

ARCILLA BENTONÍTICA MODIFICADA CON QUITOSANO PARA MATERIALES COMPUESTOS BIODEGRADABLES

CHITOSAN-MODIFIED BENTONITIC CLAY FOR BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS

GUSTAVO NEIRA ARENAS

Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente. Universidad Industrial de Santander, gneira@uis.edu.co

ALIRIO PINILLA PLATA

Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente. Universidad Industrial de Santander, alirio.pinilla@yahoo.com

JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ

Grupo de Investigación en Química Estructural. Universidad Industrial de Santander, jahenao@uis.edu.co

Recibido para revisar marzo 23 de 2011, aceptado abril 14 de 2011, versión final abril 26 de 2011

RESUMEN: Se estudió la modificación de una arcilla colombiana tipo montmorillonita con un biopolímero policatiónico -quitosano-, y se evaluó el efecto del peso molecular del modificante en la efectividad del tratamiento de modificación. Como material de partida se empleó una arcilla montmorillonítica sódica la cual se sometió a un procedimiento de modificación desarrollado para tal fin, empleando diferentes concentraciones de quitosano de bajo y alto peso molecular. Las muestras de arcilla modificada fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), y Análisis Termogravimétrico (TGA) con el fin de identificar los posibles efectos del tratamiento de modificación sobre la estructura de la arcilla. Los resultados mostraron una relación directa entre el incremento de la distancia interlamina de la arcilla modificada y la concentración de quitosano, encontrándose un incremento máximo de 1,559 nm para la relación 2:1 en peso de quitosano de bajo peso molecular y arcilla. En general, se detectó una mayor separación interlamina en la arcilla al emplear quitosano de bajo peso molecular como modificador, comparado con el quitosano de alto peso molecular, aunque en los dos casos se observó una integración efectiva del agente modificador a la estructura de la arcilla. El análisis IR de la arcilla modificada evidenció la presencia en la estructura de grupos CH, NH₃⁺, CH₂ y NH₂, provenientes del quitosano, mientras el análisis TG sugirió un cierto grado de hidrofobicidad asociada a la presencia de quitosano, siendo estos aspectos de gran importancia para la aplicación de estos materiales como refuerzos de películas poliméricas biodegradables.

PALABRAS CLAVE: arcilla, montmorillonita, quitosano, organobentonita, biopolímeros, materiales compuestos.

ABSTRACT: The modification of a Colombian montmorillonite-type clay with a polycationic biopolymer –chitosan- was studied, and the effect of the molecular weight of the modifier on the effectiveness of the modification treatment was evaluated. A Na-montmorillonite clay was used as starting material, which was subjected to a specially developed modification treatment with different concentrations of high and low-molecular weight chitosan. Samples of modified clay were analyzed by X-Ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Thermogravimetric Analysis (TGA) in order to identify the possible effects of the modification treatment on the structure of the clay. The results showed a direct relation between the increase in the interlayer spacing of the modified clay and the concentration of chitosan, finding a maximum increase of 1,559 nm for a 2:1 ratio of low molecular weight chitosan:clay. In general, a greater interlayer separation of the clay was detected when low-molecular weight chitosan was used as modifier, compared to that of high-molecular weight chitosan, even though an effective integration of modifying agent to the structure of the clay was observed in both cases. IR analysis of the modified clay made evident the presence of CH, NH₃⁺, CH₂ and NH₂ from the chitosan, while TG analysis suggested some degree of hydrophobicity linked to the presence of chitosan, these aspects being of great importance for the application of these materials as reinforcement in biodegradable polymeric films.

KEYWORDS: clay, montmorillonite, chitosan, organobentonite, biopolymers, composite materials.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de polímeros biodegradables en productos como empaques, embalajes, películas para uso agrícola, textiles, utensilios desechables y material biomédico, entre otros [1], se ha dado principalmente por la utilización de materias primas como el ácido

poliláctico (PLA), los polihidroxicarbonatos (PHA), y otros materiales obtenidos a partir de recursos naturales renovables como almidones, celulosa o quitina.

Los almidones son sustancias abundantes, económicas y completamente biodegradables en el agua y el suelo

[2]. Se han realizado estudios para obtener películas poliméricas a partir de almidones mediante procesos de vertido en solución (solvent casting) [3-5]. Sin embargo, las películas obtenidas a partir de estos polímeros, denominados almidones termoplásticos (TPS, por su sigla en inglés Thermoplastic Starch), presentan pobres propiedades mecánicas, fragilidad y sensibilidad a la humedad debido a su naturaleza hidrofílica, lo cual hace que su periodo de vida útil sea muy corto y sus aplicaciones sean limitadas.

Para mejorar el desempeño de los TPS, éstos han sido modificados de distintas maneras: mezclándolos con otros polímeros sintéticos o naturales, induciendo el reticulado de sus moléculas o introduciendo rellenos inorgánicos a la matriz polimérica [6]. Algunos investigadores han utilizado arcillas como material de refuerzo de los TPS, logrando mejoras en ciertas propiedades mecánicas, ópticas y térmicas [7-8]. Para que sea favorable la adición de refuerzo orgánico en la matriz polimérica es necesario modificar previamente las propiedades de la arcilla ya sea por tratamientos térmicos, químicos o físicos [9-10].

Sales de amonio como hexadecilamina [11] y octadecilamina [12], y otros reactivos como dodecil sulfato de sodio [13] han sido utilizados con éxito como agentes modificantes de la arcilla. Sin embargo, en el caso particular de refuerzos para matrices poliméricas tales como las basadas en almidón, es necesario utilizar un modificador que no perjudique sus características biodegradables [14-15]. En este trabajo, se presenta el estudio de la modificación de una arcilla colombiana tipo montmorillonita con un biopolímero policatiónico -quitosano- y la evaluación del efecto de su peso molecular sobre la efectividad del tratamiento de modificación, enfocado a la posible utilización de estas arcillas modificadas como material de refuerzo en la obtención de compuestos biodegradables.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales

Se utilizó una arcilla tipo montmorillonita (MMT) proveniente del Valle del Cauca-Colombia, con una capacidad de intercambio catiónico de 60 meq/100g, cuya composición química se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis Químico sobre muestra seca, valores como % en peso. (Barrera, 2006)

Table 1. Chemical Analysis on dried sample, values as % w/w

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

Quitosano (CS) de bajo y alto peso molecular de Aldrich, ambos con un Grado de Desacetilación >75%, fueron empleados como agente modificante de la arcilla. En la figura 1 se muestra la estructura química de este reactivo. Como disolvente del quitosano se empleó ácido acético glacial grado analítico.

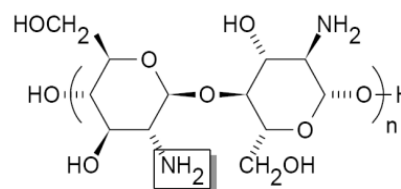


Figura 1. Estructura molecular del Quitosano (Sigma-Aldrich)
Figure 1. Molecular structure of chitosan. (Sigma-Aldrich)

2.2. Proceso de Modificación

La solución de agente modificante fue preparada disolviendo 2 g de quitosano en 100 ml de ácido acético al 2% v/v con agitación mecánica. El pH de la solución resultante fue ajustado a 4,9 con NaOH 1M. La Tabla 2 presenta la identificación de las muestras de arcilla y la cantidad de modificador usado para cada una.

Tabla 2. Composición de las muestras obtenidas.

Table 2. Composition of the prepared samples.

MUESTRA DE ARCILLA MODIFICADA	CANTIDAD DE QUITOSANO (% en peso respecto a la arcilla)	PESO MOLECULAR QUITOSANO
AM-25a	25%	ALTO
AM-50a	50%	
AM-100a	100%	
AM-200a	200%	
AM-25b	25%	BAJO
AM-50b	50%	
AM-100b	100%	
AM-200b	200%	

La disolución de agente modificante se preparó con quitosano de dos pesos moleculares diferentes, y

se agregó en distintas proporciones a la arcilla en dispersión, con una constante y fuerte agitación. El pH de la dispersión resultante se neutralizó por medio de lavados con agua destilada. Luego, la arcilla modificada se separó por centrifugación y se secó en un horno a 60 °C.

2.3. Caracterización de la Arcilla

Las muestras de arcilla modificada con quitosano fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX) para medir la separación interlamilar. Esta determinación se realizó con un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB. También se realizó análisis cualitativo de la presencia de grupos funcionales del quitosano en la arcilla modificada aplicando Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) con un espectrofotómetro Bruker Tensor 27. Así mismo,

mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) con un equipo TA Instruments TGA-2050, se evaluó la estabilidad térmica de la arcilla bajo una atmósfera de Nitrógeno. El peso de las muestras varió entre 10 y 13 mg., según el tipo de análisis.

4. RESULTADOS

El efecto del peso molecular del quitosano sobre la modificación de la arcilla fue evaluado en primera instancia, midiendo el espaciamiento interlamilar (d_{001}) de la arcilla mediante DRX. La arcilla natural registró un pico característico a $2\theta=6.72$, correspondiente a un espaciamiento de 1,316 nm determinado mediante la ecuación de Bragg. En las figuras 2 y 3 se presentan los patrones de difracción de rayos X para las arcillas modificadas con distintas concentraciones de quitosano de alto y bajo peso molecular, respectivamente.

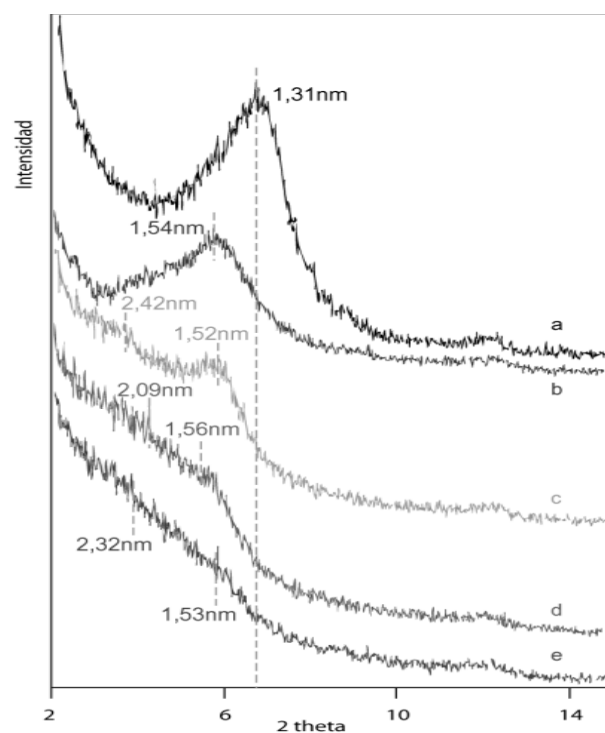


Figura 2. Patrones de DRX de (a) Arcilla Natural; y Arcillas modificadas con distintas cantidades de Quitosano de Alto peso Molecular (%p/p): (b)25%, (c)50%, (d)100%, y (e)200%.

Figure 2. XRD patterns of (a) non-modified clay and modified clays with different quantities of high molecular weight chitosan (% w/w): (b)25%, (c)50%, (d)100%, and (e)200%.

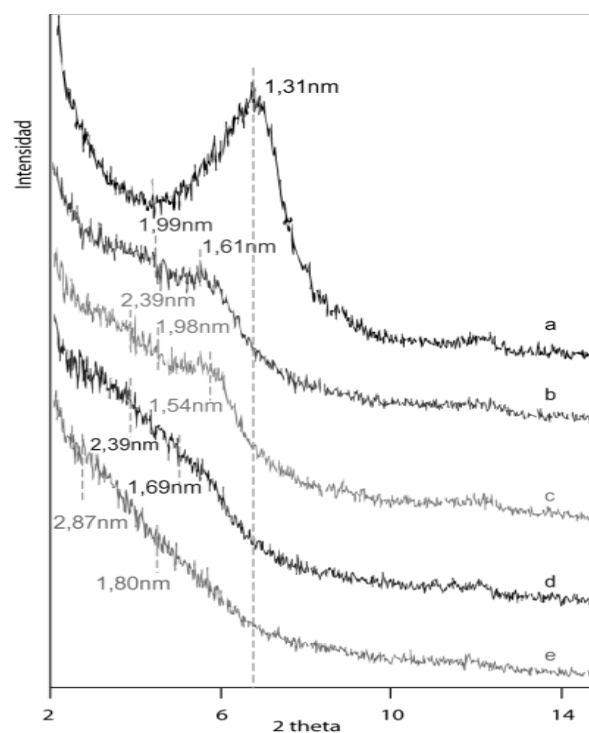


Figura 3. Patrones de DRX de (a) Arcilla Natural; y Arcillas modificadas con distintas cantidades de Quitosano de Bajo peso Molecular (%p/p): (b)25%, (c)50%, (d)100%, y (e)200%.

Figure 3. XRD patterns of (a) non-modified clay and modified clays with different quantities of low molecular weight chitosan (% w/w): (b)25%, (c)50%, (d)100%, and (e)200%.

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

Comparando los resultados de arcillas modificadas con iguales concentraciones de quitosano pero con distintos pesos moleculares, se observó la tendencia a un mayor desplazamiento interlamilar cuando se empleó quitosano de bajo peso molecular, alcanzándose hasta 2.87 nm de separación en la arcilla modificada con el 200% de este reactivo.

Se encontró que el efecto de modificación con quitosano de bajo peso molecular al 25% (Curva b, Figura 3) es más evidente sobre el espacio interlamilar, que el efecto encontrado con una misma concentración de quitosano de alto peso molecular (Curva b, Figura 2).

Todas las muestras de arcilla modificada fueron caracterizadas mediante Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

En las figuras 4 y 5 se muestran los espectros de las muestras de arcilla modificada con quitosano de alto y bajo peso molecular, respectivamente.

En ambos casos se detectaron frecuencias de absorción características tanto de la arcilla natural como del agente modificante, lo cual evidencia una buena integración del quitosano con la arcilla.

Las bandas de absorción características de la estructura de la arcilla en $\sim 3695\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$, corresponden a la tensión de los grupos hidroxilo; y las de $\sim 797\text{ cm}^{-1}$, $\sim 695\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 530\text{ cm}^{-1}$ se deben a las vibraciones de los enlaces Si-O y Al-O [16-17]. La presencia de quitosano en la arcilla modificada se hace manifiesta por la aparición de bandas de absorción en $\sim 2885\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1379\text{ cm}^{-1}$, y $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la tensión del grupo CH, flexión de NH_3^+ , flexión del CH_2 y tensión del NH_2 respectivamente. [18-21]

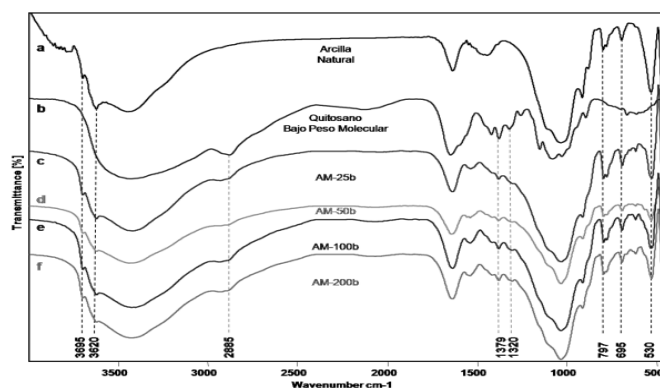


Figura 4. Espectros IR de (a) Arcilla Natural, (b) quitosano de bajo peso molecular, y arcillas modificadas con distintas concentraciones de este quitosano (%p/p): (c) 25%, (d) 50%, (e) 100%, y (f) 200%.

Figure 4. IR spectra of (a) non-modified clay, (b) low molecular weight chitosan, and modified clays with different quantities of chitosan (% w/w): (b)25%, (c)50%, (d)100%, and (e)200%.

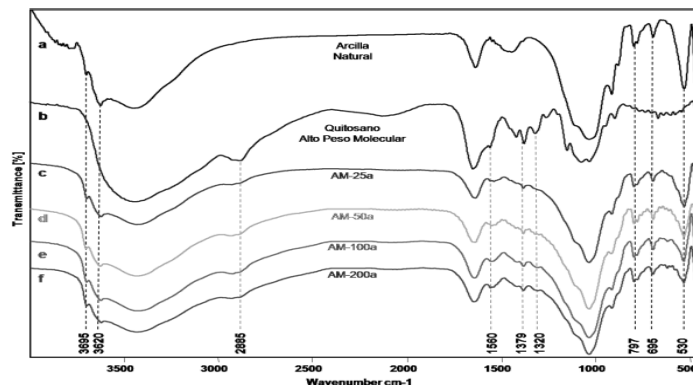


Figura 5. Espectros IR de (a) Arcilla Natural, (b) quitosano de alto peso molecular, y arcillas modificadas con distintas concentraciones de este quitosano (%p/p): (c) 25%, (d) 50%, (e) 100%, y (f) 200%

Figure 5. IR spectra of (a) non-modified clay, (b) high molecular weight chitosan, and modified clays with different quantities of chitosan (% w/w): (b)25%, (c)50%, (d)100%, and (e)200%.

En la tabla 3 se presentan los grupos funcionales característicos de la arcilla natural y del quitosano con su correspondiente número de onda en el espectro IR, según lo cual se evidencia, en todas las muestras de arcilla modificada, la incorporación del agente modificante en la arcilla, representada por la presencia de bandas de absorción características del quitosano [21].

Tabla 3. Grupos funcionales identificados por FTIR
Table 3. Functional groups identified by FTIR.

Núm. de Onda [cm ⁻¹]	Grupo Funcional	MUESTRA		
		Arcilla Natural	Quitosano	Arcillas Modificadas
3695	OH Tensión	✓	✗	✓
3620	OH Tensión	✓	✗	✓
2885	CH Tensión	✗	✓	✓
1560	NH ₃ ⁺ Flexión	✗	✓	✓
1379	CH ₂ Flexión	✗	✓	✓
1320	NH ₂ Tensión	✗	✓	✓
797	Si-O Tensión de Cuarzo y Silicio	✓	✗	✓
695	Si-O ₂ Perpendicular	✓	✗	✓
530	Al-O-Si Deformación	✓	✗	✓

La estabilidad térmica de las películas obtenidas fue evaluada por medio de análisis termogravimétrico en un rango de 30°C a 800°C bajo una atmósfera de nitrógeno. En la Figura 6 se presentan los resultados de esta análisis. La pérdida de peso en el rango entre temperatura ambiente y 100°C aproximadamente, está relacionada con las moléculas de agua presentes en la superficie y entre las láminas de la arcilla.

Esta pérdida de peso en la muestra de arcilla modificada con 50% p/p de quitosano de alto peso molecular (AM-50a) fue de aproximadamente 9.8% mientras que la arcilla modificada con 200% p/p del mismo modificante (AM-200a) fue de 8.3% (Figura 6).

Esta diferencia en la pérdida de peso puede estar relacionada con una menor retención de agua por parte de la arcilla modificada al aumentar la concentración de quitosano, lo cual se relaciona a su vez con el carácter hidrofóbico desarrollado en el mineral como resultado del proceso de modificación.

Según el análisis termogravimétrico, a temperaturas mayores a 150°C, aproximadamente, se observa en

las muestras de arcilla modificada (identificadas con las letras AM) una pérdida en peso coincidente con la descomposición térmica del quitosano (Curva punteada en la Figura 6). Es así como, entre 200°C y 300°C, se tiene una pérdida en peso de 6.2% en la muestra de arcilla modificada con 200% p/p (AM-200a), la cual es superior a la pérdida de 3.2% observada en la arcilla natural en el mismo rango de temperatura.

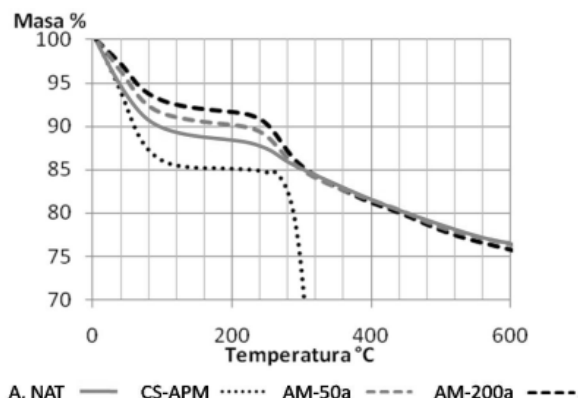


Figura 6. Curvas TGA de quitosano de alto peso molecular (CS-APM), de arcilla natural y de arcillas modificadas con proporciones quitosano-arcilla de 2:1 (AM-200a) y de 0,5:1 (AM-50a).

Figure 6. TGA curves of high molecular weight chitosan (CS-APM), non-modified clay and modified clays with chitosan-clay ratio of 2:1 (AM-200a) and 0,5:1 (AM-50a)

En la Figura 7 se presentan los resultados de TGA para arcillas modificadas con quitosano de alto y bajo peso molecular.

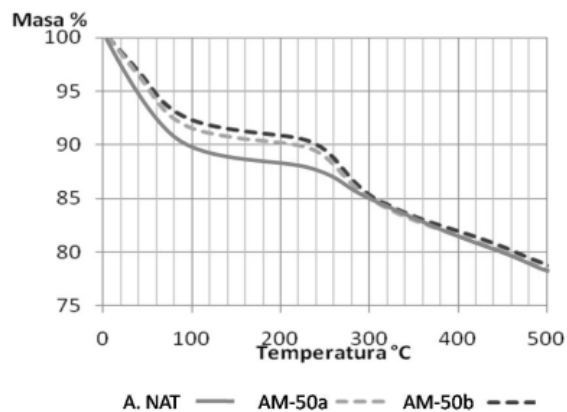


Figura 7. Curvas TGA de arcillas modificadas con proporciones quitosano-arcilla de 0,5:1, empleando modificante de alto peso molecular (AM-50a) y de bajo peso molecular (AM-50b).

Figure 7. TGA curves of modified clays with chitosan-clay ratio of 0,5:1, using high molecular weight modifier (AM-50a) and low molecular weight (AM-50b)

En esa gráfica, las curvas correspondientes a la pérdida de peso de muestras de arcilla modificadas con igual concentración de quitosano pero con distinto peso molecular (Figura 7) presentan una leve diferencia en el rango inicial de temperatura por debajo de 200°C. La arcilla modificada con quitosano de bajo peso molecular (AM-50b) presenta una menor pérdida de agua en comparación con la arcilla modificada con quitosano de alto peso molecular (AM-50a), existiendo una diferencia de 0.7 % en peso. La pérdida de peso a mayor temperatura es similar a la de la arcilla sin tratamiento de modificación.

5. CONCLUSIONES

Distintas muestras de arcilla modificada fueron preparadas a partir de una arcilla colombiana tipo montmorillonita utilizando quitosano como agente modificante.

De acuerdo con los resultados de DRX, se observó una relación directa entre la concentración y el peso molecular del quitosano empleado para la modificación. En general, se obtuvo una mayor separación interlamina de la arcilla empleando quitosano de bajo peso molecular a una concentración de 200% p/p en relación con la arcilla. Sin embargo, se encontró también que a concentraciones relativamente bajas de quitosano de bajo peso molecular es posible lograr distanciamientos interlaminares similares a los que se obtienen en concentraciones mayores de quitosano de alto peso molecular.

Los resultados del análisis FTIR muestran que durante la modificación de la arcilla se produce la incorporación de grupos funcionales propios del quitosano, mostrando frecuencias de absorción y/o vibración correspondientes a CH, NH₃⁺, CH₂ y NH₂.

Por otra parte, el análisis termogravimétrico mostró menores niveles de pérdida de humedad para la arcilla modificada que para la arcilla natural, posiblemente relacionada con el grado de hidrofobicidad asociado a la presencia de quitosano. Así mismo, las moléculas de quitosano en la arcilla modificada se descomponen en rangos de temperatura entre 200°C y 300°C. Después de este rango, la pérdida en peso subsiguiente corresponde a la de la arcilla sin modificación.

De acuerdo con el incremento del espaciamiento interlamina de la arcilla obtenida al modificarla con quitosano, y a la afinidad que existe entre

este modificante y los almidones empleados como precursores para la obtención de polímeros biodegradables, por ser ambos polisacáridos, se tiene una alta posibilidad de obtención de películas biodegradables basadas en almidón reforzadas con esta clase de arcillas modificadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el valioso apoyo del personal del Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Dr. Enrique Mejía, director del Laboratorio de espectroscopía IR de la escuela de Química, y al Laboratorio de Termogravimetría de la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. Este trabajo fue posible también gracias al apoyo financiero recibido de COLCIENCIAS a través del Proyecto “Desarrollo y Aplicación de Organoarcillas Bentoníticas Colombianas para la Obtención de Nuevos Materiales Poliméricos y Filtros Cerámicos” código 1102-332-18536.

REFERENCIAS

- [1] DOLFEN E. AND ZIMMERMANN P. Compounding of Plastics from renewable resources. Bioplastics magazine. Polymedia Publisher GmbH. Vol. I-01, 16-17, 2006.
- [2] HALLEY, P. J. Biodegradable polymers for industrial applications. En: Thermoplastic starch biodegradable polymers. Chapter 6. Woodhead Publishing Limited, 140-162, 2005.
- [3] RESTREPO, A., et al. Nano-composites reforzados con microfibrillas de celulosa aisladas de paredes celulares del raquis de banano. Universidad Tecnológica de Pereira. Scientia et Technica Año XIII, No 36, 2007.
- [4] RODRIGUEZ, M. Y NUÑO, S. M. Determinación del comportamiento de fases de varias mezclas de polímeros que contienen como base la poli(vinil fenil cetona). XIX Congreso Nacional de Polímeros. Sociedad Polimérica de México, Centro de Investigación en Química Aplicada. Coahuila, Mexico 2006.
- [5] CHARLES-HARRIS, M. Development and Characterisation of Completely Degradable Composite Tissue Engineering Scaffolds. [PhD Thesis] Barcelona, Universidad politécnica de Cataluña, 2007.
- [6] MOHANTY, A., MISRA, M. AND DRZAL, L. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. En: Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products. Chapter 20. Taylor & Francis, 2005.

- [7] WILHELM, H. M.; et al. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers* 52, 101-110, 2003
- [8] KAMPEERAPPUN, P; et al. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers* 67, 155-163, 2007.
- [9] ZHANG, J. et al. Polymerically Modified Layered Silicates: An Effective Route to Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol.8, 1-19, 2008
- [10] CHEN, B. AND EVANS J.R.G. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers* 61, 455-463, 2005.
- [11] BARRERA, M., MEJÍA, A. Preparación de Nanocompuestos de Polímero Silicato usando bentonitas colombianas modificadas. [Proyecto de Grado]. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2006.
- [12] LOPEZ, M.A. Organobentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho. *Bol. Soc. Esp. de Cer. y Vidrio*, 43-2,514-517, 2004.
- [13] REYES, J. Adsorción de Ni²⁺ presente en efluentes de la industria de electrorecubrimientos mediante arcillas naturales modificadas. [Proyecto de Grado]. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2007
- [14] WU TZONG-MING AND WU CHENG-YANG. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability* 91, 2198-2204, 2006.
- [15] MONVISADE, P., SIRIPHANNON, P. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science*, Vol. 42, Issues 3-4, 427-431, 2008.
- [16] MUÑOZ, R.A., et al. Caracterización Físicoquímica de Arcillas del Municipio de Guapí - Costa Pacífica Cauca (Colombia). *Rev. Acad. Colomb. Cienc.: Volumen XXXI*, No. 121, 537-544, 2007.
- [17] CARRIAZO, J., et al. Caracterización Estructural y Textural de una Bentonita Colombiana. *Rev. Colombiana de Química*, Vol. 36 No. 2, 213-225, 2007.
- [18] GÜNISTER, E., et al. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydrate Polymers* 67, 358-365, 2007.
- [19] DARDER, M.; et al. Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. *Chem. Mater.*, Vol. 15, No. 20, 3774-3780, 2003.
- [20] LÁREZ, C., et al. Amidación del quitosano con cloruro de oleoil. *Rev. Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 8(4), 229-240, 2007.
- [21] PABÓN, J. F. Obtención y caracterización de una arcilla bentonítica colombiana modificada con quitosano con potencial aplicación como refuerzo de materiales compuestos poliméricos.. [Trabajo de Grado]. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2009.