#### 4. CONCLUSIONES

A través del trabajo realizado fue posible establecer las condiciones requeridas para el proceso de modificación de una arcilla bentonítica colombiana con un polisacárido policatiónico como el quitosano.

La obtención de la organobentonita fue comparada mediante una combinación de técnicas experimentales y propiedades que incluyeron: DRX, FT-IR, CIC, TGA y ZPC, encontrándose que al utilizar quitosano de alto peso molecular, en una proporción [g] quitosano / [g] arcilla (0.5:1) y con un tiempo total de contacto en la mezcla arcilla-quitosano de 6 horas es posible lograr un nivel de modificación orgánica en la arcilla y unas características superficiales y térmicas que la hacen potencialmente útil como refuerzo de biopolímeros. Asimismo, con base en los resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), la separación interlaminar obtenida en la arcilla modificada con quitosano y las propiedades de este reactivo pueden favorecer la integración de la arcilla como refuerzo de materiales compuestos poliméricos

Finalmente, existe una relación directa entre el tiempo de modificación de la arcilla y el espaciamiento interlaminar resultante, lo cual permitiría obtener un grado de modificación similar con una menor cantidad de quitosano empleando mayor tiempo de contacto durante el proceso de modificación.

## 5. RECOMENDACIONES

Según los resultados de este trabajo, es pertinente hacer las siguientes recomendaciones:

- Estudiar la aplicación de la arcilla modificada con quitosano en la obtención de materiales compuestos con distintas matrices poliméricas biodegradables y convencionales.
- En el futuro, orientar la investigación hacia la síntesis de quitosano en nuestro país con el fin de disminuir los costos asociados a la producción de la organobentonita, O en su defecto a la utilización de un modificante con características similares.
- Profundizar en el estudio de los mecanismos de integración de las moléculas activas de modificante en la estructura de la arcilla.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. ARIAS, John Edwar; Modificación de una arcilla natural mediante el ácido 5-sulfosalicílico para aumentar la capacidad de captación de cobre, níquel y cinc de soluciones acuosas. Bucaramanga, 2007. Trabajo de investigación. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 26-65.
2. 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 Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
3. ROMERO G, Emilia; BARRIOS S, Mercedes. Las arcillas: propiedades y usos. Madrid, España. 2000. Universidad de Complutense y Salamanca respectivamente. 4-6.
4. GUIBAL. The sorbents: Chitin, Chitosan and Derivatives. 2002. 53-57.
5. PENICHE C, Carlos Andrés. Estudios sobre Quitina y Quitosana. La Habana, Cuba. 2006. Universidad de la Habana, facultad de Química. 1-10 y 55.
6. 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)

7. BRIASSOULIS, D. Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films. Athen, Greece. 2007. Agricultural University of Athens, Department of Agricultural Engineering. 1115-1118.
8. DARDER, Margarita; COLILLA, Montserrat y RUIZ-HITZKY, Eduardo. Byopolymer - Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. Madrid, España. 2003. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), Cantoblanco.
9. WANG, S.F; SHEN, L; TONG, Y.J. Biopolymer chitosan / montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. 2005. Institute of Materials Research and Engineering and Fujian Normal University, Department of Chemistry.
10. GÜNISTER, Ebru; PESTRELI, Dilay y CÜNEYT, H. Synthesis and characterization of chitosan - MMT biocomposite systems. Istanbul, Turkey, 2006. Faculty of Science and Letters, Department of Physics and Chemistry.
11. MONVISADE, Pathavuth. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. Bangkok, Thailand, 2008. Department of Chemistry, Faculty of Science.
12. RODRÍGUEZ C, Leidys; ACUÑA, Natalia y VARGAS C, Sady. Modificación de una arcilla natural mediante dodecilsulfato de sodio para aumentar la capacidad de captación de cobre, níquel y cinc en solución acuosa. Bucaramanga, 2008. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. 15-19.

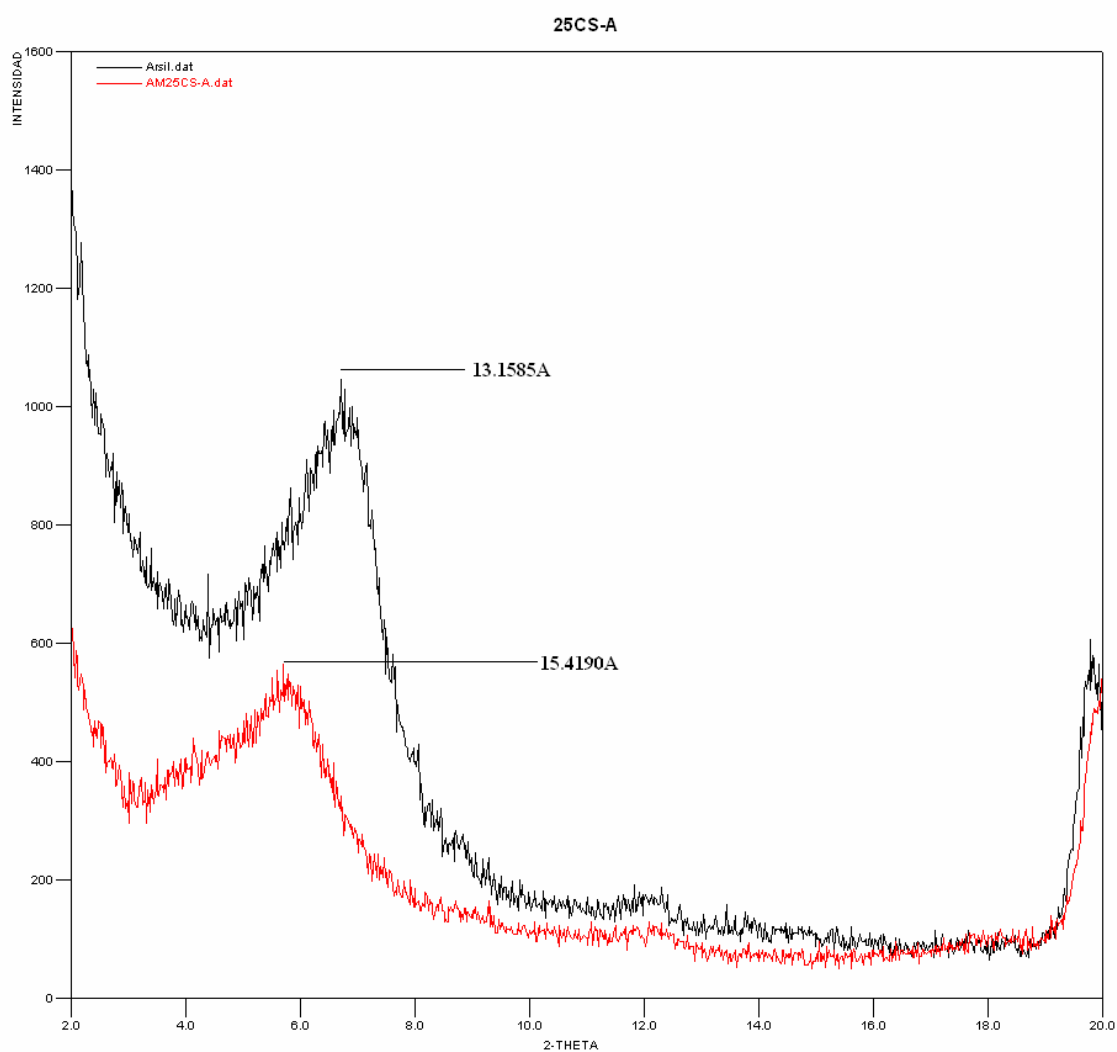
13. CARREÑO C, Agni; MACÍAS C, José. Propuesta de un sistema de beneficio para una arcilla montmorillonítica nacional. Bucaramanga, 2007. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de materiales. 16-20.
14. VILLADA, Héctor; ACOSTA, Harold y VELASCO, Reinaldo. Investigación de Almidones Termoplásticos, Precursores de Productos Biodegradables. Cali, 2008. Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Alimentos. 4-8.
15. REYES E, José. Adsorción de  $Ni^{2+}$  presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. Bucaramanga, 2007. Trabajo de investigación. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 89-90.
16. GUTIÉRREZ, Juan; SÁNCHEZ V, S. Efecto de nanoarcilla modificada con aminos en las características del polipropileno. Saltillo, México. 2007. Centro de Investigación en Química Aplicada.
17. LÁREZ V, Cristóbal; RIVAS, Alfonso y VELÁSQUEZ William. Amidación del quitosano con cloruro de Oleoil. Mérida, Venezuela. 2007. Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias. Departamento de Química. 232-235.
18. KAMPEERAPAPPUN, Piyaporn; AHT-ONG, Duangdao; PENTRAKON, Duanghathai. Preparation of cassava starch / montmorillonite composite film. Bangkok, Thailand. 2006. Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University. 155-157.

19. 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. Trabajo de Investigación. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
20. LÁREZ V, Cristóbal. Algunas potencialidades de la quitina y el quitosano para usos relacionados con la agricultura en Latinoamérica. Mérida, Venezuela. 2008. Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. 1-6.
21. SALAZAR S, Norkis; FEIJOO, José; SUÁREZ, Nery. Síntesis de nanocompuestos poliméricos a partir de arcillas orgánicamente modificadas. Caracas, Venezuela. 2008. Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. 244-247.
22. HOVEN P, Voravee; TANGPASUTHADOL, Varawut; ANGKITPAIBOON, Yaowamand. Surface - charged chitosan: Preparation and protein adsorption. Bangkok, Thailand. 2006. Organic Synthesis Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University. 45-47..
23. LARA R, Patricia; MENA M, Marleth; CARRANZA B, Sugeheidy. Síntesis y caracterización de nanocompósitos magnéticos. México, 2005. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL. 48-50.
24. GARCÍA J; CORRALES T. Materiales compuestos: clasificación, métodos de preparación y propiedades. Revista de Plásticos modernos 608, febrero 2007. 145-157.

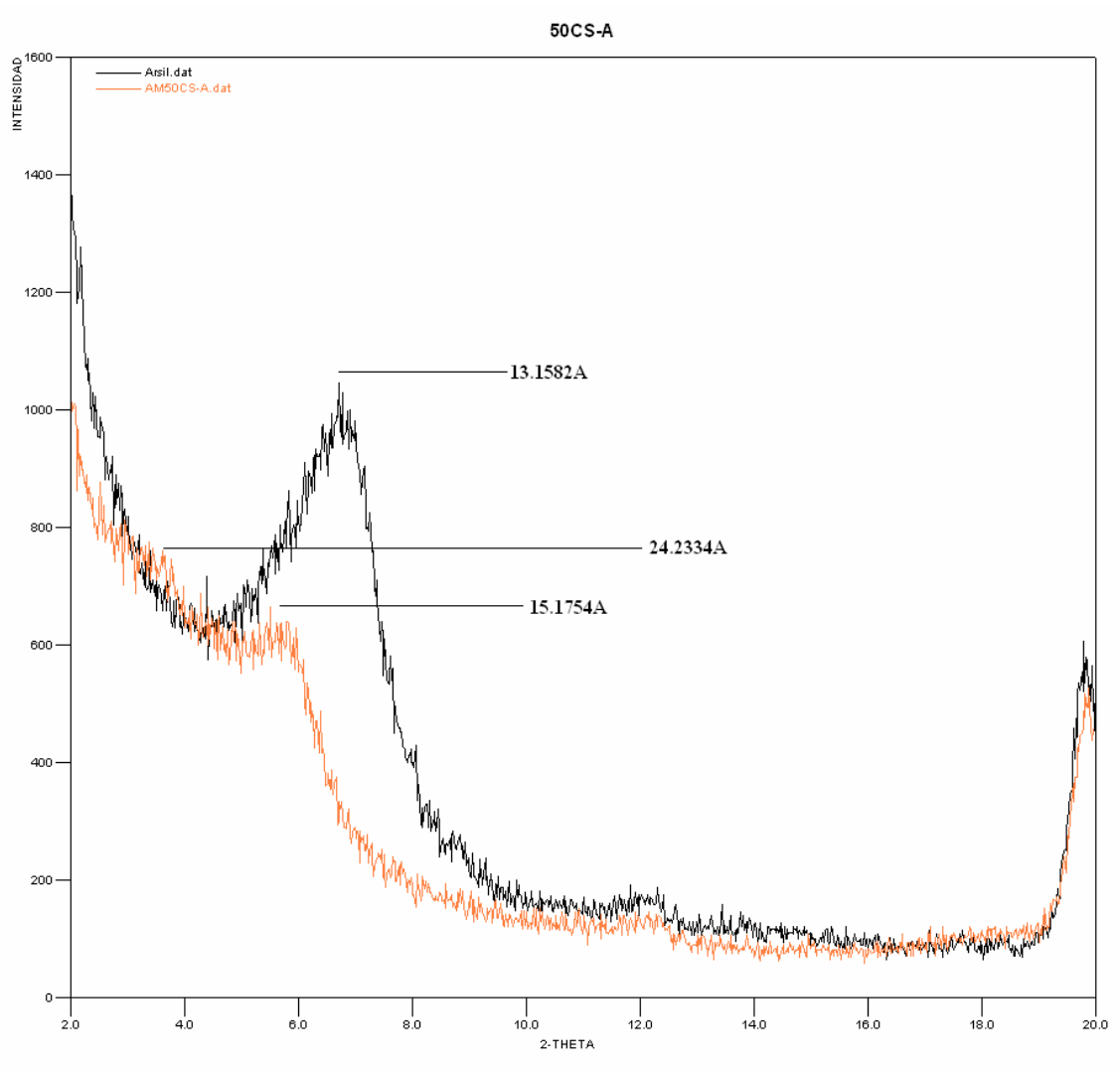
## ANEXO A. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

En los Gráficos 1-10, se presentan la comparación entre la muestra **MODIFICADA** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.

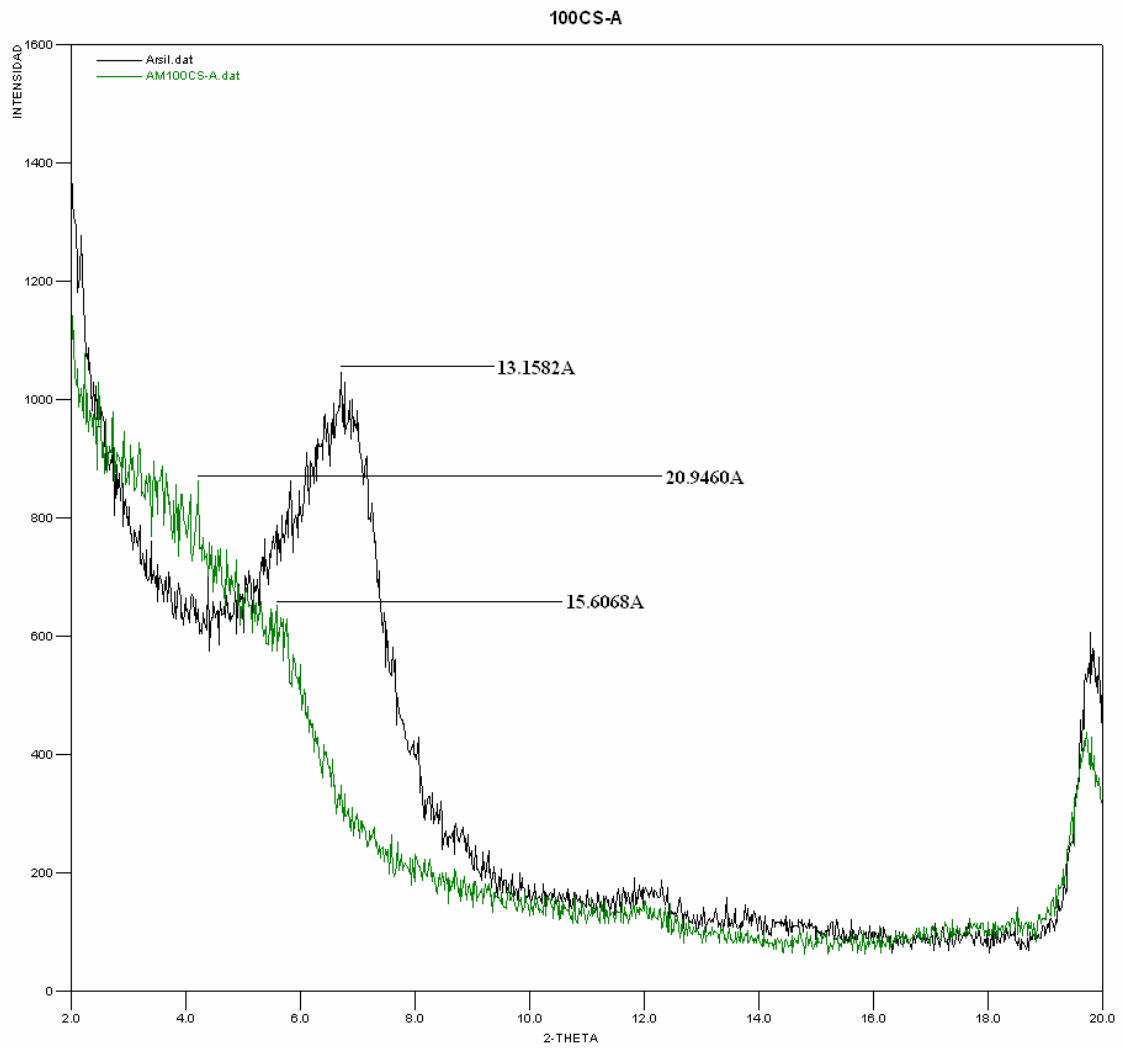
**Gráfico 1.** Comparación entre la muestra **25CS-A** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



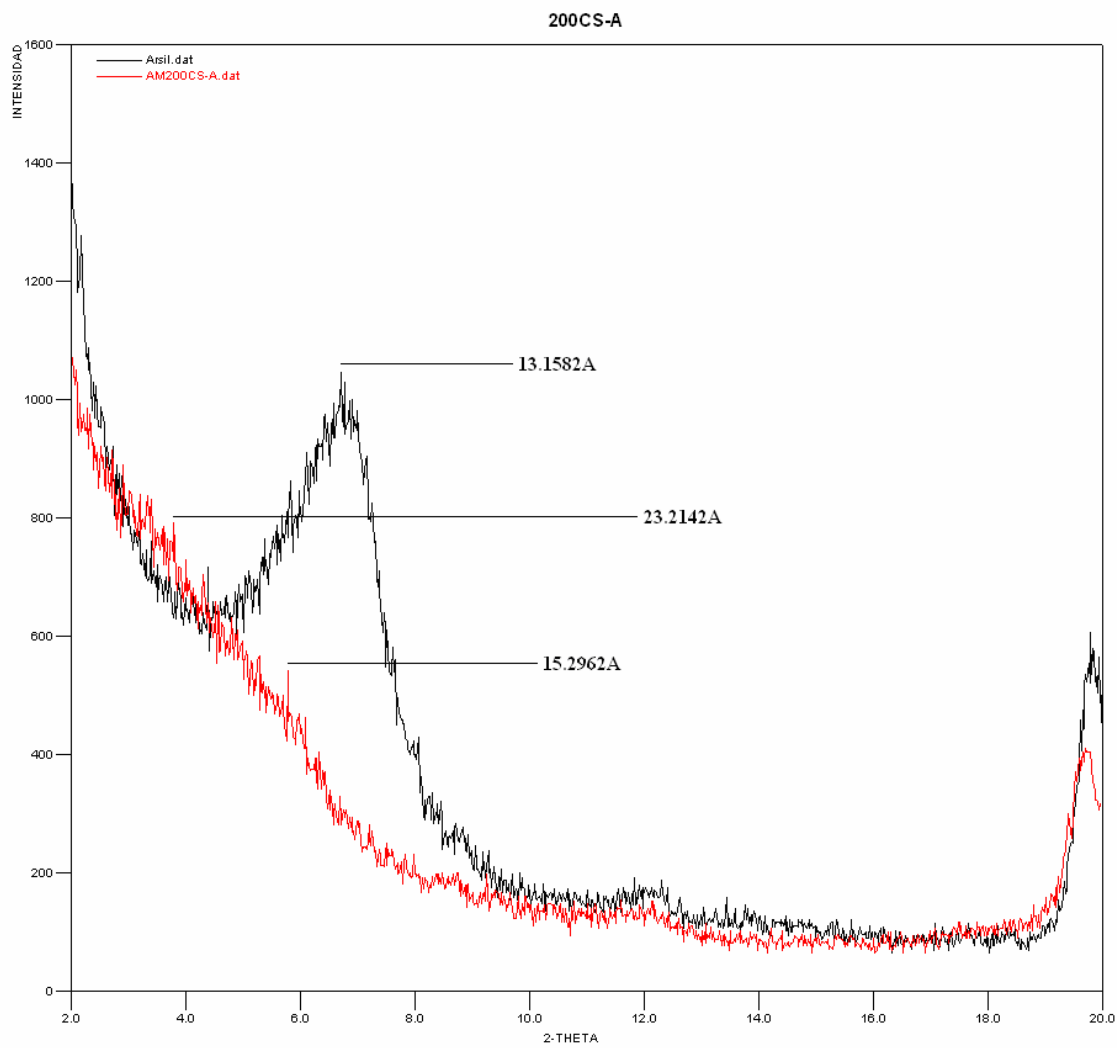
**Gráfico 2.** Comparación entre la muestra **50CS-A** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



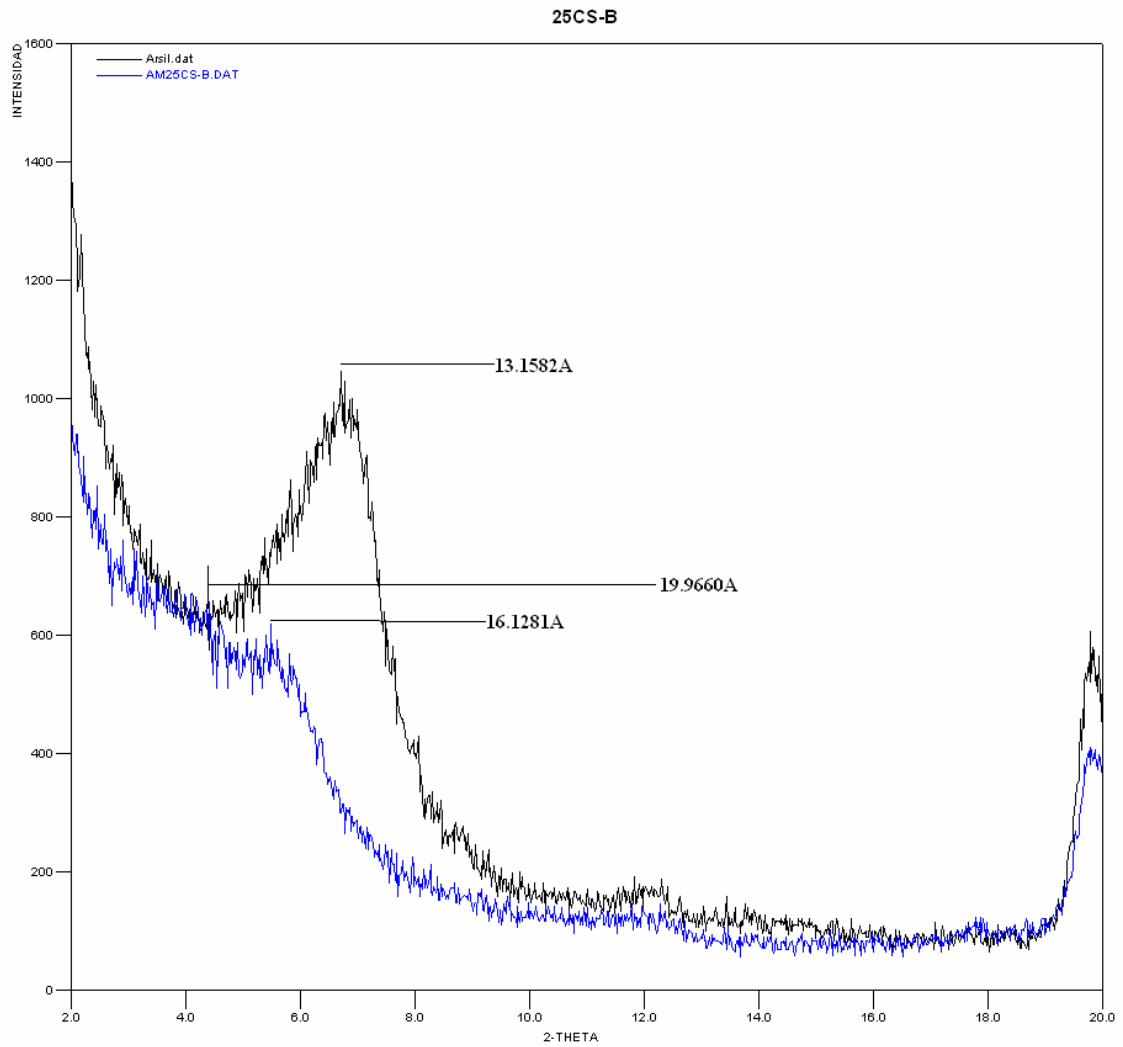
**Gráfico 3.** Comparación entre la muestra **100CS-A** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



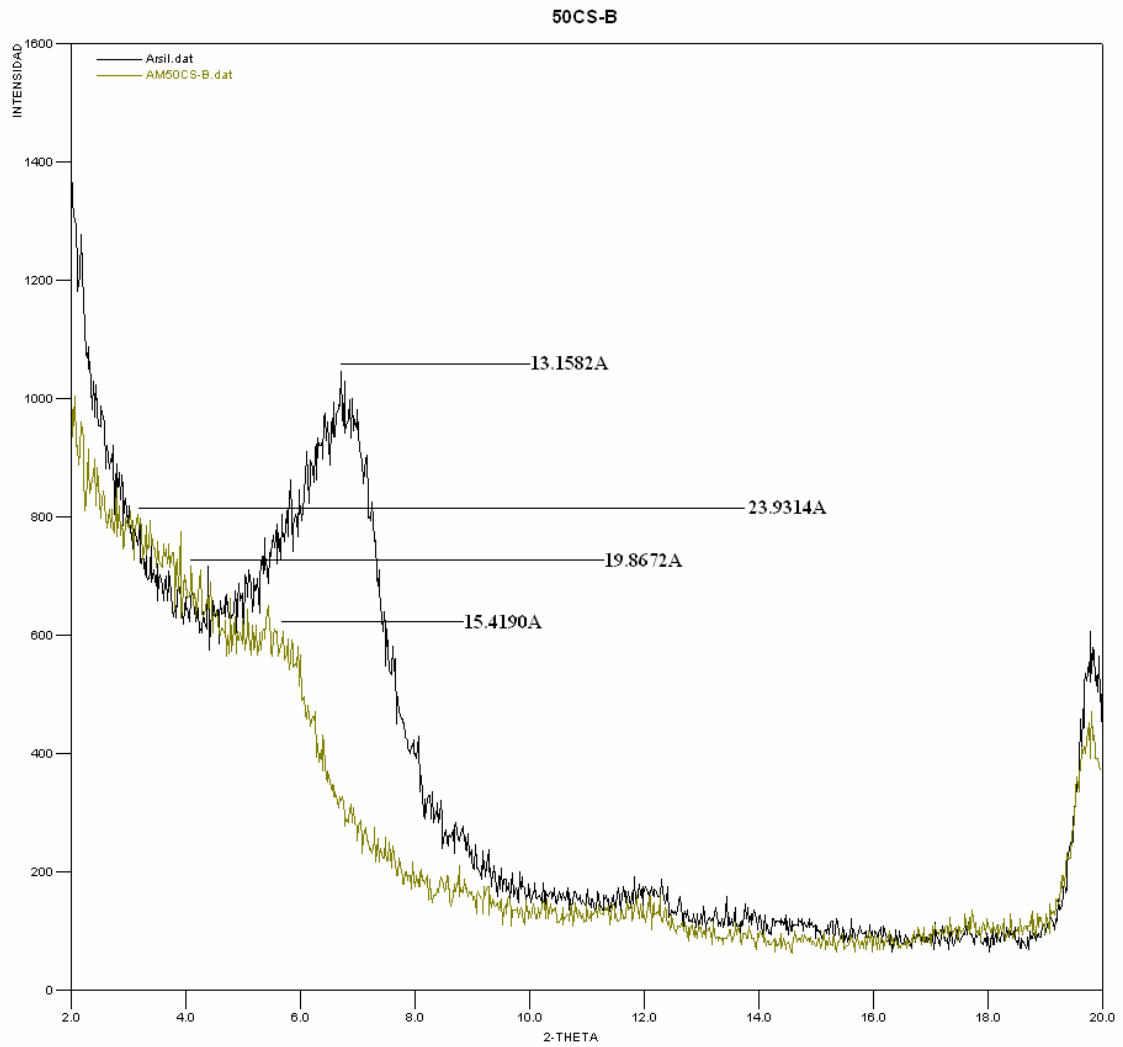
**Gráfico 4.** Comparación entre la muestra **200CS-A** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



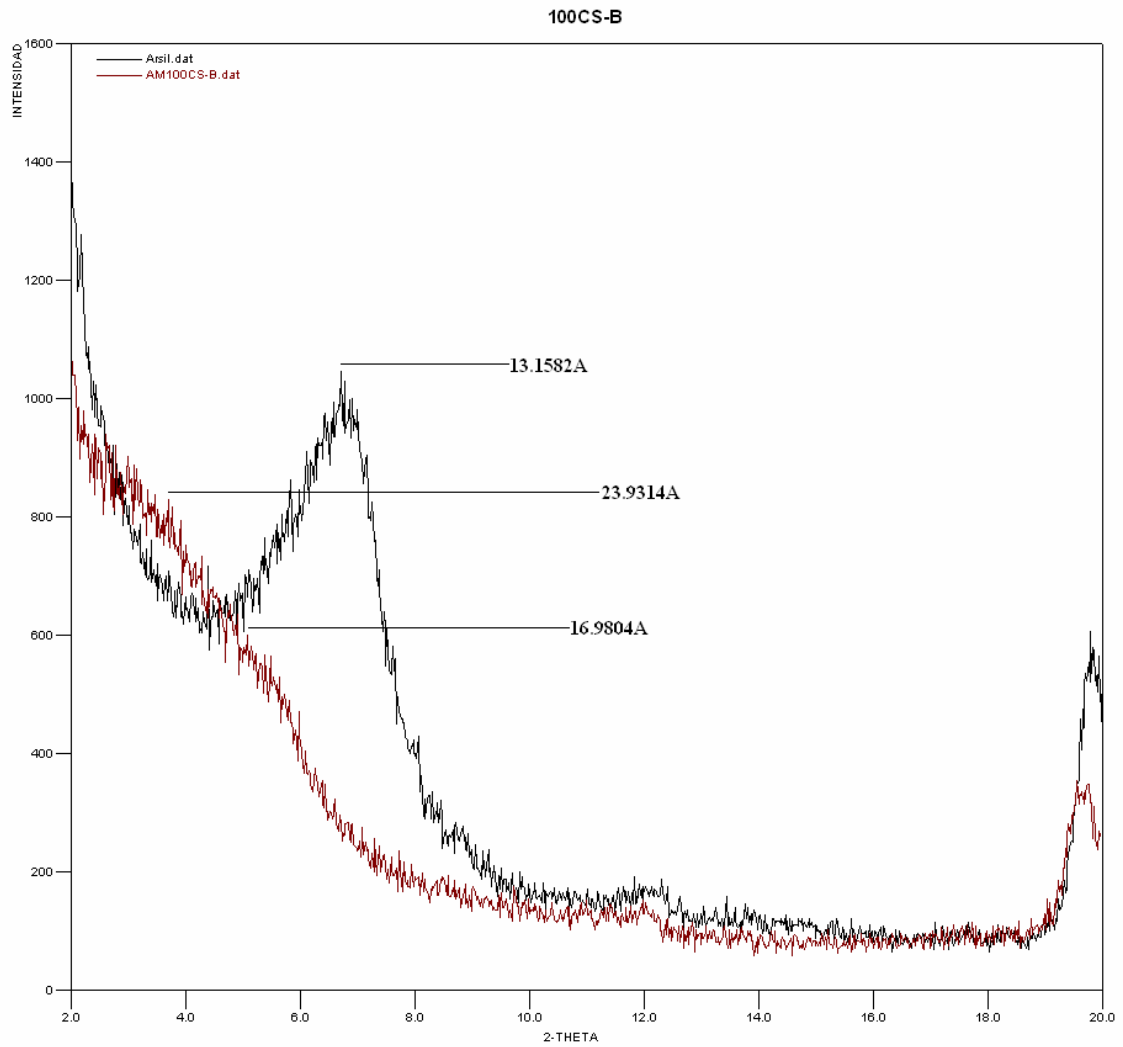
**Gráfico 5.** Comparación entre la muestra **25CS-B** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



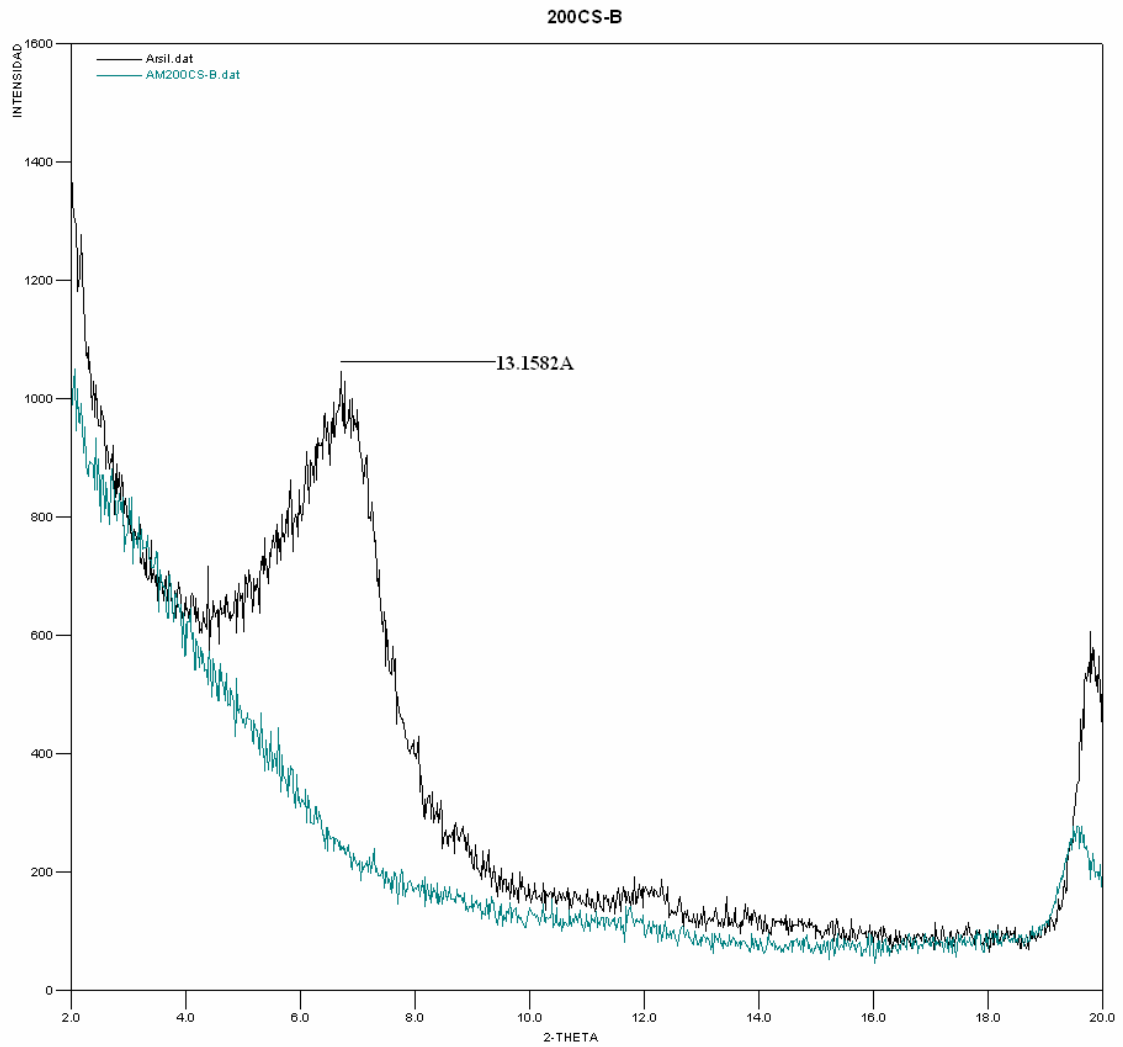
**Gráfico 6.** Comparación entre la muestra **50CS-B** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



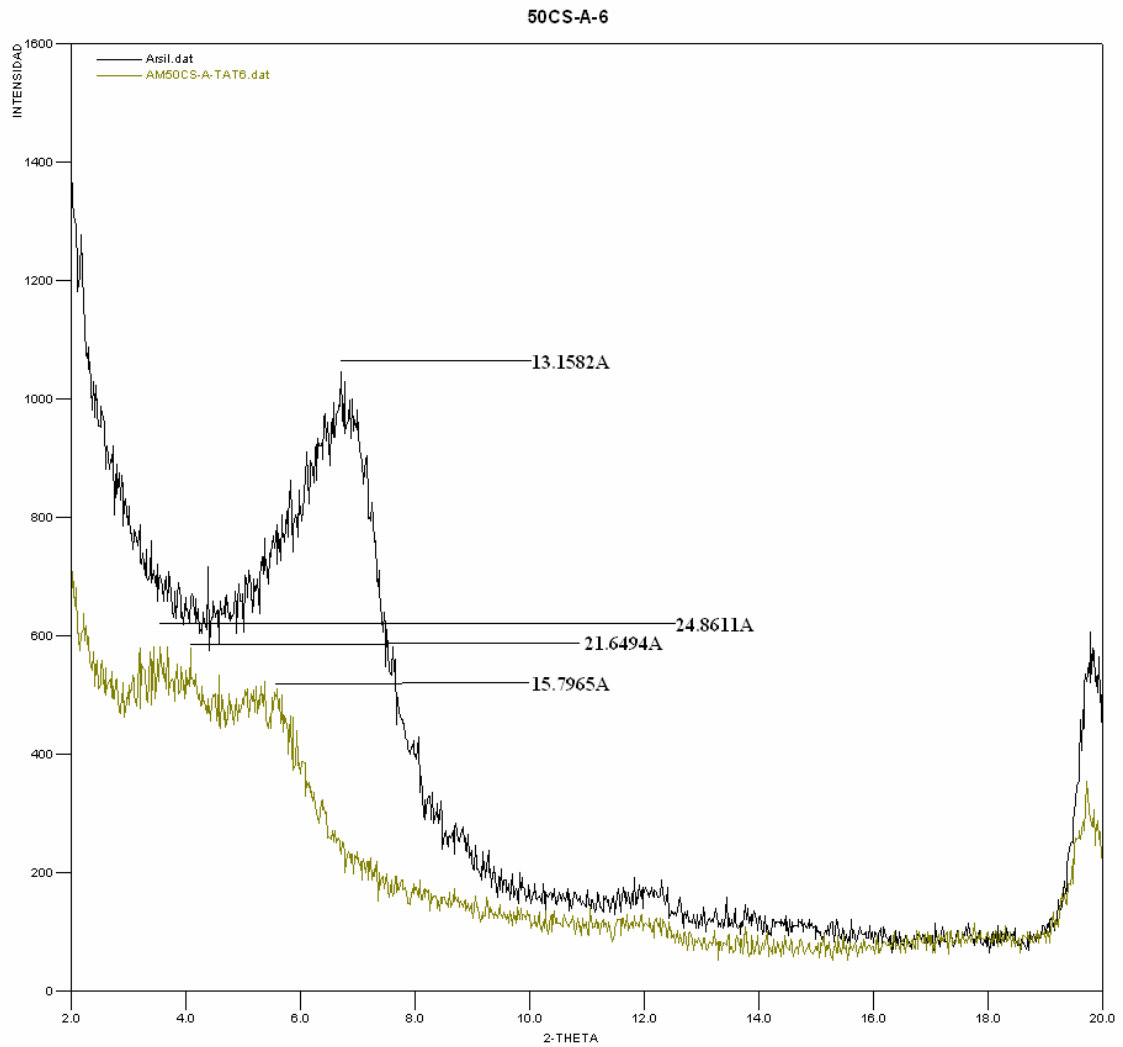
**Gráfico 7.** Comparación entre la muestra **100CS-B** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



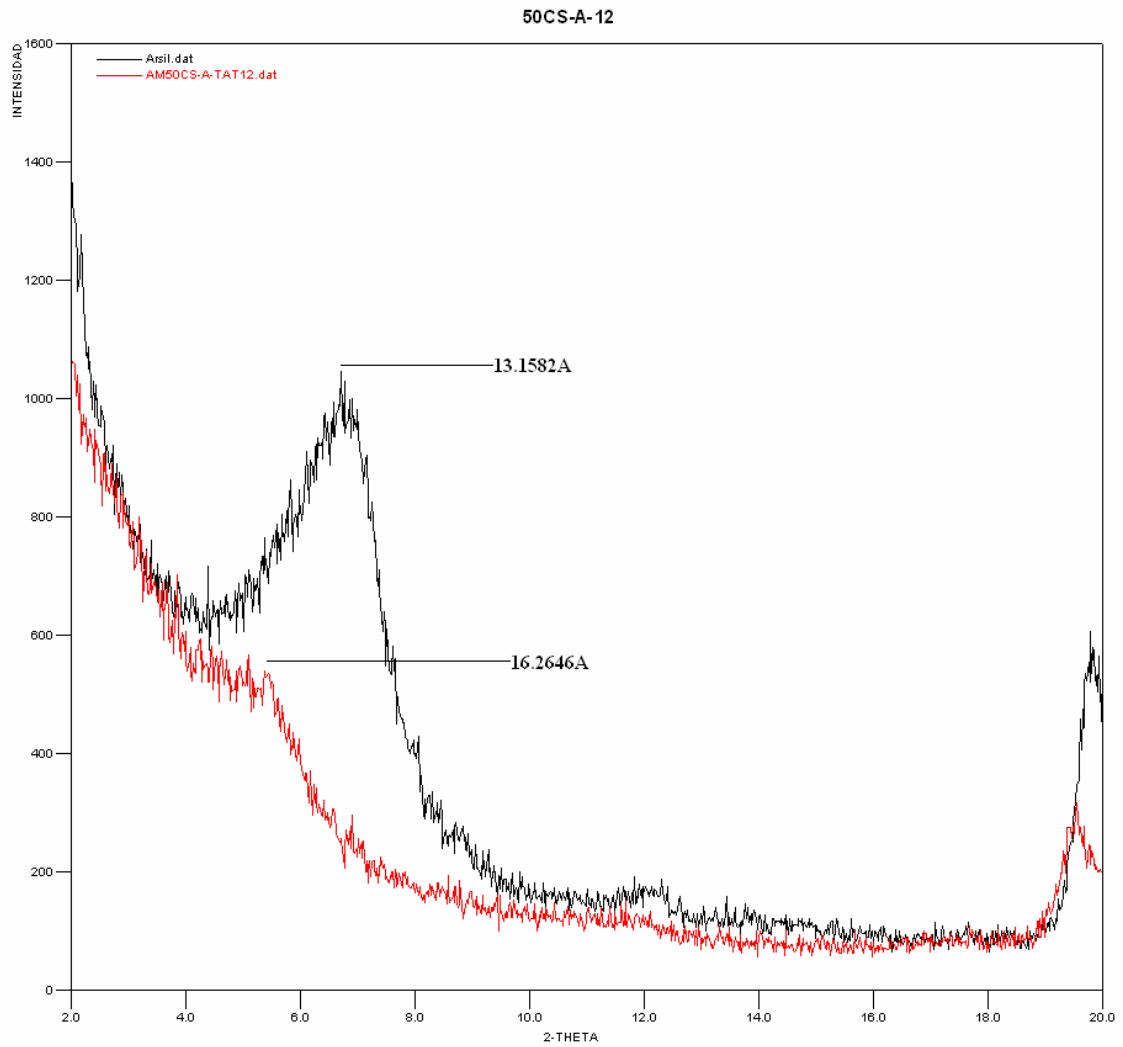
**Gráfico 8.** Comparación entre la muestra **200CS-B** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



**Gráfico 9.** Comparación entre la muestra **50CS-A-6** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



**Gráfico 10.** Comparación entre la muestra **50CS-A-12** y la muestra original **ARSIL**, con sus respectivos valores de desplazamientos interlaminares.



## ANEXO B. ANÁLISIS DE ESPECTROS INFRARROJOS

